

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630281

研究課題名(和文) 気相固相反応による一軸配向多結晶体の作製と配向機構の解明

研究課題名(英文) Syntheses and characterization of highly grain-aligned polycrystalline materials by reactive diffusion between solids and gases

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：結晶粒子がランダムに配列したセラミックス焼結体と気相の間で起こる反応拡散によって、結晶粒子が一軸方向に配向したセラミックス多結晶体の作製に成功した。作製したセラミックスは、アパタイト型ゲルマン酸ランタン($\text{La}_{9.33+2x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+3x}$)から成り、そのc軸がセラミックス表面に対して垂直に高配向している。この作製手法は、極めて簡便に多結晶体の配向化が可能であることから、多様なセラミックスへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have prepared the highly c-axis-oriented polycrystalline material of apatite-type $\text{La}_{9.33+2x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+3x}$ by isothermal heating of the randomly grain-oriented ceramics material and gases at high temperatures. In our previous studies, we reported the formation of highly grain-aligned polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite ($\text{La}_{9.33+2x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x}$) by the solid-state reactive diffusion. The present study reports, for the first time, the successful preparation of the grain-aligned polycrystalline material, using the same technique, between solid and gases. The authors think that one of the most significant implications of this research is that we successfully extended the reactive diffusion system from solid-solid to those including solid-gases in the preparation of grain-aligned ceramics. The present solid-gas interaction technique could be widely applicable to the other grain-aligned materials.

研究分野：無機結晶化学

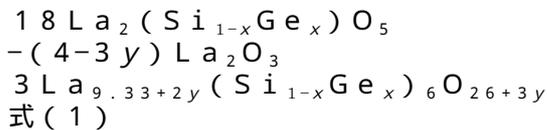
キーワード：結晶配向セラミックス 酸化物イオン伝導 反応拡散 固体酸化物型燃料電池

1. 研究開始当初の背景

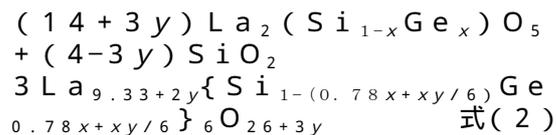
結晶性セラミックスの機能を最大限に発揮させるためには、焼結体を構成する個々の結晶粒子の結晶学的な方位を揃えた「結晶配向セラミックス」の作製が有効である。そのため、種々の機能性材料に対して多様な結晶配向化の手法・技術が提案されている。

申請者は一軸配向多結晶体の斬新な作製方法として固相-固相反応拡散法を提唱した。 $\text{La}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_5$ と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ から成る拡散対を大気中1600で加熱すると、拡散対の接合界面で化学式が $\text{La}_{9.33}(\text{Si}, \text{Ge})_6\text{O}_{26}$ で表されるシリコゲルマン酸ランタン(LSGOと略す)の生成反応が起こる。このLSGO結晶は接合界面に対しc軸が垂直に揃った柱状に成長し、その結果としてc軸配向LSGO多結晶体が得られる。拡散対を加熱するだけの簡便な方法ではあるが、配向多結晶体を取り出すために機械的な研磨が必要であり、複雑形状の配向多結晶体を低コストで大量に作製することは極めて困難であるという問題があった。

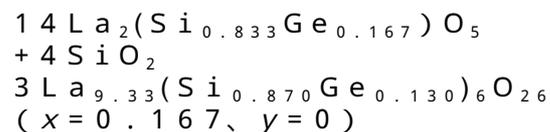
c軸配向LSGO多結晶体の生成反応式は、拡散対の $\text{La}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_5$ 側で次のとおり表される。



および



$\text{La}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_5$ の La_2O_3 成分が $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側へ流出して、LSGOが生成する反応は式(1)で表される。また、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の SiO_2 成分が $\text{La}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_5$ 側へ流入して、LSGOが生成する反応は式(2)に示すとおりである。生成したLSGOの化学組成を、単結晶X線回折法で決定したところ、 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{0.870}\text{Ge}_{0.130})_6\text{O}_{26}$ であった。したがって、現実には式(1)の反応は起こらず、式(2)の反応のみ進行することが分かった。すなわち、生成反応式は次のとおりである。



2. 研究の目的

過去の研究では、サンドイッチ型の $\text{La}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_5$ 拡散対を1600で100時

間加熱することで、c軸高配向したLSGO多結晶体の作製に成功した。加熱した拡散対は、機械研磨することで、拡散対の最も内側に位置する結晶配向電解質を取り出し、この多結晶体に対して偏光顕微鏡とX線回折法、複素インピーダンス法を用いて評価した。

本研究ではランダム配向多結晶体と気相の間で起こる反応拡散によって、任意形状の一軸配向多結晶体を簡便に作製する方法論の確立を目指す。この方法を用いると機械研磨が不要になり、作製工程を大幅に簡略化できる。

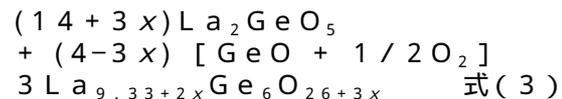
3. 研究の方法

ランダムに結晶粒子が配列した La_2GeO_5 多結晶体に、1600で100時間[$\text{GeO} + 1/2\text{O}_2$]ガスを反応させる方法(気相-固相反応拡散法)で、一軸配向多結晶体を作製した。得られた多結晶体は研磨片と薄片に加工し、偏光顕微鏡で微細組織を観察し、X線粉末回折装置で多結晶体の配向度を評価した。酸化物イオン伝導度は複素インピーダンス法で決定した。結晶構造の精密化には単結晶X線回折法を用い、ラマン分光法で得られた知見と合わせて、結晶構造を解明した。

4. 研究成果

(1) アパタイト型ゲルマン酸ランタンの気相-固相反応拡散による生成機構

固相の La_2GeO_5 と気相の[$\text{GeO} + 1/2\text{O}_2$]が反応して、アパタイト型ゲルマン酸ランタンが生成する反応は次の式(3)で表される。



式(3)に示すとおり、 La_2GeO_5 に GeO_2 成分が一方向的に流入することでアパタイトが生成する。

後述する結晶構造解析の結果から、得られたアパタイト型ゲルマン酸ランタンの化学式は $\text{La}_{9.68}\text{Ge}_6\text{O}_{26.52}$ ($x \approx 0.17$)であり、結晶格子中に過剰な酸化物イオンが存在することが分かった。

(2) 過剰な酸化物イオンを格子間を含む結晶配向アパタイト型ゲルマン酸ランタン多結晶体の結晶構造解析

収集した単結晶X線回折データの強度分布から、可能な空間群は $P1$ もしくは $P-1$ であった。対称中心の存在を仮定して初期構造の導出を行なったところ、全ての陽イオン(La^{3+} と Ge^{4+})席を分割する必要があり、合理的な結晶構造モデルは得られなかった。そこで中心対称性の無い結晶構造を仮定して解析を進めた。

空間群 $P1$ の初期構造モデルは、チャージ

フィリップping法で導出した。結晶構造内に42個の独立な席が存在し、そのうち10個はLa席、6個はGe席、26個はO席である。4つのLa席に非調和熱振動解析を行なうなどして、さらに精密化を進めたところ、座標(0.472, 0.569, 0.524)付近に過剰な格子間酸化物イオンの存在が示された。その占有率は0.513(7)であることから、化学組成を決定することができた。精密化された構造モデル(図1)の妥当性は、結合原子価の総和法を用いて確認した。結晶学的データは表1に纏めてある。

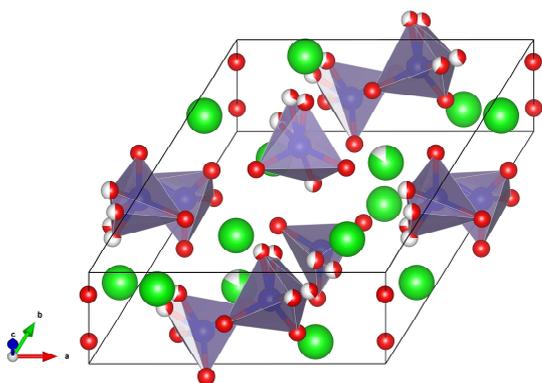


図1 アパタイト型ゲルマン酸ランタンの結晶構造。緑色と青色、赤色の球は、それぞれランタン原子とゲルマニウム原子、酸素原子を示す。ソフトウエアVESTAを用いて描画。

表1 結晶学的データ

| | |
|-----------------------|---|
| 化学式 | $\text{La}_{9.68}\text{Ge}_6\text{O}_{26.52}$ |
| 空間群 | $P1$ |
| a/nm | 0.98949(7) |
| b/nm | 0.99056(7) |
| c/nm | 0.72865(5) |
| $\beta / ^\circ$ | 89.46(1) |
| $\gamma / ^\circ$ | 89.944(1) |
| $\delta / ^\circ$ | 60.09(1) |
| V/nm^3 | 0.61903(10) |
| Z | 1 |
| D_x/Mgm^{-3} | 5.912 |

(3) アパタイト型ゲルマン酸ランタンのラマン分光法による構造評価

600 cm^{-1} から900 cm^{-1} の範囲でラマンスペクトルを収集したところ、6本のバンドが確認された(図2)。このうち649 cm^{-1} 付近のラマンバンドは、格子間に存在する酸化物イオンと Ge^{4+} イオンの振動に帰属できる。すなわち、結晶構造中に $[\text{GeO}_5]^{6-}$ 多面体が存在することを示しており、X線回折法で導出した構造モデルの妥当性を強く支持する結果となった。これ以外の(690 cm^{-1} から797 cm^{-1} までの)ラマンバンドは、結晶構造中に少なくとも5種類の $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 多面体が存在することを示して

おり、構造解析の結果と一致する。

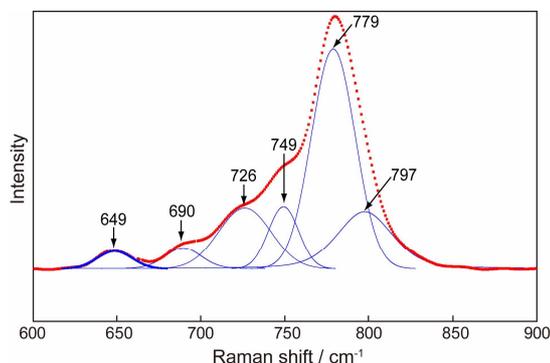


図2 アパタイト型ゲルマン酸ランタンのラマンスペクトル(赤い点で示す)。振動数が649 cm^{-1} から797 cm^{-1} のラマンバンド(青い実線で示す)から構成されている。

(4) 過剰な酸化物イオンを格子間に含むアパタイト型ゲルマン酸ランタンの酸化物イオン伝導

$\text{La}_2(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_5$ と $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$ ガスが1600で100時間反応することで、 c 軸高配向したLSGO多結晶を作製した。得られた多結晶の両面に白金ペーストを塗布した後に焼き付けて、配向方向に平行な酸化物イオン伝導度を複素インピーダンス法で測定した。その結果、573 Kで $6.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ から温度の上昇とともに単調に増加し、973 Kで $1.04 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ に達した。この値はアパタイト型 $\text{La}_{9.33}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ 単結晶の c 軸に平行な方向および c 軸に垂直な方向の伝導度にほぼ一致している。さらに活性化エネルギーの値(=1.2 eV)もほぼ一致することから、格子間に存在する過剰酸化物イオンは、酸化物イオン伝導性とその異方性に無関係であることが明らかとなった。これは、アパタイト型化合物の酸化物イオン伝導機構を解明するうえで貴重な知見である。

(5) 成果の位置づけと今後の展望

セラミックスの機能を飛躍的に向上させる手法の一つに、構成粒子を一軸方向に揃える配向化がある。この結晶配向セラミックスの作製方法には、古くから多様な手法が考案され、実際に現在でも利用されている。しかし、いずれの方法も作製プロセスが複雑になったり、高価な大型装置を必要とするものである。今回、我々が新たに提唱した気相-固相反応拡散を利用したセラミックスの結晶配向化手法は、ランダム配向の多結晶とガスとの反応によって高い配向度の多結晶体を容易に作製できる。この新規製造方法は、セラミックスのプロセッシング科学にブレイクスルーをもたらすだけでなく、大量生産にも適していることから、今後、社会への多大な貢献が期待できる。

<引用文献>

福田功一郎、*c*軸配向アパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の作製と酸化物イオン伝導、日本結晶学会誌、Vol.56、2014、pp.43-48.

K. Fukuda, T. Asaka, N. Ishizawa, H. Mino, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P. Thomas, "Combined effect of germanium doping and grain alignment on oxide-ion conductivity of apatite-type lanthanum silicate polycrystal," Chem. Mater., Vol.24, 2012, pp.2611-2618.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1件)

福田功一郎、*c*軸配向アパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の作製と酸化物イオン伝導、日本結晶学会誌、査読有、Vol.56、2014、pp.43-48、DOI: 10.5940/jcrsj.56.43

[学会発表](計 20件)

福田 功一郎、回折法と顕微鏡法を用いた新規無機化合物の探索と機能発現(招待講演) 日本セラミックス協会 2015年 年会、2015年3月18日~20日、岡山大学(岡山県・岡山市)

原 晋次、浅香 透、石澤 伸夫、福田 功一郎、ケイ酸ランタンオキシアパタイトの高温単結晶X線回折法と結合原子価の総和(BVS)法による酸化物イオン伝導経路に関する研究、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2014年12月6日、名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)

福田 功一郎、反応拡散による結晶配向セラミックスの新規作製方法 - *c*軸配向アパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の作製 - (招待講演) 日本セラミックス協会2014年秋季シンポジウム、2014年9月9日~11日、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

K. Fukuda, "Reactive diffusion as a new facile texturing method for syntheses of highly grain-oriented oxide-ion conductors," JSPS-CNRS Joint Seminar "Material Design and Development of Highly Ionic-Conductive Ceramics Devices", 2014年6月4日~6日、Limoges(France)
S. Hara, T. Asaka, K. Fukuda, A. Pons, P.-M. Geffroy, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, M. Colas, and P. Thomas, "Preparation of highly *c*-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystals by combined use of reactive diffusion and

tape casting," 3rd International Symposium on Ceramics Nanotune Technology, 2014年3月2日~4日、名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)

P. Thomas, O. Masson, E. Béchade, A. Berghout, M. Colas, J. R. Duclere, I. Julien, J. Jouin, D. Hamani, G. Delaizir, A. Gulenko, A. Bertrand, A. Pons, J. Carreaud, O. Noguera, P.-M. Geffroy, K. Fukuda, T. Asaka, T. Hayakawa, and M. Nogami, "Crystal chemistry of complex materials: apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications and tellurium oxide based glasses for non-linear optics," 3rd International Symposium on Ceramics Nanotune Technology, 2014年3月2日~4日、名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)

大藪 雅之、原 晋次、浅香 透、福田 功一郎、化学組成と結晶構造の異なるアパタイト型ケイ酸ランタンからなる*c*軸配向多結晶体の作り分け、第52回セラミックス基礎科学討論会、2014年1月9日~10日、ウインクあいち(愛知県・名古屋市)

原 晋次、大藪 雅之、浅香 透、福田 功一郎、Crystal structure and oxide-ion conductivity along *c*-axis of oxygen hyperstoichiometric lanthanum silicate apatite、第52回セラミックス基礎科学討論会、2014年1月9日~10日、ウインクあいち(愛知県・名古屋市)
養 弘樹、浅香 透、石澤 伸夫、福田 功一郎、アパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の*c*軸配向化とGeドーピングによる酸化物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、2013年12月7日、名城大学(愛知県・名古屋市)

O. Masson, A. Berghout, P. Thomas, G. Leveque, I. Julien, R. Mayet, J. Jouin, E. Béchade, K. Fukuda, T. Asaka, and R. Hamaguchi, "Synthesis, structure and ionic conduction mechanisms of apatite-type lanthanum silicate materials for SOFC applications," 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials, 2013年10月27日~30日、Rennes(France)

福田 功一郎、原 晋次、大藪 雅之、浅香 透、Si欠損型ケイ酸ランタンアパタイトの結晶構造解析と酸化物イオン伝導、日本セラミックス協会2013年秋季シンポジウム、2013年9月4日~6日、信州大学(長野県・長野市)

K. Fukuda, "Crystal structures and oxide-ion conductivity along *c*-axis of apatite-type lanthanum silicates," 13th International Conference of the

European Ceramic Society, 2013年6月23日~27日, Limoges(France)
S. Hara, K. Fukuda, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P. Thomas, "Crystal structure and oxide-ion conductivity of apatite-type lanthanum silicate with excess oxide ions," 13th International Conference of the European Ceramic Society, 2013年6月23日~27日, Limoges(France)
M. Okabe, T. Asaka, K. Fukuda, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P. Thomas, "Characterization of highly *c*-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystals formed by reactive diffusion between La_2SiO_5 and $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$," 13th International Conference of the European Ceramic Society, 2013年6月23日~27日, Limoges(France)
O. Masson, J. Jouin, A. Berghout, P. Thomas, G. Levêque, I. Julien, R. Mayet, E. Béchade, K. Fukuda, T. Asaka, and R. Hamaguchi, "Local structure in $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+y}$ studied by X-ray PDF analysis and DFT calculations," 13th International Conference of the European Ceramic Society, 2013年6月23日~27日, Limoges(France)
G. Levêque, E. Béchade, I. Julien, J. Jouin, O. Masson, P. Thomas, T. Asaka, and K. Fukuda, "New synthesis method and oxide ion conductivity of pure apatite-type $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ phases," 13th International Conference of the European Ceramic Society, " 2013年6月23日~27日, Limoges(France)
A. Berghout, O. Masson, P. Thomas, J. Jouin, E. Béchade, G. Levêque, I. Julien, R. Mayet, R. Hamaguchi, T. Asaka, and K. Fukuda, "Local structure in $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+y}$ studied by X-ray PDF analysis and DFT calculations, The 19th International Conference on Solid State Ionics," 2013年6月2日~7日, 京都国際会議場 (京都府・京都市)
M. Oyabu, K. Fukuda, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P. Thomas, "Syntheses and characterization of highly *c*-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystals," The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013年6月2日~7日, 京都国際会議場(京都府・京都市)
K. Fukuda, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P.

Thomas, "Oxide-ion conductivity of highly *c*-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystals," The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013年6月2日~7日, 京都国際会議場(京都府・京都市)
岡部 桃子、浅香 透、福田 功一郎、反応拡散法を用いて作製した*c*軸配向酸化物イオン伝導体の組織構造、日本顕微鏡学会学術講演会、2013年5月20日~22日、ホテル阪急エキスポパーク(大阪府・吹田市)

〔その他〕

ホームページ等

<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・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・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・理学研究科・技術職員
研究者番号：30376553