

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H02396

研究課題名(和文) 異相界面での反応拡散とイオン交換による高イオン伝導性結晶配向セラミックスの開発

研究課題名(英文) Development of crystal-oriented ceramics with high ionic conductivity by reactive diffusion and ion exchange at the heterophase interface

研究代表者

福田 功一郎 (Koichiro, Fukuda)

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) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：セラミックス(無機物を焼き固めた多結晶体)は良好な物理的性質に加え、高温下でイオン伝導性が発現するなどの電気的性質を示す。通常のセラミックスは結晶粒子がランダムな方位で集合しており、個々の結晶粒子の物理的・電気的性質は全体的に平均化される。各粒子が一方方向にそろった配向多結晶体を作製できれば、各粒子の特性を最大限に引き出して性能の飛躍的な向上が期待できる。研究代表者らは、異なる二種類の化合物から拡散対を空気中で加熱する方法(反応拡散法)で、高いイオン伝導性を有する結晶配向セラミックスを作製した。さらに、陽イオン交換法と組み合わせることで、新規リチウムイオン伝導性一軸配向多結晶体の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、特殊な装置や複雑なプロセスが不要であり、拡散対を加熱するだけの極めて簡便な「反応拡散法」を気相・固相系や液相・固相系へ拡張して汎用性を高め、さらに周知技術の「イオン交換法」と組み合わせることで、従来の結晶配向セラミックスの作製方法では実現不可能であったこのイオン伝導性の高配向セラミックスの作製に成功した。この研究成果は新しい固体酸化物形燃料電池や全固体二次電池の電解質の開発に繋がるものであり、緊々の課題であるエネルギー・環境問題の解決への貢献が期待される。

研究成果の概要(英文)：Ceramics (polycrystalline materials made from inorganic materials) exhibit electrical properties such as ionic conductivity at high temperatures, in addition to superior physical properties. In ordinary ceramics, the crystalline particles are assembled in random orientations, and the physical and electrical properties of the individual crystalline particles are averaged throughout. When we fabricate polycrystals in which each particle is aligned in one direction, we can expect a remarkable improvement in performance by maximizing the properties of each particle. The researchers prepared crystal-oriented ceramics with high ionic conductivity from two different compounds by heating diffusion couples in air (reactive diffusion method). In addition, a novel crystal-oriented polycrystalline material with lithium-ion conductivity was successfully prepared by combining it with a cation exchange method.

研究分野：無機結晶化学

キーワード：イオン伝導体 セラミックス 構造・機能材料 環境材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 高配向多結晶体の簡便な作製方法の発見

化学式が  $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  で表されるケイ酸ランタンオキシアパタイト (LSO, 六方晶系) は、Si との共有結合に寄与しない酸化物イオンが  $c$  軸に沿ったトンネル内を容易に移動することで、低酸素分圧下や中低温度領域 (600°C以下) において比較的高い酸化物イオン伝導性が発現する。さらに化学的に安定で電子伝導性が殆どないことから、ガスセンサーや固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電解質への応用が期待されている。しかしイオン伝導経路が  $c$  軸方向の一次元に限定されているため、結晶方位がランダムな多結晶体では、その潜在的な能力を十分に発揮することはできなかった。多結晶体としてのセラミックス焼結体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。製造過程でテンプレート粒子を用いる方法や、スラリーを磁場中に静置する方法などがあり、複雑なプロセスや特殊な装置を必要とする場合が多い。研究代表者は LSO の  $c$  軸が一方方向に高配向した多結晶焼結体の作製に成功した (文献①)。 $\text{La}_2\text{SiO}_5$  と  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  から成るサンドイッチ型の  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  拡散対を大気中 1600°C で加熱すると、拡散対の接合界面近傍で主に  $\text{SiO}_2$  成分が拡散して LSO の生成反応が起こる。この LSO 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、その結果高配向度の LSO 多結晶焼結体が得られる。拡散対を加熱するだけの極めて簡便かつ斬新な方法 (反応拡散法) であり、配向度をロットゲーリング法で算出したところ 0.90 に達していた。600°C での酸化物イオン伝導度の最高値は  $4.2 \times 10^{-2}$  S/cm に達し (文献②)、この値は YSZ の約 40 倍、LSGM の約 5 倍に相当する。

#### (2) 反応拡散法で一軸配向 $\text{Na}^+$ イオン伝導体の作製に成功

研究代表者は  $\text{Na}^+$  イオン伝導体として有望なチタノガリウム酸ナトリウム ( $\text{Na}_{0.85}\text{Ti}_{0.51}\text{Ga}_{4.37}\text{O}_8$ , NTGO) の高配向多結晶体を、 $\text{Ga}_2\text{TiO}_5/\text{NaGaO}_2$  拡散対を空気中で加熱する方法で作製した (文献③)。NTGO は一次元トンネル構造中を  $\text{Na}^+$  イオンが高速で伝導する。その伝導方向に配向した NTGO 電解質は単結晶的な特性を示し、600°C でのイオン伝導度は  $3.2 \times 10^{-3}$  S/cm に達し、過去に報告された NTGO のランダム配向多結晶体の最高値よりも二桁以上高い値が得られた。

### 2. 研究の目的

セラミックスは結晶粒子の高配向化によってその機能が著しく向上する場合がある。研究代表者は拡散対を空気中で加熱するだけの簡便な方法 (固相-固相反応拡散法) で、酸化物イオン伝導体やナトリウムイオン伝導体の伝導経路が、接合界面に垂直に揃った結晶配向セラミックスを作製し、イオン伝導度の飛躍的な向上に成功している。この研究過程で、例えば  $\text{Li}^+$  イオン伝導体のように目的物の融点が比較的低い場合には、拡散対の組み合わせが制限され、固相-固相反応拡散法では原理的に作製が不可能な化合物群が存在することが判明した。本研究では、反応拡散法を (1) 気相-固相系や、(2) 液相-固相系へ拡張して従来の固相反応法では作製不可能な一次元トンネル構造を有するイオン伝導性の高配向多結晶体を作製する。(3) 反応拡散法で作製した配向多結晶体に対し、この化合物の陽イオンを  $\text{Li}^+$  イオンに交換することで、 $\text{Li}^+$  イオンが高速伝導する高配向多結晶体の作製を目的とする。また、テンプレート粒成長法を用いた配向多結晶体の作製は、低コストで大量生産に向いていることから、(4) テンプレート粒子としての LSO 板状結晶の育成を目的とする。これまでの研究では、LSO は常に柱状または厚板状の単結晶として得られており、薄い板状単結晶の合成に成功した報告は皆無である。

### 3. 研究の方法

先の研究目的の (1)~(4) に対応して、次の研究項目 (1)~(4) を実施して目的の達成を図る。

項目 (1) :  $\text{GeO}_2$  を空気中で加熱することにより  $[\text{GeO}+1/2\text{O}_2]$  ガスを発生させ、これと  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  固相との気相-固相反応拡散により、ゲルマン酸ランタンオキシアパタイト (LGO) の一軸配向多結晶体を作製する。この電解質のイオン伝導度を測定し、伝導機構を議論するために結晶構造解析を行う。

項目 (2) :  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  固相/ $[25\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O} + 75\text{mol}\% \text{TiO}_2]$  液相から成る拡散対を空気中で加熱することで、チタノアルミン酸ナトリウム (NTAO) の一軸配向多結晶体を作製する。この電解質のイオン伝導度を測定し、さらに結晶構造解析を行う。

項目 (3) : 先ず一軸配向 NTGO 多結晶体を固相-固相反応拡散法で作製し、 $\text{Na}^+$  を  $\text{Li}^+$  にイオン交換することで  $\text{Li}^+$  イオン伝導性のチタノガリウム酸リチウム (LTGO) 配向多結晶体を得る。イオン伝導度の測定、及び結晶構造を解析する。

項目 (4) : KF フラックスを用いて、 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  組成の結晶粉末原料から  $\text{K}_2\text{O}$  と F が固溶する LSO の薄板状単結晶を育成する。

### 4. 研究成果

#### (1) 気相-固相反応拡散法による配向多結晶体の作製とイオン伝導

ランダム配向多結晶体と気相との間で起こる固相-気相反応拡散に着目し、ゲルマン酸ランタンオキシアパタイト (LGO) 多結晶体の一軸配向化を行った (文献④)。 $\text{La}_2\text{GeO}_5$  の粉末試料を試薬 ( $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{GeO}_2$ ) から合成し、放電プラズマ焼結法でそれぞれ円柱状のランダム配向多結晶体を得た。これらを適切な大きさに切断し、表面を鏡面研磨して円板状に加工した。円盤状  $\text{La}_2\text{GeO}_5$

焼結体は、白金坩堝の開口部と底面の中間付近に白金線で吊るし、坩堝の底に  $\text{GeO}_2$  粉末を敷き詰め、大気中 1723 K で 10 h 加熱した。ランダム配向多結晶体とガスの間で起こる気相-固相反応拡散 (図 1) を利用して、一軸配向多結晶体の合成に成功した。反応式は  $(14+3x)\text{La}_2\text{GeO}_5(\text{s}) + (4-3x)[\text{GeO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})] \rightarrow 3\text{La}_{9.33+2x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+3x}$  ( $x$  は過剰な  $\text{La}_2\text{O}_3$  成分量を示す) で表せた。結晶構造を空間群  $P1$  で精密化した結果、Ge 原子に配位する O 原子の一部に位置不規則性がみられた。更に格子間に存在する酸化物イオンの占有率から、 $x$  の値 ( $x = 0.17$ ) と組成式 ( $\text{La}_{9.68}\text{Ge}_6\text{O}_{26.52}$ ) を決定した。この化合物における格子間酸化物イオンの存在は、 $649\text{ cm}^{-1}$  付近のラマンバンドからも確認できた。固相-気相反応拡散によって LGO 多結晶体の一軸配向化に成功したことで、固相間の反応拡散に比べて作製試料の形状に対する自由度が増し、反応拡散の適用範囲が拡張された。

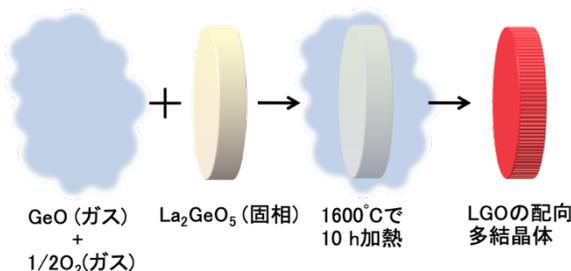


図1 固相 ( $\text{GeO}_2$ ) と気相 [ $\text{GeO}+1/2\text{O}_2$ ] から成る固相-気相拡散対からのゲルマン酸ランタンオキシアパタイト(LGO)の一軸配向多結晶体の作製

### (2) 液相-固相反応拡散法による配向多結晶体の作製とイオン伝導

固相 ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) と液相 [25mol%  $\text{Na}_2\text{O} + 75\text{mol}\%$   $\text{TiO}_2$ ] から成る拡散対を加熱して、NTAO の  $c$  軸配向多結晶体を作製した (図 2)。NTAO ( $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ) 結晶 (空間群  $P6mm$ ) の原子配列は、三種類の  $[(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_6]$  八面体と一種類の  $[\text{AlO}_4]$  四面体から構成されるトンネル状の骨格構造によって特徴付けられる。 $\text{Na}^+$  イオンはトンネル内の六配位席を占有し、Na 席に空孔が存在する場合には、トンネルに沿った  $c$  軸方向に  $\text{Na}^+$  イオンの高速伝導が期待されている。本研究では、新しい粒子配向手法としての液相-固相反応拡散を用いて  $c$  軸配向 NTAO 多結晶体を作製し、結晶構造解析の結果を基に  $\text{Na}^+$  イオン伝導の異方性を議論した。

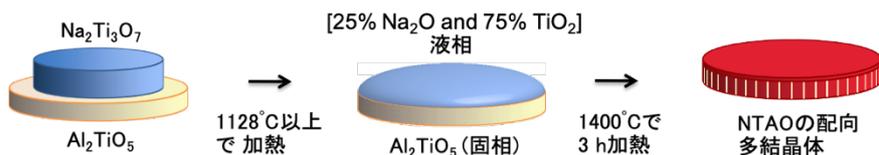


図2 固相 ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) と液相 [25mol%  $\text{Na}_2\text{O} + 75\text{mol}\%$   $\text{TiO}_2$ ] から成る固相-液相拡散対からの  $c$  軸配向チタノアルミン酸ナトリウム (NTAO) 多結晶体の作製

作製した試料を偏光顕微鏡で観察すると、柱状 NTAO 結晶の集合組織が確認された。クロスニコル下で試料を回転すると、各柱状結晶がほぼ一斉に消光の様子が観察できた。NTAO 多結晶体からの X 線回折パターンは、 $00l$  反射 ( $l = 1$  と  $2$ ) の回折強度が顕著で、 $f_{00l}$  の値は 0.75 であった。結晶構造を精密化した結果、化学式は  $\text{Na}_{0.78}\text{Ti}_{2.22}\text{Al}_{4.78}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.22$ ) となり、NTAO の Na 席に約 22 % の空孔が生じていた。この欠損割合は、先に報告された NTAO (化学式  $\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{2.20}\text{Al}_{4.80}\text{O}_{12}$ ) よりも約 2% 高いことから、 $c$  軸方向に比較的高い  $\text{Na}^+$  イオン伝導が期待できる。実際、923~1073 K の温度域でイオン伝導度を求めたところ、 $c$  軸配向した NTAO 多結晶体のイオン伝導度は  $1.29 \times 10^{-2} \sim 1.31 \times 10^{-2}$  S/cm の値となり、ランダム配向 NTAO 多結晶体の伝導度 ( $4.66 \times 10^{-3} \sim 5.15 \times 10^{-3}$  S/cm) と比較して、各温度で約 3 倍~2.5 倍の値であった。以上の結果から、液相-固相反応拡散により  $c$  軸方向に高配向した NTAO 多結晶体の作製とイオン伝導度の向上に成功した (文献⑤)。

### (3) 陽イオン交換法と液相-固相反応拡散法を組み合わせた配向多結晶体の作製とイオン伝導

$\text{Ga}_2\text{TiO}_5/\text{NaGaO}_2/\text{Ga}_2\text{TiO}_5$  から成るサンドイッチ型拡散対を  $1050^\circ\text{C}$  で加熱することで、 $b$  軸配向 NTGO 多結晶体 (空間群  $C2/m$ ) を作製した (文献③)。化学組成は  $\text{Na}_{0.85}\text{Ga}_{4.37}\text{Ti}_{0.51}\text{O}_8$  であった。この多結晶体を、 $500^\circ\text{C}$  に加熱した  $\text{LiNO}_3$  融液中に 125 時間浸漬することで、NTGO 結晶中の全ての  $\text{Na}^+$  イオンを  $\text{Li}^+$  に交換することに成功し、新規化合物であるチタノガリウム酸リチウム (LTGO、一般式は  $\text{Li}_{x+3y}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_{4+x-y}\text{O}_8$ ) から構成される  $b$  軸配向 LTGO 多結晶体を作製した (文献⑥)。LTGO 中に含まれる Li の検出にはグロー放電発光分析法を用いた。結晶構造を単結晶 X 線回折法で決定したところ、その原子配列は NTGO と等価であるが、Na と Li の配位環境に大きな相違が認められた (図 3)。すなわち、 $[\text{MO}_7]$  多面体 ( $M = \text{Na}, \text{Li}$ ) の外形は  $M = \text{Na}$  と  $M = \text{Li}$  ではほぼ等しいが、その多面体の重心位置と M イオン位置の距離 (=  $\Delta$ ) には顕著な相異が認められた。 $M = \text{Na}^+$  では  $\Delta = 0.008\text{ nm}$  となり、 $\text{Na}^+$  イオン席は多面体の重心に極めて近いが、 $M = \text{Li}^+$  では  $\Delta = 0.026\text{ nm}$  であり、 $\text{Li}^+$  イオンは多面体の重心から離れた位置を占有する。LTGO と

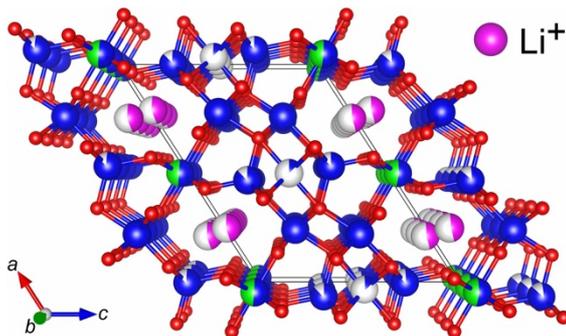


図3 チタノガリウム酸リチウム (LTGO) の結晶構造

NTGO の結晶構造を構成する  $[MO_7]$  以外の 4 種類の多面体 ( $[(Ti/Ga)_O_6]$  と  $[Ga_1O_6]$ 、 $[Ga_2AO_4]$ 、 $[Ga_2BO_6]$ ) では、原子間距離等の配位環境は互いにほぼ等しいことから、 $Na^+/Li^+$  イオン交換反応の前後において、結晶構造のフレームワークは維持されながらトンネル内の陽イオンが容易に置換されることが示された。

#### (4) フラックス法による LSO 板状結晶の育成と結晶構造解析

過去にフラックス法で育成された LSO 単結晶は、全て (100) 面が発達した柱状又は厚い板状であり、(001) 面が発達した薄い板状の LSO 単結晶の育成に成功した報告は皆無であった。そのため、テンプレート粒成長法を用いて LSO の配向多結晶を作製することは不可能であると考えられていた。今回、アルカリハライド系のフラックスとしてフッ化カリウム (KF) を用いて、LSO の板状結晶の育成に世界で初めて成功した (文献⑦)。

出発原料として  $La_2O_3$  と  $SiO_2$  試薬を [9.33 : 12.00] のモル比で秤量し、原料混合粉末を準備した。この原料混合粉末を 10cc の白金坩堝に入れ、電気炉中で室温から 1600°C まで 2h かけて昇温し、引き続き 1600°C で 10h 保持し、さらに電気炉の電源を OFF にして室温に冷却した。得られた試料を粉砕し、 $La_{9.33}Si_6O_{26}$  組成の粉末状試料を得た。これと KF 試薬を、[1.00 : 284.71] のモル比で秤量し、混合粉末とした。これを 10cc の白金坩堝に入れ、電気炉中で室温から 870°C まで 1.5h かけて昇温し、引き続き 0.5h 保持し、さらに 770°C まで 200h かけて徐冷して室温に冷却した。試料を坩堝ごと取り出し、KF 成分に富む固化物をイオン交換水で溶解してから除去することで薄板状の LSO 単結晶を得た (図 4)。X 線粉末回折パターンで観測される反射のうち、回折面指数が 002 および 004 の反射が顕著に観測されることから、LSO 単結晶粒子は、(001) 面の発達した板状であることが確かめられた。

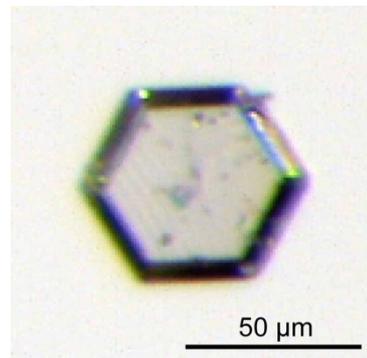


図4 KF フラックスを用いて育成した薄板状のケイ酸ランタンオキシアパタイト (LSO) 単結晶の光学顕微鏡写真

先の試料から 9 個の LSO 板状結晶をランダムに選択し、EPMA を用いて化学組成の定量分析を行なった。O 原子数 ( $N_O$ ) と F 原子数 ( $N_F$ ) の合計が 26 になるとした場合 ( $N_O + N_F = 26$ ) の、La 原子数 ( $N_{La}$ ) と K 原子数 ( $N_K$ )、Si 原子数 ( $N_{Si}$ )、 $N_O$ 、 $N_F$  を各板状結晶について求めたところ、 $N_{La}$  と  $N_{Si}$  の間に相関が認められ、さらに  $N_F$  と  $N_{Si}$  の間に相関が認められた。これらの相関関係は次の式、 $N_{La} = 17.52 - 1.426N_{Si}$  と  $N_F = -1.20 + 0.243N_{Si}$  で表された。この関係から、LSO 板状結晶の一般式を  $x$  を用いて表すと、 $(La_{8.964+1.426x}K_{0.850-0.035x})(Si_{6-x}\square_x)(O_{25.742+0.243x}F_{0.258-0.243x})$  となった。ここで  $\square$  は Si 席の空孔を表す。

フラックス法で育成した柱状単結晶を用いて、イオン伝導の結晶内部における異方性を調べた (文献⑧)。その結果、単結晶の  $c$  軸方向ではランダム配向多結晶と比較して、230 倍以上の伝導度が見込めることが示された。テンプレート粒成長法を適用することで、高品質な  $c$  軸配向多結晶を比較的単純な工程かつ低コストで製造できる方法論が構築できた。

#### 5. まとめ

結晶配向セラミックスの簡便で新しい作製方法としての反応拡散について、従来の固相-固相反応拡散法から、気相-固相系や液相-固相系への拡張に成功した。さらに、反応拡散法をイオン交換法と組み合わせることで、配向多結晶の陽イオンを  $Li^+$  イオンに交換し、 $Li^+$  イオンが高速伝導する高配向多結晶を作製した。これらの配向多結晶は、いずれも従来の方法では作製不可能であった。反応拡散を利用した配向多結晶の作製に関する一連の研究成果は、依頼総説 2 篇にまとめてある (文献⑨と⑩)。また、テンプレート粒成長法を用いた配向多結晶の作製の適用を目指して、テンプレート粒子としての LSO 板状結晶を育成した。研究代表者は、この結晶粒子を使用したテンプレート粒成長法による配向多結晶の作製に既に取り組んでいる。

#### <引用文献>

- ① K. Fukuda, T. Asaka, R. Hamaguchi, T. Suzuki, H. Oka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, and P. Thomas, "Oxide-Ion Conductivity of Highly  $c$ -Axis-Oriented Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal Formed by Reactive Diffusion between  $La_2SiO_5$  and  $La_2Si_2O_7$ ," *Chem. Mater.*, **23**, 5474-5483 (2011).
- ② K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, M. Oyabu, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P. Thomas, "Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity along  $c$ -Axis of Si-Deficient Apatite-Type Lanthanum Silicate," *Chem. Mater.*, **25**, 2154-2162 (2013).
- ③ R. Hasegawa, M. Okabe, T. Asaka, N. Ishizawa, and K. Fukuda, "Structure and Ionic Conductivity of Well-Aligned Polycrystalline Sodium Titanogallate Grown by Reactive Diffusion," *J. Solid State Chem.*, **229**, 252-259 (2015).
- ④ H. Banno, R. Kato, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, P. Thomas, and K. Fukuda, "Kinetics of Reactive Diffusion between Solid  $La_2GeO_5$  and Gases  $[GeO + 1/2O_2]$ ," *J. Ceram. Soc. Jpn*, **125**, 524-527 (2017).
- ⑤ K. Fukuda, S. Hasegawa, E. Hasegawa, D. Urushihara, and T. Asaka, "Grain-Oriented

Polycrystalline Sodium Titanaluminate Formed by Reactive Diffusion between Solid  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and Liquid [25 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  and 75 mol%  $\text{TiO}_2$ ],” *J. Ceram. Soc. Jpn*, **127**, 150–157 (2019).

- ⑥ K. Fukuda, E. Hasegawa, R. Hasegawa, H. Banno, and T. Asaka, “One-Dimensional Ion-Conductive Grain-Aligned Polycrystalline Lithium Titanogallate Fabricated by Combined Techniques of Reactive Diffusion and Ion Exchange,” *Solid State Ionics*, **304**, 13–19 (2017).
- ⑦ K. Fukuda, Y. Tsunoda, D. Urushihara, T. Asaka, and H. Yoshida, “Flux Growth of Doped Lanthanum Silicate Oxyapatite Crystals with Hexagonal Tabular Morphology,” *J. Ceram. Soc. Jpn*, **127**, 143–149 (2019).
- ⑧ K. Fukuda, T. Eguchi, F. Maekawa, D. Urushihara, T. Asaka, H. Yoshida, E. Béchade, O. Masson, and P. Thomas, “Morphology and Oxide-Ion Conductivity of Flux Grown Single Crystals of BaO-Doped Lanthanum Silicate Oxyapatite,” *Solid State Ionics*, **346**, 115219 (2020).
- ⑨ 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*, **64**(12), 65–69 (2016).
- ⑩ 福田功一郎, “反応拡散法を用いた陽イオン伝導性結晶配向セラミックスの作製,” *耐火物*, **70**(5), 198–202 (2018)

#### 略語の説明

LSO : ケイ酸ランタンオキシapatite

LGO : ゲルマン酸ランタンオキシapatite

NTGO : チタノガリウム酸ナトリウム

NTAO : チタノアルミン酸ナトリウム

LTGO : チタノガリウム酸リチウム

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 福田功一郎	4. 巻 70(5)
2. 論文標題 反応拡散法を用いた陽イオン伝導性結晶配向セラミックスの作製	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 耐火物	6. 最初と最後の頁 198-202
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 K. Fujii, M. Yashima, K. Hibino, M. Shiraiwa, K. Fukuda, S. Nakayama, N. Ishizawa, T. Hanashima, and T. Ohhara	4. 巻 6
2. 論文標題 High Oxide-Ion Conductivity by the Overbonded Channel Oxygens in Si-Deficient La <sub>9</sub> Sr <sub>5</sub> (Si <sub>5</sub> O <sub>20</sub> ) <sub>2</sub> Apatite without Interstitial Oxygens	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 10835-10846
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8TA02237B	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 K. Fukuda, Y. Tsunoda, D. Urushihara, T. Asaka, and H. Yoshida	4. 巻 127
2. 論文標題 Flux Growth of Doped Lanthanum Silicate Oxyapatite Crystals with Hexagonal Tabular Morphology	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 143-149
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.18174	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 -
1. 著者名 K. Fukuda, S. Hasegawa, E. Hasegawa, D. Urushihara, and T. Asaka	4. 巻 127
2. 論文標題 Grain-Oriented Polycrystalline Sodium Titanate Formed by Reactive Diffusion between Solid Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> and Liquid [25 mol% Na <sub>2</sub> O and 75 mol% TiO <sub>2</sub> ]	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 150-157
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.18188	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 -

1. 著者名 H. Banno, R. Kato, T. Asaka, A. Berghout, E. Bechade, O. Masson, J. Jouin, P. Thomas, and K. Fukuda	4. 巻 125
2. 論文標題 Kinetics of Reactive Diffusion between Solid La <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub> and Gases [GeO + 1/2O <sub>2</sub> ]	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 524-527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.17021	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 該当する

1. 著者名 K. Fukuda, E. Hasegawa, R. Hasegawa, H. Banno, and T. Asaka	4. 巻 304
2. 論文標題 One-Dimensional Ion-Conductive Grain-Aligned Polycrystalline Lithium Titanogallate Fabricated by Combined Techniques of Reactive Diffusion and Ion Exchange	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 13-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2017.03.009	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 K. Fukuda, T. Eguchi, F. Maekawa, D. Urushihara, T. Asaka, H. Yoshida, E. Bechade, O. Masson, and P. Thomas	4. 巻 346
2. 論文標題 Morphology and Oxide-Ion Conductivity of Flux Grown Single Crystals of BaO-Doped Lanthanum Silicate Oxyapatite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2019.115219	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 該当する

〔学会発表〕 計31件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 福田 功一郎
2. 発表標題 アバタイト研究に倣う高イオン伝導性結晶配向セラミックスの開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田 功一郎
2. 発表標題 顕微鏡法と回折法を用いた新規イオン伝導性セラミックスの探索と高機能化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 角田 有希、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 フラックス法による六角板状ケイ酸ランタンオキシアパタイト固溶体の結晶育成と構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤野 晃広、渡辺 凌司、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 ケイ酸ランタンオキシアパタイト多結晶体のBaO添加とc軸配向による酸化物イオン伝導度の向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平松 裕哉、道上 勇一、舟橋 司朗、広崎 尚登、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 Eu <sup>2+</sup> を賦活したCa <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 固溶体におけるインコメンシュレート相の結晶構造と発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Fukuda and T. Asaka
2. 発表標題 Morphology Control of Lanthanum Silicate Oxyapatite Crystals and its Future Prospects
3. 学会等名 2nd PICS meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Tsunoda, D. Urushihara, T. Asaka, K. Fukuda
2. 発表標題 Hexagonal Tabular Crystals of Doped Lanthanum Silicate Oxyapatite Grown by KF Flux Method
3. 学会等名 8th International Workshop on Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Fujino, R. Watanabe, D. Urushihara, T. Asaka, K. Fukuda
2. 発表標題 Oxide-Ion Conductivity Enhancement of Polycrystalline Lanthanum Silicate Oxyapatite Induced by BaO Doping and Grain Alignment
3. 学会等名 8th International Workshop on Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuya Hiramatsu, D. Urushihara, T. Asaka, K. Fukuda
2. 発表標題 Crystal Structure and Photoluminescence Properties of Eu <sup>2+</sup> -Doped Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Solid Solution with Incommensurate Superstructure
3. 学会等名 8th International Workshop on Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 角田 有希、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 フラックス法で育成した六角板状ケイ酸ランタンオキシアパタイト固溶体の化学組成と結晶構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川 慎、長谷川 栄生、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 液相-固相反応拡散で生成したチタノアルミン酸ナトリウムの一軸配向組織とNaイオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田 功一郎
2. 発表標題 高イオン伝導性結晶配向セラミックスの開発研究
3. 学会等名 2018年度日本セラミックス協会東海支部講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田 功一郎、漆原 大典、浅香 透
2. 発表標題 セラミックスの粒子配向手法としての反応拡散の新展開
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 角田 有希、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 ケイ酸ランタンオキシアパタイト固溶体における結晶形態の操作と結晶構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川 慎、長谷川 栄生、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 液相-固相反応拡散による一軸配向チタノアルミン酸ナトリウム多結晶体の作製とNaイオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂野 広樹、加藤 諒也、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 [GeO+1/2O <sub>2</sub> ]ガスとLa <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub> 焼結体の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生成と速度論
3. 学会等名 日本セラミックス協会2017年秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡辺 凌司、中森 宏司、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 気相-固相反応拡散で生成したケイ酸ランタンオキシアパタイトc軸配向組織のEBSD解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2017年秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Banno, T. Kudo, M. Okabe, T. Asaka, K. Fukuda
2. 発表標題 Atom arrangements and electron density distributions of a new aluminum oxycarbide, Al <sub>5</sub> (O,C) <sub>6</sub>
3. 学会等名 The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 R. Watanabe, H. Nakamori, T. Asaka, K. Fukuda
2. 発表標題 Microtexture of c-axis-oriented polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite formed by reactive diffusion between solid La <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> and gases [SiO + 1/2O <sub>2</sub> ]
3. 学会等名 The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡辺 凌司、中森 宏司、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 気相-固相反応拡散で生成したケイ酸ランタンオキシアパタイトの一軸配向組織
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 坂野 広樹、加藤 諒也、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 気相とランダム配向多結晶体の反応拡散による一軸配向多結晶体の生成と速度論
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 福田 功一郎、長谷川 栄生、長谷川 諒、坂野 広樹、浅香 透
2. 発表標題 反応拡散とイオン交換を用いたリチウムイオン伝導性一軸配向多結晶体の作製
3. 学会等名 第56回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北川 拓也、長谷川 諒、中森 宏司、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 気相 - 固相反応拡散によるケイ酸ランタンオキシapatite多結晶体の高配向化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2016年秋季シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 福田 功一郎
2. 発表標題 Ionic conductivity enhancement of grain-oriented ceramics fabricated by reactive diffusion technique
3. 学会等名 7th International Workshop on Advanced Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 K. Fukuda, T. Kitagawa, R. Hasegawa, H. Nakamori, T. Asaka, A. Berghout, E. Bechade, O. Masson, J. Jouin, P.Thomas
2. 発表標題 Grain-oriented polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite grown by reactive diffusion between solid and gases
3. 学会等名 7th International Workshop on Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 北川 拓也、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 気相とランダム配向多結晶体の反応拡散を用いた一軸配向多結晶体の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 長谷川 栄生、長谷川 諒、坂野 広樹、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 反応拡散法とイオン交換法を併用した一軸配向チタノガリウム酸リチウム多結晶体の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2017年年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 角田 有希、岡部 桃子、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 反応拡散で生成したアパタイト型ケイ酸ランタンc軸配向組織のEBSD解析と配向化機構
3. 学会等名 日本セラミックス協会2017年年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前川 史典、江口 拓也、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 フラックス法で育成した六角柱状ケイ酸ランタンバリウムオキシアパタイト単結晶の酸化物イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田 功一郎、角田 有希、江口 拓也、漆原 大典、浅香 透
2. 発表標題 フラックス法で育成したケイ酸ランタンオキシアパタイト単結晶の形態と酸化物イオン伝導
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 前川 史典、江口 拓也、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 フラックス法で育成したケイ酸ランタンバリウムオキシアパタイト柱状結晶の結晶構造と酸化物イオン伝導
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

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ケイ酸ランタンオキシアパタイトの板状結晶、及びその製造方法、並びにケイ酸ランタンオキシアパタイトの板状結晶を用いた結晶配向アパタイト	発明者 福田 功一郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018-126484	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

名古屋工業大学 結晶性萌芽材料研究室(福田・浅香研究室) <a href="http://crystals.web.nitech.ac.jp/index.html">http://crystals.web.nitech.ac.jp/index.html</a>
---

## 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	浅香 透  (Asaka Toru)  (80525973)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授     (13903)	