

鳥取大学工学部物質工学科におけるセラミックス系研究室のあゆみ
－ 機能性セラミックス材料の発展 －

江坂 享男

鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

Prospect and Development of Functional Inorganic Materials

Takao ESAKA

Department of Chemistry and Biotechnology,

Graduate School of Engineering, Tottori University,

Tottori, 680-8552 Japan

E-mail: tko_esaka@chem.tottori-u.ac.jp

Abstract: To develop high performance solid ionic conductors, various kinds of compounds and solid solutions have been prepared and the relations between their crystal structures and conductivities have been studied. Here, the prospect and development of the solid ionic conductors were mentioned especially focusing on the 38 year's results by the present author's laboratory together with the innovative experimental methods.

Keywords: Solid state ionics, Ionic conductor, Solid electrolyte, Solid oxide fuel cell, Neutron radiography

1. はじめに

確か2000年のセラミックス協会記念誌に研究室紹介を兼ねたこれまでのあゆみを投稿し、”部屋の壁には各コーナーに5ミリ幅もある長い亀裂が入り、JRの高架橋ではないが高度成長期にできたコンクリート建造物の経年変化の激しさを物語っている。この部屋の住人も私で2代目となり既に10年以上過ぎた。本当に月日の過ぎるのは速いものである。”と書いた。現在では建物が耐震補強で改修され、冷暖房完備で快適である。すべて思い通りになったわけではないのだが、長年いるといいこともあるのだなと感じている。

さてこの間の研究室のあゆみを紹介しようとするのが本稿の目的である。過去の歴史を学生の名前と顔を思い出しながら個々に振り返って郷愁に浸るのもいいかもしれない。しかしそうすることでは編集委員会の執筆依頼の意向に添うことにならない気がする。したがってここではそれを踏まえつつ、この分野の発展に関する特徴的

な研究内容とともに工学部でセラミックスを扱ってきた当研究室に関するこれまでの研究を紹介することとする。

2. 物質工学科無機材料化学研究室

当該研究室は、現在江坂一人が担当している。2012年までは南条准教授と高井助教、更にそれ以前の2005年までは坂口助教授と高井助手を含めてグループを組んでいた。この研究室は改組前の資源循環化学科資源化学研究室(岩原教授、江坂助教授、内田助手)の流れを汲むものである。長年、省資源・省エネルギーを目指した機能性材料開発とその応用をテーマとして選んで研究と教育活動を行ってきた。この中でのセラミックスに関する研究として第一に挙げることができるものに、電気伝導性セラミックス材料、特にイオン伝導性材料の開発がある。これは、それらの導電性セラミックスが燃料電池、リチウム電池、ガスセンサー、ガス分離などに応用できるこ

とを考えたものである。

3. イオン伝導材料の設計

固体中をある程度自由にイオンが動き回り、これに電場をかけるとそのイオンによる導電性が現れるものはイオン伝導体と言う。このうち特に高いイオン伝導性を示すものは固体電解質と呼ばれる。固体化学者にとって、自分の注目している機能を発揮する固体電解質を自由に設計し合成することは、大きな夢であり願望でもある。もうかなり前になるが日本化学会から”機能性セラミックスの設計”と題する本が刊行されているのも、このことを勘案したものであろう。イオン伝導体に関する論文や研究発表の数は近年も衰えることはなく、一部非常にマニアックなものもあるが、その内容も基礎理論から応用まで多種多様となっており、このものがいかに広い分野において関心を持たれ続けているかを示している。さて高いイオン伝導性をもつ新規な固体のイオン伝導性を合成しようとするとき、どのようなことに注目したらよいのであろうか。これにはこれまでの研究経緯とその成果をたどってみる必要がある。

イオン伝導体の本格的な研究は、1960年代初めの安定化ジルコニア系酸化物イオン伝導体に始まり、これに銀イオン伝導体、ナトリウムイオン伝導体の開発などが続いた。そして今なお将来の機能性材料としての期待から、たくさんの研究者によって研究開発が進められている。しかしながら、注目する化合物中で意図したイオンを自由に動かすことができるかと言うと、そうでない場合が多い。既に述べたようにこのようなイオン伝導体に関する総説類はこれまでも出されているが、以下にはまず、酸化物の導電体合成に関して私自身が注目している話題的事項について概説する。

新しい導電体の設計という意味では、まずβ-アルミナ類には注目しなければならない(図1)。Naβ-アルミナは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ の一般式で表され、酸素の密充填した層状スピネルブロック(スピネル中のMgの位置はすべてAlで置き換えられている)の間に Na^+ が挟った構造をとり、この層間を Na^+ が移動するので Na^+ による高い導電性が現れる。またNaβ'-アルミナは更にそのAlの一部をNi, Mgなどで置換し、その電荷補償のためNaを多くしたもので、結晶構造はβ-アルミナとは少し異なるが導電率はそれより更に高いものとなる。この性質を発展させるべく Na^+ を異種のカチオンで置換してやると、そのイオンによる導電性が現れる。例えばLiCl融液中に浸漬したものは Li^+ 伝導体となり、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{BaCl}_2$ 混合融液中に浸漬したものは Ba^{2+} 伝導体となる。最もユニークなものとしては、希土類元素(Ln)の塩化物あるいは硝酸塩融液に浸漬して得たβ'-アルミナでの Ln^{3+} 伝導性である。しかし電荷数が

大きいために周りからの静電引力の効果を受けて、他の一価イオンおよび二価イオンを含むβ-アルミナ類より桁違いに低い導電率しか示さない(図2)。しかしこのようにイオン交換過程を余分に経るとはいえ、同じ構造の化合物で価数の異なる多種のイオン伝導体が得られることは、現在でもなおイオン伝導体の設計という面から考えると非常に興味深いものである。

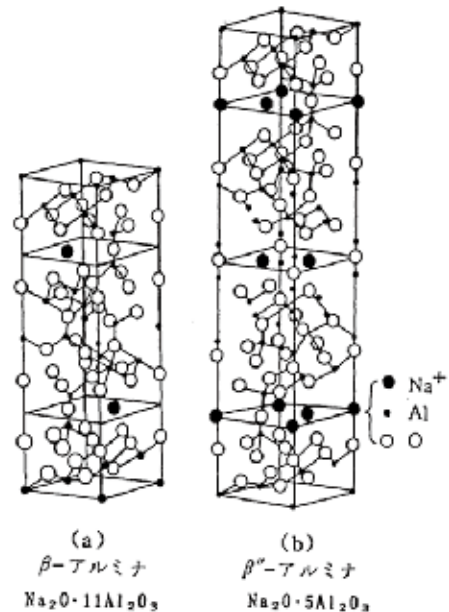


図1 Naβ- および Naβ'-アルミナの結晶構造

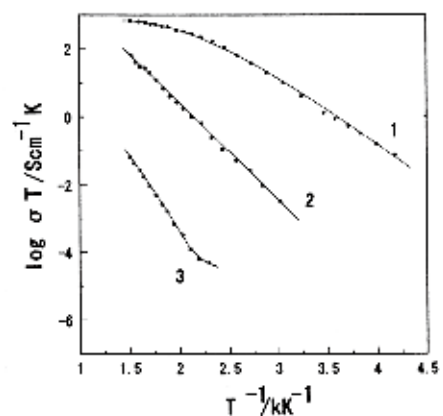


図2 イオン交換されたMβ'-アルミナの導電率 (M = 1) Na, 2) Ba, 3) Gd.

次なる固体化学者の別の望みは、より高いイオン伝導度を示す固体を見いだすことであろう。全く新しいものを新しい手法により合成する場合は別として、通常は以前に明らかとなっている結晶学的あるいは化学的データをもとにして検討してゆくことが多い。そこでAgIのように高温相で高い Ag^+ 伝導性がある場合には、AgやIを他のイオンで置換することにより高温相が安定化され、常温でも高い導電性が得られた。また CeO_2 のように純物質では O^{2-} 伝導性が低い場合には酸素の空格子点を生成するように他成分を固溶させることにより導電率を向上させることができた。これら以外にも注目すべき手法がある。

第一には、 Li^+ 伝導体の LiI に絶縁体である Al_2O_3 の微粉末を混ぜたような混合物導電体で、純物質よりも一桁以上高い導電率を示すことが知られている。この現象は、 LiI と Al_2O_3 の粒界での伝導が関係しており、二相間の空間電荷層の生成がイオン伝導に重要な影響を与えていると考えられている。かつてM.Nagaiらは多孔質アルミナ中で LiOH と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を反応させることにより Li_3PO_4 と Al_2O_3 の複合物を調製した^[1]。その導電率は加圧成型物より約1桁高いとしているが、 400°C での導電率は 10^{-5}Scm^{-1} である。調製法的には興味深いので、今後他の高い伝導性の酸化物系固溶体が同じ方法で合成できることを期待するものである。

第二には、ガラス化あるいはアモルファス化することによる導電率の改善である。どのようなイオン伝導体でもガラス化できる訳ではなく、現在知られているものは一部のアルカリ金属イオン伝導体と銀およびフッ化物イオン伝導体である。この種の研究は比較的多く報告されている。その例を挙げれば、Explosion 法と呼ばれる液体窒素中への急冷却法により調製されたガラスがあった^[2]。この場合導電性は 400°C の高温では焼結体より若干高くなるが、室温での導電率は 10^{-5}Scm^{-1} と焼結体には及ばない。しかしこの方法で得られたガラスは、歪みやクラックのない真球に近いものであることは興味深いことである。

これらのことから考え、相界面の状態を制御することはイオン伝導体の導電率を改善するのに重要な役目を果たしていると言え、更には先に述べた CeO_2 に酸素空格子点を生成させ導電率を向上させるのも、空格子という一種の界面の効果をみていると言えるかもしれない。したがってまた各イオン伝導体の導電率は、考え方によっては界面の影響が最も大きいその熔融体の値に近いところまでは高くなるのではないかと考えられる。

筆者らは、これらとは若干異なるが低温でも高い酸化物イオン伝導性を示す材料を得る目的で酸化物熔融塩タイルを検討した^[3,4]。多孔質 MgO をマトリックスとし、この隙間に低融点の酸化物を入れたものである。酸化物材料としては、融点を下げるために Bi_2O_3 に Li_2O 混合したものを利用した。このものは、 600°C で 10^{-1}Scm^{-1} を越える高

い導電性を示し、その導電種には熔融塩であるが故に総てのイオンが考えられたが、酸素ガス濃淡電池の放電結果からはほぼ酸化物イオン伝導体として働くことが確認された。

以上の結果は導電性を改良するために導電体自体の様子をすっかり変えてしまったものである。これに対し導電体を得る調製法を改善することも試みられている。

まず酸化物イオン伝導性を示す安定化ジルコニア系酸化物についてのメカニカルアロイングによる調製である^[5]。金属間化合物や合金、あるいはカルコゲン化物に対するこの調製法はよく知られているが、通常高温での焼成が必要と考えられる酸化物の同法による合成の報告は珍しい。スチール製の容器にやはりスチールのボールとそれぞれの酸化物粉末試薬を入れ、これを毎分数百回転で24時間自公転式ボールミルにかけた。その結果、カルシア、マグネシアおよびイットリア安定化ジルコニアができたというのである。もちろんこれらの場合スチールの容器とボールを使用しているため鉄成分の混入は避けられない(図3)。またこの粉末を焼成してどのような導電性焼結体を得られるのかについては記述がない。

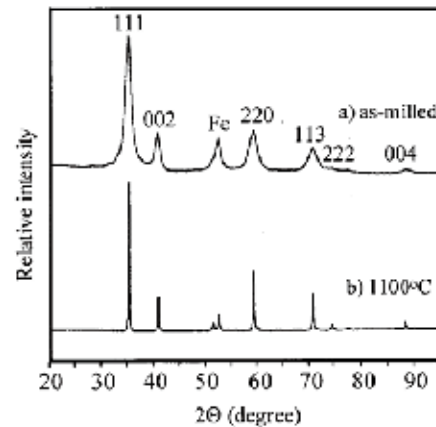


図3 各種安定化ジルコニアのX線回折図 1) 20% CaO 2) 20% MgO 3) 10% Y_2O_3

筆者らは、以下でも述べる Bi_2O_3 を母体とした酸化物イオン伝導体を始め $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ 系や $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ 系酸化物粉末のメカニカルアロイングによる合成法を検討し、その固溶体生成と欠陥導入の関係について詳しく解析し、焼成法で得た場合とは異なる欠陥生成を明らかにした^[6-9]。これはその材料の吸着現象や発色挙動を生かす場合はいいとしても、以下に述べる高温電池材料に応用されるセラミックスを得ようとする場合はやはり最後に焼結というプロセスを経ねばならず、多少の焼結温度

の低下をもたらすという利点があるとはいえ、問題がないとは言えないと考えられた。

このような酸化物イオン伝導性を示すものには、安定化ジルコニアだけではなく類似の欠損螢石型構造の酸化物をはじめペロブスカイト型酸化物、パイロクロア型酸化物があるが、最も高い導電率を示すものとしては前で少し述べた Bi_2O_3 を母体としたものもある。しかし第三世代の燃料電池用の固体電解質として有望視されている安定化ジルコニア系電解質が最も多く研究されている。その内容は次章で述べる燃料電池電解質への期待から薄膜化の検討が多い。その例を拾いあげてみると、確かに噴霧熱分解法^[10]、VED^[11]、CVD^[12]、プラズマCVD^[13]あるいはレーザーCVD法^[14]でイットリア安定化ジルコニア(YSZ)薄膜を作製したものはあるが、これを使って構成した燃料電池の特性を検討したものではないようで、主に膜生成機構や生成膜状態を評価するものであった。

またその後、より低温での燃料電池稼働を考えて、 ZrO_2 系のものより高い導電率を示す CeO_2 系の酸化物イオン伝導体について再び検討されるようになってきた。これは熱力学的には安定化ジルコニアほど安定でなく、幾分電子輸率も大きい。従って電池を構成したとき電子伝導性の分だけ電解質内部で短絡電流が流れるため、 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ では端子電圧が理論値と比較して $0.3 \sim 0.4\text{V}$ も低下してしまう。このような性質は、安定な酸化物を電解質自体の性質を無くさない程度に薄く表面にコーティングすることによって克服される。 CeO_2 系固体電解質にYSZをスパッタリングコーティングすると端子電圧は上昇し、放電特性も CeO_2 系自体の性能を損なわないと言う^[15]。その後もこれを目指した検討がなされている^[16,17]。特にC.C.Chenらはセリウムとサマリウムの硝酸塩とエチレングリコールから合成した高分子前駆体をスピコーティングした後、 320°C で乾燥するだけで緻密で均一な $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の薄膜が得られると報告した^[16]。この膜は 1200°C までYSZや $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ とも全く反応しないというが、次節で述べる燃料電池に本当に応用できるかどうかは更に検討が必要であろう。

4. 燃料電池の原理と特徴

近年エコロジーという言葉が盛んに使われるようになってきた。この言葉はそんなに新しいものではない。筆者は、誰の著作かは忘れてしまったが1970年代にEcological Electrochemistryと名付けられた本を研究室の輪講で読んで覚えがある。もちろんその中に燃料電池の説明があった。当時はそうやって電気を造れば環境に優しいのかと思ったものである。

さて、燃料電池である。先に書いたように、このものも新



図4 発電方法とエネルギー利用効率の比較

しい概念ではない。1970年代初頭には既に筆者の恩師である名古屋大学名誉教授の故高橋武彦氏による解説や総説も多くみられた。ジェミニやアポロの宇宙船に載せられ、その電源装置として働いた事からも有名になったが、私の目には一時その研究は下火になってきたようにみえた。しかし、この時期でも当該システムに利用可能な、以下に述べる固体電解質に関する研究は精力的に続けられた。

固体電解質を使う、使わないに拘わらず、燃料電池には負極剤(還元剤)と正極剤(酸化剤)とを分離すると同時にイオンのみの輸送を可能とする隔膜が必要となる。かくして電池構成は、「負極剤、Pt / イオン伝導体 / Pt、正極剤」となる。Ptは白金で電気を取り出すための仮に考えた電極材である。これは安定な材料であればPtに限定されない。正極剤と負極剤の代表例は水素ガスと酸素ガスである。イオン伝導体としては酸やアルカリ水溶液、熔融炭酸塩、更に先に述べた固体電解質がある。例えば「- 水素、Pt / 酸性水溶液 / Pt、酸素 +」で構成される電池では、水素と酸素の反応での自由エネルギー変化分が直接電気エネルギーに変換される。その結果、図4に示すように従来の火力発電より効率が低いとされている。ただし図5に示したように、電池セルやスタックは単純な構成ではなく、室温近くで反応をうまく行わせるために実際に電極においては高価な白金を使用しなければならない。

そこで第三世代の燃料電池と呼ばれ脚光を浴びてきたのが高温型固体電解質燃料電池である。高温で作動することで高価な白金系の電極材(触媒)は要らず、酸化物系のものに置き換える事が可能である。燃料電池の電解質に利用できるものには、よく知られた酸化物イオン(O^{2-})が動くものと次節で述べる水素イオン(H^+ :プロトン)の動くものがある。前者では螢石型の結晶構造を持つ安定化ジルコニア系やペロブスカイト系の電解質が、後者ではやはり先に述べたペロブスカイト系の電解質が有名である。これらのものを用いた場合の特性の違いを図6に示した。共に「- 水素 / 固体電解質(イオン伝導体) / 酸素 +」で構成される事と、水素が酸素で酸化される反応が生じることに違いない。しかし、生成した水

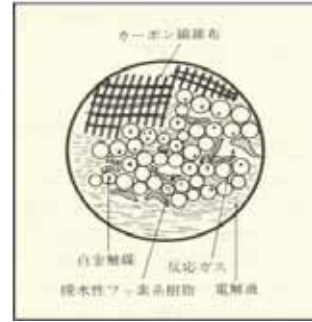
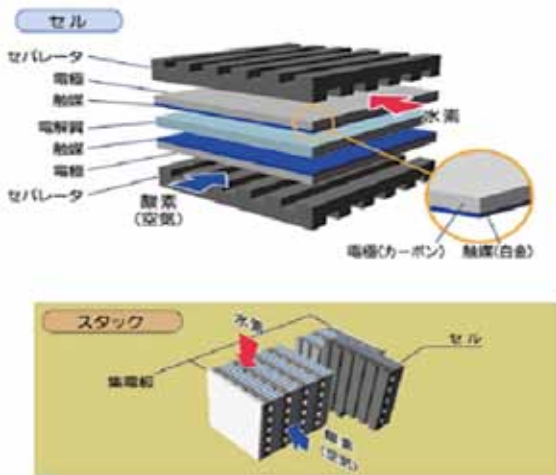


図5 燃料電池セル, スタックおよび電極内部の模式図

蒸気の発生する場所が、水素側か酸素側かの違いが出る。我田引水で言えば筆者らが当初提案したプロトンの動くものが理想的であろう。なぜなら燃料ガス中に生成した水蒸気が出ず、これを分離する必要が無いからである。ただし、水素以外の(水素を含まない)燃料を直接利用できないことは否めない。したがって現在、高温型燃料電池として企業で実用化されようとしているのは安定化ジルコニアを用いたものである。

この場合重要な事項が1つある。図4にも図6にも示したセル1つの出しうる電圧はせいぜい1.2Vなのである。インバーターやコンバーターを使うにしてもこれでは話にならず、これらを直列と並列配列して昇圧すると共に取り出さる電流を増やす必要がある(図7)。電極材には安価なものが利用できるが、これらの配列には相当な技術を要することになる。

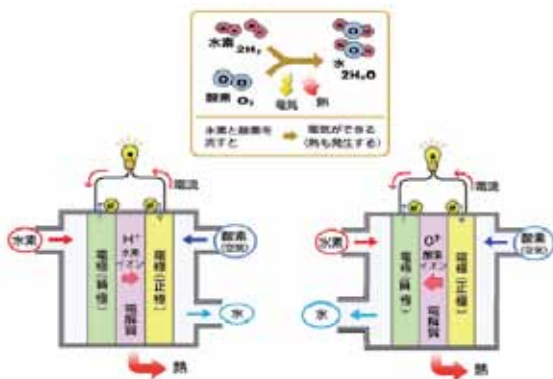
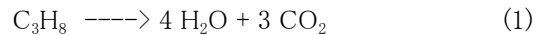


図6 酸化物イオンとプロトン伝導体を使った燃料電池の比較

さて次にこれらの燃料電池の実際の効率について考えてみることにする。本稿は高温型固体燃料電池の事を述べているので、これで説明できればいいのであるが、如何せん市販の装置が無く詳しい計算ができない。そこで

ここでは、家庭用燃料電池として市販されている装置の仕様で検討することとした。表1にその一般的な仕様を示した。これは当該装置のパンフレットから引用したものである。家庭用なので、比較の対象は自宅とした。この場合、月平均エネルギー消費は、電気300kWh, LPG10立方メートルである。

まずガスについて考える。10立方メートルは10000Lである。LPGをC₃H₈(分子量は44)として、この10立方メートルは



なので、

$$3 \times 44 \times 10000 / 22.4 = 58900 \text{ g}$$

つまり58.9 kgの炭酸ガスを出す。次に商用電力では、電力の炭酸ガス係数 0.38(1kWhの電力が0.38 kgの炭酸ガスを出す)とすると

$$300 \times 0.38 = 114 \text{ kg}$$

である。ガスと併せて(これが総てであるが)毎月173kg程度の炭酸ガスを出していることになる。

次に家庭用燃料電池である。表から100%出力で考えると、750W時にLPGを0.10立方メートル/h消費する。上記の300 kWhでは

$$300 / 0.75 \times 0.1 = 40 \text{ 立方メートル}$$

のLPGを使うことになる。このとき、上と同じように考えると

$$3 \times 44 \times 40 \times 1000 / 22.4 = 236000 \text{ g}$$

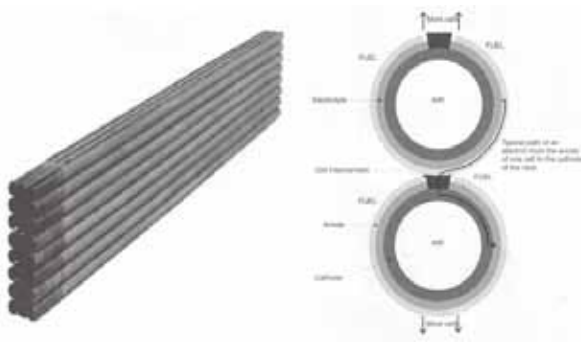


図7 チューブ状単セルの直/並列配列の様子とその断面図

つまり最低限で236 kgの炭酸ガスが出る。これで一般の風呂やシャワーの要求には応えられるとしても、風呂の追い炊き、調理にガスを使えばもっと多くの炭酸ガスを出す。発電した電気ですべてを賄えば、使用電力が増え、やはりもっと多くの炭酸ガスを出す。更に加えてこの場合、初期投資に300万円以上掛かる。補助金があるから良いと言うものがあるが、このものを造った時に初期投資に対応した計算もできない莫大な量の炭酸ガスを出したことには何も言わないばかりか、その後の使用時の効率で考えてもこの製造時のエネルギーを回収出来ないことも全く気づいていない事は問題であろう。

さらに図4の中にも問題が隠されている。1つは、火力発電は熱エネルギーが効率的に利用されず、それ自体の効率が低いとされていることである。2つ目は燃料電池ではコジェネレーションと言って廃熱を十分活用しているのに、通常の火力発電ではこの熱エネルギーが効率的に利用されないことである。しかし実際には、東電のガスタービンと蒸気タービンを組み合わせた最新のコンバインドサイクル発電の実績では50%は遙かに超えた効率を示しているし、イギリスではロンドン市内に造った小型火力発電所で十分廃熱利用した実績が、1900年代初めからある。前者は耐熱材料の発達ที่そうさせたわけであり、近い将来1600℃で稼働できれば効率は理論上80%を越えてしまう事もありうる。こうなると燃料電池の意義を本当に見極める必要に迫られてくる。廃熱を含めた熱エネルギーを効率的に利用すれば、ただ石油を燃やすだけでほとんど100%近い効率で電気が得られるなんて、こんなすばらしいことはないからである。

ここで間違えてはいけないのは、燃料電池を否定している訳ではないことである。技術の発達や革新から言えば、燃料電池技術は重要であるし、利用される場面を考えれば更にその重要さは増す。しかし、ある人がこれはいいんだと言うとすぐにそれを単純に信じて、いいんだいいんだと迎合する日本人(科学者)の風潮には注意が

表1 市販の家庭用燃料電池の仕様

製品仕様表 (株式会社ENEOSセルテック製)				
全体基本性能	項目	LPガス仕様		
	発電出力	750W (100%出力時)		
	発電効率 (LHV)	35% (100%出力時)		
	排熱回収効率 (LHV)	50% (100%出力時)		
	運転方式	全自動学習運転		
運転範囲温度	-5℃~43℃ (標準冷地仕様 -10℃~43℃)			
発電ユニット	品名	FCP-075CPG2		
	起動時間	約50分		
	燃料	LPガス		
	燃料使用量	約0.1m ³ /h (100%出力時)		
	サイズ	高さ900mm 幅900mm 奥行350mm		
	電気出力方式	単相3線式100/200V (50Hz/60Hz併用)		
	質量	125kg (乾燥重量)		
貯蔵ユニット	品名	FCG-201-RT (標準タイプ)	FCG-201-DRT (暖房機能あり)	FCG-201-DT (暖房機能あり/標準冷地仕様)
	タンク容量	200ℓ		
	貯蔵温度	65℃ (給湯温度は最大60℃)		
	給湯能力	24号		
	電力量	17.4kW (75℃時)		
	サイズ	高さ1,900mm 幅750mm 奥行440mm		
	質量	95kg (満水時約295kg)	105kg (満水時約305kg)	103kg (満水時約303kg)
	標準機能	全自動風呂 (お湯はり、追いだし機能など)		
	付属品	リモコンセット一式 (台所用+風呂用)		
		暖房用コネクタ (コード)一式		
希望小売価格 (消費税込、工事費別)	320万円	330万円	340万円	
補助金 (平成21年度)	上限140万円/台			

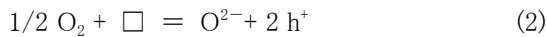
必要であると言える。しかるべきデータに基づき判断を下す必要がある。

5. 岩原研究室当時のイオン伝導体研究

これまでは合成法を念頭におき、イオン伝導体の設計として最近のトピックスを述べてきたが、筆者が上記のことに注目する以前、つまり1978年の岩原教授の赴任当時、新しい研究テーマとして取り上げられたものに、高温型プロトン伝導体の開発があった。これは、燃料電池に使用できるイオン伝導性固体電解質には、酸化物イオンが動くものに限られる訳ではなく、例えばプロトンが動く場合を考えると、燃料の循環が不必要となり、発電の効率の向上が期待されると考えた斬新なアイデアによるものである。この場合でも、高いプロトン伝導性のセラミックスが開発できなければ話にならないのであるが、種々検討の結果SrCeO₃を母体としたペロブスカイト型の固溶体などに、800℃で6~7×10⁻³Scm⁻¹のプロトン導電率を示すものがあることを見いだした^[18]。

ここで、このようにもともと水素を含まないものになぜプロトン伝導性が出るかを考えてみる。当然回りからにながしかの影響を受けてプロトン伝導が発現するので、先の真性に対して不純物(外因)性のイオン伝導体であると言える。こう考えれば、回りの雰囲気依存して伝導性が変化する酸化物中での電子伝導性を思い浮かべることができる。最初から酸化物イオン空格子点をもつ酸化物において、回りの酸素ガスと次の平衡反応が生じている

と考える.

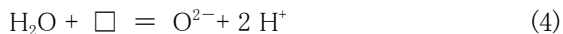


ここで□は酸化物イオンの空格子点を示す. この時, 電子(正孔)伝導性が発現するはずである. ここで電子伝導度 σ_{h} は正孔濃度 $[\text{h}^+]$ に比例するはずであるが,

$$K = ([\text{O}^{2-}] \cdot [\text{h}^+]^2) / (p\text{O}_2^{1/2} \cdot [\square]) \quad (3)$$

の関係により $p\text{O}_2^{1/6}$ (□濃度が上記反応自体により本質的に変わりうる時), あるいは $p\text{O}_2^{1/4}$ (□が別要因で多く存在し, 上記反応により大きく変わらないとき) に依存することになる.

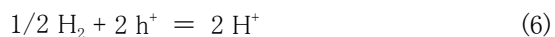
更にここで水蒸気との平衡を考える. 水蒸気は酸素をもっている, この酸素が上記の酸化物の空格子点に入る場合,



の式がかかる. この式自体が外因性のプロトン伝導性の発現を意味するものである. 以前は水蒸気(H_2O)のH-O結合が簡単に切れるはずがないとの批判もあったが, 切れている訳ではなく, どうやらそんなに難しい反応ではないそうである. (1)と(3)式を組み合わせると,



を考慮すれば,



という単純な式も得られる. どれも本質的には同じ意味をもっている. この考え方は, 異種元素の添加により酸化物イオンの空格子を形成しやすいペロブスカイト型酸化物のような化合物にはうまく当てはまる^[19].

現在ペロブスカイト型プロトン伝導体を用いた燃料電池発電は行われていないが, 当時これを用いる発電方式は”鳥取方式”と呼ばれていた. それ以来この研究は名古屋大学あるいは企業にも引き継がれた. 現在TYKで製造販売されている熔融アルミニウム中の溶存水素測

定装置(トープ)は, 固体電解質こそ CaZrO_3 を母体としたものに代わっているが, この研究テーマがもたらした大きな成果の一つと言えるであろう. 近年この研究を模した論文も多数発表されている. これらの中には, 導電性が 800°C で 10^{-5}Scm^{-1} 程度のとても低いものであったり, プロトンの伝導を完全に証明できていないものが多くあることは, 看過できないことである.

しかしながら近年, 上記に加えて明らかなプロトン伝導体として, 伝導性が低いながらリン酸塩系^[20-22]やケイ酸塩系^[23], シーライト化合物系^[24], モンモリロナイト系^[25]などが報告されるようになった. これらのオキソ酸塩系の化合物でのプロトン伝導性の発現はどう考えたらよいであろうか. オキソ酸である以上, ペロブスカイト型化合物で行われるような異種元素添加での直接的な酸化物イオン空格子点の形成は, 一般的には無理のようである. ただしそれによりオルトリン酸塩中でのピロリン酸塩や三リン酸塩の生成固溶を考えると, これは一種の酸化物イオン空格子点形成に他ならないと考えられる. そうなれば後はしめたもので, これを介して上記と同じ現象が起きればプロトンは生成し, その結果プロトン伝導が起きうる. 当該論文中には難しい記述がしてあるが, 簡単に言えば上記のような説明ができる.

これ以外のイオン伝導体として, 当研究室では前述の Bi_2O_3 を母体とした各種の酸化物イオン伝導体^[26]や, オキシフッ化物系のフッ化物イオン伝導体^[27], 更には二三のフッ化物イオン伝導性酸化物及びフッ化物の合成^[28]に成功した. また酸化物イオンと電子が同程度導電に関与する CaTiO_3 系の新しい混合伝導体や, 高い電子伝導性を示す CaMnO_3 系の酸化物セラミックスの合成にも成功した^[19-31]. さらに, 前者の酸化物を隔膜に用いて一方を減圧にすると, 空気中から純酸素が抽出できること^[32]や, 後者の酸化物は高温型燃料電池の空気極材としてだけではなく, 焼結させた多孔質セラミックスをアルカリ電池の正極活物質に使用することも実験により示すことができた^[33-42].

6. 新規なイオン伝導体

これらに加えて新しい導電体合成も報告されているのでこれらについても述べなければならない. まずアニオンを導電種とするものをあげる. これらには先に述べた螢石型やペロブスカイト型構造を持つ酸化物中の酸化物イオン伝導性に関する報告もあるが, 材料および結晶構造的に新規であると思われたものは少ない. その中に BIMEVOX シリーズと呼ばれる $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}$ (Mは異種金属元素)系の酸化物イオン伝導体がある^[43-45]. 導電率は 700°C で 10^{-1}Scm^{-1} を越え, この値自体は最も高いものに属する. 筆者らもかなり昔 Bi_2O_3 系の酸化物イオン伝導

体を研究しており、もちろん $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系の試料には高いイオン伝導性のあることも報告している^[46]。しかしこのような酸化物の欠点はセンサーや燃料電池の電解質に利用しようとする時に、電解質自体の熱力学的安定性に欠けるために還元されることである。要するに 600°C で 10^{-12} 気圧程度の酸素分圧下におくと、容易にBiの金属が析出する。筆者らはこのことを逆用して、強制的に通電することで電解質の内部に生成させたBi金属と電解質酸化物($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)との平衡酸素分圧を酸素ポテンシャルの基準として利用した、比較的高酸素分圧領域で使用できるセンサー(図8)について報告したが、これもかなり前のことである^[47]。

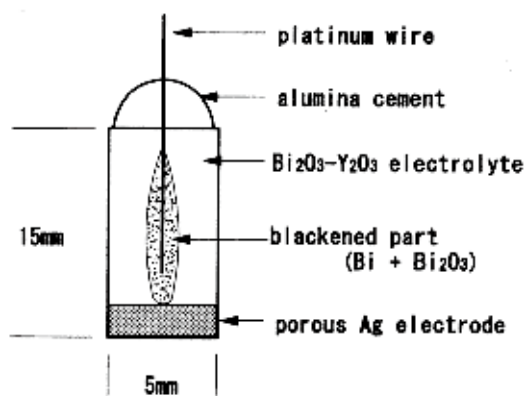


図8 Bi_2O_3 を母体とした酸素ガスセンサの模式図

7. 江坂研究室以後のイオン伝導体研究

1989年の改組後から、研究室担当が江坂となった。ここにおいてこれまでの研究方針を大きく転換することなく新しい材料の研究に迫られた。この際種々の検討の末、注目したイオン伝導性固体には、シーライト型構造やスピネル型構造をもつ化合物があった。このうちシーライトとは灰重石(CaWO_4)のことで、CaとWを等価に考えれば、図9に示されるごとく歪んだ螢石(CaF_2)型の結晶構造をもつと考えると差し支えない。従ってこのものに酸化物イオン伝導性が発現するのは理解しやすい。つまり螢石型構造の固溶体には、安定化ジルコニアを始め、種々のイオンが電気を伝える材料が知られている。したがって、シーライト型酸化物もこれらの材料の母体となりうるのではないかと考えたものである。

しかし実際に高い導電性を示すのは CaWO_4 を母体としたものではなく、 PbWO_4 ^[48]や BiVO_4 ^[49]などのように含まれる2種のカチオンの電気陰性度があまり異ならず、全体と

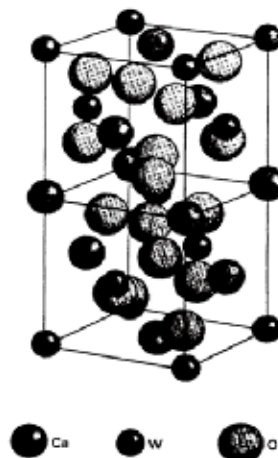


図9 シーライト型結晶構造の模式図

して複酸化物的な性質を示すものに限られている。結果的に、シーライト型構造をもつ酸化物のうち PbWO_4 を母体とした $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{WO}_{4+x/2}$ 系(Lnはランタノイド元素)で示されるように過剰の格子間酸化物イオンを考えた場合には、広い組成範囲にわたって母体と同じ構造の固溶体が得られ、式中に示されるような格子間酸化物イオンの移動により、酸化物イオン伝導性が現れ、その導電率は 800°C で $2\sim 3 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ にもなることを示すことができた^[50-56]。これらの酸化物では導電に与ると考えられる格子間酸化物イオンの生成のあることが非常に興味深い。最近になって、この酸化物イオン伝導性を発現する格子間酸化物イオンをもつ固溶体は、よく知られているペロブスカイト型酸化物においてもその存在を示唆する論文を発表することができた^[57]。

一方スピネル型酸化物の構造は、よく知られているように酸化物イオンの密充填した隙間の一部に規則的に金属イオンが入ったもので、一般的には酸化物イオンの動きは困難と考えられる。しかし逆スピネル型構造をもちこれにカチオンの欠損を含むように設計した固溶体($\text{Zn}_{2-x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$)では 1000°C で 10^{-3}Scm^{-1} とあまり高い導電率ではないが確かに酸化物イオンの伝導性を示すことが分かった^[58,59]。これは図10に示したようにカチオンサイトが空隙であると酸化物イオン位置が通常的位置から空隙側に若干シフトし、見かけ上酸化物イオンの空格子点でき、そこを介した一種の準格子間機構で酸化物イオンが移動すると考えれば理解できる。この酸化物イオンのシフトは中性子回折によってほぼ証明されたと言える^[60-62]。もちろん本研究室の成果である。

次にカチオンを導電種とするものでは、やはりアルカリ

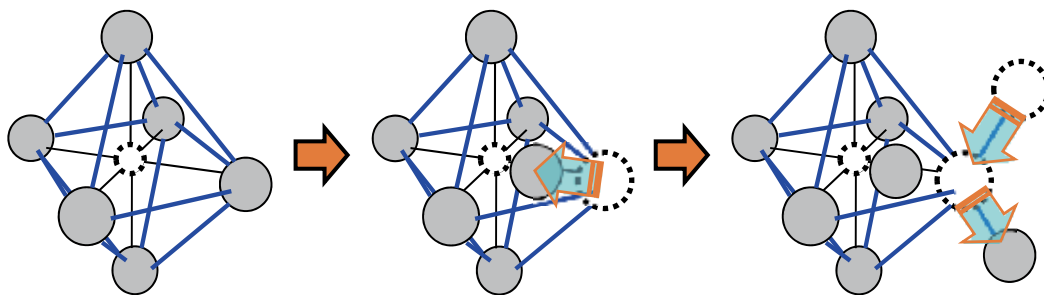


図10 空隙カチオンサイトを介した酸化物イオン移動の模式図

イオン伝導体，特にリチウムイオン伝導体の研究が多い。当研究室以外でも，酸素酸塩^[63]および複酸化物^[64,65]を母体とした注目すべきものの報告があるが，導電率の高さからいえばペロブスカイト型酸化物の $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ およびその組成を若干変えた固溶体が典型的なものであろう^[66]。室温で 10^{-3}Scm^{-1} を越える導電率を示すと言う。しかしTiを50c/oも含むので，電池電解質として用いる場合にはリチウムなどの陰極活物質との接触による還元反応を克服する必要がある。またリチウム伝導性以外にもH型モルデナイトに室温で 10^{-5}Scm^{-1} のプロトン伝導性が報告されている^[67]ことも付け加えておきたい。

一方当研究室では，前述のシーライト型構造でも CaWO_4 のCaの一部をその2倍量の一価のリチウムイオンで置換した $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{WO}_4$ 系試料がリチウムイオン伝導を発現することを明らかにした^[68]。この場合リチウムイオンの動きを，中性子ラジオグラフィ（NRG）を使ってフィルム上に明白に示すことができた^[69]。この中性子ラジオグラフィを材料開発の研究に応用する考え方は，当研究室に一時在籍していた鎌田助教（現在東京学芸大学教授）のアイデアによるもので，世界的にみて斬新なものであるといえる。この方法の特徴を次節で述べるが，現在，当研究室ではこの方法を，多くのリチウムイオン伝導体中のリチウムイオン拡散係数の評価^[70-76]や水素吸蔵合金中の水素拡散の様子^[77-81]などに幅広く利用し，その成果を発表している。

8. NRGの原理と応用

固体電解質の電気化学的性質を調べる基礎的研究は，応用研究とともに近年盛んに行われている。しかしながら，伝導イオンの濃度分布や伝導機構を明らかにした報告は数が限られている。これは，高温で固体試料中の伝導イオンを定量する有効な測定方法がなかったことによるものと考えられる。

このような状況の下，筆者らは中性子ラジオグラフィ

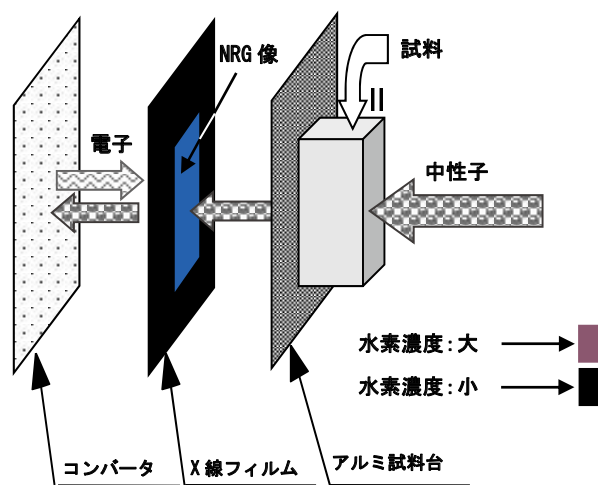


図11 中性子ラジオグラフィ(NRG)の原理

(NRG)によって直接リチウムイオン伝導性固体電解質中のイオンの動きやイオン分布状況を観察した。また，リチウム非水溶媒系の電解質を用いたリチウム電池の，放電および充電時のリチウムの動きについても検討し，この場合固いステンレスの被覆を通してNRGを用いれば明瞭にリチウムの動きを可視化できることを報告した^[82,83]。

このNRGは，X線ラジオグラフィと同様の非破壊検査法のひとつであり，試料中に含まれる元素(同位体)の中性子減衰係数の差を利用して，試料中の元素の分布を可視化することができるものである。この原理の概略を図11に示した。試料を透過した中性子は，フィルムカセット内のコンバーターに塗布されたガドリニウムに捕えられ，以下の核反応を引き起こす。

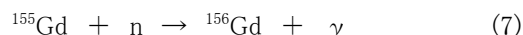
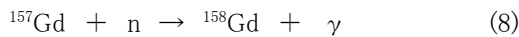




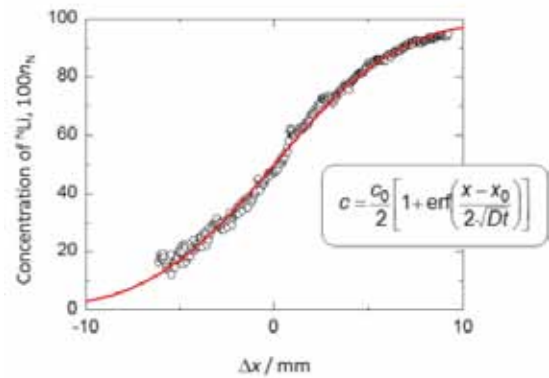
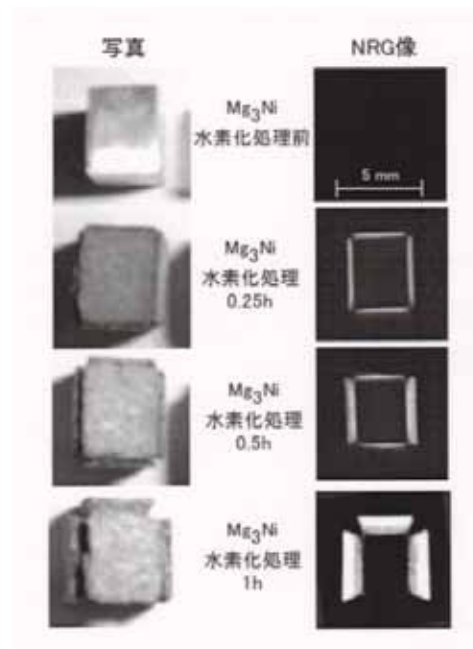
図12 LISICONの標準試料および拡散対試料のNRG像



上記の核反応で生じた電子(内部転換電子)がX線フィルムを感光させる。発生する電子の数はガドリニウムコンバーターに到達した中性子の数に比例するので、試料を透過した中性子数(中性子の透過度)に応じてフィルム濃度(黒化度)が変化し、NRG像が得られる。この方法は、これまでに知られている総てのイオン伝導体の検討に応用できる訳ではないが、リチウムイオン伝導体やプロトン伝導体には応用可能で、各条件下で調製した試料のラジオグラムが明瞭に得られさえすれば、各固体電解質内を移動するイオンの濃度分布とイオンの動きそのものを解明できるのではないかと考えられた。

例として、図12にLISICONの標準試料と拡散対試料のNRG像を示した。この場合、各試料は同位体間で中性子減衰が大きく異なる性質をもつリチウムを含むものとしている。 ^7Li は中性子をよく透過するが、 ^6Li は高い中性子減衰係数をもつ。図中で白い部分が ^6Li を含有する ^7Li の存在量が多い領域を示している。したがって熱処理時間の短い拡散対試料では、黒い部分と白い部分が明瞭であるが、時間の経過とともにこの黒い部分が次第に白っぽく変化する。これは相互拡散によりリチウムが移動することを示すものである。これらの結果から、拡散対試料の各部位の黒化度を標準試料のそれと比較検討すると、 ^7Li の濃度プロファイル(図13)が得られる。これをFickの式であわせると、リチウムの拡散係数が得られる。この実験は熱によるイオンの拡散を扱ったものであるが、電極を付けて通電し電気分解させた試料についても、試料内部でのリチウムイオンの拡散の様子は、いくつもの試料について既に可視化できており、イオン輸率の測定や導電機構の考察に利用されている。

水素は、前述のリチウムと同様に、その質量数が異なる同位体、つまり ^1H と ^2D では中性子減衰係数が大きく異なるという性質を持つ。 ^2D は中性子をよく透過させるが、 ^1H は高い中性子減衰係数をもつ。したがって ^1H のほかに中性子減衰係数の大きな元素を持たない試料に対して、NRG法を用いて試料中の水素の分布を観察することが

図13 拡散対試料における ^7Li 濃度プロファイル図14 水素吸蔵を示す Mg_3Ni の写真とRG像

できると考えられる。ここでは、Mg-Ni系の水素吸蔵材料に対してNRG法の適用を試みた結果について述べる。この場合、試料は整形したMg-Ni合金を、2.6Mの水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)水溶液に浸漬し水素化させたものとしている。

図14は、 Mg_3Ni の水素化処理時間に対する試料の変化を示したものである。試料の写真とNRG像を対応させて示している。この像はX線フィルムからスキャナーでコンピューターに取りこみ、画像処理ソフトを用いて映像化したものである。写真では未処理の試料は金属光沢を持つが、水素化処理を行うとその金属光沢は失われ、膨張していく様子がわかる。また、NRG像では、水素が存在する場合の方が明らかに合金の縁が白くなったNRG像が得られている。このことから、NRGにより水素吸蔵合金の初期水素化過程を可視化できることがわかった。さらに各試料に対するNRG像を詳しく見ると、写真に見られるような水素処理時間の増加にともなう試料の膨張にいたって、試料内部へ水素が侵入していく様子が観察できる。また、処理時間と水素侵入深さとの関係から、水素の拡散に関する情報が得られるはずである。図15は、水素化処理時間の異なる各試料のNRG像に対して、挿入図中の白いラインで示した部分について、白黒の濃淡の変化を数値化した黒化度の結果を示している。この図により、水素吸蔵による合金の膨張の大きさや水素の合金内部への侵入の深さの変化を数値として示すことができる。この数値化したプロファイルから、水素侵入深さと水素吸収層の厚さの関係が示され、膨張率が計算できるし、更に、水素化処理時間の平方根に対する合金への水素侵入深さの関係からは、この合金中に固溶してい

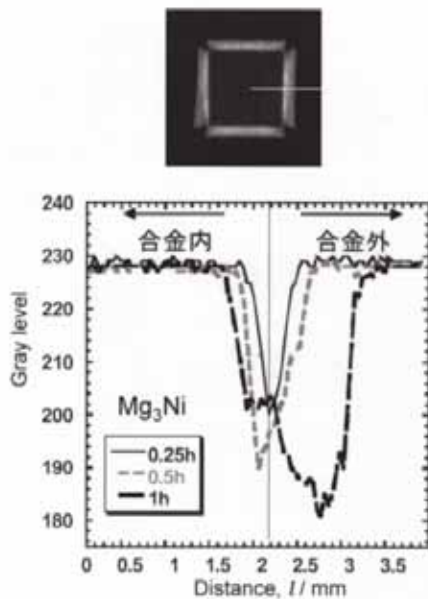


図15 水素化処理に伴う黒化度の変化

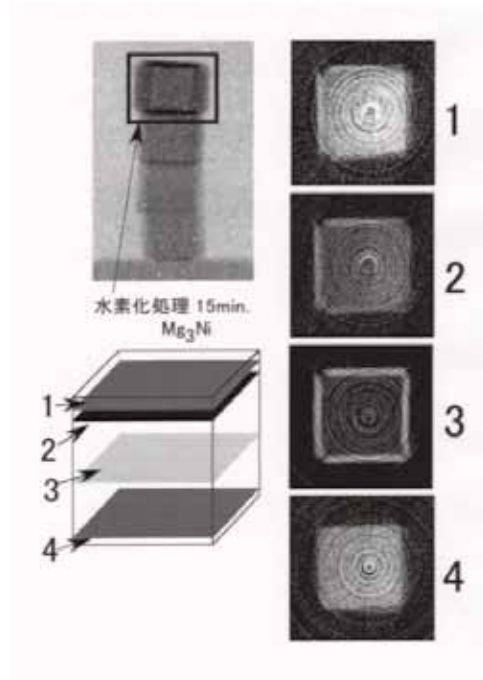


図16 水素化処理した塊状 Mg_3Ni のNRG-CT写真

る水素の拡散係数が求められる。いずれにせよ水素の存在もリチウムと同様に可視化できることは明らかである。

上で述べた方法で得られるのはあくまで試料の投影像である。そのため、中性子線の照射方向に存在する総ての元素の減衰係数が画像の濃淡に関係し、試料中の元素分布を直接観測することができない。したがって、NRG実験に用いることができるリチウムイオンの挙動を解析しようとする試料では、中性子照射方向のリチウムイオン分布が均一である必要があり、照射方向に不均一分布するような試料の精密な測定は不可能である。そこでそのような場合には、中性子線を用いた新しい技術である中性子線ラジオグラフィー断層撮影法が注目される。

断層撮影(CT:Computed Tomograph)法は、観察対象の内部構造を非破壊で可視化する技術の一つである。これまでは主に医療の分野で用いられてきており、線源にはX線や超音波が用いられている。この線源に中性子線を用いたものが中性子線断層撮影(NRG-CT)法である。この方法を利用することによりセラミックスの断層像を得ることができ、その像に現れている元素の分布からセラミックス中のイオンの挙動を解析することができる。この方法と、別に検討する電極と電解質界面とのインピーダンス精密測定の結果と併せて、電位分布と電極反応の解明を行うことができるのではないかと考えられる。実際

に筆者らは焼結体試料($\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ と $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$)について実験を行い、詳細な説明は省略するが、リチウムイオンは試料中でその電気力線に沿って広がる半円形の分布をしていることを示した^[76].

図16には、水素化処理を施した Mg_3Ni 塊状試料について得られたNRG-CT像を示した。模式図の1~4の各断面におけるNRG像から、表面付近では水素が一様に分布しており、その他の部分では表面と内部との間に水素濃度の差が明瞭にあることが示された。このことから水素は直方体試料の各面の表面から一様に侵入していくことがわかった。この実験においても Mg_3Ni は水素吸蔵量が多く水素侵入過程が明確に分かった。

上記のように、リチウムイオン伝導体あるいは水素を含む材料について、NRGおよびNRG-CTを応用し、リチウムや水素の動きを可視化できることを示した。更に、その移動量や移動機構を定量的に検討する際にも十分役立つものであることを示せたのではないと思われる。しかし、得られた影像是混在する他の成分元素の影響を受けることも明らかである。特に、断層像の濃度プロファイルでは一般的にノイズが強すぎるため、より精密な数学的解析を行うことができないことは問題である。投影像のノイズ軽減(撮影の際の中性子以外の放射線を排除すること、ノイズ除去のためのフィルタの最適化、バックグラウンドの処理など)や断層像再構成の際の畳み込み関数の最適化、などに注意して検討してノイズの少ない良質な画像を得ることができれば、緻密な解析が可能になるはずである。

9. 結語

最近の報告を基に、現在どのような研究が酸化物系イオン伝導体について行われているかについて述べた。研究目的が純粋にアカデミック的であれエンジニアリング的であれ、これまでにない新しいイオン伝導体を合成しようとか、あるいは導電性を改善しようとする動きは今後も益々強くなってくると思われる。これに際してどのような構造のものを作ればどのような導電性のものが得られるか明確にしたいものである。このようなことを可能にするために、本稿が少しでも役に立てば幸いと思う。今後の結晶構造あるいは導電機構を含めた基礎研究、応用研究のさらなる発展を大いに期待するものである。ただし本稿に関係するかどうかは別として、エネルギー関連研究を行う場合、最終的に得られるべき1単位のエネルギーを造るのにトータルでは1単位以上、2単位3単位のエネルギーを用いていても、単にバイオとか太陽光、風力などというような名前があると、これだけでサステイナブルとかグリーンであり、総て効率的だとするような判断に基づく研究は避けてほしいものである。

参考文献

- [1] M. Nagai, T. Nishio : Fabrication of $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites by an electrochemical technique, *Solid State Ionics*, Vol. 70-71, pp. 96-100, 1994.
- [2] N. Imanaka, T. Shimizu, G. Adachi : Lithium conducting amorphous solid electrolytes obtained by explosion method, *Solid State Ionics*, Vol. 62, pp. 167-171, 1993.
- [3] T. Esaka, M. Kamata, H. Sawamoto, Y. Ueda : Electrical Conduction in the Ceramic-Molten Salt Composite Materials Including Bi_2O_3 , *Electrochemical Society Proceedings (Proceedings of the International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology -1993)*, Vol. 93-9, pp. 523-528, 1993.
- [4] S. Takai, T. Kobayashi, T. Esaka : Properties of the Bi_2O_3 -based Molten Salt / Ceramic Composite Materials as Oxide Ion Conductors, *Solid State Ionics*, Vol. 113-115, No. 1-4, pp. 653-658, 1998.
- [5] D. Michel, F. Faudot, E. Gaffet, L. Mazerolles : Stabilized Zirconias Prepared by Mechanical Alloying, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, pp. 2884-2888, 1993.
- [6] T. Esaka, S. Takai, N. Nisimura : Preparation of the Bi_2O_3 -based Fluorite-type Solid Solution by Mechanical Alloying, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 64, No. 9, pp. 1012-1016, 1996.
- [7] S. Takai, M. Moriyama, T. Esaka : Mechanical Alloying of the Perovskite-type Structured Powder of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ Showing Lithium Ion Conduction, *Materials Science Forum*, Vol. 269-272, pp. 93-97, 1998.
- [8] S. Takai, N. Shiraishi, T. Atake, T. Esaka : Morphological Observation of the Mechanically Alloyed $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.20}$, *Electrochemistry*, Vol. 67, No. 5, pp. 466-469, 1999.
- [9] S. Takai, Y. Karita, T. Nakanishi, T. Esaka : Defect Properties of Mechanically Alloyed La-Substituted PbWO_4 , *Solid State Ionics*, Vol. 138, No. 1-2, pp. 161-168, 2000.
- [10] E. M. Kelder, O. C. J. Nijs, J. Schoonman : Low-temperature synthesis of thin films of YSZ and BaCeO_3 using electrostatic spray pyrolysis (ESP), *Solid State Ionics*, Vol. 68, pp. 5-7, 1994.
- [11] Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Y. Tsuju, Z. Takehara : Preparation of thin yttria-stabilized zirconia films by vapor-phase electrolytic deposition, *Solid State Ionics*, Vol. 58, pp. 345-350, 1992.

- [12] H. W. Brinkman, G. Z. Cao, J. Meijerink, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf : Modelling and analysis of CVD processes for ceramic membrane preparation, *Solid State Ionics*, Vol. 63, pp. 37-44, 1993.
- [13] E. Kim, J. Lee, S. Lee, S. Yoon : Characterization of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Thin Films by Plasma-Enhanced Metallorganic Chemical Vapor Deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, pp. 2625-2629, 1993.
- [14] H. Naito, H. Arashi, *Solid State Ionics* : Thin films fabrication of ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 by laser CVD and their electrical properties Vol. 67, pp. 197-201, 1994.
- [15] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai : Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, Vol. 52, pp. 165-172, 1992.
- [16] C. C. Chen M. M. Nasrallah, H. U. Anderson : Synthesis and Characterization of $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ Thin Films from Polymeric Precursors, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, pp. 3555-3560, 1993.
- [17] J. Jue, J. Jusko, A. V. Virkar : Electrochemical Vapor Deposition of CeO_2 : Kinetics of Deposition of a Composite, Two-layer Electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 139, pp. 2458-2465, 1992.
- [18] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, T. Yamauchi, K. Ogaki : High Temperature Type Protonic Conductor Based on $SrCeO_3$ and its Application to the Extraction of Hydrogen Gas, *Solid State Ionics*, Vol. 18, pp. 1003-1007, 1986.
- [19] H. Uchida, H. Yoshikawa, T. Esaka, M. Ohtsu, H. Iwahara : Formation of Proton in $SrCeO_3$ -based Proton Conducting Oxides, Part II. Evaluation of Proton Concentration and Mobility in Yb-doped $SrCeO_3$, *Solid State Ionics*, Vol. 36, No. 1, pp. 89-95, 1989.
- [20] K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, N. Yamamoto, M. Widerae, T. Norby : Protonic Conduction in Acceptor-doped LaP_3O_9 , *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 2867-2870, 2005.
- [21] N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, T. Hanada, N. Yamamoto : Electrical Conduction in Sr-doped $(La_{0.99}Ce_{0.01})PO_4$, *Solid State ionics*, Vol. 176, pp. 2875-2879, 2005.
- [22] N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, T. Hanada, N. Yamamoto, T. Omata, S. Otsuka : Electrical Conduction Properties of Sr-Doped $LaPO_4$ and $CePO_4$ under Oxidizing and Reducing Conditions, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, pp. A658-A663, 2005.
- [23] K. Amezawa, J. Yamada, N. Kitamura, Y. Tomii, T. Hanada, N. Yamamoto : High temperature protonic conduction in Sr-doped $La_2Si_2O_7$, *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 341-347, 2005.
- [24] R. Haugsrud, T. Norby, *Solid State Ionics* : High-temperature proton conductivity in acceptor-doped $LaNbO_4$, Vol. 177, pp. 1129-1135, 2006.
- [25] N. Aliouane, A. Hammouche, R. W. Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahimi : Investigation of hydration and protonic conductivity of H-montmorillonite, *Solid State Ionics*, Vol. 148, pp. 103-110, 2002.
- [26] T. Esaka, T. Mangahara, H. Iwahara : Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of the System Bi_2O_3 - MO_2 , $M = Ti, Sn, Zr, Te$, *Solid State Ionics*, Vol. 36, No. 1, pp. 129-132, 1989.
- [27] T. Esaka, A. Aoki, H. Iwahara : High Ionic Conduction in Tetragonal Solid Solution of the System La_2O_3 - MgF_2 , *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 16, No. 2, pp. 259-264, 1986.
- [28] T. Esaka, R. Okuyama, H. Iwahara : Ionic Conduction in Sintered Fluoro-complexes Li_mMF_6 , $M = Al, Ti$, *Solid State Ionics*, Vol. 34, No. 3, pp. 201-205, 1989.
- [29] H. Iwahara, T. Esaka, T. Mangahara : Mixed Conduction and Oxygen Permeation in the Substituted Oxides for $CaTiO_3$, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 18, No. 2, pp. 173-177, 1988.
- [30] 岩原弘育, 江坂享男, 浜島久幸 : 新しいSOFC用空気極材としての $Ca_{1-x}Ce_xMnO_{3\pm\delta}$ 系酸化物, *電気化学 (presently Electrochemistry)*, Vol. 57, No. 6, pp. 591-594, 1989.
- [31] H. Iwahara, T. Esaka, Y. Miyawaki : Oxide Ion Conduction in Highly Electronic Conductivity Conductors based on $SrMnO_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, Vol. 44, No. 3, pp. 257-262, 1991.
- [32] T. Esaka, T. Fujii, K. Suwa, H. Iwahara : Electrical Conduction in $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ under Low Oxygen Pressure and its Application for Hydrogen Production, *Solid State Ionics*, Vol. 40, pp. 544-547, 1990.
- [33] T. Esaka, H. Morimoto : The Use of Oxide Ceramic Cathode in Alkaline Primary Battery, *Progress in Batteries & Solar Cells*, Vol. 12, pp. 1-4, 1993.
- [34] T. Esaka, H. Morimoto, M. Kamata : The Cathodic Properties of Sintered Porous Oxide $Ca_{0.9}La_{0.1}MnO_{3-\delta}$ in Alkaline Solution, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 61, No.

- 8, pp. 1028-1029, 1993.
- [35] M.Kamata, T.Esaka, H.Morimoto : Computer Simulation on the Usage Efficiency of Cathode Material in Alkaline Battery, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 5, pp. 1365-1368, 1995.
- [36] H. Morimoto, M. Kamata, T. Esaka : Nonstoichiometry of Sintered Oxide $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ and its Cathodic Properties in Alkaline Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 2, pp. 567-570, 1996.
- [37] T. Esaka, M. Kamata, M. Ohnishi : Control of Oxygen Deficiency in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ and its Cathodic Properties in Alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 26, No. 4, pp. 439-442, 1996.
- [38] H. Morimoto, T. Esaka, M. Kamata : Preparation of the Perovskite-type Oxide $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ and its Cathodic Property in Alkaline Solution, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 64, No. 10, pp. 1084-1089, 1996.
- [39] H. Morimoto, T. Esaka, S. Takai : Properties of the Perovskite-type Oxide Ceramic $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ as the Cathode Active Materials in Alkaline Batteries, *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, No. 10, pp. 1359-1366, 1997.
- [40] T. Esaka, H. Morimoto, S. Takai : Application of the CaMnO_3 -based High Electronic Conductivity Ceramic to Cathode Active Material in Alkaline Battery, *Advance in Science and Technology*, Vol. 24, pp. 157-164, 1999.
- [41] H. Morimoto, T. Esaka : Cathodic Property of High Conductivity Ceramic $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ in Saline Solutions, *Electrochemistry*, Vol. 69, No. 8, pp. 612-614, 2001.
- [42] T. Esaka, Y. Adachi : Electrode Property of Sintered Ceramic based on CaMnO_3 in LiOH Aqueous Solution, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, Vol. 2, No. 4, pp. 15-21, 2014.
- [43] F. Knok, W. Bogusz, W. Jakubowski, J. R. Dygas, D. Bangobango : Studies on preparation and electrical conductivity of BICOVOX, *Solid State Ionics*, Vol. 70-71, pp. 211-214, 1994.
- [44] J. R. Dygas, F. Krok, W. Bogusz, P. Kurek, K. Reselhuber, M. W. Breiter : Impedance study of BICUVOX ceramics, *Solid State Ionics*, Vol. 70-71, pp. 239-247, 1994.
- [45] O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R. N. Vannier, G. Mairesse : Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11}$ ($\text{M}=\text{Sb}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}$), *Solid State Ionics*, Vol. 73, pp. 309-318, 1994.
- [46] T. Takahashi, H. Iwahara, T. Esaka : High Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 124, pp. 1563-1569, 1977.
- [47] T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara : Conduction in Bi_2O_3 -based Oxide Ion Conductor under Low Oxygen Pressure. II. Determination of the Partial Electronic Conductivity, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 7, pp. 303-308, 1977.
- [48] T. Esaka, T. Mina-ai, H. Kamata : Oxide Ion Conduction in the Solid Solution based on Scheelite-type Oxide PbWO_4 , *Solid State Ionics*, Vol. 57, pp. 319-325, 1992.
- [49] L. Hoffart, U. Heider, L. Jerissen, R. A. Huggins, W. Witschel : Transport properties of materials with the scheelite structure, *Solid State Ionics*, Vol. 72, pp. 195-198, 1994.
- [50] 江坂享男, 皆合哲男, 岩原弘育 : $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ 系焼結体の酸化物イオン導電性, *電気化学 (presently Electrochemistry)*, Vol. 59, No. 4, pp. 343-344, 1991.
- [51] T. Esaka, T. Mina-ai, H. Iwahara : Oxide Ion Conduction in the Solid Solution based on Scheelite-type Oxide PbWO_4 , *Solid State Ionics*, Vol. 57, No. 3-4, pp. 319-325, 1992.
- [52] T. Esaka, R. Tachibana, S. Takai : Oxide Ion Conduction in the Sm-substituted PbWO_4 Phases, *Solid State Ionics*, Vol. 92, No. 1-2, pp. 129-133, 1996.
- [53] S. Takai, K. Sugiura, T. Esaka : Ionic Conduction Properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{WO}_{4+\delta}$, ($\text{Ln} = \text{Pr}$ and Tb), *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, No. 2, pp. 193-203, 1999.
- [54] S. Takai, Y. Karita, T. Nakanishi, T. Esaka : Defect Properties of Mechanically Alloyed La-Substituted PbWO_4 , *Solid State Ionics*, Vol. 138, No. 1-2, pp. 161-168, 2000.
- [55] S. Takai, T. Adachi, T. Esaka : Investigation of the Localized Oxide Ion Interstitials of PbWO_4 -based Oxide Ion Conductors by Means of Impedance Spectroscopy, *Materials Research Bulletin*, Vol. 41, No. 11, pp. 2088-2093, 2006.
- [56] S. Takai, M. Satou, T. Yoshida, N. Chikashige, T. Kita, T. Esaka : Conduction Property of PbWO_4 - and PbMoO_4 -based Oxide Ion Conductors in Lower Oxygen Partial Pressures, *Electrochemistry*, Vol. 79, No. 9, pp. 696-700, 2011.
- [57] T. Esaka, Salmie S.B. Che Abdullah : Oxide Ion

- Conduction in the Perovskite-type LaYO_4 doped with ZrO_2 , *Electrochemistry*, Vol. 78, No. 11, pp. 907-911, 2010.
- [58] T. Esaka, T. Ikebe, M. Kamata : Oxide Ion Conduction in Sintered Spinel-type Oxide $\text{Zn}_{2-x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 61, No. 7, pp. 749-750, 1993.
- [59] T. Esaka, T. Ikebe, M. Kamata : Formation of Oxide Ion Conductive Phase in the Substituted Oxide System Based on Zn_2TiO_4 , *Solid State Ionics*, Vol. 76, No. 3, pp. 237-242, 1995.
- [60] S. Takai, T. Shinohara, A. Hoshikawa, S. Harjo, K. Oikawa, T. Ishigaki, T. Kamiyama, T. Esaka : Neutron Diffraction Study on the Defect Structure of Ta-substituted Zn_2TiO_4 Oxide Ion Conductors, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 115, No. 11, pp. 780-785, 2007.
- [61] S. Takai, H. Okada, K. Ohyama, T. Esaka : Preparation and Defect Structure of Ta- and Al-doped Zn_2TiO_4 showing Oxide ion Conduction via Cation Vacancy, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, No. 4, pp. 525-529, 2008.
- [62] S. Takai, K. Tabuchi, H. Okada, T. Esaka : Defects and Oxide Ion transport Properties in the Substituted Zn_2TiO_4 , *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 118, No. 10, pp. 895-898, 2010.
- [63] J. Kuwano, N. Sato, M. Kato, K. Takano : Ionic conductivity of $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) and related compositions, *Solid State Ionics*, Vol. 70-71, pp. 332-336, 1994.
- [64] Y. Zou, A. Petric : Structure and conductivity of zirconium-doped polycrystalline lithium yttrium oxide, *Materials Research Bulletin*, Vol. 28, pp. 1169-1175, 1993.
- [65] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura : Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic conductivity, *Solid State Ionics*, Vol. 70-71, pp. 196-202, 1994.
- [66] M. Itoh, Y. Inaguma, W. Junk, L. Chen, T. Nakamura : High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds $\text{Ln}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm}$), *Solid State Ionics*, Vol. 70-71, pp. 203-207, 1994.
- [67] T. Hibino, T. Akimoto, H. Iwahara : Protonic conduction of mordenite-type zeolite, *Solid State Ionics*, Vol. 67, pp. 71-76, 1993.
- [68] T. Esaka, M. Kamata, H. Saito : Alkali Ion Conduction in the Substituted Phase Based on Scheelite-type Oxide, *Solid State Ionics*, Vol. 86-88, pp. 73-76, 1996.
- [69] M. Kamata, T. Esaka, K. Takami, S. Takai, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Studies on the Lithium Ion Conduction in $\text{Ca}_{0.95}\text{Li}_{0.10}\text{WO}_4$ using Cold Neutron Radiography, *Solid State Ionics*, Vol. 91, No. 3-4, pp. 303-306, 1996.
- [70] M. Kamata, T. Esaka, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Application of Neutron Radiography to Visualize the Motion of Lithium Ions in Lithium Ion Conducting Materials, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 6, pp. 1866-1870, 1996.
- [71] M. Kamata, T. Esaka, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Application of NR for Research in Electrochemical Systems, *Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A*, Vol. 377, No. 1, pp. 161-165, 1996.
- [72] M. Kamata, T. Esaka, K. Takami, S. Takai, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Application of Cold Neutron Radiography to Study the Lithium Ion Movement in $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 64, No. 9, pp. 984-987, 1996.
- [73] T. Esaka, M. Kamata, K. Takami, S. Takai, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Application of NR to Study the Lithium Ion Transfer in Solid Ionic Conductors, *Key Engineering Materials*, Vol. 132-136, pp. 1393-1396, 1997.
- [74] T. Esaka, S. Takai, M. Kamata : NR Measurements to Study the Reversible Transfer of Lithium Ion in Lithium Titanium Oxide, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 496, pp. 335-340, 1998.
- [75] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka : Diffusion Coefficient Measurement of Lithium Ion in $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by Means of Neutron Radiography, *Solid State Ionics*, Vol. 123, No. 1-4, pp. 165-172, 1999.
- [76] M. Hayashi, H. Sakaguchi, S. Takai, T. Esaka : Lithium Ion Conduction in Scheelite-type Oxides and Analysis of Lithium Ion Motion by Neutron Radiography, *Solid State Ionics*, Vol. 140, No. 1-2, pp. 71-76, 2001.
- [77] M. Kamata, T. Esaka, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Application of Neutron Radiography to Measuring Hydrogen Contents in Hydrogen Containing Solid Solution I. Solid Solubility of CaH_2 into CaF_2 , *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 61, No. 10, pp. 1214-1218, 1993

- [78] H. Sakaguchi, K. Kouzai, K. Hatakeyama, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka : Visualization of Hydrogen in Hydrogen Storage Alloys Using Neutron Radiography, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 25, No. 12, pp. 1205-1208, 2000.
- [79] T. Esaka, M. Kamata : Application of Neutron Radiography to Measurement of Hydrogen Contents in Hydrogen-containing Ceramics, *Advance in Science and Technology*, Vol. 38, pp. 383-389, 2002.
- [80] H. Sakaguchi, Y. Satake, K. Hatakeyama, S. Fujine, K. Yoneda, M. Matsubayasi, T. Esaka : Analysis of Hydrogen Distribution in Hydrogen Storage Alloy Using Neutron Radiography, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 354, No. 1-2, pp. 208-215, 2003.
- [81] T. Esaka : Analysis of Lithium and Hydrogen Movement in Functional Solid Materials by Neutron Radiography, *Ionics*, Vol. 10, No. 5-6, pp. 356-365, 2004.
- [82] M. Kamata, T. Esaka, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Application of Neutron Radiography to Visualize the Distribution of Lithium in Lithium Battery, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 63, No. 11, pp. 1063-1065, 1995.
- [83] M. Kamata, T. Esaka, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda : Lithium Batteries: Application of Neutron Radiography to the Study of Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 68, No. 2, pp. 459-462, 1997.

(受理 平成26年10月14日)