

学 位 論 文 題 名

Study on Oxygen Ion Conduction Mechanism in
Apatite-type Rare Earth Silicate $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

(アパタイト型希土類ケイ酸塩 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ の
酸素イオン伝導機構に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年の環境、エネルギー問題への対処法として、固体酸化物型燃料電池が、その効率性、燃料の多様性から、実用化へ大きな期待が持たれている。しかし、 1000°C という高すぎる作動温度のため実用化には至っていない。その作動温度を低下させるために、低温で高い酸素イオン導電率を有する様々な化合物が研究されている。

そのような中で、アパタイト型構造を有する希土類ケイ酸塩が、 600°C 以下の低温域で、代表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を超える、高い酸素イオン伝導性を有することが $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ という化合物で報告された。しかし、その組成ではアパタイト単一相は得られず、相関係を検討したところ希土類ケイ酸塩においては $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ でアパタイト相を形成することを明らかにした。実際にその組成で $\text{RE}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ において単結晶試料が作製され、導電率が測定された。その結果、アパタイト型希土類ケイ酸塩は c 軸に垂直方向に比べて、平行方向に高い酸素イオン伝導性を有することが明らかにされた。このイオン伝導の異方性は、アパタイト型構造が c 軸に平行なチャンネル構造を有しており、その中のサイト ($2a$ サイト) に位置する SiO_4 に属さない酸素イオンが電荷のキャリアである為とされた。一方、アパタイト型化合物は $\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6\text{X}_2$ の一般式で表記される。 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ は化学式を比較すると、構造中には酸素イオン伝導体に必須とされる酸素イオン欠損を有していない。電気的中性を保つため、代わりに単位格子内には 0.67 個の陽イオン欠損が存在する。格子内に酸素イオン欠損が無いことで、従来の酸素イオン欠損を介するイオン伝導機構ではその高い酸素イオン伝導機構を説明できなかった。

陽イオン欠損の酸素イオン伝導性に与える影響を調べるため、 Sr を添加することで陽イオン欠損のない、 $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶を作製し、その導電率を測定した。その導電率は陽イオン欠損を含む $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ と比べて、約 5 桁低い値を有した。また、 $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ を基にその Sr と Nd の比を変えて陽イオン欠損または酸素イオン欠損を導入した $\text{Sr}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ 単結晶を作製した。少量の陽イオン欠損を導入すると導電率は $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ よりも格段に増加し、アパタイト型希土類ケイ酸塩では酸素イオン欠

損よりも陽イオン欠損の方がより導電率に与える影響が大きいことが明らかとなった。

結晶内の各原子の位置やそれらの占有率を知ることは、格子内をイオンがどのように移動するのかを推定する指針となる。結晶構造中の酸素イオンに関する情報を得るために、中性子線回折を用いて、陽イオン欠損を含む $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ と含まない $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (RE=La, Nd) について構造解析した。室温におけるチャンネル内の酸素イオン ($2a$ サイト) の熱振動に相当する異方性原子変位パラメータは導電率の差に対応するように $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ で、導電率の大きい結晶の c 軸方向に非常に大きな異方性を有していた。 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ の陽イオン欠損と $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ のSrは、それらの全てが構造中のRE-4fサイトにだけ存在していた。もう一方の希土類サイトRE-6hは陽イオンの有無に関わらず、完全に希土類イオンだけによって占有されていた。 c 軸に平行なチャンネルはRE-6hサイトによって形成されているので、 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ および $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、どちらの場合でもチャンネルは希土類イオンのみで形成されている。したがって、チャンネル内酸素イオンへのRE-6hからの影響はほぼ同等であり、その熱振動の違いは、結晶内で距離的には離れてはいるが、RE-4fサイトの違いに起因するものと思われた。

結晶内の各原子の詳細な分布を調べるため、構造解析結果を基に最大エントロピー法で、原子核密度分布を解析した。その結果、 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ では陽イオン欠損のあるRE-4fに配位する SiO_4 の酸素イオンがRE-4fから遠ざかるように、大きく振動している様子が確認できた。RE-4fの陽イオン欠損は電荷を補償するように負の形式電荷を有するため、陽イオン欠損の周りで SiO_4 の酸素イオンが静電的な反発によって大きく振動していると思われる。陽イオン欠損のない $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ではその振動は小さく、両者間で明らかな違いがあることが確認された。チャンネルを形成するRE-6hは SiO_4 の酸素イオンとも配位しており、RE-6hの配位多面体を介して、 SiO_4 の大きな振動が最終的にチャンネル内の酸素イオンに大きな振動を与えているものと考えられる。

酸素イオン伝導体を多結晶体として燃料電池等のデバイスとして使用するには、オーム損失の低下、さらにコストを下げるために、薄膜の形態にする必要がある。アパタイト型希土類ケイ酸塩では、いまだに薄膜の合成例は無く、特にイオン伝導に異方性があるので、配向性を有する焼結体や薄膜が求められる。さらに、固相法では 1600°C 以上という非常に高い合成温度も実用化には問題である。そこで、焼結体で最も導電率が高いとされるランタン系について、金属アルコキシドTEOSを硝酸ランタン水溶液中で加水分解する手法で、アパタイト型ランタンケイ酸塩の合成温度を低下させ、多結晶体の配向性についても検討した。粉末試料は 1400°C 、10hの焼成条件で、高結晶性のアパタイト単一相を得ることができた。その粒子は結晶構造に起因した六角板状粒子であったが、それらがランダムに凝集し焼結していたため、その粉体を用いて作製した焼結体には優先配向は見られなかった。しかし加水分解生成物を薄膜にすると、異方性粒子の並びやすさが向上し、アパタイト c 面が基板面と平行に並んだ優先配向膜が得られた。

最後に、アパタイト型希土類ケイ酸塩における酸素イオン伝導機構は、陽イオン欠損によって誘起される欠損周りの SiO_4 の振動が結晶構造中を伝わり、最終的にチャンネル酸素を移動させていることを構造解析から解明した。また、金属アルコキシドの加水分解法によって薄膜状にすると、ランタンケイ酸塩多結晶体が優先配向することも明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 吉 川 信 一

副 査 教 授 金 野 英 隆

副 査 教 授 嶋 田 志 郎

副 査 教 授 高 橋 順 一

学 位 論 文 題 名

Study on Oxygen Ion Conduction Mechanism in Apatite-type Rare Earth Silicate $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

(アパタイト型希土類ケイ酸塩 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ の

酸素イオン伝導機構に関する研究)

近年の環境、エネルギー問題への対処法として、固体酸化物型燃料電池に関する研究が盛んに行われている。しかし、その多くは 1000°C という高すぎる作動温度のため材料面から多くの制約があり、実用化に至っていない。本論文はこのような現況にある固体酸化物型燃料電池について、 600°C 以下の低温域でも高い酸素イオン伝導性を有するアパタイト型希土類ケイ酸塩 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ を適用することを目指した。その酸素イオン伝導機構を明らかにし、更に酸素イオン伝導を有効に利用する材料化技術を開発することを目的としたもので、新しい環境・エネルギー用材料として意義深いものである。

アパタイト型希土類ケイ酸塩は、c 軸に垂直方向に比べて、平行方向に高い酸素イオン伝導性を有する。アパタイト型構造は c 軸に平行なチャンネル構造を有しており、その中に位置する酸素イオンによる伝導と考えられてきた。 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ アパタイト型化合物ではその構造中にはこれまで酸素イオン伝導体に必須とされてきた酸素イオン欠損がなく、代わりに単位格子内には 0.67 個の陽イオン欠損が存在する。

本論文では、陽イオン欠損が酸素イオン伝導性に与える影響を調べるため、Sr を添加して陽イオン欠損のない $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶を作製し、その導電率を測定した。陽イオン欠損を含む $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ と比べて、約 5 桁低い導電率を示した。また $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ を基に、その Sr と Nd の比を変えて陽イオン欠損または酸素イオン欠損を導入して $\text{Sr}_{2\pm x}\text{Nd}_{8\pm y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶を作製した。少量の陽イオン欠損を導入すると導電率は $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ よりも格段に増加し、アパタイト型希土類ケイ酸塩では酸素イオン欠損よりも陽イオン欠損の方が、より導電率に与える影響が大きいことが明らかとなった。また中性子線回折を用いて陽イオン欠損を含む $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ と含まない $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

(RE=La、Nd) 単結晶について構造解析し、結晶構造中の酸素イオンの挙動を調べた。

さらに最大エントロピー法を用いて、原子核密度分布を解析した。これにより、 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ においては、陽イオン欠損のある RE-4f に配位する SiO_4 の酸素イオンが、RE-4f から遠ざかるように大きく振動している様子が確認された。RE-4f の陽イオン欠損は電荷を補償するように負の形式電荷を有するために、陽イオン欠損の周りで SiO_4 の酸素イオンが静電的な反発によって大きく振動していると考えられた。陽イオン欠損のない $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ではその振動は小さく、両者間で明らかな違いがあることが確認された。チャンネルを形成する RE-6h は SiO_4 の酸素イオンとも配位しており、RE-6h の配位多面体を介して、 SiO_4 の大きな振動が最終的にチャンネル内の酸素イオンに大きな振動を与えて高い酸素イオン伝導を誘起していることが明らかになった。

さらにアパタイト型希土類ケイ酸塩の異方性的なイオン伝導を利用することを目指して配向性を有する焼結体や薄膜の作成法を調べた。金属アルコキシド TEOS を硝酸ランタン水溶液中で加水分解する手法により、低い合成温度で高結晶性のアパタイト単一相を得る事に成功した。生成粉体は結晶構造に起因して六角板状粒子であった。しかしそれらがランダムに凝集し焼結したため、その粉体を用いて作製した焼結体には優先配向は見られなかった。ところが加水分解生成物を薄膜として焼成すると、異方性粒子の並びやすさが向上し、アパタイト c 面が基板面と平行に並んだ優先配向膜が得られた。

これを要するに、著者はアパタイト型希土類ケイ酸塩 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ について酸素イオン伝導機構と材料化技術の新知見を得たものであり、環境・エネルギー問題に重要な固体酸化物型燃料電池に対して動作温度を低温化する基盤技術に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。