科学研究費助成事業

平成 30 年 6月 13日現在

研究成果報告書

機関番号: 24506 研究種目: 基盤研究(C)(一般) 研究期間: 2015 ~ 2017 課題番号: 15K05649 研究課題名(和文)微量元素添加による粒界制御とイオニクスデバイスの効率化 研究課題名(英文)Optimum cation doping for grain boundary design and practical applications of oxyapatite ionic conductors 研究代表者 嶺重 温(MINESHIGE, Atsushi) 兵庫県立大学・工学研究科・准教授 研究者番号: 00285339

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文):次世代燃料電池電解質として期待されるランタンシリケートにAIまたはFeをドープした試料の合成条件を検討し、1973 Kでの焼成により粒内抵抗を大幅に低減できることを見出した。これは格子間酸素キャリアをより多く導入できるためと考えられた。最適なドープレベルのFeドープ試料では、同レベルのAIドープ試料よりも粒界抵抗が大幅に低く、さらに化学的安定性も劇的に向上した。放射光マイクロビームを用いた測定から、AIドープ試料では化学的に不安定な相が粒界に生成するのに対し、Feドープ試料では粒界が安定化して粒界抵抗が低減できたと考えられた。以上、粒界構造の制御によりイオニクスデバイスの効率化が達成できた。

研究成果の概要(英文): Effect of small amounts of Al or Fe-doping on conducting properties for La-excess-type lanthanum silicate was investigated. In case of high-temperature (1973 K) sintering for preparation, a grain interior resistance could be minimized. It is probably due to increase in oxygen interstitial concentration as charge carriers. In addition, there is a difference in a grain boundary resistances for Al and Fe-doping specimens, and it is revealed that Fe-doping system with optimum doping level had smaller grain boundary resistance compared with Al-doping one with the same doping level. By using X-ray diffraction measurements with synchrotron radiation microbeam at BL24XU, SPring-8, it was found that large grain boundary resistance in case of Al-doping was due to chemically unstable phase formation. On the other hand, in the case of Fe-doping, disappearance of the phase resulted in stabilization in grain boundary structure with reducing grain boundary resistance.

研究分野:イオン伝導体

キーワード:酸素過剰型酸化物酸化物イオン伝導体 粒界 燃料電池

1.研究開始当初の背景

燃料電池は環境低負荷で、災害時対応可能 な分散型発電システムであり、中でもセラミ ックスを電解質に用いる SOFC (Solid oxide fuel cell)は、白金などの貴金属触媒が不要な こと、燃料多様性を有することから注目され ている。しかしその大幅普及に向けては材料 のイオン伝導度の格段の向上が必要である。 図 1 に示す六方晶アパタイト型イオン伝導 体であるランタンシリケート(LSO,組成 式;La9.33+xSi₆O_{26+1.5x})は、既存材料を凌駕す る酸化物イオン(O²)伝導度を示すことに加 え、伝導度の温度依存性が小さいことが特徴 である。即ち作動温度を 600°C 以下に低減し た高効率、高信頼性 SOFC の実現を可能とす る電解質と我々は位置付けている。

LSO のイオン伝導度は適度な La 導入(x) および四面体位置の Si へのわずかな置換固 溶(y)によって向上する。しかし、そのよう な高伝導性の La 過剰型 LSO (x~0.67) は化 学的には不安定であり、室温、大気中での保 存により、緻密体が数日のうちに微紛化(自 己崩壊)する問題がある。一方、我々はこの La 過剰型 LSO へ極微量の Fe を添加すること で材料のイオン伝導性を損なうことなく微 粉化を完全に抑制できることを既に見出し ている。このような Fe 添加効果は学術的に も極めて興味深い。しかしながら添加した Fe は微量であり、その存在状態や分布を知るこ とは困難なため、安定化機構の解明は未だ為 されていない。当該技術の確立のためには粒 界構造の解析は不可避である。即ち、LSO の イオン伝導性、ならびに安定性向上の観点か ら、粒界の構造や粒界偏析物の存在を明らか にすることは極めて重要である。



図 1. LSO の結晶構造.

2.研究の目的

大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県ビームラ イン(兵庫 BL)BL24XU を活用し、マイク ロビームによる蛍光X線(XRF)マッピング、 X線吸収端近傍構造(XANES)測定、透過X 線回折(XRD)測定を実施し、開発した Fe 添加 LSO において安定性を向上させている Fe の役割解明を目指す。そこで、種々の組成 x(La 量),y(Fe 量)および焼成温度(T_f) で作製した LSO における Fe の分布状態や粒 界偏析相をこれら微小領域分析によって調 べた。また、各LSOの種々の温度での交流イ ンピーダンス測定を行って、材料の粒内、粒 界におけるイオン輸送に伴う抵抗を明らか とする。以上より、LSOにおける粒内・粒界 抵抗の支配因子を解明し、イオニクスデバイ ス応用に適した材料合成条件の最適化を行 う。

3.研究の方法

(1) 全伝導度並びに粒内・粒界抵抗の評価

当初、極微量の Fe の添加による安定化効 果を探るため、極微量 Fe 添加 LSO 試料につ いて放射光を用いた各種測定を行ったが、検 出限界のために解析は困難であった。そこで 本研究では、Si サイトへの置換(ドーピング) 元素として Al および Fe を選択し、その比較 を行うことで Fe 添加効果を調べることとし た。これは、デバイス応用に向けた実用材料 としては Si サイトヘカチオンドーピングを 施した高伝導性試料が必要である、というこ とに加え、ドーピングで導入した Fe は極微 量添加した Fe と同様、粒界構造に何らかの 変化をもたらすと期待されること、さらに添 加量を多くすることで粒界偏析物の検出確 率を向上できるであろうと予測したためで ある。そこで、組成 La_{9.33+x}(Si_{6-y}M_y)O_{26+1.5x-0.5y} $(M = AI, Fe, 0.17 \le x \le 0.67, 0.2 \le y \le 1.0)$ **E** つ LSO 試料を固相反応法によって系統的に 合成した。原料は La(NO₃)₃·6H₂O、SiO₂、 Al(OH)₃、Fe₂O₃とし、空気中 1673 K での煆焼 の後、焼成温度 (T_f)を 1873 ~ 2023 K として 本焼し合成した。組成ならびに T_fの異なる試 料の伝導度を直流ならびに交流4端子法によ リ 573~1073 K において評価した。交流法で 得られるナイキストプロットを基に、フィッ ティングにより粒内および粒界抵抗に分離 した評価を行った。

(2) 粒界構造解析によるFeの安定化機構解明 SPring-8、BL24XU において、ゾーンプレ -トを用いて数百 nm~10 μm のサイズに集 光した放射光を試料に照射し、位置をスキャ ンしながら透過法による高位置分解能 XRF、 XRD 同時計測を行った。これにより粒界にお ける元素分布と偏析相の有無を調べ、相関係 の評価を行った。以上により、粒界イオン伝 導特性との対応から粒界構造や粒界偏析相 について議論し、Fe 添加が構造に与える影響 の解明と、あわせて低作動温度で支配的とな る粒界抵抗を抑制して機能を発現する材料 開発を目指した。なお放射光 X 線を用いる本 手法は、通常用いられる TEM (透過型電子顕 微鏡)法と比べ、試料調製が容易であり、同 -試料の全体および狙った部分の組成、結晶 相を対比しながら粒界偏析物の検出、同定が 行えること、さらに大気下での測定が可能で ある等の利点を有している。

4.研究成果

(1) 伝導度、安定性と相関係

図 2 に、ドーパント(M)、ドープ濃度 (v)、焼成温度 (T_f) を異にする LSO ($La_{10}(Si_{6-y}M_y)O_{27-0.5y}, M = Al, Fe, 0.2 \le y \le 1.0,$ 1773 K $\leq T_f \leq 2023$ K)の直流四端子法で評価 した全伝導度を示す。全伝導度はドープ濃 度および焼成温度の増加とともに増加した。 まず *M* = Fe、*T_f* = 1973 K の試料の伝導度を 比較すると、ドープ量 $y \ge 0.5$ ではy = 0.2に 比べ伝導度が上昇していること、y=0.5とy =1.0 ではほぼ同程度の伝導度であるが低温 域では y = 0.5 の方が高伝導性であることが 分かった。v = 0.5 について焼成温度依存性 を見ると、T_f ≥ 1973 K ではT_f = 1873 K に比 べ伝導度が高く、T_f = 1973 K と T_f = 2023 K では大差がないことから、y=0.5、T_f=1973 K とすることで最適試料が得られることが 分かった。この組成では 1073 K において 3.6×10⁻² S cm⁻¹、873 K において 6.9×10⁻³ S cm⁻¹の伝導度を示した。次に*M* = Al 試料に ついての伝導度を比較すると、やはり T_f = 1973 K とすることで伝導度の向上が見られ、 873 K 以下の温度領域においては Fe ドープ 試料よりも高伝導度を示した。Al、Fe 等に よるドーピング効果について我々は、Si サ イトへの M³⁺の置換によって SiO₄ 四面体内 に弱い結合をもつ酸素が生成し、これが c 軸の高速伝導パスに垂直な方向の伝導を切 り拓くためとの考えを提案している[1]。

一方、試料の化学的安定性に関しては、y= 0.5 の Fe ドープ試料において、 $T_f \le 1973$ K では安定性に問題がなかったのに対し、 $T_f =$ 2023 K の試料は化学的に不安定であった。 初期には $T_f = 1973$ K と同等の伝導度を示し たこの試料の伝導度は経時劣化し、数日後 には試料が崩壊した。また Al ドープ試料に おいては、 $T_f = 1973$ K では安定性に問題がな かったが、 $T_f = 1973$ K では化学的に不安定 であり、伝導度の経時劣化の末、試料崩壊 を起こした。以上より、y = 0.5、 $T_f = 1973$ K の Fe ドープ試料は伝導度が高く、長期的な 化学的安定性も持つことから、デバイスに 用いる電解質としては最適であることが分 かった。

化学的安定性が焼成温度によって異なった理由を調べるため、相関係の評価を行った。M = Fe, y = 0.5 試料で T_f を変えた試料のXRD パターンを図3に示す。この組成では、 $T_f = 1873$ K ではLa₂SiO₅相が、 $T_f = 2023$ K では六方晶 La₂O₃が共存し、 $T_f = 1973$ K ではLSO 単相領域であることが確かめられた。 $M = \text{Fe}, T_f = 1873$ K で yを変えた試料のXRD パターンにおいては、y = 0.2、0.5 では不純物相としてLa₂SiO₅相が確認されたが、y =

1.0 は LSO の単相領域にあった。 La_2SiO_5 相の XRD ピーク強度はyの増加に伴い減少する傾向にあった。M = Fe、 $T_f = 1973$ K では、y = 0.5 は LSO 単相であったがy = 0.2 および 1.0 では不純物相として六方晶 La_2O_3 が確認された

La₂O₃-SiO₂二元系状態図によればLa₂SiO₅ 相は LSO 相に隣接する La₂O₃ リッチ側の相 である [2]。上述のように、LSO の La 組成 を可能な限り増加させることが伝導度の向 上をもたらすが、La 活量が LSO の許容最大 レベルを超えるとこの相の析出が見られる。 しかしこの相は LSO 粒間のイオン伝導性を 阻害するため、一定量以上の析出は伝導性 の面で望ましくない。T_f=1973 K において伝 導度が急激に増加するのは、焼成温度が La₂SiO₅の融点を上回ったために、La₂SiO₅ 相による伝導阻害が見られなかったためと 考えられる。これは LSO が、La₂SiO₅より もよりLa活量の高い酸化物であるLa₂O₃と の平衡関係に移行することにより、結果的 により多くの酸化物イオンを取り込むこと ができる(La 固溶範囲が広がった)ためと 考えられる。本系は酸素過剰型酸化物であ り、過剰な酸素が格子間酸素として導入さ



図 2. ドープ LSO の伝導度の温度依存性.



の XRD パターン

れることにより、結晶の c 軸方向の伝導度 が向上する。しかし、La₂O₃の存在は粒界の 化学的不安定性の原因となっており、伝導 度の経時劣化と試料崩壊を招いた。一定時 間経過後の劣化試料の XRD パターンおよ びラマンスペクトルを詳しく見ると、前者 では La(OH)₃ 相が、後者では OH 基が観測 されることから、六方晶 La₂O₃ が La(OH)₃ に変化し、その過程で試料が自己崩壊の原因 は不純物相の六方晶 La₂O₃ が大気中の水分 等と反応し、La(OH)₃に変化する際の体積膨 張による粒界破壊であると考えられた。

一方、T_f =1973 K、y = 0.5 組成では La₂O₃ が存在せず LSO の単相領域にあった。そのた め、この条件で作製した試料は高いイオン伝 導性と化学的安定性を兼備することが出来 た。y=0.5 組成でのみ、T_f=1973 K であって も単相で、化学的に安定であったが、これは このドーピングレベルにおいて Fe の存在量 が最も適切であったためと思われる。以上よ り、適量の Fe 添加によって安定化効果がも たらされたということが明らかとなった。こ の効果は Al ドープ試料では見られず、Al ド ープ試料では T_f =1973 K、y=0.5 であっても 六方晶 La₂O₃が共存した。これが極微量の Fe を添加した際に見られた安定化効果と同じ 現象であると推測された。即ち、当初の予測 の通り添加 Fe によって何らかの安定化効果 が発現したものと考えられた。

(2) Fe の安定化機構解明

図 4 に T_f =1973 K、M = Fe、y = 0.5 試料の SEM 像ならびに Feの EDX マッピングを示す。 図から、試料内で Fe はほぼ全体的に均一に 存在するが、一部で濃集領域が明確に観察さ れた。このような領域はほぼ 6 回の同様の観 測のうち 1 回の割合で観測され、その領域は 4×8 μ m² 程度の大きさであった。

この濃集領域における Fe の存在状態を明 らかとするため、1 µm の放射光マイクロビー ムを用いた XRD (SR-μXRD) 測定を実施し た。その際に、まずは XRF マッピングによっ て Fe 濃集位置を探しながら、少しずつ領域 とステップ幅を狭めて SR-µXRD 測定を行っ た。図 5 に T_f = 1973 K、M = Fe、y = 0.5 試料 の 75 × 75 µm² 領域で観測した回折像を動径 方向に円周積算して得られた SR-μXRD パタ ーンを示す。なお回折角はCu-Kα線のスケー ルに変換してある。この図には、Cu 管球を用 いたラボ XRD 装置で得られた XRD パターン もあわせて示す。この図より、ラボ XRD で は単相に見えたが、SR-µXRD においては、 2θ=29.07°をはじめとするLSOに帰属されな いいくつかのピークが確認された。これらは La₂O₃、La(OH)₃、La₂SiO₅のピーク位置には該 当せず、新たな粒界偏析相のピークであると 考えられた。これらの位置に回折ピークを持 つ物質をデータベースから探したところ、

La₃FeO₆が最も確からしいと判断された。さらに XRD 各ピークのマッピング像を表示させたところ、LSO 粒子は約 10~20 µm 程度の大きさであり、La₃FeO₆相は LSO 粒子間に存在することが分かった。以上のことより、ドーピングした Fe の大部分は Si 位置を置換するが、一部は LSO に固溶しきれず濃集したLa とともに LSO 粒子間に La₃FeO₆相を形成することが分かった。La₃FeO₆相の生成領域は全体から見るとわずかであり、ラボ XRD では検出できなかったが、Fe 濃集部に絞った



30 µm ◀━━━





SR-µXRD 測定を行うことで検出と同定が行 えた。このように本研究で確立した手法は、 微量の第二相の検出に非常に有効であるこ とが示された。一方、y=1.0 で同様の測定を 行ったところ、La₃FeO₆相は確認されず、不 純物として六方晶 La₂O3のみが確認された。 この組成は、後に自己崩壊を示したことから 試料が安定化するためには六方晶 La₂O₃の消 滅と La₃FeO₆相の存在が必要であると考えら れた。La₃FeO₆相の存在は粒界を安定化させ、 化学的安定性向上に繋がったと考えられた。 よって、イオン伝導性の向上の観点から、LSO の La 活量をなるべく高めることが望ましい が、そのような試料では粒界に六方晶 La₂O₃ 相が析出しやすい。La2O3 相は大気中の水分 等と反応し、材料の化学的安定性を低下させ るが、添加した適切量の Fe がこの相と反応 して La₃FeO₆相を生成することで粒界を安定 化していることが本研究によりはじめて明 らかとなった。以上のように、適切量の Fe ドーピングにより高いイオン伝導性と化学 的安定性を備えた電解質の作製に成功した。

(3) 粒内・粒界抵抗分離評価と支配因子解明 試料の交流インピーダンス測定を行い、 得られたナイキストプロットから粒内(gi) 抵抗、および粒界(gb)抵抗を分離評価し た。粒界抵抗と見なした円弧の容量成分は 約 10⁻⁹ F であった。図 6-8 に T_f=1873 K、M= Fe、 y = 0.5 試料、 $T_f = 1973$ K、M = A1、y = 0.5試料、T_f=1973 K、M=Fe、y=0.5 試料の粒 内、粒界及び全伝導度を示す。この図には 図2に示した直流法で評価した全伝導度も 併せて示すが、直流および交流法で得られ た全伝導度は良く一致した。粒内伝導度の 活性化エネルギーに着目すると、0.6~0.7 eV であった。M = Fe における比較では、 T_f =1873 K の際は 0.66±0.03 eV、T_f=1973 K の 際は 0.632±0.007 eV であった。 試料の相対 密度はそれぞれ 94.7%、および 95.2%であっ たため、後者では固溶限拡張によりより多 くの格子間酸素が導入できたことが原因と 考えられた。

また全ての試料に共通して、およそ 773 K 以下の温度領域では全伝導度が粒界伝導度 に支配され、高温領域で成立する直線から外 れ、温度低下とともに伝導度は大きく低下す る傾向が見られた。粒界伝導度の値は 1073 K においては各試料でほぼ等しかったが、各試 料の粒界伝導度の差は温度低下とともに大 きくなった。573 K において粒界伝導度は、 $T_f = 1873$ K、M = Fe, y = 0.5 試料で 5.0×10⁻⁶ S cm⁻¹ であり、 $T_f = 1973$ K のそれ (4.5×10⁻⁵ S cm⁻¹) よりもおよそ一桁低い値であった。前 者の粒界伝導度の活性化エネルギーは 1.21±0.05 eV であり、後者(1.01±0.04 eV)よ りも大きかった。これは粒界におけるブロッ キング効果の存在を示しており、粒界伝導度



内、粒界、全伝導度プロット.



図 7. Al ドープ LSO (*T_f* = 1973 K)の粒 内、粒界、全伝導度プロット.



図 8. Fe ドープ LSO (*T_f* = 1973 K)の粒 内、粒界、全伝導度プロット.

は上述の共存する不純物相の影響を強く受 けると考えられた。即ち、中低温領域におい て粒界偏析相の種類が粒界抵抗値を支配し ていると考えられた。 $T_f = 1873 \text{ K}, M = \text{Fe}, y =$ 0.5 試料ではLa₂SiO₅相の存在により全伝導度 の活性化エネルギーをも増大させ、全伝導度 を低下させていると考えられた。T_f=1973 K、 M = Al、y = 0.5 試料では、六方晶 La₂O₃相の 存在により、粒界伝導度の活性化エネルギー は 1.11±0.03 eV であった。一方、*T_f*=1973 K、 M = Fe, y = 0.5 試料では、 $\text{La}_3 \text{FeO}_6$ 相がわず かに存在するが、この場合は粒界伝導度の活 性化エネルギーは比較的低い値となった。し たがって、粒界に存在する不純物相によって、 粒界伝導度やその温度依存性が大きく異な ることが明らかとなった。 $T_f = 1973 \text{ K}$ 、M = Fe、 v = 0.5 試料では、873 K において既存電解質 のYSZよりも1桁高いイオン伝導度を示すた め、中温型 SOFC などのイオニクスデバイス の電解質材料として十分利用可能であると 結論付けられた。

<引用文献>

1. T. Funahashi, A. Mineshige, H. Yoshioka, K. Kobayashi, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, O. Sakata, and T. Yazawa, Solid State Ionics, 289 (2016) 106.

2. D. Mazza and S. Ronchetti, Mater. Res. Bull. 34 [9] (1999) 1375.

5.主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計1件)

<u>A. Mineshige</u>, H. Hayakawa, T. Nishimoto, A. Heguri, T. Yazawa, Y. Takayama, Y. Kagoshima, H. Takano, S. Takeda, and J. Matsui, "Preparation of Lanthanum Silicate Electrolyte with High Conductivity and High Chemical Stability", *Solid State Ionics* (査読有), **319** (2018) 223.

DOI: 10.1016/j.ssi.2018.02.002

〔学会発表〕(計6件)

H. Hayakawa, <u>A. Mineshige</u>, and T. Yazawa, "Preparation of Highly Conductive Lanthanum Silicate Solid Electrolyte with High Chemical Stability", International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017). 2017 年 8 月 30 日,京都 大学吉田キャンパス(京都府京都市左京区吉 田本町)

<u>A. Mineshige</u>, H. Xiao, H. Hayakawa, M. Kobayashi, T. Nishimoto, A. Heguri, A. Saito, T. Yazawa, and H. Yoshioka, "Oxygen-Excess-Type Solid Electrolyte Based on Lanthanum Silicate", 21st International Conference on Solid State Ionics. 2017年6月20日, パドヴァ(イタリア)

H. Hayakawa, A. Mineshige, T. Nishimoto, A.

Heguri, T. Yazawa, Y. Takayama, Y. Kagoshima, H. Takano, S. Takeda, and J. Matsui, "Preparation of Lanthanum Silicate Electrolyte with High Conductivity and High Chemical Stability", 21st International Conference on Solid State Ionics. 2017年6月19日, パドヴァ(イタリア)

<u>嶺重 温</u>,早川 光,西本 琢磨,平郡 章絵, 矢澤 哲夫,"ランタンシリケート固体電解質 の伝導特性と化学的安定性",第 26 回日本 MRS 年次大会.2016 年 12 月 19 日,横浜市開 港記念会館(神奈川県横浜市中区日本大通)

早川 光,<u>嶺重 温</u>,西本 琢磨,平郡 章絵, 矢澤 哲夫, 篭島 靖, 高野 秀和,竹田 晋吾, 吉岡 秀樹, "ランタンシリケート系電解質の 粒界構造観察",電気化学会第83回大会.2016 年3月29日,大阪大学吹田キャンパス(大 阪府吹田市山田丘)

<u>A. Mineshige</u>, T. Nishimoto, A. Heguri, H. Hayakawa, and T. Yazawa, "Electrical properties of lanthanum silicate-based oxygen-excess-type ionic conductors", Electronic Materials and Applications 2016 (EMA2016), American Ceramic Society (ACerS) Meetings. 2016 年 1 月 21 日, オーランド (アメリカ)

6.研究組織

 (1) 研究代表者 嶺重 温(MINESHIGE, Atsushi) 兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授 研究者番号:00285339