

## 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 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560774

研究課題名（和文） アパタイト型ランタンシリコン酸化物における逆フレンケル欠陥平衡の解明

研究課題名（英文） Anti-Frenkel defect analysis of apatite-type lanthanum silicate

研究代表者

小林 清 (KOBAYASHI KIYOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主任研究員

研究者番号：90357020

研究成果の概要（和文）：新規酸素イオン伝導体であるアパタイト型ランタン・シリコン酸化物の高温電気輸送特性と欠陥化学モデル計算から、イオン伝導特性に影響を与える逆フレンケル欠陥平衡について検討した。アパタイト型ランタン・シリコン酸化物は理想的な固体電解質であることが明らかになった。またランタンの一部をネオジウムに置換すると電子伝導の影響が現れたことから、古典的な欠陥平衡理論のみでは理解が困難であることも明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Effect of an oxygen ionic conductive properties on the anti-Frenkel type defect equilibrium have been investigated for apatite-type lanthanum silicate. Apatite-type lanthanum silicate is found to be an ideal oxygen ionic conductor in wide oxygen partial pressure and temperature region. On the other hand, the anti-Frenkel defect concentration is strongly influenced by the substitution of neodymium to lanthanum even which components had very similar chemical properties. Based on these results, the defect equilibrium in the apatite-type lanthanoid silicate can't be understood by classical defect chemical theory.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：金属生産工学

科研費の分科・細目：反応・分離

キーワード：酸素イオン伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 製鉄所のコークス炉から大量に発生する副生ガスを燃料として利用しながら高効率なエネルギー変換を可能にする中温域固体酸化物燃料電池への期待が高まっている。コークス炉ガスを中温域で燃料電池に利用するためにはイオン伝導度が高いことに加えて電子伝導が低い優れた固体電解質が必

要不可欠である。特にイオン伝導の下に隠れた電子伝導はエネルギー変換効率を下げる主要原因になるため、イオン伝導度と同等に重要な物性値である。またイオン伝導、電子伝導を発現する構造欠陥、電子欠陥は結晶内部で平衡関係を保っていることから、固体電解質研究においては欠陥平衡関係の解明が重要である。

(2) 固体中を酸素イオンが伝導するイオン伝導体はエネルギー変換デバイスである固体酸化物燃料電池 (SOFC) やセンシングデバイス素子のキーマテリアルとして最も重要な部材である。固体酸化物燃料電池 (SOFC) への応用を考えた場合、高い酸素イオン伝導に加えて広い温度範囲、酸素分圧  $10^{-20}$  気圧という強還元雰囲気でも分解しない高い化学的安定性、電池発電やセンサー作動に悪影響を及ぼす電子伝導が十分に低くなければならない。最も一般的な酸素イオン伝導体である安定化ジルコニアは  $800^{\circ}\text{C}$  以上の高温で優れたイオン伝導特性を示すが、酸素イオン伝導度の温度変化が大きく、 $800^{\circ}\text{C}$  以下では酸素イオン伝導度が低下しすぎるため固体電解質としての利用が難しい。一方、 $800^{\circ}\text{C}$  以下で作動する SOFC や化学センサーは電極や触媒など、他材料との接合部における相互反応による劣化の抑制あるいは利用できる環境が格段に広がることから、低温作動を可能にする固体酸化物イオン伝導体の開発が重要となっている。したがって  $800^{\circ}\text{C}$  以下で高い酸素イオン伝導と水素中など強還元雰囲気でも安定かつ安価な元素から構成される新規固体酸化物イオン伝導体の開発が必要となっている。

図1 アパタイト型ランタン・シリコン酸化物における逆フレンケル結果生成モデルの模式図

(3) アパタイト型ランタンシリコン酸化物は図1に示すように格子酸素イオンの一部が格子間酸素イオン位置に変位する逆フレンケル欠陥ペアを生成することで高い酸素イオン伝導性が発現すると推定されている新規な酸素イオン伝導体である。また酸素イオン伝導の活性化エネルギーが安定化ジルコニアよりも低く、中低温においてジルコニアよりも優れたイオン伝導を示す。しかしアパタイト型ランタンシリコン酸化物は合成が難しいのみならず超難焼結性であるため、従来法では  $1650^{\circ}\text{C}\sim 1800^{\circ}\text{C}$  という超高温が必要とされている。この超高温熱処理の必要性から緻密焼結体を作製できるグループは世界でも極一部に限られている。また試料作製が一部のグループに限られているため、アパタイト型酸素イオン伝導体研究は緻密焼結体作製とイオン伝導度測定のみとなり固体電解質特性の本質解明に繋がる欠陥化学平衡関係の解明がなされない。

酸化物中の酸素イオンは大きなイオン半径を有し、結晶構造の骨格構成要素イオンであるため、伝導イオン種に変貌させることは容易でない。安定化ジルコニアなどで行われ

ている、酸素イオンを伝導イオン種に変貌させる従来手法はホスト酸化物に低価数不純物を溶解することで酸素空孔を生成させて空孔拡散を生じさせるものである。この場合、酸素イオン伝導度は酸素空孔濃度に依存することから、低価数不純物濃度と酸素イオン伝導の間には線形関係が現れる。

一方、アパタイト型ランタンシリコン酸化物は逆フレンケル欠陥生成により不純物を加えなくとも酸素イオン伝導が発現する非常に珍しい性質を持っている。

## 2. 研究の目的

アパタイト型ランタンシリコン酸化物に更なるイオン伝導向上を目指して不純物をドーピングしても、不純物種やその溶解量とイオン伝導度の間には明確な相関が見られないことも謎となっている。この特異性は不純物と酸素空孔のみでなく、格子間酸素、電子、正孔すべての欠陥種との相互平衡関係が密接に関連していることが原因であると推察される。さらに高温では酸化物結晶が気相雰囲気と平衡状態にあるため、酸素空孔、格子間酸素、電子、正孔と平衡する気相酸素分圧の関係を考慮する必要がある。

アパタイト型ランタンシリコン酸化物における欠陥平衡の検討には酸素イオン伝導測定に加えて、酸素イオン伝導に隠れた電子伝導度を解明する必要がある。電子伝導測定には機械的な気体漏れを生じない緻密焼結体を用いなければ測定することさえ不可能である。本研究代表者らは数年間に渡る研究の結果、新規な水溶液系ゾル-ゲル法によるアパタイト型ランタンシリコン酸化物の低温合成法開発に成功し、超高温熱処理を用いない緻密焼結体作製に成功している [K. Kobayashi et al., Solid State Ionics, online first 掲載済]。本研究では低温合成研究の成果を更に発展させて、アパタイト型ランタンシリコン酸化物における酸素イオン伝導度、電子伝導度および欠陥平衡関係の解明を目的としている。

## 3. 研究の方法

独自に開発したアパタイト型ランタンシリコン酸化物の低温合成・焼結体作製技術を基にアパタイト型ランタン・シリコン酸化物、ネオジウム・シリコン酸化物およびそれらの固溶体緻密焼結体を作製し、それらの酸素イオン伝導特性、イオン伝導に隠れた電子伝導測定、および欠陥平衡の解明を行った。

アパタイト型ランタン・シリコン酸化物とネオジウム・シリコン酸化物の固溶体については過去に結晶構造報告が無いものであった為、放射光X線回折により結晶構造解析も合わせて行った。

全電気伝導度は温度、酸素分圧の関数とし

て測定が可能な独自測定システムを用いた。また酸素イオン輸率の測定にも独自システムにより酸素濃淡電池起電力から解析を行った。

電子伝導度測定には酸素イオンブロッキングを可能にする独自特殊セルを用いた測定を、さらに同セルを用いた高速・長時間電圧緩和法による電子拡散係数の測定を試みた。これらの解析には独自開発しているソフトを用いた。

欠陥構造解析はモデルを基にした理論式を導出すると共に、理論式を数値解析的に解くソフトを作成することで欠陥濃度と酸素分圧の関係を算出した。

#### 4. 研究成果

独自合成法で低温合成・焼結したアパタイト型ランタン・シリコン酸化物の全電気伝導度と酸素分圧依存性、酸素濃淡電池起電力の酸素分圧依存性を図2および図3に示す。

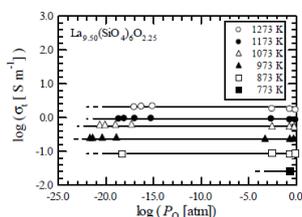


図2 アパタイト型ランタン・シリコン酸化物焼結体の全電気伝導度と酸素分圧の関係

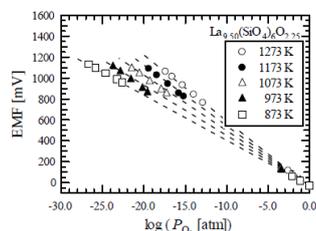


図3 アパタイト型ランタン・シリコン酸化物焼結体の酸素濃淡電池起電力と酸素分圧の関係。破線は理想的酸素イオン伝導体における理論起電力を示す。

アパタイト型ランタン・シリコン酸化物の全電気伝導度は一定温度下においては酸素分圧に依存していないことが明らかとなった。また酸素濃淡電池起電力は酸素イオン輸率が1である、すなわち理想的な酸素イオン伝導体の場合の理論起電力と一致していることから、優勢な伝導キャリアは酸素イオンであることが明らかになった。

一方でランタンの一部または全てをネオジウムに置換した試料では高酸素分圧領域および低酸素分圧領域で伝導度が酸素分圧依存性を示し、電子伝導の影響が現れることが明らかになった(図4)。この結果はアパタイト型酸素イオン伝導体の逆フレンケル欠陥が同類、同価数イオンであっても強い影

響を受けることを意味している。

電子伝導度を測定するために構築したHebb-Wagner型セルを用いて測定した電流と

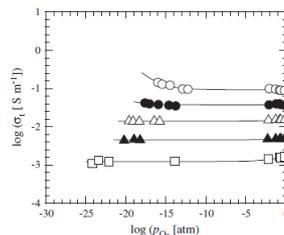


図4 アパタイト型ランタン・シリコン酸化物とネオジウム・シリコン酸化物の固溶体の全電気伝導度と酸素分圧の関係。酸素分圧が高い領域および低い領域で電子伝導の影響による伝導度の変化が現れている。

印加電圧の関係は、イオン電流がブロックされているため電流と電圧の間に非線形な関係が得られた。この結果を理論に基づいて解析した結果、アパタイト型ランタン・シリコン酸化物の電子伝導度は酸素イオン伝導度より2桁ほど低い値であると共に酸素分圧依存性を示すことが明らかになった。また同セルを用いた電極間電圧の非定常時間緩和法による電子拡散係数の評価から、電子拡散係数は典型的な酸素イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニアでの値に近い値が得られた。しかし評価法の一部に曖昧さが指摘されたことから、更に詳細な研究を進める必要があることも明らかになった。

欠陥モデルの計算から、アパタイト型ランタン・シリコン酸化物で測定された広い酸素分圧領域で酸素イオン伝導が優勢な領域が現れるためには逆フレンケル生成欠陥平衡定数が他の欠陥生成平衡定数よりも大きい必要があることが確認された。一方で逆フレンケル欠陥平衡定数は結晶の電子構造に起因するバンドギャップ、気相酸素との平衡により生成する酸素空孔、格子間酸素イオンの生成反応に密接に相関していることから古典的な欠陥化学モデルのみでは理解が困難であることも明らかになった。

#### 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3件)

- ① K. Kobayashi, C. Nishimura, Electrical transport and electric power generation of lanthanum-silicate oxyapatite ceramics prepared by a sol-gel method, ECS Trans. 査読有、Vol. 25, No. 2, 2009, pp. 1785 - 1790
- ② K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Low-temperature formation of Ln silicate oxyapatite (Ln = La and Nd)

by the water-based sol-gel method、Solid State Ionics、査読有、204-205、2011、pp. 91 -96.

- ③ K. Kobayashi、Y. Matsushita、M. Tanaka、Y. Katsuya、C. Nishimura、Y. Sakka、Electrical conductivity and X-ray diffraction analysis of oxyapatite - type lanthanum silicate and neodymium silicate solid solution、Solid State Ionics、査読有、Online 掲載、doi: 10.1016/j.ssi.2012.02.008

〔学会発表〕(計9件)

- ① 小林 清、西村 睦、オキシアパタイト型ランタンシリケート-ネオジウムシリケート固溶体の電気伝導特性、2009 電気化学会秋季大会、2009 年 9 月 11 日、東京農工大(東京)
- ② K. Kobayashi、C. Nishimura、Electrical Transport and Electric Power Generation Properties of Lanthanum Silicate Oxyapatite Ceramics Prepared by a Sol-gel Method、216<sup>th</sup> ECS Meeting、2009 年 10 月 5 日、ウィーン・コンベンション・センター(ウィーン)
- ③ 小林 清、西村 睦、オキシアパタイト型ランタンシリケート - ネオジウムシリケート固溶体の電気伝導特性、第 35 回固体イオニクス討論会、2009 年 12 月 7 日、大阪国際会議場(大阪府)
- ④ 小林 清、打越哲郎、鈴木達、西村睦、Hebb-Wagner 型直流分極セルを用いたオキシアパタイト型ランタンシリケートの電子伝導特性、第 36 回固体イオニクス討論会、2010 年 11 月 24 日、仙台市情報・産業プラザ(宮城県)
- ⑤ 小林 清、打越哲郎、鈴木達、西村睦、オキシアパタイト型ランタンシリケートの非定常開回路電位緩和測定、電気化学会第 78 回大会、2011 年 03 月 29 日、横浜国立大学(神奈川県)
- ⑥ K. Kobayashi、T. S. Suzuki、T. Uchikoshi、Y. Sakka、Low-temperature formation of lanthanum silicate oxyapatite by the water-based sol-gel method、STAC5、2011 年 6 月 22、横浜
- ⑦ K. Kobayashi、Y. Matsushita、M. Tanaka、Y. Katsuya、C. Nishimura、Y. Sakka、Electrical conductivity and X - ray diffraction analysis of oxyapatite - type lanthanum silicate and neodymium silicate solid solution、SSI-18、2011 年 7 月 7 日、ポーランド
- ⑧ 小林 清、鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄、オキシアパタイト型ランタンシリケートの電子拡散係数測定、2011 年電気化学会秋季大会、2011 年 9 月 10 日、新潟

- ⑨ 小林 清、鈴木 達、打越 哲郎、目 義雄、電圧緩和法によるオキシアパタイト型ランタンシリケートの電子拡散係数評価、第 37 回固体イオニクス討論会、2011 年 12 月 7 日、鳥取

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林 清 (KOBAYASHI KIYOSHI)  
(独) 物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット 主任研究員  
研究者番号：90357020

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし