

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月11日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560730

研究課題名（和文） SOFC用低温超酸化イオン伝導性ランタン-ケイ酸大型単結晶の新規育成技術確立

研究課題名（英文） Establishment of new growth technology of low temperature super oxide ionic conductor lanthanum silicate single-crystal used for SOFC

研究代表者

中山 享（NAKAYAMA SUSUMU）

新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・教授

研究者番号：50300637

研究成果の概要（和文）：

焼結法により、酸化イオン伝導体である六方晶系のアパタイト型構造を有する $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶と $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 単結晶の作製に成功した。それらの酸化イオン伝導の異方性を確認したところ、c 軸に平行方向の伝導率は c 軸に垂直方向の伝導率よりも 10～100 倍大きかった。

研究成果の概要（英文）：

Hexagonal apatite type $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ single crystals as an oxide ionic conductor have been successfully prepared by the sintering method, and an anisotropy in their conductivities was confirmed. The conductivity component parallel to the c-axis was 10-100 times higher than the perpendicular component.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：アパタイト型構造、焼結法、低温育成技術、c 軸配向、固体酸化物型燃料電池

1. 研究開始当初の背景

最近、イタリア安定化ジルコニアと共に、さらに高伝導性を示すスカジア安定化ジルコニアを電解質材料に用いた固体酸化物型燃料電池（SOFC）の開発が国内外の企業を中心に盛んに行われており、昨年度から一部製品が市場に投入され始めている。しかしながら、その稼働温度は 700 °C 以上と高いことから、未だ 500 °C 以下で実用的稼働可能な SOFC も世の中から強く求められている。これまでに多くの研究者が新たな電解質材料の探索、特性改良及び SOFC への応用に取り組んでいるが、電子伝導性、価格、他の SOFC 材料（電極など）との反応性など、多くの問題を抱え

ている。そのような中で、「アパタイト型構造を有するランタン-ケイ酸塩酸化イオン伝導体」は、研究代表者の中山が 1990 年代半ばに見出したもので 500 °C 以下の低温域で従来の酸化イオン伝導体に比べ高い伝導性を示す。組成式は、 $\text{RE}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{12-1.5x}$ （RE: 希土類元素、 $x=8-9.33$ ）で表される。結晶構造の c 軸に沿った 2a サイトに伝導種の酸素イオンが連続して存在するため、単結晶の c 軸に沿った伝導率は c 軸に垂直方向に比べ 2 桁程度優れている。もしも、c 軸面のサイズが大きな単結晶が容易に作製できれば、500 °C 以下で作動可能な SOFC の実現が期待できる。

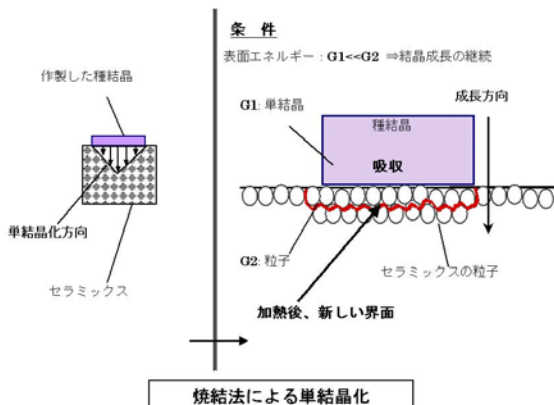
さらに、研究代表者らがレーザー媒質 $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と光アイソレーター媒質 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で確立した「焼結法による単結晶化技術」は、①単結晶育成に要する時間が数～数十時間と従来の熔融凝固法の単結晶育成法に比べ格段に短い、②育成温度の $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上低い、③大型品の育成が容易であるなどという優れた点を数多く持つ。

2. 研究の目的

「アパタイト型構造を有するランタン-ケイ酸塩酸化物イオン伝導体」は、立方晶系のホタル石型構造及びペロブスカイト型構造を有する従来の酸化物イオン伝導体が酸素欠陥で酸化物伝導を起こすのと異なり、酸化物イオンの伝導パスを結晶内に有し、酸化物イオン伝導において異方性を有する。そして、その単結晶（伝導パス方向（ c 軸に沿った方向）に育成された）は $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で従来の酸化物イオン伝導体と異なり非常に高い酸化物イオン伝導性を示す。しかしながら、これまで、①FZ 法による単結晶育成でしか成功しておらず、直径 8 mm 以上のものを得ることができていない、②赤外線を吸収し難い La-Si-O 系（最も高い酸化物イオン伝導性が得られる）においては FZ 法では良好なサンプルは得られておらず若干酸化物イオン伝導性の劣る Pr-Si-O 系、Nd-Si-O 系、Sm-Si-O 系しか作製できていない。①と②の理由から、最終目標である低温作動型 SOFC へ「アパタイト型構造を有するランタン-ケイ酸単結晶」を利用した検討ができなかった。そこで、研究代表者らの「焼結法による単結晶化技術」を用いて良質で大型サイズの「アパタイト型構造を有するランタン-ケイ酸単結晶」の作製技術の確立を目指した。

3. 研究の方法

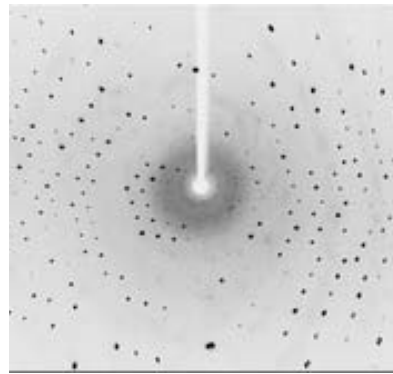
FZ 法などによって作製した $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶を種結晶に用いた。「焼結法による単結晶化技術」に従い、 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 種結晶と数種類の組成の La-Si-O 系セラミックスとを接合した後、 $1700\sim 1750\text{ }^\circ\text{C}$ 付近温度で単結晶の作製を行った。



作製した単結晶は、単結晶 X 線構造解析装置によって単結晶化の確認を行った。また、作製した単結晶から高い酸化物イオン伝導性が期待できる c 軸方向の伝導率と c 軸に垂直方向の伝導率が測定できるように伝導率測定用試料を切り出した。それぞれの試料を交流 2 端子法にて $100\sim 10\text{ MHz}$ で測定し、複素インピーダンス解析により伝導率を求めた。

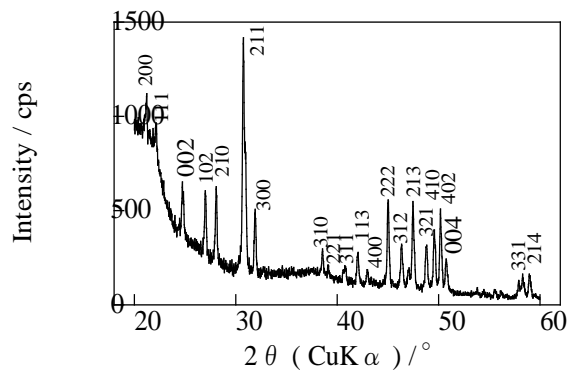
4. 研究成果

まず、アパタイトの代表組成である $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶の作製を検討した。単結晶素材 (La-Si-O 系セラミックス) のサイズは直径 8 mm × 長さ 10 mm として、種結晶に用いて育成実験を行ったところ、育成温度 $1750\text{ }^\circ\text{C}$ 、育成時間は $5\sim 10$ 時間で、単結晶を作製できた。単結晶 X 線構造解析により単結晶化していることも確認した。



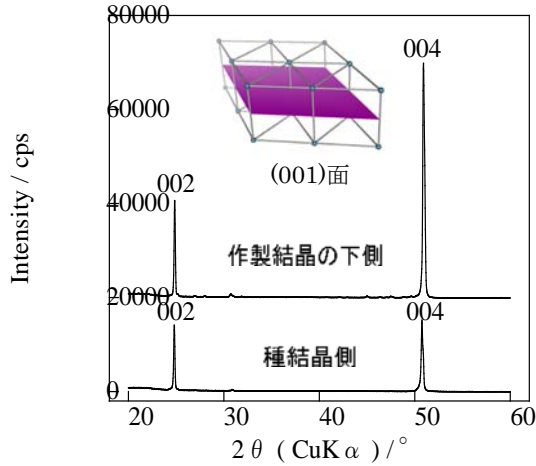
作製した $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶における任意角度での回折像

$\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ セラミックスの X 線回折パターンを次ぎに示すが、多結晶体のため各ミラー面のピークが観測されている。



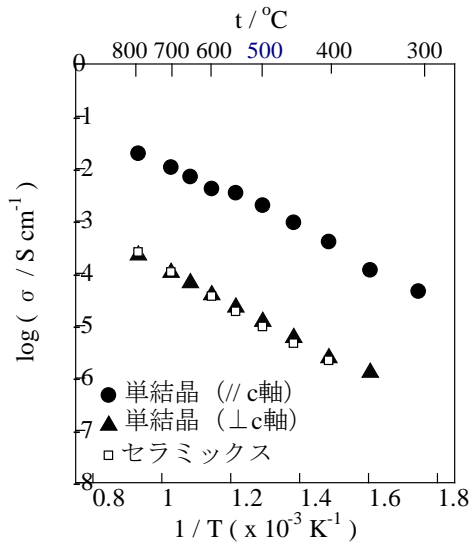
$\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ セラミックスの X 線回折パターン

一方、種結晶の c 軸面と接合し、単結晶化した試料の種結晶側に近い部分と、作製した単結晶の下側（末端）部分の X 線回折パターンを次に示すが、c 軸配向していることを示す (002) 面と (004) 面のピークのみが強く観測されている。



作製した $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶の X 線回折パターン

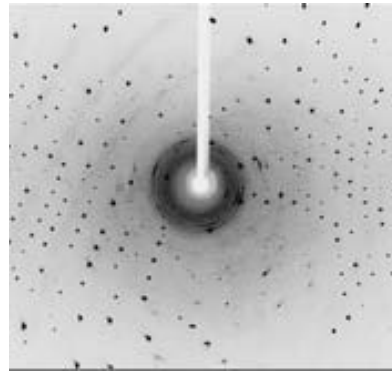
また、作製した $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶の c 軸に平行方向の伝導率 (\parallel c 軸) と c 軸に垂直方向 (\perp c 軸) の伝導率を 300~800 °C の温度範囲で測定を行った結果、全温度領域において c 軸に平行方向の伝導率が c 軸に垂直方向の伝導率よりも約 2 桁高い値を示し、アパタイト型酸化物イオン伝導体に特有である c 軸方向の高いイオン伝導性が観察された。



作製された $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶の伝導特性

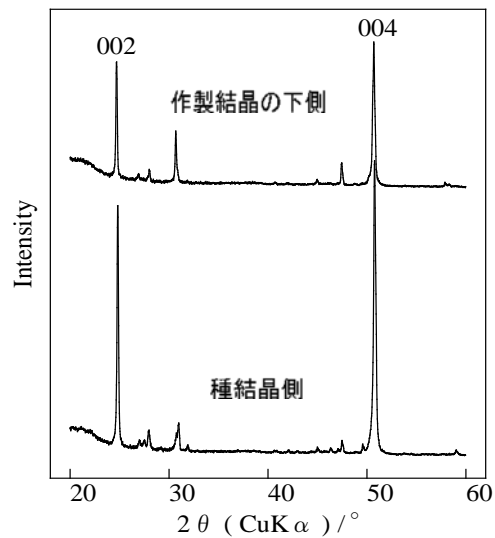
このアパタイト型酸化物イオン伝導体に特有である c 軸方向の高いイオン伝導性は、研究代表者らがすでに報告している FZ 法によって育成した $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶で得られた結果と一致していた。

次に、Nd-Si-O 系では FZ 法によって育成ができなかったアパタイト組成から外れた $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 単結晶の作製を検討した。こちらも、「焼結法による単結晶化技術」によって得られた試料は、 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶と同様に単結晶 X 線構造解析により単結晶化していることを確認できた。



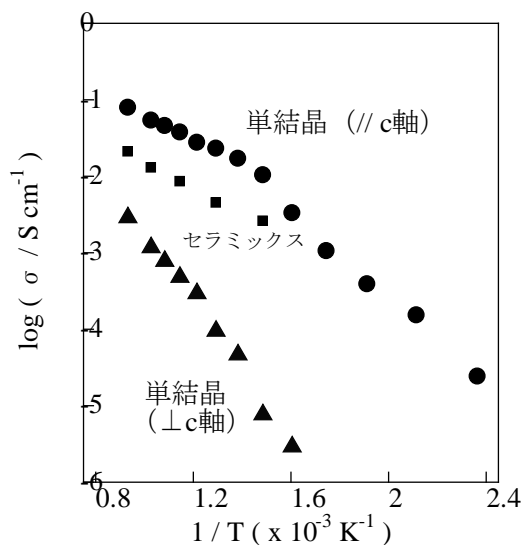
作製した $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 単結晶における任意角度での回折像

また、種結晶の c 軸面と接合し、単結晶化した試料の種結晶側に近い部分と、作製した単結晶の下側（末端）部分の X 線回折パターンを次に示すが、 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶と同様に c 軸配向していることを示す (002) 面と (004) 面のピークのみが強く観測されている。



作製した $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 単結晶の X 線回折パターン

La_{9.7}Si₆O_{26.55} セラミックスの酸化物イオン伝導性はアパタイト基本組成であるLa_{9.33}(SiO₄)₆O₂セラミックスに較べて約2桁高いことはすでにわかっているが、本研究で作製したLa_{9.7}Si₆O_{26.55}単結晶の酸化物イオン伝導性も、同じく本研究で作製したLa_{9.33}(SiO₄)₆O₂単結晶に較べて約1桁大きかった。La_{9.7}Si₆O_{26.55}単結晶のc軸に平行方向の伝導率(//c軸)は500℃で2.3×10⁻² S・cm⁻¹であり、現在報告されている酸化物イオン伝導体の中で500℃において最も高い酸化物イオン伝導性を示した。



作製されたLa_{9.7}Si₆O_{26.55}単結晶の伝導特性

現在、「焼結法による単結晶化技術」により直径20mmサイズ品に単結晶作製を続けている。大型サイズの種結晶を使うことにより、サイズの大型化は可能と考えている。また、小さいサイズの種結晶から直径20mmサイズ以上の単結晶作製も合わせて検討中である。現時点で得られている酸化物イオン伝導性のレベルから、500℃で数百mW・cm⁻²以上のSOFC発電出力は実現可能と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

Y. Higuchi, M. Sugawara, K. Onishi, M. Sakamoto and S. Nakayama "Oxide ionic conductivities of apatite-type lanthanum silicates and germinates and their possibilities as an electrolyte of lower temperature operating SOFC" *Ceramics International* **36** (2010) 955-959.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 享 (NAKAYAMA SUSUMU)
新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・教授
研究者番号：50300637

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

坂本 政臣 (SAKAMOTO MASATOMI)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20036445