

《様式B》

研究テーマ 「ナノサイズのかご型結晶を利用した高イオン伝導性燃料電池電解質の開発」

研究責任者 所属機関名 静岡大学

官職又は役職 准教授

氏 名 坂元尚紀 メールアドレス sakamoto.naonori@shizuoka.ac.jp

共同研究者 所属機関名 株式会社GSユアサ

官職又は役職 グローバル技術統括センター 技術開発本部

第二開発部 第三グループ・グループマネージャー

氏 名 伊藤悦子

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

本研究は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7 と略) 結晶中に含まれるかご構造を活用した高速酸化物イオン伝導材料の開発を目指して研究をスタートした。当初は C12A7 の Al^{3+} サイトに電気陰性度の低い Y^{3+} や Ga^{3+} イオン置換することにより Al-O 結合強度を低下させ、拡散の活性化エネルギーを低下させることにより酸化物イオン電導率の向上を目指していたが、文献調査ならびに合成実験の結果、 Y_2O_3 の固溶領域は極めて狭い(高濃度の Y^{3+} イオンを置換することが原理的に困難である) 可能性が高いことが明らかとなり、 Ga^{3+} イオンについても同様の結果であった。

そこで新たな着眼点として C12A7 系化合物の Ca^{2+} サイトをアルカリ金属イオンで置換することにより、従来は正に帯電していたかご骨格を負に帯電させ、カゴ内に包接されるイオンを H^+ とした新しいかご構造化合物とすることで、燃料電池の固体電解質に利用できる高プロトン伝導性を発現させられるのではないかと考え、研究を行った。結果として、カリウムをドーブした C12A7 の系では (K5C7)A7 (42 mol%) まで単相が得られた (アルカリ金属 (AM) をドーブした試料の組成を $(\text{AM}_x\text{C12-x})\text{A7}$ と表す)。カリウムのドーブ量が 25 mol% ~ 42 mol% の組成では、ドーブ量を変化させても格子定数の変化が見られない異常な現象が現れた。これは包接種が H^+ のような小さなイオンに置き換わったために格子定数が小さくなる効果と、カルシウムサイトをイオン半径の大きいカリウムで置換することによる増大の効果が相殺して、見かけ上格子定数の変化が起こっていないためであると考えられた。これらの結果より、C12A7 にカリウムを固溶させることにより、C12A7 のカゴ構造の正電荷を減少させ、プロトンのような小さいイオン種の包接に成功したと推察される。今後はさらなる固溶量の増加のための合成法の検討、かご構造内のイオン種の特定ならびに存在箇所特定、イオン伝導率測定などを行うことにより、かご構造を利用した新規イオン伝導体としての可能性を検証していく予定である。

る。

本研究成果は、カルシウム、アルミニウム、カリウム、酸素という安価な元素を用いた高機能性材料の開発につながるものである。そのためカリウムドープ C12A7 は安価な新規イオン伝導体として実用化が比較的容易であり、また波及効果が高い材料であると考えている。現時点では特許出願は行っていないが、将来的にはカリウム置換によって得られた新規 C12A7 のイオン伝導性を評価し、新しいコンセプトによるかご型結晶構造を利用したイオン伝導性物質の創出に関する特許出願を視野に入れ、今後も研究を進めていく予定である。

2. 実施内容および成果の説明

【研究の背景と目的】

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ はカルシウムアルミネート系に属する化合物であり、その組成比から C12A7 と呼ばれる。古くからアルミナセメントの構成成分の 1 つとして知られている物質であるが、近年、その特徴的な構造に由来する興味深い特性についての研究が数多く報告されている。C12A7 の結晶構造を Fig.1 に示す。結晶構造は立方晶で、格子定数は $11.99\text{\AA}$ である。C12A7 の特徴として、結晶内にかご型の結晶構造を持っていることが挙げられる。このかごは単位格子中に 12 個存在し、C12A7 の様々な物性を発現するための重要なファクターとなっている。

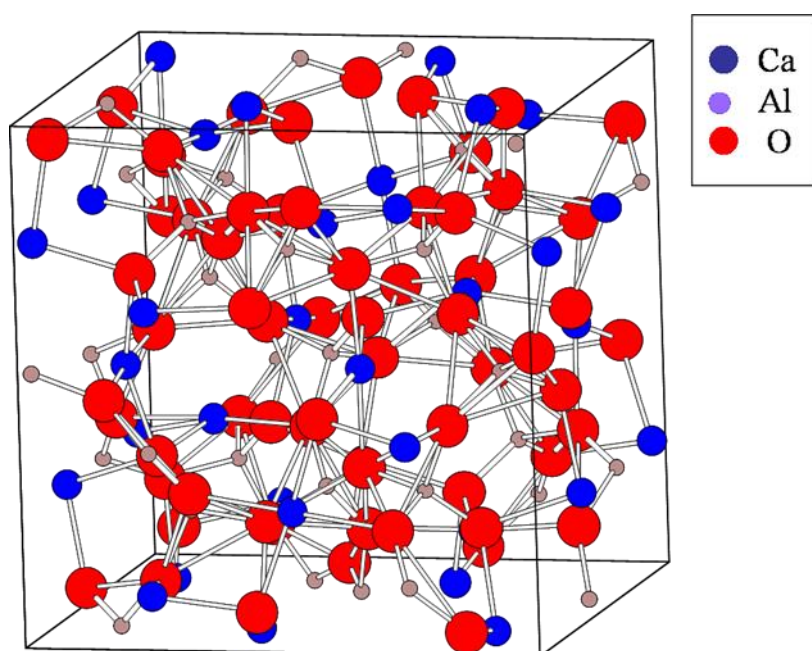


Fig. 1 C12A7 の結晶構造の模式図

定比組成の C12A7 においては、かご構造の内部にはかご構造の正電荷を補償するために、かご骨格に属さない 2 つの自由酸素イオン(O^{2-})が緩く包接され構造が安定化している。包接された自由酸素イオンは適切な処理を行うことで様々な陰イオン種 (e^- , H^- , O^- 等) に置き換えることができ、イオン種の置換により電子伝導性の発現、光と熱によって描画・消去可能な導電回路の作製、非常に酸化力の高い活性酸素種($\text{O}^\cdot$)ビームの発生、窒素と水素から直接アンモニアを合成する触媒としての作用など、様々な物性が発現する¹⁾。これまで、C12A7 の Al^{3+} サイトを別の原子で置換する研究がいくつか報告されており、4 価の Si^{4+} で置換した場合には、カゴの電荷を大きくし陰イオン種の包接量を増加させたという結果がある²⁾。一方、 Ca^{2+} サイトを+1 価のアルカリ金属で置換した場合、置換によって酸素空孔が生じないと仮定すると、アルカリ金属の固溶量が増加するにつれてかごの電荷は減少していく。固溶量が Ca^{2+} サイトの 17 mol% に達するとかごの電荷は 0 になり、25 mol%

に達するとかごの電荷は-2 となり、正から負へとかごの電荷が反転することが予想される (Fig.2) 。かごの電荷を負にすることができれば、これまでアニオンしか包接することができなかったかごの中に、カチオンを包接できることが予想される。かごの中に、Li⁺や Na⁺、K⁺といったアルカリ金属イオンを包接することができれば、新たなイオン伝導体として電池材料への応用も期待される。

上記の仮説を基に、本研究では C12A7 の Ca²⁺サイトをアルカリ金属で置換することによるかご構造の電荷制御を目的とし、固溶領域ならびに固溶量の増加に伴う結晶構造の変化について調査を行った。(本報告書内では、未発表の測定データについては図を省略し、文章のみで記述しています)

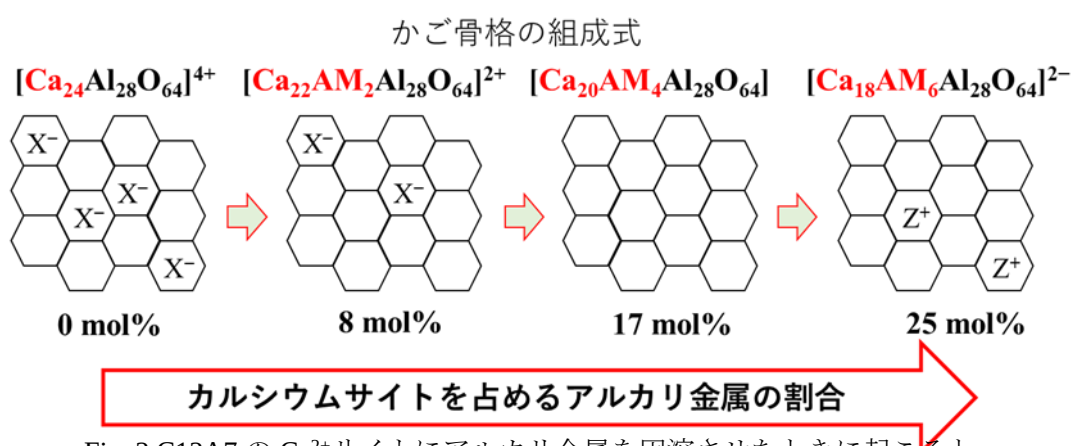


Fig. 2 C12A7 の Ca²⁺サイトにアルカリ金属を固溶させたときに起こると予想されるかごの電荷の変化とかご内の包接イオンの変化

【試料の合成手法】

Ca²⁺サイトへのアルカリ金属の固溶量を増やしていくと、かごの電荷は負の方向に大きくなっていき、17 mol%より多くのアルカリ金属を固溶させることができれば、C12A7 のかごの電荷を反転させることができると予想される。すなわち、実際に電荷の反転が起こり得るかを確かめるためには 17 mol%以上固溶するアルカリ金属を選択する必要がある。そこでいくつかのアルカリ金属元素を用いて C12A7 の固溶体を作製した。その結果から、固溶割合が高く、広い範囲での電荷制御を可能とするアルカリ金属元素の選定を行った。原料粉末のみから C12A7 相を合成すると中間生成物が多く生成してしまうため、初めに純粋な C12A7 を合成し、これに酸化アルミニウム、アルカリ金属の炭酸塩を加えて再焼成し、アルカリ金属固溶 C12A7 を合成した。純粋な C12A7 の合成は次の方法で行った。すなわち、原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムのモル比が 12:7 になるように秤量した。秤量した原料はアルミナ乳鉢に移し、エタノールを溶媒とした湿式混合によって 1 時間混合した。混合が終わった後、100 °Cに設定した定温乾燥炉で十分に溶媒を除去した。その後、混合物をアルミナるつぼに移し、電気炉で焼成を行った。焼成は、大気中 1300 °Cで 12 時間を 3 回行った。1 回目の焼成が終わった後、るつぼの中身をアルミナ乳鉢へ移し、100 μm のふるいを通過する

程度まで細くなるように粉碎を行った。粉碎が終わった後、アルミナるつぼへ移し焼成を行った。2 回目の焼成後も同様に粉碎を行い、粉碎後アルミナるつぼへ移し 3 回目の焼成を行った。3 回目の焼成後、るつぼの中身を十分に粉碎し C12A7 粉末を得た。原料の C12A7 と酸化アルミニウム、アルカリ金属の炭酸塩（炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）はモル比が $\text{Ca} : \text{Al} : \text{M} = 12 - x : 14 : x$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) となるように秤量し、アルカリ金属の固溶割合が 0~25 mol% となる組成範囲で固相合成法により試料を作製した。秤量した原料はアルミナ乳鉢に移し、粒径を小さくするために 20 分乾式混合を行った。その後、エタノールを溶媒とした湿式混合によって 1 時間混合した。混合が終わった後、100 °C に設定した定温乾燥炉で十分に溶媒を除去した。その後、混合物をアルミナるつぼに移し、電気炉で焼成を行った。焼成は 6 時間の仮焼と 12 時間の本焼成を空气中において連続で行った。仮焼温度はアルカリ金属の種類によって異なり、炭酸リチウムの場合 600 °C、炭酸ナトリウムの場合 800 °C、炭酸カリウムの場合 850 °C とした。この仮焼の目的は、あらかじめ炭酸塩の融点以下の温度で脱炭酸反応を生じさせて高融点の酸化物とすることで、焼成中のアルカリ金属の揮発を抑制することである。仮焼後、1000 °C で 12 時間の本焼成を行った。

【アルカリ金属種による固溶量への影響】

リチウムを固溶させた場合、固溶割合にかかわらず作製したすべての試料で XRD に不純物ピークが現れ、単相が得られなかった。ナトリウムの場合、4.1 mol% の固溶させた試料では単相が得られたが、それ以上の固溶割合では不純物ピークが現れ、単相にはならなかった。イオン半径の小さなリチウムの場合、ピークが高角側にシフトして格子定数は小さくなり、イオン半径の大きなナトリウムの場合、ピークが低角側にシフトして格子定数が大きくなっていた。これらの結果より、リチウム、ナトリウムは C12A7 の Ca^{2+} サイトにわずかに固溶するが、電荷を反転させるのに十分な量固溶させることはできなかったことが分かった。一方、カリウムの場合は作製した固溶割合 25 mol% までの試料全てにおいて不純物ピークが現れることなく単相が得られた。また、カリウムを固溶した系では XRD ピークは低角側にシフトして格子定数が大きくなっていた。一般に、置換型固溶を行う場合イオン半径の差が 15% 以内であることが望ましいと考えられる。 Ca^{2+} と比較したとき、 Li^{+} は 21 % の差があり、イオン半径が小さすぎるため単相の合成が上手くいかなかったと考えられる。 Na^{+} の場合、差は 2 % と非常に小さいが結果としては高い固溶割合まで単相は得られなかった。この理由として、ナトリウムが酸化物となって安定化してしまったため Ca^{2+} サイトを置換することができなかったのではないかと推測される。 K^{+} の場合、差は 33 % と Li^{+} の場合よりも大きな値であるため単相がほとんど得られないのではないかと予想されたが、最も高い割合まで固溶することが

できた。この理由については不明であるが、置換する前の Ca^{2+} と K^{+} の電子状態が比較的近いことが要因の 1 つではないかと推測した。

【カリウム固溶 C12A7 の固溶量増加に伴う異常な格子定数変化現象の発見】

C12A7 の Ca^{2+} サイトに 25 mol% までカリウムを固溶させることができたため、25 mol% よりもさらに固溶割合の高い試料を作製し、分析を行った。カリウムを固溶させて単相が得られた試料に対し XRD 測定により格子定数を求めた。通常、固溶体を形成して単相が得られた場合、その組成範囲内では Vegard 則に従い、格子定数は組成に対して線形に変化するのが一般的である。本実験においても、カリウムの固溶割合が 0 mol% ~ 25 mol% の範囲内においては Vegard 則が成り立っており、格子定数の値が線形に増加していた。しかしながら、25 mol% よりも固溶割合が大きい試料では、カリウム組成が増大しても格子定数の値がほとんど変化しないという、これまでに知られていない現象が観察された。この組成範囲内では不純物相の出現は起きておらず、また、SEM-EDS 分析、ICP 発光分光分析による組成分析から、焼成に伴う仕込み組成からの組成ずれも起きていないことが明らかとなった。この現象は通常の固溶体形成とは明らかに異なるメカニズムで組成変化が起こっていることを示しており、おそらく格子定数変化が C12A7 のカゴ内への包接物による影響を受けているのではないかと考えた。すなわち、組成変化に依存せず格子定数が一定となる 25 mol% ~ 42 mol% 組成において、Ca サイトをイオン半径の大きなカリウムで置換したことにより格子定数が増大する変化と同時に、かごの電荷が正から負へと反転したことで包接されるイオン種が従来のアニオンからカチオンへと変換し、プロトンなどの小さなカチオンが包接されることで、かごが収縮し格子定数が小さくなる作用が働くのではないかと考えられる。さらに詳しく中距離秩序構造の変化について調査するため、ラマン分光法を用いて分析を行った。

ラマン分光スペクトルを取得した結果、カリウムのドーピング量増加に伴って一つのピークを除くすべての C12A7 の骨格由来のピークが低波数側にシフトしていることが分かった。格子定数の変化しなかった 25 mol% ~ 42 mol% の試料について比較すると、カリウムの固溶量が増加してもピーク位置は変化しなかったことから、この組成範囲では格子定数の変化が起きていない結果と整合していた。また、カリウムのドーピングに伴って C12A7 単体には見られない複数の新たなピークが現れた（これらのピークの帰属は明らかになっておらず、今後さらなる調査が必要である）。C12A7 の骨格に由来するラマン分光スペクトルのピークのうち、266 cm^{-1} 付近に現れるピークだけがカリウムドーピング量の増加に伴って高波数側にシフトするという興味深い現象が見られた。このピークは本研究のラマン分光測定範囲において唯一 Ca^{2+} イオンに関連した振動モードであることが分かっており、このピー

クのみが高波数側にシフトしたことは、 Ca^{2+} イオンの一部がこれよりも軽い元素である K^{+} イオンによって置換されたことを示唆している。すなわち、 Ca^{2+} サイトを K^{+} イオンが置換している証拠と言える。残念ながら、25 mol%~42 mol%組成においてかご骨格内に包接されている化学種を特定するための情報はラマン散乱からは得られなかったが、今後、放射光施設などを用いた XAFS 測定などによりこれらの化学種およびそれらの存在するサイトの特定を行っていきたいと考えている。

【まとめ】

C12A7 の Ca^{2+} サイトをアルカリ金属で置換することによるかご構造の電荷制御を目的とし、固溶領域ならびに固溶量の増加に伴う結晶構造の変化について調査を行った。その結果、リチウム・ナトリウムを固溶させた試料では固溶領域は非常に狭く、かご構造の電荷を反転させられるほどの組成の試料は得られなかったが、カリウムをドーピングした C12A7 の系では(K5C7)A7 (42 mol%)まで単相試料が得られた。カリウムのドーピング量を変化させても格子定数の変化が見られない組成範囲が新たに発見され、これらは包接種が H^{+} のような小さなイオンに置き換わることで格子定数が小さくなり、見かけ上格子定数の変化が起こっていないためであることが示唆された。ラマン散乱測定からは、 Ca^{2+} サイトに K^{+} が置換していることを示唆する結果が得られた。これらの結果より、C12A7 のカルシウムをカリウムに置換し、かご構造が持つ正の電荷を初めて減少させることに成功したと考えられる。今後はさらなる固溶量の増加のための合成法の検討、かご構造内の陽イオンの存在箇所の特定、イオン伝導率測定などを行うことにより、カリウムの固溶限界の調査と結晶構造情報の取得、ならびに固溶量とイオン伝導率との関係についてさらに調査を行う予定である。

参考文献

- 1) S. W. Kim, et al., *Nano Lett.*, **7**, (2007), 1138-1143
- 2) S. Fujita, et al., *Chem. Mater.*, **15**, (2003), 255-263

【受賞】

1. "Challenges to cation encapsulation into cage-structured crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Yusuke Kishi, Shuto Suzuki, Takahiko Kawaguchi, Naoki Wakiya, and Naonori Sakamoto, KJ-Ceramics37, Konjiam Resort, Korea, 2023/11/16 (**Young Ceramist Award** を受賞)
2. "カゴ型結晶 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ へのアルカリ金属ドーピング効果", 岸 祐介, 鈴木 脩人, 川口 昂彦, 脇谷 尚樹, 坂元 尚紀, 日本セラミックス協会 第 36 回秋季シンポジウム, 京都工芸繊維大学, 2023/9/6 (**優秀賞**を受賞)