

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02029

研究課題名（和文）混合導電性酸化物の酸素透過動力学全容解明に基づく選択的酸素高透過性材料の構造設計

研究課題名（英文）Structural Design of Selective Oxygen Highly Permeable Materials Based on a Complete Understanding of Oxygen Permeation Kinetics in Mixed Conducting Oxides

研究代表者

松田 元秀 (Matsuda, Motohide)

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：80222305

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、混合導電性酸化物として知られるNi系層状ペロブスカイト化合物の配向バルク体を磁場配向プロセスによって作製し、酸素同位体交換処理を施した後、二次イオン質量分析によって酸素同位体拡散プロファイルの測定を行い、得られた結果から酸化物イオンの拡散性および表面交換性を検討した。その結果、Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>ではLa<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>で見られない変化が酸化物イオンの拡散係数の温度依存性で観測されたことから、酸素透過性材料の開発の点では組成の選択が重要であることが明らかになった。また、酸化物イオンの拡散係数では大きな結晶方位依存性が観測されたが、表面交換性には大きな異方性はないことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

混合導電性酸化物が示す酸化物イオン・電子混合導電性は、空気中から高純度酸素を取り出すための技術や、天然ガスからガソリンや灯油といった液体燃料を合成するための技術など様々な分野への展開が可能な性質である。現在Ni系層状ペロブスカイト化合物が選択的酸素高透過性材料として一つの有望な物質として注目されているが、その性質の理解は十分に進んでいるとは言い難い状況である。本研究では、酸素透過性を支配する酸化物イオンの拡散性と表面交換性を組成や組織の観点から検討しており、その成果は選択的酸素高透過性材料の構造設計上有意義な知見を含むものと考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, oriented bulks of Ni-based layered perovskite compounds, known as mixed conducting oxides, were prepared by a magnetic field assisted orientation process, and analyzed for oxygen isotope diffusion profiles by secondary ion mass spectrometry after oxygen isotope exchange treatments. From the results obtained, the diffusivity of oxide ions and surface exchange properties were estimated. As a result, a change in the temperature dependence of the diffusion coefficient of oxide ions was observed for Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, which was not for La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, indicating the importance of composition selection for the development of oxygen permeable materials. In addition, a large crystallographic orientation dependence was observed in the diffusion coefficient of oxide ions, but no significant anisotropy was found in the surface exchange property.

研究分野：機能性セラミックス材料工学

キーワード：混合導電性酸化物 酸素透過性 配向体作製 磁場配向

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

混合導電性酸化物が示す酸素透過は金属などでは観測されないユニークな特性で、酸素の透過分離や燃料電池の正極などへの応用から大変注目されている。しかしその動力学は未解明な点が多く、選択的酸素高透過性材料創製の観点から、その解明が望まれている。

Ni を基とした Ruddlesden-Popper 型酸化物である  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd, LNO}$ ) は優れた電子/酸化物イオン混合導電性を示すことで知られ、有望な選択的酸素高透過性材料として関心を集めている。構造はペロブスカイト層と岩塩層が  $c$  軸方向に沿って積層した層状性を有し、単結晶を用いた検討においてこれまでに発現物性で異方性が観測されている。また、Ln の選択元素種によって、構造の相転移温度や燃料電池の正極特性など種々の特性が異なることが報告されている。そのため、異なる組成からなる単結晶を用いて物性評価を行うことにより、材料組成による影響を明らかにすることができ、得られる知見は高い選択的酸素高透過性を示す材料の創製に繋がると考えられる。しかし、多様な組成からなる単結晶の合成は容易とは言えず、上記解明に向けた検討の着手には多くの時間を要する。

本研究では、本研究立案者が現在取り組んでいる結晶磁気異方性に基づく磁場配向プロセスで、異なる組成の LNO の擬単結晶的な配向組織形成混合導電性酸化物多結晶体を作製し、得られる試料を用いて酸素透過を支配する酸化物イオンの拡散性と表面交換性の検討を行うことで、選択的酸素高透過性材料の創製に資する知見が得られると考え、研究の立案に至っている。

また本研究で注目する Ni を基とした Ruddlesden-Popper 型酸化物には、LNO とは別に、 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (2-LNO) および  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (3-LNO) が知られている。それら 2 種も、LNO と同様に、ペロブスカイト層と岩塩層が  $c$  軸方向に沿って積層した層状構造からなり、構造的な違いは岩塩層で挟まれたペロブスカイト層の数である。すなわち、岩塩層間のペロブスカイト層の数は、LNO では 1、2-LNO は 2、3-LNO は 3 である。これまでの研究報告例を調べると、同様の構造を持つにもかかわらず、2-LNO および 3-LNO に関する検討例は試料作製の困難性から LNO に比べきわめて少なく、物性などの評価が十分に進んでいるとは言い難い状況である。

### 2. 研究の目的

本研究では、本研究立案者が明らかにしている LNO の結晶磁気異方性に基づき<sup>1),2)</sup>、LNO の配向組織形成多結晶体を磁場配向プロセスにより作製し、酸化物イオンの拡散性と酸素交換反応性を評価しながら、組成および組織の違いによる影響を明らかにする。また、2-LNO および 3-LNO に関しては、その作製プロセスの確立、LNO 同様配向組織形成多結晶体の作製と特性評価に取り組み、LNO との比較検討から選択的酸素高透過性材料への応用能を明らかにする。

### 3. 研究の方法

以下に研究方法を簡潔に示す。

#### (1) 磁場配向プロセスによる LNO の配向体の作製とその酸化物イオン伝導性ならびに表面交換性の検討

LNO に関するこれまでの研究では  $\text{Ln} = \text{La}$  とした系が多いことを踏まえ、ここでは  $\text{Ln} = \text{Pr}$  や  $\text{Nd}$  とした系について検討を進めた。特に熱的安定性において優位性を持つ  $\text{Ln} = \text{Nd}$  とした Nd-LNO において、配向体作製を行い、酸素同位体交換による拡散プロファイル測定の結果を基に酸化物イオン伝導性と表面交換性の異方性について検討した。また、Nd-LNO の Ni サイトを Co で一部置換した系についても同様な検討を行い、酸素透過を支配する酸化物イオンの拡散性および表面交換性への影響について検討した。

以下に、検討に用いた Nd-LNO 配向体試料の作製手順を簡単に示す。所定のモル比に混合した  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  および  $\text{NiO}$  粉末を  $1250^\circ\text{C}$  で 12 時間一度仮焼きを行い、粉碎後、再度同条件で熱処理を行った。X 線回折 (XRD) により生成相の同定を行った結果、Nd-LNO 単相試料と確認された。その後、ボールミルによって 48 h 粉碎を行った。得られた粉末を磁場中で行う鑄込み成形用の懸濁液に供した。懸濁液はそれら得られた粉末にごく少量の分散剤を加えることで調製した。鑄込み成形は、無磁場中および  $0.9\text{ T}$  の磁場印加中で実施した。磁場印加を鑄込み方向に平行および垂直な方向にそれぞれ行い、異なる組織からなる試料作製を行った。得られた成形体から分散剤を除去するため  $420^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理し、冷間静水圧による成形後、 $1250^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成することで検討用試料を作製した。得られた試料の相対密度は 98% 程度であった。

各試料の表面を鏡面研磨し、大気中で所定の時間熱処理に供した。その後、酸素同位体交換を行うため、 $^{18}\text{O}_2$  雰囲気中で熱処理を行い、二次イオン質量分析装置を用いて酸素同位体拡散プロファイルの測定を行った。得られた酸素同位体拡散プロファイルに対して、Fick の第二法則の解で Kilner らによって示された式<sup>3)</sup>を用いて酸化物イオン伝導性と表面交換性を見積もった。

#### (2) 2-LNO および 3-LNO の配向体作製と配向効果に関する検討

ここでは、構造的な違いによる特性を比較するため、 $\text{Ln} = \text{Nd}$  とした 2-LNO (Nd-2-LNO) および 3-LNO (Nd-3-LNO) の配向組織形成多結晶体の作製および特性評価を行った。具体的に実施した試料作製の流れは以下の通りです。

まず、Nd-2-LNO および Nd-3-LNO の単相粉末を作製し、その結晶磁気異方性の評価を介して、配向組織形成多結晶体の作製を目指した。しかしながら、Nd-2-LNO の単相化には至らず、単相化には Nd の半分程度を La に置換する必要があった。また、2-LNO および 3-LNO は LNO と違って 1250°C では不安定化し、安定化温度域では緻密化困難であった。そのため、Uda らが提案したプロセス<sup>4)</sup>と本研究立案者のグループがこれまでに提案してきたプロセスによって、La ドープ Nd-2-LNO (La-Nd-2-LNO) および Nd-3-LNO の配向緻密体の作製に取り組んだ。

また、酸素透過性を示す混合導電性酸化物の応用としては上記したように燃料電池の正極が一つの候補とされている。ここでは、Ln=Pr とした 3-LNO (Pr-3-LNO) の配向組織制御が正極特性を与える影響を検討した。

#### 4. 研究成果

本研究の実施で得た知見をそれぞれ要約し以下に記す。

(1) Nd-LNO における酸化物イオンの拡散係数を測定し、その温度依存性を調査した結果、図 1 に示されるように、570°C 付近で不連続な変化が観測された。同様の変化は La-LNO では見られず、検討の結果 Nd-LNO で見られたその変化は正方晶 (高温)

直方晶 (低温) との構造相転移に関係することが示唆された。また、Sayers らによって報告された La-LNO の結果<sup>5)</sup>と比較すると、高温域で観測された拡散係数はより高い値であった一方、低温域では La-LNO の報告値の方が高い値であった。一方、表面交換性に関しては、図 2 に示されるように、温度の減少とともに表面交換係数は単調に低下することがわかり、報告されている La-LNO との比較から、高温では Nd-LNO の方が、低温では La-LNO の方がより高い表面交換性を示すことがわかった。これより、酸素高透過性材料の作動想定温度によって組成の選択が一つの重要な因子であることが明らかになった。

(2) Nd-LNO の配向体を用いて正方晶領域における異方性を検討した結果、拡散係数に関しては *ab* 面方向では無配向の場合より高い値となり、一方 *c* 軸方向では低い値となった (図 3)。一方、表面交換係数に関しては大きな異方性は観測されず、酸化物イオンの拡散性において組織制御の重要性が明確になった。

(3) Nd-LNO の Ni サイトの一部を Co で置換した系 (Nd-LNCO) の正方晶領域における酸化物イオンの拡散性を調べた結果、図 3 に示されるように、*c* 軸方向における伝導性の向上に効果的であることがわかる。しかし、表面交換性に関しては効果が見られず、Co 導入 Nd-LNO の酸素透過性向上には表面構造の改質などさらなるアプローチが必要とされた。

(4) 磁場配向プロセスを用いて、La-Nd-2-LNO および Nd-3-LNO の配向緻密体を得ることに成功した。我々の調べた限りでは、2-LNO および 3-LNO に関して、これまで配向緻密体の作製に成功した例はなく、本研究の実施により、その作製が実現した。この成功を足掛かりとし、2-LNO および 3-LNO が示す物性の調査が今後ますます深まると大いに期待される。

(5) 熱安定性に優れる Pr-3-LNO の磁気的配向挙動を調べたところ、汎用磁石を用いて作られた磁場環境 0.9 T の下で配向制御が可能であることがわかり、電解質表面に対し磁場を平行に印加することで得た配向電極は無配向組織を持つ電極よりも高い性能を示すことが、電解質支持型セルの試作から明らかになった (図 4)。これは、酸素の拡散性に優れる *ab* 面が電解質に対して垂直となった結果、正極反応が促進されたためと考えら、3-LNO においても LNO 同様に物性に異方性があることと明らかになった。

#### < 引用文献 >

- 1) A. Murata, T. Uchikoshi, M. Matsuda, J. Power Sources, 293, 95-100(2015).
- 2) M. Matsuda, M. Hashimoto, C. Matsunaga, T. S. Suzuki, Y. Sakka, T. Uchikoshi, J. Eur. Ceram. Soc., 36(16), 4077-4082(2016).
- 3) P. S. Manning, J. D. Sirman, J. A. Kilner, Solid State Ionics, 93, 125-132(1997).
- 4) Y. Adachi, N. Hatada, K. Hirota, M. Kato, T. Uda, J. Am. Ceram. Soc., 102, 7077-7088(2019).
- 5) R. Sayers, R. A. DeSouza, J. A. Kilner, S. J. Skinner, Solid State Ionics, 181(8-10), 386-391(2010).

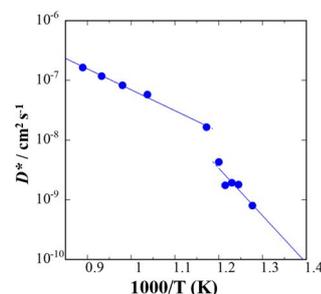


図 1 Nd-LNO の酸化物イオンの拡散係数

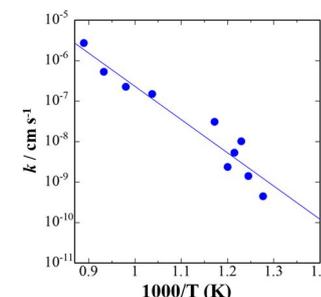


図 2 Nd-LNO の表面交換係数

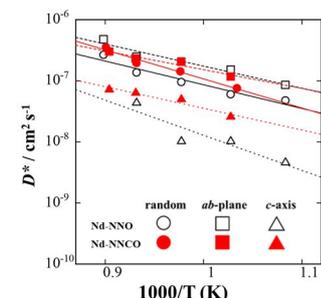


図 3 Nd-LNO の *ab* 面および *c* 軸方向に沿った酸化物イオン拡散係数と Co 導入効果

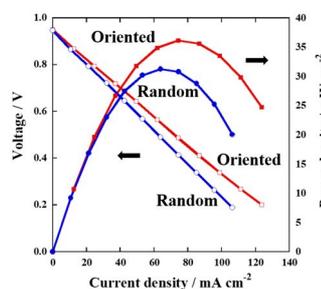


図 4 配向および無配向 Pr-3-LNO を電極としたセルの 550 °C での発電特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Miyamoto, A. Nagai, S. Nishimoot, M. Miyake, Y. Kameshima, M. Matsuda	4. 巻 349
2. 論文標題 Fabrication of high performance Pr4Ni3O10 cathode based upon magnetic orientation behavior for intermediate-temperature solid oxide fuel cell	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 134731
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2023.134731	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 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 飯野公太、深川滉介、永井杏奈、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 Pr6O11をコートした Nd2NiO4+ の酸素表面交換反応
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 深川滉介、永井杏奈、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 Ruddlesden-Popper 型 Ni 系酸化物 Nd2NiO.8MO.2O4+ (M = Co, Cu)における酸化物イオン拡散
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 青木舜典、下田尚弥、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 常圧焼成プロセスによる層状化合物 Ndn+1NinO3n+1(n = 3)配向緻密体の作製と特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 下田尚弥、青木舜典、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 異種元素を置換した La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の配向緻密体の作製と伝導特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 飯野公太、宮本侑汰、永井杏奈、松田元秀、三宅通博、亀島欣一
2. 発表標題 層状Ni系化合物Pr <sub>n+1</sub> Ni <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub> (n = 3)からなる配向カソードの作製とその特性
3. 学会等名 第49回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木舜典、下田尚弥、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 層状Ni系化合物Nd <sub>n+1</sub> Ni <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub> (n = 3)の配向緻密体作製とその特性
3. 学会等名 2023電気化学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木舜典、下田尚弥、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 緻密で配向性を有する層状Ni系化合物Nd <sub>n+1</sub> Ni <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub> (n = 3)の常圧焼成プロセッシング
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋期シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 飯野公太、永井杏奈、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 表面交換処理を施したNd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> の表面交換性と酸化物イオン拡散性
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部 令和5年度合同学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 下田尚弥、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 配向性と緻密性を有する層状Ni系化合物L <sub>n</sub> n+1N <sub>i</sub> nO <sub>3</sub> n+1 (n = 2)の常圧焼成プロセッシング
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮本侑汰、永井杏奈、松田元秀、西本俊介、三宅通博、亀島欣一
2. 発表標題 Pr <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> の配向カソードプロセッシング
3. 学会等名 無機マテリアル学会第145回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深川滉介、永井杏奈、橋新 剛、松田元秀
2. 発表標題 Ruddlesden-Popper型Ni系酸化物Nd <sub>2</sub> (Ni, Co)O <sub>4</sub> + の酸化物イオン拡散性と表面交換反応性
3. 学会等名 日本金属学会九州支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深川滉介、永井杏奈、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 Ruddlesden-Popper型Ni系酸化物Nd <sub>2</sub> Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4+</sub> の酸化物イオン拡散性と表面交換反応性
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永井杏奈、石坂遼太、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 Ln <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (Ln = La, Pr, and Nd) の酸化物イオン拡散性と表面交換反応性
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮本侑汰、永井杏奈、松田元秀、西本俊介、三宅通博、亀島欣一
2. 発表標題 Pr <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> の配向化による低温作動固体酸化物形燃料電池用高性能カソードの作製
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 下田尚弥、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 Ruddlesden-Popper型化合物Ln <sub>n+1</sub> Ni <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub> の配向化による特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮本侑汰、永井杏奈、松田元秀、西本俊介、三宅通博、亀島欣一
2. 発表標題 固体酸化物形燃料電池カソード用Pr <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> の作製とその磁場配向挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石坂遼太、永井杏奈、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 Nd <sub>2</sub> Ni <sub>04</sub> の中温度域における酸化物イオンの拡散性と表面交換反応性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深川滉介、石坂遼太、永井杏奈、橋新剛、松田元秀
2. 発表標題 Coを導入したNd <sub>2</sub> Ni <sub>04</sub> の酸化物イオン拡散性と表面交換反応性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮本侑汰、永井杏奈、松田元秀
2. 発表標題 磁場配向プロセスにより作製したPrNdNi <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4</sub> のカソード特性
3. 学会等名 令和3年度日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	鈴木 達  (Suzuki Tohru)  (50267407)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・グループリーダー   (82108)	
研究 分担者	下條 冬樹  (Shimojo Fuyuki)  (60253027)	熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・教授   (17401)	
研究 分担者	永井 杏奈  (Nagai Anna)  (30910400)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教   (17401)	

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
---------	---------