

課題番号	GR011
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 23 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	高速酸素透過膜による純酸素燃焼イノベーション
研究機関・ 部局・職名	東北大学・大学院工学研究科・教授
氏名	高村 仁

1. 当該年度の研究目的

本研究は、酸素透過膜の作動温度を 600℃近傍まで低減し、かつ、より高い酸素透過量を発現させることにある。今年度は、Bi-Sr-Fe 系ならびに、侵入型酸化物イオンを含む RE(希土類)-(Ti, Ni)系を対象とする。また、薄膜型酸素透過構造体の開発を行なう。手法としては、既存のパルスレーザー蒸着 (PLD)に加えて、微小クラック等に起因するリークを低減するために原子層堆積(ALD)法を導入し、緻密かつ膜厚 100 nm 程度の酸素透過薄膜の作製手法を確立する。また、得られた酸素透過薄膜において低温作動で高い酸素透過量を得るために、表面修飾の手法を検討し、その効果を明らかにとする。

2. 研究の実施状況

高い酸素透過量を実現するためには、1)高い酸化物イオン伝導性、2)高い電子伝導性、3)表面での高速な酸素分子の吸離とイオン化が必要である。今年度は、1)の要件を満たす Bi-Sr-Fe 系材料において酸素透過速度を向上させるために2)の電子伝導性を増強する観点で材料開発を行なった。その結果、Fe 位置への Mn 置換により 600℃において 9.0 S/cm と電子伝導度の 20 倍の向上が認められた。

また、2)の要件を満たす Nd-Ni 系材料においては、1)の酸化物イオン伝導度の向上を試みた。この Nd-Ni 系材料は結晶内に含まれる過剰な酸化物イオンが伝導するため、この濃度を高めることを意図して Ni よりも価数の大きい Fe 置換を実施した。Fe 置換された Nd-Ni 系材料では、熱重量分析において確かに過剰酸化物イオン量の増加が認められ、今後低温領域における酸素透過量増加への寄与が期待される。

さらに、1)、2)の要件を満たす Ba-Sr-Co-Fe 系材料では Co, Fe 位置に Ti や Mo 等の高価数元素(ドナー)を添加し、酸素欠損量を低減することで高温の結晶構造を安定化できることが判明した。しかし、この材料系では3)の表面での反応を促進する表面修飾が必要である。そこで、図に示すようにテープキャスト法により 100 μm 厚の Ba-Sr-Co-Fe 系緻密膜を作製し、その膜表面にスパインコーティング法により NiO 膜及び CoO 膜を塗布したところ 800℃以下において各々酸素透過量は 1.6 倍、2.5 倍に増加した。また、表面反応に寄与する面積を増加させる目的で多孔質層をスクリーン印刷法により適用したところ、720℃においても 1 分間単位面積当り 1 cm³を超える酸素透過を確認した。

薄膜作製に関しては、レーザー蒸着装置(PLD)の復旧と原子層堆積装置(ALD)の導入を行なった。



図 Ba-Sr-Co-Fe 系膜

様式19 別紙1

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 2 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 2 件</p> <ul style="list-style-type: none"> ● H. Takahashi and H. Takamura, "Preparation and Ionic Conductivity of Al-Doped $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$", Mater. Trans., (2012), <u>53</u> (5), 932-935. (http://www.jim.or.jp/journal/e/53/05/932.html) ● H. Takahashi and H. Takamura, "Ionic Conductivity and Crystal Structure of TM-doped $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (TM = Fe, Mn, Co and Nb)", Key Engineering Materials, (2012), <u>508</u>, 291-299. (doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.508.291) <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 13 件</p>	<p>専門家向け 計 13 件</p> <ul style="list-style-type: none"> ● H. Takamura, "Ion Transport in Metal Hydrides and Its Application to Energy Conversion", San Francisco, 2011 年 4 月 25 日~4 月 29 日, MRS Spring Meeting 2011 (招待講演) ● H. Takamura, "Electrical Conductivity and Defect Equilibrium of Heavily Donordoped Strontium Titanates", Warsaw, 2011 年 7 月 3 日~7 月 8 日, International Conference on Solid State Ionics (SSI-18) (招待講演) ● H. Takamura, "Fabrication and Electrical Properties of Ceria-Nanoparticles Monolayer", Lake Louise, 2011 年 10 月 30 日~11 月 4 日, Composites at Lake Louise 2011 (招待講演) ● 高村 仁, 黒沼洋太, 松尾元彰, 折茂慎一, 前川 英己, "岩塩型構造を有する $LiBH_4$ のリチウムイオン伝導特性", 那覇, 2011 年 11 月 6 日~11 月 9 日, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会 ● 大越雄斗, 高村 仁, "ドナー添加による Nd_2NiO_4 の酸素不定比性と電気伝導度の向上", 那覇, 2011 年 11 月 6 日~11 月 9 日, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会 ● 佐々木俊介, 高村 仁, "Ti 添加された Ba-Sr-Co-Fe 系酸化物の酸素透過特性と構造変化", 那覇, 2011 年 11 月 6 日~11 月 9 日, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会 ● 高橋寛郎, 高村 仁, "マグネシウム伝導体 Al 添加 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の導電特性", 那覇, 2011 年 11 月 6 日~11 月 9 日, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会 ● 尾形 厚, 高村 仁, "スクリーン印刷法による Sr-Ti-Fe 系酸素透過膜の作製", 那覇, 2011 年 11 月 6 日~11 月 9 日, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会 ● 白 斗鉉, 高村 仁, "表面装飾された Bi-Sr-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の酸素透過特性", 那覇, 2011 年 11 月 6 日~11 月 9 日, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会 ● 畑山 東, 前川英己, 高村 仁, "蛍石型構造を有する Ca-Zr 系水素化物の単相化とラマン分光解析", 那覇, 2011 年 11 月 6 日~11 月 9 日, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149 回)大会 ● 白 斗鉉, 高村 仁, "Bi-Sr-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の混合導電性と酸素透過特性", 鳥取, 2011 年 12 月 7 日~12 月 9 日, 第 37 回固体イオニクス討論会 ● 佐々木俊介, 高村 仁, "$Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ の高温下における結晶構造と酸素透過膜特性(M=Ti, Mo)", 鳥取, 2011 年 12 月 7 日~12 月 9 日, 第 37 回固体イオニクス討論会 ● 佐々木俊介, 高村 仁, "Pr-Sr-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の欠陥平衡とカソード特性", 鳥取, 2011 年 12 月 7 日~12 月 9 日, 第 37 回固体イオニクス討論会 <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図書 計 0 件</p>	<p>なし</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況 計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>市民公開講座 東北大ブランドの最先端・次世代材料を語る http://cat-vnet.tv/movie/tu_brand/menu.html (国民との科学・技術対話を目的とした講演会のビデオストーリーミング, Q&A など)</p>

様式19 別紙1

国民との科学・技術対話の実施状況	<ul style="list-style-type: none"> ●「市民公開講座 東北大ブランドの最先端・次世代材料を語る」, 2011年12月28日, せんだいメディアテーク, 一般(小中高生他), 70名。本プログラムに採択され、材料科学に関するテーマを実施する本研究機関5名の研究者が合同で国民との対話のための講演会を実施した。講演題目は「もしも空気が100%の酸素だったら」。主催は、東北大学環境科学研究科、東北大学工学研究科、東北大学金属材料研究所、東北大学多元物質科学研究所であり、協賛は日本金属学会。 講演会の詳細は http://cat-vnet.tv/movie/tu_brand/menu.html に掲載。
新聞・一般雑誌等掲載計0件	なし
その他	なし

4. その他特記事項

なし

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	126,000,000	53,720,000	0	72,280,000	0
間接経費	37,800,000	16,116,000	0	21,684,000	0
合計	163,800,000	69,836,000	0	93,964,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	53,720,000	0	0	53,720,000	19,430,080	34,289,920	0
間接経費	16,011,000	0	0	16,011,000	16,011,000	0	0
合計	69,731,000	0	0	69,731,000	35,441,080	34,289,920	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	13,037,362	実験用機材一式、試薬品等
旅費	3,183,946	研究打ち合わせ・成果発表旅費等
謝金・人件費等	862,259	研究事務補助人件費、他謝金
その他	2,346,513	スペース借用料、市民公開講座準備費等
直接経費計	19,430,080	
間接経費計	16,011,000	
合計	35,441,080	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
電気冷凍機	TAインスツルメント製 RCS90	1	1,197,000	1,197,000	2011/8/24	東北大学
Tzeroサンプルプレス キット	TAインスツルメント製 901600.901	1	516,600	516,600	2011/8/24	東北大学
示差走査熱量計	テイ・エイ・インスツル メント製DSC Q2000	1	2,992,500	2,992,500	2011/8/25	東北大学
配向解析ソフトウェア	ブルカー・エイエックス エス製 規格なし	1	798,000	798,000	2011/12/22	東北大学
コンパクトプレート	ブルカー・エイエックス エス製 規格なし	1	1,134,000	1,134,000	2011/12/22	東北大学