

ランタンシリケートセラミックスとSOFC 特性

— Nd 磁石による c 軸配向 —

Lanthanum Silicate Ceramics and Their SOFC Characteristics
— c -axis Orientation Using Nd Magnets—

Key-words : Neodymium magnet, Magnetic field c -axis orientation, Oxide ionic conduction, Solid oxide fuel cell

中山 享

Susumu NAKAYAMA
(National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College)

1. はじめに

酸化物イオン伝導体としては、蛍石型構造のジルコニア系、セリア系、ビスマス系およびペロブスカイト構造のランタンガレート系がよく知られており、最近では新たに六方ペロブスカイト関連酸化物などが報告されている^{1)~4)}。これらの伝導機構の多くは、酸化物イオンの格子欠陥を使ったものである。筆者は、それらと異なるアパタイト型構造をとるランタンシリケート (LSO) 系酸化物イオン伝導体を開発しており、500℃以下の低中温域ではジルコニア系よりも高い伝導性を示す^{5), 6)}。基本組成 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ のアパタイト結晶構造を図1に示すが、 c 軸に沿った2aサイトをケイ素と酸素の四面体 (SiO_4) には属さない酸素イオン占有している。この2aサイトに位置する酸素イオンが大きく酸化物イオン伝導に関わっていることが、単結晶の結晶構造解析および量子化学計算により明らか

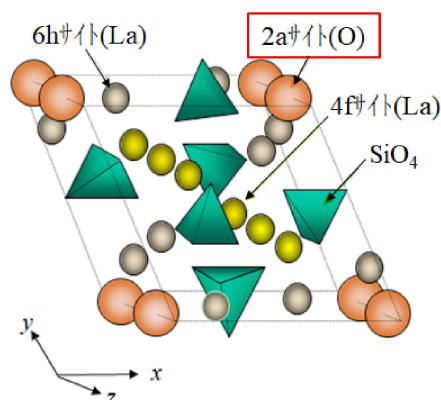


図1 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の結晶構造

にされている⁷⁾。基本組成 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ セラミックスのイオン伝導は500℃で $4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるが、酸素過剰組成である $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ や $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ セラミックスにおいては500℃で $4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の高いイオン伝導を示す⁸⁾。酸素過剰組成 $\text{La}_{9.8}\text{Si}_6\text{O}_{26.7}$ は実際にはSi欠損組成 $\text{La}_{9.44}(\text{Si}_{5.92}\square_{0.08})\text{O}_{26}$ と表記するのが正しいと考えるが、本稿では酸素過剰組成の表記を使うことにする⁹⁾。

LSOでは c 軸に沿った2aサイトの酸素イオンがイオン伝導に関与するため、 c 軸方向に配向したサンプルを作製すれば、そのイオン伝導性の向上が期待できる。六方晶系LSOは、強力な磁場中では磁場方向に c 軸配向する特性があり、実際に c 軸配向したサンプルを得ることができた^{10), 11)}。筆者らは、超伝導磁石を用いた10Tの強磁場下で $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 組成の c 軸配向セラミックスを作製し、無配向状態のサンプルより約5倍高いイオン伝導を示すことを報告した¹⁰⁾。しかしながら、10Tの強磁場を作り出す装置は高価であるため、安価で容易に入手できるNd磁石を用いた図2に示すような装置 (0.5 T程度の磁場を実現できる) によって c 軸配向技術を検討し、磁性を持つ希土類元素からなる $\text{RE}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (RE: Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) 組成、さらに磁性を持たないLaの一部をNdに置換した $(\text{La}_{9.00}\text{Nd}_{0.33})\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 組成で c 軸配向セラミックスを作製した¹²⁾。この技術によって、SOFC電解質に使える大型サイズの c 軸配向LSOセラミックスの作製が可能になる。その他、 c 軸配向LSOセラミックスの作製例としては $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を用いたサンドイッチ拡散法および B_2O_3 蒸気と La_2SiO_5 焼結体を反応させる気相法などが報告されている^{9), 13)}。

本稿では、高い酸化物イオン伝導が期待できる酸素過剰組成LSOのLaおよびSiの一部をアルカリ土類元素で置換したセラミックス、またNd磁石を用いた0.5

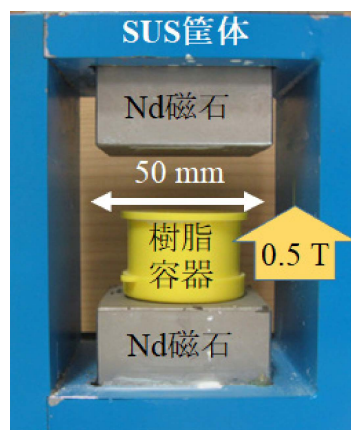


図2 磁場配向装置

T 程度の磁場下での *c* 軸配向セラミックスの作製，さらに作製された *c* 軸配向セラミックスを電解質に用いた SOFC 単セルについて紹介する¹⁴⁾。

2. $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ の化学的安定性とイオン伝導

図3に，1200℃仮焼粉末を一軸成型した後に1700℃焼結で作製した $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ ， $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.25}$ ， $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ セラミックスについて，それらのバルクのイオン伝導に関するアレニウスプロットを示す。 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ の Si の一部を Mg に置換した $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.25}$ でイオン伝導性の向上が確認された。さらに， $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.25}$ の La の一部をアルカリ土類元素 (Mg, Ca, Sr, Ba) で置換した場合のイオン伝導について調べたところ，Sr で置換した $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ 組成で最も高いイオン伝導 (500℃で $1.9 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) が得られた。 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ に較べて，500℃でのイオン伝導率は1.6倍向上した。同様に，酸素過剰組成 LSO の Si の一部を Mg や Al で置換した $\text{La}_{9.6}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.1}$ および $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.75}$ でイオン伝導性が向上すること，Si の一部を Al で La の一部を Ba や Sr で置換した $\text{La}_{9.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ および $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ ではさらに高いイオン伝導を示すことが報告されている^{15)~18)}。

酸素過剰組成 LSO 焼結体は大気中に放置すると崩壊することが知られている^{16), 19), 20)}。実際に，図3に示すように $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 焼結体では室温大気下での崩壊

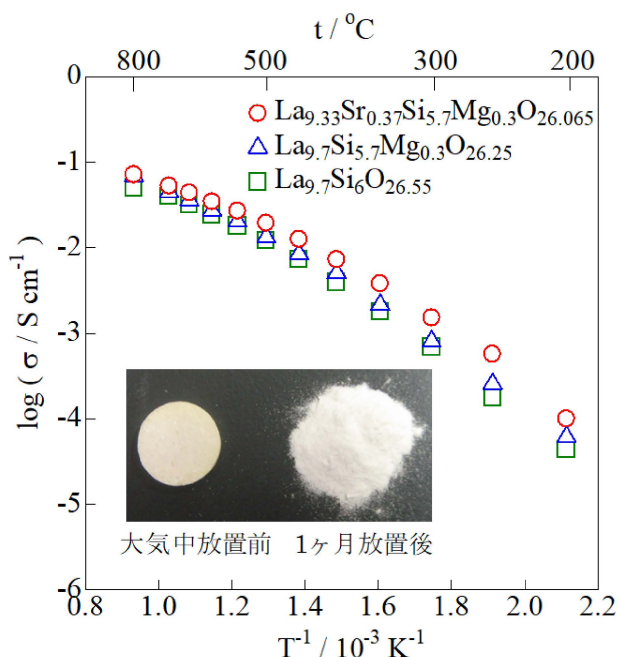


図3 LSO セラミックスのアレニウスプロットと $\text{La}_{9.7}\text{Si}_6\text{O}_{26.55}$ 焼結体の崩壊現象

現象 (セラミックス焼結体が粉末化する現象) が観測された。崩壊後の粉末は，XRD 測定からアパタイト相の他に La_2SiO_5 や $\text{La}(\text{OH})_3$ の生成相が確認された¹⁴⁾。この崩壊現象は $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.2}$ および $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ 焼結体では確認できなかった。崩壊現象については，酸素過剰組成 LSO セラミックスで確認される不純物相の La_2SiO_5 や La_2O_3 と大気中の H_2O や CO_2 との反応および還元状態での SiO の蒸発が原因と報告されている¹⁶⁾。また，高いイオン伝導性を示す $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{26.9}$ に少量の Fe を添加することで化学的安定性が向上する報告例もある²⁰⁾。

3. $(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ 磁場配向品

優れた化学的安定性とイオン伝導性を示す $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ の La の一部を Nd に置換した $(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ (1400℃仮焼粉末，20℃での μ_{eff} : 3.5 μB) をエタノールに分散した泥漿を，図2に示す Nd 磁石を用いた磁場中にて乾燥することで，*c* 軸配向体を得られた。Nd 磁石下で *c* 軸配向させるためには LSO 仮焼粉末の結晶相がほぼ六方晶系のアパタイト相になっていることが必要であり，1300℃以下の仮焼粉末では *c* 軸配向体は得られなかった。図4に，Nd 磁石下で得た 1400℃仮焼粉末の *c* 軸配向体を 1700℃焼結で作製した焼結体上面の XRD パターンを，1400℃仮焼粉末を一軸成型した後に 1700℃焼結で作製した焼結体上面の XRD パターンと共に示す。*c* 軸配向品では，一軸成型非配向品に観測された多くの XRD ピークのうち，(002)と(004)の XRD ピーク強度のみが著しく大きくなっており，*c* 軸に配向していることが確認できた。

c 軸配向品 $(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ の *c* 軸

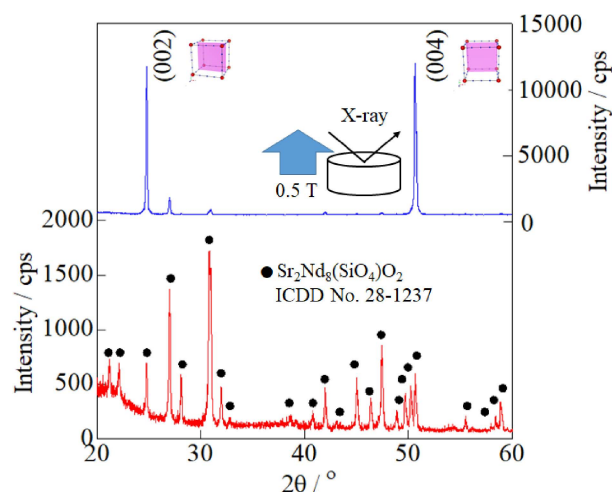


図4 $(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ の *c* 軸配向焼結体上面と一軸成型非配向焼結体上面の XRD パターン

に平行なバルクのイオン伝導 ($\sigma_{\parallel}$) および c 軸に垂直なバルクイオン伝導 ($\sigma_{\perp}$) に関するアレニウスプロットを、1400 °C 仮焼粉末を一軸成型した後に 1700 °C 焼結で作製した非配向品 ($(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$) のバルクのイオン伝導 (σ_{press}) に関するアレニウスプロットと共に、図 5 に示す。 c 軸配向品 ($(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$) の $\sigma_{\parallel}$ が最も高いイオン伝導 (500 °C で $5.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) を示し、 $\sigma_{\perp}$ に較べて 1.9 桁、 σ_{press} に較べて 1.2 桁高かった。さらに、図 3 で示した $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ (500 °C で $1.9 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) と比較しても高い値であった。なお、 $(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ の σ_{press} は $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ の σ_{press} より低い、これは Nd 置換の影響ではなく、仮焼温度の違いが焼結体の緻密化に影響したためと考えられる¹⁴⁾。

4. SOFC 発電特性

1200 °C 仮焼粉末を一軸成型後に 1700 °C 焼結した $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ および 1400 °C 仮焼粉末を Nd 磁石下にて c 軸配向後に 1700 °C 焼結した $(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ を電解質に用いて作製した電解質支持タイプの SOFC 単セルの発電特性を調べた。電解質の厚みは 1 mm、電極径は $\phi 8$ mm である。図 6 に、550 °C での SOFC 発電特性を示す。一軸成型非配向品 $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$ を用いた SOFC 単セルの 450, 500, 550 °C での直流抵抗値はそれぞれ 162, 70, 39

Ω で、最高発電出力はそれぞれ 15, 30, 33 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。一方、 c 軸配向品 ($(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$) を用いた SOFC 単セルの 450, 500, 550 °C での直流抵抗値は 98, 41, 24 Ω で、最高発電出力は 29, 60, 70 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、一軸成型非配向品に較べて最高発電出力は 2 倍以上となった¹⁴⁾。

LSO 電解質を用いた SOFC 発電特性として、厚み 1 mm の焼結体を用いた電解質支持タイプでは $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ で 4 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (600 °C), $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.75}$ で 60 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (700 °C), $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{CuO}_{26}$ で 9 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (600 °C) が報告されている^{21)~23)}。一方、電極支持タイプでは厚み 0.1 mm の DC プラズマ溶射膜 $\text{La}_{9.71}\text{Si}_{5.72}\text{Mg}_{0.38}\text{O}_{26.29}$ で 18 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (600 °C), 厚み 2.8 μm の高周波マグネトロンスパッタリング膜 $\text{La}_{9.79}\text{Si}_{5.86}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{27.71}$ で 212 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (700 °C), La_2SiO_5 で修飾した $\text{La}_{9.8}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.4}$ ケイ酸塩層をスピコート形成後に固体反応拡散し緻密化した厚み 8 μm 膜で 94 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (600 °C) が報告されている^{24)~26)}。本稿の Nd 磁石下で作製した c 軸配向品を用いた SOFC 発電特性 70 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (550 °C) と比較して、より薄い電解質膜が形成できる電極支持タイプでは同等程度の特徴が得られている。

ジルコニア系 SOFC などでは、電解質／電極間の反応防止目的として中間層 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ を形成させる技術がある。図 6 に示す SOFC 単セルでも中間層 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ を形成した。空気極側および燃料極側どちらにも $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 形成した場合は、形成しない場合に較べて最高発電出力が 3 倍程度向上した。理由としては、以下のことが考えられる。図 7(a) に示すよ

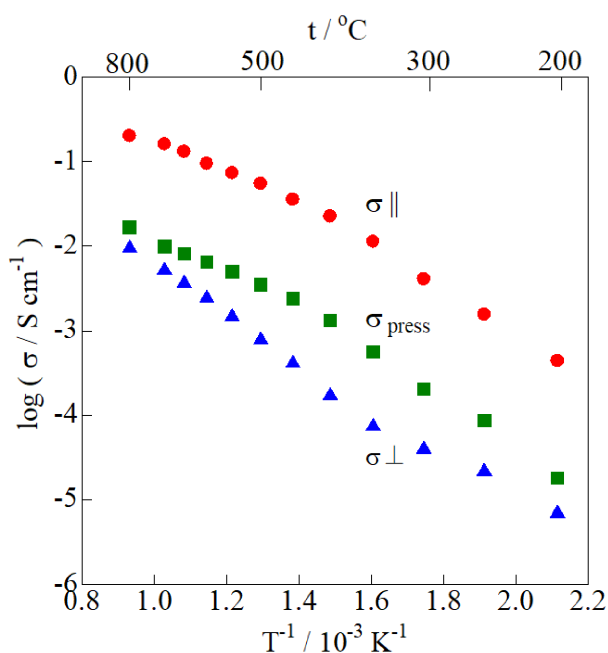


図 5 c 軸配向品の c 軸に平行な伝導 ($\sigma_{\parallel}$) と c 軸に垂直な伝導 ($\sigma_{\perp}$) および一軸成型非配向品の伝導 (σ_{press}) に関するアレニウスプロット

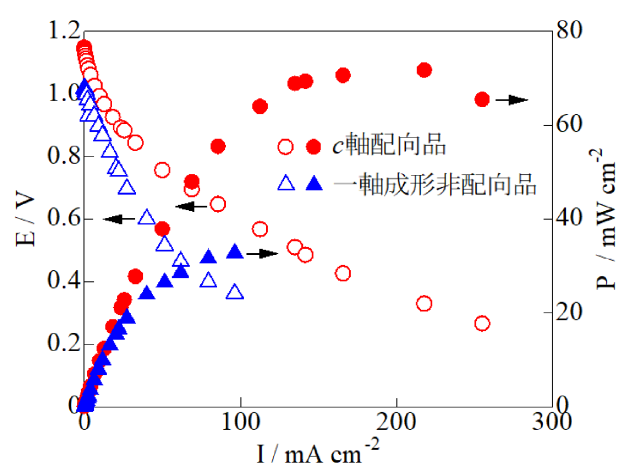


図 6 c 軸配向品 ($(\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$) および一軸成型非配向品 ($\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.37}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.065}$) を電解質に用いた SOFC 単セル (3% H_2/Ar バランス | Pt | $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ | 電解質 | $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ | Pt | air) の 550 °C における I-V 曲線と出力密度

うに c 軸配向品の電解質中では O^{2-} 伝導チャンネル方向をある程度揃えることができ (異方性), O^{2-} 伝導が容易となる。しかしながら, Pt 電極は多孔質であるため電解質と Pt 粒子が接する箇所では O^{2-} 伝導ができるが, 接しない箇所では O^{2-} 伝導ができず, O^{2-} 伝導路に限られる。一方, 図 7(b) に示すように電解質/電極間に形成した中間層 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ は等方性 O^{2-} 伝導を示すため拡散層として機能し, 電解質/電極間を移動できる O^{2-} イオン数が増加する。

最後に, 酸素過剰組成 $La_{9.8}(SiO_4)_6O_{2.7}$ では, アパタイト組成 $La_x(SiO_4)_6O_{1.5x-12}$ ($x=8\sim9.33$) での最大酸素数 26 個 (2a サイトに位置する最大酸素数 2 個) を超えた過剰酸素は格子間酸素として存在し, 高い酸化物イオン伝導に影響を与えると説明されてきた。一方, 筆者はアパタイトイオン伝導体の発見当初から酸素過剰組成の緻密化されたセラミックスの実測密度が, X 線回折から求めた格子定数と酸素過剰組成の式量より計算した理論密度とまったく一致しないことを疑問に思っていた。2013 年に報告された酸素過剰組成の $La_{9.5}Si_6O_{26.25}$ は Si 空孔が存在する Si 欠損型 $La_{9.50}(Si_{5.87}\square_{0.13})O_{26}$ であるとの提案を参考にして酸素過剰組成の式量を Si 欠損組成の式量に変えて理論密度を計算したところ, 実測密度と一致したため Si 欠損型の提案は正しいと確信した⁹⁾。したがって, 本稿で紹介した $(La_{9.8}Nd_{0.2})_{9.33}Sr_{0.37}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{26.065}$ 組成は, $(La_{9.8}Nd_{0.2})_{9.307}Sr_{0.369}(Si_{5.686}\square_{0.314})Mg_{0.299}O_{26}$ と表記するのが適切と考える。

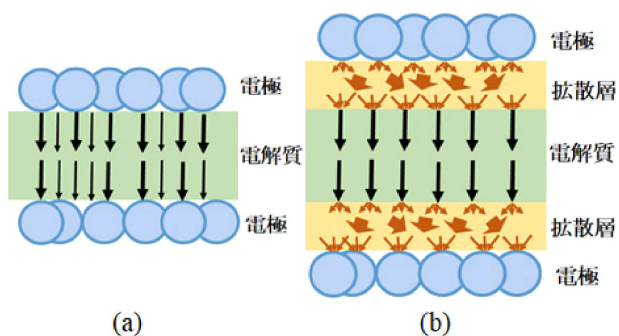


図 7 c 軸配向電解質/電極間に (a) 拡散層形成が無い場合と (b) 拡散層形成が有る場合の O^{2-} 伝導機構提案図

謝 辞 「アパタイトイオン伝導体」発見の環境を与えていただきました品川白煉瓦株式会社 (当時の新材料研究センター長・鮎澤信夫氏を始め多くの方々)。本研究に多大なるご助言・支援いただきました株式会社本田技術研究所および坂本政臣氏 (山形大学・元理学部長) に深く感謝致します。また, 本研究は JSPS 科 研 費 (JP21560730, JP15K06495, JP19K05009, JP22K04693), JST A-STEP (AS231Z01137C, AS251Z00645M, AS262Z01446M) およびマツダ財団, 大倉和親記念財団, 加藤科学振興会の研究助成支援によって行われました。暑くお礼申し上げます。

文 献

- 1) S. Nakayama et al., *Open Ceram.*, **6**, 100136 (2021).
- 2) S. Nakayama, *Ceram. Int.*, **28**, 907-910 (2002).
- 3) T. Ishihara et al., *Solid State Ionics*, **177**, 1949 (2006).
- 4) M. Yashima et al., *Nat. Commun.*, **12**, 556 (2021).
- 5) S. Nakayama et al., *J. Mater. Chem.*, **5**, 1801 (1995).
- 6) S. Nakayama and M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1413 (1998).
- 7) K. Fujii et al., *J. Materi. Chem. A*, **6**, 10835 (2018).
- 8) Y. Higuchi et al., *Ceram. Int.*, **36**, 955 (2010).
- 9) K. Fukuda et al., *Chem. Mater.*, **25**, 2154 (2013).
- 10) S. Nakayama et al., *Ceram. Int.*, **40**, 1221 (2014).
- 11) K. Kobayashi et al., *Open Ceram.*, **6**, 100100 (2021).
- 12) S. Nakayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **133**, 577 (2025).
- 13) S. Ide et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 2879 (2020).
- 14) S. Nakayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **133**, 650 (2025).
- 15) H. Yoshioka and S. Tanase, *Solid State Ionics*, **176**, 2395 (2005).
- 16) A. L. Shaula et al., *J. Solid State Chem.*, **178**, 2050 (2005).
- 17) X. G. Cao et al., *J. Alloy Compd.*, **523**, 127 (2012).
- 18) D. Kioupis et al., *Ceram. Int.*, **42**, 9640 (2016).
- 19) T. Nakao et al., *Solid State Ionics*, **179**, 1567 (2008).
- 20) A. Mineshige et al., *Solid State Ionics*, **262**, 555 (2014).
- 21) A. Mineshige et al., *Solid State Ionics*, **179**, 1009 (2008).
- 22) D. M. López et al., *J. Power Sourc.*, **195**, 2496 (2010).
- 23) X. Ding et al., *J. Power Sourc.*, **306**, 630 (2016).
- 24) H. Yoshioka et al., *Solid State Ionics*, **181**, 1707 (2010).
- 25) Y. X. Liu et al., *J. Power Sourc.*, **381**, 101 (2018).
- 26) A. Mineshige et al., *J. Power Sourc.*, **475**, 228543 (2020).

筆者紹介



中山 享 (なかやま すすむ)

1985 年 愛媛大学大学院工学研究科修士課程修了, 1985~1997 年 品川白煉瓦(株)(現 品川リフラクトリーズ(株)), 1997 年 博士 (工学)/新潟大学, 1997 年~新居浜工業高等専門学校, 新規機能性無機材料の開発とその製造技術に関する研究に従事, 2022 JCS-JAPAN 優秀論文賞 [連絡先] 〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町 7-1 新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科 E-mail: s.nakayama@niihama-nct.ac.jp