

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02066

研究課題名（和文）ヒドリド伝導性水素膜とそれに基づくメンブレンリアクターの基盤技術創成

研究課題名（英文）Development of hydrogen membranes based on hydride ion conductors

研究代表者

青木 芳尚（Aoki, Yoshitaka）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50360475

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：高周波反応性スパッタリングによって作成したZr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- 膜におけるヒドリド欠陥生成とその伝導を実証した。このZr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- 膜は、窒素空孔ドナーの存在により、n型半導体の挙動を示した。またZr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- は300 °CのH<sub>2</sub>ガスにさらされると容易に水素化され、またその水素不純物原子への電子供与によってヒドリド欠陥を形成することが確認された。従って、水素化したZr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- 膜は、H<sub>2</sub>雰囲気中でH-イオン/電子混合導体の挙動を示した。さらに、H- / e-混合導電性MoNナノ結晶膜を、水素分離膜およびヒドリドイオン含有触媒担体として活用した膜リアクターを構築し、アンモニア合成を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な低炭素社会を築くには、再生可能エネルギー由来の電力を活用し、CO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>等を有用な物質へと転換する資源循環技術が必須である。ヒドリドイオン(H-)は、質量が小さく分極率が大きいため、固体イオン伝導に適しており、また、NHEに対して-2.3Vの高いH<sub>2</sub> / H-標準酸化還元電位をもつ。これらの特性により、H-イオン伝導体は、CO<sub>2</sub>還元再資源化やアンモニア電解合成に有効な電極材料や水素膜リアクター材料として有効である。本研究では還元雰囲気中で非常に安定な金属窒化物をベースとしたH-イオン伝導性電極の新規作成法と、それを活用したアンモニア合成膜リアクターの実証を行った。

研究成果の概要（英文）：The incorporation of mobile hydridic defects was demonstrated for low-crystalline Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- films deposited by radio frequency reactive sputtering under a flow of nitrogen-rich reactive gases. Extended X-ray adsorption fine structure analysis confirmed that the local coordination environment around the Zr atoms was very close to that of the orthorhombic Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase. Pristine Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- films exhibited n-type semiconductor behavior owing to the presence of nitrogen vacancy donors. Electrochemical analysis and spectroscopy confirmed that Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- was readily hydrogenated upon exposure to H<sub>2</sub> gas at 300 degreeC to form hydridic defects via electron donation to hydrogen adatoms. Hence, the hydrogenated film exhibited H- ion/electron mixed conductor behavior in an H<sub>2</sub> atmosphere. In addition, ammonia synthesis was demonstrated with membrane reactors comprising of H-/e- mixed conducting MoN nanocrystalline membranes for hydrogen separation and hydride ion-containing catalysts support.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：ヒドリドイオン伝導体 金属窒化物 アンモニア合成

## 1. 研究開始当初の背景

ヒドライドイオン(H<sup>-</sup>)は、質量が小さく分極率が大きいため、固体イオン伝導に適しており、また、NHE に対して-2.3V の高い H<sub>2</sub> / H 標準酸化還元電位をもつ。これらの特性により、H-イオン伝導体は、CO<sub>2</sub> 還元再資源化やアンモニア電解合成に有効なプロトン固体電解セルや、高電圧および高エネルギー密度を備えた次世代電気化学エネルギー貯蔵システムに有用といえる。Ba<sub>2</sub>NH の先駆的な研究以来、固体水素化物とオキシ水素化物の間でさまざまな H-イオン伝導体が報告されている。最近、小林らは K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> タイプの層状ペロブスカイト La<sub>2-x-y</sub>Sr<sub>x+y</sub>LiH<sub>1-x+y</sub>O<sub>3-y</sub> (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 2) が純粋な H-イオン伝導性酸水素化物であることを報告した。また福井らは、フルオライト型構造の LnH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> は、300°C 付近で 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> の H-イオン導電率を示すことを明らかにした。これらの酸水素化物は、H-イオン伝導性固体電解質の有望な候補であるが、比較的低い熱力学的安定性と非常に強い腐食性のため、緻密電解質膜または電極 - 電解質集合体の創成において問題となる。

一方で n 型遷移金属窒化物半導体においてヒドライド欠陥が生成することが理論的に予測されてきた。Van de Wall によると、フェルミエネルギーレベルが ε(+/-) エネルギー閾値 (-4.4 eV vs 真空準位 (V.L.)) に対して十分に高い場合、水素不純物は金属窒化物半導体の浅いアクセプター (H<sup>-</sup>) として機能する傾向があると報告した。この場合、水素ガスと窒化物半導体との気固平衡によって水素不純物が導入されると、金属 (M) カチオンと水素不純物の会合によって M-H ヒドライド欠陥が生成することを示唆している。クレーガー-ピンク表記では、上記の反応は次のように記述されます。



最近我々は、窒化チタン (TiN<sub>x</sub>; x = 0.7, 0.9, および 1.0) が水素雰囲気中で H-イオンと電子の混合伝導を示すことを報告した。ナノ結晶性 TiN<sub>x</sub> マトリックスは、水素雰囲気下で容易に水素化され、その微粒子表面に Ti-H 末端基を形成する。したがって、この個々の結晶表面上の Ti-H 末端基間の結合交換を介して H-イオンが粒界拡散に沿って起こります。TiN は金属伝導性物質だが、そのフェルミエネルギーレベルは比較的高く (-4.1 eV vs VL)、従って ε(+/-) エネルギー閾値以上であるため、上述の予想と一致する。これらの知見は、熱力学的に安定な金属窒化物をベースとした水素化物イオン伝導体の設計のガイドラインになると考えられ、即ち比較的高いフェルミエネルギーを有する遷移金属窒化物は、水素化により H-イオン伝導性電極または電解質材料の有望な候補になると示唆している (式 (1))。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は次の2点である。

## (1) n 型窒化物半導体薄膜における H-イオン欠陥生成の確認

1 で述べた窒化物 H-イオン伝導体概念の妥当性を確認するために、H<sub>2</sub> 雰囲気下で n 型半導体金属窒化物に H-欠陥が形成されることを実証する。具体的には、ナローギャップ半導体である斜方晶系 Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 型構造の Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (バンドギャップ ~ 1.0 eV) の窒素欠損相 Zr<sub>3</sub>N<sub>4-δ</sub> は、典型的な n 型半導体になると推測される。この Zr<sub>3</sub>N<sub>4-δ</sub> 半導体膜を作製し、水素不純物と電子キャリアのカップリングによる H-イオン欠陥生成を確認した。

(2) H<sup>-</sup>/e<sup>-</sup> 混合伝導性金属窒化物による水素透過膜デバイスの作製と N<sub>2</sub> 還元メンブレンリアクターへの応用

金属伝導性 MN<sub>x</sub> (M=Ti, Mo, Hf 等) を含めたこれら金属窒化物 H-イオン伝導体に基づく水素透過膜デバイスを作製し、メンブレンリアクターへの応用を模索する。具体的にはナノ結晶性 MoN<sub>x</sub> 水素透過膜デバイスを作製し、メンブレンリアクターによる N<sub>2</sub> 還元・アンモニア合成を検討した。

## 3. 研究の方法

(1) n 型半導体 Zr<sub>3</sub>N<sub>4-δ</sub> 薄膜における H-イオン欠陥生成の確認

斜方晶窒化ジルコニウム (o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4-δ</sub>) 膜は、Zr 金属ディスク (純度 99.99%, Kojundo Chemical Co.) をターゲットとして、超高真空チャンパーシステム (ULVAC ACS-3000) で高周波 (RF) 反応性スパッタリングによって作製した。反応ガスの Ar/N<sub>2</sub> 混合比、および基板温度を制御し、作製条件を最適化した。作製した膜の純度および組成は、X 線回折 (XRD) および波長分散 X 線分光分析 (WDX) により評価した。Zr の酸化状態および局所配位構造を Zr-K 端広域 X 線吸収微細構造スペクトル (EXAFS) により調べた。EXAFS 測定は spring-8 BL01 ラインにて行った。電子キャリア濃度・易動度・電子伝導率は van der paw4 端子法に依るホール係数測定などにより決定した。薄膜の面内伝導率は、制御された温度と雰囲気の下で、Keithley2450 ソースメジャーユニットを使用した van der Paw4 プローブ法によって測定した。垂直導電率は、電気化学ステーション (AMETEK VersaSTAT 3) を使用した 2 プローブ AC インピーダンス分光法によって行った。この測定のために、Pt / ZrN<sub>x</sub> / Pt サンドイッチデバイスを次のようにして作製した。Pt コーティングされた Si ウェーハ上に ZrN<sub>x</sub> 膜をスパッタ堆積し、続いて Pt ボタン電極 (5 mm) を蒸着した。

(2) H<sup>-</sup>/e<sup>-</sup> 混合伝導性 MoN 水素透過膜デバイスの作製と N<sub>2</sub> 還元メンブレンリアクターへの応用

メソポーラス -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面層 (~500 nm) で修飾した -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔質焼結体、以降 (多孔質アルミナ基

板と呼ぶ)の上の、MoN ナノ結晶薄膜(~500 nm)を反応性スパッタ蒸着法により形成した。さらに MoN 表面に MoN/RuN 複合薄膜を反応性スパッタ蒸着し、真空加熱により RuN を熱還元することにより、Ru/MoN サーメット薄膜(~300 nm)を形成した。この多孔質アルミナ基板側に水素を、またサーメット側に窒素を供給し、MoN の水素化によって生じる H-イオンを使った N<sub>2</sub> 還元・アンモニア合成を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) n 型半導体 Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜における H-イオン欠陥生成の確認

反応性スパッタ法によって作成した窒化ジルコニウム薄膜は、表 1 に示したスパッタ条件で斜方晶系 Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 型単一相とし得られた。WDX より得られた薄膜の組成は、ZrN<sub>3.6</sub>O<sub>0.3</sub> となり、少量の酸素不純物と窒素欠損を有し、また Zr 形式電荷は+3.4 であるとわかった。以降この薄膜を *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> と表記する。

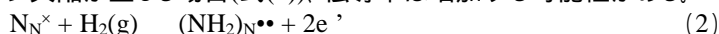
表1 *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜のスパッタ条件

T / °C	総ガス流量 / sccm	N <sub>2</sub> /Ar 混合比 (sccm/sccm)	チャンパー圧 / Pa	ベース圧 / Pa	スパッタ出力 / W
70	20	16/4	0.8	< 1 × 10 <sup>-4</sup>	190

*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜(1 μm)について、Zr-K EXAFS 測定により Zr 酸化状態と局所配位構造を調べた。X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)より、*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> の吸収端(18.007 keV)は、岩塩型 ZrN(18.003 keV)と Y<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> 参照物質(18.010 keV)の間にあり、よって *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> の Zr 酸化数は+3 から+4 の間となり、これは前述の化学組成から計算された値と一致した。従って *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> は窒素空孔由来のドナー状態を有す n 型半導体である可能性が示唆された。Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 型構造 Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の単位格子結晶パラメーターに基づき、*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜の Zr-K EXAFS スペクトルのフィッティングを行った。その結果測定スペクトルは非常によくフィッティングすることができ、このことから *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜は、Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 型構造によく似た Zr-N 配位構造を持つことが示された。

*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜(0.5 μm)は、負のホール係数を示し、n 型半導体の挙動を示した。室温での面内導電率σ<sub>||</sub>は 4.9 × 10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup> と比較的小さく、また電子キャリア濃度および易動度はそれぞれ、1.4 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> および 2.2 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> となった。式(1)による H-イオン欠陥生成は、n 型 *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> の電子キャリアの一部が水素原子に捕捉されて H-欠陥を形成するため、電気伝導率が低下を招くと予想される。この点を確認するために、Pt-TE/*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub>/Pt-BE - サンドイッチデバイスを作製し、垂直伝導率(σ<sub>⊥</sub>)の水素分圧依存性を調べた。ここで Pt 下部電極(Pt-BE)は、Si 基板上に Pt 薄膜(50 nm)をスパッタ蒸着して形成し、Pt 上部電極(Pt-TE)は、*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜蒸着後、その上に Pt 多孔質層(50 nm)をスパッタ蒸着し形成した。

Fig.1 は、Ar 中および H<sub>2</sub> 中で測定したσ<sub>⊥</sub>(それぞれσ<sub>⊥</sub><sup>Ar</sup>とσ<sub>⊥</sub><sup>H</sup>)のアレニウスプロットを示している。σ<sub>⊥</sub><sup>H</sup> は 300°C で 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup> オーダーであり、σ<sub>⊥</sub><sup>Ar</sup> より少なくとも 2 桁小さい。さらに、電気伝導率の活性化エネルギー(E<sub>a</sub>)は、Ar から H<sub>2</sub> 雰囲気への切り替え後、14 から 65 kJ mol<sup>-1</sup> に大幅に増加し、伝導変化メカニズムを示している。前述の通り、式(1)に従い n 型半導体金属窒化物に水素不純物が導入されると電子伝導率は低下する。一方水素不純物が、N アニオンとの結合を介してアミド基を形成することによってプロトン欠陥が生じる場合(式(2))、伝導率は増加する可能性がある。



式(2)は、*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜の伝導挙動とは明らかに逸脱する。したがって、これらの結果から、*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 薄膜は水素化により H-イオン欠陥を生成することが示された。

Fig. 2a-d は、Pt-TE/*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub>/Pt-BE - サンドイッチに対し、300°C で ±0.2V の一定の DC バイアスを Pt-BE(つまり作用電極)に印加したときの過渡電流を示している。Ar 中では、Pt-BE にそれぞれ+0.2 および-0.2V を印加することにより、一定の正および負の電流流れ、抵抗変化は観測されなかった。一方水素雰囲気では、明らかな電流緩和が生じ、Pt-BE に-0.2V を印加すると、電流は指数関数的に数十%以上減少し、+0.2V を印加すると、電流が数十%増加しました。この挙動は、水素化された *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> は H-イオンの再分布による電子キャリアプロファイルの変化を生じ、それによって抵抗変化を引き起こすことを示している。

2 つのイオンブロッキング電極で挟まれた混合イオン電子伝導性半導体薄膜では、分極によるイオン移動により、導体全体の電子キャリア分布が変更され、抵抗変化が生じることが知られている。Pt-TE /*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub>/ Pt-BE デバイスの場合、Pt-TE 層は多孔質であるため、Pt - *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub>-H<sub>2</sub> ガスの三相境界で発生します水素の可逆的な取り込み/放出が進行できる。したがって、Pt-TE の下層の水素不純物、即ち H-イオン欠陥の濃度は、反応(1)の平衡によって一定に保たれる(Fig. 2e)。一方 Pt-BE は *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 膜の H<sub>2</sub> ガスへの接触を完全に防ぐため、Pt-BE 付近の H-欠陥濃度は平衡によって一定には保たれない。従って Pt-BE は、*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 膜の H-イオンの移動を完全にブロックするため、印加された DC バイアスの方向に応じて Pt-BE 近傍に H-イオンが蓄積または枯渇することになる。

これに基づくと、Pt-BE 電極に正電位を印可した場合、Pt-BE の近くに H-アニオン欠陥が蓄積するが、反対に電荷平衡化のために電子キャリアが枯渇し、よって *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 膜の抵抗は増加すると予想される(Fig. 2c)。反対に、Pt-BE に負電位を印可すると、Pt-BE 付近の H-アニオン欠陥が減退し、代わりに電子キャリア濃度が増加し、抵抗が減少する。これらの理論的挙動は、*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 膜の分極挙動と一致している。以上の分光学的および電気化学的結果から、水素化物イオン欠陥が水素と電子キャリアの結合を介して *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.6</sub> 膜は水素化によって H-アニオン欠陥を生じ、さらにそれが伝導することが示された。

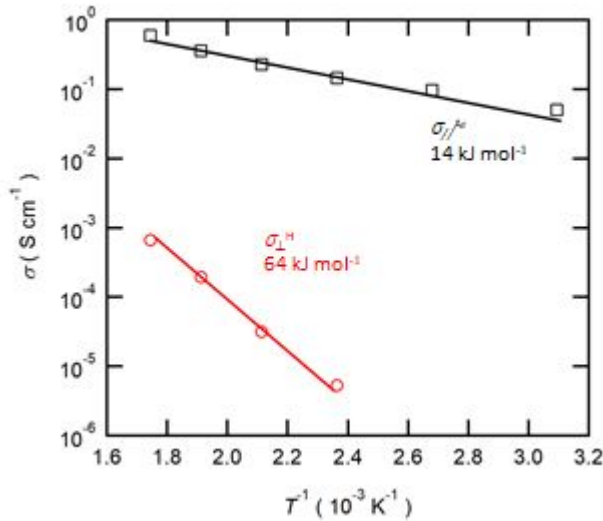


Fig. 1 Ar および H<sub>2</sub> 雰囲気における *o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.8</sub> 薄膜の垂直導電率(σ<sub>⊥</sub>)のアレニウスプロット。

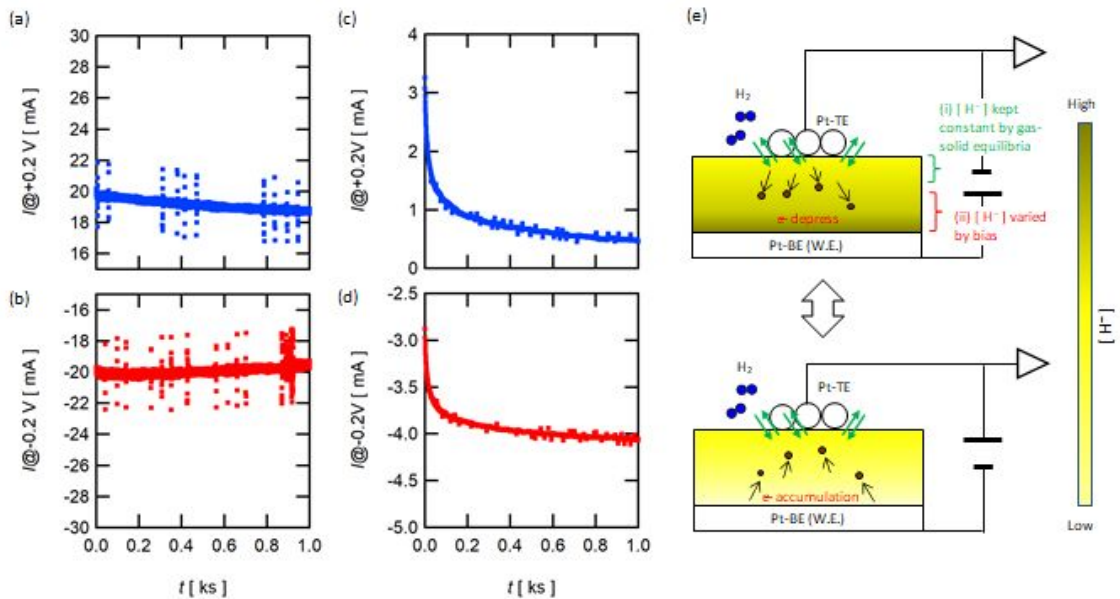


Fig. 2 300 K にて Ar ((a) および (b)) および 20% H<sub>2</sub>/Ar 雰囲気 ((c) および (d)) 中で Pt-BE に ±0.2 V を印加した場合の Pt-TE/*o*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4.8</sub>/Pt-BE サンドイッチの DC 過渡電流 ((c) および (d)) 300 K の雰囲気。(e) 印加された電場に応答した H-イオン欠陥の再分布。(i) 多孔質 Pt-TE の下層の H-イオン欠陥の濃度は、気固平衡のため、印加電場に依存せず変化しない。(ii) Pt-BE による H-イオン欠陥の伝導ブロッキングにより、Pt-BE の正/負のバイアスによって、Pt-BE の近くの濃度がそれぞれ増加/減少する。反対に電子は、Pt-BE の正/負のバイアスによってそれぞれ枯渇/濃縮される。

## (2) H<sup>-</sup>/e<sup>-</sup> 混合伝導性金属窒化物による水素透過膜デバイスの作製と N<sub>2</sub> 還元メンブレンリアクターへの応用

ヒドリド伝導性の岩塩型 MoN 金属窒化物水素透過膜と Ru 触媒からなる、メンブレンリアクターを作製した。メソポーラス アルミナ層で表面修飾した多孔質アルミナ焼結体を基板とし、反応性スパッタ法により MoN 金属窒化物緻密膜をメソポーラス アルミナ層上に均一に形成した。それをを用いた水素透過試験から、顕著な選択的水素透過が観察され、MoN も、TiN や HfN と同様に水素透過性を持つことが確認された。この MoN 膜上に、更に MoN と RuN の複合膜をスパッタ蒸着し、400 K で真空加熱することで RuN の還元を行い、Ru 担持 MoN ポーラス層を形成した。この様にして作成した Ru-MoN(200nm)|MoN(1000nm)|多孔質アルミナ基板 - 構造のメンブレンデバイスを用い、Ru-MoN 層側に N<sub>2</sub>、多孔質アルミナ基板側に水素を導入し、MoN 膜を透過する際に生じるヒドリドイオンと N<sub>2</sub> の反応によるアンモニア生成を検討した。その結果、150 K まではアンモニア生成は確認されなかったが、200 K まで温度上昇すると 15 nm min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> 程度のアンモニア生成が確認された。一方 250 K 以上に温度を上昇させても、生成速度の向上は見られなかった。次に MoN 水素透過膜と多孔質 Ru-MoN 触媒層の厚さを変化させ、アンモニア生成速度の向上を図った。その結果触媒層厚みを 1 μm まで増加させると、アン

モニア生成速度は3倍に増加した。従って触媒層におけるRu/MoN/気相 - 三相界面の面積増大により、更なる反応効率化が可能といえる。以上から、MoN内に生成するヒドリドイオン欠陥による窒素還元反応が進行することが示された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hajime Toriumi, Taisei Kobayashi, Satoshi Hinokuma, Toshiaki Ina, Takashi Nakamura, Koji Amezawa, Chunyu Zhu, Hiroki Habazaki and Yoshitaka Aoki	4. 巻 6
2. 論文標題 High-valence-state manganate(V) Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> as an efficient anode of a proton-conducting solid oxide steam electrolyzer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontier	6. 最初と最後の頁 1587, 1597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9qi00253g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 SeongWoo Jeong, Tomoyuki Yamaguchi, Mamoru Okamoto, Chunyu Zhu, Hiroki Habazaki, Masaharu Nagayama, and Yoshitaka Aoki	4. 巻 3
2. 論文標題 Proton Pumping Boosts Energy Conversion in Hydrogen-Permeable Metal-Supported Protonic Fuel Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1222, 1234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b02287	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jeong Seongwoo, Kobayashi Taisei, Kuroda Kosuke, Kwon Hyuna, Zhu Chunyu, Habazaki Hiroki, Aoki Yoshitaka	4. 巻 8
2. 論文標題 Evaluation of thin film fuel cells with Zr-rich BaZr <sub>x</sub> Ce <sub>0.8-x</sub> Y <sub>0.203-x</sub> electrolytes (x > 0.4) fabricated by a single-step reactive sintering method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 26309 ~ 26317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ra04724c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kura Chiharu, Fujimoto Sho, Kunisada Yuji, Kowalski Damian, Tsuji Etsushi, Zhu Chunyu, Habazaki Hiroki, Aoki Yoshitaka	4. 巻 6
2. 論文標題 Enhanced hydrogen permeability of hafnium nitride nanocrystalline membranes by interfacial hydride conduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2730 ~ 2741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7TA10253D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Taisei, Kuroda Kosuke, Jeong SeongWoo, Kwon Hyuna, Zhu Chunyu, Habazaki Hiroki, Aoki Yoshitaka	4. 巻 165
2. 論文標題 Analysis of the Anode Reaction of Solid Oxide Electrolyzer Cells with BaZr0.4Ce0.4Y0.2O3- Electrolytes and Sm0.5Sr0.5CoO3- Anodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 F342 ~ F349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0891805jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 青木芳尚, 倉千晴, 國貞雄治, 朱春宇, 幅崎浩樹	4. 巻 132
2. 論文標題 窒化チタン微結晶膜におけるヒドリドイオン伝導の発現とそれによる常温水素膜分離	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 真空技術協会誌	6. 最初と最後の頁 32 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aoki Yoshitaka, Yamaguchi Tomoyuki, Kobayashi Shohei, Kowalski Damian, Zhu Chunyu, Habazaki Hiroki	4. 巻 2
2. 論文標題 High-Efficiency Direct Ammonia Fuel Cells Based on BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3- /Pd Oxide-Metal Junctions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Global Challenges	6. 最初と最後の頁 1700088 ~ 1700088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/gch2.201700088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuji Etsushi, Motohashi Teruki, Noda Hiroyuki, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki	4. 巻 122
2. 論文標題 Strong Lanthanoid Substitution Effect on Electrocatalytic Activity of Double-Perovskite-Type BaLnMn2O5 (Ln = Y, Gd, Nd, and La) for Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7081 ~ 7087
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b12678	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhu Chunyu, Takata Manami, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki	4. 巻 350
2. 論文標題 Nitrogen-doped porous carbon as-mediated by a facile solution combustion synthesis for supercapacitor and oxygen reduction electrocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 278 ~ 289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2018.06.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 TSUJI Etsushi, MATSUURA Shiki, AOKI Yoshitaka, HABAZAKI Hiroki	4. 巻 86
2. 論文標題 Diffusion-controlled Growth of TiO <sub>2</sub> Mesoporous Anodic Films in Hot Phosphate/glycerol Electrolytes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 184 ~ 189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.18-00005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shahzad Khurram, Kowalski Damian, Zhu Chunyu, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki	4. 巻 5
2. 論文標題 Ex Situ Evidence for the Role of a Fluoride-Rich Layer Switching the Growth of Nanopores to Nanotubes: A Missing Piece of the Anodizing Puzzle	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 570 ~ 570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.201800105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Cao Jin-Hui, Sato Yuki, Kowalski Damian, Zhu Chunyu, Aoki Yoshitaka, Cheng Yingliang, Habazaki Hiroki	4. 巻 22
2. 論文標題 Highly increased breakdown potential of anodic films on aluminum using a sealed porous layer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 2073 ~ 2081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-018-3913-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する



1. 著者名 Zaffora Andrea, Di Quarto Francesco, Kura Chiharu, Sato Yuki, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki, Santamaria Monica	4. 巻 4
2. 論文標題 Electrochemical Oxidation of Hf-Nb Alloys as a Valuable Route to Prepare Mixed Oxides of Tailored Dielectric Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1800006 ~ 1800006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aelm.201800006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Cao Jinhui, Zhu Chunyu, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki	4. 巻 6
2. 論文標題 Starch-Derived Hierarchical Porous Carbon with Controlled Porosity for High Performance Supercapacitors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 7292 ~ 7303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.7b04459	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakayama Katsutoshi, Koyama Akira, Zhu Chunyu, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki	4. 巻 5
2. 論文標題 Rapid and Repeatable Self-Healing Superoleophobic Porous Aluminum Surface Using Infiltrated Liquid Healing Agent	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1800566 ~ 1800566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.201800566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 青木芳尚, 倉千晴, 國貞雄治, 朱春宇, 幅崎浩樹	4. 巻 27
2. 論文標題 常温でも働く水素分離膜の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 44 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 青木芳尚
2. 発表標題 プロトン酸化物薄膜燃料電池 の発電特性
3. 学会等名 電気化学会第87回大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鄭 成佑, 朱 春宇, 幅崎 浩樹, 青木 芳尚
2. 発表標題 水素膜型燃料電池におけるマイナキャリアブロッキング効果の数値シミュレーション
3. 学会等名 第15回固体イオニクスセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村 真一, 青木 芳尚, 朱春宇, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 水素膜型セルによる中温水蒸気電解
3. 学会等名 電気化学会2019秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Aoki, S. Jeong, C. Zhu, H. Habazaki
2. 発表標題 Origins of High Power Outputs in Hydrogen Permeable Metal-Support Fuel Cells
3. 学会等名 The 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鳥海 創, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 BaZr <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> - を用いたプロトニック水蒸気電解セルの作製と評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤 美玖, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 反応性スパッタ法により作製した窒化物半導体ZrNXにおける水素欠陥生成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村 真一, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 RFスパッタ法による水素膜型プロトニック水蒸気電解セルの作製と評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Aoki, C. Kura, H. Habazaki and R. A. de Souza
2. 発表標題 Enhanced grain boundary diffusion of hydrogen defects in metal nitrides
3. 学会等名 MS&T-18 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Aoki, C. Kura, H. Habazaki and Y. Kunisada,
2. 発表標題 Demonstration of fast hydride ion transport in nanocrystalline TiNx ”
3. 学会等名 19th International Conferences of Solid State Proton Conductors (SSPC-19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Aoki, H. Toriumi and H. Habazaki
2. 発表標題 Intermediate temperature PCEC based on Zr-rich side BaZr0.6Ce0.2Y0.2O3-d
3. 学会等名 MCARE2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木芳尚
2. 発表標題 水素膜/プロトン伝導体-接合からなる中温作動型燃料電池の開発
3. 学会等名 燃料電池・FCH部会 第250回定例研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木芳尚
2. 発表標題 直接アンモニア形水素透過膜型燃料電池の創製
3. 学会等名 水素エネルギー協会第158回定例研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木 芳尚, 倉 千晴, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 金属窒化物による常温水素膜の開発
3. 学会等名 表面技術協会第138回講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口 智之, 青木 芳尚, 小山 輝, Damian Kowalski, 朱 春宇, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 RF-スパッタ法によるBaZr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.7</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> - 薄膜電解質を用いた中温作動型高出力燃料電池の作製
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鳥海 創, 鄭 成佑, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 プロトン伝導性BaZrxCe <sub>1-x-y</sub> YyO <sub>3</sub> を用いたSOECの電気化学的評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高世 健太郎, 青木 芳尚, D. Kowalski, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の作製と酸素還元活性の評価
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 Y. Aoki, D. Kowalski, H. Habazaki
2 . 発表標題 Structure and Valency of Ca <sub>2</sub> FeCoO <sub>5</sub> oxygen evolution electrocatalysts
3 . 学会等名 2nd international zinc-air battery workshop ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Y. Aoki, H. Habazaki, D. Kowalski
2 . 発表標題 ORR activity of epitaxial and polycrystalline La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>3</sub> thin films fabricated by pulsed laser deposition
3 . 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 N. Yamada, Y. Sato, D. Kowalski, C. Zhu, Y. Aoki, H. Habazaki
2 . 発表標題 Improved dispersion of Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles on platelet carbon nanofibers for oxygen reduction reaction
3 . 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Y. Aoki, C. Kura, C. Zhu and R. A. de Souza
2 . 発表標題 Enhanced hydrogen permeability of titanium nitrides nanocrystalline membranes by interfacial hydride ion conduction
3 . 学会等名 E-MRS 2018 Spring meeting ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 鳥海 創, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 BaZr <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> 電解質を用いたSOECセルの作製と評価
3. 学会等名 2018電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤 美玖, 青木 芳尚, 朱 春宇, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 反応性スパッタリング法により作製したAlN薄膜の水素透過性の評価
3. 学会等名 2018電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高世 健太郎, 青木 芳尚, D. Kowalski, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の作製と酸素還元活性の評価
3. 学会等名 2018電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Wang, Y. Aoki, C. Zhu, H. Habazaki
2. 発表標題 Reversible water uptake/intake of La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>3</sub> at intermediate temperature
3. 学会等名 2018電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木 芳尚, Damian Kowalski, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 ペロブスカイト型 La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の酸素還元触媒活性に対する結晶面の影響
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木 芳尚, Wang Ning, Chunyu Zhu, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 ペロブスカイト型La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Mn <sub>1-y</sub> Ni <sub>y</sub> O <sub>3</sub> - の中温水和特性
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 水素分離用膜	発明者 青木芳尚、倉千晴、 幅崎浩樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/047935	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 プロトンセラミックス燃料電池及びその製造方法	発明者 青木芳尚、山口智 之、幅崎浩樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/006671	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

2021年度日本電気化学会学術賞授与
--------------------



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小林 玄器  (genki kobayashi)  (30609847)	分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授     (63903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関