

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14767

研究課題名（和文）中低温領域で動作するセラミックスナノシートプロトン伝導体の開発

研究課題名（英文）Development of Proton-Conducting Materials using Ceramics Nanosheets Working at Low-Medium Temperatures.

研究代表者

栗屋 恵介（Awaya, Keisuke）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・助教

研究者番号：10910656

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）：種々の遷移金属酸化物ナノシートを用いた自立膜（厚さ22-32  $\mu\text{m}$ ）を作製し、膜垂直及び面内方向のプロトン伝導性を評価した。温度90  $^{\circ}\text{C}$ 、100%RHにおける伝導度は、垂直方向ではCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>ナノシート（ $9.8 \times 10^{-5}$  S/cm）、面内方向ではNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>ナノシート（ $6.4 \times 10^{-2}$  S/cm）が最も高い値を示した。総じて面内方向の値は垂直方向の50-40000倍程度の値をとり、ナノシート膜構造の異方性を強く反映した結果となった。また、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>ナノシート自立膜の膜水平方向の値は100  $^{\circ}\text{C}$  にて $3.4 \times 10^{-3}$  S/cm、130  $^{\circ}\text{C}$  にて $3.0 \times 10^{-4}$  S/cmであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では耐熱性に乏しい酸化グラフェンの代替となる二次元プロトン伝導体を探索するため、セラミックスナノシートを調査対象とした。遷移金属酸化物ナノシート自立膜は、従来のセラミックス膜としては類のない柔軟さを有するうえ、高配向な積層構造を由来とする異方的性質を示す。一般的に脱水の激しい温度域では、高いプロトン伝導度を維持することが難しいとされる。一方、セラミックスナノシート自立膜の面内方向のプロトン伝導性は100  $^{\circ}\text{C}$  近傍でも $10^{-4}$ ～ $10^{-3}$ S/cm程度の値を示しており、積層方向を制御することで作動温度域のより広いプロトン伝導膜となり得ることを示した点において学術的意義は大きいものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we evaluated the proton conductivity of transition metal oxide nanosheet free-standing membranes (Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>, TiNbO<sub>5</sub>, Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, thickness: 22-32  $\mu\text{m}$ ) along cross-sectional or in-plane directions. The maximal values for cross-sectional and in-plane direction of the membrane were  $9.8 \times 10^{-5}$  for Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheet and  $6.4 \times 10^{-2}$  S/cm for Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanosheet, respectively (90  $^{\circ}\text{C}$ , 100%RH). The ratio of proton conductivities along in-plane direction over along cross-sectional direction was approximately 50-40000, which clearly reflected the restacking, anisotropic structure of the nanosheet free-standing membranes. In the case of Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheet free-standing membrane, the values for in-plane direction were  $3.4 \times 10^{-3}$  and  $3.0 \times 10^{-4}$ S/cm at 100  $^{\circ}\text{C}$  and 130  $^{\circ}\text{C}$ , respectively.

研究分野：無機材料化学

キーワード：遷移金属酸化物ナノシート プロトン伝導体 自立膜 異方性材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1)中低温領域(100~300 )においては、湿度の低下、分子・結晶構造の劣化、結晶内プロトン移動が起こりにくい等の理由により、効率良くプロトンが伝導しにくい温度領域となっている。結果として、同温度においてプロトン伝導度の高い材料の存在しない領域(Norby ギャップ)を形成している。

(2)酸化グラフェンは、非常に高いプロトン伝導度( $10^{-3}$ - $10^{-1}$  S/cm)を示す二次元ナノ材料として2010年代より多く報告されてきた。酸化グラフェンは原材料の黒鉛が安価なことから、ナフィオンに替わるプロトン伝導膜用材料として期待されたものの、炭素/酸素から成る構造ゆえ熱的耐性に乏しく、使用温度は100以下に限定される。一方、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$ や $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ といったセラミックスナノシートは、酸化グラフェンと同様に高アスペクトな構造を有している上、200-400 まで結晶構造が安定である。

### 2. 研究の目的

各種層状遷移金属酸化物の結晶よりセラミックスナノシートを合成し、中温領域でプロトン伝導膜として動作するセラミックスナノシート自立膜の作製を行う。

ア) セラミックスナノシートの合成

イ) 中温領域でプロトン伝導膜として機能するナノシート自立膜の作製

### 3. 研究の方法

(1)各種セラミックスナノシートの合成

各遷移金属酸化物・炭酸塩の粉末を混合し、800-1200 で焼成することにより、層状結晶 $\text{Cs}_{0.6}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{KTiNbO}_5$ 、 $\text{KNb}_3\text{O}_8$ 、 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ 、 $\text{KMn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を合成した。各層状結晶を酸溶液と第四級アンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた逐次層間カチオン交換反応により単層のナノシートに剥離した。

(2)ナノシート凍結乾燥体の作製

(1)により得た $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの分散液に-50、10-20 Pa の条件で凍結乾燥を施した。同凍結乾燥体に $\text{HNO}_3$ 処理およびペレット化(直径10 mm)を施したのち、プロトン伝導度を測定した。

(3)セラミックスナノシート自立膜の作製

(1)により得たナノシートの分散液に吸引濾過を施すことにより、ナノシート自立膜を作製した(メンブレンフィルタ: Merck 製 GTTP04700, 材質 PC, 細孔 0.2  $\mu\text{m}$ , 自立膜直径 18 mm)。ナノシート自立膜を5×5 mm(垂直方向測定)または3×10 mm(面内方向測定)に切断し、0.5 M  $\text{HNO}_3$ に浸漬した。面内方向測定用に限り、室温で乾燥ののち測定幅が1 mm程度となるように膜表面にAuスパッタを施した。

(4)プロトン伝導性評価および燃料電池評価

2電極式にてインピーダンス測定を行い、プロトン伝導度を評価した。温度は40-90、相対湿度(RH)は70-100%とした( $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 自立膜のみ100-130を実施した)。燃料電池評価については、酸処理後のナノシート自立膜をPt/Cインク付カーボンペーパーおよび集電体で挟んだのち、膜の両側より60 sccmで $\text{H}_2$ および $\text{O}_2$ を通気させ、80-140にて起電力測定を行った。

### 4. 研究成果

(1)ナノシートおよび自立膜の構造調査

各セラミックスナノシートのAFM像を図1に示す。各ナノシートの厚さは1-1.5 nm程度であり、吸着水やテトラブチルアンモニウムイオン( $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ : TBA<sup>+</sup>)の影響によりやや過大評価されているものの、単層まで剥離した様子を確認した。

各自立膜の写真を図2に、断面SEM像を図3に示す。作製した自立膜の直径は18 mm、厚さは22-31  $\mu\text{m}$ であった。また、断面SEM像より膜の面方向にナノシート

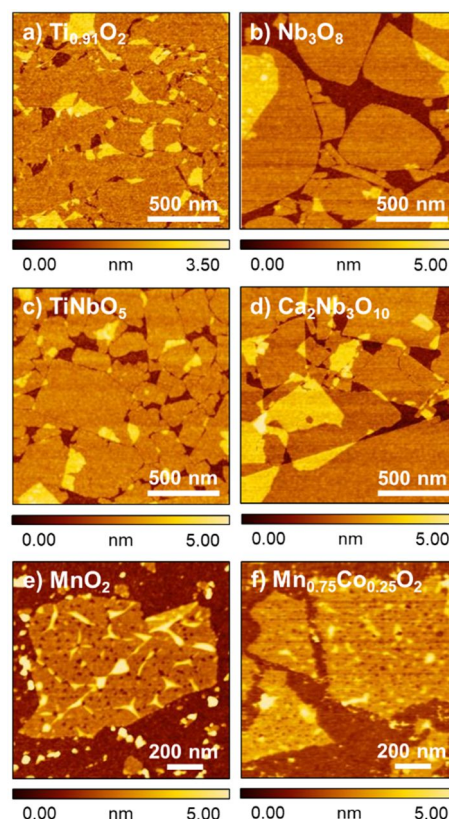


図1. 各セラミックスナノシートのAFM像(topography)。(a) $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$ 、(b) $\text{Nb}_3\text{O}_8$ 、(c) $\text{TiNbO}_5$ 、(d) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、(e) $\text{MnO}_2^{0.45-}$ 、(f) $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2^{0.45-}$ 。

が配向している様子が示唆された。さらに、自立膜の反射 XRD パターンではナノシートの積層構造由来のピークがみられた(図 4)。これらの結果は、セラミックスナノシート自立膜の異方的な構造を強く反映している。

### (2) プロトン伝導性評価

図 5a にナノシート自立膜内における積層構造の模式図を示した。以降、垂直方向および面内方向のプロトン伝導度をそれぞれ  $\sigma_v$  および  $\sigma_{in}$  と表す。図 5b-c に各ナノシート自立膜の  $\sigma_v$  および  $\sigma_{in}$  値について、湿度依存性(40%RH 固定)、温度依存性(100%RH 固定)を  $\log_{10}$  表記、S/cm 単位にて示す。湿度依存性に関しては、他のプロトン伝導体に関する報告と同様に、湿度と  $\sigma$  値に正の相関がみられた。温度依存性に関し、垂直方向では  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$  ( $\log_{10}\sigma_v = -5.98$ ) >  $\text{Nb}_3\text{O}_8^-$  (-5.79) >  $\text{TiNbO}_5^-$  (-5.77) >  $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2^{0.45-}$  (-5.75) >  $\text{MnO}_2^{0.45-}$  (-4.47) >  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  (-4.01) の序列となった(90%)。一方、面内方向では  $\text{MnO}_2^{0.45-}$  ( $\log_{10}\sigma_{in} = -3.45$ ) >  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$  (-2.98) >  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  (-2.28) >  $\text{TiNbO}_5^-$  (-2.03) >  $\text{Nb}_3\text{O}_8^-$  (-1.20) の序列となった(90%)。垂直方向・面内方向の伝導度の比の値( $\sigma_v/\sigma_{in}$ )は、54 ( $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ ) ~ 39347 ( $\text{Nb}_3\text{O}_8^-$ ) であった(40%RH, 100%RH)。この結果は、4(1)項にて示したナノシート自立膜の積層構造を反映しており、ナノシートの積層方向を制御することでより短いプロトン移動行程を実現できる可能性を示唆している。

さらに、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシート自立膜に関し、100%RH 以上の  $\log_{10}\sigma$  値を評価したところ、-2.46 (100%RH), -3.01 (110%RH), -3.34 (120%RH), -3.52 (130%RH) であった(図 6: Cole-Cole プロット)。

$\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシート凍結乾燥粉末のプロトン伝導度( $\log_{10}\sigma$ )は、-2.96 (80%RH, 100%RH), -2.74 (100%RH), -4.59 (120%RH) であった。同値は自立膜の値(-4.10, 80%RH, 100%RH)より向上している。これは、自立膜中にてナノシートが高配向に積層するよりも、凍結乾燥粉末中にてやや乱雑に積層する方が、プロトン移動行程が短くなるためと考える。

また、 $\text{MnO}_2^{0.45-}$  や  $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2^{0.45-}$  ナノシートでは、図 1 に見られるような直径数十 nm の孔が開いているものの、孔をもたない  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  や  $\text{Nb}_3\text{O}_8^-$  ナノシートと比較して特筆すべきプロトン伝導度の向上はみられなかった。

### (3) 燃料電池評価

図 7 に  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシート自立膜の燃料電池試験評価の結果(セル電圧-電流密度)を示す。各温度の最大出力密度および起電力は、0.63  $\text{mW}/\text{cm}^2 \cdot 0.94$  V (80%RH), 0.38  $\text{mW}/\text{cm}^2 \cdot 0.90$  V (100%RH), 0.08  $\text{mW}/\text{cm}^2 \cdot 0.92$  V (120%RH), 0.01  $\text{mW}/\text{cm}^2 \cdot 0.89$  V (140%RH) であった。

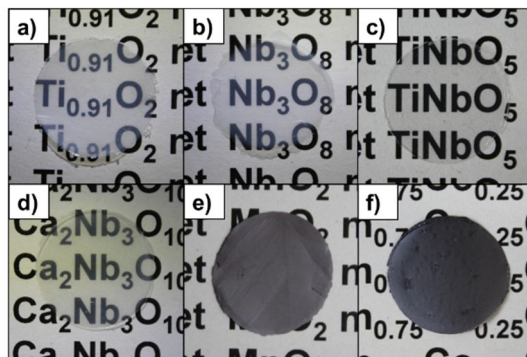


図 2. 各セラミックスナノシート自立膜の写真。(a)  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$ , (b)  $\text{Nb}_3\text{O}_8^-$ , (c)  $\text{TiNbO}_5^-$ , (d)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ , (e)  $\text{MnO}_2^{0.45-}$ , (f)  $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2^{0.45-}$ 。

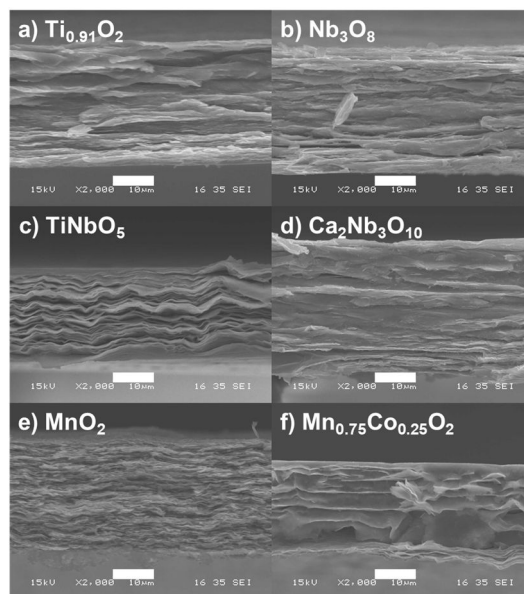


図 3. 各セラミックスナノシート自立膜の断面 FE-SEM 像。(a)  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$ , (b)  $\text{Nb}_3\text{O}_8^-$ , (c)  $\text{TiNbO}_5^-$ , (d)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ , (e)  $\text{MnO}_2^{0.45-}$ , (f)  $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2^{0.45-}$ 。スケールバー: 10  $\mu\text{m}$ 。

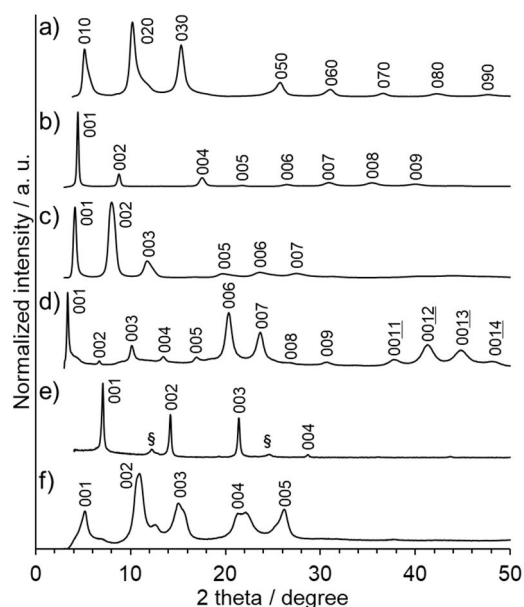


図 4. 各セラミックスナノシート自立膜の反射 XRD パターン。(a)  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$ , (b)  $\text{Nb}_3\text{O}_8^-$ , (c)  $\text{TiNbO}_5^-$ , (d)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ , (e)  $\text{MnO}_2^{0.45-}$ , (f)  $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2^{0.45-}$ 。§ は未剥離の  $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$  由来のピークを表す。

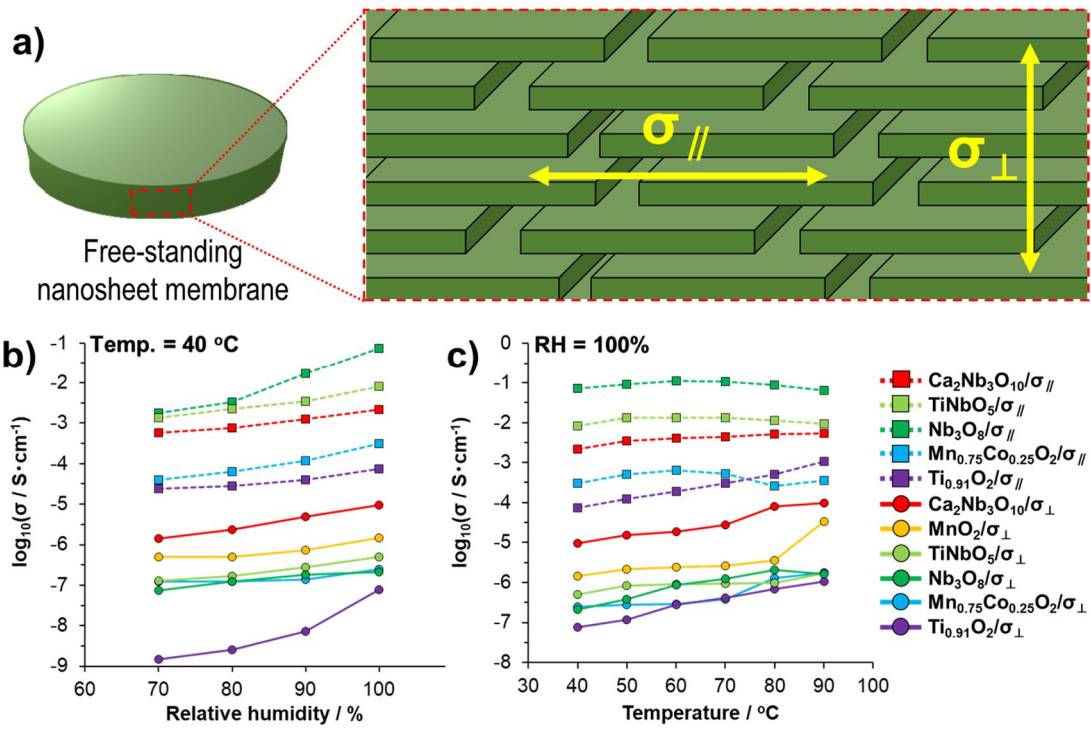


図 5. 各セラミックスナノシート自立膜のプロトン伝導度評価結果.  
 (a) ナノシート自立膜内における積層構造の模式図.  $\sigma_{//}$ : 垂直方向および  $\sigma_{\perp}$ : 面内方向. (b) 湿度依存性(40 °C 固定),  
 (c) 温度依存性(100%RH 固定)

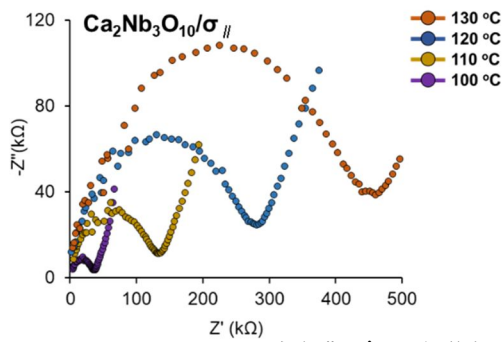


図 6.  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート自立膜のプロトン伝導度評価 (Cole-Cole プロット, 100-130 °C, 測定幅 1 mm).

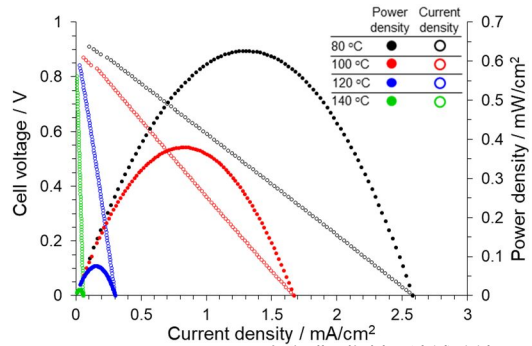


図 7.  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート自立膜の燃料電池試験結果 (80-140 °C).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Keisuke Awaya, Kei-ichiro Iso, Shintaro Ida	4. 巻 14
2. 論文標題 Multicolor Luminescent Material Based on Interaction between TiNbO5- Nanosheets and Lanthanide Ions for Visualization of pH Change in Inorganic Gel Electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 16874 ~ 16882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2NR03806D	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 Keisuke Awaya, Shintaro Ida	4. 巻 35
2. 論文標題 Stress-Induced Photoluminescence Change of Monolayer Nanosheet Prepared by Delamination of Aurivillius-Phase Layered Perovskite	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3713 ~ 3721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c00466	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 Keisuke Awaya, Kazuto Hatakeyama, Shintaro Ida	4. 巻 35
2. 論文標題 Controlling Thickness of Aurivillius Phase Perovskite Nanosheets Obtained by Delaminating Bi2SrNan-2NbnO3n+3 (n = 2-5) Layered Crystal	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 10524 ~ 10532
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c02062	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 Awaya Keisuke, Kazuto Hatakeyama, Shintaro Ida	4. 巻 12
2. 論文標題 Tunable Photoluminescence of Bismuth and Trivalent Lanthanide Doped Monolayer Perovskite Oxide Nanosheets	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2301228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202301228	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9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 粟屋恵介、伊田進太郎
2. 発表標題 Eu <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup> -TiNbO <sub>5</sub> ナノシート層状体の発光色のpH依存性
3. 学会等名 第38回 希土類討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Awaya, Yuto Koyanagi, Kazuto Hatakeyama, Shintaro Ida
2. 発表標題 Preparation of Transition Metal Cations/Manganese Cobalt Oxide Nanosheet Electrostatic Self-Assembly for Catalytic Toluene Combustion
3. 学会等名 The Sino-Japan Symposium on Environmental Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Awaya, Yuto Koyanagi, Kazuto Hatakeyama, Shintaro Ida
2. 発表標題 Preparation of Metastable Layered Manganese Cobalt Oxide Nanosheet Catalysts for Catalytic Toluene Combustion
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 粟屋恵介、伊田進太郎
2. 発表標題 pHに応じて発光色が変化するEu <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup> -TiNbO <sub>5</sub> -ナノシート層状体の開発
3. 学会等名 公益社団法人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 粟屋恵介、伊田進太郎
2. 発表標題 希土類含有酸化物ナノシートの合成とその発光特性
3. 学会等名 第39回 希土類討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 粟屋恵介、伊田進太郎
2. 発表標題 Aurivillius型層状ペロブスカイトより剥離したBi <sup>3+</sup> 置換型ナノシートの発光特性
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keisuke Awaya, Kazuto Hatakeyama, Shintaro Ida
2. 発表標題 Mechanochromic Photoluminescence of Bi <sup>3+</sup> , Ln <sup>3+</sup> -doped (Ln = La, Eu, Tb, Sm, Dy) Aurivillius Perovskite Nanosheet.
3. 学会等名 The 37th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics 37) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 粟屋恵介、山本彩加、伊田進太郎
2. 発表標題 希土類含有Aurivillius型層状ペロブスカイトBi <sub>2</sub> Na <sub>0.63</sub> Ln <sub>0.37</sub> Ta <sub>1.75</sub> W <sub>0.25</sub> O <sub>9</sub> より剥離したナノシートの発光特性
3. 学会等名 第40回 希土類討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 粟屋 恵介
2. 発表標題 層状結晶の剥離によるナノシート化技術の進展
3. 学会等名 第21回酸化グラフェンナノシート学会（招待講演）
4. 発表年 2024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

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