

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05658

研究課題名（和文）自己配向現象を適用した新しい反応性テンプレート粒成長法の開拓

研究課題名（英文）Development of novel reactive-templated grain growth method using self-orientation

研究代表者

荒川 修一（ARAKAWA, Shuichi）

豊田工業大学・工学（系）研究科（研究院）・講師

研究者番号：90278391

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：酸化物イオン伝導性アパタイト型ランタンシリケートをモデル物質として、自己配向現象という概念を適用した新しい反応性テンプレート粒成長法（RTGG法）の開発を行った。テンプレート粒子を「Reactive substrate」、反応性粒子を前駆体薄膜に見立てた基礎的検討によって、自己c軸配向性の出現を確認し、c軸配向性の制御因子を明らかにした。また、焼結体においても、新しいRTGG法によるc軸配向性の出現が観察できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

RTGG法は他のセラミックス配向化手法に比べて大型設備が不要で量産性が高く、配向の均質性やコスト面でも優位である。しかし、テンプレート物質と配向化したい目的物質との間に十分な格子整合性を有することを前提としているため、適用可能物質が少ないという短所がある。本研究により、非晶質も含めて幅広くテンプレートを選択できる可能性が示され、シリケートをはじめとする多くの配向セラミックスへRTGG法の適用範囲の広がりが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Novel reactive-templated grain growth (RTGG) method has been developed by using self-orientation behavior. Apatite-type lanthanum silicate (LSO) was selected as a model case because of its high oxide ion conductivity along c-axis. In the present study, fundamental investigation using SiO<sub>2</sub> substrates as “reactive substrates” and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor thin films as supplementary ingredient materials was performed. The c-axis self-orientation was observed; furthermore, several control factor for increasing degree of c-axis orientation was revealed. Appearance of the c-axis orientation was also observed for the RTGG-derived bulk ceramics. The combination with the self-orientation which requires no lattice matching would be promising for expanding versatility of RTGG.

研究分野：無機材料化学

キーワード：結晶配向 配向セラミックス 反応性テンプレート粒成長法 アパタイト型ランタンシリケート

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) セラミックスは、通常、ランダムな方位の結晶粒子から構成され、その物理的特性は全体として等方的である。一方で、物性は結晶方位に依存する場合が多く、結晶方位を揃える配向制御はセラミックスの機能向上に向けた重要な基盤製造技術である。セラミックスの代表的な配向化手法には、RTGG 法 (Reactive Templated Grain Growth)、ホットフォージ法、磁場配向法などがある。RTGG 法は、異形状単結晶粉末をテンプレート (種結晶) として用い、これと反応してテンプレートと格子整合性のある目的物質を合成する組成補完原料と共に混合した後、ドクターブレード法などにより配向成形し、熱処理によりトポタクティック固相反応させ、続いて配向粒成長を生じさせる手法である。RTGG 法は他の手法に比べて大型設備が不要で量産性が高く、配向の均質性やコスト面でも優位であり、熱電体や圧電体で性能の向上が実現化されている。一方で、テンプレート物質と配向化したい目的物質との間に十分な格子整合性を有することを前提としているため、RTGG 法には適用可能物質が少ないという短所がある。[1]

(2) 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) で実用化されているジルコニア系固体電解質は作動温度が 700 ~ 900 と高く、耐熱部材の不使用化や熱応力による電池セルの劣化の観点から、低温作動化が求められている。一方、アパタイト型ランタンシリケート (LSO,  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) は 700 で  $1.0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  程度の高い酸化物イオン伝導率を示すため、電解質代替材料として有望である。特に LSO には c 軸に沿う高速酸化物イオン伝導パスが存在し、c 軸高配向 LSO セラミックスの実現による伝導性向上が期待できる。

### 2. 研究の目的

自己配向現象という新たな概念を適用することによって、テンプレートと目的物質との間に格子整合性が全くなくトポタクティック反応を利用しない、新しい RTGG 法を開拓する。この目的を達成するために、アパタイト型ランタンシリケート (LSO) をモデル物質として選択し、新しい RTGG 法による c 軸配向 LSO セラミックスの作製を試みる。また、基礎的検討を通して、c 軸配向性の程度に影響を及ぼす諸因子を明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) 反応性テンプレートと補完粒子をそれぞれ  $\text{SiO}_2$  ガラスまたは人工水晶単結晶基板「Reactive substrate」と化学溶液析出法で成膜した La-O 前駆体薄膜に見立てた基礎的検討を行った。前駆体薄膜の加熱処理に伴い生成する結晶相の変化と LSO 相の c 軸配向性を調べ、c 軸配向性の向上因子を検討した。La-O 前駆体薄膜の作製は化学溶液析出法により行い、 $\text{La}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$  を 2-メトキシエタノールに溶解した溶液、または  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  エタノール水溶液を前駆体溶液とし、各種基板上にスピコーティングした後、400°C で加熱して仮焼薄膜を得た。結晶化過程は仮焼薄膜を 950°C までの温度で焼成することで調べた。また、イオン伝導性評価用の薄膜の作製には、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液と  $\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$  エタノール溶液の混合溶液を前駆体溶液として用いた。

(2)  $\text{SiO}_2$  テンプレート板状粒子 (粒径: 1.5  $\mu\text{m}$ ) と  $\text{La}_2\text{O}_3$  粒子 (粒径: 15 nm) を用いて焼結体の試作を行った。これらの原料、結合剤 (ポリビニルブチラル、PVB)、可塑剤 (フタル酸ジ-n-ブチル) をエタノール/トルエン混合溶液媒体中でボールミルにより攪拌・混合し、PET フィルム上にシート成形した。LSO 焼結体は、得られたシートを 150°C で加熱・加圧した後、積層、圧縮成形し、600°C で脱脂した後に 300 MPa で冷間静水加圧し、1580°C で 20 h 加熱して作製した。

(3) 結晶相の同定は X 線回折 (XRD)、結晶配向性の評価の一部には Lotgering 因子 ( $F$ ) を用いた。また、薄膜の膜厚方向の組成分布を X 線光電子分光法 (XPS) または二次イオン質量分析法 (SIMS) によって調べた。さらに、c 軸高配向薄膜について、X 線極点測定を行い薄膜面内の配向性を確認した。イオン伝導性については、Nb:TiO<sub>2</sub> 単結晶基板上に、前駆体薄膜との反応を経ずに直接成膜した LSO 薄膜で評価を行った。Au を電極とし、20 Hz ~ 20 MHz の周波数範囲でインピーダンス分光法により、表面法線方向のイオン伝導性を評価した。

### 4. 研究成果

(1) 反応性テンプレートと補完粒子をそれぞれ  $\text{SiO}_2$  ガラス基板「Reactive substrate」と化学溶液析出法で成膜した La-O 前駆体薄膜に見立てた基礎的検討を行った。 $\text{SiO}_2$  ガラス基板上、La-O 前駆体薄膜の熱処理では、まず 700°C ~ 800°C の温度で  $\text{La}_2\text{O}_3$  の生成が確認された。生成温度の幅は使用する前駆体溶液の種類の違いにより生じた。また、LSO 相は途中、 $\text{La}_2\text{SiO}_5$  相などを生じること無く 900 または 950 の焼成で生成し、c 軸配向が確認された。配向薄膜では回折ピークが少ないため、GI-XRD 測定の結果より、LSO の生成を確認した。

さらに、このようにして作製した LSO 薄膜の膜厚方向の組成分布を調べた。Fig. 1 に石英ガラス上に作製した厚さ約 100 nm の c 軸配向薄膜について XPS および SIMS を用いて解析した膜厚方向の組成分布を示す。La/Si 比は膜厚方向でほぼ一定であり、目的の LSO 相の組成と一致することを確認した。XRD の結果からは、シェラーの式を用いて結晶子径も見積もった。膜厚が 50

nm 程度の薄膜について、結晶子径は c 軸方向で 50 nm 程度であり、基板との界面から表面にかけて結晶成長したものと考えられる。c 軸に垂直方向では 20 nm 程度と見積もられた。組成分布と結晶子に関する情報はバルクへの本格的な展開において重要である。

LSO 薄膜面内における配向性については、X 線極点測定によって調べた。Fig. 2 に 950 ° で作製した LSO 薄膜の {211} 面の極点図を示す。α=66° と 36° 付近にそれぞれ <211> と <112> 由来のリング状の強度分布が現れた。六方晶の結晶構造に由来する 6 回対称の 6 個のスポットではなくリング状のものが現れたことで、薄膜面内はランダムな一軸配向の LSO 結晶が生成していることを確認できた。この結果は、c 軸配向 LSO 薄膜が自己配向薄膜であることを裏付けるものである。

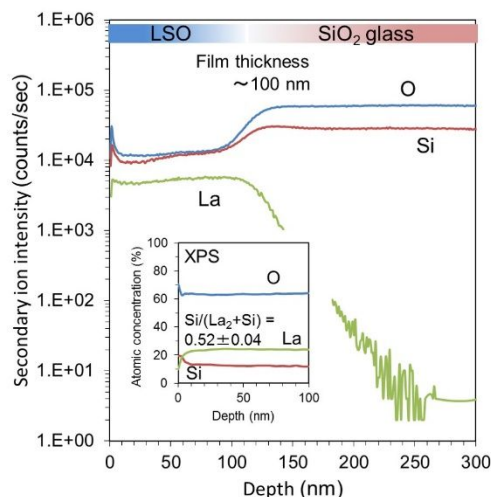


Fig. 1 XPS and SIMS depth profiles of the LSO thin film formed on the SiO<sub>2</sub> glass substrate at 900 °.

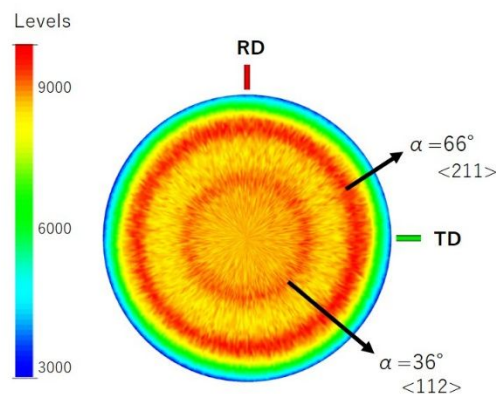


Fig. 2 X-ray pole figure of LSO {211} on the SiO<sub>2</sub> glass substrate.

(2) c 軸配向性に及ぼす基板の影響を調べた。3 種類の面方位を有する人工水晶単結晶基板「Reactive substrate」上において、c 軸配向膜の形成は確認できなかった。少なくとも、基板と薄膜との間において、格子整合の関係はないものと考えられる。また、熱処理時の雰囲気は LSO 結晶の配向性に及ぼす影響も検討した結果、酸素気流中では c 軸配向性が抑制されることが明らかになった。この結果については、LSO の酸化物イオン伝導性との関連が示唆される。また、その他の配向性制御因子として、LSO 相生成過程における La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の経由の有無を考慮する必要性が明らかとなった。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の生成は c 軸配向性を著しく向上させた。単結晶基板で自己配向性が出現しなかったこと、また La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相析出の c 軸配向性促進効果は、基板と LSO 薄膜の界面エネルギーの違いに由来するものと推察される。最終的に得られた最大の Lotgering 因子は、 $F_{<001>} = 0.7$  であった。

(3) LSO 薄膜は、前駆体薄膜と基板との反応を経ずに、直接、サファイア、安定化ジルコニアなどの単結晶基板上に成膜した場合でも、良好な c 軸配向性を示した。したがって、高導電性 Nb:TiO<sub>2</sub> 単結晶基板上に LSO 薄膜を成膜し、c 軸に沿うと考えられる膜厚方向のイオン伝導性評価を試みた。ナイキストプロットは歪んだ半円を描き、コンダクタンスの Arrhenius プロットから見積もられたイオン伝導の活性化エネルギーは 0.71 eV であった。円弧の歪みの一因として、c 軸配向が完全ではないことが挙げられる。

(4) SiO<sub>2</sub> テンプレート板状粒子 (粒径: 1.5 μm) と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子 (粒径: 15 nm) を用いて、RTGG 法の通常の方法に倣い、シート成形を経て焼結体の試作を行った。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 15 nm の微細な粒子を選択したのは、薄膜により近い状況をつくるためである。1580°C、20 h の加熱後では LSO 相の他に未知相の存在も確認されたが、無配向焼結体と比べて一定の c 軸配向性の向上が見られた。具体的には、002 ピークと無配向焼結体で XRD 強度が最大となる 211 ピークの強度をそれぞれ  $I_{002}$  と  $I_{211}$  としたとき、RTGG 焼結体の  $I_{002}/I_{211}$  比は、無配向焼結体に比べ、1.8 倍となった。この結果は自己配向 RTGG 法の有効性を示唆するものであり、プロセスパラメータの最適化により更なる c 軸配向性の向上が期待できる。

[1] S. Arakawa, H. Kadoura, T. Uyama, K. Takatori, Y. Takeda, and T. Tani, "Formation of preferentially oriented Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> film on a reactive sapphire substrate: Phase and texture transitions from Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36** 663-670 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shuichi Arakawa
2. 発表標題 Preparation and Crystallographic Orientation of the Multiple Oxide Thin Films on the Reactive Substrates
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

スマートエネルギー技術研究センターパンフレット <a href="https://www.toyota-ti.ac.jp/smartenergy/files/smartenergy2022.pdf">https://www.toyota-ti.ac.jp/smartenergy/files/smartenergy2022.pdf</a> 【発表】 荒川修一, 川合智貴, 異なるSi/La比を有する薄膜からのc軸配向アバタイト型ランタンシリケート薄膜の合成, 豊田工業大学スマートエネルギー技術研究センターシンポジウム, 予稿集 p.57 (2022年10月6日)
---

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------