

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420690

研究課題名(和文) 結晶配向ランタンシリケート固体電解質の作製とその酸化物イオン伝導特性に関する研究

研究課題名(英文) Fabrication of crystalline-oriented solid electrolyte of lanthanum silicate oxyapatite and characterization of its oxide ionic conduction

研究代表者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI, Tetsuo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：90354216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：La(OH)₃とSiO₂粉末を、静電吸着を利用した液中ヘテロ凝集法を用いて十分かつ均一に混合することで、組成ずれの無いランタンシリケート(LSO)単相の粉末を多量に合成できることを示した。次いで、強磁場コロイドプロセス法を用いてLSOのc軸配向バルク体が作製できることを示した。配向多結晶において顕著な電導度異方性が認められ、配向体c軸平行方向>無配向体>配向体c軸垂直方向の順に伝導度が高かった。さらに、c軸配向体を電解質としたセルでは、無配向体を電解質としたセルに比べ、およそ3倍高い出力密度が得られ、SOFC電解質にランタンシリケートのc軸配向体を用いる有効性を初めて示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Single-phased lanthanum silicate oxyapatite (LSO) powder was fabricated by solid state reaction between lanthanum hydroxide and silica powders. Dense, c-axis-oriented LSO ceramics were successfully fabricated using magnetic field-assisted colloidal processing technique followed by sintering. Anisotropic electric property and microstructure were characterized using the textured dense, polycrystalline LSO bulk ceramics. It was revealed that the c-axis of LSO is the easy-magnetization axis and higher electric conductivity was observed along the c-axis direction. About 3 times higher SOFC performance was demonstrated by using c-axis oriented LSO electrolyte compared to the use of randomly oriented LSO electrolyte.

研究分野：工学

キーワード：ランタンシリケート 酸化物イオン伝導体 結晶磁気異方性 固体酸化物形燃料電池 c軸配向

1. 研究開始当初の背景

オキシアパタイト型ランタノイドシリケートは 1995 年に発見された新規酸化物イオン伝導体群である。特に、ランタンシリケートは、高い酸化物イオン伝導度に加えて酸化物イオン伝導の活性化エネルギーが小さいため、中低温域において典型的な酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) よりも高い酸化物イオン伝導度を示すこと、また、還元されやすい元素を含まないため、広い酸素分圧領域で化学的に安定であることから、次世代型である中低温域で作動する固体酸化物形燃料電池用電解質として注目されている。

従来、固体酸化物形燃料電池の電解質として実用化が検討されてきたジルコニア系、セリア系、ランタンガレート系などの酸化物イオン伝導体は、いずれも、螢石型またはペロブスカイト型構造の立方晶系の結晶構造を有し、酸化物イオン伝導性に結晶方位依存性は報告されていない。しかし、六方晶系アパタイト型構造を有するランタンシリケートは、図 1 に示すように c 軸方向に酸化物イオンが配列した結晶構造を有し、この方向に高い伝導度異方性を示すことが、CZ 法で作製された小さな単結晶、あるいは、 La_2SiO_5 と $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の焼成体からなる拡散対を 1600、100h 熱処理することで得られた柱状晶の薄片を用いた最近の研究で報告されている。

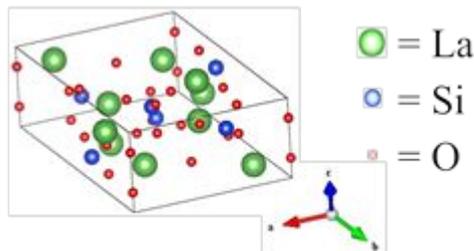


図 1. ランタンシリケートの結晶構造

他方で、申請者らは、ランタンシリケートの非対称な結晶構造に由来する結晶磁気異方性に着目した磁場配向プロセスから、本材料の c 軸配向化を試みてきた。申請者らは、ごく最近、湿式法で合成したランタンシリケート粉を用い、強磁場スリップキャスト法を適用することで、大きなサイズで、c 軸が優先配向した緻密なバルク体の作製が可能であり、また、配向多結晶焼成体で、c 軸方向に高い電気伝導性を示すことができ、さらに配向多結晶バルク体を用いた、機械特性や化学反応性などの基礎研究への発展も期待できると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 組成の制御されたランタンシリケート粉の合成方法の確立

ランタンシリケート ($\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{1.5x+12}$) は $8 \leq x \leq 10$ のときにアパタイト型構造となり、高い酸化物イオン伝導性を示す。しかしながら図 2 の La_2O_3 - SiO_2 二元系状態図に示すよ

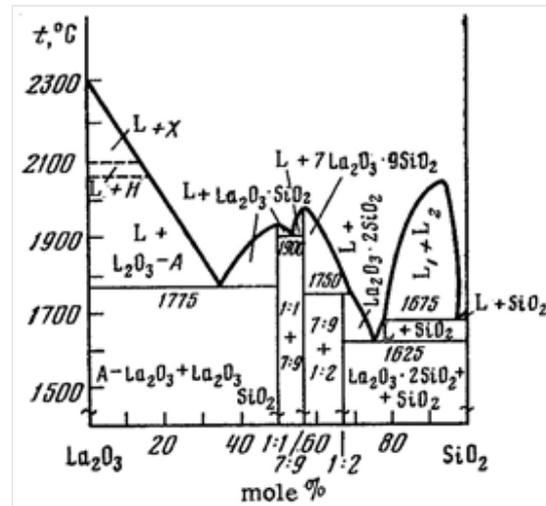


図 2. La_2O_3 - SiO_2 状態図

うに、この組成の両端には $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ および La_2SiO_5 が存在し、合成時にはこれらの相が高抵抗の不純物として現れやすく、原料粉末混合時にわずかな不均一性があるだけで単相のアパタイト型相を得ることが非常に難しいのが現状である。これら不純物相の生成・残留を防ぐため、溶液合成法も適用されているが、アルコキシドを用いる有機溶媒系ゾル-ゲル法では Si-アルコキシドの加水分解速度が遅く均質なゲルを得るのに要する時間が長いこと、水溶液系ゾル-ゲル法では錯体形成有機物の急激な燃焼を伴うことから大量合成が難しいことが問題になっている。アパタイト型構造となる $8 \leq x \leq 10$ で、組成を変化させて単相を得ることは、さらに難しい課題である。そこで、本研究では、液中ヘテロ凝集法により、仕込み組成ずれのないランタンシリケート粉を比較的大量に合成する手法について検討することを第一の目的とした。

(2) ランタンシリケート c 軸配向バルク体の作製と特性評価

組成が $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ に制御されたランタンシリケート粉末を用い、強磁場配向プロセスにより配向多結晶バルク体を作製して、イオン伝導度や電子伝導度を異なる結晶方位で測定し、また、結晶構造解析結果と合わせ、電気伝導特性に及ぼす配向状態について調査することを第二の目的とした。

(3) ランタンシリケート配向体を電解質とする固体酸化物型燃料電池セルの構築

磁場中電気泳動堆積プロセスにより、電極方向に c 軸が垂直に配向したランタンシリケートを電解質とした単セルを作製し、実際にその発電特性を測定して、c 軸配向ランタンシリケートの有効性について検証すること、また、電極材料の微構造の最適化とあわせて 600°C 以下での作動を実証することを第三の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 組成の制御されたランタンシリケート粉の合成方法の確立

液中ヘテロ凝集法により、仕込み組成ずれのないランタンシリケート粉を比較的大量に合成する手法について検討した。La(OH)₃ (平均粒径 0.8 μm) 粒子の表面に、水中で poly(diallyldimethylammonium chloride (PDDA) および poly(sodium 4-styrenesulfonate (PSS) を静電交互吸着 (LbL 修飾) させ、最終的に正の表面チャージを高めた La(OH)₃ スラリーを作製した。次いで負の表面チャージを持つ SiO₂ (粒径 30-50 nm) の水系スラリーを作製し、La(OH)₃ スラリーに SiO₂ スラリーを所定量混合、攪拌して、La(OH)₃ 粒子表面に SiO₂ 粒子が均一に修飾されたヘテロ凝集体を得た。次いでヘテロ凝集粉を大気中で 1600 °C、10 h 熱処理して反応粉を粉砕した。その組成を XRD により調べた。

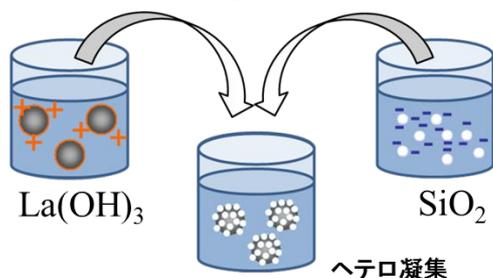


図3 . ヘテロ凝集による原料粉の均一混合

(2) ランタンシリケート c 軸配向バルク体の作製と特性評価

La_{0.33}(SiO₄)₆O₂ 組成の粉末を用いて、強磁場スリップキャスト法により高配向な緻密成形体を得るためのスラリー調製条件を最適化し、焼成処理により優先配向方位の制御されたバルク体を作製して、配向度と配向組織を評価した。ポリカルボン酸アンモニウムを分散剤に用いた水系スラリーに湿式ボールミル処理を行い、作製したスラリーを重力方向に 12T の強磁場を印加しながら鑄込み成形法により固化した。成形体を大気中で乾燥した後、600 °C、1h の脱バインダー過程を経て、最終的に 1600 °C、10h で焼成し緻密焼結体を得た。電気伝導度異方性の評価は交流インピーダンス法により行った。

(3) ランタンシリケート配向体を電解質とする固体酸化物型燃料電池セルの構築

後述するよう、c 軸が高配向したランタンシリケートの緻密焼結体を得られ、c 軸方向の電気伝導度はランダム配向体に比べおよそ一桁大きいことが示されたことから、c 軸配向体を電解質とする電解質支持型の燃料電池セルを作製して、発電特性に有意な差が表れるかを調査した。但し、発電特性はカソード及びアノード材料の選択と界面構造に強く依存し、電解質配向の有無の効果のみを比較する目的で、両電極には白金ペーストを使用した。

4 . 研究成果

(1) 組成の制御されたランタンシリケート粉の合成方法の確立

得られた粉末の XRD により、ランタンシリケートの単相が得られていることがわかった。本研究において、La 源として La(OH)₃ 粉を用い、La(OH)₃ と SiO₂ 粉末を、静電吸着を利用した液中ヘテロ凝集法を用いて十分かつ均一に混合することで、組成ずれの無いランタンシリケート単相の粉末を多量に合成できることを示せた。今後のバルク体作製と特性評価に必要な、組成の制御された粉末を比較的容易かつ大量に得られると考えられる。

(2) ランタンシリケート c 軸配向バルク体の作製と特性評価

原料粉末、無磁場固化焼成体および強磁場固化焼成体の XRD パターンの比較から、固化成形時に 12T の強磁場を印加した試料では、磁場に垂直な面では(002)面と(004)面のピークが強く現れ、平行な面では c 軸に平行な面のピークが強く観察された。この結果は、ランタンシリケートの磁化容易軸が c 軸であり、強磁場中で固化した成形体を焼成すると高配向な LSO の c 軸配向バルク体を作製できることを示している。

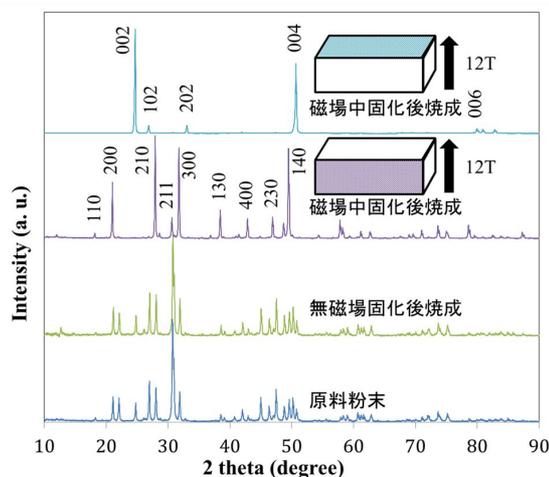


図4 . 原料粉および焼結体の XRD

焼結体組織の SEM 観察から a, b 軸方向に扁平な粒子形状が観察され、焼結過程における粒成長にも異方性があることが示された。電気伝導度の測定から、すでに単結晶で報告されている結果と同様に、本実験で作製された配向多結晶においても顕著な異方性が認められ、配向体 c 軸平行方向 > 無配向体 > 配向体 c 軸垂直方向の順に伝導度が高かった。

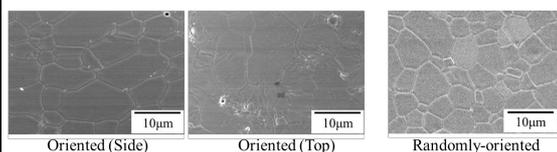


図5 . 焼結体組織の SEM 写真

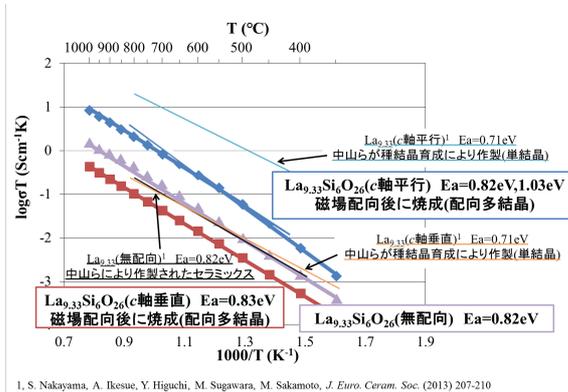


図6 . 配向焼結体の電気伝導度

このことは、安価な粉末を出発原料として用いながら、結晶粒をc軸方向に配向させることにより、単結晶に準じた高電気伝導性が得られることを実証している。また、ランタンシリケートのc軸が磁化容易軸であることも、静磁場を用いた磁場配向が可能であることを示しており、プロセス上非常に有利である結果となっている。

(3) ランタンシリケート配向体を電解質とする固体酸化物型燃料電池セルの構築

c軸配向体を電解質としたセルでは、無配向体を電解質としたセルに比べ、およそ3倍高い出力密度が得られ、ランタンシリケートのc軸配向体を用いる有効性を初めて示すことができた。

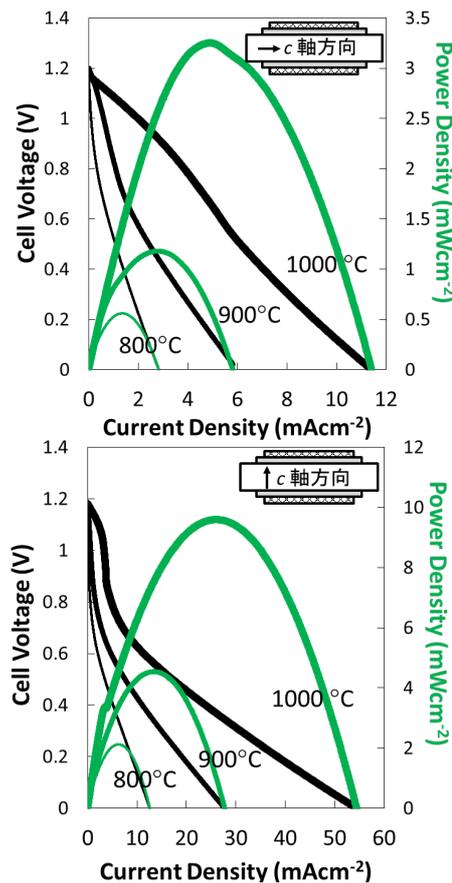


図7 . 配向焼結体セルの出力特性

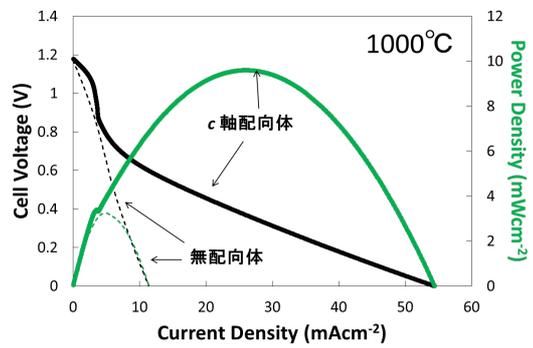


図8 . 配向/無配向焼結体セルの出力特性

また、600 の低温でもセル出力はわずかに観察されたがその値は低く、電極材料の選択、最適化を含めた出力の向上が課題として残された。出力特性の更なる向上には、固体電解質の厚さを薄くできる電極支持型セルとすることが有効である。そこで、電極上に膜厚の制御された緻密なランタンシリケート層を作製するための有効なプロセスとして電気泳動堆積 (EPD) 法に着目し、ランタンシリケートの EPD 膜作製についても検討した。その結果、溶媒をエタノール、分散剤をポリエチレンイミン (粉に対する添加量 1.5wt%) としたサスペンションで、顕著な堆積特性が認められ、堆積膜を 1500 °C で焼結することで相対密度 99.1%、ピッカース硬度 7.57 GPa の緻密膜の作製が可能であることが示された。

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7件)

G. Suarez, N. T. K. Nguyen, N. M. Rendtorff, Y. Sakka, T. Uchikoshi, "Electrophoretic deposition for obtaining dense lanthanum silicate," *Ceramics International* 42 (2016) 19283-19288. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.095, 査読有

打越哲郎, 鈴木達, "コロイドプロセスによる粒子固化成形と微構造制御" 化学工学会第46回 Continuing Education シリーズ講習会テキスト1 (2015) 58-71. 査読無

K. Kobayashi, K. Hirai, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Akashi, Y. Sakka, "Sinterable powder fabrication of lanthanum silicate oxyapatite based on solid-state reaction method," *J. Ceram. Soc. Jpn.* 123 (2015) 274-279. DOI: 10.2109/jcersj.123.274, 査読有

打越哲郎, "液中微粒子分散制御によるセラミックス材料の組織設計" 粉砕, 57 (2014) 36-42. <http://ci.nii.ac.jp/naid/40019925293> 査読無

打越哲郎, "ゼータ電位と分散・凝集" セラミックス, 49 (2014) 296-301. <http://ci.nii.ac>

jp/naid/40020032298 査読無
打越哲郎、鈴木達, “セラミックス粒子の分散・凝集とコロイドプロセス” J. Soc. Powder Tech. Jpn., 51 (2014) 462-472. DOI: 10.4164/sptj.51.462 査読無
高橋聡志、打越哲郎、小林清、鈴木達、目義雄、石垣隆正, “静電吸着法により設計された粉末均一混合体からのランタンシリケートオキシapatiteセラミックスの作製” J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 21 (2014) 155-161. <http://ci.nii.ac.jp/naid/40020091172> 査読有

[学会発表](計19件)

T. S. Suzuki, K. Kobayashi, T. Uchikoshi, Y. Sakka, “Microstructure control in bulk ceramics by colloidal processing,” Workshop on Advanced Inorganic Materials (WAIM 2016) 2016/10/17-18 Liston Hotel Shanghai 上海市 (中国)

Y. Shimura, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, T. Akashi, “Fabrication of dense ceramics and electrical conductivity anisotropy of the textured MgO-doped lanthanum silicate oxyapatite,” PRIME2016 2016/10/02-07 ホノルル市 (米国)

志村裕紀、小林清、鈴木達、打越哲郎、目義雄、平井拳也、明石孝也 “MgO ドープオキシapatite型ランタンシリケートの高配向性焼結体のイオン伝導異方性” 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム 2016/09/07-09 広島大学 (広島県・西条市)

鈴木達、小林清、山田英登、打越哲郎、目義雄 “磁場成形による微構造設計のエネルギー材料への適用” 粉体工学会 2016/05/17-18 京都リサーチパーク (京都府・京都市)

Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, “Texture developing and some properties of feeble magnetic ceramics,” ICCPS-13 2016/05/08-11 東大寺総合文化センター (奈良県・奈良市)

志村裕紀、小林清、鈴木達、打越哲郎、目義雄、平井拳也、明石孝也 “強磁場中成形法を用いた MgO ドープオキシapatite型ランタンシリケートの高配向焼結体作成と電気伝導異方性” 日本セラミックス協会 2016/03/14-16 早稲田大学 (東京都)

打越哲郎、鈴木達 “コロイドプロセスによる粒子固化成形と微構造制御” 化学工学会第46回 Continuing Education シリーズ講習会 2015/11/30 東京大学本郷浅野キャンパス (東京都)

打越哲郎, “セラミックス粒子の外場制御コロイドプロセス” 第3回ナノ物質集積複合化技術研究会 2015/10/23 豊橋技術科学大学 (愛知県・豊橋市)

K. Hirai, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T.

Uchikoshi, T. Akashi, Y. Sakka, “Fabrication of c-axis oriented ceramic of lanthanum silicate oxyapatite by silp casting in a strong magnetic field using highly sinterable powder,” STAC-9 2015/10-19-21 エポカルつくば (茨城県・つくば市)

T. Uchikoshi, “Fabrication and characterization of dense, c-axis-oriented lanthanum silicate oxyapatite ceramics,” 5th Workshop NIMS-UR1- Saint Gobain 2015/10/11-14 Univ. Rennes-1 レンヌ市 (フランス)

打越哲郎, “コロイド粒子の電気泳動現象を利用したセラミックスの成形” 第15回 NIMS フォーラム 2015/10/07 東京国際フォーラム (東京都)

打越哲郎、鈴木晴絵、松永知佳、小林清、鈴木達、武藤浩行、松田厚範, “複酸化物表面へのポリマー修飾が電気泳動堆積プロセスに及ぼす効果” 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2015/09/16-18 富山大学五福キャンパス (富山県・富山市)

平井拳也、小林清、鈴木達、打越哲郎、明石孝也、目義雄, “高配向性オキシapatite型ランタンシリケートの作製とその異方的特性評価” 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2015/09/16-18 富山大学五福キャンパス (富山県・富山市)

T. Uchikoshi, S. Takahashi, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, T. Ishigaki, “Fabrication and characterization of textured bulk ceramics of lanthanum silicate oxyapatite,” PacRim-11 2015/08/30-09/04 ICC Jeju 西帰浦市 (韓国)

打越哲郎、高橋聡志、小林清、鈴木達、目義雄、石垣隆正, “オキシapatite型ランタンシリケート配向多結晶バルク体の作製とその特性評価” 日本セラミックス協会 2015 年年会 2015/03/18-20 慶応大・日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)

打越哲郎、高橋聡志、小林清、鈴木達、目義雄、石垣隆正, “強磁場鑄込み成形法によるオキシapatite型ランタンシリケート配向バルク体の組織制御と電気伝導異方性” 粉体粉末冶金協会 2015/05/26-28 早稲田大学国際会議場 (東京都)

打越哲郎、高橋聡志、小林清、鈴木達、目義雄、石垣隆正, “オキシapatite型ランタンシリケート配向バルク体の作製とその特性評価” 無機マテリアル学会第129回講演会 2014/11/20-21 アヴァンセ佐賀 (佐賀県・佐賀市)

T. Uchikoshi, “New Developments in Electrophoretic Deposition Process” 2nd Workshop of YU Korea and NIMS Japan, 2014/05/21-22 ヨンナム大 慶山市 (韓国)

打越哲郎, “コロイドプロセスによるセラミックス成形” 第146回電子セラミック・プロセス研究会, 2014/05/17 横浜市泉区民文化センター テアトルフォンテ (神奈川県・横浜市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/fpe/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・
機能性材料研究拠点・グループリーダー
研究者番号：90354216

(2) 研究分担者

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・
機能性材料研究拠点・グループリーダー
研究者番号：50267407

辻本吉廣 (TUJIMOTO YOSHIHIRO)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・
機能性材料研究拠点・主任研究員
研究者番号：50584075

石垣 隆正 (ISHIGAKI TAKAMASA)
法政大学・生命科学部・教授
研究者番号：40343842

(3) 連携研究者

小林 清 (KOBAYASHI KIYOSHI)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・
機能性材料研究拠点・主幹研究員
研究者番号：90357020