

平成22年5月7日現在

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

研究代表者の専門分野：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：水素センサ、固体イオニクス、プロトン伝導、欠陥構造型プロトン導電体

1. 研究計画の概要

1981年岩原らによって発見されたペロブスカイト型プロトン導電性酸化物型固体電解質は、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、多くの研究が進められてきた。筆者らはこのプロトン伝導発現のメカニズムがペロブスカイト型酸化物に特有のものではなく、アクセプターをドーパした酸化物において普遍的に起こるものであることを指摘し、アルミナをベースとした系について研究を進めてきた。その結果、 α -アルミナの構造はプロトンが動く場として非常に良い環境であるが、プロトンの溶解量を支配するアクセプタードーパントの固溶限が極めて小さいことから溶解量が少なく、プロトン電導度は他のプロトン導電性酸化物に比べて小さいことが明らかになった。本研究ではこの水素の溶解度を高めるために、高温からの急冷によりアクセプタードーパントの過飽和状態を凍結する方法、並びに固溶限の大きな成分を含むアルミナを高温で電解処理することによりその成分を強制的に還元して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ことにより電導度の高い強制固溶型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。

2. 研究の進捗状況

まず、Mg, Ca, Sr, Ba をドーパした α アルミナ単結晶において電導度とその H/D 同位

体効果の緩和過程を解析することにより水素溶解量を求める方法を確立した。また、同じ試料の OH 伸縮振動に起因する IR 積分吸収係数を測定し、先に求めた水素溶解量からモル吸収係数を決定した。この値より単結晶については IR 積分吸収係数より水素の絶対量を把握することが可能となった。また、多結晶についても電導度測定により同じ方法で溶解量を把握する方法を確立した。

次に、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た。スピネル相が共存する試料について、1873K において熱処理を行うと Mg の固溶度が酸素ポテンシャルの増加とともに上昇し、1273K で Mg が凍結された状態が得られ、プロトン伝導率が上昇することを確認した。

次いで、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。まずアルミナと全率固溶するクロミアをドーパントに選び、Cr2%を含む単結晶で IR 吸収により溶解量を調査した。その結果、何れの場合も還元処理による効果は殆ど認められなかった。Yb についても同様の結果であった。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調べた。その結果、溶解量の温度依存性は従来とは異なり、温度の上昇と共に増加し、水素分圧の 1/4 乗に依存することが明らかになった。さらに光吸収測定より Co は殆ど三価の状態であることが確認できた。これらの結果から、この系では Co の一部が還元され、電気的中性を保つ形でプロトンが導入されていることが明らかとなった。この結果は、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が示唆された。

3. 現在までの達成度

③ やや遅れている。

このような微量のプロトン溶解量の測定法を確立したのは大きな成果と考えられる。高温から急冷する強制固溶に関しては当初の予想通りの結果を得たが、元の固溶量が少ないのでその電導度向上は大きくは期待できない結果となった。一方、還元によるドーパントの増大については固溶量が大きい Cr に固執したことにより研究の進展が遅れた。この系では Cr²⁺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。他方 Co などでは還元によって電導度の向上することが明確に認められている。電解による還元については未だ明確な結果が得られていない。電解実験に耐える大きさの単結晶の育成が進捗のネックとなっている。

4. 今後の研究の推進方策

単結晶育成装置を高温化し形状の安定した単結晶育成を進め、電解還元による効果を調べる。一方、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遷移アルミナ粉末が得られる。この遷移アルミナを低温度・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。まず熔融塩の熱分解によりナノ粒子を作成する方法を用いて、この方法を試みたところ通常の固相反応法で作成された試料よりは若干高い電導度が得られることが分かった。今後はこの方法による強制固溶型のプロトン導電体についても検討する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 9 件)

① Yuji Okuyama, Noriaki Kurita, Norihiko Fukatsu : “Electrical conductivity of calcium-doped α -alumina”, Solid State Ionics, 査読有り、**181**(2010),142.

② Yuji Okuyama, Noriaki Kurita, Akira Yamada, Hiroki Takami, Tomoko Ohshima, Koji Katahira, Norihiko Fukatsu :”New type of hydrogen sensor for molten metals usable up to 1600 K”, Electrochimica Acta, 査読有り、**55**(2009),474.

③ Yuji Okuyama et al. : ” Diffusion of proton in alumina-rich nonstoichiometric magnesium aluminate spinel”, Ionics, 査読有り、

15(2009),43.

④ Yuji Okuyama, N. Kurita and N. Fukatsu : ”Incorporation of hydrogen in barium-doped α -alumina”, Solid State Ionics, 査読有り、**180**(2009),175.

⑤ 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・素材学会誌、査読有り、**125**(2009), 389.

⑥ N. Fukatsu and N. Kurita : “Proton conduction in α -Alumina and its Application to Hydrogen Sensor for Molten Metals”. Ionics, 査読有り、**13**(2007), 183.

[学会発表] (計 26 件)

[図書] (計 2 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] 該当無し