

# 機能性セリウム酸化物ナノ粒子の量産技術の開発

## 背景

セリウム酸化物は、既存用途では研磨剤や紫外線吸収剤として、将来用途では浮遊粒子状物質、NO<sub>x</sub>や揮発性有機化合物（VOC）等有害物質の分解・浄化材料として重要な材料である。近年、高酸素イオン導電性の観点から、セリウム酸化物は、500℃付近で作動する固体酸化物形燃料電池（SOFC）の電解質への応用が期待されている。セリウム酸化物粒子に関しては、粒子の凝集を抑制した単分散性ナノ粒子や結晶性の高いナノ粒子の低コストな量産技術が開発できれば、この分野は大きく進歩する。

## 目的

1200℃以下\*<sup>1</sup>の温度域で緻密に焼結させるため、セリウム酸化物粒子（Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>）の単分散状態を維持したままナノ化するナノ粒子合成法を開発する。また、実験室レベルの合成量（100g/回）から既生産ラインである大型製造装置（65kg/回）へ技術課題を明確にし、セリウム酸化物ナノ粒子の量産技術を開発するとともに、ナノ粒子のSOFC用電解質への応用を検討する。

## 主な成果

### 1. ナノ粒子成長法による易焼結性セリウム酸化物ナノ粒子の開発

当所と阿南化成株式会社は、共沈法により得られたアモルファス状の沈殿粒子を結晶化し、ナノ粒子を育成させるナノ粒子成長法を考案した。この手法により、粒子表面のCeとGd元素の溶解-析出過程を繰り返しながら粒子を結晶化・成長させ、一次粒子（約20nm）が密に凝集した単分散二次粒子（約100nm）を合成することに成功した（図1）。このナノ粒子は、一次粒子の性質を維持しており、従来報告されている焼結温度と比較し、300℃以上も低い温度で緻密に焼結することが判った。

### 2. 量産技術の開発とナノ粒子のSOFC電解質への応用\*<sup>2</sup>

沈殿粒子中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン濃度の制御により、二次粒子を長楕円状に成長させ易解砕粒子にすることで、ナノ粒子を量産することに成功した（図2）。さらに、低温・高温の二段焼成により合成粒子の表面積を1.5倍以上大きくできることを見出し、量産工程に適用した結果、少量合成したものとほぼ同程度の高い焼結性を有するナノ粒子を製造できた（図3）。スラリーコーティング法によりナノ粒子をSOFC用燃料極上に成膜した結果、充分緻密化することが判りSOFC用電解質膜にも応用可能であることが判った（図4）。本量産技術の開発により、ユーザーが求めるセリウム酸化物粒子の単分散性と量産性を実現でき、2005年度に阿南化成が商品化した。

## 今後の展開

平成17年度からNEDOが実施している「セラミックリアクター開発」プロジェクトの中で、開発したセリウム酸化物ナノ粒子を中温形SOFCの電解質に応用し、モジュール・スタック化技術の開発を行う。

主担当者 材料科学研究所 機能・機構発現領域 上席研究員 森 昌史

関連報告書 「金属酸化物の製造方法、金属酸化物および焼結体」、平成17年3月18日、特願2005-079781

\*<sup>1</sup>：緻密焼結温度が1200℃を超えると、SOFCに代表される機能性複合素子への応用が著しく制限される。

\*<sup>2</sup>：本研究は、平成16～17年度経済産業省地域新生コンソーシアム事業により、電中研、阿南化成、徳島大学及び徳島文理大学との共同で実施した。



図1 実験室レベルのナノ粒子成長法により合成した  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  ナノ粒子のTEM写真

TEMで観察される粒子径は約100nmであるが、X線回折測定から一次粒子径は約20nmと計算された。20nmの一次粒子\*3が密に凝集し、100nmの二次粒子を形成していると考えられる。



図2 大型製造装置を用いた新ナノ粒子成長法により合成した  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  ナノ粒子のTEM写真

枝状に粒子成長が進み、二次粒子同士が枝状に結合している。そのため、粉碎工程によりナノ粒子に解砕されやすい構造であることが判る。

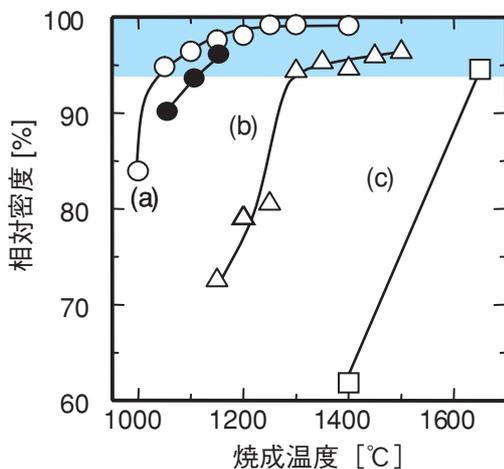


図3 各手法により合成した  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  ナノ粒子の焼成温度と相対密度の関係

●は量産ナノ粒子成長の結果を示す。(a)ナノ粒子成長法、(b)従来法(共沈法)、(c)固相反応法。斜線部分は、気体を透過しない94%以上の相対密度であり、SOFC用電解質として応用できる領域である

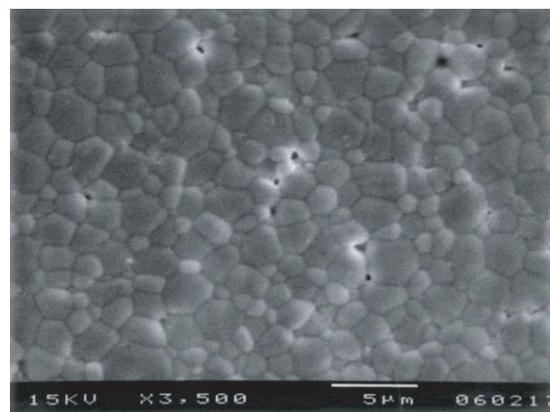


図4 開発したセリウム酸化物ナノ粒子を用いたSOFC用電解質膜のSEM写真

SEM写真は、スラリーコーティング法により多孔質燃料極上に成膜したセリウム酸化物膜の表面状態を示している。粒子が密に焼結し、気体の透過性が無いことが判る。

\*3：粉末中の最小粒子を一次粒子と言い、この一次粒子が凝集している粒子を二次粒子という。