c軸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

名古屋工業大学大学院工学研究科 福田功一郎

Koichiro FUKUDA: Syntheses and Oxide-Ion Conductivity of Highly *c*-Axis-Oriented Polycrystals of Apatite-Type Lanthanum Silicates

We have successfully prepared the three types of highly *c*-axis-oriented polycrystalline materials of lanthanum silicate apatite ($\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ and $\text{La}_{9.50}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{26}$) by isothermal heating of the diffusion couples consisting of La_2SiO_5 and $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ at 1873 K for 50–100 h. The resulting polycrystals were subsequently characterized using polarizing microscopy, X-ray diffraction and impedance spectroscopy. The annealed couples were mechanically processed, and the thin-plate electrolytes consisting of the grain-aligned polycrystals were obtained. The oxide-ion conductivity along the *c*-axis of oxygen hyper-stoichiometric apatite, $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$, was *ca.* 2.5 times higher than that of oxygen stoichiometric apatite, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, at 723–973 K. The polycrystalline material of Si-deficient apatite, $\text{La}_{9.50}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{26}$, showed, among the three types of apatite polycrystals, the highest conductivity above 850 K; the conductivity at 873 K was 4.2×10^{-2} S/cm.

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、コ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、家庭用の分散型電源としての利用以外に、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) を使用しており、作動温度が比較的高い (650–750 °C)。そのため周辺部材は高価な耐熱合金が必要であり、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 (600 °C 付近) でできれば、より安価なステンレスが使用でき、長寿命化が図れるので、SOFC の低温作動化が喫緊の課題である。¹⁾

結晶構造に著しい異方性をもつ希土類ケイ酸塩酸素アパタイト (空間群 $P6_3/m$, 光学的一軸性) の酸化物イオン伝導性は、中山ら²⁾ によって 1995 年に初めて報告された。なかでもアパタイト型ケイ酸ランタン (LSO) は、結晶中の酸化物イオンが *c* 軸方向に沿って容易に移動し、比較的低酸素分圧下や 600 °C 付近でも高い酸化物イオン伝導度を示す。³⁾ さらに化学的に安定で電子伝導性がほとんどないなど、SOFC 電解質への応用が期待されている。しかし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。

セラミックス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粒子の結晶学的な方位を揃えるこ

と (配向化) 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。従来技術では製造過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。⁴⁾ 著者らは La_2SiO_5 と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ からなる拡散対を空气中で加熱する反応拡散法で、LSO の *c* 軸が高配向した結晶配向多結晶体の作製に成功した。^{5)–8)}

本稿では一般式が $\text{La}_{9.33+2x}\text{Si}_{6-y}\text{O}_{26+3x-2y}$ (*x* と *y* はそれぞれ過剰な La_2O_3 成分量と Si 席の欠損量を表す)⁷⁾ で表される LSO の *c* 軸配向多結晶体の作製、および酸化物イオン伝導性と結晶構造との関係を解説する。サンドイッチ型拡散対の積層順序と各層の厚みを適切に設定することで、高配向化に加えて LSO の結晶構造と化学組成を操作できる。

2. 反応拡散による c 軸配向 LSO 多結晶体の作製

2.1 生成反応とカーケンダル効果

LSO は La_2O_3 – SiO_2 二成分系状態図 (図 1)⁹⁾ に示されるとおり、 La_2SiO_5 と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の間に安定領域が存在する。そのため $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 拡散対を高温下で加熱すると、接合界面付近に LSO が式 (1) のとおりに生成する。

この反応は、接合界面を挟んだ La_2SiO_5 側と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側で

図1 La_2O_3 - SiO_2 二成分系状態図.(Binary phase diagram in the system La_2O_3 - SiO_2 .) Toropov ら (1962)⁹⁾ の状態図を一部変更.

異なっており, それらは式 (1) を分解した次の式 (2) と (3) で表される.

接合界面の La_2SiO_5 側と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側に生成した LSO を, それぞれ LSO (I) と LSO (II) で表す. La_2SiO_5 側では $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の SiO_2 成分が一方的に流入して LSO (I) が生成し, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 側の LSO (II) 結晶内部には流出した SiO_2 成分量に相当する空孔が生じる.⁸⁾ 接合界面を挟んだ物質移動の不均衡は, 金属学でカーケンダル効果¹⁰⁾ として知られている.

2.2 配向組織と化学組成

1600 °C で 25 時間加熱した拡散対試料を, 拡散方向に平行に切断して薄片を作製し, 偏光顕微鏡で微細組織を観察した (図 2). LSO (I) と LSO (II) の領域は直消光を示す柱状結晶粒子が配向しており, 全体がほぼ同時に消光する. LSO は光学的一軸性で, 光軸と c 軸が一致するので, LSO の柱状晶は c 軸に平行に配向している. 同一条件で加熱した拡散対試料を, 拡散方向 (柱状結晶の伸長方向) に垂直に切断して鏡面研磨し, 露出した LSO (I) 多結晶体表面からの X 線回折パターンを収集した (図 3). ランダム配向 LSO 多結晶体の回折パターンと比べ, 前者は 00 l 反射 ($l = 2$ と 4, 6) が顕著であり, LSO (I) 多結晶体の c 軸は拡散方向に沿って高配向していることが確認できた. ロットゲーリング法¹¹⁾ で算出した配向度は 0.90 に達する. 一方, a 軸方向の配向は確認できなかった.¹²⁾

電子線マイクロアナライザ (EPMA) で La/Si モル比の値を, LSO (I) / La_2SiO_5 境界から LSO (II) / $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 境界まで拡散方向に沿って求めたところ, 1.600 (3) から 1.558 (6)

図2 1600 °C で 25 時間加熱した La_2SiO_5 / $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 拡散対の偏光顕微鏡写真. (Polarized light micrograph of La_2SiO_5 / $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ couple annealed at 1600 °C for 25 h.) 矢印はポーライザー (P) とアナライザー (A) の振動方向を示す. アパタイト型ケイ酸ランタン (LSO) は光学的一軸性で光軸と c 軸が一致する. LSO 柱状結晶粒子はほぼ対角位にある.

図3 c 軸配向したアパタイト型ケイ酸ランタン (LSO) 多結晶体の X 線回折パターン. (X-ray diffraction pattern of highly c -axis-oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystals.) ランダム配向 LSO 多結晶体の回折パターン (差込図) と比べ, 00 l 反射 ($l = 2$ と 4, 6) が著しく強い.

まで単調に減少した.⁵⁾ $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($x = y = 0$) の La/Si 値は 1.556 なので, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ に接する (1600 °C で $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と平衡に共存する) LSO には過剰な La_2O_3 成分や Si 席の欠損はないと予想される. 一方, 生成した LSO 多結晶体の La/Si 値を平均すると 1.579 ($= (1.600 + 1.558) / 2$) になり, $y = 0$ を仮定すれば組成式 $\text{La}_{9.47}\text{Si}_6\text{O}_{26.21}$ ($x = 0.07$) が得られる. この LSO には格子間に過剰な酸化物イオンの存在が示唆される.

2.3 異相境界における熱膨張差

「 c 軸配向 LSO (I) 多結晶体とランダム配向 La_2SiO_5 多結晶体の境界」, および 「 c 軸配向 LSO (II) 多結晶体とランダム配向 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多結晶体の境界」付近には, 光学顕微鏡で亀裂は観察されない (図 2). そのため, これらの異相境界では熱膨張係数の差が小さく, 冷却過程で発生する熱応

表 1 加熱温度による速度定数 K_i と反応次数 n の値. (K_i - and n -values with annealing temperature.)

温度/℃	LSO (I) 多結晶体		LSO (II) 多結晶体	
	K_I / m	n	K_{II} / m	n
1600	6.0×10^{-7}	0.51	4.5×10^{-7}	0.51
1550	3.9×10^{-7}	0.52	2.9×10^{-7}	0.53
1500	2.9×10^{-7}	0.52	2.2×10^{-7}	0.51

力が十分に緩和されると予想される. 実際, LSO と La_2SiO_5 (空間群 $P2_1/c$), $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (空間群 $P2_1/c$) の室温から 1200 °C までの格子定数変化を高温 X 線粉末回折法で決定し, 異方性および平均の線熱膨張係数 (CTE) を比較した.¹³⁾ 接合界面は LSO の a 軸に平行であり, a 軸方向の CTE の値は $4.8 - 5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である. ランダム配向多結晶体では, 平均の CTE 値は $4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (La_2SiO_5) と $6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) であった. それぞれの異相境界での CTE 差は $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以内であり, 先の予想が裏付けられた.

2.4 生成反応の速度論

$\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 拡散対の接合界面付近に生成する c 軸配向 LSO 多結晶体の厚み L_i (m) は, 加熱時間 t (s) と単位時間 t_0 ($= 1 \text{ s}$), 速度定数 K_i , 反応次数 n を用いて次の式 (4) で表される.

$$L_i = K_i \times (t/t_0)^n \quad (4)$$

L_I と L_{II} は, それぞれ LSO (I) 多結晶体と LSO (II) 多結晶体の厚みである. 1500 から 1600 °C の K_i と n の値は等温加熱実験で求められた (表 1).⁵⁾ すべての n 値はほぼ 1/2 に等しいので, 全温度域での LSO 多結晶体の生成反応は拡散律速である. この反応の活性化エネルギーの値は LSO (I) と LSO (II) で等しく, とともに約 200 kJ/mol であった. 多結晶体の厚みを比較すると, LSO (I) と LSO (II) では前者の方が厚く, 例えば 1600 °C では $[L_I : L_{II}] \approx [4 : 3]$ ($\approx [K_I : K_{II}]$) であった.

式 (4) を用いれば, 任意の厚みの配向 LSO 多結晶体を得るために必要な加熱時間が求められる. 例えば 1600 °C で厚み 327.5 μm ($= L_I$) の LSO (I) 多結晶体を得るには 64.6 時間の加熱が必要で, 厚み 225 μm ($= L_{II}$) の LSO (II) 多結晶体では 69.6 時間を要する.

3. サンドイッチ型拡散対による c 軸配向化と化学組成・結晶構造の制御

$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の順番に重ね合わせたサンドイッチ型拡散対と, その順番を逆にした $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$ 拡散対を 1600 °C で加熱して, 化学組成と結晶構造の異なる LSO から構成される三種類の c 軸配向多結晶体を作製した (図 4).⁵⁾⁷⁾ 加熱した拡散対の拡散方向に垂直な両表面を均等に研磨して, 中心部分から円盤状の c 軸配向 LSO 多結晶体を取り出した. 後述する方法で酸化物

図 4 サンドイッチ型拡散対を用いた c 軸配向アパタイト型ケイ酸ランタン (LSO) 多結晶体の作製. (Syntheses of grain-aligned polycrystals of apatite-type lanthanum silicates.) (a) 加熱した拡散対の内側に $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ が生成し, 外側には未反応の $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が残存する. (b) La_2SiO_5 と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が過不足なく反応し, 全体が単相の $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ に変化する. (c) 加熱した拡散対の内側に $\text{La}_{9.50}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{26}$ が生成し, 外側には未反応の La_2SiO_5 が残存する.

イオン伝導度を測定した後に, 単結晶を取り出して X 線回折データを集積し, 結晶構造を精密化した.

サンドイッチ型拡散対では, 2 カ所の接合界面から LSO 結晶の核生成・成長が起こる. そのため $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 型拡散対と比較して, 同一の加熱時間で 2 倍の厚みの LSO 多結晶体が得られる.

3.1 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 組成の配向多結晶体

100 時間加熱した $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 拡散対試料 (図 4a) を, 拡散方向に平行に切断して薄片を作製し, 偏光顕微鏡で微細組織を観察した (図 5).⁵⁾ 内側の La_2SiO_5 全体は, 外側の $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ から SiO_2 成分が十分に供給されて, LSO (I) 多結晶体に完全に置き換わる一方で, 最も外側には未反応の $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が残存した. その結果「 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{LSO (II)}/\text{LSO (I)}/\text{LSO (II)}/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 」の積層構造が形成されていた. LSO (I) 多結晶体の厚みは 655 μm

図5 1600 °Cで100時間加熱した $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{SiO}_7$ 拡散対の偏光顕微鏡写真。(Optical micrograph, taken under crossed polars, of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{SiO}_7$ couple annealed at 1600 °C for 100 h.) 矢印はポーライザー (P) とアナライザー (A) の振動方向を示す。内側の La_2SiO_5 部分は、アパタイト型ケイ酸ランタン (LSO (I)) 多結晶体に完全に置き換わる。両側の $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 部分はLSO (II) 多結晶体へ一部変化し、最も外側は未反応の $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が残存する。LSO 柱状結晶粒子はほぼ対角位にある。

($=2L_I$) なので ($L_I = 327.5 \mu\text{m}$)、この積層構造体は64.6時間の加熱で生成する。さらに35.4 ($=100 - 64.6$) 時間アニールされる過程で、LSO 多結晶体と未反応 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ との間に熱力学的平衡が成立すると予想される。先のEPMAの結果は、このLSOの組成式は $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ であることを示唆する。

LSO (I) の結晶構造を空間群 $P6_3/m$ で精密化したところ(図6)、組成式は予想どおり $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($x = y = 0$)であった。⁵⁾ 奥寺ら¹⁴⁾⁻¹⁷⁾は $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 組成の単結晶を構造解析し、結晶構造から酸化物イオン伝導機構を結晶化学的に考察した。今回の構造モデルは、Si (Wyckoff 位置: $6h$) に配位する酸化物イオン (O1 と O2, O3) のうち、O3 席 ($12i$) が2つ (O3A と O3B) に分裂しており、奥寺らの構造モデルと相違がある。一方、 c 軸上のO4 席 ($2a$) を占める酸化物イオンの熱振動楕円体は、両モデルとも c 軸方向に著しく伸長する。

3.2 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ 組成の配向多結晶体

1600 °Cで50時間加熱した $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$ 拡散対(図4b)は、 La_2SiO_5 と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が過不足なく反応して全体が単相のLSO 多結晶体に変化し、その結果「LSO (I)/LSO (II)/LSO (I)」の積層構造が形成されていた。⁶⁾ LSO (II) の厚みは $430 \mu\text{m}$ ($=2L_{II}$) と比較的薄いので

図6 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の構造モデル (空間群 $P6_3/m$)。 (Structural model of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.) 各原子席を75 % 楕円体で表す。La イオンはLa1 席 ($4f$) とLa2 席 ($6h$) を占め、占有率はそれぞれ0.852 と0.988である。ソフトVESTA¹⁸⁾ による描画。

($L_{II} = 215 \mu\text{m}$)、この積層構造体は50時間以内の加熱で生成する。中心部分から取り出したLSO (II) 多結晶体の組成式は $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ ($x = 0.083$, $y = 0$) であり、格子間に過剰な酸化物イオンが存在する。過去に報告された格子間席はすべて一般位置 ($12i$) であったが、今回見出された席 ($6h$) は鏡映面上に位置する。 c 軸上のO4 席 ($2a$) の一部が2つに分裂し、同じ c 軸上で新たな席 ($4e$) が生成することも、この結晶構造の特徴に挙げられる。席占有率は前者が約3/4で後者は約1/8であった。

回折法で求めた先の化学組成 ($\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$) は、 $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 拡散対で生成するLSO 多結晶体の平均組成 ($\text{La}_{9.47}\text{Si}_6\text{O}_{26.21}$) にほぼ一致する。したがってLSOの生成反応終了後にアニールされる過程で、LSO 多結晶体全体が熱力学的平衡に到達すると予想される。

3.3 $\text{La}_{9.50}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{26}$ 組成の配向多結晶体

1600 °Cで100時間加熱後の $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{SiO}_5$ 拡散対(図4c)は、最も外側には未反応の La_2SiO_5 が残存し、その結果「 $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{LSO (I)}/\text{LSO (II)}/\text{LSO (I)}/\text{La}_2\text{SiO}_5$ 」の積層構造が形成されていた。⁷⁾ LSO (II) 多結晶体の厚みは $510 \mu\text{m}$ ($=2L_{II}$) なので ($L_{II} = 225 \mu\text{m}$)、内側の $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 部分がLSO (II) 多結晶体へ完全に置換するまでに69.6時間を要する。生成直後のLSOには過剰な酸化物イオンが格子間に存在し、一般式は $\text{La}_{9.33+2x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x}$ ($x > 0$, $y = 0$) で表される。引き続き30.4 ($=100 - 69.6$) 時間アニールされる過程で、このLSOと外側の La_2SiO_5 との間で式(5)の反応が起こり、Si 席に欠損が生じる。

LSO (II) 結晶の構造を精密化した結果、Si 席の占有率は0.979となり欠損が確認できた。組成式は $\text{La}_{9.50}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{26}$ ($x = 0.087$, $y = 0.131$) であった。

図7 各種酸化物イオン伝導体の伝導度の比較。(Comparison of oxide-ion conductivity of apatite, perovskite and fluorite-type oxides.) YSZ: $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$,¹⁹⁾ LSGM: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ ²⁰⁾ 差込図は c 軸配向 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 多結晶体の写真 (直径約 12 mm × 厚み約 0.4 mm, 透過照明)。

3.4 c 軸方向の酸化物イオン伝導

円盤状の配向 LSO 多結晶体に白金電極を取り付けて、800 °C までの粒子バルク内のイオン伝導に由来する抵抗成分を交流インピーダンス法で求め、c 軸方向のイオン伝導度 (σ) を算出した (図 7)。⁵⁾⁷⁾ 過剰な酸化物イオンを含む LSO ($\text{La}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$) の σ 値は、過剰な La_2O_3 成分や Si 席に欠損がない LSO ($\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) の σ 値よりも 450 から 700 °C の範囲で約 2.5 倍大きい。イオン伝導の活性化エネルギーは、ともに約 0.35 eV なので、格子間に位置する過剰な酸化物イオンの有無にかかわらず、両者の伝導機構はきわめて類似すると予想される。Si 席が欠損する LSO ($\text{La}_{0.50}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{26}$) の σ 値は、すべての温度域で $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ よりも高く、さらに 577 °C 以上では $\text{La}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ よりも高い。600 °C の σ 値を比較すると、三種類の LSO の中で $\text{La}_{0.50}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{26}$ が最も高く 4.2×10^{-2} S/cm に達する。

LSO の酸化物イオン伝導度をさらに向上させるためには、伝導機構の解明が不可欠である。室温や高温下の X 線回折法で精密化した結晶構造を基に、O4 席や格子間席を占有する酸化物イオンが c 軸に沿って伝導する経路を考察した研究^{21)–24)} や、 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の O1 または O2, O3 席の酸化物イオンが酸素同位体 (^{17}O) によって置換される過程を、高温下の固体核磁気共鳴分光法で追跡した研究²⁵⁾ がある。これらの実験的手法に加えて、第一原理分子動力学などの計算手法を駆使して、さまざまな伝導機構が提唱されている。なかでも Béchade ら²⁶⁾ は、O4 席と格子間席の酸化物イオンが互いに位置を交換しながら c 軸に沿って

移動する push-pull タイプの伝導機構を提唱し、実測値 (0.35 eV) にきわめて近い活性化エネルギー (0.32 eV) を導出している。しかし、 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ と $\text{La}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ の伝導機構の類似性を説明することは困難であり、改良の余地が残されている。まずは精緻な実験結果を基に、伝導に寄与する酸化物イオン席を特定する必要がある。

4. まとめ

比較的低温で酸化物イオンが高速伝導する固体電解質は、SOFC 以外に、酸素センサーなどの車載用デバイスへの応用が期待されている。現状の酸素センサー用電解質は YSZ であり、内部にヒーターを組み込んで 800 °C 以上に加熱して作動させている。今日では燃費の向上とともに排ガス温度は低下する傾向にあり、300 °C で 2.4×10^{-3} S/cm の伝導度が発現する c 軸配向 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 多結晶性は、その有望な電解質である。反応拡散による LSO の c 軸配向化と結晶構造・化学組成制御によって、従来の固体電解質よりも低温でイオン伝導度の大幅な向上が達成できた。今後は、さらなる伝導度の向上とともに、低温作動型固体電解質の実用化研究を推進したい。

文 献

- 1) 江口浩一：セラミックス **48**, 146 (2013).
- 2) S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono and Y. Sadaoka: *J. Mater. Chem.* **5**, 1801 (1995).
- 3) S. Nakayama and M. Sakamoto: *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1413 (1998).
- 4) 齋藤康善：セラミックス **47**, 258 (2012).
- 5) K. Fukuda, T. Asaka, R. Hamaguchi, T. Suzuki, H. Oka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion and P. Thomas: *Chem. Mater.* **23**, 5474 (2011).
- 6) K. Fukuda, T. Asaka, M. Oyabu, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien and P. Thomas: *Chem. Mater.* **24**, 4623 (2012).
- 7) K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, M. Oyabu, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien and P. Thomas: *Chem. Mater.* **25**, 2154 (2013).
- 8) K. Fukuda, T. Asaka, N. Ishizawa, H. Mino, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien and P. Thomas: *Chem. Mater.* **24**, 2611 (2012).
- 9) N. A. Toropov, I. A. Bondar and F. J. Galakhov: *Trans. Intern. Ceram. Congr. 8th Copenhagen*, 85 (1962).
- 10) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall: *Trans. AIME* **171**, 130 (1947).
- 11) F. K. Lotgering: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 113 (1959).
- 12) K. Fukuda, T. Asaka, M. Okino, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien and P. Thomas: *Solid State Ionics* **217**, 40 (2012).
- 13) K. Fukuda, T. Asaka and T. Uchida: *J. Solid State Chem.* **194**, 157 (2012).
- 14) 奥寺浩樹, 鱒淵友治, 吉川信一：日本結晶学会誌 **53**, 86 (2011).
- 15) H. Okudera, Y. Masubuchi, S. Kikkawa and A. Yoshiasa: *Solid State Ionics* **176**, 1473 (2005).
- 16) H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, M. Higuchi and S. Kikkawa: *Z. Kristallogr.* **219**, 27 (2004).
- 17) H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, M. Higuchi and S.

- Kikkawa: *J. Solid State Chem.* **177**, 4451 (2004).
- 18) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- 19) C. B. Choudhary, H. S. Maiti and E. C. Subbarao: E. C. Subbarao, Ed.: *Solid Electrolyte and Their Application*, p.40, Plenum Press, New York (1980).
- 20) T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3801 (1994).
- 21) R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka, K. Ohoyama and F. Izumi: *Chem. Mater.* **20**, 5203 (2008).
- 22) R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka and F. Izumi: *J. Solid State Chem.* **182**, 2846 (2009).
- 23) H. Yoshioka: *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3099 (2009).
- 24) T. Kinoshita, T. Iwata, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, P. Thomas, H. Yoshida, N. Ishizawa and K. Fukuda: *Solid State Ionics* **181**, 1024 (2010).
- 25) H. Kiyono, Y. Matsuda, T. Shimada, M. Ando, I. Oikawa, H. Maekawa, S. Nakayama, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, P. Florian and D. Massiot: *Solid State Ionics* **228**, 64 (2012).
- 26) E. Béchade, O. Masson, T. Iwata, I. Julien, K. Fukuda, P. Thomas and E. Champion: *Chem. Mater.* **21**, 2508 (2009).

プロフィール

福田 功一郎 Koichiro FUKUDA
名古屋工業大学大学院工学研究科 教授
Graduate School of Engineering, Nagoya Institute
of Technology
〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan
e-mail: fukuda@nitech.ac.jp
最終学歴：東京大学大学院理学系研究科鉱物学
専攻
専門分野：結晶合成, 結晶構造解析, 微細組織解
析, 分光特性評価
現在の研究テーマ：新物質合成, 未知・不規則構
造解析, イオン伝導体, 蛍光体
趣味：料理, ワイン, 旅行