高温域における高純度水素分離に適したプロトン導電体 $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ の作製

Preparation of Proton Conductor $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ for Pure Hydrogen Separation in high temperature range

小西 宏和*・西村 広**・碓井 建夫*・片山 巖*

Hirokazu KONISHI, Hiroshi NISHIMURA, Tateo USUI and Iwao KATAYAMA

(Received February 13, 2008)

The $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ of proton conductor was prepared by normal sintering and SPS (spark plasma sintering) methods in order to separate pure hydrogen gas from H_2 -containing mixed gases in high temperature range. The $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ has high proton conductivity under H_2 gas atmosphere from 973 K to 1273 K. In this hydrogen separation system, hydrogen is oxidized to proton at the anode, and proton is reduced to hydrogen at the cathode using proton conductor by electrochemical method. Proton conductors $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by normal sintering at 1580°C for 10 h and SPS at 1500°C for 3 min were found to be single phase of perovskite structure. Furthermore, the crystal structure of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ was chemically stable under H_2 and CO_2 gases atmosphere. Relative densities of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by SPS at 1400 and 1500°C were over 95 %. Furthermore, the relative density increased with sintering temperature and time of SPS. The proton conductivity of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ of SPS increased with sintering temperature, and was higher than one of normal sintering under wet 10 % H_2 and Ar gases atmosphere. From the measurement of EMF (electromotive force) of hydrogen concentration cell at 800°C, the ionic transport number of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ of SPS at 1400°C for 5 min was about 1, and the electron conductivity was considerably low.

Key Words: Hydrogen Separation, Proton Conductor, Electrochemical Method, SPS, High Temperature

1. 緒言

近年の経済成長に伴い、石炭、石油、天然ガスなどの化石資源は大量に消費され、大気中の二酸化炭素濃度が増大している。特に、火力発電所や製鉄所から排出される二酸化炭素、あるいは自動車の排ガスなどで地球温暖化や環境汚染が急速に進んでいる。このような状況の中、化石資源を代替するエネルギーとして水素が注目を集めている。水素は地球上には分子としてほとんど存在しないため、主に天然ガスからの水蒸気改質法、部分酸化法、自己熱改質法で製造されている。しかしながら、これらの製造法では二酸化炭素を副生するという問題点がある。一方、水素はアルカリ水電解によっても製造されているが、電力消費量が大きく、環境負荷、コスト面に問題が残る。最近では太陽光エネルギーを利用した水電解、食塩電解プロセスあるいはコークス炉における副生ガスからの水素回収、バイオマスや廃棄物の高温ガス化による水素製造が注目されている¹⁾。

一方、現在、燃料電池の燃料として高純度水素のニーズが増加している。しかし、既存の PSA 法（圧力変動吸着法）では、高純度水素を分離することは困難である。さらに、高純度水素を得るためには数段階の分離・精製工程が必要である。また、高純度水素分離法として水素分離膜（高分子膜と金属膜）を利用した方法も実用化されている。高分子膜ではポリイミド、ポリアミド、ポリスルホンなどが、金属膜ではパラジウム合金が、水素分離膜として使用されている。しかし、高分子膜では適用温度が低いこと、金属膜では水素脆化という問題点がある。また、これらの材料は価格が高く、プロセスの高コスト化という問題が発生する。最近では、多孔質セラミック膜を用いた水素分離法の開発が注目を集めている²⁾。さらに、岩原らによりプロトン導電体が見出され³⁾、水素分離に関して実用化に近づきつつあるが、まだ、いくつかの課題が残されている。

このような背景から、本研究では高温域における水素含有混合ガスからの高純度水素分離法として、プロトン導電体を用いた電気化学的手法に着目し、水素分離材料となる

* 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻（〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1）

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871 Japan)

** 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻、現 JFE スチール株

Graduate Student, Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, now JFE Steel Corporation

プロトン導電体の開発を目的とした。具体的には、SPS 法(放電プラズマ焼結法)を用いて、プロトン導電体であるペロブスカイト型酸化物 $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ を作製し、その物性を評価した。

2. 原理

水素分離の原理図を Fig.1 に示す。プロトン導電体を隔壁として電極を取り付けた電気化学セルに直流電流を流した場合、アノード側では水素がプロトン (H^+) へ酸化され、カソード側ではプロトン (H^+) が水素へと還元される。すなわち、水素ポンプとして作動させると、水素のみが選択的に輸送される^{4,5)}。この原理の利用によって、水素含有混合ガスからの水素分離が可能となる。

3. 実験方法

3.1 か焼

試料の原料として、粉末状の SrCO_3 (純度 99.9%、和光純薬工業(株))、 ZrO_2 (純度 99%、和光純薬工業(株))、 Y_2O_3 (純度 99.9%、和光純薬工業(株))を用いた。これらの粉末を $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ の化学量論組成になるように秤量し、エタノールを添加してアルミナ乳鉢で湿式混合を行った。その後、混合粉末を 105℃、1 h 乾燥させ真鍮製ダイスを用いて油圧プレスにより 100 MPa、3 min 加压成形を行い、圧粉体を作製した。作製した圧粉体はアルミナ坩堝に入れ、大気中、1260℃、10 ~ 30 h 保持し、か焼した。か焼した試料はアルミナ乳鉢で 150 mesh 以下に整粒した。

3.2 焼結体の作製

3.2.1 通常焼結

か焼した試料を真鍮製ダイスを用いて油圧プレスにより 270 MPa、3 min 加压成形した。得られた圧粉体は白金網を敷いたアルミナ坩堝に入れて、大気中、1580℃、10 h 保持し、焼結体を作製した。

3.2.2 SPS 法 (放電プラズマ焼結法)

SPS 法は、圧粉体粒子間隙に低電圧でパルス状大電流を投入し、火花放電現象により瞬時に発生する放電プラズマの高エネルギーを熱拡散・電界拡散などへ効果的に応用した焼結法である。特徴としては、従来法より低温において、さらに短時間で焼結可能である。本研究では、か焼した試料を真空中、1300 ~ 1500℃、1 ~ 5 min、30 MPa の条件で焼結した。温度測定は放射温度計を用いて行った。

3.3 X 線回折による相同定

測定は X 線回折装置 (株)リガク、RINT 2500V) を用いて行った。X 線には $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、出力は管電圧を 40kV、管電流を 200 mA とした。

3.4 アルキメデス法による密度測定

密度測定機 (株)島津製作所、SGM-300P) を用いて、焼

Fig. 1 Principle of hydrogen separation using proton conductor by electrochemical method.

Fig. 2 Schematic drawing of experimental apparatus for measurement of proton conductivity.

結体試料の乾燥重量および体積から作製した焼結体の密度を測定した。一方、 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の理論密度は、JCPDS card No.44-161 より格子定数 ($a = 5.8179 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 8.204 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 5.797 \times 10^{-10} \text{ m}$) と単位格子中の原子量 (Sr: 87.62, Zr: 91.22, Y: 88.91, O: 16.00)、アボガドロ数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) を用いると、 $5.418 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3})$ となる。本研究では作製した焼結体試料の密度と理論密度から相対密度 d_{rel} を求めた。

3.5 SEM による組織観察

作製した焼結体試料を走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)、SEM JEOL 5600) を用いて組織観察した。

3.6 交流インピーダンス法による導電率の測定

使用した装置の概略図を Fig.2 に示す。インピーダンスメータ (日置電機(株)、3532-80) を用いて、交流インピーダンス法による導電率の測定を行った。一般に無機物質の焼結体にはバルク抵抗、粒界抵抗、電極/電解質界面の電荷移動抵抗が存在する。直流法で測定した場合、これらの和が抵抗として現れる。一方、交流法で測定を行うと、それぞれの挙動の緩和時間が異なるため、別々の周波数応答が

現れる。そのため、測定対象全体を各部に分けて抵抗値を求めることが可能となる⁶⁾。測定の際は、コール・コールプロットという半円型のデータが得られ、その直径が抵抗値となる。本研究では、コール・コールプロットから求めた抵抗値を(1)式に代入し、導電率を求めた。

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (1)$$

σ : 導電率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 L : 試料の厚さ (cm)
 R : 抵抗 ($\Omega = \text{S}^{-1}$)
 A : 電極面積 (cm^2)

測定条件は、周波数範囲を 4 Hz ~ 1 MHz、測定信号レベルを 0.5 V、温度範囲を 600 ~ 900℃、乾燥および湿潤雰囲気下でアルゴン、水素、水素-アルゴン混合ガスを $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (s.t.p.) とした。乾燥雰囲気は供給ガスを硫酸に、湿潤雰囲気は供給ガスを恒温槽で一定の温度に保たれた水に通すことにより、調整した。試料は厚さを約 0.1 cm、直径を約 1 cm に調整した。電極は試料の両面に白金網を置き、その上に白金ペースト (株徳力化学研究所、シルベスト PT 8103) を塗布し、その後、大気中 1200℃、1 h 保持し、作製した。

3.7 起電力測定

実験装置の概略図を Fig.3 に示す。測定にはデジタルマルチメータ (株エーディーシー、ADCE7351A/E) を用いた。また、白金電極を焼き付けた焼結体 (厚さ: 0.05 cm、直径: 1 cm) を用いて、(2) 式に示す水素濃度電池を作製し、起電力 (EMF) を測定した。

Gas(I) には水素を、Gas(II) には水素-アルゴン混合ガス ($P_{\text{H}_2(\text{II})} = 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$) を流量 $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (s.t.p) で流した。Gas(I) および Gas(II) は恒温槽で 25℃ に保たれた水を通すことにより湿潤雰囲気とした。アルミナ管と試料の間のシール材としてガラスリングを用い、測定前に荷重を加えた状態で 900℃ まで昇温することによってガラスを溶融状態にし、その後降温して測定温度に設定した。ここで、イオン輸率 t_i が 1 であると仮定すると、ネルンストの式 (3) より起電力の理論値 E_{theor} が求められる。

$$E_{\text{theor}} = 1 \times \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2(\text{I})}}{P_{\text{H}_2(\text{II})}} \quad (3)$$

R : 気体定数
 F : ファラデー定数
 E_{theor} : 起電力の理論値 (V)

(3) 式より得られた E_{theor} と測定値 E_{EMF} より、(4) 式を用いてイオン輸率を求めた。

Fig. 3 Schematic drawing of experimental apparatus for EMF of the hydrogen concentration cell.

$$t_i = E_{\text{EMF}} / E_{\text{theor}} \quad (4)$$

t_i : イオン輸率
 E_{EMF} : 起電力の測定値 (V)

4. 結果と考察

4.1 焼結体試料の結晶構造の検討

試料の結晶構造の焼結法による影響を検討するために、1580℃、10 h で通常焼結した試料および 1500℃、3 min で SPS 法によって焼結した試料の XRD パターンを比較した (Fig.4)。どちらの試料においてもペロブスカイト型構造を有する $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 単相を確認することが出来た。このことから、通常焼結および SPS 法によって上記条件で焼結した場合、ペロブスカイト型構造 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 単相の作製が可能であることがわかった。

次に、 Y_2O_3 および SrCO_3 添加量による結晶構造の変化を検討した。 Y_2O_3 の添加量 ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) を変化させて得られた $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ の通常焼結後の XRD パターンを Fig.5 に示す。 $x = 0.05, 0.10$ の試料についてはペロブスカイト単相が得られたが、 $x = 0.15, 0.20$ の試料では第二相として SrY_2O_4 のスピネル型酸化物相が観察され、さらに、そのピーク強度は $x = 0.20$ の試料の方が強かった。このことから、 $x = 0.15, 0.20$ の試料では Y_2O_3 の添加量が Zr サイトへの Y の固溶限を超えた可能性が示唆される。

一方、 SrCO_3 の添加量 ($x = 0.90, 0.95, 1.0, 1.05, 1.1$) を変化させて、得られた $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の通常焼結後の

Fig. 4 XRD patterns of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by (a) normal sintering at 1580°C for 10 h and (b) SPS at 1500°C for 3 min.

Fig. 6 XRD patterns of $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by normal sintering at 1580°C for 10 h.

Fig. 5 XRD patterns of $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by normal sintering at 1580°C for 10 h.

Fig. 7 XRD patterns of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by normal sintering at 1580°C for 10 h before and after keeping at 1000°C for 1 h under H_2 gas atmosphere.

XRD パターンを Fig.6 に示す。すべての条件でペロブスカイト型構造を有する $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 単相を確認した。

これらの結果から、 Y_2O_3 および SrCO_3 添加量がそれぞれ $x = 0.05 \sim 0.10, 0.90 \sim 1.1$ の場合、ペロブスカイト型構造を有する単相のプロトン導電体を作製できることがわかった。

4.2 試料の化学的安定性

水素および炭酸ガス雰囲気下における試料の化学的安定性を検討するために、通常焼結の試料を用いて水素および炭酸ガス雰囲気下で 1000°C, 1 h 保持した。得られた試料の XRD パターンを水素雰囲気下は Fig.7 に、炭酸ガス雰囲気下は Fig.8 に示す。どちらの雰囲気下においても保持後の XRD パターンにアルミ製のサンプルホルダーのピー

クが存在している。これは X 線がアルミ製のサンプルホルダーに当たったために観察された。しかし、どちらの雰囲気下においても保持前後の試料の XRD パターンに変化はなく、作製した $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ が化学的に安定であることを確認できた。これらの結果から、作製した $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ が水素および炭酸ガスを含有する雰囲気下においても、化学的に安定した材料として使用できることが示唆された。

4.3 焼結体試料の密度測定

通常焼結および SPS 法で作製した焼結体試料の密度測定の結果を Table 1 に示す。通常焼結の試料の相対密度は約 90 % であった。岩原らは、本実験と同じ焼結条件で、相対密度が 95 % 以上と非常に緻密な焼結体を作製したと報

告している⁷⁾。試料の相対密度が低い要因としては、圧粉成形の際、一軸加圧成形のため、岩原らの冷間等方圧プレス (CIP) を用いた等方加圧成形よりも、試料全体に圧力が均一に加わらなかった可能性が示唆される。一方、SPS 法では、相対密度に及ぼす焼結温度の影響を検討するために、焼結温度を 1300、1400、1500℃で焼結時間を 3 min とし、焼結を行った。その結果、全ての温度において SPS の試料の相対密度は通常焼結の試料よりも高く、とりわけ、1400、1500℃の試料は約 95 % 以上の緻密な焼結体となった。このことから、SPS 法では通常焼結法より 200 ~ 300℃低温で緻密な焼結体を作製できることがわかった。次に、相対密度に及ぼす焼結時間の影響を検討するために、焼結温度 1400℃で 1、3、5 min の焼結を行った。その結果、1、3 min の試料では相対密度が約 95% 程度であったが、5 min の試料においては 98.5% と、非常に高い値を示した。これらの結果から、1300、1400℃においても焼結時間を長くすることにより、1500℃と同程度の緻密な焼結体を作製でき

Fig. 8 XRD patterns of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by normal sintering at 1580℃ for 10 h before and after keeping at 1000℃ for 1 h under CO_2 gas atmosphere.

ることがわかった。

以上の結果を踏まえると、SPS 法を用いることにより、通常焼結よりも低温かつ短時間で緻密な焼結体の作製が可能であることがわかった。また、SPS 法において温度が高いほど、そして時間が長いほど緻密化が進行することが確認された。さらに、本研究で SPS により作製した焼結体は CIP のものと同程度あるいはそれ以上の相対密度を有することを確認した。

4.4 試料の断面 SEM 観察

1580℃, 10 h 通常焼結し得られた $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の断面 SEM 像を Fig.9 に示す。粒子の粒径は数 μm ~ 数十 μm 程度である。また、大きな粒子の隙間に小さな粒子が偏在していることから、焼結は十分に進行していないことがわかる。

一方、焼結温度 1300、1500℃, 焼結時間 3 min の条件下で SPS 法により作製した $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の断面 SEM 像をそれぞれ Fig.10、Fig.11 に示す。1300℃においてはいくつかの気孔が存在している。しかし、焼結温度の増加に伴い、1500℃では気孔の数および気孔径が減少している。このことから、焼結温度の上昇に伴い試料の緻密化が進行することがわかった。また、密度測定によって得られた相対密度の結果と傾向が一致することが示された。

ここで、結晶粒の大きさについては得られた SEM 像から判断することは困難であるが、過去に W. Li らは、SPS 法では焼結温度の上昇とともに結晶粒径が増大すると報告していることから⁸⁾、本研究においても焼結温度の上昇に伴い、結晶粒の大きさが増大していることが示唆される。以上の結果から、SPS 法で作製した焼結体試料は通常焼結した試料よりも緻密化が進行していることがわかった。

4.5 焼結体試料の導電率

SPS 法 (1500℃、3 min) で $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を作製し、通常焼結の試料の導電率と比較した。10% の乾燥および湿潤水素含有雰囲気下における試料の導電率を Fig.12 に示す。SPS の試料の方が通常焼結のものより導電率は高い。これ

Table 1 Density and relative density of sample obtained by normal sintering and SPS.

Sintering method	Sintering temperature (°C)	Sintering time (h or min)	Density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Relative density (%)
Normal sintering	1580	10 h	4.90	90.2
SPS	1300	3 min	5.08	93.8
	1400	1 min	5.17	95.4
		3 min	5.20	95.6
		5 min	5.34	98.5
	1500	3 min	5.29	97.6

Fig. 9 Cross-sectional SEM image of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by normal sintering at 1580°C for 10 h.

Fig. 10 Cross-sectional SEM image of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by SPS at 1300°C for 3 min.

Fig. 11 Cross-sectional SEM image of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by SPS at 1500°C for 3 min.

は、SPS の試料の方が相対密度が高く、緻密であることに起因している。また、どちらの試料においても、導電率は湿潤雰囲気の方が乾燥雰囲気より高い。ここで、水蒸気は試料中の酸素空孔と相互作用してプロトンが生じることがわかっている⁹⁾。このことから水蒸気と酸素空孔との平衡により、水蒸気がプロトンとして電解質中に溶解し、導電

Fig. 12 Conductivity σ of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by normal sintering at 1580°C for 10 h and SPS at 1500°C at 3 min under 10% H_2 - 90% Ar gas atmosphere.

Fig. 13 Conductivity σ of $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by SPS at 1300, 1400, 1500°C for 3 min under wet 10% H_2 - 90% Ar gas atmosphere.

性に寄与したことがわかった。

一方、SPS を用いて種々の焼結条件 (焼結温度: 1300°C、1400°C、1500°C 焼結時間: 3min) で作製した焼結体試料の湿潤水素雰囲気下における導電率のアレニウスプロットを Fig.13 に示す。SPS 法による焼結温度の上昇に伴い、導電率は増加している。得られた結果から、SPS 法による焼結温度の上昇に伴い、試料のバルク抵抗および粒界抵抗が減少し、導電性が向上したことが示唆される。

4.6 水素濃淡電池における起電力測定

SPS 法 (1400°C、3 min) で作製した $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を水素濃淡電池の電解質として使用した場合の起電力測定の結果を Fig.14 に示す。イオン輸率 1 と仮定した場合の起電力値

Fig. 14 EMF of the hydrogen concentration cell at 800°C using $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by SPS at 1400°C for 3 min.

Fig. 15 Influence of relative density on EMF of the hydrogen concentration cell at 800°C using $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtained by SPS at 1300°C for 3 min and at 1400°C for 1 and 5 min.

と比較すると、測定値は少し低い値となった。また、イオン輸率に換算すると 600°C では約 0.9、700 ~ 900°C では約 0.81 ~ 0.85 であり、温度の上昇に伴い、試料のイオン輸率がわずかに減少することがわかった。このことは高温域では試料中のプロトンの導電だけでなく、微少な電子伝導が起り、イオン輸率が低下した可能性がある。

次に、相対密度と起電力の関係を検討するために、3 種類の試料を用いて、水素濃度電池における起電力を測定した。SPS (1300°C、3 min および 1400°C、1min、5 min) で作製した $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の起電力測定の結果を Fig.15 に示す。全ての試料において、相対密度の増加に伴い、起電力値は増加した。また、SPS (1400°C、5 min) の試料ではイオン輸率が約 1 となった。以上の結果から、SPS によって緻密な焼結体を作製した場合、そのイオン輸率は約 1 となり、電子伝導の影響は無視できるほど小さいことが示唆された。

5. 結論

高温域における水素含有混合ガスからの高純度水素分離法として、プロトン導電体を用いた電気化学的手法に着目し、 $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ の作製および物性評価を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 通常焼結 (1580°C、10 h) および SPS 法 (1500°C、3 min) によって焼結した場合、ペロブスカイト型構造を有する単相の $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を作製可能であった。また、作製した $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ は 1000°C の水素および炭酸ガス雰囲気下で化学的に安定であった。

- (2) SPS 法 (1400、1500°C) では相対密度約 95% 以上の緻密な焼結体を作製することができた。さらに、SPS 法において焼結温度が高いほど、さらに焼結時間が長いほど焼結体が緻密化し、相対密度が増加した。
- (3) SPS 法による焼結温度の上昇に伴い、導電率は増加した。また、SPS 法 (1500°C、3min) で作製した $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ は、通常の固相焼結 (1580°C、10 h) の試料よりも水素雰囲気下において高い導電性を示すことがわかった。
- (4) $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を固体電解質として用いた水素濃度電池における起電力測定から、SPS 法 (1400°C、5 min) で作製した試料はイオン輸率がほぼ 1 となり、試料の電子伝導の影響は小さいことが示唆された。

引用文献

- 1) 文部科学省科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター 編著:「水素エネルギー最前線」、工業調査会、2003.
- 2) 岩本雄二: までりあ、44(2005), 220-225.
- 3) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N.Maeda; *Solid State Ionics*, 3/4(1981), 359-363.
- 4) H. Matsumoto, S. Hamajima, T. Yajima and H. Iwahawa; *J. Electrochem. Soc.*, 148(2001), D121-D124.
- 5) H. Matsumoto, S. Hamajima and H. Iwahawa; *Solid State Ionics*, 145(2001), 25-29.
- 6) 生田博将: *Electrochemistry*, 68(2000), 356-360 (in Japanese).
- 7) H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki and H. Suzuki; *Solid State Ionics*, 61(1993), 65-69.
- 8) W. Li and L. Gao; *Journal of the European Ceramic Society*, 20(2000), 2441-2445.
- 9) T. Schober and H.G. Bohn; *Solid State Ionics*, 127(2000), 351-360.