

機能性セリウム酸化物ナノ粒子の量産技術を開発

セリウム酸化物は、現在すでに半導体研磨剤（CMP用研磨剤）や紫外線吸収剤として産業利用されています。また、将来的にも浮遊粒子状物質、NO_xや揮発性有機化合物（VOC）等有害物質の分解・浄化材料として利用が検討されているなど、材料としての重要性が高まりつつあります。

さらに近年では、セリウム酸化物は酸素イオンの導電性が他材料に比較して非常に高いという特性があることから、500 付近で作動する固体酸化物形燃料電池（SOFC）の電解質や電極（燃料極）への応用が期待されています。

このため、セリウム酸化物粒子においては、粒子の凝集を抑制し分散性に優れたナノ粒子や結晶性の高いナノ粒子の開発と、それら機能性の向上、さらに低コスト化が可能な量産技術の開発が望まれています。

本研究の目的

セリウム酸化物粒子は、一般的には緻密焼結温度が 1400 程度であることから、従来は 1200 程度が焼結温度上限となる他の素子材料との緻密焼結が困難であり、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ていました。また、セリウム酸化物粒子が単分散状態（分散性に優れた状態）のままであれば、焼結温度の低下が可能であることは以前から理論的には分かっていたものの、セリウム酸化物をナノ粒子化した場合には不規則で粗い凝集が起こり易く、結果的に粒子分散が不均一な状態となり、焼結温度を低減させることがこれまではできませんでした。

そこで本研究では、1200 以下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_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}）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ことを目指しました。

また、実験室レベルの合成量（100 g/回）から既生産ラインである大型製造装置（65 kg/回）への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の開発を行いました。

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を開発

当所と阿南化成株式会社は、共沈法（二種の溶液を混合させた後に沈殿剤を加え、沈殿として回収する方法）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ました。この独自の手法により、粒子表面のセリウム（Ce）とガドリウム（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^{*注}（約20 nm）が密に凝集した単分散二次粒子^{*注}（約100 nm）を合成することに成功しました（図1）。また、この二次粒子であるナノ粒子は、密であると同時に一次粒子が非常に分散性に優れた状態で凝集していることから、実験の結果、従来報告されている焼結温度（約1400 程度）と比較し、300 以上も低い温度で緻密に焼結することが判りました。

*注）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言う

2. セリウム酸化物ナノ粒子の量産技術の開発（経済産業省地域再生コンソーシアム事業）

上記のナノ粒子成長法を応用した量産技術を確立するため、沈殿粒子中のNO₃⁻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、ばらばらにし易い粒子（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ました（図2）。さらに焼成法を工夫し、低温・高温の二段焼成としたことにより粒径の小さい粒子ができるようになり、

結果として単位量あたりの合成粒子の表面積を従来よりも 1.5 倍以上大きくできることを見出しました。また、本技術を量産工程に適用した結果、この量産ナノ粒子は、従来実験室レベルで精密に少量ずつ合成していたものと同程度の高い焼結性を持つことが判りました（図 3）。

なお、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機能性と量産性を実現できたことから、阿南化成株式会社では 2005 年度より本技術を用いて商品化し、製品の販売を開始しました（図 4）。

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ものです。

今後の展開

当所では、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 の電解質や電極に応用し、モジュール・スタック化技術の開発を行っていきます。

関連特許等：「金属酸化物の製造方法、金属酸化物および焼結体」

特願 2005-079781 (2005/3/18)

参考事項

1. 研磨剤市場の現状

CMP 用研磨剤市場の総額は、2002 年 459 億円、2003 年 494 億円、2004 年 630 億円である。その内、セリウム酸化物の占める割合は、2002 年 14.5%、2003 年 14.4%、2004 年 17.7%であり、年々拡大の一途を辿っている。

2. 燃料電池材料としての期待

日本のエネルギー政策（NEDO プロジェクト「固体高分子形燃料電池 / 水素エネルギーの利用技術」）としては、2010 年で燃料電池自動車 5 万台、定置用燃料電池 210 万 kW の目標値が掲げられており、約 1 兆円の燃料電池市場が予測されている。セリウム酸化物は高酸素イオン導電性の観点から、燃料電池の電解質材料として有望視されており、現在最も活発に材料研究がなされている。

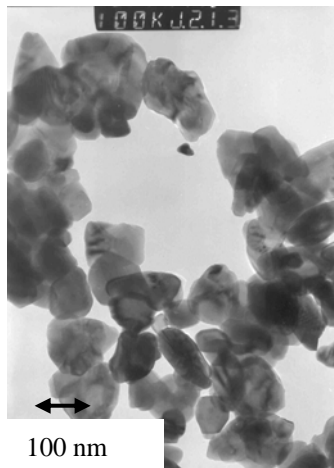


図1 実験室レベルのナノ粒子成長法により合成した $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ナノ粒子の電子顕微鏡(TEM)写真

TEMで観察される粒子径は約100 nmであるが、X線回折測定から一次粒子径は約20 nmと計算されたため、20 nmの一次粒子^注が密に凝集し、100 nm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 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ナノ粒子の電子顕微鏡(TEM)写真

枝状に粒子成長が進み、二次粒子同士が枝状にくっついている。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。

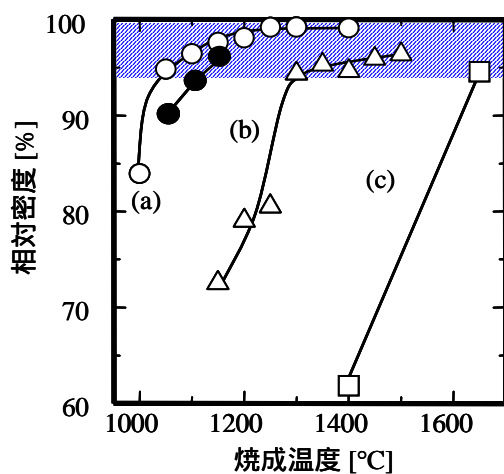


図3 各手法により合成した $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ナノ粒子の焼成温度と相対密度の関係

は量産ナノ粒子成長の結果を示す。(a)ピーカーレベルでのナノ粒子成長法、(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。(焼成温度は(b)従来法の1400程度と比較し、^注で示す量産ナノ粒子成長法では1100程度と、大幅に焼結温度の低減が図られている)



図4 阿南化成株式会社から販売されている機能性セリウム酸化物ナノ粒子

写真はSOFC用電解質セリウム酸化物であり、組成は $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ 。その他、化学機械研磨(CMP)用セリウム酸化物も商品化されている。

以上