

研究種目：基盤研究 (C)
研究期間：2007～2008
課題番号：19560744
研究課題名 (和文) 水蒸気ポテンシャル制御下の焼成による新機能性固体電解質の創製
研究課題名 (英文) Investigation of properties of solid electrolyte by sintering under water vapor pressure control
研究代表者
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：20242901

研究成果の概要：

本研究は、酸化物の焼成時にあまり考慮されていない雰囲気の水蒸気分圧に着眼して、新規なプロトン導電性固体電解質の探索を目指すものである。始めに 0.0001～0.01atm の範囲で水蒸気分圧制御を行える装置を開発に成功した。一方、代表的な高温型プロトン導電体である α アルミナにおいてプロトン伝導の向上には酸素分圧制御が重要であることを見だし、プロトン導電率で約 1 桁の向上に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：プロトン伝導体、水蒸気制御、水素ポンプ、酸素ポンプ、アルミナ、焼成
酸化物、水蒸気センサー

1. 研究開始当初の背景

1979年、岩原らにより世界で初めて、高温作動型酸化物プロトン伝導体が報告された。この酸化物は主にペロブスカイト構造を有する SrCeO_3 や CaZrO_3 等にアクセプターとなるカチオンをドーピングすることで結晶内に酸化物イオン空孔を生成させ、その酸化物イオン空孔と気相中の水素、あるいは水蒸気が反応し結晶内に水素がプロトンとして取り込まれることにより、プロトン伝導性を発現するというものであった。これらの酸化物は、それまで、知られていたプロトン伝導体(高

子型、水素化物型、含水結晶型、ガラス型等)に比べ 500～900℃の高温においてもプロトン伝導が優勢であり、従って必ずしも白金等の貴金属を触媒として使用する必要が無く水素燃料電池等への応用が期待されたため、その後各国の研究者により精力的な研究が行われた。それらの結果、ペロブスカイト型酸化物以外にも、例えば、パイロクロア構造、スピネル構造、コランダム構造、ブラウンミラーライト構造、C-希土構造等、様々な酸化物がほぼ同様な機構でプロトン伝導が発現することが報告されてきた。この

ようなプロトンは結晶内に生成した酸化物イオン空孔と雰囲気中の水素あるいは水蒸気との相互作用によりプロトン溶解量が決まる。見方を変えると、ドーパント種以外にもホスト酸化物の作製(焼成)方法を制御し、結晶内に導入される酸素イオン空孔や正孔の欠陥を強制固溶させることで、プロトン伝導特性を向上することが可能性であるということが考えられた。

最近、我々はコランダム構造を有する α アルミナには、 1000°C 以上の高温においては絶縁体ではなくプロトン伝導体として機能していることを明らかにした。さらに最近の我々の研究より、 α アルミナは焼成直後のプロトン伝導に比べ、長期間高温で使用した α アルミナのプロトン伝導は1桁以上減少することが明らかになってきた。これらは、 α アルミナ成型体の焼成時(1700°C 以上)に多数導入された多数の酸化物イオン空孔あるいは正孔などの欠陥が、その後の使用温度($1200\text{--}1400^{\circ}\text{C}$)で徐々に減少し、それに伴い、焼成直後に比べプロトン濃度が減少し、プロトン伝導度が低下したのと考えられた。これらの事実は、焼成時に過剰な酸化物イオン空孔あるいは正孔の導入が可能で、過剰に導入された酸化物イオン空孔あるいは正孔との反応により多量のプロトンが結晶内に導入できること、過剰に導入されたプロトンは比較的低温においては相当期間過剰な状態を維持できることを示唆していると考えられた。

2. 研究の目的

背景でも述べたようにプロトン伝導性酸化物中の欠陥種は、主にプロトン、正孔、酸化物イオン空孔である。これらの欠陥は温度、および雰囲気中の酸素ポテンシャル、水素ポテンシャル、水蒸気ポテンシャルとの間で平衡している。したがって、酸化物の焼成時に、これらの温度、各ポテンシャルを的確に制御することで多量のプロトンを結晶内に閉じこめることが可能であると考えられる。従って、本研究の目的として酸化物の焼成雰囲気、すなわち水素、酸素、水蒸気雰囲気を適切に制御することで、より多くのプロトンを結晶内に導入し、主に α アルミナをベースとした新規な高機能性プロトン導電体の創製を目指すこととした。

3. 研究の方法

酸素あるいは水素はガス成分であるため、そのポテンシャル制御は比較的容易である。すなわち従来より用いているマスフローコントローラーによる流量制御、あるいは、既に我々が持っている酸化物イオン伝導性固体電解質あるいはプロトン伝導性固体電解質をそれぞれ電気化学的酸素、水素ポンプと

した制御手法を用いる事が可能である。一方、水蒸気は凝集成分であるためその制御は簡単ではない。一般に、水蒸気の制御は、加湿側は飽和水蒸気等の蒸気圧を使い制御をおこない、除湿側は、五酸化ニリンやシリカゲル等の吸湿剤や濃厚水溶液・極低温水の水蒸気圧等を使いその制御をおこなう。しかしながら、加湿側、除湿側共にその正確な制御は難しく、特に除湿側は寒剤の吸湿性能は表面状態に大きく左右され、精密な制御は不可能に近い。また、加湿側から除湿側までシームレスに制御するのは難しい。そこで、始めに、水蒸気活量を高水蒸気ポテンシャル側から低水蒸気ポテンシャル側までシームレスに制御できる水蒸気制御装置の開発を行う。具体的には、酸素イオン伝導性固体電解質とプロトン伝導性固体電解質を用い、雰囲気中の水蒸気ポテンシャルで $0.01\text{--}0.0001\text{atm}$ (露点では約 $10\text{--}40^{\circ}\text{C}$)の制御制御が可能装置の開発を行う。固体電解質による水素あるいは酸素のポンピングは電流により制御が行えるので非常に精密に水蒸気ポテンシャルの制御が行える。

次に主に α アルミナにおける水素、酸素、水蒸気ポテンシャル制御下においてプロトンの溶解量制御を行い焼成条件とプロトン溶解量、すなわち、プロトン伝導度の関係を明らかにする。またそのメカニズムについての検討を行う。

4. 研究成果

(1)水蒸気分圧制御装置の開発

プロトン伝導性固体電解質 CaZrO_3 と酸化物イオン伝導性固体電解質 ZrO_2 を用いそれぞれ、水素ポンプ、酸素ポンプ、および水素センサー、酸素センサーとして用いることで、雰囲気中の水蒸気ポテンシャルを $0.01\text{--}0.0001\text{atm}$ の範囲で任意の値に制御可能な水蒸気分圧制御装置の開発に成功した。

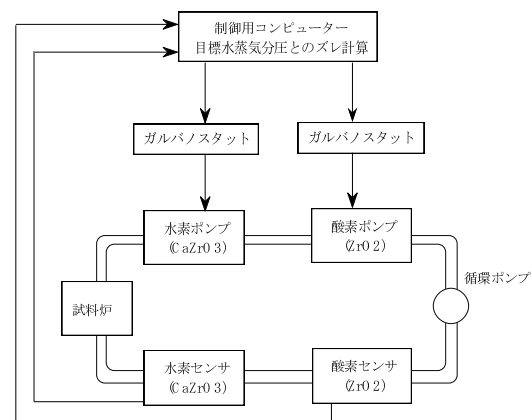


図1 水蒸気分圧制御装置の概念

図1は本研究で開発を行った水蒸気制御装

置の概念図である。水素センサーおよび酸素センサーの信号から装置雰囲気内の水素分圧および酸素分圧の検出を行い、水素、酸素、水蒸気の平衡より雰囲気内の水蒸気分圧を計算により求める。求められた水蒸気分圧と目標水蒸気分圧の比較を行い、目標値より高い場合は系内より水素および酸素ポンプを用い水蒸気の電解排出を行う。また、逆に低い場合はポンプより水素および酸素を水蒸気の比率(2:1)で系内に電解注入する。

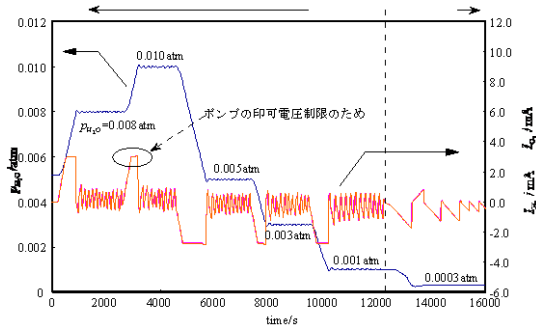


図2 水蒸気分圧制御性検証

図2は作製した本制御装置により実際に雰囲気制御を行った結果である。青い線が露点計で測定した装置内の雰囲気の水蒸気分圧であり、赤い線が水素および酸素ポンプに流れた電流値である。この実験では水蒸気分圧が0.001~0.0003atmまで任意の水蒸気分圧に制御が可能であった。また目標水蒸気分圧値を変えた場合の応答性も十分に速かった。

(2) α アルミナの焼結条件の検討

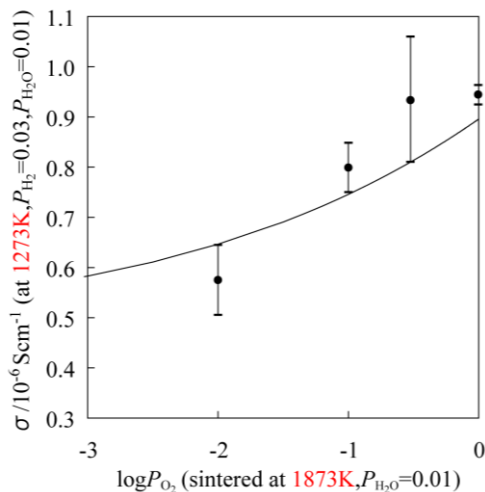


図3 α アルミナ焼結条件に対するプロトン伝導度の依存性

図3は α アルミナの焼結条件に対する1000℃におけるプロトン伝導度の依存性である。図3より1600℃において酸素分圧が高

い程プロトン伝導度が高くなることが明らかになった。一方、水素分圧や水蒸気分圧に対しては大きな依存性は観察されなかった。

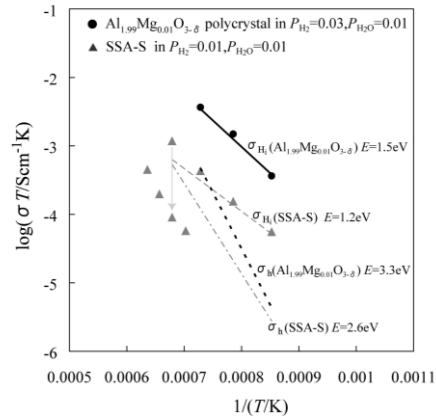


図4 α アルミナの電気伝導度のアレニウスプロット

図4に本研究により作製した α アルミナ焼結体の電気伝導度(プロトン伝導度)のアレニウスプロットを示す。市販の α アルミナ焼結体と比べて約1桁程度、プロトン伝導度の上昇が確認された。先に述べたように今回試料として用いた α アルミナは、当初の目標である水蒸気分圧に対する依存性は見られなかった。これは、ペロブスカイト型プロトン伝導体と異なり、 α アルミナ中へは主に水素との反応でプロトンが導入されていることと関係があると考えられる。しかしながら、焼成中の雰囲気制御がその後のプロトン伝導に大きな影響を与えることが明らかとなった。ペロブスカイト型プロトン伝導体の場合は主に水蒸気との反応でプロトンが結晶内に導入されるため、先に開発した水蒸気分圧制御装置を用いた雰囲気制御の最適化により、より高機能なプロトン導電体の作製の可能性があると考えられる。

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6件)

①奥山勇治、栗田典明、武津典彦、 α -アルミナ単結晶のプロトン伝導特性、資源と素材、v. 125、p. 389-394、2009、査読有

②Y. Okuyama, N. Kurita, A. Yamada, H. Takami, T. Oshima, K. Koji, N. Fukatsu, A new type of hydrogen sensor for molten metals usable up to 1600K, *Electrochimica Acta*, v. 55、p. 470-474、2009、査読有

③Y. Okuyama, N. Kurita, and N. Fukatsu, Incorporation of hydrogen in barium-doped

α -alumina, Solid State Ionics, v.180, p.175-182, 2009, 査読有

④Y. Okuyama, N. Kurita, and N. Fukatsu, Diffusion of proton in alumina-rich nonstoichiometric magnesium aluminate spinel, Ionics, v.15, p.43-48, 2009, 査読有

⑤Y. Okuyama, N. Kurita, and N. Fukatsu, Electromotive force of gas concentration cell using alumina-rich nonstoichiometric magnesium aluminate spinel as the solid electrolyte, Materials Transaction, v.49, p.187-192, 2008, 査読有

⑥ N. Fukatsu and N. Kurita, Proton conduction in α -alumina and its application to hydrogen sensor for molten metals, Ionics, v.13, p.183-194, 2007, 査読有

[学会発表] (計21件)

①柴垣直幸, 栗田典明, 奥山勇治, 武津典彦, YをドープしたSrZrO₃の電気化学的特性, 第35回固体イオニクス討論会, 2009.12.7, 大阪

②奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, α アルミナを用いた溶融Cu-Ni合金中の水素活量測定, 第49回銅及び銅合金技術研究会, 2009.11.12, 京都

③奥山勇治, 山田輝, 栗田典明, 大島智子, 武津典彦, α アルミナを利用した溶融金属用水素センサー, 第35回固体イオニクス討論会, 2009.12.9, 大阪

④包金小, 奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, YをドープしたCaZrO₃の電気伝導特性, 第145回日本金属学会秋期大会, 2009.9.17, 京都

⑤柴垣直幸, 栗田典明, 武津典彦, YをドープしたSrZrO₃の電気伝導度特性, 第145回日本金属学会秋期大会, 2009.9.17, 京都

⑥浅井純也, 奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, Coをドープした α -Al₂O₃のプロトン伝導特性, 第145回日本金属学会秋期大会, 2009.9.17, 京都

⑦浅野正己, 栗田典明, 武津典彦, 固体電解質を用いた電気化学的ポンピングによるH₂-H₂O系混合気体雰囲気制御, 第145回日本金属学会秋期大会, 2009.9.17, 京都

⑧岩田昌樹, 奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, 炭素系脱酸剤被服による大気中金属溶解プロセスの解析, 資源・素材(2009)秋季大会, 2009.9.8, 札幌

⑨奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, α 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回固体イオニクス研究会,

2008.12.3, 東京

⑩栗田典明, 菱田光, 加藤起子, 武津典彦, 固体電解質を用いた電気化学的ポンピングによる水蒸気分圧制御, 第34回固体イオニクス研究会, 2008.12.3, 東京

⑪生田真一, 奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, 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回固体イオニクス研究会, 2008.12.4, 東京

⑫岩佐光洋, 栗田典明, 武津典彦, InをドープしたCaZrO₃上に作製した多孔質Pt電極の電極反応機構, 第143回日本金属学会秋期大会, 2008.9.25, 熊本

⑬栗田典明, 菱田光, 加藤起子, 武津典彦, 固体電解質を用いた電気化学的ポンピングによる水蒸気分圧制御, 第143回日本金属学会秋期大会, 2008.9.25, 熊本

⑭奥山勇治, 甲斐博人, 栗田典明, 武津典彦, ニッケルをドープした α -アルミナ中のプロトンの移動度, 第143回日本金属学会秋期大会, 2008.9.25, 熊本

⑮生田真一, 奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, Inを2mol%ドープしたCaZrO₃中の可動水素濃度の決定, 電気化学会第75回大会, 2008.3.31, 甲府

⑯奥山勇治, 片山恵一, 栗田典明, 武津典彦, 市販 α アルミナ多結晶体における電気伝導度の劣化, 第33回固体イオニクス研究会, 2007.12.7, 名古屋

⑰奥山勇治, 山田輝, 栗田典明, 武津典彦, 片平幸司, 大島智子, 空気を基準ガスとして用いた濃淡電池型溶融銅用水素センサーの開発, 資源・素材(2007)秋季大会, 2007.9.25, 名古屋

⑱栗田典明, 大野裕之, 遠藤圭, 武津典彦, 片平幸司, Al, MgをドープしたCaZrO₃の電気伝導特性, 資源・素材(2007)秋季大会, 2007.9.25, 名古屋

⑲武津典彦, 奥山勇治, 栗田典明, α -アルミナ系プロトン導電性固体電解質, 資源・素材(2007)秋季大会, 2007.9.27, 名古屋

⑳片山恵一, 奥山勇治, 栗田典明, 武津典彦, 市販 α アルミナ多結晶体のプロトン伝導特性とその熱履歴, 第141回日本金属学会秋期大会, 2007.9.20, 岐阜

㉑鹿島智克, 栗田典明, 武津典彦, 鉄の水素透過に及ぼす表面酸化膜生成の影響, 第141回日本金属学会秋期大会, 2007.9.21, 岐阜

[図書] (計1件)

栗田典明共著(山口周監修), シーエムシー出版, ナノイオニクス, 2008, p.277-288

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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：20242901

(2) 研究者協力者

武津 典彦(FUKATSU NORIHIKO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80029355

奥山 勇治(OKUYAMA YUJI)
名古屋工業大学・産官学連携センター・特別
研究員