

機関番号：13903

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2007~2010

課題番号：19206081

研究課題名 (和文) 強制固溶型プロトン導電性酸化物の創製

研究課題名 (英文) Synthesis of supersaturated type proton conducting oxides

研究代表者

武津 典彦 (Fukatsu Norihiko)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80029355

研究成果の概要 (和文) : 欠陥構造型プロトン導電性酸化物ではアクセプタードーピングによる正電荷不足を侵入型プロトンで補う形で水素が取り込まれるので、ドーパントを強制固溶させることによりプロトン電導度を増大させることが期待できる。本研究では、アルミナ基の系に於いて、(1) ドーパント成分を含む第二相との高温平衡状態を凍結する、(2) 三価の遷移金属ドーパントを強制還元する、(3) ドーパントを過飽和に含む低温合成の非晶質系粉末を低温焼結する、方法を用いてドーパントの過飽和状態を達成し、より高い電導度をもつプロトン導電性酸化物を創製することを試みた。その結果、第一の方法では高温平衡状態の雰囲気調整することで、第二の方法では適切なドーパントを選ぶことで、第三の方法では適切な焼結処理をおこなうことで、より電導度の高いプロトン導電性酸化物が得られることが確認された。

研究成果の概要 (英文) : An enhancement of the conductivity of the defect-type proton conducting oxide by the super saturation of acceptor dopant can be expected because the proton is incorporated in order to compensate the lack of positive charge induced by the acceptor doping. In the present research, the following three methods of super saturation of dopant were examined to the alpha alumina-base oxide system: (1) freezing of the high-temperature equilibrium state with the second phase containing the acceptor element, (2) forced reduction of trivalent transition element deeply doped into the bulk, and (3) low-temperature sintering of amorphous alumina powder containing a large amount of dopant synthesized at low temperature reaction. In the first method, it was confirmed that the material with the higher proton conductivity could be obtained and that the effect was accelerated by controlling the atmosphere at the equilibration state. In the second method, it was found that the selection of the dopant element is critical to realize the increase of the proton conductivity. The third method was ascertained effective if the proper method of sintering was employed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2009年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2010年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
年度			
総計	35,700,000	10,710,000	46,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：固体イオニクス、プロトン伝導、水素センサ、水素透過、アルミナ、  
欠陥構造型プロトン導電体、H/D 同位体効果

## 1. 研究開始当初の背景

プロトン導電性酸化物型固体電解質は、その高温における優れた化学的安定性並びに機械的強度を持つことから将来の水素エネルギーシステムを支える重要な材料と位置づけられており、1981年の岩原の発見以来多くの研究が進められてきた。

申請者らは、その発見の当初から、プロトン導電性発現メカニズムの解明や、電気化学的特性の決定、さらにこの材料を電解質とした電気化学的应用などの研究に従事してきた。その過程で、酸化物中のプロトン電導はアクセプタードーパントを含む酸化物において、結晶欠陥に基づいて必然的に生じるものであることを明らかにし、スピネル系酸化物、コランダム系酸化物におけるプロトン電導の存在を確認し、報告してきた。

特に $\alpha$ アルミナ系においてはプロトンの電導度は低いが酸化物イオンによる伝導が殆ど見られず、1300°Cの高温まで理想的なプロトンと正孔の混合導電体であることを明らかにした。

さらに種々のドーパントを含むアルミナ系プロトン導電体の研究を進めこの研究の開始直前には次の様なことを確認していた。すなわち、(1) OH伸縮振動に基づく赤外吸収ピークの半値幅が他のプロトン導電体に比べて非常に大きく $\alpha$ アルミナの結晶場はプロトンにとって非常に動きやすい状態にあり、電導度が低いのはプロトンの存在量が少ないことによる。(2) プロトンの移動度と電導度とから見積もった濃度は、1200°C以下の温度に於いて通常の水素分圧、水蒸気分圧の範囲では殆ど温度、分圧に依存せず一定である、すなわち、プロトンの濃度はアクセプタードーパントの固溶量によってのみ決定される。(3) アルカリ土類などのアクセプタードーパントのアルミナに対する固溶限は数 ppm から数 10ppm と極めて小さく、それに見合ってプロトンの溶解量は小さい。

(4) 急冷によってアクセプタードーパントを強制的に過剰に固溶させた試料には、それに対応してプロトンも過剰に溶解する。(5) 過剰に溶解したプロトンは結晶内に安定に存在し、過剰なドーパントが析出分離するような 1200°C程度の高温に保持しない限り、電荷単体として働く。

これらの事実は、 $\alpha$ アルミナへのアクセプタードーパントの固溶量を何らかの方法で増やすことが出来れば $\alpha$ アルミナのプロトン電導度は飛躍的に増大させることが可能であることを示唆していた。これが実現できれば、その優れた化学的安定性、機械的強度、さらに製造・成型法などに関する豊富な既存技術からみて、 $\alpha$ アルミナは高温で使用可能な水素透過膜などに最適な機能性材料とな

る可能性が考えられた。

## 2. 研究の目的

本研究では $\alpha$ -アルミナ系プロトン導電体のアクセプタードーパントを強制固溶させることにより、水素の溶解度を高め、高いプロトン電導度を付与することを目指す。すなわち、高温での二相平衡状態を急冷して過飽和状態を持ち来す、もしくは、固溶限の大きな遷移元素成分を含むアルミナを高温で強制還元処理することによりその成分をアクセプタードーパントとする、または低温での合成法によりドーパントの過飽和非平衡状態を実現すること、などによりアクセプタードーパントの量を増大することで電導度の高いアルミナ系プロトン導電体が得られることを実証し、さらに、そのメカニズムを定量的に解析して、この手法を一般的な調製法として確立することにより、強制固溶型プロトン導電性酸化物固体電解質の創製を目指すものである。

## 3. 研究の方法

本研究では、(1) アルカリ土類元素を含む第二相との高温平衡状態を高温からの急冷により凍結する。(2) 固溶限の大きな三価の遷移金属成分を含むアルミナを高温で化学的もしくは電気化学的に還元処理することによりその成分を強制的にアクセプタードーパントとし、それに見合った水素が導入された状態を低温まで持ち来す。(3) 低温においてアルミナのナノ粒子を作製する手法でアルカリ土類を過剰に含む非晶質アルミナ粉末を得、この非晶質アルミナを低温・短時間で焼結して、ドーパントを過飽和に固溶したアルミナ焼結体を得る。以上三つの方法でアクセプタードーパントを強制固溶させ、プロトン電導度を上昇させる方法を探索した。

## 4. 研究成果

(1) 高温での第二相との平衡状態を急冷により凍結する方法に関する成果

まず、ドーパントの高温平衡状態からの急冷による強制固溶効果について調べるため、単結晶を用いてプロトンの溶解度を正確に測定する手法を確立した。ベルヌーイ法で作製した Mg, Ca, Sr, Ba をドーパした $\alpha$ アルミナ単結晶において H/D 置換における電気伝導度の同位体効果を調べた。その結果、ほぼ古典論から推測される値の同位体効果が観察され、これらのドーパントにおいて $\alpha$ アルミナにプロトン伝導性が発現することを確認した。ついで、H/D 置換の際の導電率の緩和時間よりプロトンの拡散係数を求めた。その値は H/D 置換の際の OH 伸縮振動による IR

吸収の緩和時間から得られた値と良く一致した。得られた拡散係数と導電率よりプロトン溶解量の絶対値を決定した。その値は  $4 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  であった。上述の手法によって得られた水素溶解量と IR 吸収スペクトル分析における積分吸光度よりモル吸収係数を見積もった。その値は  $3.8 \times 10^6 \sim 6.6 \times 10^6 \text{ cm mol}^{-1}$  であった。これらの値より単結晶試料については OH 伸縮振動による IR 吸収の積分吸光度より水素の絶対量を把握することが可能になった。

次に、Mg をドーブした多結晶体を作製し H/D 置換における電気伝導度の同位体効果を確認し、導電率の緩和時間より拡散係数を求めた。これらの結果から単結晶と同様に水素溶解量を見積もった結果、 $1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$  であり、単結晶の水素溶解量とほぼ一致していた。

さらに、異なる雰囲気での焼成条件で作製した Mg をドーブした  $\alpha$  アルミナ多結晶 (Mg の過飽和度の異なる試料) において 1273K のプロトン導電率の測定を行った。その結果、焼成時の酸素ポテンシャルが高いほど 1273K においてプロトン導電率が高くなることがわかった。これらの試料では XRD 測定の結果、スピネル相が共存しており、以下の欠陥平衡が保たれていると考えられる。



それ故、1873K の平衡状態において Mg の固溶度が酸素ポテンシャルの増加とともに上昇しており、1273K ではその Mg が過飽和状態で凍結され、Mg と電気的中性を保つため導入されるプロトンの溶解量も増加し、プロトン伝導率を上昇させたものと考えられる。

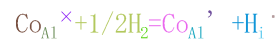
## (2) 高温における固溶遷移金属成分の強制還元による方法に関する成果

アルミナにドーパントを強制固溶させる方法として、三価の遷移金属イオンを溶解させて酸化状態から強制還元して二価のドーパントとして凍結させる方法について検討を行った。まずドーパントとして全率固溶するクロミアを選び、水素ガスにて還元する方法、酸素イオン導電体を用いて水蒸気雰囲気中で電解脱酸により還元する方法、プロトン導電体を用いて水素雰囲気中で水を電解注入することにより還元する方法の三つの方法を試みた。何れの場合にも Cr2% を含むアルミナ単結晶を試料に用いて還元処理を行い、OH 伸縮振動に基づく赤外線吸収より溶解度を調べた。その結果、何れの場合もプロトンの溶解は認められたが、電解による効果は殆ど認められなかった。また、その溶解量はすでに報告したアルカリ土類の二価イオンをドーパントとした場合の溶解量とほぼ同じで

あった。この系ではクロムの三価が作る準位が溶解水素の 1s 電子が作る準位より高く、水素による還元は不可能で、観察された微量の溶解は不純物ドーパントに起因するものである可能性がある。

Yb をドーブしたアルミナについても還元による水素の導入を試みた。この場合には水素溶解量は水素分圧に依存しなかった。光吸収からも Yb は三価の状態から殆ど還元されていると考えられ、Yb の溶解度も小さいことから、アルカリ土類元素をドーブしたプロトン導電体と殆ど同じ結果になったものと考えられる。

次に Co を 0.5% 含むアルミナの単結晶および多結晶について、高温で水素ガスにて還元する方法で、赤外吸収、紫外可視光吸収、電気伝導度の H/D 同位体効果の測定で溶解状態、溶解量、電導度を調べた。その結果、プロトンの溶解が認められ、その温度依存性は従来のアルカリ土類の二価イオンをドーパントとした場合とは異なり、温度の上昇と共に溶解量は増加し、また、一定温度では水素分圧に依存することが明らかになった。そこで電気伝導度の雰囲気依存性、IR 吸収スペクトル分析、紫外可視吸収スペクトル分析を詳細に調べた。その結果、電気伝導度、OH 伸縮振動に伴う IR 吸収係数は水蒸気分圧、酸素分圧には依存せず、水素分圧のみに依存し、その依存性は水素分圧の 1/4 乗に比例することが認められた。一方、紫外可視吸収スペクトル分析によると Co は殆ど 3 価イオンの形で存在することが認められ、プロトンの溶解量を決める欠陥平衡は



である事が明らかにされた。このことにより、ドーパントの価数変化に伴うプロトンの溶解、すなわち、レドックス型プロトン伝導発現メカニズムが明確になったと考えられる。

また、この系においては、水素分圧を極端に

が認められた。これは Al に置換している Co の外殻電子のエネルギー準位が価電子帯近くの深いレベルにあり、水素分圧が低い場合には熱活性化した価電子帯の電子を補足して正孔伝導を発現させるのが原因では無いかと考えられるが、2 価の不純物イオンの影響も考えられ、未だ明確ではない。

ついで、このようにして導入したプロトンの移動度を電導度の H/D 同位体効果緩和過程から求めた。その結果、絶対値、活性化エネルギーともアルカリ土類によるアクセプタードーパント型のプロトン導電体における移動度と殆ど同じであることが認められた。この結果は、プロトンが移動する酸素副格子の環境が同じであることから考えると妥当なも

のである。

以上の結果は、系を選ぶことにより、このタイプの強制固溶で優れたプロトン導電体が開発される可能性を示唆するものである。

### (3) 低温合成による非平衡過飽和状態を用いる方法に関する成果

低温においてアルミナのナノ粒子を作製すると、アルカリ土類のドーパント量を増やしても第二相を析出せずに非晶質アルミナ粉末が得られる。この非晶質アルミナを低温・短時間で焼結すれば、ドーパントを過飽和に固溶したアルミナ焼結体を得られ、プロトン溶解度を上昇させることが期待できる。本研究ではアルミナとドーパント成分を溶解させた熔融塩の熱分解によりナノ粒子を作成する手法を用いて、この方法によるプロトン溶解度の増大を試みた。

まず、アルミナとマグネシアを溶解させた硝酸アンモニウムを熱分解させることによって作成した微粒子を低温で焼結することによって、Mg を過飽和に含むアルミナの焼結体を作成させ、これによってプロトンの溶解度を増大させる方法について検討した。熱分解により Mg を多く含む非晶質のアルミナ粉末が得られることが分かった。この粉末を用いて放電プラズマ焼結で 1250K 程度の低温において焼結した試料について、水素雰囲気電導度を測定したところ、今までの Mg 過飽和状態のアルミナが示した最大の電導度よりも若干ではあるが優る電導度を示す事が認められた。

以上の結果は、微粒子作成条件、焼成条件を整えることにより、さらに電導度の高いアルミナ系プロトン導電体が調製できる可能性を示唆するものである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Y. Okuyama, N. Kurita, D. Sato, H. Douhara and N. Fukatsu, Determination of the maximum solubility of hydrogen in  $\alpha$ -alumina by DC polarization method, Solid State Ionics, 審査有, in press.
- ② 石橋啓祐、奥山勇治、栗田典明、武津典彦、LiTaO<sub>3</sub> 中への水素溶解、日本金属学会誌、審査有、75 巻、2011、229-234.
- ③ N. Kurita, K. Ootake and N. Fukatsu, The electromotive force of a hydrogen and/or oxygen concentration cell using 10 mol% In-doped CaZrO<sub>3</sub> as the solid electrolyte, J. Electrochem Soc., 審査有, Vol. 158, 2011, B667-B674.

- ④ J. Bao, H. Ohno, N. Kurita, Y. Okuyama, and N. Fukatsu, Proton conduction in Al-doped CaZrO<sub>3</sub>, Electrochimica Acta, 審査有, Vol.56, 2011, 1062-1068.
- ⑤ N. Kurita, Y. P. Xiong, Y. Imai, and N. Fukatsu, Measurements of electronic conductivities of In-doped CaZrO<sub>3</sub> by a DC polarization technique, Ionics, 審査有, Vol. 16, 2010, 787-795.
- ⑥ 奥山勇治、栗田典明、武津典彦、 $\alpha$ -アルミナを用いた電池型センサーによる熔融 Cu-Ni 合金中の水素濃度測定、銅と銅合金、審査有、49 巻、2010、292-296.
- ⑦ Y. Okuyama, N. Kurita, N. Fukatsu, Electrical conductivity of calcium-doped  $\alpha$ -alumina, Solid State Ionics, 審査有, Vol. 181, 2010, 142-147.
- ⑧ Yuji Okuyama, N. Kurita, A. Yamada, H. Takami, T. Ohshima, K. Katahira, N. Fukatsu, New type of hydrogen sensor for molten metals usable up to 1600 K, Electrochimica Acta, 審査有, Vol. 55, 2009, 470-474.
- ⑨ 奥山勇治、栗田典明、武津典彦、 $\alpha$ -アルミナ単結晶のプロトン伝導性、資源と素材、審査有、125 巻、2009、389-394.
- ⑩ Y. Okuyama, N. Kurita and N. Fukatsu, Incorporation of hydrogen in barium-doped  $\alpha$ -alumina, Solid State Ionics, 審査有, Vol.180, 2009, 175-182.
- ⑪ Y. Okuyama, N. Kurita and N. Fukatsu, Diffusion of proton in alumina-rich nonstoichiometric magnesium aluminate spinel, Ionics, 審査有, Vol. 15, 2009, 43-48.
- ⑫ Y. Okuyama, N. Kurita and N. Fukatsu, Electromotive Force of Gas Concentration Cell Using Alumina-Rich Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel as the Solid Electrolyte, Materials Transactions, 審査有, Vol. 49, 2008, 187-192.
- ⑬ N. Fukatsu, Proton conduction in  $\alpha$ -Alumina and its Application to Hydrogen Sensor for Molten Metals, Ionics, 査読有, Vol. 13, 2007, 183-194.

[学会発表] (計 33 件)

- ① 武津典彦、水素イオン(プロトン)導電性固体電解質の開発とその金属工学への応用、学術振興会第69委員会、2011年2月2日、東京大学本郷キャンパス
- ② 武津典彦、欠陥構造型酸化プロトン導電体の物性とその金属工学への応用、第36回固体イオニクス討論会、2010年11月25日、仙台市情報・産業プラザ
- ③ 武津典彦、プロトン導電性酸化物の物性とその金属工学への応用、日本金属学会第147回秋期大会講演、2010年9月27日、



- 北海道大学
- ④ 池田勇樹、固体電解質を用いた水蒸気分析装置による材料中の酸素および水素溶解量の同時測定、日本金属学会 第147回秋期大会講演、2010年9月27日、北海道大学
- ⑤ 石橋啓祐、LiTaO<sub>3</sub>中への水素の溶解、日本金属学会 第147回秋期大会講演、2010年9月27日、北海道大学
- ⑥ Yuji Okuyama, Determination of the amount of proton in proton conducting alumina by DC polarization method., Solid State Proton Conductor 15, 15-19 August 2010, Santa Barbara, CA, USA.
- ⑦ Y. Okuyama, Annealing effect on the electrical conductivity of Mg doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>., Fourth International conference on the science and technology for advanced ceramics, 21-23 June 2010, Yokohama, Japan
- ⑧ 包金小、Al/Mg/YをドーブしたCaZrO<sub>3</sub>の電気化学的特性、日本金属学会秋期大会、2010年3月29日、筑波大学
- ⑨ 奥山勇治、 $\alpha$ -アルミナを利用した熔融金属用水素センサー、第35回固体イオニクス討論会、2009年12月7日、大阪国際会議場
- ⑩ 柴垣直幸、YをドーブしたSrZrO<sub>3</sub>の電気化学特性、第35回固体イオニクス討論会、2009年12月7日、大阪国際会議場
- ⑪ 奥山勇治、 $\alpha$ -アルミナを用いた熔融Cu-Ni合金中の水素活量測定、銅及び銅合金技術研究会講演大会、2009年11月12日、京都テルサ
- ⑫ 奥山勇治、H<sup>+</sup>/D<sup>+</sup>同位体置換による酸化物プロトン伝導体の電気伝導度緩和現象、中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009年11月8日、岐阜大学
- ⑬ 浅野正己、固体電解質を用いた電気化学的ポンピングによるH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系混合気体雰囲気制御、日本金属学会秋期大会、2009年9月17日、京都大学
- ⑭ 浅井純也、CoをドーブしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のプロトン伝導特性、日本金属学会秋期大会、2009年9月17日、京都大学
- ⑮ 柴垣直幸、YをドーブしたSrZrO<sub>3</sub>の電気伝導特性、日本金属学会秋期大会、2009年9月17日、京都大学
- ⑯ 包金小、YをドーブしたCaZrO<sub>3</sub>の電気伝導特性、日本金属学会秋期大会、2009年9月17日、京都大学
- ⑰ 岩田昌樹、炭素系脱酸剤被覆による大気中金属溶解プロセスの解析、資源・素材学会秋季大会、2009年9月8日、北海道大学
- ⑱ Y. Okuyama, Electrical conductivity of calcium-doped  $\alpha$ -alumina, The 14<sup>th</sup> international conference on solid state protonic conductors, 10. Sept. 2008, Kyoto, Japan.
- ⑲ 生田真一、電気伝導度のH/D同位体緩和現象を用いたペロブスカイト型酸化物中のプロトン移動度の決定、第34回固体イオニクス討論会、2008年12月4日、東京大学
- ⑳ 栗田典明、固体電解質を用いた電気化学ポンピングによる水蒸気分圧制御、第34回固体イオニクス討論会、2008年12月4日、東京大学
- 21 奥山勇治、 $\alpha$ -アルミナの分極時における水素ポテンシャルプロファイル、第34回固体イオニクス討論会、2008年12月3日、東京大学
- 22 山田輝、アルファ・アルミナを電解質として用いた電池型熔融銅用水素センサーの開発、資源・素材学会秋季大会、2008年10月9日、仙台国際センター
- 23 奥山勇治、Niをドーブした $\alpha$ -アルミナ中のプロトンの移動度、日本金属学会秋期大会、2008年9月25日、熊本大学
- 24 栗田典明、固体電解質を用いた電気化学ポンピングによる水蒸気分圧制御、日本金属学会秋期大会、2008年9月25日、熊本大学
- 25 岩佐光洋、InをドーブしたCaZrO<sub>3</sub>上に作製した多孔質Pt電極の電極反応機構、日本金属学会秋期大会、2008年9月25日、熊本大学
- 26 生田真一、Inを2mol%ドーブしたCaZrO<sub>3</sub>中の可動水素濃度の決定、電気化学会第75回大会、2008年3月31日、山梨大学
- 27 奥山勇治、市販 $\alpha$ -アルミナ多結晶における電気伝導度の劣化、第33回固体イオニクス討論会、2007年12月7日、名古屋国際会議場
- 28 武津典彦、 $\alpha$ -アルミナ系プロトン導電性固体電解質、2007年9月27日、名古屋大学
- 29 奥山勇治、空気を基準ガスとして用いた濃淡電池型熔融銅用水素センサーの開発、資源・素材学会秋季大会、2007年9月25日、名古屋大学
- 30 栗田典明、Al、MgをドーブしたCaZrO<sub>3</sub>の電気伝導特性、資源・素材学会秋季大会、2007年9月25日、名古屋大学
- 31 鹿島智克、鉄の水素透過に及ぼす表面酸化膜生成の影響、日本金属学会秋期大会、2007年9月21日、岐阜大学
- 32 片山恵一、市販アルミナ焼結体のプロトン伝導特性とその熱履歴、日本金属学会秋期大会、2007年9月20日、岐阜大学
- 33 Y. Okuyama, Diffusion of proton in alumina-rich nonstoichiometric magnesium aluminate spinel, 11<sup>th</sup> Euro Conference on Science and Technology of Ionics, 9-15

September 2007、Bat-sur-Mer, France

[図書] (計2件)

- ① N. Fukatsu, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, "Cu2007-Vol. VII, Process Control, Optimization and Six Sigma", 2007, 177-187.
- ② 栗田典明、シーエムシー出版、“ナノイオニクス-最新技術とその展望-”, 2007、227-288.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://ionics.mse.nitech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武津 典彦 (FUKATSU NORIHIKO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 80029355

### (2) 研究分担者

栗田 典明 (KURITA NORIAKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 20292401