

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20483

研究課題名(和文)ドーピングによるDion-Jacobson型酸化物のイオン伝導度向上

研究課題名(英文)Improved oxide-ion conductivity by substitution in Dion-Jacobson phases

研究代表者

張文銳(zhang, wenrui)

東京工業大学・理学院・特任助教

研究者番号：20911853

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文):ドーピングしたDion-Jacobson型酸化物 $CsBi_{2-x}MxTi_2Nb_{10-x/2}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$; $x = 0.1, 0.2$)と $CsBi_2Ti_{2-x}Nb_{1+x}O_{10+x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, -0.1$ and -0.2)を合成し、結晶構造、電気的性質、イオン拡散経路などを調べた。10%Srドーピングした組成が一番高い伝導度を示した。伝導度向上の理由を、イオンサイズ、キャリア濃度などの観点から説明できた。高い酸化物イオン伝導度を示す新型酸化物イオン伝導体の発見により、Dion-Jacobson型酸化物イオン伝導体という研究分野が生まれると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い酸化物イオン伝導度を示す新型酸化物イオン伝導体の発見により、Dion-Jacobson型酸化物イオン伝導体という研究分野が生まれると考えられる。また、新たな応用に向けた道を切り開くと期待でき、学術的に意義深い。また、本研究は固体酸化物形燃料電池や酸素濃縮器の高性能化や、新しい酸化物イオン伝導体や電子材料の開発を促進すると考えられ、社会的にも意義深い。

研究成果の概要(英文):We present the first report on the preparation, electrical and structural properties of oxide-ion conducting Dion-Jacobson phases $CsBi_{1.9}M_{0.1}Ti_2Nb_{0.95}$ ($M = Mg, Ca, Sr$ and Ba) and $CsBi_2Ti_{2-x}Nb_{1+x}O_{10+x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, -0.1$ and -0.2). It was found that partial substitution of Bi^{3+} by Sr^{2+} improves the conductivity of $CsBi_2Ti_2Nb_{0.10}$. The electrical conductivity of $CsBi_{1.9}Sr_{0.1}Ti_2Nb_{0.95}$ is approximately 2 times higher than that of $CsBi_2Ti_2Nb_{0.10}$ at 600-900 °C. The improvement of oxide-ion conductivity in $CsBi_{1.9}Sr_{0.1}Ti_2Nb_{0.95}$ can be attributed to the increase of the carrier (oxygen vacancy) concentration and small size mismatch between the dopant Sr and host Bi cations. This study demonstrates the successful improvement of oxide-ion conductivity by the substitution in Dion-Jacobson phase, which would develop the science and technology of Dion-Jacobson type oxide-ion conductors.

研究分野：無機材料物性

キーワード：イオン伝導体 結晶構造 固体酸化物燃料電池 固体電解質 中性子回折

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化物イオン伝導体は、固体酸化物形燃料電池、酸素分離膜、酸素濃縮器および酸素センサーなどに幅広く応用できる材料である。高い酸化物イオン伝導度が特定の結晶構造グループにおいてのみ発現されるため、一部の構造グループに研究が集中しており、革新的な新材料の開発がなされていないことである。高い酸化物イオン伝導度は、特定の結晶構造においてのみ発現するので、今まで酸化物イオン伝導体の報告がない新しい結晶構造グループに属する高酸化物イオン伝導体を発見すれば、酸化物イオン伝導体の革新的な応用につながると期待される。

2. 研究の目的

本課題では Dion-Jacobson 型の金属酸化物 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の 3 価の Bi の一部を 2 価のアルカリ土類金属で置換することと Ti と Nb の占有率を変更することにより伝導キャリア濃度（酸素空孔または格子間酸素）を増加させて、酸化物イオン伝導度向上することを狙う。新しい結晶構造グループに属する高酸化物イオン伝導体の合成、酸化物イオン伝導度の評価、高温放射光・中性子回折法による結晶構造解析、種々の化学分析を通し、高酸化物イオン伝導体の創出を目指す。

3. 研究の方法

まずは固相反応法などを用いて、ドーピングした Dion-Jacobson 型候補材料 ($\text{CsBi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{Nb}_{10-x/2}$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $x = 0.1, 0.2$) ; $\text{CsBi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_{10+x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, -0.1$ and -0.2)) を合成した。その後、実験室 X 線、放射光 X 線 (KEK, Spring-8) と中性子回折実験 (J-PARC, ANSTO) を行い、リートベルト法により結晶構造を精密化した。直流四端子法で全電気伝導度の温度と酸素分圧依存性を測定した。酸素濃淡電池を組み立て、酸化物イオン伝導の輸率を見積もった。交流インピーダンス測定により、候補材料のバルク伝導と粒界伝導などを解析した。酸化物イオン伝導度が高い 600-1000 の高温で結晶構造解析を行い、キャリア濃度、イオンの拡散経路および原子の熱膨張などを調べた。そのような高温において構造的要因を調べるために、高温中性子回折、高温放射光 X 線回折データを用いて精密化した結晶構造により、結合原子価に基づきエネルギー (BVE) 計算と最大エントロピー法 (MEM) の解析を行い、酸化物イオン伝導メカニズムを調べた。

4. 研究成果

$\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の 3 価の Bi の一部を 2 価のアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) で置換した固溶体 $\text{CsBi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{Nb}_{10-x/2}$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $x = 0.1, 0.2$) を合成し、結晶構造、電気的性質、イオン拡散経路などを調べた。 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の Ti と Nb の比率を変えて、置換した固溶体 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_{10+x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, -0.1$ and -0.2) を合成し、結晶構造、電気的性質、イオン拡散経路などを調べた。そこで、実際に固溶体を固相反応法で合成し、X 線粉末データを用いて、構造解析を行った。直流伝導度測定と交流インピーダンス測定により、ドーピングにより酸化物イオン伝導度を向上させることに成功した。10%Sr ドーピングした組成が一番高い伝導度を示した。また、873 K-1173K における固溶体 $\text{CsBi}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.95}$ の全電気伝導度は母物質のより約 2 倍高かった。増加した酸素空孔量と小さいサイズミスマッチが伝導度の向上の要因であることがわかった。 $\text{CsBi}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.95}$ の全電気伝導度は酸素分圧に依存しないので、酸化物イオン伝導が強く示唆された。結合原子価法により、酸化物イオンはペロブスカイトの八面体の稜に沿って、 a, b 軸方向に沿って 2 次元的に拡散すること (01-01 経路、01-02 経路と 02-03 経路) が明らかになった。更に、伝導度向上の理由を、イオンサイズ、キャリア濃度などの観点から説明できた。この成果はレフリーから高く評価され、Ceram. Int. (2022 年) と Chem. Commun. (2023 年) に掲載された。また、研究を実施した大学院生がセラミックス協会年会で優秀ポスター発表賞 (優秀賞) を受賞した。高い酸化物イオン伝導度を示す新型酸化物イオン伝導体の発見により、Dion-Jacobson 型酸化物イオン伝導体という研究分野が生まれると考えられる。また、新たな応用に向けた道を切り開くと期待される。具体的には、固体酸化物形燃料電池や酸素濃縮器の高性能化や、新しい酸化物イオン伝導体や電子材料の開発を促進すると考えられる。

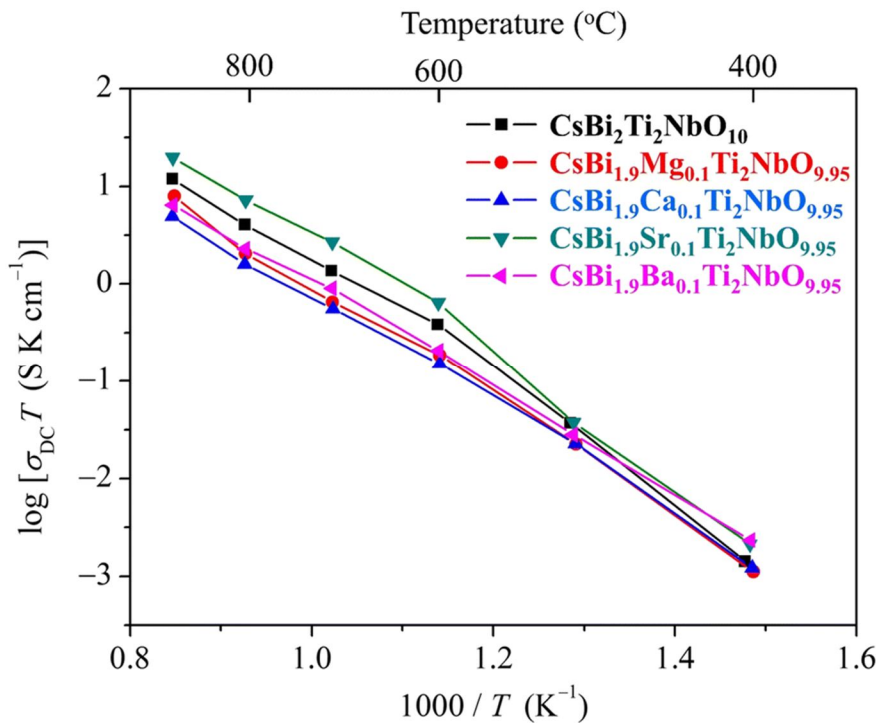


図 1 母物質の $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ とドーピングした $\text{CsBi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{Nb}_{10-x/2}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; x = 0.1, 0.2$) の全電気伝導度の比較

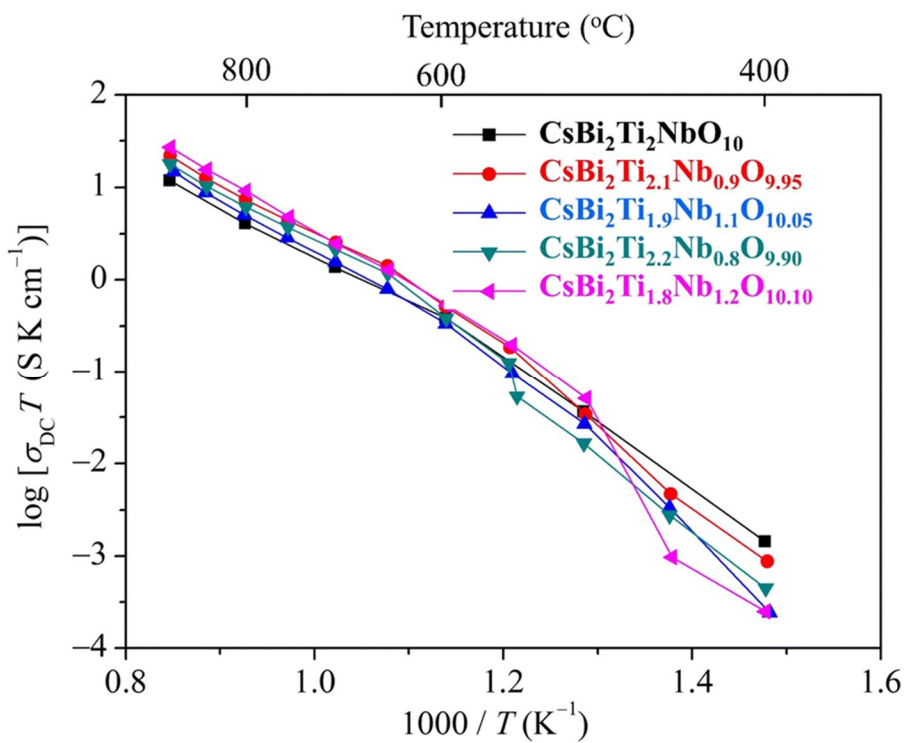


図 2 母物質の $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ とドーピングした $\text{CsBi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_{10+x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, -0.1$ and -0.2) の全電気伝導度の比較

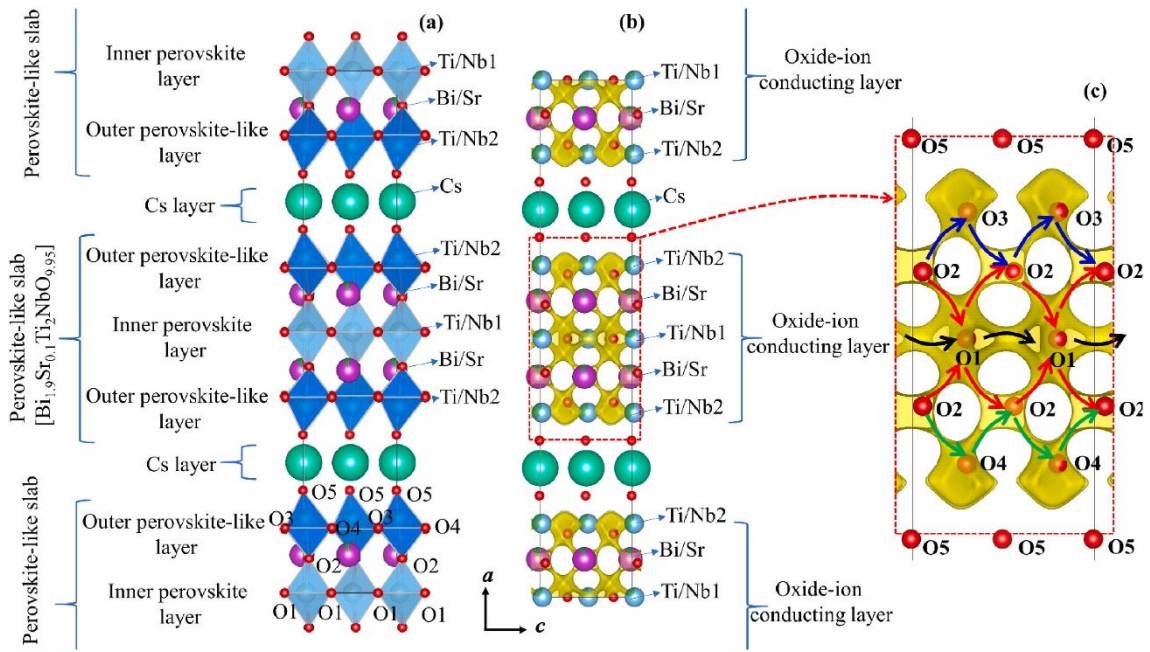


図 3 $\text{CsBi}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.95}$ における酸化物イオン拡散経路

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Zhang Wenrui, Yashima Masatomo	4. 巻 48
2. 論文標題 Improved oxide-ion conductivity by substitution of Sr for Bi in Dion-Jacobson phase CsBi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 16522 ~ 16528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.02.059	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 Zhang Wenrui, Yashima Masatomo	4. 巻 59
2. 論文標題 Recent developments in oxide ion conductors: focusing on Dion?Jacobson phases	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 134 ~ 152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC05288A	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14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 神田橋治恵, 張文鋭, 村上泰斗, 藤井孝太郎, 八島正知
2. 発表標題 Dion-Jacobson型新物質の結晶構造と電気伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森川里穂, 村上泰斗, 藤井孝太郎, 張文鋭, , 八島正知
2. 発表標題 新物質Ba ₂ LuAlO ₅ の発見とプロトン伝導性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第37回関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城島一暁, 安井雄太, 藤井孝太郎, 村上泰斗, 張文銳, 八島正知
2. 発表標題 高イオン伝導体Rb ₅ N(MoO ₄) ₄ およびRb ₅ M(MoO ₄) ₄ の発見
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中真祐, 藤井孝太郎, 張文銳, 日比野圭佑, 八島正知
2. 発表標題 新規イオン電池材料La _{1-x} Sr _x O(1-x)/2F ₂ のアニオン量制御による性能向上と結晶構造の解明
3. 学会等名 日本化学会 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松崎 航平, 齋藤 馨, 藤井 孝太郎, 張 文銳, 八島 正知
2. 発表標題 Biを含む新構造型酸化物イオン伝導体の発見
3. 学会等名 セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤井 孝太郎, 張 文銳, 八島 正知, 鳥居 周輝, 齊藤 高志, 神山崇, 池田 一貴, 大友 季哉, 大原高志
2. 発表標題 中性子回折・散乱を用いた新規イオン伝導体および複合アニオン材料の構造科学
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wenrui Zhang, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima
2. 発表標題 Oxygen anionic conducting behavior in the Dion-Jacobson phase CsBi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀ -
3. 学会等名 International Core-to-Core Conference on Mixed Anion Research for Energy Conversion (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張文銳, 藤井孝太郎八島正知
2. 発表標題 Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト酸化物におけるイオン伝導性とイオン拡散機構
3. 学会等名 第82回固体イオニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤井孝太郎, 張文銳, 安井雄太, 作田祐一, 齋藤馨, 八島正知, 鳥居周輝, 齊藤高志, 森一広, 神山崇, 池田一貴, 大友 季哉, 大原高志
2. 発表標題 新規イオン伝導体の中性子回折・散乱を用いた構造科学
3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松崎 航平, 齋藤馨, 藤井孝太郎, 張文銳, 八島正知
2. 発表標題 スクリーニングによる新構造型酸化物イオン伝導体の発見と結晶構造解析
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 松崎 航平, 齊藤馨, 藤井孝太郎, 張文銳, 八島正知
2. 発表標題 スクリーニングによる新構造型酸化物イオン伝導体の発見
3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 張文銳, 藤井孝太郎八島正知
2. 発表標題 新規酸化物イオン伝導体CsBi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀ - の発見とドーピングによるイオン伝導度の向上
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 松崎 航平, 齊藤馨, 藤井孝太郎, 張文銳, 八島正知, 南部雄亮, 池田陽一
2. 発表標題 スクリーニングによるSbを含む新構造型酸化物イオン伝導体の発見と結晶構造
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 Wenrui Zhang, Kotaro Fujii and Masatomo Yashima*
2. 発表標題 New Oxide-ion Conductors of the Dion-Jacobson phases CsM ₂ Ti ₂ NbO ₁₀ - (M = Bi, La)
3. 学会等名 The Power of Interfaces 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022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
研究協力者	八島 正知 (Yashima Masatomo)		
研究協力者	藤井 孝太郎 (Fujii Kotaro)		

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