

機関番号：12301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760533

研究課題名（和文）セラミックスナノ粒子の自己集積化による機能性ナノ結晶バルク構造体の創製

研究課題名（英文）Fabrication of Functional Nanocrystalline Bulk Structures through Self-organization of Ceramics Nanocrystals

研究代表者

佐藤 和好 (SATO KAZUYOSHI)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40437299

研究成果の概要（和文）：機能性ナノ結晶バルク構造体の作製には、単分散性に優れたセラミックスナノ粒子の合成が大前提である。そこで、まず、無機錯体水溶液の水熱処理によるセラミックスナノ粒子の合成を試み、本手法により、 $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ (YSZ)、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 等様々な単分散セラミックスナノ粒子の合成に成功した。また、材料の機能はその結晶構造や結晶面に強く依存するため、これらの精密な制御は高機能バルク結晶を作製する上で不可欠な技術であると考え、処理条件の制御によるナノ結晶の結晶構造や形状の制御を試みた。その結果、処理温度、処理時間および金属イオンや表面修飾剤の濃度の制御によりこれらが実現可能であることを見出し、例えば、 $N(CH_3)_4^+$ を用いた表面修飾の有無による単斜晶および正方晶ジルコニアナノ結晶の選択成長に世界で初めて成功した。また、酸化スズナノキューブおよび酸化チタンナノリボンの合成等、粒子の形状制御にも成功した。さらに、これら水中完全分散 ZrO_2 ナノ結晶の乾燥速度制御により、ファイバー状成形体の作製に成功した。さらに、この成形体は、ナノ結晶から構成されるため、500℃程度の極低温で焼結が可能であり、透明な多結晶ファイバーの作製が可能になった。

さらに、ナノ結晶の用途開拓を進め、ナノ結晶を用いた新規共沈法を開発し、これにより合成した $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.98}MnO_3$ (LSM)/YSZ および NiO/YSZ 複合ナノ粒子を用いて、固体酸化物燃料電池電極のナノ構造化に成功し、本電極が既往の電極を凌駕する高い電気化学特性を有するだけでなく、優れた長期安定性を示すことを実証した。

研究成果の概要（英文）：Highly dispersed nanocrystals with narrow size distribution must be synthesized as a first step of fabrication of functional nanocrystalline bulk structures. We have attempt to synthesize such ceramics nanocrystals and successfully obtained nanocrystalline $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ (YSZ), ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 highly dispersed in water without significant aggregation. We also challenged the control of crystalline phase and morphology of the nanocrystals, since the performance of the materials strongly depends on the structural characteristics. Consequently, we have developed a facile route for the selective growth of monoclinic and tetragonal ZrO_2 nanocrystals through surface energy control by the capping with an organic ligand, tetra-methyl ammonium ($N(CH_3)_4^+$). In addition, morphology controlled nanocrystals such as SnO_2 nanocubes and TiO_2 nanoribbons were synthesized with similar approach. The highly dispersed nanocrystals spontaneously organized through drying and formed fibrous bulk material. The bulk material can be sintered at 500 °C and transparent polycrystalline fiber was obtained.

Another application of the nanocrystals was explored and found. The nanocrystals can be applied for nuclei of nanocomposite fabrication in co-precipitation process. The nanocrystalline $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.98}MnO_3$ (LSM)/YSZ and NiO/YSZ composites fabricated by the method was applied for solid oxide fuel cell electrodes and demonstrated superior electrochemical performance and long-term stability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：無機材料、微粒子、燃料電池、触媒
 科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性
 キーワード：ナノ結晶、構造制御、集積化、触媒機能、

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子からなるコロイド結晶や結晶子径が数十 nm 以下の緻密セラミックスでは、従来のセラミックスや単結晶を凌駕する、あるいはこれらでは得られない、高速イオン伝導などの特異な機能の発現が大いに期待できる。(このように、ナノ構造に由来する特異機能を示すセラミックスバルク体を以下では機能性ナノ結晶バルク構造体と称する。)しかしながら、ナノ粒子コロイド結晶においては、現状技術で実用サイズのものでは得られていない。また、一般的に超緻密セラミックスの作製には、1200℃以上の高温での熱処理が必要であるため、得られるセラミックス焼結体の結晶子径は必然的にサブミクロン以上となる。したがって、機能性ナノ結晶バルク構造体を作製するためには、従来とは異なる全く新しいアプローチによるブレークスルーが不可欠である。

高温・高圧の“水”は古くからよく知られたユニークな反応場であり、様々な無機粒子や高品質単結晶等が 500℃以下で合成されている。申請者は最近、配位子を制御した無機錯体の合成とその水熱処理による単分散性に優れた酸化物ナノコロイド透明水溶液の合成法を開発した。従来の手法では粗大な凝集体が形成され、これが光を散乱するため水溶液は白濁する。これに対して、本手法により得られる水溶液中には 5nm 以下の単分散ナノ粒子が凝集体を形成することなく分散しているため、光を散乱せず高い透明性を有している。

このナノコロイド水溶液からの自発的固液相分離による粒子の自己集積化と水熱反応場における溶解-再析出を巧みに制御すれば、従来技術では実現不可能な機能性ナノ結晶バルク構造体の創出が可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、まず、機能性ナノ結晶バルク構造体の基本ユニットであるナノ結晶の欠陥構造や形状等の精密な制御技術を構築する。次に、本ナノ結晶を用いたバルク構造体の作製を水熱反応場での溶解析出や乾燥速度制御による自己組織化によって達成する。また、水中完全分散ナノ結晶やバルク体の新規用途を探索する。

3. 研究の方法

3.1 水中完全分散セラミックスナノ結晶の精密構造制御

ナノ結晶の精密な構造制御には、表面エネルギー制御が不可欠であると考え、有機分子によるキャッピング効果について検討を行った。図1に ZrO₂ ナノ結晶の合成法を示す。まず、原料(ZrOCl₂・8H₂O)を蒸留水に溶解させ、ここに、錯体形成のために、炭酸水素テトラメチルアンモニウム(TMAHC)と水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)または炭酸水素カリウム(KHCO₃)と水酸化カリウム(KOH)の混合物を添加した。Zr⁴⁺は塩基性水溶液中で一時的に加水分解を生じるが、1分ほどで無色透明の塩基性炭酸ジルコニウム錯体水溶液となった。次に、本水溶液を市販の水熱容器に封入し、150℃で水熱処理した。得られた生成物は限外ろ過により洗浄し、水中完全分散 ZrO₂ ナノ結晶を得た。また、類似の方法により、SnO₂ または TiO₂ ナノ結晶を合成した。

3.2 ナノ結晶バルク構造体の作製

上記ナノ結晶合成において、原料の濃度、温度、時間を制御することにより、ナノ構造バルク体の作製を試みた。また、水中完全分散ナノ結晶の乾燥速度制御による作製の可能性についても検討した。

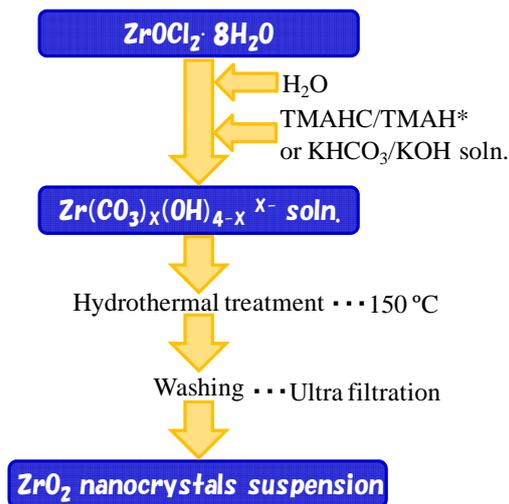


図1 水中完全分散 ZrO₂ ナノ結晶の合成プロセス

3.3 水中完全分散ナノ結晶の固体酸化物燃料電池電極への応用

ナノ結晶の高い水中分散性の特徴を生かし、イットリウムを添加した水中完全分散 ZrO₂ ナノ結晶 (YSZ) を核生成サイトとする新規共沈法(図2)を提案し、これにより複合粒子を作製し、その固体酸化物燃料電池電極材料への応用を検討した。

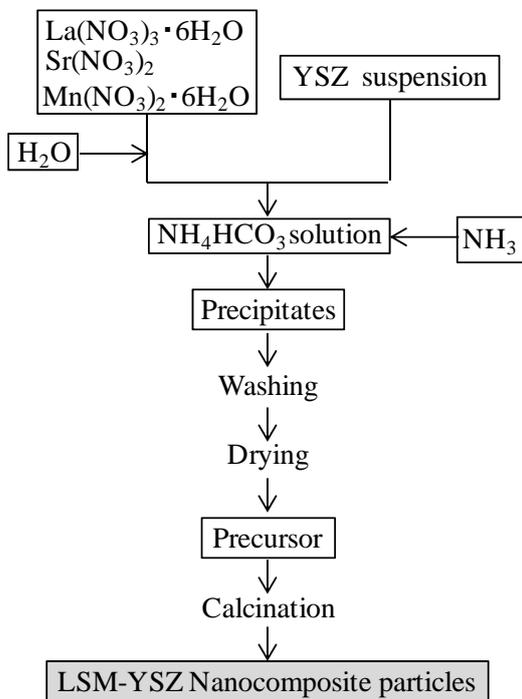


図2 YSZ ナノ結晶を核生成サイトとする新規 La_xSr_{1-x}MnO₃ (LSM)/YSZ 複合ナノ結晶合成プロセス

4. 研究成果

4.1 水中完全分散セラミックスナノ結晶の精密構造制御

図3に ZrO₂ ナノ結晶の XRD パターンを示す。K⁺存在下で合成した ZrO₂ ナノ結晶は正方晶の結晶構造を有しており、ピークの反値幅から算出した結晶子径は 5.2nm であった。これは、ジルコニアの結晶構造が、30nm 以上では単斜晶が安定であるが、ナノ結晶では正方晶が安定化されるという過去の報告と一致した。一方、テトラメチルアンモニウムイオン (N(CH₃)₄⁺) で粒子表面をキャッピングしたナノ結晶は、単斜晶を有することが明らかとなった。ピークの反値幅より見積った結晶子径は、5.4nm であった。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察より本単斜晶ジルコニアナノ結晶は、単結晶であることが示され、世界で初めて、粒子径が 10nm 未満で単結晶かつ単分散の単斜晶 ZrO₂ ナノ結晶の合成に成功した (K. Sato, H. Abe and S. Ohara, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 2538)。また、ラマン分光、紫外-可視吸収スペクトル、元素分析から、単斜晶 ZrO₂ ナノ結晶の形成は N(CH₃)₄⁺を用いた表面キャッピングによる表面エネルギーの減少に基づく、格子酸素欠損の生成抑制に起因することが明らかとなった。

その他、有機分子の表面キャッピングにより、SnO₂ ナノキューブや TiO₂ ナノリボンの合成にも成功した (図4)。

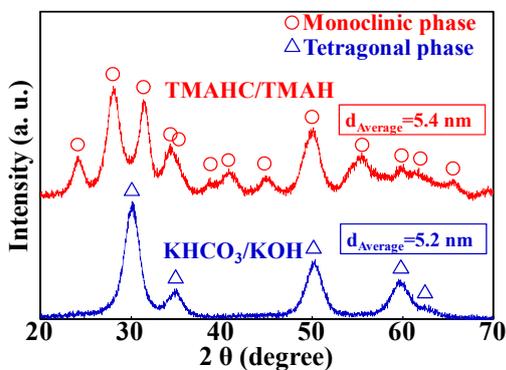


図3 合成した ZrO₂ ナノ結晶の XRD パターン

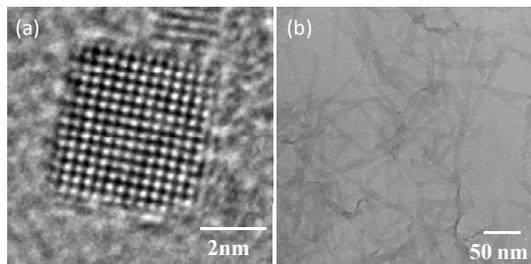


図4 合成した (a) SnO₂ ナノキューブおよび (b) TiO₂ ナノリボン

4.2 ナノ結晶バルク構造体の作製

上記 ZrO_2 ナノ結晶を用いたバルク構造体の作製を試みたところ、 K^+ 存在下、 Zr_4^+ が2M以上の高濃度では150°Cで1時間の処理で透明な成形体を得られることがわかった。しかしながら、処理時間や処理温度の増加とともに、ナノ結晶の粗大化が生じ、成形体の緻密化は起こらず、白濁したコロイド溶液となった。一方、 $N(CH_3)_4^+$ でキャッピングした場合、高濃度化しても成形体は形成されなかったが、20vol%という極めて高い固体含有率においても透明な分散液が得られた。本濃厚 ZrO_2 ナノコロイドでは、乾燥により、幅100 μm 、長さ1cm程度のファイバー状透明成形体を得られた。さらに、本成形体は上述の通り5nm程度のナノ結晶から構成されているため低温での緻密化が可能であり、500°Cで直径30nm程度のナノ結晶からなる緻密な焼結体を得られた(図5)。

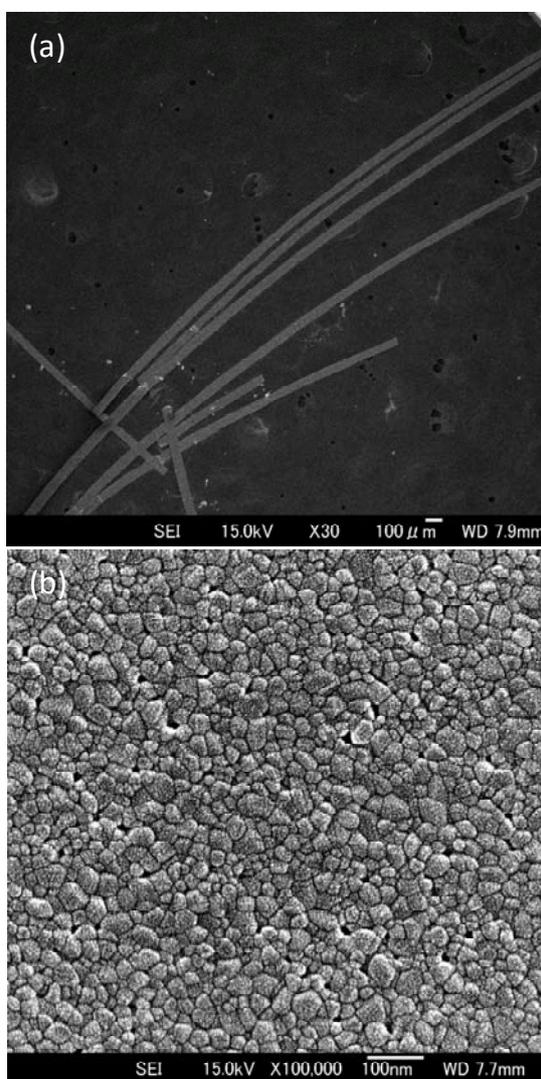


図5 ZrO_2 ナノ結晶の自己集積化により作製された(a)ファイバー状成形体と(b)その焼結後の微構造

4.3 水中完全分散ナノ結晶の固体酸化物燃料電池電極への応用

図6に水中完全分散YSZナノ結晶を核生成サイトとして用いる新規共沈法により合成した $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM)/YSZ 複合ナノ結晶から作製した電極の微構造を示す。複合ナノ結晶の均一な複合構造を反映して、1100°Cでの焼成にもかかわらず100nm程度の微細な粒子が均一に分散していた。また、単セルレベルでは、世界トップクラスの発電性能(図7)と優れた長期安定性(図8)を示した。

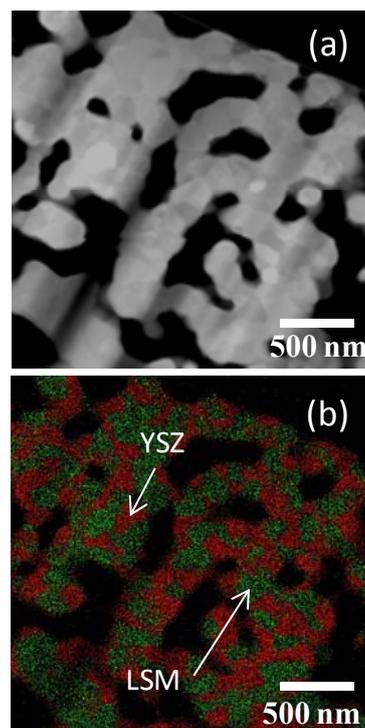


図6 作製したLSM/YSZナノ複合構造電極の(a)TEM像ならびに(b)LSMとYSZの分布

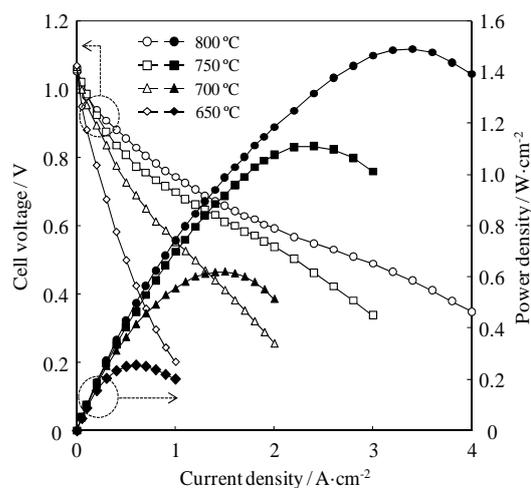


図7 LSM/YSZ 複合ナノ結晶を用いて作製した固体酸化物燃料電池単セルの発電特性

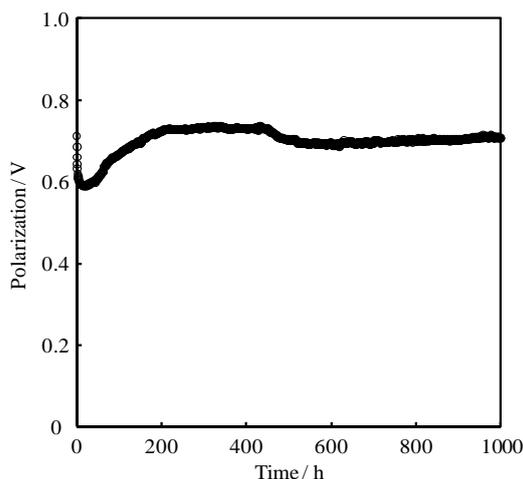


図 8 LSM/YSZ ナノ複合構造電極の長期安定性 (0.2 A/cm²@700°C)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. K. Sato, H. Abe and S. Ohara, "Selective Growth of Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanocrystals", J. Am. Chem. Soc., **132** (2010) 2538-2539 (査読有)
2. K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, "Performance and Durability of Nanostructured LSM/YSZ Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", J. Power Sources, **195** (2010) 4114-4118 (査読有)
3. K. Sato, T. Kinoshita, H. Abe, "Fine-microstructure Mediated Efficient Hydrogen Oxidation in Ni/YSZ Anode Fabricated from Novel Co-precipitation Derived Nanocomposites", Fuel Cells, **10** (2010) 320-324 (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

1. K. Sato, T. Takarada, S. Ohara, H. Abe, "Selective Growth of Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanocrystals in Aqueous Solution, The American Chemical Society 241st National Meeting & Exposition, March 27-31, 2011, Anaheim Convention Center (Anaheim, California, USA)
2. 佐藤 和好、大原 智、阿部 浩也, "水溶液中での単斜晶および正方晶ジルコニアナノ結晶の選択成長" 第 5 回日本フลักス成長研究会、2010 年 12 月 3 日、

信州科学技術総合振興センター(長野)

3. K. Sato, S. Ohara, H. Abe, "Selective Growth of Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanocrystals", The 3rd International Congress on Ceramics, November 14-18, 2010, Grand Cube Osaka (Osaka)
4. 佐藤 和好, "セラミックスデバイスの高性能化を指向した粉体構造制御に関する研究", 第 17 回粉体工学会、2010 年 5 月 25~26 日、京大会館(京都)
5. K. Sato, T. Kinoshita, S. Ohara, H. Abe, "Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Electrodes derived from A Novel Wet Chemical Route", Super Green 2009 October 15-17, 2009, Tohoku University (Sendai)
6. 篠崎 良太、木下 暢、佐藤 和好、阿部 浩也、内藤 牧男, "シングルナノサイズのイットリア安定化ジルコニアを用いた固体酸化燃料電池 Ni/YSZ アノード電極の開発", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16~18 日、愛媛大学(愛媛県)
7.)細川 洋一、木村 圭祐、佐藤 和好、阿部 浩也、内藤 牧男, "多成分共沈法による SOFC カソード用 LSM-YSZ 複合ナノ粒子合成", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16~18 日、愛媛大学(愛媛県)
8. 佐藤 和好、木下 暢、阿部 浩也, "高出力低温作動 SOFC を指向した LSM/YSZ ナノコンポジットカソード", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16~18 日、愛媛大学(愛媛県)
9. K. Sato, S. Ohara, H. Abe, "Hetero-Nanostructures for Acceleration of Electrochemical Reaction in SOFC Electrodes", 2009 MRS Spring Meeting, April 13-17, 2009, Moscone West (San Francisco, California, USA)

[図書] (計 1 件)

1. 佐藤 和好・大原 智 "究極のかたちをつくる(内藤牧男編著)" (株)日刊工業新聞社 (2009) p38-46 (分担執筆)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称: 複合セラミックス粉体およびその製造方法並びに固体酸化燃料電池
発明者: 木下 暢、佐藤 和好、阿部 浩也、内藤 牧男
権利者: 住友大阪セメント株式会社

種類：特許
番号：特許出願 2010-057985
出願年月日：2010年3月15日
国内外の別：国内

2.
名称：Composite Ceramic Powder, Process
for Production of Same and Solid Oxide Fuel
Cell

発明者：Toru Kinoshita, Kazuyoshi Sato,
Hiroya Abe, Makio Naito

権利者：Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd

種類：US Patent

番号：PCT/JP2009/061744

出願年月日：2010年12月22日

国内外の別：国外(米国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 和好 (SATO KAZUYOSHI)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40437299