

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870840

研究課題名(和文) SOEC用格子欠陥型プロトン伝導体の開発

研究課題名(英文) Development of the lattice-defect-type proton conductors for SOEC

研究代表者

齋藤 美和 (SAITO, Miwa)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：60594215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水素社会実現のため、中温域で高いプロトン伝導性を示す物質探索として、格子欠陥型ペロブスカイト化合物の合成とその組成分析を行った。

従来の格子欠陥型ペロブスカイト化合物は水素源となる水素ガスや水蒸気を供給することによりプロトン伝導性を示すが、本試料系では試料に内包された水の効果により、水素源の供給せずに中温域で高いプロトン伝導性を示した。また、化学組成の分析により、ペロブスカイト相に3種類の水が関与しており、中温域で高いプロトン伝導性を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Several brownmillerite- and perovskite-type proton conductors, which show unique proton and electrical conductivities, have been successfully synthesized by a solid-state reaction chemistry route.

The conventional lattice-defect-type perovskite compounds show the proton conductivities by supplying hydrogen gas and steam for the hydrogen sources. However, these samples showed the high proton conductivities in intermediate-temperatures without the hydrogen sources. It revealed that the three kinds of water absorption in a perovskite-phase cause for the high proton conductivities in intermediate-temperature by analysis of the chemical composition.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：ペロブスカイト型 プロトン伝導 酸素欠陥

1. 研究開始当初の背景

電力供給について根本的な見直しが求められている今、化石燃料に依存した火力発電では化石資源の枯渇問題のみならず、CO₂による温暖化等の地球環境問題も引き起こされている。クリーンな発電システムとして特に燃料電池は活発に研究・開発が進められている。しかし、燃料電池の燃料である H₂ ガスの製造や貯蔵に関する課題が水素エネルギー社会の発展にとって律速である。一方、燃料電池や工場等から排出された水蒸気や CO₂ を資源に変換することが可能になれば、持続可能なエネルギー社会の実現が期待できる。

そこで、水蒸気の電気分解による H₂ の生成や、CO₂ から CH₄ や CO などの資源が再生可能な電解セル (SOEC) に注目した。H₂O の分解による自由エネルギー変化 G と分解に要する電圧 E の関係を考慮すると、作動温度が高いほど低電圧での分解が可能である。しかし、熱源を得るには別のエネルギーを要するため、実用化には中温域で高いプロトン伝導を示す電解質の開発が必要である。既存の格子欠陥型酸化物プロトン伝導体の材料開発研究はペロブスカイト構造を持つジルコネート系とセレート系に集中している。セレート系は高いプロトン伝導性を示すが、CO₂ や水蒸気との反応で性能が劣化することがよく知られており、ジルコネート系は耐久性を示すがプロトン伝導性が低い。そのため、酸素欠損による酸化物イオン伝導性の向上や耐久性の向上に向けた最適化研究が主であり、かつ高いプロトン伝導性を示すには 700 以上の高温条件が必須であるため、中温作動化には適切でない。

2. 研究の目的

本研究では結晶化学的観点から吸蔵水を多量に含む新しい材料の開発、それに伴う急激なプロトン伝導度の上昇を既に得ている。この新規格子欠陥型プロトン伝導体における吸蔵水とプロトン伝導の関係及び欠陥構造を明らかにすることで新しいプロトン伝導材料の材料設計が可能となる。

酸化物材料中に多量の水を吸蔵し、吸蔵水が中温域 (400 程度) まで保持され伝導に寄与する材料の開発を目指す。SOEC 電解質への応用を目指し、水素生成温度の低温化を目的とする。

3. 研究の方法

SOEC の固体電解質として期待される新規プロトン伝導体 Ba₂(Zn, M)₂O₅ (M = Nb, Ta, W) は特異なプロトン伝導挙動を示すことを発見したが、その酸素欠陥構造やプロトン伝導発現のメカニズムについて不明な点が多い。そこで新規物質の開発および、高純度試料を用いた試料の分析が必須である。

(1) Ba₂(Zn, M)₂O₅ (M=Nb, Ta, W) をベースと

した欠陥構造の解明と新規プロトン伝導体の合成

酸素欠陥量とプロトン伝導性の関係を調べるため、B サイトに 2 価の亜鉛と 5 価のニオブ又はタンタル、6 価のタングステンのうち 2 種を組み合わせることにより、酸素欠陥量を制御した試料を合成した。加えて、A サイトに 2 価のバリウムのみでなく、3 価のランタンやネオジウムを 2 種組み合わせることにより、酸素欠陥量を制御した試料を合成した。A サイト及び B サイトを制御した試料の違いを比較することにより、水の内包量とプロトン伝導性の関係を調べた。

(2) 高純度試料の合成と試料の組成分析

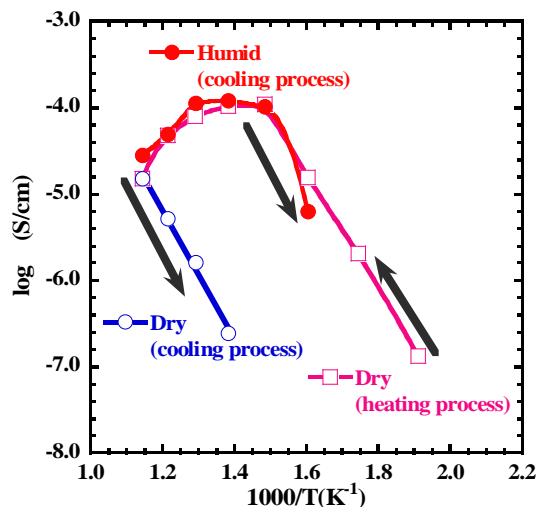
試料のいくつかは単一相ではなく僅かに第二相を含んでいることがわかった。そこで、それら試料の化学組成を熱天秤 (TG) とガスクロマトグラフ (GC) を組み合わせた独自の装置を用いることにより、化学組成を調べた。

4. 研究成果

(1)

既に報告している欠陥ペロブスカイト系試料 Ba₂(Zn, M)₂O₅ (M = Nb, Ta, W) は特異なプロトン伝導性を示すが、試料に内包水のみでなく、外部雰囲気から水素源となる水蒸気を供給した方が高いプロトン伝導性を示すことがわかっている。そこで、水蒸気雰囲気なしで高いプロトン伝導性を示す試料を探索した結果、A サイト制御系試料について水蒸気の供給有無により電気伝導度が変化しないことが明らかとなった。以下には代表例として (Ba, La)₂(Zn, Nb)₂O₆ の電気伝導度のアレニウスプロットを示す。Dry は加湿なし、Humid は加湿あり、Dry (cooling process) は内包した水が完全に脱離する温度以上に昇温した後に測定、Dry (heating process) は試料に水を内包している状態で測定したデータである。Dry (heating process) と Humid を比較すると、全く同じ結果となったため、本試料は水蒸気の供給が必要なく、高い電気伝導性

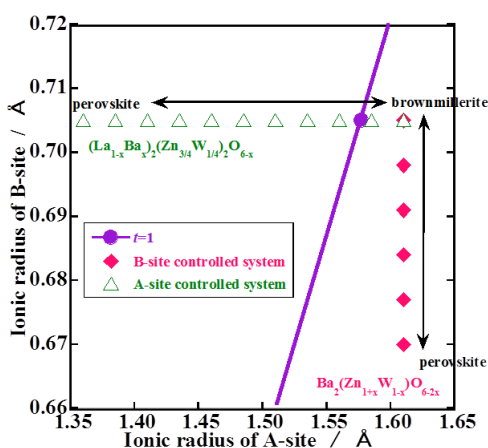
を示す。Dry は加湿なし、Humid は加湿あり、Dry (cooling process) は内包した水が完全に脱離する温度以上に昇温した後に測定、Dry (heating process) は試料に水を内包している状態で測定したデータである。Dry (heating process) と Humid を比較すると、全く同じ結果となったため、本試料は水蒸気の供給が必要なく、高い電気伝導性



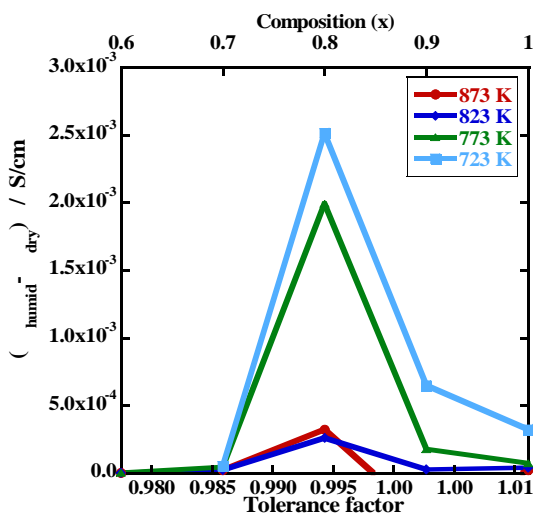
を示すことが明確になった。

一般的に格子欠陥型プロトン伝導体は水素源によりプロトン伝導性を示すため、本試料系は新しい画期的な SOEC 用電解質の候補材料になりうる。

酸素欠陥の効果を明らかにするため、A サイトおよび B サイトを制御した試料について、トレランスファクター (t) との関係を確認した。例えば $M=W$ について下図に示すように、ペロブスカイト組成 (ABO_3) から ブラウンミラライト組成 ($A_2B_2O_5(ABO_{2.5})$) まで酸素欠陥量を制御すると、ペロブスカイト構造で最も理想的な $t=1$ に近づくことになる。



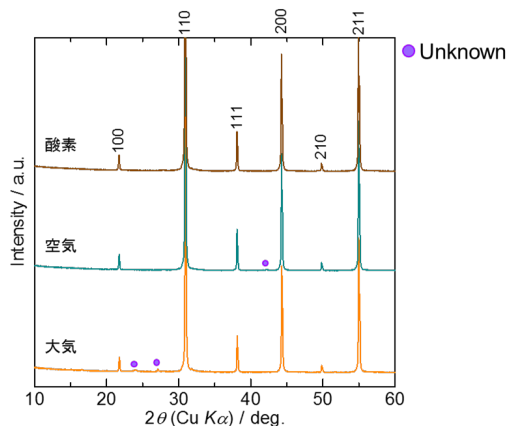
A サイトおよび B サイト制御系の両試料において、酸素欠陥量の増大に伴い水の内包量は増加傾向を示したが、プロトン伝導度の向上と酸素欠陥量は比例関係になかった。そこで、プロトン伝導度は Humid 雰囲気から Dry 雰囲気 (いずれも Cooling process) の電気伝導度を差し引いた値と定義し、一例として $(Ba_xLa_{1-x})_2(Zn_{3/4}W_{1/4})_2O_{6-x}$ のトレランスファクターとの関係を下図にまとめた。いずれの温度においても $t=1$ 付近でプロトン伝導度は最大値を示した。プロトン伝導度は単純に酸素欠陥量および水の内包量により決定しているのではなく、構造の歪みや空間の大きさが影響を及ぼしていると考えられる。



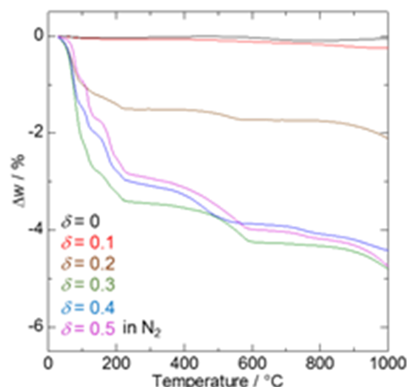
(2)

酸素欠陥量が増加するに伴い、微量の第二相の存在が XRD パターンより確認されたため、高純度試料合成のための焼成条件を調べた。空气中で焼成した試料は焼成温度や時間の制御を行っても、第二相が消滅することはなかった。そこで、焼成雰囲気を変更することにより不純物相が消滅することが明らかになった。

下図は一例として $Ba(Zn_{7/15}Nb_{8/15})O_{2.8}$ の XRD パターンを示す。大気中の水分が水酸化物の不純物生成を引き起こしていることが判明した。また、不純物生成にはパウダーベッドも影響していることが明らかになった。また、詳細な解析により、酸素欠陥量が多い試料は $BaZn(OH)_4 \cdot H_2O$ が含まれていることが判明した。



得られた高純度試料の熱重量分析を行った。下図は例として $Ba(Zn, Nb)O_3$ 試料の温度に対する重量減少 (%) を示す。以前の報告と同様、酸素欠陥量が多い試料ほど、重量減少量が増加する傾向が得られた。リートベルト解析より、酸素欠陥量増大に伴い $BaZn(OH)_4 \cdot H_2O$ 相の割合が増加するため、不純物相による重量減少も W に含まれることがわかった。

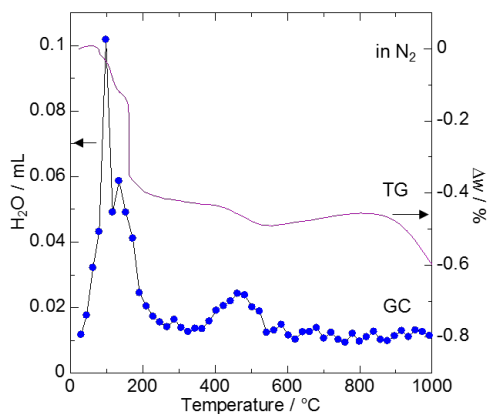


上図から本試料系の重量減少は複雑な挙動が観測されたため、内包水は単純に H_2O の脱離とは考えにくい。そこで、TG と高速 GC を組み合わせた独自の装置を用い、600 以下の重量減少における脱離ガスを定性した。

下図は例として $Ba(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O_{2.5}$ ($\delta = 0.5$) の試料についての TG-GC 図である。大

大きく分けて3段階で水が検出された。主相であるペロブスカイト相に水が内包されていることが明確になった。

ペロブスカイト相に内包されている水は表面物理吸着、表面化学吸着、水酸化物の3つの形態で存在していると考えられる。中温域におけるプロトン伝導性の発現は水酸化物による効果であることが示唆された。



以上の結果より、更なる中温域におけるプロトン伝導性の向上には、水酸化物が鍵になることが考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 6件)

THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES (PACIFICHEM 2015), Synthesis and properties of intermediate-temperature-type proton conductors with perovskite-related structures, Miwa Saito, Teruki Motohashi, Hiroshi Yamamura, DECEMBER 15-20, 2015 Honolulu(Hawaii, USA)

25th Annual Meeting of MRS-J, Drastically enhanced ionic conductivity of $Ba_2(Zn,M)_2O_{6-x}$ ($M = Nb, Ta, W$) by water incorporation, M. Saito, N. Uekusa, T. Motohashi, H. Yamamura, DECEMBER 8-10, 2015, 横浜開港記念会館(横浜)

The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) Synthesis of Intermediate-temperature-type Proton Conductors Having Perovskite-related Structures, Miwa Saito, Minako Takagi, Ren-Hua Jin, Hiroshi Yamamura, August 24-30, 2014, 福岡大学(福岡)

17th Solid State Protonic Conductors (SSPC-17), Synthesis of Intermediate-temperature-type Proton Conductors Having Perovskite-related Structures, Miwa Saito, Ren-Hua Jin, Hiroshi Yamamura, September 14-19, 2014, Seoul(Korea)

23rd Annual Meeting of MRS-J(2013) (第23回日本MRS年次大会), 酸素欠陥ペ

ロブスカイト構造を有する中温型プロトン伝導体($Ba_xM_{1-x})_2(Zn, M')_2O_{6-x}$ ($M = La, Nd; M' = W, Nb$) の合成と電気伝導度, 齋藤美和・金仁華・山村博, 2013年12月9日~11日, 横浜市開港記念会館(横浜)

23rd Annual Meeting of MRS-J(2013) (第23回日本MRS年次大会), 燃料電池用ブラウンミラライト型構造内無秩序酸素欠陥サイトの設計とその電気的特性, 伊藤滋啓・齋藤美和・森利之・山村博(2013年12月9日~11日, 横浜市開港記念会館(横浜))

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 美和 (SAITO, Miwa)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号: 60594215