

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655196

研究課題名(和文)窒化物イオン伝導性を示す新奇材料の創出

研究課題名(英文)Development of novel solid nitride ion conductor

研究代表者

酒井 孝明(Sakai, Takaaki)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20545131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：製鉄などの金属精錬において、熔融金属中に溶解している酸素、水素および窒素ガス成分の制御は、精錬物の品質に直結するため非常に重要な案件である。しかしながら、窒素ガスをセンシング可能とする窒化物イオン伝導体が未だ見つかっていないため、現時点ではこれらのガスの中で唯一窒素ガスのみセンシングが不可能である。そこで本研究申請では窒素ガスセンシングを可能とする窒化物イオン伝導性を有する材料の創成を行うことを目的として行った。その結果、窒化ケイ素やガリウム系窒化物の窒化物イオン伝導の有無は1000℃付近以下では確認されず、より高温域にて発現される可能性が見出された。

研究成果の概要(英文)：

In the case of iron manufacturing, it is very important issue to control the contained amount of oxygen gas, hydrogen gas and nitrogen gas solved in the molten iron since these directly affect the quality of the manufactured iron. However, among these gases, the sensing of nitrogen gases in the molten iron is impossible at present since the nitride ion conducting material, which enables us to measure the nitrogen gas amount, has not been found. In this work, we tried to find the novel nitride ion conductor in order to develop nitrogen gas sensor. As a result, we could not clearly observe the nitride ion conduction in Si_3N_4 and Ga_3N_4 below 1000°C, and we found that the expression of the nitride conduction might be observed at higher temperature than 1000°C.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：イオン伝導体 ガスセンサー 濃淡電池

1. 研究開始当初の背景

現在、製鉄などの金属精錬において、熔融金属が空気と接触すると、空気中の酸素ガス、窒素ガスおよび水蒸気が熔融金属と化学反応を起こし、酸素、窒素および水素が熔融金属に溶解する（吸収される）ことが広く知られている。これらのガスの溶解は生産物に対し割れ、気孔、非金属介在物ならびに機械強度の低下などの様々な問題を引き起こす。従って、精錬物の品質と収率に大きく影響を与えるため、熔融金属中に溶解しているガス成分のセンシングとその制御は非常に重要な案件である。

酸素および水素に関しては、今までに、 $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_2$ (8mol% Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 , 8YSZ) に代表される蛍石型ジルコニア系酸化物イオン (O^{2-}) 伝導および $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$ や Mg ドープ Al_2O_3 などに代表されるプロトン (H^+) 伝導体などが発見されており、これらを用いて濃淡電池式の電気化学デバイスを作製することで酸素ガスおよび水素ガスのセンシングは可能となっている。しかしながら、窒素ガスに関しては、窒化物イオン (N^{3-}) 伝導性材料の発見がなされていないため、目下のところ窒素ガスのセンシングを可能とするデバイスの作製は不可能である。それ故、窒素ガスの溶解量の制御に関しては未だ現場の作業員の長年の勘に依存しながら行なっているのが現状である。従って、その溶解量をセンシングできるデバイスの開発の要望は非常に根強い。

現時点までに、リチウムイオン (Li^+) 伝導体、ナトリウムイオン (Na^+) 伝導体、プロトン (H^+) 伝導体および酸化物イオン (O^{2-}) 伝導などと様々なイオン伝導性材料が見つかった。しかしながら、窒化物イオン (N^{3-}) 伝導体に関してはその存在が未だ確認されていない。これは、窒化物イオンは同じアニオン系である酸化物イオンと比較してもさらにイオン半径が大きく (O^{2-} : 140 pm, N^{3-} : 171 pm)、それにより固体内を動けないのでは？という考えが根底に存在し、研究がなされないためである。

また、現在の固体イオン伝導体の研究分野の流れとしては、イオン伝導体は燃料電池の電解質に用いることに主眼を置かれることがほとんどであり、窒化物イオン伝導性材料は燃料電池の電解質としては魅力に欠ける（窒素は燃料にも酸化剤にもならず、燃料電池が組めないため）ため、この理由も研究展開の障害の一因を担っている。

これらの理由のため、その探索は殆ど試みられておらず、あったとしても、実際に

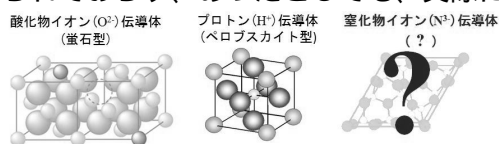


図1 酸化物イオン、プロトンおよび窒化物イオン伝導体

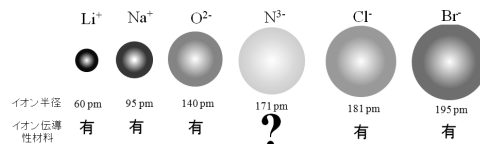


図2 各種イオンのイオン半径と伝導体の有無

学術的報告レベルまで展開したものはほぼ皆無と言えるレベルであり、その存在の有無は未だ闇の中である。

しかしながら、イオン半径にのみ注目するのであれば、窒化物イオンよりもさらにイオン半径の大きい Br^- イオンや Cl^- イオンなどハロゲン化物イオン伝導体の報告が水崎らによってかつてなされている [1]。この報告はハロゲン化物イオン伝導体の実用性の低さから注目されず、広くは知られてはいないが、この二つのハロゲン化物イオンが動くのであれば、この二つのイオン (Br^- : 195 pm, Cl^- : 181 pm) よりもイオン半径の小さい窒化物イオンが動くことはイオン半径の観点からは十分に考えられることとなる。従って、他のイオン伝導性材料同様に、何らかしらの窒化物イオン欠陥を有した材料があれば窒化物イオン伝導は十分に起りうると思われる。そこで本研究申請では窒化物イオン伝導を有する材料の創出を検討する。

[1] J. Mizusaki, et. al, Solid State Ionics 11 (1983) pp.203-211,

2. 研究の目的

上記のように製鉄などの金属精錬において、熔融金属中に溶解している酸素、水素および窒素ガス成分の制御は、精錬物の品質に直結するため非常に重要な案件である。しかしながら、窒素ガスをセンシング可能とする窒化物イオン伝導体は未だ見つからないため、現時点ではこれらのガスの中で唯一窒素ガスのみセンシングが不可能である。そこで本研究申請では窒素ガスセンシングを可能とする窒化物イオン伝導性を有する材料の創成を行うことを目的とする。同時に、今までその研究進展の無かった窒化物イオン伝導の研究分野に脚光を浴びせ、その学術的進展に寄与することも目的とする。

3. 研究の方法

3.1 窒化ケイ素 (Si_3N_4) 中の窒化物イオン伝導の検討

最初に市販の窒化物を用いて窒素濃淡電池を構築し、その起電力を測定することで、窒化物イオン伝導性の存在の有無の確認を行った。この場合、高い電子伝導を有する窒化物は濃淡電池を組んでも起電力が発生せず、窒化物イオン伝導の有無は確認できないため、極力電子伝導の低い材料を選択

する必要がある。窒化ケイ素(Si_3N_4)や窒化アルミニウム(AlN)などの室温において電子伝導の非常に低い材料を主眼とする。特に、窒化ケイ素は焼結の際、不純物としてAlが添加されており、一部の4価の Si^{4+} イオンサイトが3価の Al^{3+} イオンに置き換わっていることが考えられる。これにより電気的中性を保つため、窒化イオンが欠損し窒化物イオン空孔が導入されていると推測され、この窒化物イオン空孔を介した窒化物イオン伝導の発現の可能性が十分に考えられる。従って、まず現時点で最も有望な材料である窒化ケイ素を主軸に窒化物イオン伝導の有無の吟味を行った。市販の Si_3N_4 ディスクを電解質として用いて窒素ガス濃淡電池測定を行い検討した。 Si_3N_4 ディスク(株式会社TYK製)の両端を軽く研磨し、電極としては高温で窒化物と反応して測定の障害となる反応電位が出る恐れのない白金電極(TR-7907, 田中貴金属工業)を塗布した。また、両極をガス雰囲気的に隔離するため、ガスシーリングを行った。この場合、パイレックスガラスパッキンを用いて、それを $950^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ にて熔融させる事を行った。またパイレックスガラスパッキンが Si_3N_4 と反応して電位を出し、正確な起電力の測定が難しい可能性も考えられた。そこで、ガスシーリングに金シールを用いることも検討した。そして、両極間に窒素ガスの濃淡を付け、その起電力を測定することによって、窒化物イオン伝導性の有無を確認し、さらに起電力が理論値どおり発生する(イオン輸率 $t_{\text{N}_3^-}$: 1)かどうかを確認した。もし、イオン輸率がほぼ1の場合、下記の式1および2に従う起電力が観察されるはずである。

ネルンスト式

$$V_{\text{emf}} = \frac{RT}{6F} \ln \frac{P_{\text{N}_2}''}{P_{\text{N}_2}'} \quad (\text{式 1})$$

V_{emf} : 起電力, P_{N_2}' : 基準極側窒素濃度, P_{N_2}'' : 測定極側窒素濃度

イオン輸率 $t_{\text{N}_3^-}$

$$t_{\text{N}_3^-} = \frac{6F}{RT} \frac{\partial V_{\text{emf}}}{\partial \ln P_{\text{N}_2}''} \quad (\text{式 2})$$

3.2 窒化物イオン伝導性を示す材料の合成

上記市販品の窒化物以外にも、酸化物を窒化処理することで、窒化物イオン伝導を有する材料の作成を行った。酸化ガリウム(Ga_2O_3)に注目し、 Ga_2O_3 粉末を300 MPaにて静水圧プレスで圧粉成形し、その後 1500°C にて空气中で焼結する事で緻密な Ga_2O_3 ペレットを得た。これを純アンモニア中において 900°C で20時間処理することで窒化処理を行い、窒化物の作成およびその窒化物イオン伝導の有無を推定した。

4. 研究成果

4.1 窒化ケイ素(Si_3N_4)中の窒化物イオン伝導の検討

図3に Si_3N_4 ペレットを用いて構築した窒素ガス濃淡電池測定の装置の概略図を示す。このように二室型セルにし、片側に基準ガスとして純窒素を、もう片側にアルゴンガスにて希釈した窒素ガス(10% N_2 -Ar ~ 30% N_2 -Ar)を流し測定を行った。また、測定温度としては $885 \sim 950$ まで行った。その結果起電力は自体は最大で30mV程度発生するものの、窒素の濃淡差からネルンスト式で計算できる起電力とは全く一致せず、かつ窒素濃淡差の変動にも起電力が応答しない事が確認された。従って、観測された起電力は目的としている窒化物イオン伝導によるものではなく、パイレックスガラスと Si_3N_4 ペレットとの化学反応によって生じた電位である可能性が存在する。また、電流印加による窒素ガスポンプから窒化物イオン伝導の検証を試みたが、これも十分な電流印加が行えず、その検証が難しいことが判明した。また、ガスシーリングをパイレックスガラスではなく金シールにて実施を行った。しかしながら、金シールでは十分なガスシール性が得られなかった。今後、窒化物イオン伝導体を窒素ガス濃淡測定にて検討するためには、シーリング性が重要であることが示唆された。また、この温度域では窒素濃淡による理論通りの起電力が顕著に観測されないことから、 Si_3N_4 中における窒化物イオン伝導はより高温域(1000°C よりも遥かに高い領域)で発現する可能性が考えられる。

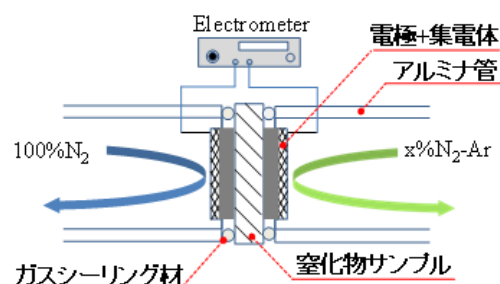


図3 構築した窒素ガス濃淡電池の概略図

4.2 窒化物イオン伝導性を示す材料の合成

アンモニア中で窒化処理を行った Ga_2O_3 ペレットのXRDパターンを図4に示す。図4より窒化処理前後においてXRDパターンに変化がない事が分かる。つまりペレット化すると殆ど窒化が進まない事が判明した。実際ペレット表面の色も処理前の白色から殆ど変化していない。これらの結果より Ga_2O_3 の窒化はより高温域で進展することが判明した。つまり、本結果においてもバルク内の窒化物イオン伝導はより高温域で起こることが示唆された。

本申請の検討より、今後窒化物イオン伝導

を実証・確認するためには、1000℃以上の高温域で行う必要があることが分かった。

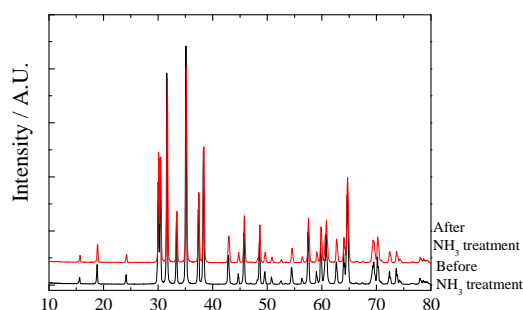


図4 アンモニア中で窒化処理前後の Ga₂O₃ の XRD パターン

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 1 件)

Takaaki Sakai, Kaori Isa, Maki Matsuka, Takeshi Kozai, Yuji Okuyama, Tatsumi Ishihara, Hiroshige Matsumoto, "Electrochemical hydrogen pumps using Ba doped LaYbO₃ type proton conducting electrolyte," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38(16) (2013) pp. 6842-6847

[学会発表](計 2 件)

国際学会発表

Takaaki Sakai, Kaori Isa, Matsuka Maki, Takeshi Kozai, Yuji Okuyama, Tatsumi Ishihara, Hiroshige Matsumoto, "Electrochemical Hydrogen Pumping using Ba Doped LaYbO₃ type Proton Conducting Electrolyte," The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013年06月04日, Kyoto, Japan

Takaaki Sakai, Yuji Okuyama, Tatsumi Ishihara, Hiroshige Matsumoto, "Preparation and Characteristics of Proton Conducting Oxide Nano-particles using Planetary Bead-mill," PRiME 2012, 2012年10月09日, Honolulu, Hawaii, USA

6. 研究組織

(1)研究代表者

酒井 孝明 (SAKAI TAKAAKI)

九州大学大学院工学研究院応用化学部門
分子システム科学センター(CMS)

研究者番号：20545131