

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04713

研究課題名(和文)複合アニオン系中温動作プロトン伝導体における界面制御による高機能化

研究課題名(英文)High functionality by the interface control for IT-proton conductors of mixed anion

研究代表者

齋藤 美和 (Saito, Miwa)

神奈川大学・公立大学の部局等・教務技術職員

研究者番号：60594215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト関連構造を有するバリウム-ニオブ酸化物に関して、酸水酸化物化した複合アニオンの合成と評価を推進した。酸素欠損ペロブスカイト構造をもつBa(Zn<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)O<sub>3-d</sub>は大気中から結晶格子中へ水分子を取り込み酸水酸化物Ba(Zn<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)O<sub>3-d</sub>(OH)<sub>y</sub>へと変化し、中温度域でプロトン伝導性を発現することがわかった。

酸水酸化物化を促進するため、気相水酸化物化反応により、酸水酸化物化を促進した試料合成に成功した。得られた試料について、脱離ガスや熱分析および電気伝導度測定に加え、加熱拡散反射によるFTIR法を用い複数のO-H種について解析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、エネルギーおよび環境問題にかかる材料開発において、有効な合成法および分析法に関する知見を得た。高温高濃度水蒸気下の合成法を確立したことにより、酸化物から複合アニオンの一種である酸水酸化物の創製が容易に可能となった。得られた試料に内包された水酸化物は中温度域(400～500)まで脱離せずに保持され、その水酸化物がプロトンとして振舞うことにより、中温度域で高いイオン伝導性を有することがわかった。ただし、本試料を直接実用化(例えば燃料電池の電解質)に用いるにはまだ導電率が不十分であるため、構造や構成元素の最適化により、より高い導電性を有する材料開発を実施する必要がある。

研究成果の概要(英文)：Compounds with multiple anions such as oxy-halides and oxy-hydrides offer a new materials platform for novel/better functionalities. We have focused on oxy-hydroxides which contain O<sup>2-</sup> and OH<sup>-</sup> anions. Oxy-hydrides are noteworthy because of their capability as proton conductors. Ba(Zn<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)O<sub>3-d</sub> (d = (3x-1)/2) with perovskite-related structure is reported to show proton conductivity in humidified Ar gas, which would be attributed to incorporation of ions. In thermogravimetric (TG) data, three steps of large weight loss due to water desorption were observed upon heating up to 600 degrees Celsius. FT-IR spectra were measured by a diffuse reflection method at elevated temperatures. The hydrothermal products exhibited enhanced IR absorption signals at 2500 cm<sup>-1</sup> ~ 3700 cm<sup>-1</sup>, which are attributed to the O-H stretching vibrations.

研究分野：固体化学

キーワード：ペロブスカイト 酸水酸化物 酸素欠陥 プロトン伝導 赤外分光法

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池等のクリーンで安全な発電システムは、化石燃料や原子力に依存しない、持続可能な社会を構築する上で期待されている。将来、再生可能エネルギーを利用して得た水素ガスを燃料として用いることが想定されている。しかし、 $H_2$  ガスの製造や貯蔵に関する課題が『水素エネルギー社会』の実現にとって障壁となっている。一方、 $H_2$  ガスだけでなく、燃料電池、工場等から排出された水蒸気や  $CO_2$  を  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  などの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  $H_2$  の生成や、 $CO_2$  から  $CH_4$  や  $CO$  などの資源が再生可能な固体酸化物形電解セル (Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs)) に注目した。SOECs は燃料電池の逆反応 (水の電気分解) により、 $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  においてわずかな電力から水素ガスを生成できる。実用化にはより低温であり排熱利用が可能な中温域 ( $400\text{ }^\circ\text{C} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) で高いイオン伝導性を示す電解質の開発が必要であると考えた。

### 2. 研究の目的

水との反応からバルク内に酸化物イオンに加えて水酸化物イオンを付与した新しい材料を開発した。ペロブスカイト関連構造を持つ  $Ba_2(Zn, M)_2O_{6-\delta}(OH)_y$  ( $M = Nb, Ta, W$ ) は特異的なプロトン伝導挙動を有し、電気伝導度は加湿下の  $450\text{ }^\circ\text{C}$  付近において最大値を持つ。そこで、特異的なプロトン伝導を示す複合金属酸水酸化物について、水酸化物イオン量の増加によるプロトン伝導度の向上を目指した。

### 3. 研究の方法

$Ba_2(Zn, M)_2O_{6-\delta}(OH)_y$  ( $M = Nb, Ta, W$ ) は  $Ba_2(Zn, M)_2O_{6-\delta}$  をまず固相反応法またはアモルファス錯体ゲル化法を用いて合成した。得られた酸化物は大気との反応により、 $Ba_2(Zn, M)_2O_{6-\delta}(OH)_y$  へと変化する。一部の試料は酸水酸化物を促進するため、図 1 に示す焼成炉を用い、高温高濃度水蒸気中で反応させた。

生成物の組成分析には "TG-GC" による熱重量・反応ガス定量分析\* を用いた (\* 本橋, 齋藤ら, リガクジャーナル 51(2) 2020.)。あらかじめ、四重極質量分析計 (Q-MS) により昇温時の脱離ガス種を特定した後、"TG-GC" による昇温時の脱離ガス定量分析を行い、生成物の化学組成を推定した。試料は多段階の水の脱離が観測されたため、生成した酸水酸化物は温度変化に伴い、多段階の水の脱離が観測されたため、異なる結合状態の O-H が複数種存在することが想定される。そのため、赤外分光法による O-H の伸縮振動を観測した。分析は加熱拡散反射法を用いた。

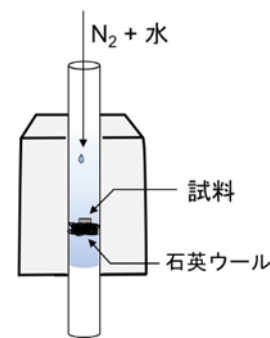


図 1. 高温高濃度水蒸気中焼成炉の概略。

### 4. 研究成果

#### (1) 高温高濃度水蒸気による酸化物の酸水酸化物化

合成した  $Ba_2(Zn, M)_2O_{6-\delta}(OH)_y$  を前駆体とし、高温高濃度水蒸気中焼成炉を用いて酸水酸化物化条件の最適化を行った。水蒸気濃度を  $10\text{ vol}\% \sim 90\text{ vol}\%$ 、焼成温度を  $250\text{ }^\circ\text{C} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 、焼成時間を 3 時間 ~ 48 時間とした。

結果として、例えば  $Ba(Zn_xNb_{1-x})O_{3-\delta}$  の酸水酸化物化を行うための最適な水蒸気アニール条件は、 $80\text{ vol}\%$  水蒸気中で  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、3 時間であることが明らかとなった。また、アニール後には試料の水酸化物化に伴う格子定数の大きな増大が確認できた。格子定数と重量減少率の関係を図 2 に示す。格子定数と重量減少率には直線的な関係があり、格子定数が大きい試料ほど試料がより酸水酸化物化していることが明らかになった。 $\delta = 0.3$  試料が水酸化物イオンを結晶格子中に最大まで取り込むと、約  $0.40\text{ wt}\%$  になることが想定されるが、最適なアニール条件下でアニールを施した試料は約  $0.36\text{ wt}\%$  になった。

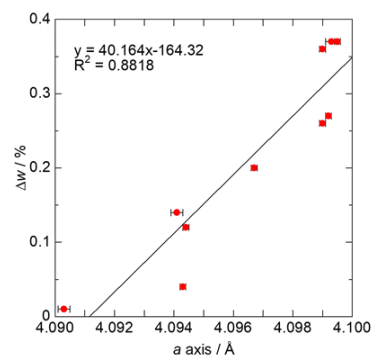


図 2.  $Ba(Zn_xNb_{1-x})O_{3-\delta}$  の格子定数と重量減少量の関係。

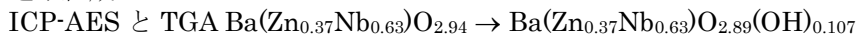
#### (2) 組成分析

最適な条件下で高濃度水蒸気下における酸水酸化物化 (水蒸気アニール) を施した試料に内包している水酸化物イオン含有量を調べるため、熱分析と脱離ガス分析を行った。水蒸気アニール前後の TGA より、酸素欠損を含まない試料 ( $\delta = 0$ ) では、重量変化を確認できなかった。一方、水蒸気アニールを施した低酸素欠損量試料 ( $\delta = 0.1 \sim 0.3$ ) では約  $300\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲で一段階の大きな重量減少を示し、高酸素欠損量試料 ( $\delta = 0.4, 0.5$ ) では室温 ~  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  の 2 段階の重量減少を示した。これらの段階的な重量減少挙動は、試料表面の吸着水あるいは試料中に取り込まれた水酸化物イオンの分解反応による水の脱離によるもの

であり、室温 ~ 130 °C で見られる重量減少は 100 °C 付近で起こることから表面物理吸着水の脱離、300 °C ~ 600 °C で起こる重量減少は比較的高温で見られることから水酸化物の分解反応による水の脱離だと考えられる。そのため、水蒸気アニールを施した酸素欠損含有試料 ( $\delta > 0$ ) の約 300 °C ~ 600 °C の重量減少は水蒸気アニールにより結晶格子中に取り込まれた水酸化物イオンの分解反応による重量変化であることが示唆された。

ICP-AES により金属組成比を分析した後、TGA における重量減少を水酸化物イオンの分解反応による水の脱離とし、試料の詳細な化学組成比を見積もった。本試料を酸水酸化物  $\text{ABO}_{3-y}(\text{OH})_{2y}$  として、Zn と Nb の価数が  $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{Nb}^{5+}$  から変化しないと仮定し、TG の重量減少量から化学組成比を類推した。

仕込み組成  $\delta = 0.3$



$\delta = 0.3$  試料は最大の約 90 % 水酸化物イオンを取り込んでおり、ほぼ最大まで酸水酸化物化したことが示唆された。

### (3) 赤外分光法による O-H 結合の分析

試料に含まれる水の結合形態や昇温時の脱離挙動を観測するために、加熱拡散反射法を用いたフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析を行った。参照試料として  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$  (BZY10) を固相反応法により合成し、同様の分析を行った。ここでは水蒸気アニール前後の  $\text{Ba}(\text{Zn}_{2/5}\text{Nb}_{3/5})\text{O}_{2.9-y}(\text{OH})_{2y-\delta}$  (BZNO2.9) と BZY10 の比較について報告する。

試料の昇温過程における FT-IR スペクトルより、 $2500 \text{ cm}^{-1} \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  に O-H 伸縮振動に起因すると考えられるブロードなピークが観測された (図 3)。ピークのブロード化は結合状態の異なる O-H 結合の共存に起因するため、両試料に含有されるプロトンは複数形態の O-H 結合を形成することがわかった。O-H 伸縮振動帯のピーク強度は試料中のプロトンの濃度に関連しており、ピーク強度の減少から試料中のプロトンが昇温に伴い徐々に脱離することが示された。先行研究より、プロトンを含むアクセプターをドーピングしたペロブスカイトのスペクトルは  $3100 \text{ cm}^{-1} \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  に 3 つ以上の O-H 吸収ピークをもつことが報告\*されている[\* M. Glerup *et al.*, *Solid State Ion* 148, 83 (2002).]。そこで、ガウス関数を用いたスペクトルのピークフィットを行い (図 4)、各ピーク面積値の温度変化と振動数から試料中における OH 結合形態を推測した。ピークフィットの結果、両試料における  $2500 \text{ cm}^{-1} \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  のスペクトルは 4 つのピーク成分によって再現された。プロトン伝導性ペロブスカイト  $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3-\delta}$  において、格子酸素とプロトンが形成する B-OH-B, B'-OH-B' サイト (対称配置; symmetrical configurations (SC)) の O-H 伸縮振動は  $3400 \text{ cm}^{-1} \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  において、B-OH-B', B-OH-vacancy および B'-OH-vacancy サイト (非対称配置; asymmetrical configurations (AC)) の O-H 伸縮振動は  $2900 \text{ cm}^{-1} \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  において観測されることが報告\*されている[\* Karlsson *et al.*, *Phys. Rev. B* 72, 094303 (2005).]。したがって、低波数側のピーク 3, 4 は O-H<sub>AC</sub> 結合、高波数側のピーク 1, 2 は O-H<sub>SC</sub> 結合に帰属されると推測した。

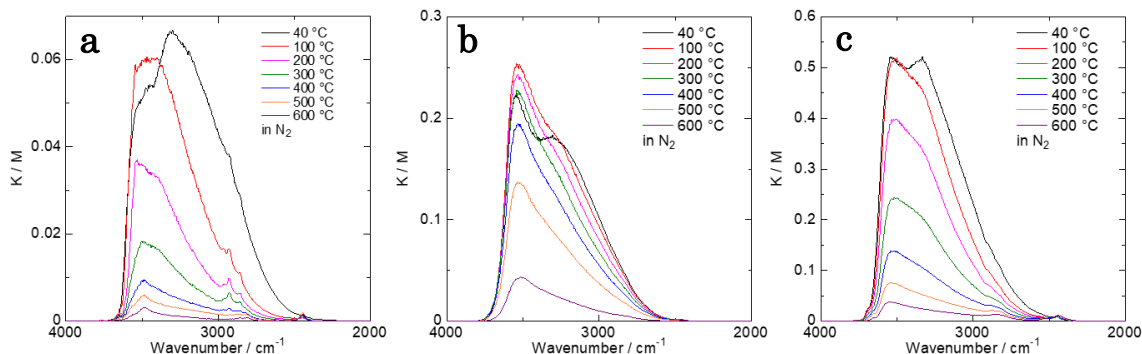


図 3. アニール前後の BZN2.9 (a, b) および BZY10 (c) の各温度における FT-IR スペクトル。

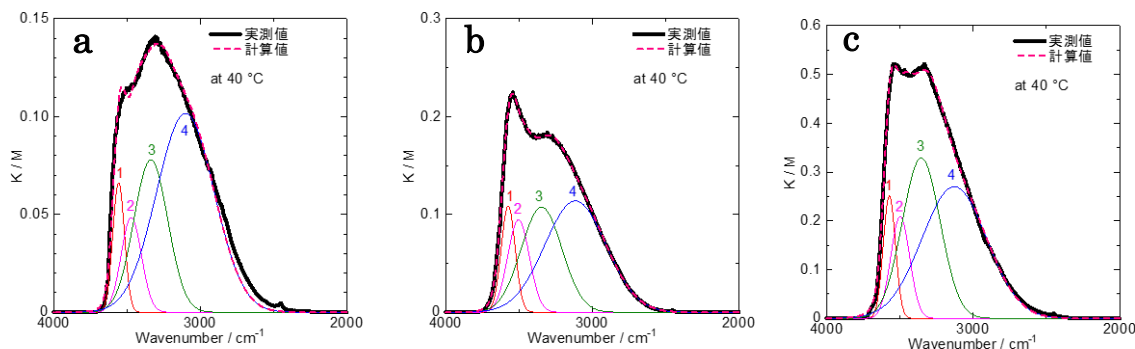


図 4. アニール前後の BZN2.9 (a, b) および BZY10 (c) の 40 °C における FT-IR スペクトルのピーク分離。

40 °C ~ 100 °C の温度範囲において、BZNO2.9 ではピーク 4 の強度の大幅な減少およびピーク 1, 2 の強度の増大が観測されたのに対し、ピーク 3 の強度はほぼ変わらなかった。一方、BZY10 はピーク 1 の強度が減少、その他のピークは BZNO2.9 と同様の挙動を示した。過去の研究によると、BZY の結晶格子中のプロトンは室温においてプロトン捕捉サイトである AC サイト (Y-OH-Zr) に存在し、昇温に伴い AC サイトから SC サイト (Zr-OH-Zr) に移動する\*と考えられている[\* Y. Yamazaki *et al.*, Nat. Mater. 12, 647 (2013).]。したがって、両試料において 40 °C ~ 100 °C の温度範囲で確認されたピーク 1, 2 の強度増大およびピーク 4 の強度減少は、昇温による水の脱離に加えて O-H<sub>AC</sub> 結合のプロトンが O-H<sub>SC</sub> 結合に移動したことに起因すると考察した。次に両試料の各温度のスペクトルにおける各ピークの割合 (相対強度) を求め、昇温による試料中のプロトン環境の変化を考察した。BZNO2.9 では 40 °C ~ 200 °C の温度範囲においてピーク 4 の相対強度が大幅に減少し、ピーク 1, 2, 3 の相対強度が増大した。300 °C 以上の高温域においてはピーク 1, 3 の相対強度が減少する傾向を示し、ピーク 4 の相対強度はほぼ変化が見られなかった。一方、ピーク 2 では昇温に伴う相対強度の増大を確認した。BZY10 では 40 °C ~ 200 °C の温度範囲においてピーク 4 の相対強度が減少した一方、ピーク 2, 3 の相対強度が増大した。300 °C 以上の高温域においてはピーク 3 の相対強度が減少する傾向を示し、ピーク 2, 4 の相対強度が主に増大した。昇温時の FT-IR スペクトルの変化から、両試料の O-H<sub>AC</sub> 結合は高温域で不安定である一方、O-H<sub>SC</sub> 結合は高温域でも比較的安定であると推測された。したがって、BZNO2.9 における O-H<sub>AC</sub> のプロトンは昇温によって優先的に脱離もしくは SC サイトへ移動している可能性が示唆された。また、高温域における相対強度変化から、BZNO2.9 における O-H<sub>AC</sub> 結合は BZY10 よりも不安定であると考えられる。したがって、BZNO2.9 は BZY10 と比較してプロトンの移動が起こりやすく、このプロトン配置間の安定性の差異が BZNO2.9 の特異的なプロトン伝導性の発現に寄与していると考えられる。

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 Miwa Saito, Kenji Arai, Nami Uekusa, Nozomi Tominaga, Teruki Motohashi	4. 巻 127
2. 論文標題 Thermogravimetric and desorbed-gas analyses of perovskite-type Ba(Zn <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> )O <sub>y</sub> (OH) <sub>z</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 777-784
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.19130	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13件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 菅波享平, 新井健司, 齋藤美和, 本橋輝樹
2. 発表標題 プロトン伝導体 Ba(Zn <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> )O <sub>3-d</sub> (OH) <sub>y</sub> における温度依存赤外分光分析
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miwa Saito, Nozomi Tominaga, Takemichi Nishikawa, Kyohei Suganami, Kenji Arai, Teruki Motohashi
2. 発表標題 Hydrothermal synthesis and characterization of niobium oxy-hydroxides with perovskite-related structures
3. 学会等名 IUMRS-ICA 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Arai, Kyohei Suganami, Miwa Saito, Miki Inada, Katsuro Hayashi, and Teruki Motohashi
2. 発表標題 Synthesis of oxy-hydroxides Ba(Zn <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> )O <sub>3-d</sub> (OH) <sub>2y</sub> by water-vapor annealing
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiteru Kawahara, Miwa Saito, Teruki Motohashi
2. 発表標題 Thermal behaviors and chemical composition of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{FeCo}_{07-d-z}(\text{OH})_{2z} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ studied by simultaneous thermogravimetry and desorbed-gas analysis
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新井健司, 菅波享平, 齋藤美和, 稲田幹, 林克郎, 本橋輝樹
2. 発表標題 高濃度水蒸気アニールによる酸化物 $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Nb})_0y(\text{OH})_z$ の合成
3. 学会等名 第9回日本セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅波享平, 新井健司, 齋藤美和, 本橋輝樹
2. 発表標題 プロトン伝導体 $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})_03-d(\text{OH})_y$ における拡散反射赤外分光分析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河原由輝, 宮本康暉, 齋藤美和, 本橋輝樹
2. 発表標題 遷移金属酸水酸化物における熱挙動及び脱離ガス分析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回関東支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤美和, 新井健司, 富永希, 河原由輝, 宮本康暉, 本橋輝樹
2. 発表標題 ペロブスカイト関連構造を有する酸水酸化物の結晶構造化学
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新井健司, 齋藤美和, 稲田幹, 林克郎, 本橋輝樹
2. 発表標題 酸素欠損ペロブスカイト型Ba(ZnxNb1-x)O3-dの含水挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅波享平, 新井健司, 齋藤美和, 本橋輝樹
2. 発表標題 プロトン伝導体Ba(ZnxM1-x)O3-d(OH)y (M = Nb, Ta) における赤外吸収分光
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回関東支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤美和, 新井健司, 菅波享平, 富永希, 稲田幹, 林克郎, 本橋輝樹
2. 発表標題 酸素欠損ペロブスカイト型Ba(ZnxNb1-x)O3- の赤外分光分析
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河原由輝, 宮本康暉, 齋藤美和, 本橋輝樹
2. 発表標題 Ruddlesden-Popper型 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{FeCo}_2\text{O}_7$ における熱重量分析および脱離ガス分析
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新井健司, 菅波享平, 齋藤美和, 稲田幹, 林克郎, 本橋輝樹
2. 発表標題 プロトン伝導性酸水酸化物 $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_{3-y}$ の合成と赤外吸収分光分析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 酸水酸化物及びその製造方法、プロトン伝導体、並びに触媒担体	発明者 新井健司、本橋輝樹、齋藤美和	権利者 学校法人 神奈川大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-203780	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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	新井 健司  (Arai Kenji)		

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