

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19089

研究課題名（和文）固体電解質への新たな応用展開を生み出すゼオライトバルク体の構造設計と特性評価

研究課題名（英文）Structural design and characterization of zeolite bulks for applications to solid electrolytes

研究代表者

松田 元秀（Matsuda, Motohide）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：80222305

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、固体電解質への応用展開を目指してゼオライトの緻密化と配向化に取り組んだ結果、相対密度が90%を超える極めて緻密なゼオライトバルク体の作製に成功するとともに、磁性希土類イオンが導入されたゼオライトにおいて磁場配向プロセスにより配向組織形成に成功した。作製に成功したゼオライト緻密体を用いて固体電解質型ガスセンサーを試作したところ、CO₂センシング特性が観測された。緻密化に関しては水熱ホットプレス法が有用であること、また配向化に関しては磁性希土類イオン導入を伴った磁場配向プロセスが効果的であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミノケイ酸塩であるゼオライトはこれまで触媒や吸着材などとして多用されているが、本研究の実施で、緻密化させることにより固体電解質として求められる10⁻³ S/cm以上の導電性を示す材料への転化が可能であることがわかり、作製されたゼオライト緻密体を用いてガスセンサーを試作した結果、CO₂センシング特性を示すことが見出された。これら本研究実施で得られた結果はゼオライトにとって新しい応用分野の開拓を強く示唆し意義深い成果と捉えることができる。

研究成果の概要（英文）：In this study, densification and orientation of zeolites were undertaken for applications to solid electrolytes. As a result, our research group succeeded in preparing highly dense zeolite bulks with relative densities more than 90%, and in forming textured structures in zeolites with magnetic rare-earth ions using a magnetic field assisted orientation process. A solid electrolyte based gas sensor was successfully fabricated using the dense zeolite bulks thus obtained, and CO₂ sensing properties were observed. A hydrothermal hot-pressing method was useful for the densification, and the introduction of magnetic rare-earth ions was effective to the orientation.

研究分野：機能性セラミックス材料工学

キーワード：ゼオライト 固体電解質 組織制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アルミノケイ酸塩であるゼオライトは古くから触媒や吸着材など様々な分野で多用されている。SiO₂のSiの一部をAlとし、電気的中性を保つためアルカリ金属やアルカリ土類金属元素を含む化学組成で示され、構造内にミクロ細孔を持つユニークな材料である。構成元素は地殻において豊富に存在し、また非有害性であることから、ゼオライトは地球環境に親和性を持つ材料として捉えることができる。

イオン交換機能を持つゼオライトがイオン伝導性を示すことは以前から指摘されてきたが、固体電解質として応用された例は見受け難い。その主因は、ゼオライトが非焼結性を示すため、緻密なバルク体の作製がきわめて困難なことにある。イオン伝導性物質は通常焼結による緻密化後に固体電解質として利用される。二次成長法など幾つかの方法が提案されているが、ゼオライトの緻密化はいままなお困難な課題である。一方、ゼオライトのイオン伝導性は固体電解質として利用される他のイオン伝導体のイオン伝導機構とは異なり、ミクロ細孔内に存在する電荷補償カチオンによって発現する。ゼオライトのアルミノシリケート骨格は高い絶縁性を示すことから、高イオン伝導性の発現にはイオン伝導経路となるミクロ細孔の連結性が重要となる。このように、固体電解質としての潜在性を有するゼオライトにとってバルク体としての組織制御が大変重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、ゼオライトの緻密化と配向化に取り組み、緻密で配向性を示すゼオライトバルク体の作製に取り組み、イオン伝導特性の評価を行いながら、ゼオライトにとっては新たな応用分野となる電気化学デバイスへの展開に繋がる固体電解質の開発を目指す。ここでは、本研究で作製したゼオライト緻密体を用いてCO₂センサーを試作し、そのデバイス特性の測定からゼオライトの固体電解質としての応用能を評価する。

3. 研究の方法

以下に、研究方法を簡単に記す。

(1) 水熱ホットプレス法によるゼオライト緻密体のプロセッシングとイオン伝導特性の評価

ここでは、Yamasaki と Yanagisawa によって開発された水熱ホットプレス法¹⁾を用いて緻密化に取り組んだ。具体的な取り組みは次の通りである。なお検討には代表的なゼオライト種として知られるA型、X型およびMFI型を用いた。

準備したゼオライト粉末に対し、少量の純水あるいはNaOH溶液を滴下し、得られた粉末を自作の水熱ホットプレス用治具内に投入した。その後、一軸方向に圧力を印加し、圧力印加を伴いながら所定の温度まで加熱した。加熱温度に到達後、一定時間保持し、その後室温まで冷却することによって試料を得た。得られた試料の生成相はX線回折(XRD)で同定し、微細構造は密度測定を行うとともに走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察することで評価した。また高温での熱重量示唆熱分析によって、熱的挙動を調べた。

イオン伝導性の評価は交流二端子法によって行った。作製した試料の両面に白金電極を取り付け、水の影響を排除する目的で、加熱後、乾燥窒素気流中で高温から冷却しながら測定を行った。また、導電率におけるイオン伝導輸率を求めるため、300°Cで直流電圧を印加し、流れる電流の時間依存性を測定した。

(2) 磁性希土類イオン導入を利用したゼオライト配向化プロセッシング

ゼオライトの配向性制御に関しては、これまでに水熱反応溶液組成からのアプローチや構造指向剤の利用など化学的な手法が提案されているが、ここでは、我々の研究グループが取り組んでいる磁場を利用したプロセスでゼオライトの配向化を検討した。具体的な取り組みは次の通りである。なおこの検討には構造的に異方性を持つL型やチャバサイト型を用い、また導入磁性希土類元素としてはHoを選択した。

硝酸ホルミウム水溶液中にゼオライト粉末を投入し、所定の時間攪拌することでHo³⁺導入ゼオライト粉末懸濁液を調製した。大きな粉末粒子を除去するため、72時間静置後、上澄み懸濁液を採取する分級処理を行った。得られた懸濁液を磁場中鑄込み成形することで試料を作製した。磁場は鑄込み成形方向に対し水平および垂直に印加した。

試料の配向性はXRDを用いて検討し、配向性の定量的評価にLotgering factor²⁾を導入した。Ho³⁺導入ゼオライト粉末の磁気的特性は超伝導量子干渉計(SQUID)を用いて評価した。

(3) CO₂センサーの試作とガスセンシング特性の評価

後記のように、本研究の実施で、固体電解質への応用において一般的に求められる10⁻³ S/cmの導電率の値を超える高イオン伝導性発現ゼオライト緻密体の作製が実現したので、ここでは、NASICON型Na⁺イオン伝導体固体電解質をベース材としたCO₂センサーの構成を参考³⁾に、ゼオライトを用いてCO₂センサーを試作し、そのガスセンシング特性を測定した。具体的な取り組みは次の通りである。なお、本研究の成果の一部を令和6年3月知財化として申請した。

センサー構造を得るためのプロセッシングを検討した結果、ガス検知極とした炭酸塩層と電

解質部となるゼオライト層それぞれの構成成分粉末を順次上記水熱ホットプレス用治具内に投入し、同時水熱ホットプレス処理によってゼオライトと検知極が一体となったバルク体を得、その後対面に白金を取り付けセンサーとした。

センサー特性は CO₂ 濃度 500 ~ 10000 ppm となるガス気流中、温度 450°C で起電力の測定を行った。またセンサーの安定性を見るため、サイクル試験によりセンサー応答回復特性を測定した。

4. 研究成果

以下に、本研究の実施で得た知見をそれぞれ要約する。

(1) 水熱ホットプレスにより、緻密化困難とされているゼオライトの緻密体の作製に成功した。図1に、得られた試料の代表的な SEM 写真を示す。水熱ホットプレス時に印加した圧力と同じ圧力で単に一軸圧縮するだけでは、相対密度としておよそ 53% となり、緻密な状態を達成できないが(図2)、水熱ホットプレスによって相対密度が 90% を超える試料の作製が実現できることがわかった。

(2) ゼオライトを緻密化させることにより、固体電解質としての応用上望まれる 10⁻³ S/cm を超える導電率を示す試料を得ることができた。観測された導電率でのイオン伝導による輸率を調べたところ、0.99 の値を得、導電性はイオン伝導によって発現していることが明らかになった。また、伝導種を調べたところ、イオン交換可能な Na⁺ が伝導種であることが示された。

(3) 水熱ホットプレス時に少量添加する液体を H₂O または NaOH として得られた試料の導電率を比較したところ、図3に示されるように、NaOH 溶液を添加して作製した試料の方がより高い導電率を示すことがわかった。これより、添加した溶液に含まれる Na が伝導に寄与していることが示唆され、添加溶液中の Na もキャリアとして働くと考えられた。

(4) ゼオライトが示すイオン交換機能を利用して磁性イオンである Ho³⁺ が構造内に導入された L 型やチャバサイト型において、磁場配向性が観測された。結果の一つを図4

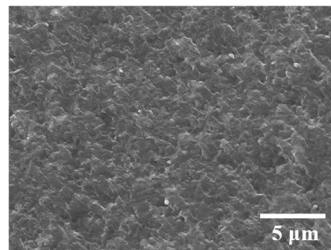


図1 水熱ホットプレス法で作製されたゼオライト緻密体の微細構造(相対密度: 92%)

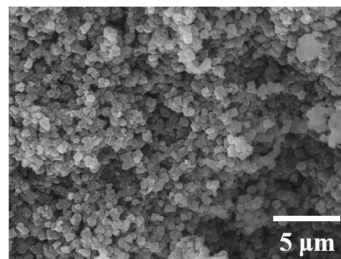


図2 一軸加圧のみを施して得た試料の微細構造(相対密度: 53%)

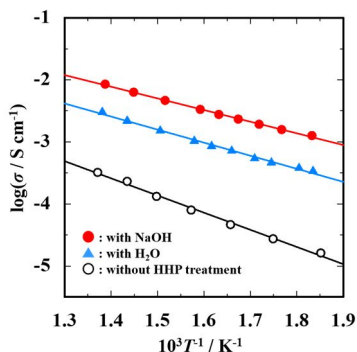


図3 水熱ホットプレス(HHP)にて作製された試料および一軸加圧のみを施して得た試料の導電率の温度依存性

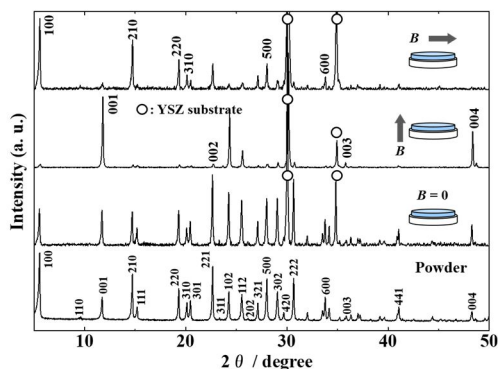


図4 磁場中および無磁場中鑄込み成形で作製された Ho³⁺イオン導入 L 型ゼオライト試料の XRD パターン

に示すが、Ho³⁺ 導入 L 型粉末を無磁場中で鑄込み成形するとランダム構造になるが、磁場中で鑄込み成形した場合、磁場印加方向に沿って c 軸が配列した組織が形成され、ゼオライト配向体の作製が可能であることがわかる。

(5) ゼオライト緻密体を固体電解質とした CO₂ センサーは、図5から明らかのように、CO₂ センシング特性を示し、そのガスセンシング特性は Na⁺ イオン伝導体として広く知られる NASICON を固体電解質とした CO₂ センサーが示す特性と同レベルであった。また、繰り返し実験を 7 回ではあるが行ったところ、観測される特性に変化はなく、安定的にガスセンシング特性が得られた。このように、本研究の実施により緻密化させたゼオライトの応用先の一つを実証することに成功した。

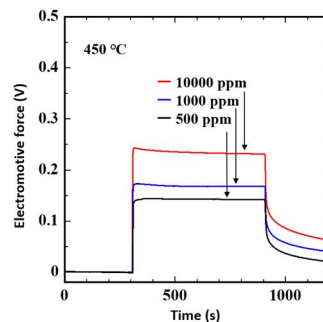


図5 ゼオライト緻密体を用いて試作された電解質型ガスセンサーの CO₂ センシング特性

< 引用文献 >

- 1) N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, S. Kanahara, J. Mater. Sci. Lett., 5, 355(1986).
- 2) F. K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 113(1959).
- 3) N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe, Sens. Actuators B Chem., 9, 165(1992).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 F. Takumi, R. Yoshida, R. Yoshino and M. Matsuda	4. 巻 42
2. 論文標題 Enhanced sodium ion conduction of highly dense bulk zeolite X with translucency prepared by hydrothermal hot-pressing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 3510-3514
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.050	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 T. Tabata, A. Nagai and M. Matsuda	4. 巻 51
2. 論文標題 Magnetic orientation behavior of L-type zeolite with rare-earth elements under low magnetic field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9601-9605
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2DT01374F	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 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松岡紘生、木村昇太郎、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 水熱ホットプレス法による FER 型ゼオライトの配向緻密体作製と電気的特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 神野俊介、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 水熱ホットプレス法による MFI 型ゼオライトの緻密体作製と電気的特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 木村昇太郎、永井杏奈、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 ゼオライト緻密体の作製と電解質としての応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 金川準也、池田皓希、志田賢二、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 イオン交換を用いたCHA型ゼオライトの低磁場配向
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 木村昇太郎、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 高イオン伝導性を示すA型ゼオライト緻密体の作製と電気的特性
3. 学会等名 第62回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 神野俊介、木村昇太郎、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 緻密化したMFI型ゼオライトの電気的特性
3. 学会等名 第49回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 神野俊介、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 多孔質結晶性アルミノケイ酸塩系材料の電気的特性
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 神野俊介、上野蓮、木村昇太郎、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 ゼオライトバルク体の湿度雰囲気下における電気特性
3. 学会等名 2023電気化学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 神野俊介、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 MFI型ゼオライト緻密体の作製と電気的特性
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池田皓希、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 Ho ³⁺ 導入を利用したL型ゼオライト配向膜の作製
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永井杏奈、宗亮佑、志田賢二、鈴木達、松田元秀
2. 発表標題 3d遷移金属イオン導入L型ゼオライトの磁場配向性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野蓮、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 A型ゼオライトの高温・高加湿雰囲気下での電気的特性
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宗亮佑、永井杏奈、志田賢二、鈴木達、松田元秀
2. 発表標題 低磁場配向性を示す遷移金属導入L型ゼオライト
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宗亮佑、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 遷移金属イオンを導入したL型ゼオライトの低磁場配向
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野蓮、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 高温高加湿下におけるA型ゼオライトの電気特性
3. 学会等名 無機マテリアル学会第145回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永井杏奈、田畑友望、松田元秀
2. 発表標題 磁性希土類元素導入によるL型ゼオライトの磁場配向の容易化
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田元秀、田畑友望、永井杏奈
2. 発表標題 イオン交換を利用したL型ゼオライトの組織制御
3. 学会等名 2022年度九州支部秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村昇太郎、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 水熱ホットプレス法によるゼオライトの緻密体作製と電気的特性評価
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤井拓海、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 ゼオライトX緻密体の作製とその特性
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第144回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村昇太郎、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 水熱ホットプレスで緻密化させたA型ゼオライトの高イオン伝導特性
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富吉香理菜、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 アナルサイム薄膜の作製とセシウム分離特性評価
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 橋新 剛、松田元秀	4. 発行年 2023年
2. 出版社 一般社団法人日本ゼオライト学会	5. 総ページ数 9
3. 書名 ゼオライト	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 固体電解質型ガスセンサ素子及びその製造方法、並びに固体電解質型ガスセンサ	発明者 松田元秀、橋新 剛、 永井杏奈、木村昇太 郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-033585	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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	松田 光弘 (Matsuda Mitsuhiro) (80332865)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授 (17401)	
研究分担者	橋新 剛 (Hashishin Takeshi) (20336184)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授 (17401)	

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