

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月12日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656399

研究課題名（和文）拡散反応場における結晶配向メカニズムの解明と高配向多結晶体の作製

研究課題名（英文）Elucidation of grain-alignment mechanism of ceramics polycrystals by reactive diffusion technique

## 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

研究成果の概要：サンドイッチ型の $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$ 拡散対を1600℃で50時間加熱することで、*c*軸高配向したアパタイト型 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ 多結晶体の作製に成功した。得られた多結晶体は偏光顕微鏡とX線回折法、複素インピーダンス法を用いて評価した。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た。この電解質の配向方向に平行な酸化物イオン伝導度は、450℃で $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であり、温度の上昇とともに増加し、700℃では $7.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ に達する。この値は*c*軸配向アパタイト型 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 多結晶体の約2.5倍に相当する。これら2種類の配向多結晶体の活性化エネルギーは、共に0.35eVであることから、伝導機構は同一であると考えられる。 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ と $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の結晶構造を単結晶X線回折法で決定したところ、両方の結晶構造は空間群 $P6_3/m$ であり、Si原子に結合している12*i*席の酸素原子位置に不規則性が確認できた。さらに、4*f*と6*h*席のLa原子位置にも非調和熱振動で近似できる不規則性がみられた。 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ の結晶構造中には、格子間に過剰な酸化物イオンが存在することを初めて示すことができ、高い酸化物イオン伝導性との相関関係を初めて示すことができた。

研究成果の概要：We have prepared the highly *c*-axis-oriented polycrystalline material of apatite-type  $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$  by isothermal heating of the sandwich-type  $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$  diffusion couple at 1873 K for 50 h. The resulting polycrystal was characterized using optical microscopy, X-ray diffractometry and impedance spectroscopy. The annealed couple was mechanically processed, and the thin-plate electrolyte consisting of the textured polycrystal was obtained. The oxide-ion conductivity along the *c*-axis steadily increased from  $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  to  $7.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  with increasing temperature from 723 to 1073 K. The conductivity of this material was, at 723 – 973 K, ca. 2.5 times higher than that of the *c*-axis-oriented apatite polycrystal of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . These two materials have the identical activation energy of conduction (0.35 eV), and hence the conduction mechanism must be the same. Both crystal structures of  $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$  and  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  at ambient temperature (space group  $P6_3/m$ ) showed the appreciable positional disordering of O atoms (12*i* site) that are bonded to Si atoms, together with the anharmonic displacements of La atoms (4*f* and 6*h* sites). The former structure is further characterized by the positional disordering of channel oxide ions (2*a* and 4*e* sites) as well as the presence of interstitial oxide ions (6*h* site), which would contribute to the higher conductivity along the *c*-axis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料、物性

キーワード：結晶配向・組織制御・反応拡散・イオン伝導体・アパタイト

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物型燃料電池（SOFC）は、コージェネレーションやガスタービンとのハイブリッド発電に適したシステムであり、家庭用の分散型電源としての利用以外に、最近では自動車や航空機の補助電源や携帯用発電装置としての応用も検討されている。最近実用化されたSOFCは電解質にイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を使用しているために、作動温度が比較的高い（650～750℃）という欠点がある。そのため周辺部材は高耐熱性の高価な金属が必要であり、さらに装置の起動終了に伴う熱応力による電池セルの劣化が深刻な問題である。作動温度を低温化できれば、より安価なステンレスが使用でき、長寿命化が図れることに加えて前述の利用も促進できることから、SOFCの低温作動化が緊急の課題である。

セラミックス多結晶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。そのため種々の機能性材料に対して、多様な結晶配向セラミックスの製造方法が提案されている。従来技術では製造工程でテンプレート粒子を用いたり、スラリーを磁場中に静置するなど、複雑なプロセスや特殊な装置が必要である。提案者は拡散対を空気中で加熱するだけの、極めて簡便な方法でアパタイト型ケイ酸ランタンのc軸が接合界面に垂直に高配向した結晶配向セラミックスの作製に成功した。

化学式が $La_{9.33+2x}Si_6O_{26+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) のケイ酸ランタンは、アパタイト型の結晶構造を有し、結晶中の酸化物イオンが6回回転対称軸に平行なc軸方向に沿ったトンネル内を容易に移動することで、低酸素分圧下や比較的低い温度領域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、SOFC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、その潜在能力を十分に発揮することはできなかった。

アパタイト型ケイ酸ランタンは、 $La_2O_3-SiO_2$ 二成分系状態図に示される通り、2種類の化合物 $La_2SiO_5$ と $La_2Si_2O_7$

7の間に安定領域が存在する。提案者は $La_2SiO_5$ と $La_2Si_2O_7$ から成る拡散対を大気中1500℃～1600℃で加熱するだけの、極めて簡便かつ斬新な方法でアパタイト型ケイ酸ランタンのc軸が接合界面に垂直に高配向した結晶配向セラミックスの作製に成功した。

### 2. 研究の目的

本研究では、(1)高配向のアパタイト型ケイ酸ランタン柱状結晶が生成する機構と速度論を解明すること、(2)アパタイト型ケイ酸ランタンの異方性線熱膨張を調べ、SOFCセルの作製に不可欠な電極材料の選定指針を得ること、さらに(3)高性能な一次元結晶配向電解質の作製と、結晶構造解析結果から伝導機構を解明することを目的とする。

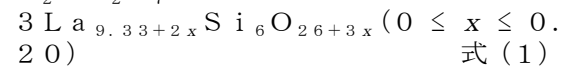
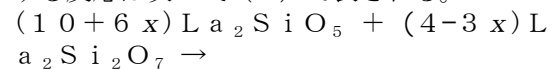
### 3. 研究の方法

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。高温下での格子定数変化は、高温X線粉末回折法で1200℃までの回折データを収集し、全パターンフィッティング法で求めた。結晶構造の精密化には、単結晶X線回折法を用いた。

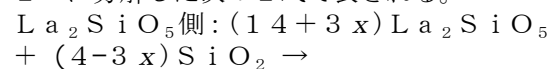
### 4. 研究成果

(1)アパタイト型ケイ酸ランタンの生成機構とその速度論

$La_2SiO_5/La_2Si_2O_7$ 拡散対の接合界面にアパタイト型ケイ酸ランタンが生成する反応は次の式(1)で表される。



$La_2SiO_5/La_2Si_2O_7$ 拡散対の接合界面にアパタイト型ケイ酸ランタン( $La_{9.33+2x}Si_6O_{26+3x}$ )が生成する反応は、接合界面を挟んだ $La_2SiO_5$ 側と $La_2Si_2O_7$ 側で異なっており、それらは式(1)を2つに分解した次の2式で表される。



$3\text{La}_{9.33+2x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x}$  ( $0.06 \leq x \leq 0.20$ ) 式(2)

$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側:  $(14+3x)\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - (10+6x)\text{SiO}_2 \rightarrow$

$3\text{La}_{9.33+2x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.06$ ) 式(3)

拡散対の接合界面に対して「 $\text{La}_2\text{SiO}_5$ 側では、式(2)に示される通り、 $\text{SiO}_2$ 成分が $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側から一方的に流入する」のに対し、「 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側では、式(3)に示される通り、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の $\text{SiO}_2$ 成分が一方的に $\text{La}_2\text{SiO}_5$ 側へ流出することになる。このような拡散対における物質移動のアンバランスは、カーケンダル効果として知られており、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側には流出した $\text{SiO}_2$ 成分に相当する分だけ空孔(カーケンダルポイド)が生成する。

$\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 拡散対を $1500^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ で加熱した場合、生成するアパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の厚み $L$ (m)は、加熱時間 $t$ (s)と単位時間 $t_0$ ( $=1$ s)、速度定数 $K$ 、反応次数 $n$ を用いて次の式で表される。

$L = K \times (t/t_0)^n$  式(4)

ここで、各温度における $K$ と $n$ の値は実験によって求められた。例えば $1600^\circ\text{C}$ における $\text{La}_2\text{SiO}_5$ 側のアパタイトでは $K = 6.0 \times 10^{-7}$ 、 $n = 0.51$ であり、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側のアパタイトでは $K = 4.5 \times 10^{-7}$ 、 $n = 0.51$ である。

$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側に生成するアパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体は、配向度が高いこと(ロットゲーリングの配向度 $=0.90$ )に加え、格子間酸化物イオン濃度の高いアパタイトが生成することから、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側に生成するアパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体を電解質として用いることが好ましい。サンドイッチ型の $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$ 拡散対を作製して、アパタイトの生成を完了させる場合、「作製するアパタイト結晶配向電解質の厚み」と、それに必要な「 $\text{La}_2\text{SiO}_5$ 単層の厚み」と「 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 単層の厚み」、「加熱時間」を式(4)から求めることができる。例えば厚み $200\mu\text{m}$ の結晶配向電解質は $1600^\circ\text{C}$ では43時間以上の加熱が必要であるが、 $50\mu\text{m}$ 以下の電解質膜では、加熱は3時間で十分である。

(2) アパタイト型ケイ酸ランタンの異方性線熱膨張

結晶構造に著しい異方性をもつアパタイト型ケイ酸ランタン(空間群 $P6_3/m$ )の室温から $1200^\circ\text{C}$ までの熱膨張挙動を、高温X線回折法で調べた。その結果、 $600^\circ\text{C}$ における $a$ 軸の線熱膨張係数の値が $8.3(1) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ であり、 $c$ 軸の線熱膨張係数(4.

$1(1) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )の約2倍であった。作製した結晶配向電解質は $c$ 軸方向に配向しているため、これをSOFCに応用する場合には負極および正極を $a$ 軸と平行に接合することが必要である。現在実用化されている、または実用化が検討されているSOFC用電解質の平均線熱膨張係数( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )は、YSZで $10.5$ (室温から $800^\circ\text{C}$ )、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ で $10.4$ (室温から $600^\circ\text{C}$ )、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ で $12.4$ (室温から $500^\circ\text{C}$ )である。これらの平均線熱膨張係数の値は、本研究の $c$ 軸配向電解質よりも $1.3 \sim 1.5$ 倍高い。すなわち、現在までに材料探索されてきた電極の多くは、本研究開発の $c$ 軸配向電解質には適さないと言える。そのため、 $600^\circ\text{C}$ における熱膨張挙動と化学的安定性を考慮に入れた、新たな電極材料の探索が必要である。

(3) 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ケイ酸ランタン多結晶体の作製と酸化物イオン伝導

サンドイッチ型の $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$ 拡散対を $1600^\circ\text{C}$ で50時間加熱することで、 $c$ 軸高配向したアパタイト型 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ 多結晶体の作製に成功した。得られた多結晶体は偏光顕微鏡とX線回折法、複素インピーダンス法を用いて評価した。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た。この電解質の配向方向に平行な酸化物イオン伝導度は、 $450^\circ\text{C}$ で $2.0 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ であり、温度の上昇とともに増加し、 $700^\circ\text{C}$ では $7.9 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ に達する。この値は $c$ 軸配向アパタイト型 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 多結晶体の約2.5倍に相当する。これら2種類の配向多結晶体の活性化エネルギーは、共に $0.35\text{eV}$ であることから、伝導機構は同一であると考えられる。 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ と $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の結晶構造を単結晶X線回折法で決定したところ、両方の結晶構造は空間群 $P6_3/m$ であり、 $\text{Si}$ 原子に結合している $12i$ 席の酸素原子位置に不規則性が確認できた。さらに、 $4f$ と $6h$ 席の $\text{La}$ 原子位置にも非調和熱振動で近似できる不規則性がみられた。 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ の結晶構造中には、格子間に過剰な酸化物イオンが存在することを初めて示すことができ、高い酸化物イオン伝導性との相関関係を初めて示すことができた。

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5件)

(1) K. Fukuda, T. Asaka, and T. Uchida, " Thermal Expansion of Lanthanum Silicate Oxyapatite ( $\text{La}_{9.33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$ ), Lanthanum Oxyorthosilicate ( $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ) and Lanthanum Sorosilicate ( $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )," J. Solid State Chem., Vol.194, 2012, 157-161, DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.043

(2) 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, 2611-2618, DOI: 10.1021/cm301484q

(3) K. Fukuda, T. Asaka, M. Oyabu, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, and P. Thomas, " Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity along c-Axis of Apatite-Type Lanthanum Silicate with Excess Oxide Ions," Chem. Mater., Vol. 24, 2012, 4623-4631, DOI: 10.1021/cm3034643

(4) K. Fukuda, T. Asaka, M. Okino, A. Berghout, E. Béchade and O. Masson, " Anisotropy of oxide-ion conduction in apatite-type lanthanum silicate," Solid State Ionics, Vol. 217, 2012, 40-45, DOI: 10.1016/j.ssi.2012.04.018

(5) 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  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ," Chem. Mater., Vol. 23, 2011, 5474-5483, DOI: 10.1021/cm2029905

[学会発表] (計 19 件)

(1) 蓑 弘樹, アパタイト型シリコゲルマン酸ランタン多結晶体の c 軸高配向化と酸化物イオン伝導  
日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013. 3. 17-19, 東京工業大学 (東京)

(2) 福田 功一郎,  $\text{La}_2\text{O}_3$  成分を過剰に含むアパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の c 軸高配向化と酸化物イオン伝導  
日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013. 3. 17-19, 東京工業大学 (東京)

(3) 漆原 大典, 過剰酸化物イオンを格子間を含むアパタイト型ケイ酸ランタンの結晶構造と酸化物イオン伝導  
日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013. 3. 17-19, 東京工業大学 (東京)

(4) 岡部 桃子, 反応拡散法によって作製した c 軸配向アパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の微構造評価,  
日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013. 3. 17-19, 東京工業大学 (東京)

(5) 蓑 弘樹, c 軸高配向アパタイト型シリコゲルマン酸ランタン多結晶体の作製と酸化物イオン伝導  
第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 2013. 1. 9-10, 仙台国際センター (仙台)

(6) 福田 功一郎, アパタイト型ケイ酸ランタンおよびシリコゲルマン酸ランタンの c 軸高配向多結晶体の作製と酸化物イオン伝導  
第 38 回固体イオニクス討論会, 2012. 12. 3-5, 京都テルサ (京都)

(7) 蓑 弘樹, アパタイト型シリコゲルマン酸ランタン多結晶体の c 軸高配向化と酸化物イオン伝導  
日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2012. 12. 1, 名古屋大学 (名古屋)

(8) 鈴木 崇大, 反応拡散による結晶配向アパタイトセラミックスの新規合成方法  
日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2012. 12. 1, 名古屋大学 (名古屋)

(9) 漆原 大典, アパタイト型シリコゲルマン酸ランタンの不規則構造と酸化物イオン伝導機構  
日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2012. 12. 1, 名古屋大学 (名古屋)

(10) 内田 智裕, c 軸高配向アパタイト型ケイ酸ランタン多結晶電解質の作製と異方性熱膨張、低温動作型 SOFC セルの設計指針  
日本セラミックス協会 2012 年秋季シンポジウム, 2012. 9. 19-21, 名古屋大学 (名古屋)

(11) 福田 功一郎, アパタイト型ケイ酸ランタンにおける酸化物イオン伝導の異方性  
日本セラミックス協会 2012 年秋季シンポジウム, 2012. 9. 19-21, 名古屋大学 (名古屋)

(12) T. Suzuki, A novel and facile method for fabricating highly textured ceramics

- Application to synthesis of c-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystal -  
5<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Ceramics, 2012. 9. 9-11, London(連合王国)

(13) D. Urushihara, Combined Effect of Doping and Grain Alignment on Oxide-Ion Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal  
5<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Ceramics, 2012. 9. 9-11, London(連合王国)

(14) K. Fukuda, Anisotropy of Oxide-Ion Conduction in Apatite-Type Lanthanum Silicate  
3rd International Workshop on Materials Design and Development of All-Ceramics Devices with Fast Ion Conduction, 2012. 6. 5, Limoges (フランス)

(15) 濱口竜太, 反応拡散による結晶配向セラミックスの新規合成方法,  
日本セラミックス協会 2012 年年会,  
2012.3.19-21, 京都大学 (京都)

(16) 鈴木 崇大, 反応拡散によるアパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体の c 軸高配向化と酸化物イオン伝導,  
日本セラミックス協会 2012 年年会,  
2012.3.19-21, 京都大学 (京都)

(17) 鈴木 崇大, c 軸高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, 日本セラミックス協会 2012 年年会,  
2012.3.19-21, 京都大学 (京都)

(18) K. Fukuda, Syntheses and oxide-ion conductivity of highly c-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystals,  
2nd International Workshop on Materials Design and Development of All-Ceramics Devices with Fast Ion Conduction,  
2012.12.8, ウィンクあいち (名古屋)

(19) D. Urushihara, Structural Change of  $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_2\text{Ge}_4)\text{O}_{26}$  during Heating up to 1203 K,  
1st International Workshop on Materials Design and Development of All-Ceramics Devices with Fast Ion Conduction,  
2011.6.16, Limoges (フランス)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

(1) 名称: アパタイト型ケイ酸ランタン多結晶体及びその製造方法、並びに酸化物イオン伝導体、固体電解質

発明者: 福田 功一郎

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 2013-018102

出願年月日: 2013 年 2 月 1 日

国内外の別: 国内

(2) 名称: アパタイト型シリコケルマン酸ランタン多結晶体及びその製造方法、並びに酸化物イオン伝導体、固体電解質

発明者: 福田 功一郎

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 2012-052126

出願年月日: 2012 年 3 月 8 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://crystals.web.nitech.ac.jp/>

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 (系) 研究科 (研究院)・教授

研究者番号: 9 0 1 8 9 9 4 4

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

浅香 透 (ASAKA TORU)

名古屋工業大学・工学 (系) 研究科 (研究院)・助教

研究者番号: 8 0 5 2 5 9 7 3

吉田 英人 (YOSHIDA HIDETO)

東京大学・理学 (系) 研究科 (研究院)・技術職員

研究者番号: 3 0 3 7 6 5 5 3