

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14125

研究課題名(和文)多成分系セラミックスの結晶配向を目指した反応拡散法の新展開

研究課題名(英文) New developments of reactive diffusion techniques toward the facile syntheses of crystal-oriented ceramics with multi-component systems

研究代表者

福田 功一郎 (FUKUDA, KOICHIRO)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90189944

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：多成分系に拡張した反応拡散法を設計開発して、化学組成が最適化された高性能な結晶配向セラミックスを簡便に作製する方法論の構築を行なった。具体的には、異種酸化物を添加したサンドイッチ型拡散対の積層順序と各層の厚みを適切に設定し、配向多結晶体の化学組成と結晶構造を最適化することで、極めて高い酸化物イオン伝導度を実現した。開発した低温作動型の固体電解質は、配向したケイ酸ランタンオキシapatite結晶中にBaOとSi欠損を導入したものである。イオン伝導度は世界最高レベルに達しており、500℃で0.034 S cm⁻¹であった。この値は現在実用化されているイットリア安定化ジルコニア電解質の約60倍に相当する。

研究成果の概要(英文)：We have developed a newly modified reactive diffusion method which is widely applicable to the complex systems, and actually established the methodology for the preparation of high-performance crystal-oriented ceramics with optimized chemical compositions. We have succeeded in preparing the highly oxide-ion conductive crystal-aligned polycrystal by adjusting the chemical composition as well as crystal structure, which has been achieved by the heat treatment of sandwich-type diffusion couples with appropriate stacking structure. The developed solid-state electrolyte has been composed of polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite doped with both BaO and Si deficiency. Its oxide-ion conductivity has been achieved the world highest level of 0.034 S cm⁻¹ at 773 K. This value is about sixty times larger than that of the yttria-stabilized zirconia, which is practically used as electrolytes of solid oxide fuel cells at present.

研究分野：工学

キーワード：セラミックス 構造・機能材料 環境材料

1. 研究開始当初の背景

(1) セラミックス(高純度の粉体原料を焼き固めた焼結体)は、高い硬度や耐熱性を示すなどの物理的性質だけでなく、イオン伝導性などの多様な電気的性質も示すことが知られている。2011年に一般家庭向けに販売が開始された固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、固体電解質にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)[1]を使用していることから、750程度と比較的高い温度で作動する。したがって、高価な耐熱合金材料が周辺部材として必要である。その一方で1999年に発見されたランタンガレート(LSGM)系の固体電解質[2]は、比較的低温下でのイオン伝導性がYSZより優れていることから600~700℃の中温域で作動するSOFCとして開発が進行中である。

(2) SOFCをより低温の500程度で作動できれば、安価なステンレス等で部材を代用できることから、大幅なコストダウンにつながる。さらに装置の起動終了に伴う熱応力による劣化の低減も期待できる。そのため、SOFCの普及を加速させて水素社会を早期に実現するためには、低温域(500付近)で従来の材料を凌ぐ高いイオン伝導性をもつ固体電解質の開発が求められている[3]。

(3) 通常のセラミックスを構成する微細な結晶粒子は、ランダムな方位で集合している。そのため、個々の結晶粒子の物理的・電気的性質は全体として平均化される。配向した(結晶粒子が一方向に揃った)セラミックスを作製できれば、各結晶粒子の特性を最大限に引き出すことが期待できる。結晶配向セラミックスは特性や性能の飛躍的な向上が期待できる一方で、その作製には特殊な設備や複雑な製造工程が必要な場合が多い。そのため、多様な機能性セラミックスに対応して、最適な結晶配向手法が開発されている。

(4) 現在までに開発された結晶配向手法の一つに、テンプレート粒成長法[4]がある。この方法は、薄いテープ状に板状粒子が配列した成形体を作製して積層した後に焼成すると、板状粒子がテンプレート(種結晶)として無配向微粒子を取り込みながら結晶面が揃って配向化が進行することを利用したものである。ホットフォージ法[5]では、剪断応力を印加しながら焼結する特徴がある。その過程で板状粒子は成長しながら結晶面で互いに滑り、加圧軸と垂直方向に配向する。磁場配向法[6]では、セラミックス粉を懸濁液にして分散し、沈降中に強磁場を印加する方法である。結晶粒子が一方向に配向した成形体が得られ、これを焼結して結晶配向セラミックスを作製する。結晶配向セラミックスの有効な作製方法ではあるが、これらの方法には欠点も存在する。テンプレート粒成長法

では大量の板状テンプレート粒子を準備し、テープ状成形体を作製して重ね合わせるというプロセスが必要であり、ホットフォージ法と磁場配向法では大型の特殊な設備を必要とする。

(5) 研究代表者らは、化学組成や構成相の異なる二種類の粉体を別々に一軸加圧成形して圧粉体を作製し、これらを互いに重ね合わせた拡散対を空気中で加熱するだけで、高い配向度をもつ結晶配向セラミックスの作製に成功している[7]。さらに、サンドイッチ型拡散対の各層の厚みと積層順序を最適化し、配向多結晶体の化学組成と結晶構造を操作することで極めて高い酸化物イオン伝導度を実現した。本研究を開始する以前に開発した低温作動型の固体電解質は、配向したケイ酸ランタンオキシアパタイト(LSO)結晶中にSi欠損を導入したものである[8]。本研究では、配向したLSO結晶中にBaOとSi欠損の両方を導入することで、500付近での高いイオン伝導度と、比較的低い活性化エネルギー(温度が低下してもイオン伝導度が急激には低下しない特性)を実現した[9]。

2. 研究の目的

(1) 結晶構造に著しい異方性をもつ希土類ケイ酸塩オキシアパタイトの酸化物イオン伝導性は、中山ら[10、11]によって1995年に初めて報告された。なかでもイオン半径が比較的大きな La^{3+} を含むLSOは、結晶中の酸化物イオンがc軸方向に沿って容易に移動し、比較的低い酸素分圧下や500付近でも高い酸化物イオン伝導度を示す。

(2) 研究代表者らは、 La_2SiO_5 と $La_2Si_2O_7$ を重ね合わせた拡散対を空気中1600で加熱すると、LSOの結晶粒子が成長しながら自己配向する現象を見出した[7]。さらに、 La_2SiO_5 と $La_2Si_2O_7$ から成るサンドイッチ型拡散対の積層順序と各層の厚みを適切に設定することで、組成の異なる2種類のc軸配向LSO多結晶体の作り分けに成功している。配向方向の酸化物イオン伝導度は $La_{9.33}Si_6O_{26}$ よりも $La_{9.50}Si_{5.87}O_{26}$ の方が高いことから、Si欠損が伝導度の向上に寄与することが示された。一方、Vincentらはランダム配向LSO多結晶体にBaOを添加し、酸化物イオン伝導度の向上を報告している[12]。本研究は、反応拡散による粒子配向化とBaO添加を併用することで、Si欠損LSO多結晶体のイオン伝導度のさらなる向上を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試薬 La_2O_3 と SiO_2 、 $BaCO_3$ を化学量論組成で秤量し、混合・焼成して「L

a_2SiO_5 焼結体(焼結体A)」と「BaOを添加した $LSO + La_2Si_2O_7$ 焼結体(焼結体B)」を準備した。これら2種類の焼結体をそれぞれ粉砕して粉末試料とし、金型でペレット状に成形した。[焼結体A]/[焼結体B]/[焼結体A]の順番に重ね合わせてサンドイッチ型拡散対を作製し、1600で100時間焼成した。得られたLSO多結晶は、微細組織を偏光顕微鏡で観察し、電子線マイクロアナライザ(EPM A)で化学組成を決定した。拡散対の両面を均等に機械研磨し、内側から板状の電解質(厚さ約250 μm)を削り出した。研磨面からX線回折パターンを収集して配向度を評価した。白金電極を取り付けて交流インピーダンス法で酸化物イオン伝導度を求めた後に、単結晶を取り出してX線回折データを収集し、結晶構造を精密化した。

4. 研究成果

(1) 焼成した拡散対の両側には、未反応の La_2SiO_5 が残留し、内側は単相のケイ酸ランタンバリウムオキシアパタイト(LBSO)多結晶で構成されていた[9]。拡散方向に垂直な両表面を均等に研磨し、中心部分から厚さ約250 μm の板状多結晶を取り出した。多結晶を構成する個々の結晶粒子をEPM Aで分析して平均化学組成を求めたところ、組成式 $La_{9.32}Ba_{0.28}Si_{5.87}O_{26}$ が得られた。さらに単結晶X線構造解析の結果からSi欠損が確認できた(図1)。X線回折では、LaとBaの散乱能がほぼ一致し、これらを区別することができないので、化学組成はEPM Aの分析結果に固定した。以上から、作製した結晶配向電解質のケイ酸ランタンオキシアパタイト結晶中に、BaOとSi欠損の導入を確認した。

(2) c軸方向の酸化物イオン伝導度は世界最高レベルに達しており、450から750への昇温に伴い、 2.17×10^{-2} から $1.42 \times 10^{-1} S cm^{-1}$ に増加した(図2)。活性化エネルギーの値は0.48 eVであった。イオン伝導度は世界最高レベルに達しており、例えば500の値($3.4 \times 10^{-2} S cm^{-1}$)は現在実用化されているイットリア安定化ジルコニア電解質の伝導度の約60倍に相当する。

(3) LBSO電解質のイオン伝導度と活性化エネルギーの値を、YSZ[1]とLSGM[2]と共に表1にまとめている。これらの電解質は、既存の電極との相性等の課題を内在しているものの、結晶配向LBSOは500程度の低温域での高いイオン伝導性を示す。LSO多結晶は「c軸配向化」と「Si席における欠損の導入」、及び「結晶構造中へのBa固溶」の相乗効果で、比較的低い温度でも極めて高い酸化物イオン伝導性が発現することが分かった。

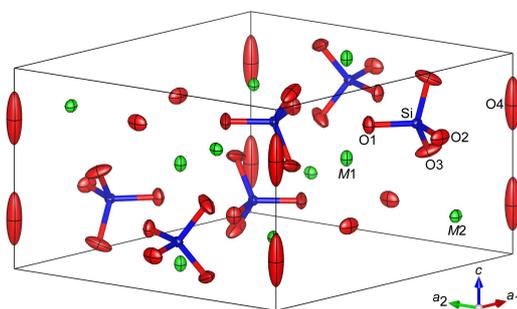


図1 開発した結晶配向電解質である $La_{9.32}Ba_{0.28}Si_{5.87}O_{26}$ (LBSO)の結晶構造モデル。各原子の変位楕円体は75%の確率レベルで表示している。

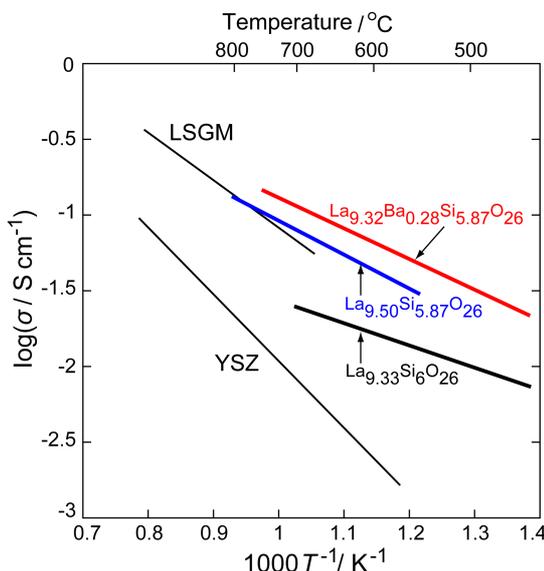


図2 各種酸化物イオン伝導体の伝導度の比較(YSZ:(ZrO_2) $_{0.91}$ (Y_2O_3) $_{0.09}$ [1]、LSGM: $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ [2])

表1 電解質の500におけるイオン伝導度と活性化エネルギー(E)の比較

電解質	イオン伝導度($S cm^{-1}$)	E(eV)
YSZ[1]	0.06×10^{-2}	1.0
LSGM[2]	0.4×10^{-2}	0.79
LBSO[9]	3.4×10^{-2}	0.48

(4) c軸配向LBSO多結晶の酸化物イオン伝導度をさらに向上させるには、Si欠損やBa固溶によってイオン伝導度が増大する機構の詳細な解明が不可欠である。そのためには、X線回折法で精密化した結晶構造から酸化物イオンが伝導する経路を議論した研究[13-16]や、高温下における La_9

${}_{33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ のSiに配位する酸化物イオンが、 ${}^{17}\text{O}$ (酸素同位体)によって置換される過程を固体核磁気共鳴分光法で追跡した研究[17]からの知見を有効に活用することが求められる。

(5)本研究で改良した反応拡散法は、多成分系の複雑な化学組成を有するナトリウムイオン伝導性の結晶配向セラミックスの作製にも適用して成功を収めている[18]。当該配向技術は、従来の手法よりも極めて簡便であるだけでなく、様々な化学組成のセラミックス粒子の配向化に適用可能であることから汎用性が高い。配向化によって特性や性能が飛躍的に向上するセラミックスには、イオン伝導体以外にも、熱電材料や誘電体、圧電体などが知られている。これらのセラミックス材料に当該配向技術を応用して、高性能な結晶配向セラミックスを簡便かつ安価に作製するための基礎研究を継続する必要がある。

<引用文献>

- [1] C. B. Choudhary et al., Solid Electrolyte and Their Application; E. C. Subbrao, Ed.; Plenum Press: New York, 1980; p 40.
- [2] T. Ishihara et al., *Chem. Mater.*, **11**, 2081 (1999).
- [3] 江口浩一, セラミックス, **48**, 146 (2013).
- [4] M. Holmes et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 872 (1979).
- [5] T. Takenaka and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 31 (1980).
- [6] Y. Sakka and T. S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 26 (2005).
- [7] K. Fukuda et al., *Chem. Mater.*, **23**, 5474 (2011).
- [8] K. Fukuda et al., *Chem. Mater.*, **25**, 2154 (2013).
- [9] K. Fukuda et al., *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4519 (2016).
- [10] S. Nakayama et al., *J. Mater. Chem.*, **5**, 1801 (1995).
- [11] S. Nakayama and M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1413 (1998).
- [12] A. Vincent, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1187 (2007).
- [13] R. Ali et al., *Chem. Mater.*, **20**, 5203 (2008).
- [14] R. Ali et al., *J. Solid State Chem.*, **182**, 2846 (2009).
- [15] H. Yoshioka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3099 (2009).
- [16] T. Kinoshita et al., *Solid State Ionics*, **181**, 1024 (2010).
- [17] H. Kiyono et al., *Solid State Ionics*, **228**, 64 (2012).
- [18] R. Hasegawa et al., *J. Solid State*

Chem., **229**, 252 (2015).

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計3件)

福田 功一郎, “圧粉体からの高イオン伝導性結晶配向セラミックスの作製,” *工業材料*, 審査無, 64[12], 2016, pp. 65-69.

<http://pub.nikkan.co.jp/magazines/detail/00000668#index>

K. Fukuda, R. Watanabe, M. Oyabu, R. Hasegawa, T. Asaka, and H. Yoshida, “Oxide-Ion Conductivity Enhancement of Polycrystalline Lanthanum Silicate Oxyapatite Induced by BaO Doping and Grain Alignment,” *Cryst. Growth Des.*, 審査有, 16, 2016, pp. 4519-4525.

DOI:10.1021/acs.cgd.6b00638

K. Fukuda, R. Hasegawa, T. Kitagawa, H. Nakamori, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, and P. Thomas, “Well-Aligned Polycrystalline Lanthanum Silicate Oxyapatite Grown by Reactive Diffusion between Solid La_2SiO_5 and Gases [$\text{SiO} + 1/2\text{O}_2$],” *J. Solid State Chem.*, 審査有, 235, 2016, pp. 1-6.

DOI:10.1016/j.jssc.2015.12.007

(学会発表)(計7件)

福田 功一郎、渡辺 凌司、大藪 雅之、長谷川 諒、浅香 透、BaO添加と結晶配向によるケイ酸ランタンオキシアパタイト多結晶体の酸化物イオン伝導度の向上、日本セラミックス協会2017年年会、2017年3月17日～19日、日本大学(東京都・千代田区)。

渡辺 凌司、大藪 雅之、長谷川 諒、浅香 透、福田 功一郎、粒子配向ケイ酸ランタンバリウムオキシアパタイト多結晶体の結晶構造と酸化物イオン伝導、日本セラミックス協会2017年年会、2017年3月17日～19日、日本大学(東京都・千代田区)。

渡辺 凌司、大藪 雅之、長谷川 諒、浅香 透、福田 功一郎、ケイ酸ランタンオキシアパタイト多結晶体におけるBaO添加と粒子配向によるイオン伝導度の向上、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2016年12月10日、名城大学(愛知県・名古屋市)。

福田 功一郎、新規配向技術を用いた一次元イオン伝導性多結晶体の高性能化、日本セラミックス協会東海支部第52回東海若手セラミスト懇話会2016年夏期セミナー、2016年6月23日～24日、(岐阜県・岐阜市)。

福田 功一郎、北川 拓也、長谷川 諒、中森 宏司、浅香 透、気相-固相反応拡散によるc軸配向ケイ酸ランタンオキシアパタイト多結晶体の作製、日本セラミックス協会2016年年会、2016年3月14日～16日、早稲田大学(東京都・新宿区)。

福田 功一郎、新規イオン伝導体の探索と一軸配向による高性能化、日本セラミックス

協会東海支部学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）。

加藤 諒也、浅香 透、福田 功一郎、気相-固相反応拡散による一軸配向ゲルマン酸ランタンオキシアパタイト多結晶体の作製、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）。

〔その他〕

ホームページ等

名古屋工業大学 結晶性萌芽材料研究室（福田・浅香研究室）

<http://crystals.web.nitech.ac.jp/index.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

福田 功一郎 (FUKUDA, Koichiro)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90189944

(2)連携研究者

浅香 透 (ASAKA, Toru)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80525973

(3)連携研究者

吉田 英人 (YOSHIDA, Hideto)

東京大学・大学院理学系研究科・技術職員

研究者番号：30376553