

2012A1603

BL14B2

極微量の遷移金属不純物がセラミックスの物性に与える影響の調査
(固体酸化物形燃料電池用電解質の化学的安定性向上をめざして)
Effect of Small Amounts of Transition Metal Additives on Physical Properties
of Ceramics

嶺重 温^a, 吉岡 秀樹^b, 森 良平^c, 大淵 博宣^d, 梅咲 則正^d
Atsushi Mineshige^a, Hideki Yoshioka^b, Ryohei Mori^c, Hironori Ofuchi^d and Norimasa Umesaki^d

^a兵庫県立大学, ^b兵庫県立工業技術センター, ^c富士色素(株), ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aUniversity of Hyogo, ^bHyogo Prefectural Institute of Technology, ^cFuji-Pigment.Co.Ltd., ^dJASRI

燃料電池用電解質の開発を行うなかで我々は、材料の化学的安定性が極微量の遷移金属の添加によって大きく向上することを見出した。本課題では、そのような特性を支配する極微量の遷移金属の状態を明らかとするために、X線吸収微細構造解析(XAFS)を適用した。具体的には、アパタイト型固体電解質に存在する遷移金属元素の状態解析を行った。その結果、意図的に添加した鉄の大部分はアパタイト母相に置換固溶するが、ごく一部は粒界に存在し、材料の化学的安定性向上に寄与するものと推察された。

キーワード： 固体酸化物形燃料電池、微量元素、XAFS

背景と研究目的：

鉄を中心とする遷移金属元素は原料由来の不純物として、セラミックス製品の多くに極微量取り込まれており、これが材料の物性や製品の特性、あるいは耐久性に影響を与えているケースが実は少なくないと想像される。このような材料中の極微量元素は通常その存在すら知ることが難しく、その存在状態の解析にまで至っているケースはまれである。我々は、優れた酸化物イオン(O²⁻)伝導性を持ち、固体酸化物形燃料電池(SOFC)への応用が期待される次世代電解質・アパタイト型ランタンシリケート(LSO, 組成 La_{9.33+x}Si₆O_{26+1.5x})の組成最適化を行う過程で、そのような状況に遭遇した(Table 1)。すなわち、①LSOのイオン伝導性はxの値が高く(~0.67)、かつ焼成温度(T_f)が1973 Kと非常に高温の際に最も高い(表中の◎印)、②そのような高x組成を有する高温焼成LSO試料は化学的には極めて不安定であり、自己崩壊によって緻密焼結体が数日のうちに微粉化する(表中の×印)、③その組成にごくわずかの鉄を添加することによって材料の安定性は飛躍的に向上し、自己崩壊を完全に抑制できる、ということを見出した。このような鉄添加手法は工業的に見ても、あるいは学術的にも極めて興味深い。しかし、当該手法の完成のためには、鉄の状態解析の実施による自己崩壊抑制機構の理解が不可欠である。先に実施した重点産業利用課題(課題番号2011B1967)において、LSOに添加された極微量の鉄は、Feドープ

Table 1. Conducting property and chemical stability of La_{9.33+x}Si₆O_{26+1.5x} prepared at various firing temperatures, T_f. ◎, ○, and △ denote high (> 0.05 S cm⁻¹), middle (0.01-0.05 S cm⁻¹) and low (< 0.01 S cm⁻¹) ionic conductivity at 1073 K. × means sample degradation due to instability.

$T_f / K \backslash x$	0.07	0.33	0.47	0.67	0.67(+140 ppm Fe)	1.17
1973	△	○	○	◎×	◎	○×
1923				○		○
1873				△		

LSO (La-Si-Fe-O アパタイト相) を形成するのに使われると結論付けた^[1]。しかし、自己崩壊を抑制した鉄の役割の詳細については依然不明であり、引き続き検討が必要であった。本課題では、 $(1-\alpha)\{\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}\}-\alpha(\text{MO}_y)$ (M ; Fe, Co, Ni, $0.00 \leq \alpha \leq 0.02$) の組成を持つアパタイトを作製し、QXAFS (Quick XAFS) によってこの材料に含まれる不純物遷移金属元素の状態解析を行った。特に、自己崩壊は 1973 K で焼成した $x \sim 0.67$ の試料に見られ、同組成でも 1873 K 焼成試料では見られない (Table 1) ことに着目し、焼成温度を変えた鉄添加試料の XAFS 測定を実施した。さらに、鉄以外にコバルト、ニッケルを添加した LSO 試料についての測定も併せて行った。以上より、SPring-8 における高輝度放射光 X 線吸収測定を用いた、セラミックスの物性に及ぼす極微量元素の状態解析手法の確立と、LSO における安定化向上機構の解明を目的とした。

これまでの検討と本課題の位置づけ：

我々はこれまで、課題番号 2009B2043 ならびに 2011B1967 において、添加鉄の安定化機構を探るべく、QXAFS による鉄の状態解析を実施してきた。前者では、 $\alpha = 0.005$ (試料中の鉄の存在量 140 ppm) の鉄の観測に成功し、また、鉄の存在量が 10 倍の 0.14% の試料については、EXAFS 解析により、鉄はほぼ 3 価の状態四面体配位環境に存在することを明らかにした。LSO 中の Si は SiO_4 四面体 (Si-O 距離 1.63-1.65 Å) を形成しているため、その Si サイトに鉄が置換している可能性が高いことが示された。引き続き後者の課題では、 $0.99\{\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}\}-0.01(\text{FeO}_y)$ 組成 (鉄の重量濃度 280 ppm) をベースとする LSO の XAFS による鉄の状態解析を実施し、多種の鉄化合物参照試料スペクトルとの比較を実施した。その結果、LSO の Si サイトに意図的に鉄を多く導入した固溶体参照試料 $\text{La}_{10}(\text{Si}_5\text{Fe})\text{O}_{26.5}$ (固相法、1773 K 焼成セラミックス) のみが試料のスペクトル形状をよく再現できること、また両者の EXAFS 振動もよく一致したことから、添加された極微量の鉄は LSO の Si サイトに置換固溶され、La-Si-Fe-O アパタイト相を形成すると結論付けた^[1]。一方で、蛍光イメージング測定によって、LSO ($x = 0.67$, $\alpha = 0.05$, $T_f = 1973$ K) の粒界部に鉄が偏在する傾向があるとの結果が得られており^[2]、アパタイト相以外の何らかの鉄化合物が粒界に形成され、試料の安定性を向上させている可能性も否定できない状況である。本課題では、焼成温度を変えた鉄添加試料ならびにコバルト、ニッケル添加 LSO 試料の XAFS 測定を実施することで、LSO における遷移金属による自己崩壊抑制機構を考察する。

実験：

組成式 $(1-\alpha)\{\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}\}-\alpha(\text{MO}_y)$ (M ; Fe, Co, Ni, $0.00 \leq \alpha \leq 0.02$) で表される LSO 系アパタイトセラミックス (緻密多結晶焼結体) を固相法によって合成した。これら試料に対し、ビームライン BL14B2 において、Si(111)分光器によって単色化した X 線を照射し、19 素子半導体検出器を用いた蛍光法により遷移金属元素の K 吸収端近傍スペクトルを測定した。参照試料としては鉄化合物については以前測定を行っているため、今回は種々のコバルトならびにニッケル化合物を BN と混合したペレット (直径 10 mm、厚さ 0.5 mm) を準備し、透過法にて K 吸収端領域の QXAFS 測定を行った。用いた試料は CoO 、 Co_3O_4 、 CoOOH 、塩基性 CoCO_3 、 CoFe_2O_4 、 LaCoO_3 、 NiFe_2O_4 、 NiO 、 $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{Ni}(\text{OH})_2$ である。さらに、 SiO_4 四面体を形成している LSO の Si サイトに意図的に鉄、コバルトあるいはニッケルを多く導入した固溶体試料 $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{M}_{0.25})\text{O}_{26.875}$ (M ; Fe, Co, Ni, 固相法、1773 K 焼成セラミックス) を準備し、その遷移金属 K 吸収端領域の QXAFS 測定を蛍光法により実施した。測定角度条件は、それぞれ最大で、Fe; $17.0^\circ \sim 13.2^\circ$ (-0.00084° ステップ)、Co; $15.55^\circ \sim 12.35^\circ$ (-0.00071° ステップ)、Ni; $14.35^\circ \sim 11.55^\circ$ (-0.00060° ステップ) とした。EXAFS 解析には解析ソフト Artemis を用いた。

結果：

まず、微量鉄添加試料 $0.98\{\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}\}-0.02(\text{FeO}_y)$ を 1873 K ならびに 1973 K の異なる焼成温度で作製した試料の測定と EXAFS 解析を行い、両者の比較を行った。Fig. 1 にその Fe K 吸収端 X 線吸収スペクトルを、固溶体試料 $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}_{26.875}$ と比較しながら示す。固溶体試料のスペクトルは 2011B 期に測定した固溶体試料 $\text{La}_{10}(\text{Si}_5\text{Fe})\text{O}_{26.5}$ とほぼ同じ形状であり、Si サイトに置換した鉄の状態を正確に示しているものと考えられる。これと比較しながら微量鉄添加試料のスペクトルを眺めると、試料のスペクトルにはいずれも 7112 eV 付近にプレッジが明確に観測され、四面体環境にある鉄が存在している^[3,4]ということが分かった。スペクトルの形状については、1873 K 焼成試料、固溶体試料と比べ、1973 K 焼成試料ではスペクトルにおけるジャンプ直後のピーク強度がその次のピークの強度よりもわずかに高いように見受けられたものの、三者の

間に有意な差は見られなかった。以前の課題番号 2009B2043 において測定した $\alpha = 0.005$ 試料と $\alpha = 0.05$ では、添加した鉄の量が少ないほど、スペクトルにおけるジャンプ直後のピーク強度がその次のピークの強度よりもわずかに高くなることが観測された。今回の測定では同じ組成で、化学的安定性の違いを生む異なる焼成温度の試料の比較を行ったが、安定化をもたらした鉄の状態を明確に捉えることはできなかった。固溶した鉄は、作製条件を多少変化させても四配位の状態をとって安定しており、今回の組成 ($\alpha = 0.02$) では、固溶した鉄に隠れた、異なる状態の鉄の混在を示す結果は得られなかった。

Fig. 2 ならびに Fig. 3 には、Fig. 1 で示した 3 試料の EXAFS 振動ならびに $2.0 - 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ の k の範囲で求めた動径構造関数を示す。これらより、極微量に鉄を添加し、1973 K で焼成した試料でも、他の 2 試料とほぼ等しい k -空間 XAFS スペクトルを示し、ほぼ等しい Fe-O 距離にあると判断された。

次に、EXAFS 振動をもとに、四配位鉄[FeO₄]をモデルとして、第一配位圏について QFS (Quick first shell) 計算による動径構造関数のカーブフィッティングを試みた。しかし、 $2.0 - 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ の k の範囲での QFS 計算は、十分なデータ点が無いことから実施できなかった。そこで、 k の範囲を $2.0 - 9.7 \text{ \AA}^{-1}$ 、あるいは $0.0 - 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ として動径構造関数のフィッティングを実施したところ、良好なフィッティングが可能であった。 k の範囲を $2.0 - 9.7 \text{ \AA}^{-1}$ とした固溶体試料のフィッティングの例を Fig. 4 に示す。得られた Fe-O 距離は固溶体試料で 1.88 \AA 、 $\alpha = 0.02$ の場合は 1873 K 焼成試料と 1973 K 焼成試料でそれぞれ 1.88 \AA 、 1.84 \AA であった。ただしこの解析では、 k の範囲を $2.0 - 9.7 \text{ \AA}^{-1}$ としたため、1973 K 焼成試料の場合には 6.0 \AA^{-1} 以上の波数領域におけるノイズの影響 (Fig. 2) を受けたと思われる。一方、この試料について k の範囲を $0.0 - 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ として解析してみると、得られた Fe-O 距離は 1873 K 焼成試料と 1973 K 焼成試料

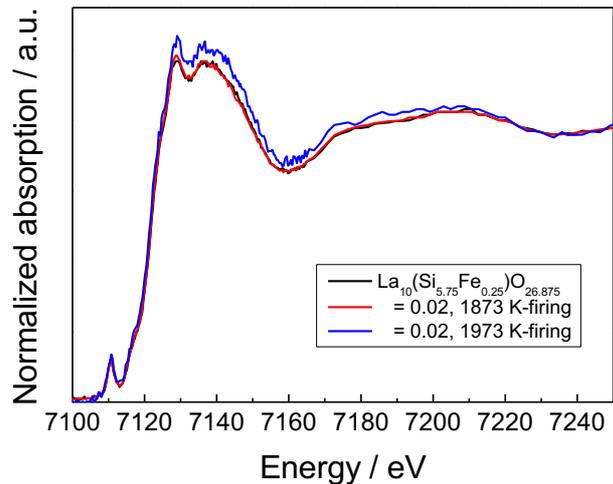


Fig. 1. Fe K-edge XANES for $\alpha = 0.02$ fabricated by 1873 K- or 1973 K-sintering compared with that for $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}_{26.875}$.

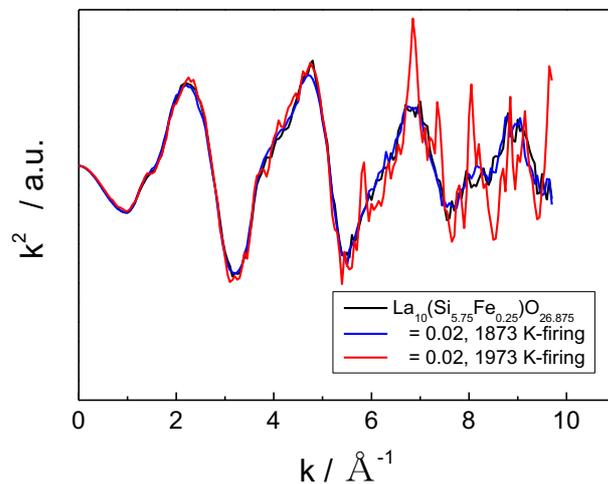


Fig. 2. k -space XAFS spectra for $\alpha = 0.02$ fabricated by 1873 K- or 1973 K-sintering compared with that for $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}_{26.875}$.

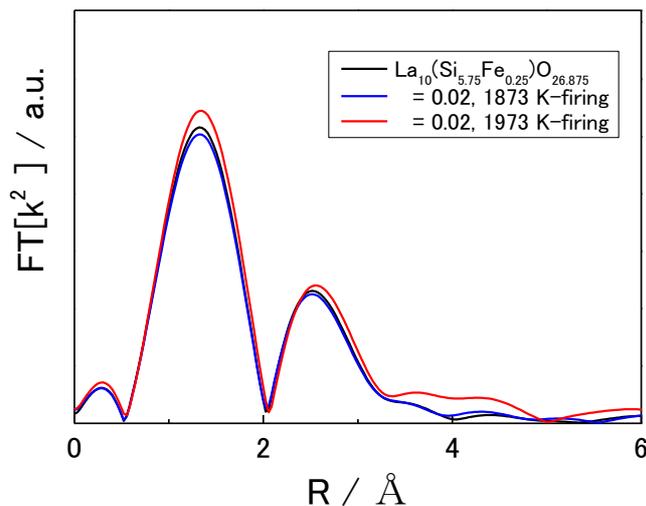


Fig. 3. Radial structure function for $\alpha = 0.02$ fabricated by 1873 K- or 1973 K-sintering compared with that for $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}_{26.875}$ (k range; $2.0 - 6.0 \text{ \AA}^{-1}$).

でそれぞれ 1.89 Å、1.88 Å であった。よって、QFS 計算を用いた解析においても、いずれの試料でも鉄は全て同じ状態にあるということが再確認された。

次に、微量コバルト添加試料 $0.98\{\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}\}-0.02(\text{CoO}_7)$ (焼成温度 1973 K) の Co K 吸収端 X 線吸収スペクトルを、固溶体試料 $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_{26.875}$ ならびに他の参照試料と比較しながら Fig. 5 に示す。コバルトを微量添加した試料のスペクトルは $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_{26.875}$ とほぼ同じ形状であり、Si サイトに置換したコバルトの状態を示しているものと考えられた。両スペクトルには 7707 eV 付近にプレッジが明確に観測された。固溶あるいは添加されたコバルトは、作製条件を多少変化させても安定に存

在できる四配位の状態をとることが分かった。EXAFS 振動をもとに、四配位コバルト $[\text{CoO}_4]$ をモデルとして、第一配位圏について QFS 計算によるカーブフィッティングを行ったところ、得られた Co-O 距離は固溶体試料で 1.87 Å、 $\alpha = 0.02$ の場合は 1.84 Å であった。

以上より、コバルトを添加あるいは固溶させた場合にも鉄のケースと同様に、四面体位置の Si に優先的に置換するということが分かった。四面体状態以外の存在状態があるかどうかについては今回の実験では明らかとならなかった。

一方、微量ニッケル添加試料 $0.98\{\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}\}-0.02(\text{NiO}_7)$ については試料の調製に問題があったためか、検出シグナルの S/N 比がかなり低く、有意なスペクトルが観測できなかった。

考察：

上述のように、自己崩壊は 1973 K で焼成した x の値の大きい $\alpha = 0.00$ 試料に見られるが、同組成でも 1873 K 焼成試料では見られない。これは両者では、わずかに共存する第二相が異なるためと考えられる。ラボでの X 線回折測定によれば、後者では、アパタイト相から見て La 過剰相である La_2SiO_5 相が第二相として明確に観測されたが、前者では単相状態であった。しかし、物質・材料研究機構の協力を得て課題番号 2011B4905 において BL15XU にて実施した X 線回折測定によって、化学的に不安定化して自己崩壊を起こした前者の X 線回折パターンには LSO 主相 (空間群; $\text{P6}_3/\text{m}$) に加え、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 相が第二相として析出すること、また焼成直後の LSO 試料には LSO に加え、 La_2O_3 相がわずかに共存することが確かめられた。つまり、 x の値の高い組成ではアパタイト相以外の何らかの第二相 (La 過剰相) が共存しており、焼成温度によって相関係が異なるために様々な物性が変わると考えられる。

1973 K 焼成試料と 1873 K 焼成試料では測定されたイオン伝導度に大きな差があり、高イオン伝導体を得るには 1973 K 焼成試料が必要であることが既に分かっている (Table 1)。即ち、イオン伝導の観点からは La_2O_3 相との共存が望ましい。しかし、1973 K 焼成試料で得た La 過剰組成 ($x = 0.67$) では、この La_2O_3 相の存在に起因した化学的不安定化が生じる。高い伝導性を追求す

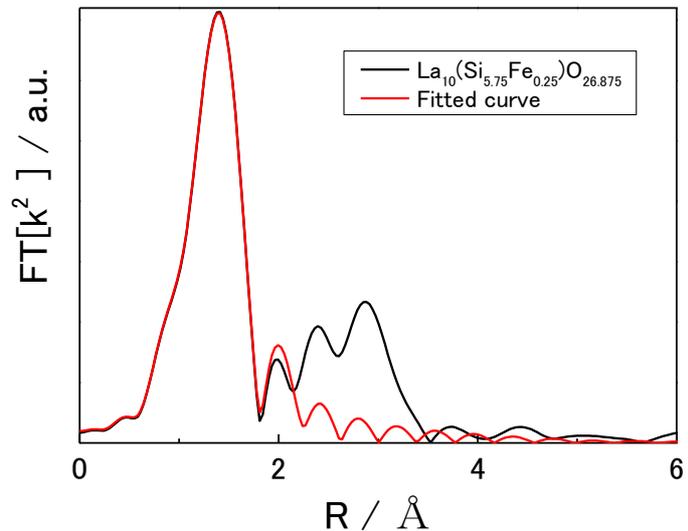


Fig. 4. Radial structure function and fitted curve for $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}_{26.875}$ by using a QFS calculation (k range; $2.0 - 9.7 \text{ \AA}^{-1}$).

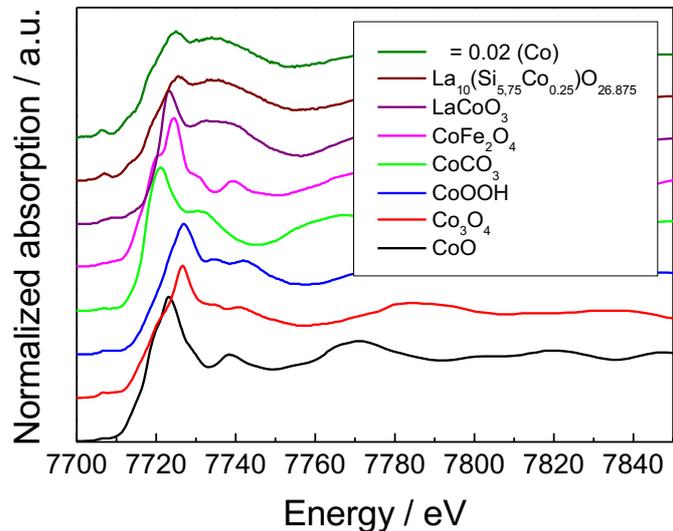


Fig. 5. Co K-edge XANES for $0.98\{\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}\}-0.02(\text{CoO}_7)$ (shown as $\alpha = 0.02$ (Co)), compared with some references.

るあまり化学的安定性を犠牲にせざるを得ない事態を招いている。つまり、La 過剰組成型 LSO 試料では、 La_2O_3 相が微量第二相としておそらく粒界部に析出しており、このアパタイト結晶相間に形成される La_2O_3 相が環境の水（あるいは二酸化炭素）と反応することによって最終的に $\text{La}(\text{OH})_3$ 相を生じる過程で、体積膨張による粒界破壊を起こすことが自己崩壊の原因と考えられる。一方、課題番号 2011B4905 の X 線回折測定において、鉄を添加し、自己崩壊を抑制できた試料においては La_2O_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 両相の析出は見られなかった。鉄の極微量添加試料では La_2O_3 相の析出を防げたために、高い伝導性を損なうことなく化学的安定性を飛躍的に向上させたものと考えられた。このように本材料系における研究開発では、結晶相関係の理解と制御が重要であるということが分かった。

La_2O_3 相の析出を防いだ鉄の最終的な存在状態について、LSO の Si サイトに固溶する以外の状態があるのであればそれはどのような状態であるかについて本課題では着目し、同じ組成で焼成温度の異なる試料を用い、固溶体試料との比較を行った。しかし、そのような鉄を含むであろう XAFS スペクトル解析においても、固溶体試料と比べて異なる特徴は見られなかった。また、EXAFS 解析からも、鉄の状況に違いは見られなかった。化学的安定化をもたらした鉄は確かに存在すると思われるが、おそらく粒界においてわずかに存在する為に LSO の Si サイトに固溶する大部分の鉄に隠れ、本課題で詳細を明らかにすることはできなかった。今後、安定性向上機構解明のためには、マイクロビームを用いた局所 XAFS 測定やメスバウアー測定等、他の測定を実施することにより、粒内、粒界それぞれに存在する鉄の状態を切り分けて評価する必要がある。

謝辞：

本課題の遂行にあたり、測定法の検討や実験手順の計画に際し、JASRI 産業利用推進室の杉浦正治 博士にご指導、ご助言をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献：

- [1] 嶺重 温, 吉岡 秀樹, 森 良平, 大淵 博宣, 梅咲 則正, *SPring-8/SACLA 利用研究成果集*, **3**, 24-27 (2015).
- [2] 嶺重 温, 高野 秀和, 横山 和司, 松井 純爾, 津坂 佳幸, 籠島 靖, 兵庫県ビームライン年報・成果集, **3**, 16-21 (2014).
- [3] A. L. Roe, D. J. Schneider, R. J. Mayer, J. W. Pyrz, J. Widom, and L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1676 (1984).
- [4] T. Yamamoto, *X-ray Spectrometry*, **37**, 572 (2008).

©JASRI

(Received: November 2, 2015; Early edition: November 25, 2016;
Accepted: December 12, 2016; Published: January 31, 2017)