

実施課題名: 高磁場高分解能NMRを利用したマルチキャリアイオン伝導性酸化物の欠陥状態の解明

【背景】

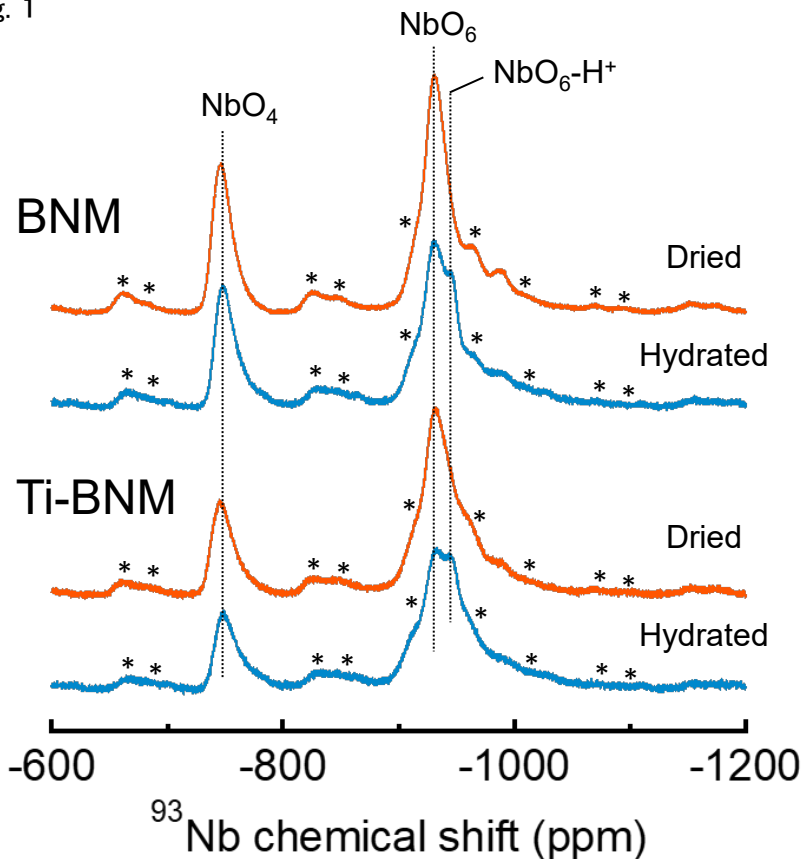
イオン伝導性酸化物ではイオン空孔や格子間イオンがその機能性に重要な役割を果たしており、それらの欠陥を直接観測できるNMRは強力なツールである。しかし、NMRによるイオン伝導性酸化物の解析は限られた材料系でのみ行われ、局所的な材料理解や解析手法の開発は進んでいない。本課題では、次世代燃料電池材料として研究されているマルチキャリアイオン伝導体について、その欠陥状態を高磁場NMRで観測し、欠陥形成に伴う局所構造変化やイオン伝導性への影響を解明することを目的とする。

【実施内容】

プロトンと酸化物イオンのデュアルイオン伝導性を示すBa₇Nb₄MoO₂₀(BNM)、およびアクセプターとしてTiを添加したBNM(Ti-BNM)を作製し、⁹³Nb高磁場NMR測定により局所構造を明らかにした。Fig. 1にBNM、およびTi-BNMの乾燥、水和試料の⁹³Nb magic-angle spinning (MAS) NMRスペクトルを示す。BNM乾燥試料の⁹³Nbスペクトルでは2つのピークが観測され、それぞれ4配位Nb(NbO₄)、6配位Nb(NbO₆)と帰属された。プロトンが導入された水和試料ではこれらのピークに加えて、NbO₆ピークの近くに新たなピークが観測された。このピークは水和試料でのみ観測され、ピーク位置がNbO₆に近いことから、周囲にプロトンが配位したNbO₆(NbO₆-H⁺)と帰属された。Ti添加試料では、NbO₄、NbO₆それぞれのピークにわずかな変化がみられ、Ti添加がNb局所構造に影響を与えることが分かった。Ti添加試料でも水和試料でNbO₆-H⁺によるピークが観測され、Nb周囲へのプロトンの導入が示唆された。

本研究では、高磁場を用いることでプロトン導入に伴う6配位Nbの局所構造変化の観測に成功し、プロトンが6配位Nb周囲に形成されることが示唆された。この⁹³Nbスペクトルの変化は600 MHz以下の磁場では明確に観測できなかったため、Nb局所構造の解析に高磁場が有効であることが分かった。また、電気伝導度測定より、加湿雰囲気中でプロトン伝導の寄与が増加していたことから、Nb周囲に形成されたプロトンが伝導に関わっている可能性が示唆された。

Fig. 1



900 MHz NMR装置で観測されたBNM、およびTi-BNMの⁹³Nb MAS NMRスペクトル(*: spinning sidebands)

NMR プラットフォーム
実施課題 利用報告書

課題受付番号	PF21-01-043		
利用課題名	高磁場高分解能 NMR を利用したマルチキャリアイオン伝導性酸化物の欠陥状態の解明		
所属機関	東北大学		
所属部署	工学研究科		
役職・氏名	役職	助教	氏名 及川 格
利用実施時期、及び期間	2022 年 11 月 1 日～2024 年 3 月 31 日 総利用日数： 7 日 <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由)		

1. 本課題の概要・目的

本課題では複数のキャリアを有するイオン伝導性酸化物のイオンキャリア間の相関とイオン伝導性への影響を高磁場 NMR により明らかにし、核種毎に得られる欠陥状態、構造情報を体系化することを目指す。イオン伝導性酸化物ではイオン空孔や格子間イオンがその機能性に重要な役割を果たしており、それらの欠陥を直接観測できる NMR は強力なツールである。しかし、材料を構成する元素のほとんどは、観測例が少ない四極子核であり、NMR によるイオン伝導性酸化物の解析は限られた材料系でのみ行われ、局所的な材料理解や解析手法の開発は進んでいない。本課題では、次世代燃料電池材料として研究されているマルチキャリアイオン伝導体について、その欠陥状態を高磁場 NMR で観測し、欠陥形成に伴う局所構造変化やイオン伝導性への影響を解明することを目的とする。さらに、その過程で得られる核種、材料毎の測定ノウハウを蓄積し、観測によって得られる欠陥状態、構造情報の体系化を行う。

2. 成果の概要

実施内容

プロトンと酸化物イオンのデュアルイオン伝導性を示す $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ (BNM)、およびアクセプターとして Ti を添加した $\text{BNM}(\text{Ti-BNM})$ を作製し、 ^{93}Nb 高分解能 NMR 測定により局所構造を明らかにした。 ^{93}Nb スペクトルより、4 配位 Nb、6 配位 Nb と帰属されるピークが観測された。水和によりプロトンが導入された試料と乾燥試料のスペクトルを比較すると、プロトン導入により 4 配位 Nb、6 配位 Nb の強度が減少し、6 配位 Nb のピーク付近に新たなピークが観測された。このピークはプロトンが配位した 6 配位 Nb と帰属された。Ti 添加試料では、4 配位 Nb、6 配位 Nb それぞれのピークがわずかに変化しており、Ti 添加が Nb 局所構造に影響を与えることが分かった。

本研究より、プロトン導入に伴う 6 配位 Nb の局所構造変化の観測に成功し、プロトンが 6 配位 Nb 周囲に形成されることが示唆された。この ^{93}Nb スペクトルの変化は 600 MHz 以下の磁場では明確に観測できなかったため、Nb 局所構造の解析に高磁場が有効であることが分かった。また、電気伝導度測定より、加湿雰囲気プロトン伝導の寄与が増加していたことから、Nb 周囲に形成されたプロトンが伝導に関与している可能性が示唆さ

れた。

本課題により得られた成果と当初目標との比較

本課題で得られた成果は、BNM のプロトン導入に伴う局所構造変化を ^{93}Nb NMR により観測したことである。この局所構造変化は 600 MHz の磁場では明確に観測できなかったことから、900 MHz の高磁場で分解能が向上したことにより得られたと考えられる。また、今回の結果から、プロトンが Nb 周囲に形成されることが示唆されたため、6 配位 Nb の局所構造が BNM のプロトン伝導性に重要な役割を果たしていることが示唆された。

当初目標と比較すると、本課題では Nb 周囲の酸素空孔とプロトンのピークの関係性が明らかにならなかったため、酸素空孔とプロトンの相関については分からなかった。しかし、電気伝導度との比較から Nb 周囲の局所構造がプロトン伝導性に関わっていると示唆される成果が得られた。当初目標としていた様々な材料への展開までは本課題で行えなかったため、測定ノウハウの蓄積は今回の BNM 系に限られるが、BNM のような層状ペロブスカイト化合物について、添加元素の効果やプロトンの形成を解析するには ^{93}Nb 高磁場 NMR が有効性と分かった。

成果発表

【学会発表】

The 21st International Conference on Solid State Protonic Conductors, Fukuoka, Japan, Sep. 17-22, 2023.

題目「Local structure and cation doping in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ investigated by ^{93}Nb NMR spectroscopy」

発表者：[I. Oikawa](#), T. Nakajima, A. Ishii, H. Takamura

今後の展開

今回、層状ペロブスカイト型酸化物の局所構造や形成された欠陥の解析に高磁場 NMR が有効という知見が得られたため、今後は BNM 系以外にも Ruddlesden-Popper(R-P)型など、他の層状ペロブスカイト型イオン伝導体の局所構造解析への展開が考えられる。R-P 型酸化物はペロブスカイト層と岩塩層からなる層状ペロブスカイト型酸化物であり、元素置換やイオン交換によりイオンキャリアが導入できることが知られている。イオンキャリア形成のメカニズムや導入されたイオンキャリアの状態は、本課題で得られた NMR 解析の知見を元に解明が可能であると考えている。

3. 社会・経済への波及効果の見通し

今回得られた NMR の知見は、固体酸化物形燃料電池(SOFC)材料や固体酸化物形電解セル(SOEC)材料の開発への寄与を通して、社会や経済の発展に貢献するものである。これらの材料開発では電気伝導度や発電、電解試験を中心とした特性評価が一般的だが、これらのマクロな視点からの特性評価を補完する計測技術として NMR 技術は貢献できる余地がある。また、SOFC、SOEC 材料では、作動時の劣化が社会課題となっており、劣化挙動の解析にも NMR 技術は貢献できると考えている。劣化には酸素空孔などの欠陥の会合に起因して起きているものもあり、それらの解析にも今回得られた成果は基礎的な知見の一つとして役立つと考えている。

4. 利用における感想(改善要望等を含む)

施設担当者の対応が丁寧でスムーズに測定を行うことができた点が良かった。施設の都合で直接使用装置を見学できなかったことは少し残念であった。

5. 今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待

高磁場で高速 MAS(35 kHz 以上)の測定が行えるプローブが整備され、高磁場高分解能測定が行える環境が整備されることに期待する。

6. 成果公開延期の希望の有無

() あり : (○) なし

「あり」の場合理由:

7. その他

なし

8. 利用施設

理化学研究所

固体 900MHz

利用期間 1: 2023 年 1 月 12 日～2023 年 1 月 16 日

利用期間 2: 2023 年 9 月 11 日～2023 年 9 月 14 日

9. その他の利用施設

なし