

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007 年度～2009 年度

課題番号：19560681

研究課題名（和文） ガラスの結晶化手法を応用した固体電解質の配向制御

研究課題名（英文） Fabrication of an oriented glass-ceramics electrolyte

研究代表者

嶺重 温 (MINESHIGE ATSUSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00285339

研究成果の概要（和文）：熔融ガラスの結晶化プロセスを利用した、La-Ca-Si-Al-O 系の新しい配向型固体電解質作製法を開発した。熔融急冷法により作製したガラスを種々の条件下で結晶化させ、非常に均質で、かつ c 軸面が優先的に成長した結晶化ガラスを作製する条件を見出した。得られたセラミックスは導電性に異方性を有するアパタイト型固体電解質であり、配向操作を行わない場合に比べて大幅な物性の向上が得られることを確認した。このようにイオン伝導パスを一方向に優先的に揃えた、電気化学デバイス向けの高度配向型固体電解質を作製するプロセスを確立した。

研究成果の概要（英文）：Oxyapatite-type La-Ca-Si-Al-O solid electrolytes were fabricated from melted glasses containing these oxides via crystallization process. Sliced glass plates were annealed in a furnace at above its crystallization temperature in order to obtain ceramics solid electrolytes. According to an XRD measurement, the main phase of the crystallized glass was oxyapatite, whose space group was the same as that for a high oxide-ion conductor, lanthanum silicates, $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$. In addition, under certain conditions, an oriented ceramics exhibiting superior ionic conductivity could be obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：アパタイト、イオン伝導体、燃料電池、ガラスセラミックス

1. 研究開始当初の背景

我々の住む地球の持続的な利用という観点から、エネルギー変換システムの見直しが必要であり、燃料電池などのエネルギー変換

効率の高い技術に注目が集まっている。我々は発電効率の高い固体酸化物形燃料電池 (SOFC) に注目している。しかし既存の SOFC では電解質のイオン伝導性を確保する

ために作動温度を非常に高温（約 1000°C）とする必要があり、周辺材料に高価な耐熱性材料を必要とする。そこで構成材料にステンレスを使用することを念頭に置いた中温作動化が試みられている。しかしその実現に向けた課題は多く、新規なコンセプトが必要とされている。本研究では、最近その特性の高さが明らかとなったランタンシリケート系 ($\text{La}_{0.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$, LSO) アパタイト型電解質に着目した。LSO は O^{2-} 導電性を示す材料として、Nakayama ら[*Chem. Lett.*, 431 (1995)]により開発された日本が生んだ材料である。

LSO は、① 格子間酸素イオンが伝導に関与する、② 導電性の異方性を与える一次元的な高速イオン伝導パスが結晶の c 軸方向に存在する、③ イオン伝導の活性化エネルギーが低いなどの点で注目を集める新しいタイプの固体電解質である。LSO は無配向セラミックスであってもイオン導電率が高いが、LSO の c 軸配向セラミックスが得られれば、電気化学デバイス向けの高機能固体電解質としての応用が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、LSO が環境適合性普遍元素・ケイ素を主成分とした、ガラスを形成しやすい材料であるという特徴を利用し、緻密性、加工性に優れた熔融ガラスを結晶析出の場とした固体電解質の作製という独創的な電解質作製プロセスの確立を目指した。特に、ガラスを媒体として目的結晶相を配向性を持たせながら、即ち高イオン伝導パスを一方に揃えて析出させた、中温領域でも特性の高い燃料電池向け電解質の形成を目的とした。そのために、何らかの外場を与えてガラスから一方に結晶を析出させ、優先配向性を持つセラミックス電解質を作製するための条件を見出すため種々の検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 熔融ガラスの作製

まず La, Si, 及び Al あるいは Ca を中心に種々の組成の酸化ガラスを熔融法により作製することを検討した。均質なガラス作製を目的に、表 1 に示す種々の割合で原料を混

表 1. ガラス作製を検討した組成.

	La_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	BaO	MgO	La : Si : Al	ガラス化	結晶相	配向
1	41	49	10	-	-	-	10 : 6 : 2.5	x		
2	25	65	10	-	-	-	4.6 : 6 : 1.8	x		
3	25	55	20	-	-	-	5.5 : 6 : 4.4	○	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2 , Al_2SiO_5	
4	10	68	22	-	-	-	1.8 : 6 : 3.9	○	x	
5	15	60	10	15	-	-	3 : 6 : 2	○	Al_2SiO_5 , Ap	x
6	10	60	10	20	-	-	2 : 6 : 2	○	Ap, Ca-Al-Si-O	○
7	10	60	10	-	20	-	2 : 6 : 2	○	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, SiO_2	
8	10	60	10	-	-	20	2 : 6 : 2	○	Mg_2SiO_4 , SiO_2	

合し、組成最適化を行った。混合原料は白金るつぼ内で高温電気炉により 1873 K で熔融し、急冷してガラスを作製した。一度ガラス状態を経由するセラミックス作製のメリットはガラスの加工性の良さ、電解質形状にバリエーションを持たせることができるという点に加え、通常のセラミックス作製法で緻密体を獲得するために必要な超高温 (LSO では 1973 K) よりも低温で緻密体を得られ、工業化に向くという点である。以上を踏まえ、また本研究ではガラス状態からの結晶化時に配向制御を行うことを期待して、最適組成のガラスの作製を行った。

(2) 熔融ガラスの結晶化

得られた熔融ガラス(およそ $20 \times 10 \times 50$ [mm³])を切削し、厚さ 0.5 mm まで鏡面研磨を行ったガラス板を、図 1 に示す装置を用いて管状電気炉によって結晶化させた。その際に、上下面からガスを流しながら結晶化を行った。結晶化温度は 1173 - 1273 K、保持時間は 10 時間、昇降温速度は 4 K/min とした。ここでは、周囲の酸素分圧に着目した。即ちガラスの上下両面に供給するガスの酸素分圧を詳細に制御することで、望みの結晶相を配向性よく成長させる方法について検討した。

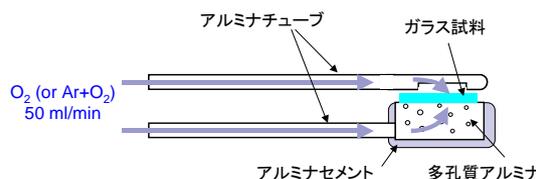


図 1. ガラス結晶化に用いた実験装置.

(3) 結晶化ガラスのキャラクタリゼーション

析出した結晶相を粉末 X 線回折法により同定した。また式(1)で定義される c 軸配向度 (f) を算出した。この式において $I_0(hkl)$ は無配向試料の hkl 面のピーク強度、 $I(hkl)$ は結晶化ガラスの hkl 面のピーク強度を示す。ここでは 2θ (Cu-K α) = 20-60°において見られる全ての回折線強度を用いて評価した。

$$f = \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \times 100[\%] \quad (1)$$

$$\text{ここで } \rho = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (2)$$

$$\rho_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (3)$$

導電率は直流法によって測定した。またデバイス応用の点から燃料電池発電試験についても実施した。

4. 研究成果

(1) 熔融ガラスの組成の検討

配向体作製に向けた良質な熔融ガラスの組成を検討した。表 1 に原料比を種々に変えた場合に、それぞれの組成においてガラスが得られるかどうか、また得られた場合にその後の結晶化プロセス（空气中アニール）によって目的の結晶相が得られるかどうかを検討した結果についても示した。まず、目的相 LSO の比に近い試料 1 を検討したが、この組成においてはガラス形成が行えなかった。そこでケイ素成分を増加した試料 2 を検討したが、この場合にもガラス化が進行しなかった。Li ら [J. Mater. Sci. Technol., 15 [5], 439 (1999).] によって報告されている $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図によれば、Al 添加とともに液相がエネルギー的に有利となることが示されている。そこで、Al 成分を大きく増加させた試料 3 を検討した。この場合にはガラス化の進行が起こった。しかしながらその後の結晶化プロセスにおいて析出した相は目的のアパタイト相ではなく、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相を主成分とする混相であった。更なるガラス化促進を目指して検討した試料 4 についてはガラス化はするが、アニールで結晶相は得られなかった。

次に検討した試料 5 ではアパタイト相の安定化を目指して Ca を添加した。この操作は目標の組成からは遠くなるという点は欠点と言える。しかしアパタイト構造を持つ $(\text{Ca}_2\text{La}_8)\text{Si}_6\text{O}_{26}$ が安定結晶相として存在することが知られており、Ca が一種のアパタイト形成の安定化剤としての働きを担うと考え、アパタイト相の析出を優先してこの組成を検討した。この場合にはガラスの結晶化によって、目的のアパタイト相が第二相として析出した。しかしアパタイト相の析出はわずかであり、また結晶化に伴う優先配向は一切見られなかった。さらに Ca 添加量を増加した試料 6 では、主析出相が目的のアパタイト相となった。さらに興味深いことに、この試料は結晶化後に 002 面に優先配向を示す傾向があることが見出された。最後に Ca を Ba あるいは Mg に置き換えた試料 7 および 8 ではガラス化はしたものの、その後の結晶化の際にアパタイト相の結晶析出は見られなかった。以上から目的相を析出するためのガラスの最適組成は $20\text{CaO-10Al}_2\text{O}_3\text{-60SiO}_2\text{-10La}_2\text{O}_3$ と決定した。この組成は Makishima ら [J. Mat. Sci., 33, 749 (1998)] の開発したマシナブルガラスセラミックスの組成と同一であった。以上よりガラス化促進のための Al と、アパタイト相安定化のための Ca の添加が重要であり、これらを考慮した組成が有効であるということがわかった。

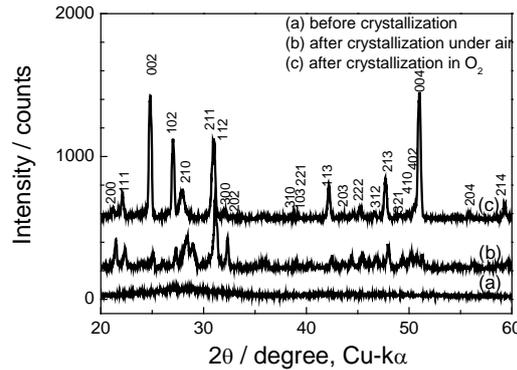


図 2. ガラスの(a) 結晶化前、ならびに(b) 大気下、(c) 酸素雰囲気下結晶化後の XRD パターン。



図 3. 試料の結晶化前(左)および後(右)の画像。

(2) 熔融ガラスの結晶化

1273 K で 10 時間、空气中で結晶化を行う前後の試料 6 の X 線回折パターンを図 2(a),(b) に、結晶化前後の試料の画像を図 3 に示す。ここで析出した結晶相は、高導電性の酸化物イオン導電体 LSO と同じ空間群を有するオキシアパタイト構造を持つ相であった。しかしながら La が不足していることが原因と考えられる不純相の析出も確認された。また、酸素中で結晶化を行った場合、X 線回折パターン (図 2(c)) に示すように、オキシアパタイトの 002 面と 004 面の回折ピークが成長し、試料面に平行な方向に 001 面が優先的に存在している様子が確認された。無配向 LSO セラミックス粉末の最強線は 211 面であるので、酸素中結晶化によって大きな配向効果が得られることが明らかとなった。依然として僅かな不純相は見られるが、酸素中で結晶化を行うことで、導電性の高い結晶の c 軸を試料の厚み方向に優先的に揃えることができた。これはオキシアパタイトの c 軸に沿った酸化物イオンの拡散が他の方向に比べて速いため、表面から内部に至る結晶化の際に酸素の供給が速い c 軸配向部分が優先的に成長したためではないかと推測している。以上から、結晶化時の酸素濃度をコントロールすることでセラミックスの配向を制御できることが分かった。式(1)によって評価した c 軸配向度 f は大気下結晶化で 2.1 %、酸素雰囲気結晶

化で 29.4%であった。

さらにこのような配向結晶析出現象について、ガラス内に酸素濃度勾配（化学ポテンシャル勾配）が存在する中で結晶化を進行させることにより、その効果が強く現れることを見出した。図 4 は試料 6 の組成のガラスの下面から酸素、上面にアルゴンをフローして得られた結晶化ガラスの XRD パターンであるが、c 軸を試料の垂直方向とするように強く配向したセラミックスが得られた。この場合、*f* の値は 71.8%であった。

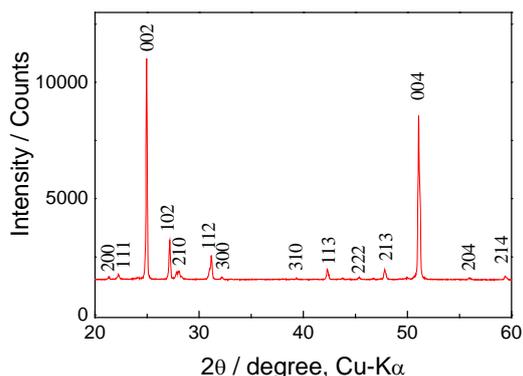


図 4. ガラス下面から酸素、上面からアルゴンを供給して得られた結晶化ガラスの XRD パターン。

(3) 結晶化ガラスの導電率

得られた試料の導電率は 1073 K において空气中結晶化試料で $1.2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 、純酸素中結晶化試料で $9.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であった。これらは結晶体の LSO（同温度で $3 \sim 7 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ）と比較すればかなり低い値ではあるが、上述のように組成が完全に一致しない（La が不足している）状況を考えれば、良好なイオン伝導性を示しているものと判断された。次にイオン伝導性であることの証明のために、酸素濃度電池を組み、起電力測定を行った。O₂, Pt | ガラスセラミックス | Pt, H₂/Ar (60/40) における起電力から求めたイオン輸率は、酸素中、空气中結晶化試料のいずれも 0.9 程度であったことから、酸化物イオンが主な電荷担体であることが判明した。酸素雰囲気中で結晶化させることで、空气中での結晶化の場合に比べて 7.5 倍もの導電率向上が見られたが、このことは酸素中での結晶化による配向促進効果を裏付ける結果となった。

以上、本研究では、ガラス状態を経由すること、ならびに結晶化の際に酸素濃度勾配を試料に与えることで c 軸優先配向をもつ結晶化ガラスセラミックス（アパタイト型イオン導電体）が得られることを明らかとした。このような電解質作製プロセスはこれまでに例がない上、本手法で得られる優先配向型電解質は配向によりイオン導電率の向上が見込め、中温作動燃料電池への応用が期待され

る。それにより石油資源の有効利用、あるいは環境保護の観点においても貢献できると考えられる。またこの配向セラミックス作製技術は単結晶を得る場合に比べてはるかに簡易な方法であり、今後誘電体分野など、他分野においても活用できる可能性もあり、学術的な発展性についても期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- ① Solid oxide fuel cell employing a new class of solid electrolytes, $\text{La}_{9.33+x}(\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y)\text{O}_{26+1.5x-0.5y}$, A. Mineshige, T. Nakao, Y. Ohnishi, M. Kobune, T. Yazawa and H. Yoshioka, *Electrochemistry*, 査読有, **77**, 146-148 (2009).
- ② Electrical properties of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ -based oxides, A. Mineshige, T. Nakao, M. Kobune, T. Yazawa and H. Yoshioka, *Solid State Ionics*, 査読有, **179**, 1009-1012 (2008).
- ③ Chemical stability of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ and its application to electrolytes for solid oxide fuel cells, T. Nakao, A. Mineshige, M. Kobune, T. Yazawa and H. Yoshioka, *Solid State Ionics*, 査読有, **179**, 1567-1569 (2008).

〔学会発表〕（計 2 件）

- ① 熔融シリケートガラスの結晶化によるオキシアパタイトセラミックスの作製, 嶺重温, 中尾 孝之, 森兼 孝善, 大幸 裕介, 小舟正文, 矢澤 哲夫, 福塚 友和, 内本 喜晴, 第 35 回固体イオニクス討論会講演要旨集, pp. 58-59 (2009),

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：イオン伝導性配向セラミックスの製造方法およびそのイオン伝導体を用いた燃料電池

発明者：嶺重温, 矢澤 哲夫, 中尾 孝之

権利者：兵庫県

種類：特許

番号：特願 2009-185885

出願年月日：2009 年 8 月 10 日

国内外の別：国内

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・助教

研究者番号：00285339

(2) 研究分担者

矢澤 哲夫 (YAZAWA TETSUO)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50347522