Mn 置換したアパタイト型ランタンシリケートにおける 結晶相と電気伝導度

Paper

Microstructure and Electrical Conductivity of Mn-doped Apatite-type Lanthanum Silicate

丸山 拓*1、引間 和浩*²、岸本 治夫*³、堀田 照久*³、山地 克彦*³、山﨑 淳司*¹

Hiraku Maruyama^{*1}, Kazuhiro Hikima^{*2}, Haruo Kishimoto^{*3}, Teruhisa Horita^{*3}, Katsuhiko Yamaji^{*3}, Atsushi Yamazaki^{*1} *1**早稲田大学大学院創造理工学研究科**

Graduate school of Creative Science and Engineering, Waseda University

*2東京工業大学大学院総合理工学研究科

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology *³産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門

Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

概要:アパタイト型ランタンシリケート(La₁₀Si₆O₂₇)のLaの一部をMnで置換した際の結晶相と電気伝導度への影響を評価した。Mnを置換することで粒界に存在するLa₂SiO₅の生成が抑制された。交流インピーダンス法によりバルクと粒界の抵抗を切り分けて評価したところ、Mn置換によりバルク伝導度はランタンシリケート相に比較して約 1/2に低下したが、粒界伝導度への影響は見られなかった。粒界抵抗が全抵抗を占める割合がバルク抵抗よりも2倍 以上大きいことから、アパタイト型ランタンシリケートの全伝導度はほぼ粒界伝導度に支配されていた。

Abstract: The influence on crystal phases and electrical conductivities of Mn-substituted into La site of apatite-type lanthanum silicates ($La_{10}Si_6 O_{27}$) was evaluated. The production of $La_2 SiO_5$ at the grain boundaries was inhibited by Mn substitution. The resistances of bulk and grain boundary were separated by AC impedance method. The substitution of Mn into La site reduced the bulk conductivity almost by half as compared to the apatite-phase. On the other hand, the influence of the conductivity at the grain boundary was not confirmed. The resistances of the grain boundary were more than twice larger than bulk. Therefore, the conductivities at the grain boundaries were dominant in total conductivities of apatite-type lanthanum silicates.

Key Words: Apatite-type lanthanum silicates, Substitution of Mn into La site, Bulk conductivity, Conductivity of grain boundary

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は発電効率が高く、高温排熱も利用できることから、新し いエネルギー供給システムとして注目されている。SOFC の運転温度は用いる電解質材料によって決まる。一般的な 電解質材料としては酸化物イオン伝導体であるジルコニア 系電解質が用いられており、運転温度は十分なイオン伝導 度が得られる700-900℃となる。一方、金属材料の積極 的な利用や起動停止性能の向上を目的として、より低温で 使用できる電解質材料の開発が進められている。アパタイ ト型ランタンシリケート(La_{9.33 +x}Si₆O_{26+1.5x})系電解質 は六方晶を有し、500-700℃での中温域作動型 SOFC の 電解質材料として期待される材料の一つである。活性化エ ネルギーが 0.7 eV 程度と小さく、x=0.67 のとき 700 ℃ で 1.0×10⁻² S/cm 以上の伝導度を示す¹⁾。また、P(O₂) = 10⁻²¹ - 10⁵ Pa でほぼ純粋な酸化物イオン伝導体であ り^{2).3)}、二酸化炭素や水素雰囲気下での化学的安定性が高 く⁴⁾、SOFC の電解質として利用できる要件を満たしてい る。ランタンシリケート系の電解質は、アパタイト構造の *c* 軸方向に一次元の高速イオン伝導パスを持つ⁵⁾。x > 0 の組成では格子間に過剰酸素が導入され、x=0.67 まで (アパタイトとしての定比組成) La 添加量の増加に伴い電 気伝導度が上昇する^{6)~8)}。また、Si の一部を Al や Mg で Paper

高論又

x>0のランタンシリケートは電解質材料として十分 高いイオン伝導度を示す一方で、La量が増加していく と、粒界にアパタイト相の他にLa₂O₃やLa₂SiO₅を生成 し、水蒸気や二酸化炭素との反応による焼結体の崩壊¹¹⁾ や、電気伝導度の低下^{6).7)}を引き起こすことが報告され ている。これに対し、最近嶺重らは、FeやCrなどの遷 移金属を微量添加することで焼結体の崩壊やLa₂SiO₅の 生成が抑えられ、電気伝導度が向上することを報告してい る^{11),12)}。このことは、LSO 系電解質では、粒界の状態が 材料の安定性や電気伝導度に大きく寄与していることを 示している。本研究では、遷移金属を添加したランタンシ リケートにおけるバルクおよび粒界に生成する各結晶相 と、イオン伝導度の関連について評価した。中でもとくに、 La₁₀Si₆O₂₇のLaの一部をMnに置換した材料につい て、粉末 X 線回折装置(XRD)および走査型電子顕微鏡 (SEM)、電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、エネ ルギー分散型 X 線分光法 (EDS)、波長分散型 X 線分光 法(WDS)から結晶相の評価を、交流2端子法を用いた 電気化学測定によりイオン伝導度を評価した。特に250-400℃の低温域では、粒界とバルクの電気伝導度を切り分 けて評価し、粒界およびバルクの状態と電気伝導度の相関 について明らかにした。

2. 実験方法

本研究では、従来の報告でランタンシリケートの中 でも最も高い電気伝導度を示す一方、粒界にLa₂O₃や La₂SiO₅の生成が報告されている La₁₀Si₆O₂₇(LSO)組成 を選択した。LSO および La の 1 mol% を Mn で置換した $La_{9.9}Mn_{0.1}Si_6O_{26+\delta}$ (LMSO) は、固相反応法を用いて作 製した。La₂O₃(キシダ化学株式会社製、純度 99.99%)、 SiO₂(キシダ化学株式会社製、純度 99%)、MnO₂(和光 純薬工業株式会社製、純度 99.5%)を所定量秤量し、遊星 ボールミル(部分安定化ジルコニアポットおよびボールを 使用) にて 250 rpm、30 分間混合した。乾燥後、1,400℃、 10hで仮焼し、再度遊星ボールミルにて粉砕した。一軸成 形および冷間等方圧プレス(CIP、390 MPa)を用いてディ スク状に成形後、1,700℃、10hで本焼成を行った。焼結 後のLSO、LMSOの相対密度はそれぞれ 91.1%、96.1% であった(理論密度は LSO が 5.61 g/cm³、LMSO が 5.58 g/ cm³)。作製した試料の結晶相は、XRD(㈱リガク RINT-ULTIMA Ⅲ、X 線源: CuK α)を用いて評価した。SEM (㈱キーエンス製 VE - 7800) により、試料の微構造の観 察を行った。また、FE-SEM (㈱日本電子 JSM-7001 F) および EDS (Oxford instruments Inca)、WDS (Oxford instruments Inca) にて試料表面の観察および元素分析を 行った。交流2端子法によるインピーダンス測定から電気 抵抗を読み取り、その抵抗値と試料の面積と厚みから電気 伝導度を算出した。まず、厚さ1mm、直径8-9mmの 円板型のペレットを作製し、ペレット試料表面にはPtメッ シュをPtペーストを塗って焼き付けた。電極の焼き付け は1,000 °C、2h で行った。電極面積は50-60 mm²であっ た。電気化学測定 (Princeton Applied Research, Versa STAT 4) は、乾燥空気中、測定周波数帯 10⁻² - 10⁶Hz、 印加電圧 100-800 mV の条件で行った。

3. 結果

図1に作製したLSOおよびLMSOの粉末X線回折結 果を示す。図中、無印のピークはランタンシリケートの回 折線、▼印を付けたピークはLa₂SiO₅による回折線であ る。LSOのXRDパターンでは、La₂SiO₅が生成している ことがわかる。一方、Laの約1%をMnに置換した試料 (LMSO)では、La₂SiO₅の回折線が認められなくなった。 X線回折結果から導出されたLSOの格子定数は a=9.721 (1)Å、c=7.192(4)Åであった。LMSOの格子定数も a=9.722(1)Å、c=7.201(3)Åであり、LSOとほぼ一致し た。この結果から、Mnの添加によりランタンシリケート 相の結晶格子に大きな変化は起こらないが、La₂SiO₅の生 成が抑制されることが明らかとなった。



Fig. 1 XRD patterns of $La_{10}Si_6O_{27}$ and $La_{9.9}Mn_{0.1}Si_6O_{26+\delta}$.

図 2 に 1,700 ℃ で焼結した試料の表面 SEM 画像を示 す。粒子径は LSO、LMSO どちらも 5 ~10 µm 程度であ



図2 反射電子像 (a) LSO (b) LMSO Fig. 2 Back scattered electron images of (a) $La_{10}Si_6O_{27}$, (b) $La_{9.9}Mn_{0.1}Si_6O_{26+\delta}$.



図3 LSOの元素マッピング画像 (a)反射電子像 (b)La (c)Si Fig. 3 Element mapping images of La₁₀Si₆O₂₇ (a)back scattered image (b)La (c)Si.



- 図4 LMSOの元素マッピング画像(a)反射電子像(b)La(c)Si (d)Mn(WDS使用)
- Fig. 4 Element mapping images of La_{9.9}Mn_{0.1}Si₆O₂₆₊₅ (a) back scattered image (b) La (c) Si (d) Mn (used by WDS).

るが、LMSO でより成長した粒子が比較的多く観察され た。また、LSO の表面の粒界部分には 1 μ m 程度の粒子 径を持つ粒子が多数析出していた。図 3、4 に示した EDS 分析の結果から、これらの粒子の主成分は La と Si であり、 La 成分が多く含まれている相であることが示唆された。 このことから、少なくとも LSO 焼結体表面近傍の粒界に は、過剰な La 成分を含んだ粒子が密集して存在している ことが推察された。また、Pengfei らの透過型電子顕微鏡 測定に関する報告では LSO の粒界において La₂SiO₅が生 成していた¹³⁾ ことから、本研究で使用した LSO において も、結晶粒界に La₂SiO₅が生成していると推測できる。

図5、6にはそれぞれ350℃、600℃におけるLSOお よびLMSOのインピーダンス測定結果を示した。250-400℃の域では3つの円弧が現れた。高周波域の円弧がバ ルク伝導に、中周波域の円弧が粒界伝導に、低周波域の大 きな円弧が電極反応に対応しているとして解析を行った。 電解質の全伝導度はバルク伝導と粒界伝導のインピーダン スの和を用いて算出した。500-800℃の温度領域では高 周波域と中周波域の円弧が分離できなくなり、低周波域の 円弧のみが現れた。この測定温度域では、Cole-cole プロッ トに現れるオーミック抵抗部分(円弧とオーミック抵抗部 分の交点のx軸切片)を電解質抵抗として、電気伝導度 を求めた。







Paper

図6 600°CでのCole-Coleプロット図 (a) LSO (b) LMSO Fig. 6 Cole-Cole plot diagram at a temperature of 600°C (a) La₁₀Si₆O₂₇ (b) La_{9.9}Mn_{0.1}Si₆O26+ δ .



図7 250-800℃における電気伝導度

Fig. 7 Electrical conductivities in the temperature range from 250 to 800 °C.

図7にはLSO、LMSOの電気伝導度の250-800℃にお けるアレニウスプロットを示した。全伝導度は高温側と低 温側で同じ直線で表されることから、インピーダンススペ クトルから高周波域及び中周波域の抵抗をバルクおよび粒 界の抵抗と同定したことが妥当であることがわかる。ま た、活性化エネルギーは0.78~0.79 eV 程度と、報告され ているランタンシリケート系電解質の値^{2).3)}に近い値を 示した。LSO およびLMSO の伝導度は 800 ℃でそれぞれ 2.5 × 10⁻² S/cm、2.5 × 10⁻² S/cm、600 ℃でそれぞれ 5.6 × 10⁻³ S/cm、4.2 × 10⁻³ S/cm とほぼ同じ値であった。 さらにこれらの値は、報告されている La₁₀ Si₆O₂₇ の伝導 度^{1).2).6).12)} とほぼ同等であった。500-800 ℃における全 伝導度において、顕著な Mn 置換の影響は見られなかっ た。

図8は250-400℃で測定したバルク伝導度、粒界伝導 度のアレニウスプロットである。比較のため、図5で示し た全伝導度を直線で示した。LSO と LMSO のバルク伝導 度を比較すると、LMSO の伝導度は LSO の約 1/2 に低下 し、活性化エネルギーの値は LSO が 0.73 eV、LMSO が 0.78 eV を示した。一方、LSO と LMSO の粒界伝導度は ほぼ同じ値を示し、活性化エネルギーは LSO が 0.87 eV、



図8 250-400℃におけるLSOとLMSOの伝導度 (□:LSOのバルクの電気伝導度 △:LSOの粒界の電気伝 導度 ■:LMSOのバルクの電気伝導度 ▲:LMSOの粒界 の電気伝導度 破線:LSOの全伝導度、実線:LMSOの全 伝導度)

Fig. 8 Electrical conductivities of La₁₀Si₆O₂₇ and La_{9.9}Mn_{0.1}Si₆O_{26+δ} in the temperature range from 250 to 400 °C.
(□: electrical conductivity of bulk of La₁₀Si₆O₂₇ △: electrical conductivity of grain boundary of La₁₀Si₆O₂₇
■: electrical conductivity of bulk of La_{9.9}Mn_{0.1}Si₆O_{26+δ}
▲: electrical conductivity of grain boundary of La_{9.9}Mn_{0.1}Si₆O_{26+δ} dashed line: total conductivity of La₁₀Si₆O₂₇, solid line: total conductivity of La_{9.9}Mn_{0.1}Si₆O_{26+δ}).

LMSO が 0.81 eV であった。LSO、LMSO のどちらにお いても、バルク伝導度は粒界伝導度に比べて高く、これら 材料の全伝導度は主に粒界伝導度が支配的であることが明 らかとなった。

4. 考察

XRD 結果 (図1) と SEM 結果 (図2) から、Mn 置換 による結晶相への主な効果は、粒界における La₂SiO₅の生 成の抑制であることがわかった。報告されている La₂O₃-SiO₂系状態図¹⁴⁾ や La₂O₃-SiO₂-MO 系状態図 (M=Mg, Al) ^{15),16)} から、La₂SiO₅の消失は、相対的な La 濃度、す なわち、アパタイト相における La サイトを占める陽イオ ン濃度の低下を意味し、それに伴い格子間酸化物イオン濃 度が減少したことになる。また、添加した Mn が構成元素 となるような異なる第2相の生成、例えば LaMnO₃の生 成も確認されなかったことから、Mn はアパタイト相中に 均一に分散していることが示唆された。これらのことから、 La₁₀Si₆O₂₇の La の一部を Mn に置換した場合、Mn は主 に Si サイトに導入されたと考えられる。

アパタイト型ランタンシリケート (La_{9.33+x}Si₆O_{26+1.5x}) 電解質の電気伝導度は、La 濃度、x、が増加するとともに 上昇する^{6)~8)}。この時、第2相である La₂SiO₅の生成を 伴ったとしても、x=0から x=0.67の定比組成までその 効果が見られる。これは、アパタイト相中の格子間酸化物 イオン濃度の上昇と密接に関係していることを示す。本研 究で、LSO と LMSO の電気伝導度を比較したとき、バル ク伝導度は Mn 置換により約 1/2 に低下した。これより、 La の一部を Mn に置換することで、La サイトを占める陽 イオン濃度が減少したと同時に格子間酸化物イオン濃度 が減少すると活性化エネルギーは増加する¹⁷⁾。Mn を置換 したことでバルクの活性化エネルギーが増加したことから も、La サイトを占める陽イオン濃度が低下したことが裏 付けられる。

一方、粒界伝導度について、Pengfei らは、粒界に存在 する La₂SiO₅が低い伝導度をもたらす要因としている¹³。 しかしながら本研究においては、Mn 置換により粒界での La₂SiO₅の生成が抑制された LMSO における粒界伝導度 が、粒界に La₂SiO₅が生成していると思われる LSO の値 と変わらなかったことから、アパタイト型ランタンシリ ケートにおける低い粒界伝導度は、粒界での La₂SiO₅の 生成だけが原因ではなく、粒界伝導度が低下する本質的な 要因がほかに存在することになる。

また、電気伝導度はすべて相対密度100%として計算

しており、実際の相対密度を考慮するとLSOの伝導度は 1.10倍、LMSOの伝導度は1.04倍になる。これより、相 対密度を考慮しても、LMSOはLSOよりも相対的にバル クと粒界の伝導度が小さくなる。これはLa₂SiO₅の消失 が粒界伝導度の向上に寄与していないという結論に影響を 与えない。

今後、粒界の状態をより詳しく分析することで、低い粒 界伝導度をもたらす要因や、焼結体崩壊の原因を追究する 予定である。

5. 結言

固相反応法を用いて1,700 °C、10 h の条件で本焼成を行 い、La₁₀ Si₆O₂₇ (LSO) とLa_{9.9} Mn_{0.1} Si₆O_{26+ δ} (LMSO) を作製した。XRD および SEM/EDS の結果から、LSO で はアパタイト相に加えて粒界にLa₂SiO₅が生成している が、LMSO では粒界のLa₂SiO₅の生成が抑制されていた。 Mn 置換による La サイト占有陽イオン濃度の低下はバル ク伝導度の低下をもたらした。一方、粒界でのLa₂SiO₅ 生成の抑制は、粒界伝導度の改善には寄与しないことがわ かった。LSO および LMSO における全伝導度は粒界伝導 度がほぼ支配していることが明らかになった。今回作製し たアパタイト型ランタンシリケートの粒界伝導度が低い原 因は、粒界でのLa₂SiO₅だけでなく、アパタイト型ラン タンシリケート相における粒界の本質的な特性が影響して いることが示唆された。

参考文献

- Susumu Nakayama and Masatomi Sakamoto
 Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor RE₁₀Si ₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1413-1418 (1998)
- 2) M.Yu.Gorshkov, A.D.Neuimin, N.M.Bogdanovich, Yu.V.Danilov, and L.A. Dunyushkina, : Electrophysical Characteristics and Stability of Solid Apatite-like Electrolytes La_xSi₆O_{12+1.5x} and La_xGe₆ O_{12+1.5x}, *Russian Journal of Electrochemistry*, 43, 721-728 (2007)
- 3) Hiroshi Arikawa, Hiroyasu Nishiguchi, Tatsumi Ishihara, and Yusaku Takita : Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide, *Solid State Ionics*, **136–137**, 31–37 (2000)
- 4) Takayuki Nakao, Atsushi Mineshige, Masafumi Kobune, Tetsuo Yazawa, and Hideki Yoshioka :

Chemical stability of $La_{10}Si_6O_{27}$ and its application to electrolytes for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, **179**, 1567–1569 (2008)

- 5) Susumu Nakayama, Masatomi Sakamoto, Mikio Higuchi, Kohei Kodaira, Mineo Sato, Shinichi Kakita, Toshihisa Suzukie, and Katsuhiko Itohe, : Oxide Ionic Conductivity of Apatite Type Nd_{9,33}(SiO₄)₆O₂ Single Crystal, *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 507–510 (1999)
- 6) H. Yoshioka : Oxide ionic conductivity of apatitetype lanthanum silicates, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 649-652 (2005)
- 7) 嶺重 温:これまでにないSOFC電解質~アパタイト型酸化物~、燃料電池、13-2、15-19 (2013)
- 8) Shanwen Tao and John T.S. Irvine : Preparation and characterization of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, 36, 1245-1258 (2001)
- 9) E.J.Abram, D.C.Sinclair, and A.R.West : A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite La_{9.33}(SiO₄)₆O₂, *J. Mater. Chem.*, 11, 1978–1979 (2001)
- Hideki Yoshioka : High Oxide Ion Conductivity in Mg-Doped La₁₀Si₆O₂₇ with Apatite-type Structure, *Chemistry Letters*, 33, No.4, 392-393 (2004)
- Yoshiki Ohnishi, Atsushi Mineshige, Yusuke Daiko, Masafumi Kobune, Hideki Yoshioka, and Tetsuo Yazawa : Effect of transition metal additives on electrical conductivity for La-excess-type lanthanum silicate, Solid State Ionics, 181, 1697-

1701 (2010)

- 12) Atsushi Mineshige, Yoshiki Ohnishi, Ryuta Sakamoto, Yusuke Daiko, Masafumi Kobune, Tetsuo Yazawa, Hideki Yoshioka, Takayuki Nakao, Tomokazu Fukutsuka, and Yoshiharu Uchimoto : Effect of cation doping on ionic and electronic properties for lanthanum silicate-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, **192**, 195–199 (2011)
- Pengfei Yan, Atsushi Mineshige, Toshiyuki Mori, Yuanyuan Wu, Graeme John Auchterlonie, Jin Zou, and John Drennan : Microanalysis of a Grain Boundary's Blocking Effect in Lanthanum Silicate Electrolyte for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 5307-5313, 2013
- N.A.Toropov, I.A.Boundar, and F.Ya.Galakhov, Trans. Intern. Ceram.Congr., 8th, Copenhagen, 87 (1962)
- 15) Kiyoshi Kobayashi and Yoshio Sakka : Phase relationships in the quasi-ternary LaO_{1.5}-SiO₂-MgO system at 1773 K, Sci. *Technol. Adv. Mater.*, 13, 1–12 (2012)
- 16) D. Mazza and S. Ronchetti : STUDY ON THE Al₂O₃-SiO₂-La₂O₃ TERNARY SYSTEM AT 1,300 ℃, Materials Research Bulletin, 34, No. 9, 1375-1382 (1999)
- Hideki Yoshioka : Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations, J. Am. Ceram. Soc., 90[10], 3099-3105 (2007)