



研究ノート

電気泳動堆積法によるステンレス–ジルコニア複相酸素分離膜上への
混合伝導体多孔質膜の形成Aunsaya EKSATIT¹, 石井 健斗², 森田 孝治¹, 鈴木 達¹, 打越 哲郎^{1*}¹ 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.² 国立大学法人名古屋工業大学先進セラミックス研究センター, 〒507-0033 多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ 4F.Fabrication of Porous Mixed Oxide Ion-electron Conductor Layer
on Stainless Steel-zirconia Dual-phase Oxygen Separation Membrane by Electrophoretic DepositionAunsaya EKSATIT¹, Kento ISHII², Koji MORITA¹, Tohru S. SUZUKI¹ and Tetsuo UCHIKOSHI^{1*}¹ National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.² Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, 3-101-1 Honmachi, Tajimi 507-0033, Japan.

Received April 4, 2026; Revised June 23, 2026; Accepted June 24, 2026; J-STAGE Advance Published date: July 8, 2026

ABSTRACT

A porous mixed conductive phase consisting of (Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} (BSCF) was fabricated on a stainless steel-zirconia dual-phase oxygen separation membrane by electrophoretic deposition. To suppress the reaction between stainless steel, zirconia, and BSCF, a gadolinium-doped ceria (GDC) buffer layer was inserted. The GDC buffer layer suppressed the formation of zirconate, a reaction product of BSCF and YSZ, and formed a uniform BSCF layer with a thickness of 10 micrometers. This layer showed good correlated adhesion.

KEY WORDS

oxygen separation membrane, (Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ}, gadolinium-doped ceria, buffer layer, electrophoretic deposition

1 緒 言

工業や医療用途を含む多くの分野で純粋な酸素ガスが必要とされており、現場で使用するために少量の酸素ガスをオンサイト生成する装置が注目されている。酸化物イオン伝導性と電子伝導性の両方の特性を備えた混合伝導体膜は、空気から酸素ガスだけを分離する小型の高純度酸素ガス生成装置に適した材料である。固体電解質酸素分離膜は、空気中の酸素を膜材料中の酸素空孔を通し酸化物イオンとして反対側に移動させる。このメカニズムは、高温で膜両端の酸素分圧差によって駆動される。現在、混合伝導性酸化物の単相膜では、酸化物イオンの拡散速度の限界により、酸素分離性能を高めることは困難である。

我々はこれまでに、8 mol% イットリア安定化ジルコニアを酸化物イオン伝導相、316L ステンレスを電子伝導相に使用

し、両者のパーコレーション構造からなる複相膜を放電プラズマ焼結法 (SPS) で作製して、そのエアセパレーション特性を評価した。Fig. 1 にその模式図を示す。その結果、YSZ-SS45vol% 複相膜において、900°C で 1.38 ml (STP)/min·cm² という高いエアセパレーション特性の実現に成功した¹⁾。しかし、SUS316L の耐酸化性が高いとはいえ、900°C はやや厳しい条件であり、一般的な連続使用温度の上限は最高でも 800°C 程度とされている。そのため、800°C 程度での連続使用を目指すためには、作動温度の低温化を検討する必要があると考えた。

酸素分離効率をさらに向上させる要因として、膜両側での酸素と酸化物イオンの吸着/解離および会合/脱着メカニズムを含む、表面交換反応の促進も重要である²⁻⁴⁾。表面交換の促進には、膜の比表面積を増大させるか、優れた酸素および電子交換特性を持つ混合イオン電子伝導体 (MIEC) の多孔質層で膜表面をコーティングすることが有効である⁵⁻⁷⁾。Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) は、最も有望な混合イオン電子伝導体の 1 つである⁸⁻¹⁰⁾ が、ここで一つ問題が生じる。BSCF

* Corresponding author, E-mail: UCHIKOSHI.Tetsuo@nims.go.jp

本論文は CC BY-NC-ND ライセンスによって許諾されています。

ライセンスの内容を知りたい方は、

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja でご確認ください。

はYSZとの化学反応性が高く^{11,12)}、複相膜上に多孔質BSCF層を直接形成すると、接合のための熱処理工程において、両者の界面に高抵抗の二次相が生成されるため、BSCFをYSZに直接コーティングができない。そこで、YSZとBSCFの間に両者の反応を抑制するバッファ層を挿入するサンドイッチ構造を考えた。バッファ層には、ガドリニウムドープセリア (GDC) を用いた¹³⁻¹⁶⁾。GDCはBSCFと化学的に適合することが知られており、還元雰囲気下で Ce^{4+} の還元により、酸化空孔と Ce^{3+} が同時に生成され、電子伝導性が発現し、混合伝導体となる^{17,18)}。そこで本研究では、YSZ-SS複相膜表面の両側にGDC緻密層を作製し、次いで電気泳動堆積 (EPD法) を用いてBSCF多孔層の形成を試みた。

2 実験方法

Fig. 2 (1) に緻密層作製の模式図を示す。市販の8 mol% イットリアドープジルコニア (東ソー-TZ-8YS, 粒径D50 = 0.6 μm)、ガドリニウムドープセリア (ソルベイ・スペシャルケム・ジャパン CGO10, グレードUHSA), および316L

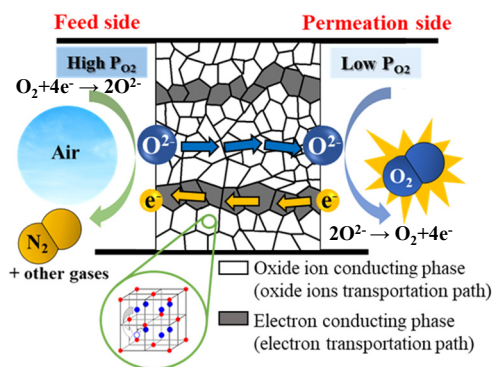


Fig. 1 Schematic illustration of oxygen separation dual-phase membrane.

ステンレス鋼 (ニラコ SUS316L, 粒径-100 メッシュ) 粉末を原料として使用した。SUS316L粉末を酸化物イオン伝導体粉末 (YSZおよびGDC) と45 vol%の比率で乳鉢混合した。次に、この粉末混合物を内径15 mmのグラファイト製のダイスに (GDC-SS/YSZ-SS/GDC-SS) の順に充填し、真空雰囲気中で1200°Cで80 MPaの圧力をかけて10分間SPSプロセスで焼結した。

また、Fig. 2 (2) にEPD法によるBSCF層の作製の模式図を示す。 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) は、クエン酸前駆体法で作製された粉末 (日下レアメタル製, 粒径D50 = 0.55 μm) を使用した。EPD用のサスペンションは、10 gの粉末を100 mlの試薬グレード級エタノールに分散させ、pHを酢酸または水酸化ナトリウムで調整した。pHは水系溶で校正されたpHメータの読み値を便宜上使用した¹⁹⁾。サスペンションのpHとゼータ電位の関係はレーザードップラー式のゼータ電位計 (Zetasizer Nano-ZS, Malvern Instruments) で測定した。EPDの電極間距離は10 mmに固定した。最適なEPD条件を決定するために、印加電圧を25, 50, 100, 150 Vと変化させ、堆積時間を5, 10, 15分と変化させた。EPDプロセス後、コーティングされたBSCF膜を乾燥させ、Ar雰囲気中で800°C、3時間焼成した。X線回折 (Miniflex 600, Rigaku) を用いて、焼結プロセス後の各層の安定性を評価した。

3 実験結果および考察

Fig. 3 にBSCFサスペンションのpHとゼータ電位の関係を示す。ゼータ電位はpH7で最大値+36 mVを示し、最もサスペンションの安定した状態を示した。そこでEPDにはpH7のサスペンションを採用した。

Fig. 4 にEPDによる多層二相膜上のBSCF堆積層の表面写真を示す。印加電圧が低いとむらのあるコーティングしか得

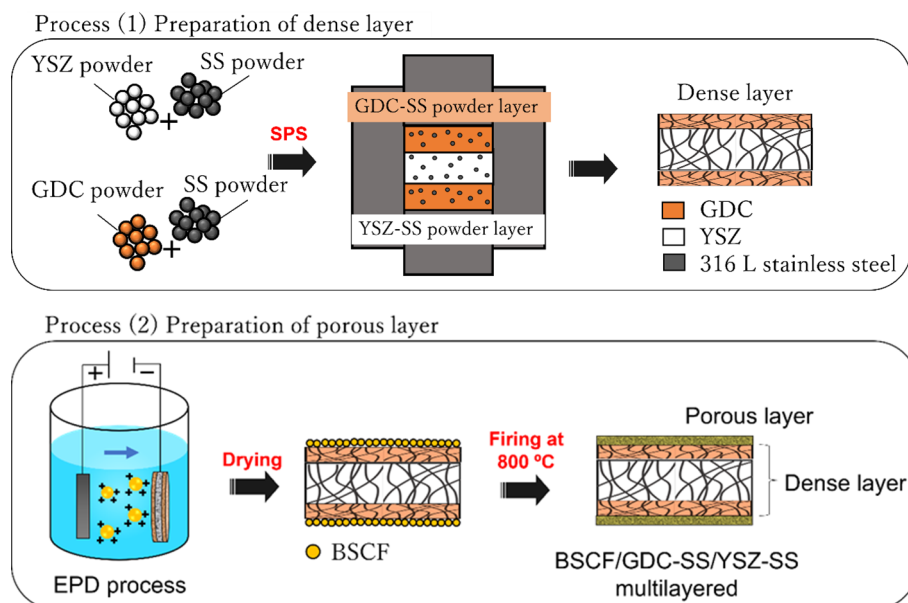


Fig. 2 Schematic showing the preparation process of multi-layered dual-phase membranes.

られなかったが、電圧を高くすると均一な BSCF コーティングが得られた。また、堆積時間が短いと BSCF を膜の表面全体にコーティングすることができなかったが、時間を長くすることで全体のコーティングが可能であった。総じて、電圧と堆積時間 150 V, 10 分の場合に最も均一なコーティングが

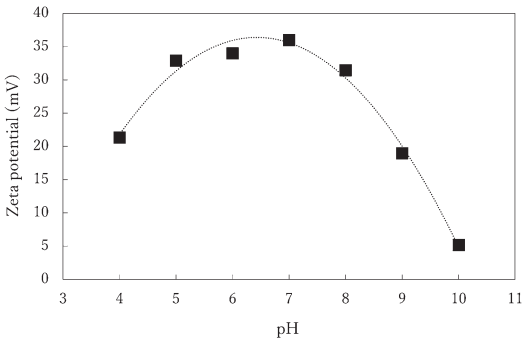


Fig. 3 Zeta potential of BSCF in ethanol as a function of the operational pH.

得られた。以下、印加電圧 150 V, 堆積時間 10 分で EPD した試料を用いて BSCF 膜の焼結を行った。

Fig. 5 に EPD で BSCF 層をコーティングした後、800°C で焼成した膜の断面 SEM 写真を示す。比較のために、バッファ層である GDC 層を挿入しないで直接 BSCF 層をコーティングした後、800°C で焼成した膜の断面も併せて示した。形成された BSCF 層の厚さは約 10 μm であり、いずれの場合も BSCF 層は下地と良好に接着していた。

GDC と YSZ, BSCF または SS 間での反応の有無を調べるため、それらの原料粉末混合物に対して 800°C で熱処理をし、X 線回折を行って、第 2 相形成の有無を評価した。その結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 (a) (c) に示すように、GDC と SS 相、YSZ 相および BSCF 相との間で生成相の形成は認められない。しかし、YSZ + BSCF + SS 粉末混合物を 800°C で熱処理すると、Fig. 6 (b) に示すように、ジルコン酸ストロンチウムの生成が認められた。この反応相は酸素拡散を阻害する可能性がある。GDC 層は YSZ および BSCF の両方と高い化学

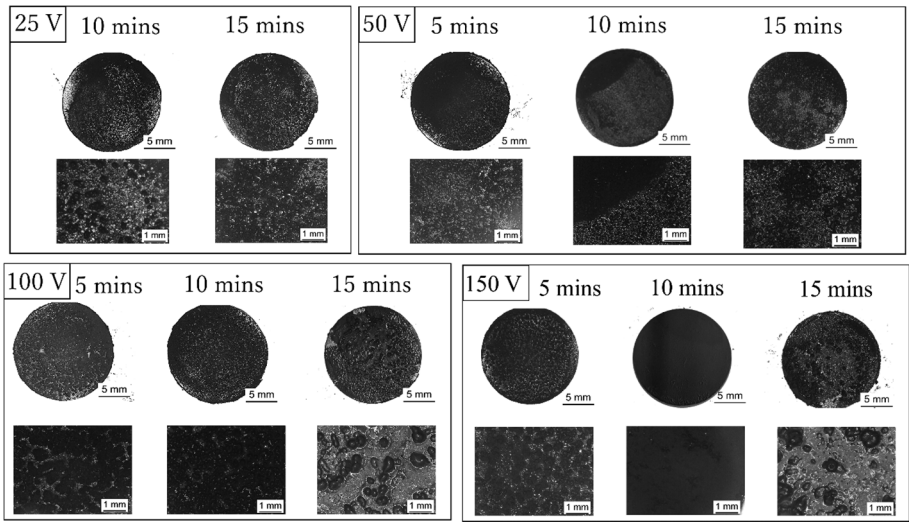


Fig. 4 The deposit BSCF with variation of the EPD voltage and deposition time.

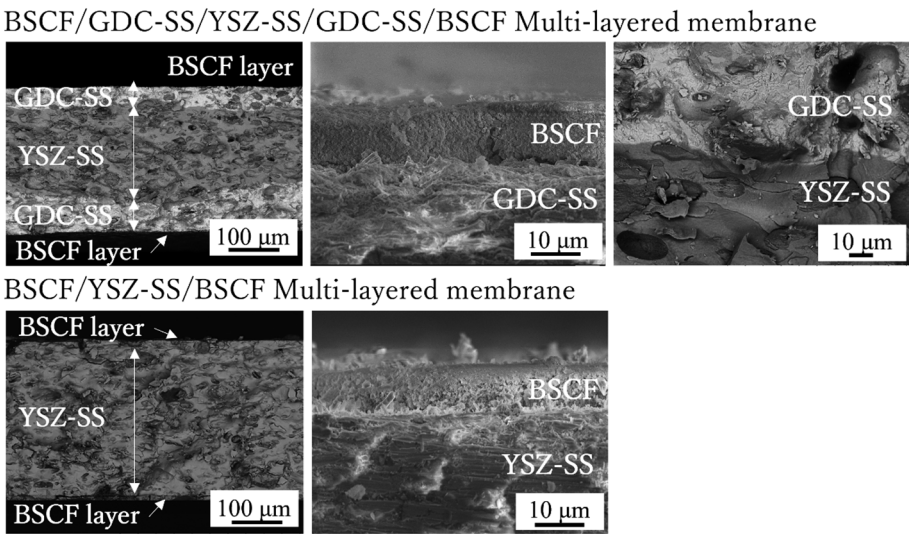


Fig. 5 Cross section and surface images of the microstructures of the multi-layered membrane.

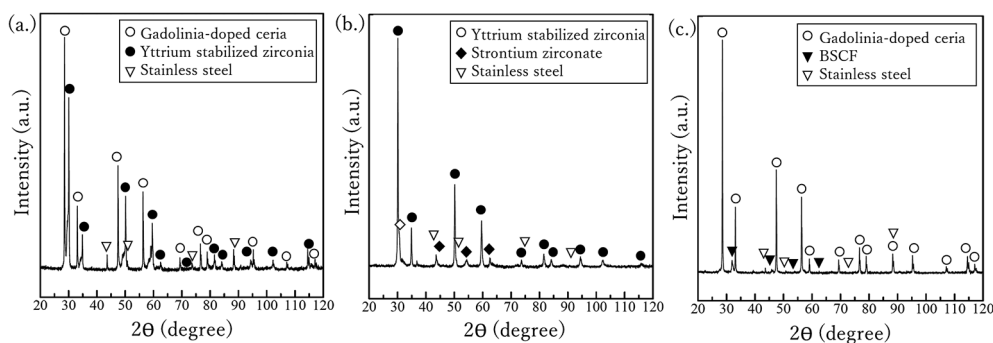


Fig. 6 XRD results showing the presence or absence of reactivity between the powders upon heating at 800°C: (a) GGC + YSZ + SS, (b) YSZ + BSCF + SS, (c) GDC + BSCF + SS.

的適合性を持ち、YSZとBSCF間の反応を防ぐバッファーとして機能できることが示された。

4 結 論

本研究では、SPSを用いてGDC-SS/YSZ-SS/GDC-SS緻密多層膜を作製し、2層が強固に接着していることを確認した。EPDプロセスを用いて、この多層複合膜上にBSCF層を堆積した。150Vの電圧を10分間印加することで、均一なコーティングが達成された。さらに、GDCバッファー層は、BSCFとYSZの反応生成物であるジルコン酸塩の形成を抑制できることが確認された。その結果、5層複合膜の製造に成功した。この多層膜の酸素分離特性を調査することはできなかったが、この構造により酸素分離性能がさらに向上すると考えられる。

文 献

- 1) A. Eksatit, K. Ishii, K. Kobayashi, T. K. N. Nguyen, K. Morita, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi: J. Ceram. Soc. Jpn., **131** (2023) 22-26.
- 2) J. Sunarso, S. S. Hashim, N. Zhu, W. Zou: Progress in Energy and Combustion Sci., **61** (2017) 57-77.
- 3) A. Hunt, G. Dimitrakopoulos, A. F. Ghoniem: J. Membrane Sci., **489** (2015) 248-257.
- 4) M. A. Habib, M. Nemitallah, R. Ben-Mansour: Energy & Fuels, **27** (2013) 2-19.
- 5) G. Etchegoyen, T. Chartier, P. Del-Gallo: J. Euro. Ceram. Soc., **26** (2006) 2807-2815.
- 6) J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenbergh, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa: J. Membrane Sci., **320** (2008) 13-41.
- 7) S. Engels, T. Markus, M. Modigell, L. Singheiser: J. Membrane Sci., **370** (2011) 58-69.
- 8) A. Leo, S. Smart, S. Liu, J. C. Diniz da Costa: J. Membrane Sci., **368** (2011) 64-68.
- 9) W. K. Hong, G. M. Choi: J. Membrane Sci., **346** (2010) 353-360.
- 10) M. Brisotto, F. Cernuschi, F. Drago, C. Lenardi, P. Rosa, C. Meneghini, M. Merlini, C. Rinaldi: J. Euro. Ceram. Soc., **36** (2016) 1679-1690.
- 11) H. Sumi, T. Ohshiro, M. Nakayama, T. Suzuki, Y. Fujishiro: Electrochimica Acta, **184** (2015) 403-409.
- 12) N. Ai, S. P. Jiang, Z. Lü, K. Chen, W. Su: J. Electrochem. Soc., **157** (2010) B1033.
- 13) H. Yang, H. Lee, Y. Lim, Y.-B. Kim: J. Am. Ceram. Soc., **104** (2021) 86-95.
- 14) S. Azad, O. A. Marina, C. M. Wang, L. V. Saraf, V. Shutthanandan, D. E. McCready, A. El-Azib, J. E. Jaffe, M. H. Engelhard, C. H. F. Peden, S. Thevuthasan: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 131906.
- 15) J. Bae, Y. Lim, J.-S. Park, D. Lee, S. Hong, J. An, Y.-B. Kim: J. Electrochem. Soc., **163** (2016) 919-926.
- 16) K. Develos-Bagarinao, H. Yokokawa, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita: J. Mater. Chem. A, **5** (2017) 8733-8743.
- 17) H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, K. Kawamura: Solid State Ionics, **122** (1999) 95-103.
- 18) T.-N. Lin, M.-C. Lee, R.-J. Yang, J.-C. Chang, W.-X. Kao, L.-S. Lee: Mater. Lett., **81** (2012) 185-188.
- 19) T. Uchikoshi, Y. Sakka: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 1923-1926.