

# コロイドプロセス法を用いたランタシリケートオキアパイの作製および配向多結晶体の特性評価

高橋, 聡志 / TAKAHASHI, Satoshi

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010439>

# コロイドプロセス法を用いた ランタンシリケートオキシapatiteの作製 および配向多結晶体の特性評価

FABRICATION OF PURE AND TEXTURED BULK CERAMICS OF  
LANTHANUM-SILICATE OXYAPATITE USING COLLOIDAL PROCESSING

高橋聡志

Satoshi TAKAHASHI

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科物質化学専攻修士課程

Lanthanum-silicate oxyapatite (LSO) was synthesized by using colloidal processing technique via the combination of Layer-by-Layer modification and hetero-coagulation methods.  $\text{La}(\text{OH})_3$  with controlled surface charge and  $\text{SiO}_2$  were coagulated each other and uniformly mixed in aqueous medium. The formation of single phase LSO was confirmed for the thermally-treated compact by X-ray diffraction (XRD). Textured LSO bulk ceramics were fabricated by using magnetic field-assisted colloidal processing technique. The *c*-axis of LSO was aligned parallel to the applied magnetic field. The anisotropic electric conductivity of the textured bulk ceramics was evaluated by the complex impedance method. It was demonstrated that the conductivity was very high along the *c*-axis.

**Key Words** : *Lanthanum-silicate oxyapatite, Hetero-coagulation, Layer-by-Layer modification, Magnetic field-assisted colloidal process*

## 1. 緒言

近年クリーンな発電装置である燃料電池が注目されている。その中でも固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高価な貴金属触媒を用いることなく多様な燃料が利用可能という特徴がある。しかし、作動温度の高さによる周辺部材の選択の幅の狭さ、劣化が問題として挙げられており、中低温域で従来材料である YSZ を凌ぐ酸化物イオン伝導性を示す材料の研究が盛んに行われている。そのような材料の一つとしてランタンシリケートオキシapatite (LSO)が期待されている。

LSO の合成には  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉と  $\text{SiO}_2$  粉を原料とし、1575-1700°Cの高温で焼成する固相反応が用いられる。しかし、 $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  二元系には LSO 相の他に、高温で安定な高抵抗不純物相が生成しやすいため、単相を得るには原料粉末の十分な混合が必要である。また、さらに伝導度を向上させるために *c* 軸配向体を作製することが重要である。これは、LSO の酸化物イオン伝導度が *c* 軸方向に高いためである。しかし、大きなサイズで高配向な緻密配向体を作製した報告はない。

本研究では、均一混合を行うために交互吸着法により表面電荷を制御した  $\text{La}(\text{OH})_3$  粉と  $\text{SiO}_2$  粉を用いてヘテロ

凝集を行い、凝集粉を鋳込み成形後に焼成し、LSO の単相作製を試みた。また、LSO の粉体を強磁場中で鋳込み成形後に焼成し、LSO の配向バルク体の作製を試みた。

## 2. 実験方法

交互吸着法を用いた  $\text{La}(\text{OH})_3$  粉と  $\text{SiO}_2$  粉による LSO の単相作製には、市販の  $\text{La}(\text{OH})_3$  (平均粒径 0.8  $\mu\text{m}$ )、 $\text{SiO}_2$  (粒径 30-50 nm)粉末を原料に用いた。 $\text{La}(\text{OH})_3$  粒子の表面電荷制御は、ポリカチオン(PDDA (poly (diallyl dimethyl ammonium chloride)), Mw = 100,000-200,000)、およびポリアニオン(PSS (poly (sodium 4-styrene sulfonate)), Mw = 70,000)を用いて行った。PDDA、PSS は、あらかじめ 0.5 mol/L の NaCl 水溶液に溶解し 1.0 mg/mL 溶液を調製した後に使用した。まず吸着過剰の PDDA 溶液に  $\text{La}(\text{OH})_3$  粉末を加え 10 min 攪拌を行った後、粉末を回収し、蒸留水で 2 回洗浄した。その後、同様の操作で PSS、PDDA の交互吸着(Layer-by-Layer)を行い、 $\text{La}(\text{OH})_3$  粉末を乾燥させた後粉砕した。この粉末と  $\text{SiO}_2$  粉末を蒸留水に別々に分散させ、スターラーで攪拌しながら混合し、超音波ホモジナイザーで凝集粉を解こうさせてヘテロ凝集スラリーとした。このとき、ゼータ電位測定によりスラリー分

散性の評価を、また、走査型電子顕微鏡(SEM)によりヘテロ凝集粒子の修飾状態観察を行った。次に、ヘテロ凝集を行ったスラリーを鋳込み成形法でケーキ状に固化し、1600°C、10 h 焼成を行った。最終的な生成相の同定は X 線回折(XRD)により行った。

スラリーへの強磁場印加による LSO の配向バルク体の作製については、合成を外注した LSO(La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>) (平均粒径 0.9 μm) を原料に用いた。蒸留水 20 mL に粉末 3.0 g を投入後、アニオン系分散剤のポリカルボン酸アンモニウムを粉末に対して 1.0 mass% 添加し、18 h 湿式ボールミル混合を行った。スラリー分散性の評価は、ゼータ電位測定により行った。次に、このスラリーを重力方向に 12 T の強磁場を印加しながら鋳込み成形法により固化した。成形体は、乾燥後、冷間等方圧プレスにより 10 分間、392 MPa の圧力を加えた。その後、600°C、1 h の脱バインダー過程を経て、最終的に 1600°C、10 h の焼成を行った。得られた配向焼結体について、SEM による組織評価、XRD による配向度の評価、交流 2 端子法による電気伝導性の評価を行った。

### 3. 結果・考察

PDDA、PSS を繰り返し添加するごとにゼータ電位の正と負が反転したことから、粒子の最表面へのポリマー電解質の吸着が示唆された。LbL 法を用いていない La(OH)<sub>3</sub> 粒子では、表面に SiO<sub>2</sub> が修飾されていない部分が認められた。一方、LbL 法を用いた La(OH)<sub>3</sub> 粒子では、SiO<sub>2</sub> が均一に修飾されている様子が確認された。また、ヘテロ凝集粉スラリーから作製された固化成形体を 1600°C で焼成したペレットの組成について XRD で調べた結果、LbL 法を用いなかった La(OH)<sub>3</sub> では不純物相が生じているが、LbL 法を用いた La(OH)<sub>3</sub> では不純物相の残留がない LSO 単相が合成できていることが確認され、吸着性を向上させることで混合の不均一に起因する異相生成が効果的に妨げられたことがわかった。

次に市販の LSO 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 パターンを Fig.1 に示す。無磁場固化焼成体の XRD パターンは無配向のピークに一致し、重力による堆積だけでは配向に影響を与えないことが確認された。無磁場固化焼成体と磁場中固化焼成体の XRD パターンを比較すると、一部のピーク強度の増大や減少、消滅が確認できた。また、磁場中固化焼成体の印加磁場方向に垂直な面と平行な面の XRD パターンを比較すると、垂直な面では(002)面と(004)面のピークが強く現れ、平行な面ではそれらのピークは全く確認できなかった。これらの結果から、固化成形時の強磁場印加によって LSO の磁化容易軸が *c* 軸であることが明らかになった。

焼結体組織の SEM 観察から、結晶粒は異方性を持ち *a*, *b* 軸方向に扁平になっている様子が観察され、配向制御により粒成長方向にも異方性が確認された。

電気伝導度の測定から、すでに単結晶体で報告されて

いる結果と同様に、本実験で作製された配向多結晶体においても顕著な異方性が確認され、Fig.2 に示すように配向体 *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いことが示された。

### 4. 結言

La(OH)<sub>3</sub> 粉にポリマーの交互吸着を行うことで、粒子表面の電荷状態を均質化し SiO<sub>2</sub> 粉と均一にヘテロ凝集させることに成功した。また、焼成時の組成ずれを防ぎ不純物相の生成が抑制されたことが示唆された。

12T の強磁場中で鋳込み成形した LSO 成形体で *c* 軸配向が確認された。焼成体の表面を SEM により観察したところ、粒成長方向にも異方性が確認された。本実験で作製された配向多結晶体においても、単結晶体で報告されているように、*c* 軸方向に電気伝導度が高いことが示された。

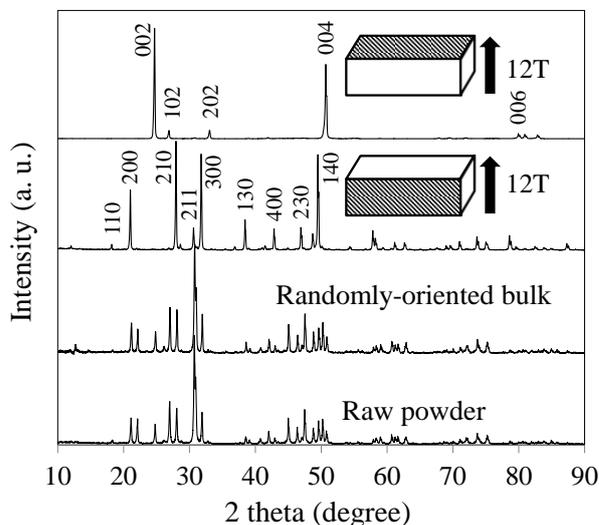


Fig.1 XRD profiles of the raw powder, randomly-oriented bulk ceramics and oriented bulk ceramics (top and side).

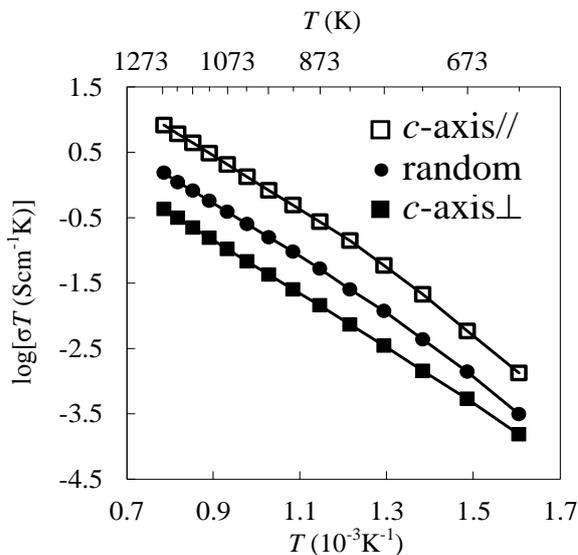


Fig.2 Electric conductivity of *c*-axis oriented and randomly oriented La<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ceramics.