

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22066

研究課題名（和文）高速カチオン伝導アナルサイム巨大結晶の配向化による無粒界低価格固体電解質の創製

研究課題名（英文）Fabrication of grain-boundary-free low cost solid electrolyte by orientation of giant analcime crystals with high cation conduction property

研究代表者

松田 元秀（Matsuda, Motohide）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：80222305

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ゼオライトの一種アナルサイムの巨大結晶を合成し、その合成結晶の利用によるイオン伝導方向に対し無粒界な配向組織体の作製と、汎用性高いX型やA型の緻密化と配向化を可能とするプロセス技術の開発による緻密配向体の作製に取り組み、イオン伝導特性の評価から固体電解質としての可能性を検討した。その結果、応用上望まれる0.001 S/cm以上の導電率が280℃以上の高温域で観測され、高温作動電気化学デバイスへの展開が期待できる実験結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

資源豊富なSi、Alおよび酸素を主な構成成分とするゼオライトはこれまでに触媒や吸着材などとして様々な分野で広く利用されているが、固体電解質としての応用は未開拓な分野である。ゼオライトのバルク体による本研究の実施により応用上望まれる0.001 S/cm以上の導電率が温度280℃以上で観測されたことは、ゼオライトにとっては新しい応用分野となる高温作動電気化学デバイスへの展開が示唆されたことに繋がり、その成果は意義深いといえる。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we dealt with not only fabrication of grain-boundary-free samples oriented along the direction of ion conduction using giant analcime crystals synthesized by bulk material dissolution method, but also densification and orientation control of versatile X- and A-type zeolites, and then investigated their ion conduction properties as electrolytes. Ion conductivities more than 0.001 S/cm of which the value is desirable for practical applications as electrolytes were obtained above 280°C. This result suggests that a sort of zeolite is applicable to electrochemical devices with operation at elevated temperature.

研究分野：セラミックス材料工学

キーワード：ゼオライト 固体電解質 緻密化 配向化

1. 研究開始当初の背景

資源豊富な Si、Al および酸素を主な構成成分とするゼオライトは天然でも産出し環境に調和した材料として知られ、現在触媒や吸着材として広く利用されている。ゼオライトが示す特異な特性の一つにイオン交換性がある。イオン交換は外部に存在するイオンを結晶内に取り込み、と同時に、電気的中性を保つために自身が持つイオンを外部に放出するといったユニーク特性である。つまり、ゼオライト結晶内をイオンが可動して生じる性質である。ゼオライトのイオン伝導性に関しては、これまでに幾つかの種類を用いて検討が行われているが、検討の主眼は基礎物性評価に重きをおくものが多く、応用に供した検討例は少ないのが現状である。本研究の立案者は、環境調和性に優れるゼオライトの新しい応用分野の開拓を目指し、ゼオライトを用いた固体電解質の創製に取り組んでいる。

ゼオライトは組成や構造によって様々な種類の存在が知られている。本研究が注目するアナルサイムは安定相として知られ、その合成は他の多くのゼオライトに比べ比較的容易である。本研究の立案者は、アナルサイムが高温で比較的高いカチオン導電性を示すことをごく最近見出し、さらに、Shimizu ら¹⁾によって提案されたバルク体溶解法を用いて巨大結晶合成に成功している。その研究成果を受け、巨大結晶を用いてイオン伝導方向に対して粒界がなく緻密な配向組織体を形成できれば、実用価を有する電解質をゼオライトにより作製できるのではないかと考え、本研究の立案に至っている。

また、上記のようにゼオライトには様々な種類がある。本研究では、ゼオライトを用いた固体電解質の創製といった視点から、汎用性があり入手が容易な X 型など他のゼオライトを用いた固体電解質創製にも取り組み、終局的な研究目的達成を目指す。ただ、X 型などアナルサイムとは異なる種のゼオライトではアナルサイムと同様な取り組みは難しい。そこで本研究では、多結晶組織の緻密化と配向化を実現可能なプロセスを開発し、その開発技術を用いて研究目的達成を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、主に(1)バルク体溶解法を用いてアナルサイム巨大結晶を合成し、その合成結晶を用いた磁場配向プロセスによる無粒界配向組織体の作製と、(2)粉末入手容易なゼオライトに関しては水熱ホットプレスによる緻密化ならびに磁場配向プロセスによる配向化に取り組み、得られた試料のイオン伝導特性の評価を行いながら、電池や化学センサーなどゼオライトにとっては新しい応用展開に繋がる固体電解質の創製を目指す。

3. 研究の方法

以下に、研究方法を簡潔に記す。

(1) 巨大結晶合成と磁場配向プロセスによる無粒界配向組織体の作製

電解質単体としての応用を想定し、厚さ 0.5~1 mm 程度の無粒界電解質を形成させるため、その厚さ程度の大きさの巨大結晶の合成をバルク体溶解法によるプロセスで実施した。用いるバルク体は市販の石英ガラスをある大きさに加工することで準備した。巨大結晶合成は、準備したバルク体を反応溶液中で所定の条件下で静置することにより行った。

イオン伝導方向に対し配向性を有する無粒界な電解質の形成は、結晶の磁気異方性に基づく磁場配向プロセスによって実施することとした。磁場配向プロセスによる組織制御では、検討対象物質の磁化容易軸を予め特定することが必要となる。そのため、まずアナルサイムの結晶磁気異方性を明らかにする目的で、合成したアナルサイム結晶を含む懸濁液を調製し、超伝導マグネットを用いて 12 T の磁場環境下のスリップキャストにて試料作製を行った。得られた試料に対し XRD 回折を行い、アナルサイムの磁化容易軸の特定を行い、その結果を基に、磁場印加に伴ったプロセスで無粒界配向組織体の作製を目指した。

(2) 水熱ホットプレスと磁場配向プロセスによる配向緻密体の作製

ここでは、X 型など汎用性がある商用粉末が用いられた。水熱ホットプレスは Yamasaki や Yanagisawa ら²⁾によって開発された技術で、シリカなど種々のセラミック粉末の水熱固化に対して効果があることが示されている。一方、ゼオライトに応用した例はこれまでに Nakahira ら³⁾によって Y 型に対して適用した例があるのみで、その検討は力学的特性に限られ、イオン伝導性など電気的特性に対する効果は明らかにされていない。そのため、本研究の実施はゼオライトによる固体電解質の創製に加え、水熱ホットプレス技術の汎用性の評価にも貢献できる。具体的には、入手したゼオライト粉末に少量の水または NaOH を添加し、圧力を印加しながら所定の条件で水熱固化処理を施した。得られた試料の緻密性は微細構造観察と密度測定によって評価し、イオン伝導度はインピーダンス法にて測定した。

また、ゼオライトにおいて高い導電特性を導くには組織の配向化が効果的であると、研究立案当初から推察している。これは、ゼオライト結晶内でのイオンの移動が細孔内で起きることから細孔路の規則配列化は意義深いと本研究立案者は考えている。そこで本研究では、配向組織体の形成に結晶の磁気異方性に基づく磁場配向プロセスを適用した。ゼオライトの磁場配向は

Matsunaga ら⁴⁾によってはじめて報告され、その有用性が観測されている。高価な超伝導マグネットを要するといった課題があるため、より低磁場配向化の検討を行いながら、配向組織体の作製を目指した。

4. 研究成果

本研究を行うことによって得た知見をそれぞれ要約し以下に記す。

(1) 温度 200 °C で 1 か月反応させることにより、図 1 に見られるようなアナルサイム巨大結晶を得ることができた。ただし、得られた巨大結晶の数は決して多くなく、再現性が高い下で巨大結晶を得るには至らなかった。種々条件を変え合成を試みたが、大きな改善は見られず、バルク体溶解法による巨大結晶合成は反応場中の環境変化に非常に敏感であると考えられた。

(2) 得られたアナルサイムの結晶磁気異方性を調査するため、磁場環境下で試料作製を実施したが、12 T という強磁場印加によっても配向は観測されず、アナルサイム結晶は本質的に磁場配向挙動を示さないか、あるいはより高い強度の磁場印加が必要である、といったことが示唆された。

(3) 上記のように無粒界の単独膜を形成させるには十分な巨大結晶を得難い状況であったが、アナルサイム結晶からなる種結晶膜を基板上に作製し、二次成長法にて緻密化を行った結果、170 °C での水熱処理が効果的であることが明らかになった。得られた試料の導電率を測定した結果、アナルサイム粒子の成形体よりも高い値が得られた。しかし、その値は巨大結晶上で観測されたイオン伝導率に比べ低い値であった。これより、その導電特性の違いには粒子界面の存在が関係していることが示唆された。そのため、固体電解質への応用を進めるうえでは、粒子界面がない無粒界の配向組織形成が望まれることがその実験からも示された。

(4) 水熱ホットプレスによる緻密体作製を行った結果、図 2 に示されるような透光性を示す緻密な X 型ゼオライト試料が作製可能であることがわかった。相対密度を評価した結果、90%を超える値が得られ、水熱ホットプレスが X 型ゼオライトの緻密化にとってきわめて有用であることが明らかになった。

(5) 緻密化した X 型試料を用いて固体電解質としての可能性を検討するため、イオン伝導特性を評価した結果、図 3 に示されるように 280 °C 付近で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の導電率の値が得られ、高温利用の電気化学デバイスへの展開が可能であることが明らかになった。なお、可動種を検討した結果、評価した試料の導電特性は Na^+ の可動によって発現することがわかった。

(6) ゼオライトの低磁場配向を検討した結果、磁性イオン種導入により汎用磁石が作る磁場環境下でも配向化が可能であることが見出された。この技術に関しては知財化を目指し現在特許出願中である。また、新たに開発した技術を用いて配向組織体の形成に成功し、適当な水熱条件下で反応させることにより固化試料の作製が可能であることが示された。

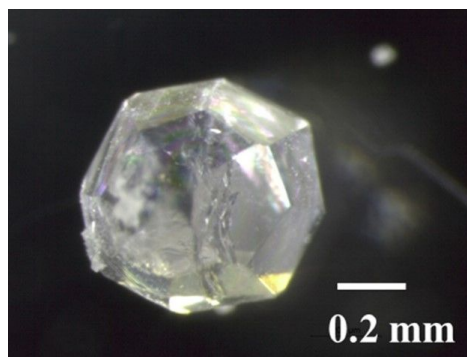


図 1 バルク体溶解法で合成したアナルサイム巨大結晶の実体顕微鏡写真



図 2 水熱ホットプレスにて緻密化された試料の光学顕微鏡写真

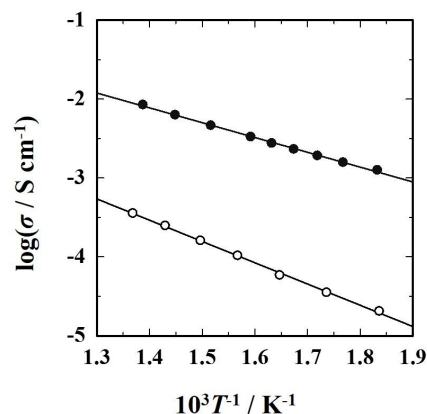


図 3 緻密化した試料(●)と粉末を単に成形した試料(○)の導電率の温度依存性

<引用文献>

- 1) S. Shimizu and H. Hamada, *Angew., Chem., Int. Ed.*, 38, 2725(1999).
- 2) N. Yamasaki, K. Yanagisawa and N. Kakiuchi, *J. Mater. Res.*, 5, 647(1990).
- 3) A. Nakahira, S. Takezoe, Y. Yamasaki, Y. Sasaki and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2322(2007).
- 4) C. Matsunaga, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka and M. Matsuda, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 151, 188(2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Fujii, M. Yoshida, R. Yoshino and M. Matsuda	4. 巻 42
2. 論文標題 Enhanced sodium ion conduction of highly dense bulk zeolite X prepared by hydrothermal hot-pressing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Eur. Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 3510 ~ 3514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tabata, A. Nagai and M. Matsuda	4. 巻 -
2. 論文標題 Magnetic orientation behavior of L-type zeolite with rare-earth elements under low magnetic field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉野諒一、松田元秀
2. 発表標題 LTA型ゼオライトの電気的特性
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第138回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植村祐太、松田元秀
2. 発表標題 アナルサイム緻密膜の作製と電気的特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植村祐太、松田元秀
2. 発表標題 緻密なゼオライト膜の作製と電気的特性
3. 学会等名 第9回九州若手セラミックフォーラム (KYCF 9) & 第49回窯業基礎九州懇話会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植村祐太、松田元秀
2. 発表標題 二次成長法を用いたアナルサイム緻密膜の作製および電気的特性
3. 学会等名 2019年度 日本セラミックス協会九州支部 秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉野諒一、松田元秀
2. 発表標題 A型ゼオライトの電気的特性
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田萌貴、松田元秀
2. 発表標題 X型ゼオライトの緻密体作製および高イオン伝導性
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉野諒一、松田元秀
2. 発表標題 緻密化によるA型ゼオライトのイオン伝導性の向上
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井拓海、吉野諒一、吉田萌貴、松田元秀
2. 発表標題 水熱ホットプレス法によるX型ゼオライト緻密体の作製とその電気的特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上翔大、高良明英、下條冬樹、松田元秀
2. 発表標題 第一原理MD 計算を用いた A 型ゼオライトの Na イオン移動機構の検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井拓海、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 水熱ホットプレス法を用いたX型ゼオライト緻密体の作製とそのイオン伝導特性
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上翔大、永井杏奈、高良明英、下條冬樹、松田元秀
2. 発表標題 A型ゼオライトのNa+イオン伝導性に及ぼす含水量の影響
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田畑友望、永井杏奈、連川貞弘、松田元秀
2. 発表標題 イオン交換反応を利用したゼオライトの磁場配向 - 低磁場環境下での検討 -
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田畑友望、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 種々の希土類イオンを導入したL型ゼオライトの低磁場配向挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田畑友望、永井杏奈、連川貞弘、松田元秀
2. 発表標題 汎用磁石を用いたHo ³⁺ イオン導入ゼオライトの低磁場配向と水熱固化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村昇太郎、藤井拓海、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 水熱ホットプレス法によるA型ゼオライトの緻密体の作製とその電気的特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野蓮、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 加湿雰囲気制御下におけるA型ゼオライトバルク体の電気的特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 高イオン伝導性発現ゼオライト緻密体の作製	発明者 松田元秀、吉野諒一、吉田萌貴	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-239487	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ゼオライト配向体の製造方法およびゼオライト配向体	発明者 松田元秀、連川貞弘、田畑友望	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-131174	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	打越 哲郎 (Uchikoshi Tetsuo) (90354216)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー (82108)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 達 (Suzuki Tohru) (50267407)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー (82108)	
研究分担者	橋新 剛 (Hashishin Takeshi) (20336184)	熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授 (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関