

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550235

研究課題名(和文) アパタイト型高速イオン伝導体における非等方的イオン伝導機構の解明

研究課題名(英文) Studies on anisotropic ionic conduction in apatite-type solid electrolyte

研究代表者

嶺重 温 (MINESHIGE, Atsushi)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00285339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化燃料電池電解質への応用の期待されるアパタイト型固体電解質・ランタンシリケートにおける、イオン伝導経路の可視化と拡散性の評価を行ったところ、イオン伝導度との対応から、結晶のc軸に平行な方向の高速なイオン伝導は準格子間拡散によって行われていることが示唆された。一方、c軸に垂直な方向には空孔拡散的にイオンは伝導し、Siサイトに低原子価カチオンを固溶させることによる酸素の運動性の向上が全伝導度を向上させるものと推測された。単結晶を合成して伝導度並びに酸素拡散係数を評価したところ、c軸方向の伝導の優位性を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：An oxide ionic diffusivity of oxyapatite-type solid electrolytes was investigated by structure refinement, and electrical conductivity and isotropic diffusion coefficient measurements. It was found that fast ionic conduction along c axis in this oxide was probably done via an interstitialcy mechanism, whereas, conduction perpendicular to the c axis was carried out by vacancy-type diffusion. Since this material has an anisotropic ionic conductivity, oxygen ion diffusivity along each direction was evaluated by using single crystal obtained by the flux method. Although the obtained single crystal showed superior diffusivity along its c axis than that perpendicular to the axis, the diffusion coefficient value was low than expected probably due to impurity located in the specimens

研究分野：無機材料・物性

キーワード：イオン伝導体 燃料電池 アパタイト

1. 研究開発当初の背景

燃料電池電解質として応用の期待されるアパタイト型酸化物、ランタンシリケート (LSO) は、図1 に示す六方晶アパタイト型構造を持つ次世代型イオン伝導体である。LSO は既存材料を凌駕する O^{2-} 伝導性を示すことに加え、伝導度の温度依存性が小さいことが特徴であり、SOFC の低温作動化によるコスト低減に貢献できる可能性がある。さらに LSO は格子間 O^{2-} が伝導に参与し、その伝導経路が等方的でなく、六方晶構造の c 軸方向に伝導チャンネルが存在する (即ち配向操作によって更なる性能向上が見込める) という興味深い特徴をも有している。我々はこれまでに、元素置換法による LSO のイオン伝導性の向上、電極材料の最適化による発電特性の向上、LSO の緻密薄膜化、 c 軸優先配向セラミックスの作製、極微量元素添加による粒界構造安定化と材料の化学的安定性向上等に取り組んできた。しかし最も基本であるはずの材料のイオン伝導機構については完全には解明できていないのが現状である。

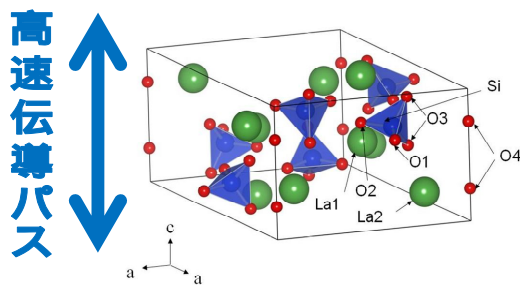


図1. LSOの結晶構造.

2. 研究の目的

本研究では、LSO の構造とイオン伝導度の関連の解明のために、LSO の精密構造解析による結晶内の酸化物イオン (O^{2-}) 伝導経路の可視化と、各軸方向のイオン伝導機構解明を目的とした。特に伝導チャンネル (c 軸方向) に垂直な方向の伝導機構についてはこれまで一切明らかとなっていないため、この点に着目した検討を行った。以上のように本課題では、今後組成最適化や配向制御により LSO の最大性能を引き出す材料設計を行う上で有用となる指針を得るために、LSO の非等方的なイオン伝導機構の全容の解明を行うことを目指した。

3. 研究の方法

(1) X線構造解析とイオン伝導経路の可視化

$La_{9.333+x}(Si_{6-y}M^{n+}_y)O_{26+1.5x-0.5(4-n)y}$ ($M^{n+} = Mg^{2+}$ or Al^{3+} , $0.167 \leq x \leq 0.667$, $0.00 \leq y \leq 0.50$) 組成

をもつ試料を固相反応法によって合成した。原料は $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, SiO_2 , MgO , $Al(OH)_3$ とし、空气中 $1400^\circ C$ で煅焼、同 $1700^\circ C$ で本焼成して合成した。試料は均質性を高めるため、本焼・粉碎過程を複数回繰り返した。得られた試料の伝導度は直流 4 端子法により評価した。Si サイトへの低原子価イオンの置換固溶は SiO_4 四面体に属する酸素を動きやすくし、伝導度を向上させる可能性があるが、その効果についてはこれまで明らかとなっていない。そこで、置換固溶が構造とイオン伝導度に与える影響を調べることに焦点をあてた。

LSO の酸化物イオンの熱振動挙動を詳細に観測し、伝導経路の推定を行うため、放射光 X 線回折測定を行い構造解析を実施した。作製した試料を粉碎、整粒して直径 0.1 mm のキャピラリーに充填し、Spring-8 において、物質・材料研究機構 (NIMS) ビームライン (BL15XU) における精密粉末 X 線回折測定を実施した。この測定においては確実に単相の得られる試料組成を選択することが望ましいことから、 $x = 0.333$ の試料を用いて置換固溶の影響を調べた。測定には波長 0.65297 \AA の入射 X 線を用いた。回折データをもとに Rietveld 解析プログラム RIETAN-FP [1]を用いた構造解析を行い、空間群を $P6_3/m$ とし非等方性温度因子まで含めた結晶構造の最適化を行った。さらに PRIMA [2]を用いた最大エントロピー法 (MEM) による解析を実施し、電子密度分布を得ることで O^{2-} の熱振動の様子を観測した。測定・解析は NIMS の方々の多大なるご指導、ご支援を頂きながら実施した。

(2) 同位体拡散係数評価による伝導機構推測

産業技術総合研究所 (AIST) において二次イオン質量分析 (SIMS) 測定による LSO の酸素同位体拡散係数評価を実施した。測定は $^{18}O_2$ ガスを用い、一定時間試料をアニール後、急冷によって構造を凍結した試料について、表面から深さ方向への ^{18}O の濃度プロファイルを測定し、そこから酸素同位体酸素拡散係数 (D_{O^*}) を評価した。得られた値を、別に測定したイオン伝導度と比較しながら伝導機構の様子を明らかとすることを目指した。測定ではまず高イオン伝導性の得られている LSO 組成について酸素拡散性評価を実施した。そのために、第二相の共存組成にはなるが高イオン伝導性の得られる $x = 0.667$ の試料を用いた。このような高い La 量組成においては、第二相として微量に存在する酸化ランタンの反応性に起因し、試料が不安定化することが問題となる。我々はそのような試料に微量の鉄を添加すると安定性が劇的に改善されることを見出していることから、測定には $0.995[La_{10}(Si_{5.8}Al_{0.2})Si_6O_{26.9}]-0.005FeO_7$

の組成を用いた。測定・解析は AIST の方々の多大なるご指導、ご支援を頂きながら実施した。

(3) 単結晶の合成と酸素伝導性、拡散性評価
融剤にフッ化ランタンを用いるフラックス法による単結晶作製を行った。組成 $x = 0.667$ の LSO 単結晶の合成を目指して仕込み組成を調整した。原料と融剤の比、合成温度や昇降温パターンを種々に変えながら単結晶合成を検討した。得られた単結晶について、走査型電子顕微鏡観察と組成分析、X 線回折法による構造解析を行った。さらに c 軸に平行、および垂直な各方向のイオン伝導度ならびに酸素同位体拡散係数を評価した。以上より、伝導機構の特徴的な本材料の各方向の拡散の様子を明らかとすることを旨とした。

4. 研究成果

(1) X 線構造解析とイオン伝導経路の可視化
Al ドープ LSO の構造解析結果における各サイトの酸素の非等方性温度因子に着目すると、それぞれにイオン伝導性と関係する特徴が見られた。結晶の c 軸上に位置する O4 は c 軸方向に大きく振動し、この方向に O4 を介してイオンが移動し易いことが分かった。一方、構造中で SiO_4 四面体を構成している酸素のうち O4 の位置に近い O3 は O4 方向に向かって振動していた。O4 ならびに O3 は他の酸素 (O1 および O2) と比べて振動の程度は大きく、結晶中の酸素にはイオン伝導と密接に関係するものと必ずしもそうでないものが存在することが明らかとなった。O3 の振動は Al の置換固溶によって大きくなり、O3 原子の熱振動の増加が Al ドープによるイオン伝導性向上と対応していることが示された。さらに MEM 解析を実施したところ、図 2 に示すように Al 置換固溶により、 SiO_4 四面体に属する O3 が Si から離れやすくなることを示す描像が得られた。このことから、高速な伝導パスのある c 軸に垂直な方向については、従来型の空孔拡散的な拡散機構を示すものと推測され、低原子価カチオンの置換固溶は酸素の運動性向上をもたらすものと考えられた。それによって c 軸に垂直な方向のイオン伝導が促進され、トータルのイオン伝導性が向上するものと推測された。以上の

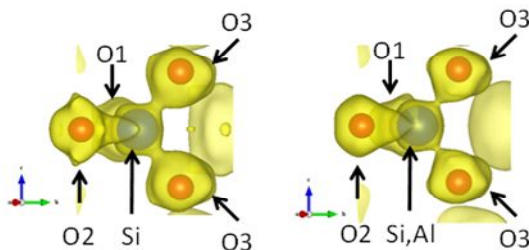


図2. Al置換固溶による構造変化.

解析により、それぞれのサイトの酸素のイオン伝導に対する役割を明確にできた。また Al 置換固溶によるイオン伝導性向上機構についても解明され、当該材料のイオン伝導機構の全容解明に迫る重要な成果を得た。

(2) 同位体拡散係数評価による伝導機構推測
高いイオン伝導性と高い化学的安定性をもつ組成 $[0.995\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}-0.005(\text{FeO}_x)]$ の試料について、伝導度ならびに酸素拡散係数を評価した。試料の全伝導度は 1073 K、大気下において $5.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 、Hebb-Wagner 法によって評価した試料の電子伝導度は p 型半導性挙動を示し、同温度において $2.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の値であった。以上より試料は輸率がほぼ 1 (> 0.996) の純粋なイオン伝導体であり、鉄を添加することによる電子伝導の発現は顕著には見られないことが明らかとなった。

この試料について D_{O^*} を評価すると 973 K において $8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、1073 K において $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。得られた拡散係数と、イオン伝導度の値から Nernst-Einstein の関係を用いて求めた拡散係数 (D_{cond}) を比較すると、 D_{cond} の値は D_{O^*} の値の数倍となったことから、この系では酸素のイオン拡散が共線的準格子間拡散機構のような非常に効率の良い方法で行われることにより高いイオン伝導度を実現できていることが本研究により初めて明らかとなった。以上のように、アパタイト型イオン伝導体セラミックスの同位体酸素を用いた拡散係数評価を世界に先駆けて実施することにより、拡散機構の詳細を明らかにすることができた。本材料における準格子間拡散機構によるイオン拡散は計算科学の立場からは提案されている[3]ものの、実験的にその可能性を示したのは初めてであり、当該材料のイオン伝導機構の全容解明に迫る重要な成果を得たと考えられる。

(3) 単結晶の合成と酸素伝導性、拡散性評価
LSO の各軸方向の酸素拡散係数を得ることを目的に、フッ化ランタンを融剤として用いるフラックス法を採用して LSO 単結晶の作製を検討したところ、1300 で一度温度保持した後、1200 まで徐冷後、さらに室温まで徐冷する二段階の徐冷プログラムを採用することで目的の単結晶 (種結晶) が得られた。次に、この種結晶を成長させるために再び加熱、徐冷操作を行った。この方法を採用することで、透明な角柱状を有し、大きさ $1 \times 1 \times 4 \text{ mm}^3$ 程度の単結晶が得られた。2 次元検出器を備えた XRD で評価したところ、 c 軸を長軸とした結晶が得られていることが確認できた。またラマン分光法により、目的物質である LSO が作製できていることが分かった。LSO はイオン伝導に大きな異方性を

有する材料であることから、各軸方向のイオン伝導度や酸素拡散係数の評価はイオン伝導機構解明に向けて有効であり、今回簡便な方法で LSO 単結晶の作製に成功した意義は非常に大きいと言える。しかし、各軸方向のイオン伝導度、酸素拡散係数測定に向けては、さらに大きな単結晶の作製が望ましい。そこで、種結晶の数を減らす目的で 1300 での保持時間を短くし、徐冷の際の降温速度も最適化した。以上の検討により、 $1 \times 1 \times 20 \text{ mm}^3$ 程度と 5 倍程度大型の単結晶を得ることができた。

作製した LSO 単結晶の組成は EDX 分析により $\text{La} : \text{Si} = 9.6 : 6$ であった。この LSO 単結晶の 600 での D_o^* 値を測定したところ、 c 軸平行方向で $8.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 c 軸垂直方向で $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、結晶の c 軸に平行な方向の拡散係数が c 軸に垂直な方向のそれに比べて高いことが明らかとなった。一方、この LSO 単結晶の 600 での伝導度を測定したところ、 c 軸平行方向で $1.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、 c 軸垂直方向で $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。本材料系では拡散係数はそれほど高くないにもかかわらず、 c 軸方向に効率よくイオン輸送が行える構造を持っていると考えられた。以上より、結晶の c 軸に平行方向には垂直方向に比べて高い酸素拡散性を有することが明らかとなった。しかしながら得られた伝導度ならびに酸素拡散係数の値は先に示したセラミックス試料よりも低い値であった。これは本手法では高伝導性を示す高 La 量の LSO の作製が行えなかったためである。SIMS 測定からセラミックスの 3 桁高いフッ素が検出され、融剤のフッ素成分が試料に残存することが疑われ、これが La 活量を高められない一原因となり、伝導性が向上しなかったものと考えられた。また、結晶個々の組成のばらつきも認められたことから、これ以上の検討は困難であった。今後異方性伝導機構の詳細を明らかにするには、均質で高伝導性の単結晶作製法の確立が必要である。

< 引用文献 >

1. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130 (2007) 15.
2. F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part , ed. By S. G. Pandalai, Transworld Reserch Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726.
3. E. Béchade, O. Masson, T. Iwata, I. Julien, K. Fukuda, P. Thomas, and E. Champion, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2508.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

T. Funahashi, A. Mineshige, H. Yoshioka, K. Kobayashi, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka,

O. Sakata, and T. Yazawa, "Effect of cation doping on ionic conductivity and crystal structure of oxyapatite-type lanthanum silicates", *Solid State Ionics* (査読有), **289** (2016) 106.

DOI: 10.1016/j.ssi.2016.03.004

A. Mineshige, H. Mieda, M. Manabe, T. Funahashi, Y. Daiko, T. Yazawa, M. Nishi, T. Horita, K. Amezawa, K. Yashiro, T. Kawada, and H. Yoshioka, "Oxide ion and electron transport properties in lanthanum silicate oxyapatite ceramics", *Solid State Ionics* (査読有), **262** (2014) 555.

DOI: 10.1016/j.ssi.2014.04.009

K. Ueda, A. Mineshige, H. Takahashi, A. Saito, Y. Daiko, H. Yoshioka, and T. Yazawa, "c-axis oriented apatite-type silicates as solid electrolytes", *ECS Trans.* (査読有), **57**[1] (2013) 1143.

DOI: 10.1149/05701.1143ecst

〔学会発表〕(計 5 件)

肖 懐洋, 嶺重 温, 植田 啓一, 矢澤 哲夫, "フラックス法による単結晶ランタンシリケートの作製", 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月 10 日, 横浜情報文化センター(神奈川県横浜市中区日本大通) .

A. Mineshige, 他 6 名, "Electrochemical properties of perovskite- and ruddlesden-popper-type cathode materials in oxygen-excess-type solid electrolyte (OESE)", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2014 年 9 月 1 日, ローザンヌ(スイス) .

K. Ueda, A. Mineshige, 他 2 名, "Oxyapatite glass-ceramics as novel electrolytes for solid oxide fuel cells", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2014 年 9 月 1 日, ローザンヌ(スイス) .

T. Funahashi, A. Mineshige, 他 4 名, "Crystal structure and electrical properties of Al-doped lanthanum silicate solid electrolytes", 222nd Electrochemical Society Meeting (PRIME2012), 2012 年 10 月 10 日, ホノルル(アメリカ) .

H. Takahashi, A. Mineshige, 他 3 名, "Ionic conductivity of oxyapatite-type silicate glass ceramics", 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2012 年 8 月 21 日, プラハ(チェコ) .

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

嶺重 温 (MINESHIGE, Atsushi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 0 0 2 8 5 3 3 9