

# 低環境負荷を考慮した次世代型固体電解質の合成と イオン伝導性に関する研究

樋口 昌史\*<sup>1</sup>

## Preparation and ionic conductivities of the environmentally-friendly material for next generation solid electrolyte

by

Masashi HIGUCHI\*<sup>1</sup>

(Received on Sep. 00, 0000 and accepted on Nov. 00, 0000 )

### Abstract

Environmentally-friendly materials showing high ionic conductivities have attracted widespread interest, due to a range of potential technological applications. In particular, study on oxide ion conductors has been driven by their potential use as the electrolyte in solid oxides fuel cells (SOFCs). Apatite-type rare earth silicates, such as lanthanum silicates, have recently been gained considerable attention as potential electrolytes for SOFCs. These materials exhibit excellent conductivity at relatively low temperatures and low oxygen partial pressures compared to that required for zirconia solid electrolytes. In this study, lanthanum silicates were firstly prepared by the conventional solid state reaction method. The phase formation of sample was studied by XRD. Electrical properties of obtained lanthanum silicate have been measured.

**Keywords:** Solid electrolyte, Ionic conductor, Environmentally-friendly material

## 1. はじめに

現代社会における主要なエネルギー源は、石油や石炭といった化石燃料であるが、近年、世界的なエネルギー需要の増加に伴い、これら資源の不足と枯渇が懸念されている。その解決策として、風力、太陽光等の自然エネルギーや原子力エネルギーなどの代替エネルギーの利用が検討されている。しかし、自然エネルギーは、地理的条件や天候に左右されやすいため安定供給に不安が多く、発電効率も未だ課題が多い。一方、原子力エネルギーは安全面や放射性廃棄物処理の問題がある。そのため、代替エネルギーの技術が十分に確立するまで、化石燃料から得られるエネルギー資源をできる限り効率的に有効利用することが重要となる。

現行のエネルギー技術を効率的に利用する手段の一つとして期待されているのが、燃料電池である。本研究では、燃料電池をはじめポストリチウムイオン二次電池といわれる金属-空気電池といった次世代型電池で応用可能なイオン伝導性固体電解質の探索及び合成、及びその特性評価の検討を目的とした。

## 2. 実験

固体電解質は、電池を構成する正極と負極の間に設置する。電気化学反応を起こして外部に電気を取り出す際

に、固体電解質の内部を酸素イオンや水素イオンなどのイオンが移動する。そのため、固体電解質のイオン伝導性が電池性能を左右する要因の一つとなる。

固体電解質を利用する燃料電池である固体酸化物型燃料電池(SOFC)では、酸化ジルコニウム系( $ZrO_2$ )、酸化セリウム( $CeO_2$ )系、ペロブスカイト型酸化物系( $LaGaO_3$ )が主な電解質材料として検討されている。しかし、低温から中温領域( $\sim 600^\circ C$ )でのイオン伝導性、また低酸素分圧領域における構成元素の蒸発や電子伝導性の増加の影響によるイオン伝導性の低下など、現行の固体電解質を広く実用化するためには特性上の課題がある。さらに、これらの物質は、特性維持のために希少金属元素が多く使用されており、製造コストが高く環境負荷の面でも問題となる。

最近、アパタイト型構造を有するランタンケイ酸塩( $La_{9.33}Si_6O_{26}$ )が、優れた酸素イオン伝導性を有するとの報告がなされた。多くの酸化物イオン伝導体が酸素イオン空孔を解した伝導機構と考えられるのに対して、このアパタイト型ランタンケイ酸塩はもともと酸化物イオンが移動可能な結晶構造をとると考えられ、格子間イオンによるイオン伝導が支配的に起きる可能性が考えられている<sup>1)</sup>。ランタンケイ酸塩( $La_{9.33}Si_6O_{26}$ )は $600^\circ C$ 以下の温度領域において酸化ジルコニア系より高いイオン伝導性を示すとの報告もあり、この物質は中温領域における固体酸化物型燃料電池の固体電解質として非常に強い興味を集めている。またこの物質は、構成主要元素にケ

\*1 工学部応用化学科准教授

イ素 (Si) を含んでおり比較的安価に製造でき低環境負荷な固体電解質となりうる。そこで本研究では、アパタイト型ランタンケイ酸塩 ( $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) に注目し、まず、この物質の合成条件を検討することにした。

具体的には、出発原料として  $\text{La}_2\text{O}_3$  (和光純薬工業製、特級試薬)、 $\text{SiO}_2$  ゲル (Alfa Aesar 製、325 mesh) 粉末を準備し、所定のモル比になるよう精秤した。精秤後、粉末原料はエタノールによる湿式混合を30分間行った。乾燥した後混合試料は  $800^\circ\text{C}$  で仮焼した。仮焼後の混合粉末  $1.0\sim 2.0\text{g}$  を用いて、 $98\text{MPa}$  の圧縮成形を施してペレット状の成形体とした。成形体は、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、4時間で焼成し、焼結体を作製した。

作製した焼結体は、XRD 分析によって結晶相の同定を行った。そして、ランタンケイ酸塩 ( $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) の原料組成、焼成温度を検討して、目的物質の合成に必要な最適条件を明らかにした。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 アパタイト型ランタンケイ酸塩の合成条件

図1に、 $\text{La}:\text{Si}=3.1:2.0$  (mol 比) の組成で調製した原料粉末を用いて (1) $1200^\circ\text{C}$ 、(2) $1400^\circ\text{C}$ 、(3) $1500^\circ\text{C}$ 、4時間で焼成して作製した焼結体の XRD 分析結果を図1に示す。 $1200^\circ\text{C}$  の焼成で  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相が生成し、 $1300^\circ\text{C}$  以上の焼成では  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相に加えてアパタイト型である  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  相が生成した。そして  $1500^\circ\text{C}$  の焼成で、アパタイト型の  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  のみの結晶相が得られた。

$\text{La}:\text{Si}=2.5\sim 3.1:2.0$  (mol 比) の組成で調製した原料粉末を用いて  $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、4時間で焼成して得た焼結体についても XRD 分析による生成相の同定を行った。その結果を表1にまとめる。表1が示すように、 $\text{La}:\text{Si}=2.5:2.0$  (mol 比) の組成で原料粉末を調製し  $1200^\circ\text{C}$  で焼成した場合は  $\text{La}_2\text{O}_3$  相が確認できた。 $1300^\circ\text{C}$  以上の焼成では  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相が生成した。 $\text{La}:\text{Si}=3.0:2.0$  (mol 比) の組成で調製した原料粉末を用いた場合には、 $1200^\circ\text{C}$  の焼成で  $\text{La}_2\text{O}_3$  相が確認できた。 $1300^\circ\text{C}$  以上の焼成では  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相が生成し、 $1500^\circ\text{C}$  の焼成では  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相に加えてアパタイト型である  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  相の生成が確認できた。

以上の結果から、原料粉末のモル比が  $\text{La}:\text{Si}=3.1:2.0$  で  $1500^\circ\text{C}$  焼成した場合に、アパタイト型のランタンケイ酸塩  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  を作製できることが確認された。

#### 3.2 固体電解質のイオン伝導性評価

固体電解質のイオン伝導性を測定し評価するためには、測定セル、インピーダンスアナライザー、燃料電池の燃料源となる水素や酸素を一定の濃度 (雰囲気) で供給し制御するためのガス混合装置が必要となる。本研究では、助成を受け高温下でも十分に耐熱性及び耐久性がある測定装置を整備し、ガス混合装置の自作を試みている。

上記で作製したランタンケイ酸塩 ( $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) 焼結体について、大気中、 $800^\circ\text{C}$  付近における電気伝導度を測定したところ、 $1.04\times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}^{-1}$  を示し、他の固体電解質よりも高い特性を示す可能性が得られた。しかし、現時点で作製した  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  の電気伝導度は、既往の報告値

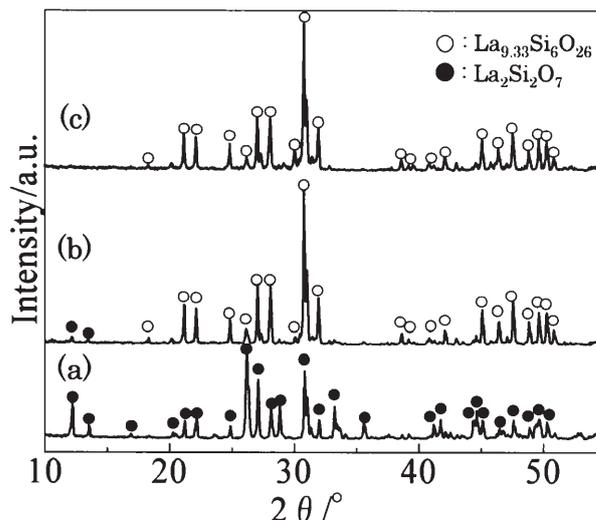


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  sample ( $\text{La}:\text{Si}=3.1:2.0$ ) prepared at (a)  $1200^\circ\text{C}$ , (b)  $1400^\circ\text{C}$ , and (c)  $1500^\circ\text{C}$  for 4h.

Table 1 Phases of Lanthanum silicate sample prepared at  $1200$  to  $1500^\circ\text{C}$  for 4h.

La:Si	Sintering temperature [ $^\circ\text{C}$ ]			
	1200	1300	1400	1500
2.5:2.0	LO	LSO	LSO	LSO
3.0:2.0	LO	LSO	LSO	LSO, APA
3.1:2.0	LSO	APA, LSO	APA, LSO	APA

LO:  $\text{La}_2\text{O}_3$ , APA:  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , LSO:  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

である  $2.0\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}^{-1}$  と比較して低い結果となった。これは、測定試料の密度が約 80% と低いことが原因と考えられる。合成条件の工夫による焼結体の密度向上などさらなる実験や検討が必要である。

### 4. まとめ

本研究では、次世代電池で利用可能な低環境負荷型固体電解質としてアパタイト構造を有するランタンケイ酸塩に着目しその合成を行った。目的物質の合成を行いその電気伝導性の測定及び評価を行った。本研究を通じて整備した評価装置を利用して、今後も、他の化学合成プロセスの利用や他元素添加等による試料作製方法の検討を行い、本物質の特性向上を目指す予定である。

[参考文献]

- 1) 日本セラミックス協会編, 燃料電池材料, 日刊工業新聞社, p174 (2007)
- 2) A. Najib, J. E. H. Sansom, J. R. Tolchard, P. R. Slater, and M. S. Islam, *Dalton Trans.*, 3106-3019 (2004).

[謝辞]

本研究は、2009年度工学部研究教育補助金の助成を受けました。心より感謝申し上げます。