

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 24 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、新規酸素透過膜として層状ペロブスカイト型(AO・ABO₃)を探索対象に加え、侵入型酸化物イオンにおいて高い酸素透過速度の発現を目指す。薄膜作製においては、引き続きスクリーン印刷やテープキャスト法等の湿式プロセスで高効率大面積な膜デバイスの試作を実施する。また、新たに導入される原子層堆積(ALD)装置を用いてナノスケールで緻密な酸素透過薄膜の開発を行う。さらに、600℃近傍での高い酸素透過速度を実現するための表面修飾として、酸素乖離触媒の探索を行い、有効な材料や表面構造に関する知見を得る。

2. 研究の実施状況

高い酸素透過量を実現するためには、高い酸化物イオン伝導性と電子伝導性を併せ持つ混合導電体と、それを薄膜化し、かつ、表面での高速な酸素分子の乖離とイオン化を促す技術の両方が必要である。材料開発に関して、Fe 置換 Nd₂NiO_{4+δ} (NNO)において侵入型酸化物イオン (δ) 量が増加することを昨年度に見出したが、この材料の混合導電性と酸素透過特性を評価した。Fe は Ni サイトに 10 mol%まで固溶し、δ の増加に見合う酸素透過速度の向上が 650℃の低温において確認された。また、ゼーベック係数測定から電子キャリア濃度の系統的な変化を見出し、Fe 置換 NNO ではその移動度が向上すると判明した。また、高い酸化物イオン伝導度を有する Sr 置換 BiFeO₃では、電子伝導体(ダブルペロブスカイトや貴金属)と複合化することで不足する電子伝導度が補われ、450-500℃近傍の混合導電性が向上した。薄膜化については、ALD と PLD により、TiO₂、ZrO₂、TiO₂-ZrO₂、SrTiO₃緻密薄膜(膜厚 10-30 nm)の合成に成功した。これらは非晶質膜として得られ、今後、酸素透過に必要な混合導電性を付与する遷移金属ドーパと多孔体上への成膜を実施する。表面修飾に関しては、昨年度に Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} (BSCF)に同組成の多孔質層を設置することで 700℃近傍の酸素透過速度が改善することを見出したが、多孔度の制御により 2-3 μm 厚で十分な効果が得られると判明した。さらに、酸素製造デバイスへの適用を目指して、BSCF 膜の片側を空気、他方を真空とした構成で正確に酸素透過速度を求め、透過側が不活性ガスよりも真空の場合に高い透過速度を得た。これは、膜-気相界面の境膜が酸素透過速度に多大な影響を及ぼす事を示唆し、デバイス化に際して高い酸素分離能を得るためにはガス流通経路を最適化した設計が必要と考えられる。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 1 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 1 件 K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, “All-solid-state lithium battery with LiBH₄ solid electrolyte”, <i>J. Power Sources</i>, 226 (2013), 61-64.</p> <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 16 件</p>	<p>専門家向け 計 16 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • Doohyun Beak, Hitoshi Takamura, “Preparation and Mixed Conductivity of Mn-Doped Bi-Sr-Fe Based Perovskite Type Oxides”, 仙台, 2012 年 7 月 17 日～7 月 20 日, The 13th Asian Conference on Solid State Ionics • 畑山 東, 高村 仁, “ペロブスカイト型構造を有するアルカリ金属水素化物の合成”, 奈良, 2012 年 9 月 3 日～9 月 4 日, 第 8 回固体イオニクスセミナー • 及川 格, 高村 仁, “固体 NMR を用いた希土類添加の局所環境解析 BaZrO₃”, 奈良, 2012 年 9 月 3 日～9 月 4 日, 第 8 回固体イオニクスセミナー • 及川 格, 高村 仁, “NMR を利用したイオン伝導体中の欠陥の定量的理解”, 奈良, 2012 年 9 月 3 日～9 月 4 日, 第 8 回固体イオニクスセミナー • 朝倉 詩乃, 高村 仁, “ペロブスカイト型酸化物 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} の酸素透過膜特性に及ぼす CO₂ 濃度の影響”, 愛媛, 2012 年 9 月 17 日～9 月 19 日, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会 • 村上 大河, 高村 仁, “Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} の空気 / 真空雰囲気下における酸素透過特性”, 愛媛, 2012 年 9 月 17 日～9 月 19 日, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会 • Hitoshi Takamura, “Crystal structure and oxygen permeability of donor-doped Ba-Sr-Co-Fe-based oxides”, Sicily, 2012 年 9 月 23 日～9 月 28 日, Engineering Conferences International • Kazuto Ohkoshi, Hitoshi Takamura, “Preparation and defect equilibrium of donor-doped neodymium nickelates”, Sicily, 2012 年 9 月 23 日～9 月 28 日, Engineering Conferences International • Ken Masumitsu, Atsunori Kamegawa, Hitoshi Takamura, “Strontium Segregation Behavior in La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}”, Boston, 2012 年 11 月 25 日～11 月 30 日, 2012 Materials Research Society Fall Meeting • Doohyun Beak, Atsunori Kamegawa, Hitoshi Takamura, “Preparation and Electrode Properties of La-doped Bi-Sr-Fe-Based Perovskite-type Oxides”, Boston, 2012 年 11 月 25 日～11 月 30 日, 2012 Materials Research Society Fall Meeting • Manami Kato, Atsunori Kamegawa, Hitoshi Takamura, “Redox and Oxygen Transport Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} at Low Temperatures”, Boston, 2012 年 11 月 25 日～11 月 30 日, 2012 Materials Research Society Fall Meeting • 大越 雄斗, 亀川 厚則, 高村 仁, “ドナー添加 Nd₂NiO_{4+d} の混合導電性と欠陥平衡”, 京都, 2012 年 12 月 3 日～12 月 5 日, 第 38 回固体イオニクス討論会 • 宮崎 怜雄奈, 松尾 元彰, 折茂 慎一, 亀川 厚則, 高村 仁, “岩塩型 LiBH₄ の合成と Li⁺イオン伝導特性”, 京都, 2012 年 12 月 3 日～12 月 5 日, 第 38 回固体イオニクス討論会 • 勝間田 業, 亀川 厚則, 高村 仁, “酸化物イオン伝導体の高圧下電気伝導度と活性化体積”, 仙台, 2013 年 1 月 9 日～1 月 10 日, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会 • 陳 亦欧, 及川 格, 前川 英己, 高村 仁, “連続細孔 Al₂O₃-LiI 複合体電解質の伝導度”, 仙台, 2013 年 1 月 9 日～1 月 10 日, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会 • 秋山 翔太, 亀川 厚則, 高村 仁, 加美 謙一郎, “リチウムイオン伝導体上への金属リチウム析出挙動の観察”, 仙台, 2013 年 1 月 9 日～1 月 10 日, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会 <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図書 計 1 件</p>	<p>Encyclopedia of Applied Electrochemistry, ed. by Robert F. Savinell, Ken-ichiro Ota, and Gerhard Kreysa, SpringerReference (Online) (部分執筆) (2012 年)</p> <ul style="list-style-type: none"> • H. Takamura, “MIEC Materials”, http://www.springerreference.com/docs/html/chapterdbid/303617.html • H. Takamura, “Oxygen Separation”, http://www.springerreference.com/docs/html/chapterdbid/305254.html

様式19 別紙1

産業財産権 出願・取得状 況 計 0 件	(取得済み) 計 0 件 (出願中) 計 0 件
Webページ (URL)	東北大学市民公開講座「'12 夏 最先端・磁性大材料の研究最前線」 http://www.youtube.com/watch?v=uTLLWh1xUU&feature=plcp
国民との科 学・技術対話 の実施状況	一般を対象とした公開講座、出展を計 2 回実施した。 ・ 東北大学市民公開講座「'12 夏 最先端・磁性大材料の研究最前線」 平成 24 年 7 月 30、31 日（於：東北大学工学研究科マテリアル共同研究棟）（両日で 50 名程度） 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、協賛は日本金属学会。 ・ 東北大学イノベーションフェア 2013 ～ここに集う、未来へのテクノロジー～ 平成 25 年 1 月 17 日（於：仙台国際センター） 東北大学の研究成果を一般に公開するフェア。来場者数は、953 名
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

特に該当なし

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

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	36,450,000	35,830,000	0
間接経費	37,800,000	16,116,000	10,935,000	10,749,000	0
合計	163,800,000	69,836,000	47,385,000	46,579,000	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	34,289,920	36,450,000	0	70,739,920	70,613,348	126,572	0
間接経費	0	10,935,000	0	10,935,000	10,935,000	0	0
合計	34,289,920	47,385,000	0	81,674,920	81,548,348	126,572	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	62,002,971	原子層堆積装置、排ガス除外装置、回転補償子型多入射角高速分光エリブソメーター、ALD原料用キャニスター、ALD原料、試薬等
旅費	2,071,662	成果発表旅費(ECI@イタリア、MRS@米国、金属学会等)
謝金・人件費等	4,003,245	博士研究員1名×7ヶ月、事務補佐員1名×12ヶ月等
その他	2,535,470	市民公開講座資料作成、英文添削等
直接経費計	70,613,348	
間接経費計	10,935,000	
合計	81,548,348	

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
原子層堆積装置	OpAL	1	32,739,000	32,739,000	2012/4/27	東北大学
排ガス除外装置	MAK-025EP	1	2,100,000	2,100,000	2012/5/30	東北大学
回転補償子型多入射角高速分光エリブソメーター	M-2000U-Tt	1	19,950,000	19,950,000	2012/11/22	東北大学
キャニスター	日本エア・リキード(株)製	2	315,000	630,000	2012/4/17	東北大学