

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410243

研究課題名(和文)多孔ガラスを結晶生成の場とする新規導電性ガラスセラミックスの創製

研究課題名(英文)Preparation of novel electron conductive glass-ceramics in porous glass as crystal growth field

研究代表者

矢澤 哲夫 (YAZAWA, TETSUO)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：50347522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：結晶生成の場となる多孔性ガラスとして、粉末状石英ガラスや酸化物イオン導電性の高いランタンシリケート(LSO)結晶の析出が容易な、B2O3-Al2O3-La2O3-SiO2系の組成を有する粉末状BALSガラスを融着した多孔状態のガラスを作製した。石英ガラスの場合は、La(NO3)2を含むエタノール溶液で供給し、その後、1000 程度の加熱によって、多孔体表面にLSO結晶を形成し、BALSガラスの場合は、1100 程度の加熱によってLSO結晶を形成した。主として、当該多孔質体を固体酸化物形燃料電池の電極として用いることによって、そのパフォーマンスを検討した。

研究成果の概要(英文)：As porous glasses of crystal growth field, the porous state glasses were prepared by fusion bonding of powdered silicate glass and highly oxide ion conductive BALS glass with B2O3-Al2O3-La2O3-SiO2 system that easily precipitated lanthanum silicate (LSO) crystal. For formation of LSO crystal on the surface of the porous body, in the case of silicate glass, ethanol solution containing La(NO3)2 was afforded into the porous body, subsequently was heated at about 1000 . In the case of BALS glass, the glass was heated at about 1100 . By the main use of the porous body as the electrode of solid oxide fuel cell, its performance was examined.

研究分野：無機材料化学

キーワード：多孔質ガラス ガラスセラミックス 導電性 燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者らはこれまでプロトン導電性ガラスについて、そのガラス構造とプロトン導電性との関連について研究してきた。即ち、分子レベルで分散した有機無機ナノハイブリッド体や数 nm レベルの超微細な細孔径を有する多孔ガラスの細孔表面をスルホン酸基で修飾することによって、ナフィオンと同程度の非常に高いプロトン導電性と、極めて高い化学的耐久性を有するガラス電解質の創製に成功している。当該ガラス電解質は、ホウケイ酸ガラスの分相現象を利用して作製されるものであり、酸で溶解可能な  $B_2O_3$  リッチ相を溶出して、 $SiO_2$  ベース相を多孔構造として得たものである。また、最近では高いプロトン導電性を有するリンケイ酸ガラスの発見にも至っている。

一方、研究代表者らは、こうしたガラス電解質と同様な  $SiO_2$  をベースとする酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) 導電性を示すランタンシリケート ( $La_{10}Si_6O_{27}$ , LSO) 電解質についても精力的に研究に取り組んできた。当該電解質は、近年、中山らにより見出されたもので、500 ~ 800 の、いわゆる中温領域において現在実用化されている  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_2$  (YSZ) より  $O^{2-}$  の導電率が高いことが明らかにされている。しかしながら、当該 LSO 結晶をガラス中に析出し、燃料電池への応用を視野に入れた研究開発は、これまで、あまり行われてこなかった。本研究報告では、こうした背景を踏まえて、燃料電池への応用を中心に述べる。

### 2. 研究の目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の材料として、上記した中温領域において既存の YSZ よりも高い  $O^{2-}$  導電性を示す LSO をターゲットとして、その作製を試みた。即ち、当該研究では、耐熱性の高い粉末状石英ガラスを融着した多孔状態のガラス成形体を作製しておき、La、Si 源を液相で供給し、その後の加熱によって、多孔内表面に LSO 結晶を形成する (図 1)。

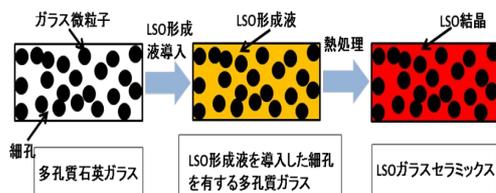


図 1 多孔体表面における LSO 結晶の形成

電解質として使用する場合は、当該多孔体を無多孔状態に緻密化する。一方で、当該多孔体を中温温度域作動型 SOFC 用電極として用いる場合は、ガス拡散性が必要であるので、多孔状態を保持する必要がある。ここでは、後者の電極としての使用をターゲットとする場合について焦点をあてて述べる。当該手法は、工芸ガラスの分野でパート・ド・ヴェール法として良く知られている手法であり、

実用化を念頭に置いた量産性が見込める方法である。さらに、 $B_2O_3$  6.7・ $Al_2O_3$  30.0・ $La_2O_3$  30.0・ $SiO_2$  33.3 (mol%) の組成を有し、結晶化の過程において LSO 結晶を析出する BALS ガラスによる電極作製についても検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) LSO を担持した多孔質ガラスの作製 多孔質ガラスの作製

石英ガラスを粉末状にし、当該粉末ガラスを、ガラス転移点以上の温度で融着する手法によって多孔質ガラスを作製した。即ち、石英ガラスをハンマーで砕き、乳鉢で粉砕後、ボールミル粉砕を 48 時間行うことによって、石英ガラス粉末を作製し、当該粉末と、開孔剤 (でんぶん) をそれぞれ重量比 1:1 で混合し、25kN の加重で 1 分間プレス成形を行い、ペレットを作製した。さらに当該試料を大気中で 1500、5 時間、焼成した。同様の手法で、BALS ガラスの多孔質ガラスも作製した。

#### LSO 担持多孔質ガラスの作製

#### (A) 石英多孔質ガラスの細孔内へのランタンシリケート (LSO) の担持

テトラエチルシリケート (TEOS) を用いる方法を含む、種々な導入法を試みたが、以下の方法が最も LSO の生成が良好であった。即ち、 $La(NO_3)_3$  : エタノール = 1:5 のモル比で混合した溶液を多孔質ガラスに対し減圧下で 1 時間含浸を行った。含浸後、試料を溶液から取り出し、室温で 30 分乾燥させた。乾燥させた試料を 500、2 時間保持にて仮焼、1000、2 時間保持で本焼を行った。

#### (B) BALS ガラスによる方法

BALS ガラスを 3.(1) と同様な方法にて多孔質ガラスの作製を行い、1100、10 時間の加熱によって LSO の結晶化を行った。

#### (2) $O^{2-}$ の導電率の測定

3.(1) で作製した多孔質ガラスを、試料の両面に銀ペースト ((株) 藤倉化成製 ドータイト RD-550) を塗布し、自然乾燥させ、これを電極とした。LCR メータ ((株) 日置電機製 3532-50LCR ハイテスタ) を使い、500 ~ 800、5 MHz ~ 50 Hz の範囲で、2 端子交流インピーダンス法によって  $O^{2-}$  の導電率の測定を行った。

#### (3) 燃料電池セルの作製

##### 電極の作製

燃料電池としてのパフォーマンスを測定するために、次の二つの方法によって電極の作製をおこなった。

#### (A) アノード支持型

石英ガラスを、ハンマーで砕き乳鉢で粉砕後、ボールミル粉砕を 48 時間行った石英ガラス粉末に、石英ガラス粉末、NiO 粉末、でんぶんを重量比で、1:1:1 (試料 1)、1:2:1 (試料 2)、1:3:1 (試料 3) の割合で混合し、25kN の加重で 1 分間プレス成形を行い、ペレ

ットを作製した。当該ペレットを、500、2時間、さらに1200、2時間焼成を行い、得られた試料に、モル比で  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  : エタノール = 1:5 の割合で調製した  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  エタノール溶液に、上記試料を含浸後、室温で30分乾燥し、500、2時間、さらに1000、2時間焼成を行った。その後、800において水素還元を行い試料内にNiの析出を行った。こうして作製したNi / LSO アノードに対し、燃料電池としてのパフォーマンスを測定する試料を得るために、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  : TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  : エタノール = 5:3:8:25 の組成より成るコ-ティング液を、5000rpm、30秒の条件でスピコ-ティングし、1400にて焼き付けることによって、当該電極上にLSO電解質膜の成膜を行った。

#### (B) 電解質支持型

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$  : TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  : エタノール = 5:3:8:25 の組成の原料を2時間攪拌し、24時間放置し、LSOゲルを作製した。当該ゲルを1200、10時間で焼成、30kNの条件でプレス成形し、成形した試料を1500、5時間焼成しLSO電解質を得た。当該電解質上に石英ガラス粉末、NiO粉末、でんぷんを重量比1:1:1(試料1)、1:2:1(試料2)、1:3:1(試料3)の割合で混合したペーストを、スピコ-ティングし、1000、2時間の条件で焼き付けを行うことにより電極を作製した。当該電極を、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  : エタノール = 1:5 の割合で調製したエタノール溶液に1時間含浸後、30分室温で乾燥させ、さらに、500、2時間保持で仮焼、1000、2時間保持で本焼し、800で4時間水素還元を行うことにより、アノード電極を得た。また、BALSガラス粉末を用いる場合も、上記と同様な方法にてアノード電極の作製を行った。

#### 燃料電池用セルの作製

4.(3)で述べるように、良好な結果が得られた(B)電解質支持型によるアノード電極に以下の手順に従って、カソード電極を作製することにより、SOFC用セルの作製を行った(図2)。即ち、上記アノード電極の

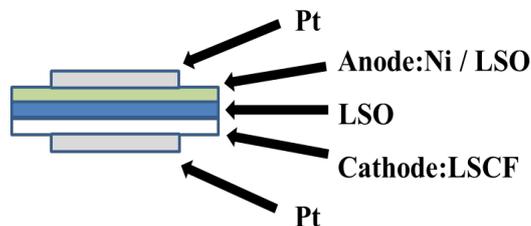


図2 燃料電池用セルの構造

反対側の電解質表面上に、スクリーンプリントで  $\text{LSCF6482}(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3)$  ペーストを4回コートし、1回塗布するたびに120の乾燥器で10分乾燥させた。次に、スクリーンプリントでPtペーストを両面に3回コートし、1回塗布するたびに120の乾燥器で5分乾燥させた後、1000、2時間保

持でPt電極を焼き付けることによりSOFC用セルを得た。

#### 4. 研究成果

##### (1) LSOを担持した多孔質ガラス 多孔質ガラスの作製

アルキメデス法による測定により、当該多孔質ガラスの密度は  $1.77 \text{ g / cm}^3$ 、空隙率は20%程度であることが分かった。電子顕微鏡(SEM)による観察結果を図3に示すが、1μ

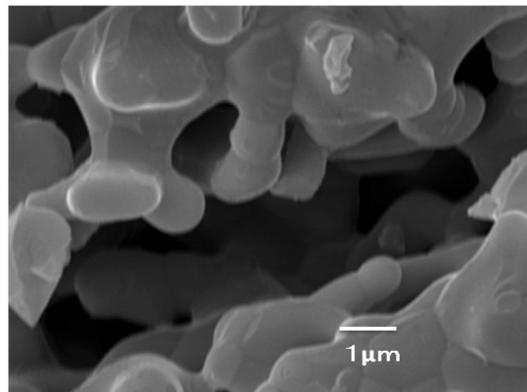


図3 多孔質ガラスの電子顕微鏡写真

m程度の細孔を有する多孔質ガラスであることが分かった。窒素吸着法(BET法)による測定の結果、当該多孔質ガラスの比表面積は、 $1.57 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度であった。

##### LSO担持多孔質ガラスによるアノード電極

シリカ源をTEOSにした場合や、石英ガラス粉末による焼結によって得られた多孔質ガラスを、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液に浸漬させる方法によっては、良好なLSOの析出がみられず、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ のエタノール溶液を用いた場合、図4に示すX線回折測定結果のように、1000

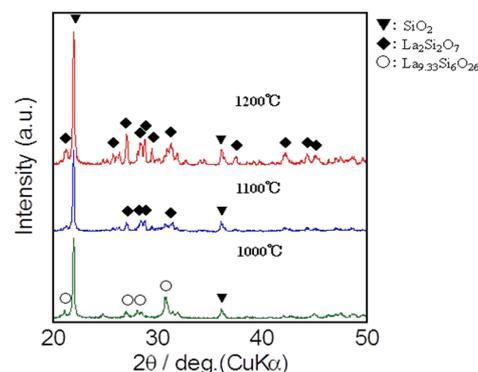


図4 LSO担持多孔質ガラスによるアノード電極のX線回折測定結果

程度の加熱により目的とするLSO結晶が、ほぼ単相で析出することが分かった。この場合のLSO形成におけるシリカ源は、石英ガラスである。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ のエタノール溶液を用いる場合に、ほぼ単相のLSOが生成するのは、当該多孔質ガラスの細孔表面の疎水性による可能性もあると推察される。次に、当該LSO

担持多孔質ガラスに Ni を担持した場合の X 線回折測定結果を図 5 に示す。Ni のピークは

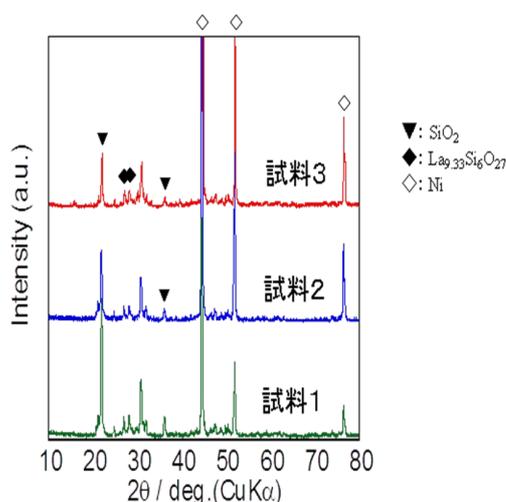


図 5 Ni 担持多孔質ガラスによるアノード電極の X 線回折測定結果

見られるものの、NiO のピークは確認されなかったことにより、Ni の水素還元は完了しているものと考えられる。二端子法による直流導電率は、3.(3) で述べた試料 1 及び 2 において、 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ s/cm}$  (500 ~ 600 ) という低い導電率しか示さなかったが、更に NiO を添加した試料 3 を用いると  $10^{-1} \sim 1 \text{ s/cm}$  (500 ~ 600 ) 程度の非常に高い導電率が得られた。これは、NiO の更なる添加によって、Ni の導電パスが繋がった結果によるものと考えられる。

### (2) $\text{O}^{2-}$ 導電率

図 6 に示すように、本法、即ち石英ガラ

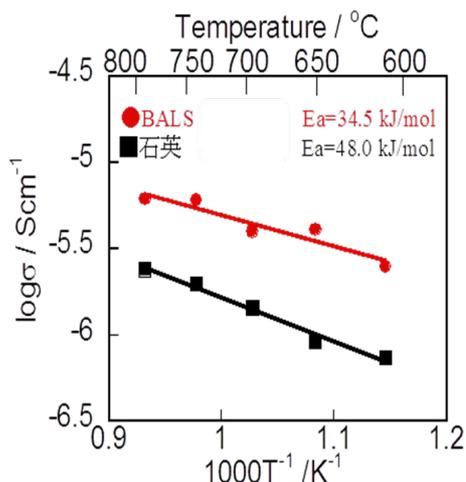


図 6 石英ガラス、BALS ガラスを融着した多孔質ガラスの  $\text{O}^{2-}$  の活性化エネルギー

ス粉末の融着による多孔質ガラス中に LS0 を形成した試料における  $\text{O}^{2-}$  の活性化エネルギーは、 $48.0 \text{ kJ/mol}$  であった。これは、固相法、ゾルゲル法等で作製した LS0 試料の  $\text{O}^{2-}$  の導

電の活性化エネルギーが  $60\text{--}70 \text{ kJ/mol}$  であることを考えるとかなり低い。これは、細孔表面に形成された LS0 を非常に早く  $\text{O}^{2-}$  が拡散しているためと考えられる。また、同図に示すように粉末 BALS ガラスを焼結して作製した試料の  $\text{O}^{2-}$  の導電の活性化エネルギーは、さらに低く、 $34.5 \text{ kJ/mol}$  であった。従って、本法によって得られる試料は、電解質というよりも、LS0 による SOFC 電極への適用が適当と考えられる。

### (3) 燃料電池としてのパフォーマンス電極

3.(3) の方法によって得られた試料について、当該表面の電子顕微鏡による観察を行った結果、(A) アノード支持型の方法によって得られた試料は、LS0 電解質膜に欠陥が生じたが、(B) 電解質支持型で得られた電極試料では、そのようなものが見られなかったため、当該法で得られた電極試料を用いて、燃料電池としてのパフォーマンスを測定した。

#### セルパフォーマンス

3.(3) で述べたセルを用い、600 での発電試験結果を図 7 示す。水素、酸素の流

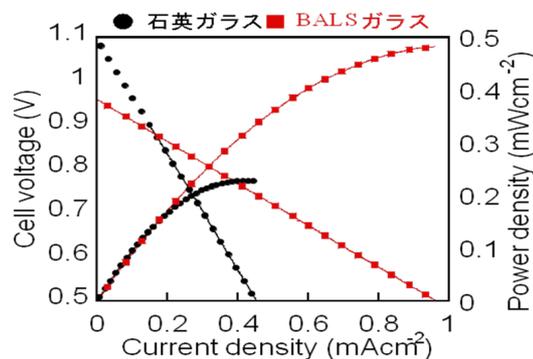


図 7 600 での発電試験結果

量は、ともに  $70 \text{ mL/min}$  にて評価を行った。当該電極を用いても SOFC 発電が充分可能であることが明らかになった。石英ガラスを用いた電極より、BALS ガラスを用いた電極によって構成された燃料電池の方が、最大出力密度が 2 倍程度増大した。これは、アノード表面に析出したより多くの LS0 によって  $\text{O}^{2-}$  の導電パスが形成され、アノード反応が促進したことや電解質との密着性の向上によって分極抵抗が低減したことなどが要因として考えられる。

#### < 引用文献 >

- Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa et al, J. Phys. Chem. C, 113(2009)1891. など
- Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa et al, Electrochem. Solid-State Lett., 14(7) (2011)B63.
- A. Mineshige, T. Yazawa et al, Solid State Ionics, 192(2011)195. など
- S. Nakayama et al, Chem. Lett., 24(1995)431.

S.Nakayama et al. J.Eur. Ceram.  
Soc., 19(1999)507.

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計1件)

T. Yazawa, Y. Shibuya, R. Hida, A. Mineshige, Preparation of  $\text{In}_2\text{O}_3$  crystals in phase separated structure of sodium borosilicate glass and its electrical conductivity, Materials Research Bulletin 誌, 査読有、90 巻、2017、87-93  
DOI:10.1016/j.materresbull.2017.02.020

### 〔学会発表〕(計21件)

生木誠也、嶺重温、矢澤哲夫、ランタンシリケート析出結晶化ガラス作製に及ぼす超音波処理時間の効果、第57回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、平成28年11月14日、京都大学吉田キャンパス(京都府・京都市)

日田僚太、洪谷有里、嶺重温、矢澤哲夫、多孔質  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶化ガラスの作製と物性、第57回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、平成28年11月14日、京都大学吉田キャンパス(京都府・京都市)

生木誠也、嶺重温、矢澤哲夫、ランタンシリケート析出結晶化ガラス作製に及ぼす超音波処理の効果、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、平成28年9月8日、広島大学吉田キャンパス(広島県・東広島市)

生木誠也、嶺重温、矢澤哲夫、c 軸配向したアパタイト型ランタンシリケート析出結晶化ガラスの作製、日本セラミックス協会2016年会、平成28年3月14日、早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都・新宿区)

洪谷有里、嶺重温、矢澤哲夫、導電率向上を目指した  $\text{In}_2\text{O}_3$  析出結晶化ガラスにおける分相構造の影響、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、平成27年9月16日、富山大学・五福キャンパス(富山県富山市)

東久保和也、嶺重温、矢澤哲夫、多孔質ガラスを基材とした SOFC 用 LSO / Ni アノードの作製、日本セラミックス協会2015年会、平成27年3月18日、岡山大学津島キャンパス(岡山県・岡山市)

R. Hashino, Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa, Study on novel electron conducting glass targeting for interconnector of solid oxide fuel cells, International Symposium on EcoTopia Science '13, 平成25年12月14日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

矢澤 哲夫 (YAZAWA, Tetsuo)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号： 50347522

### (2)研究分担者

嶺重 温 (MINESHIGE, Atushi)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号： 00285339