



Tokyo Tech

2020年5月26日

報道機関各位

東京工業大学

最高水準の伝導度を示す新型プロトン伝導体を発見

－燃料電池やセンサーなどの発展に貢献－

【要点】

- 世界最高クラスの伝導度を示す、化学置換が不要な新型プロトン伝導体を発見、新しい材料設計指針による開発に期待
- 中性子回折実験と結晶構造解析により、高いプロトン伝導度の起源を解明
- 固体酸化物形燃料電池の低コスト化・用途拡大など多様な分野に応用可能

【概要】

東京工業大学 理学院 化学系の村上泰斗特任助教と八島正知教授らの研究グループは中低温域で世界最高水準のプロトン (H^+ 、水素イオン) 伝導度を示す新材料 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ (用語 1) を発見した。さらに豪州原子力科学技術機構 (ANSTO) のヘスター・ジェームス博士と共同で、中性子回折測定 (用語 2) と結晶構造解析を行い、この新材料が示す高いプロトン伝導度の発現機構を明らかにした。

今回発見した新型プロトン伝導体 (用語 3) は化学置換 (用語 4) 無しで高いプロトン伝導度を示すことから、従来の問題点とは無縁であり、新型プロトン伝導体およびその設計法として幅広い分野での応用が期待される。

現在、実用化されている固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は動作温度が高いため、低コスト化・用途拡大のために中低温域 (300~600°C) で高いプロトン伝導度を示す材料が求められている。従来の候補材料では、高い伝導度を実現するために化学置換が必要であり、安定性や高純度試料の合成に難があった。

本研究成果は、2020年5月15日にアメリカ化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」電子版に掲載された。

●背景

プロトン伝導体は水素ポンプや水素センサー、燃料電池など幅広い応用例のあるクリーンエネルギー材料として期待されている。特にプロトン伝導体を燃料電池の電解質材料として用いた場合、従来の酸化物イオン伝導体を用いた燃料電池と比べ、デバイスの低温作動化が期待される。

このため中低温域（300～600℃）で高いプロトン伝導度を示す材料が求められてきたが、既存の材料の結晶構造（用語 5）はフェルグソナイト型構造（用語 6）や ABO_3 ペロブスカイト型構造などに限られていた。また、これらの既存材料の母物質の伝導度は低いため、高い伝導度を実現するために化学置換やドーピングが必要であり、材料の安定性や均一性に問題があった。

六方ペロブスカイト関連酸化物（用語 7）は、広義のペロブスカイトの一種であり、様々な結晶構造や物理的・化学的特性を示す物質が知られている。中低温域で高いプロトン伝導度を示す材料が立方ペロブスカイト型酸化物で多く報告されている一方、六方ペロブスカイト関連酸化物はプロトン伝導体としてほとんど検討されてこなかった。

●研究成果

八島教授らの研究グループは、六方ペロブスカイト関連酸化物の一つである $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ が中低温域で高いプロトン伝導度を示すことを発見した。

既存のプロトン伝導体の多くは、格子中の陽イオンの一部を低価数の陽イオンで化学置換することで酸素空孔（用語 8）を導入し、プロトン伝導体と水蒸気 H_2O が反応して、酸素空孔に H_2O の O が入ると共に、プロトンがプロトン伝導体に取り込まれることでプロトン伝導性が現れる。

一方、今回発見した新材料では、結晶中の h'層に元々酸素空孔が存在するため、化学置換無しで高いプロトン伝導度を示すことが明らかになった（図 1）。さらに、結晶構造解析と熱重量測定（用語 9）から、実際にプロトンが h'層に存在し、電気伝導を担っていることを示した。

●今後の展開

本研究で見出した $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ のプロトン伝導度は、中低温域において立方ペロブスカイト型酸化物以外の物質群で最も高い値であり、六方ペロブスカイト関連酸化物がプロトン伝導体の新構造ファミリーとして高いポテンシャルを持つことを示している。六方ペロブスカイト関連酸化物には、 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ のように構造中に h'層を持つ物質が他にも多く知られており、それらの物質も高いプロトン伝導度を示す可能性がある。

本研究はプロトン伝導体の新たな設計指針を示すものであり、今後、新たなプロトン伝導体が数多く発見されることが予想される。さらに、 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ を燃料電池・センサーなどに応用した材料の開発が期待される。

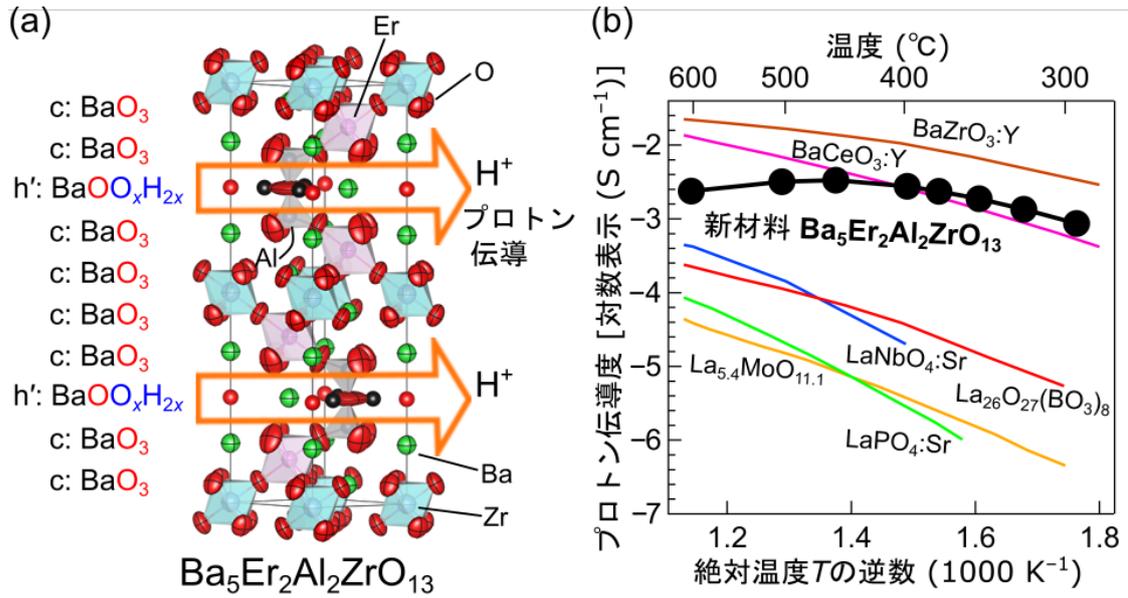


図 1:(a) 新型プロトン伝導体 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ の結晶構造。(b) $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ と種々のプロトン伝導体とのプロトン伝導度の比較(©American Chemical Society, 八島正知、村上泰斗)

【付記】

本研究は、科学研究費助成事業基盤研究 (A) 「新構造型イオン伝導体の創製と構造物性」、科学研究費助成事業挑戦的研究 (開拓) 「多様な配位多面体による新型イオン伝導体の創製」、日本学術振興会拠点形成事業 (A.先端拠点形成型) 「高速イオン輸送のための固体界面科学に関する国際連携拠点形成」、科学研究費助成事業新学術領域研究 (研究領域提案型) 「複合アニオン化合物の理解：化学・構造・電子状態解析」、科学研究費助成事業特別推進研究「化学機械応力に立脚する革新的な高性能触媒の創生」等の助成を受けて行った。

【用語説明】

- (1) $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$: バリウム、エルビウム、アルミニウム、ジルコニウムおよび酸素から構成される酸化物。六方ペロブスカイト関連酸化物 (用語 7) の一つである。
- (2) 中性子回折測定 : 中性子回折を利用して物質の結晶構造を調べる手法を中性子回折法という。中性子回折データを測定することを中性子回折測定という。中性子回折では原子番号の小さい元素 (酸素や水素など) の情報を引き出しやすい。本研究では、中性子回折データを用いて $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ の結晶構造を決定した。
- (3) プロトン伝導体 : 外部電場を印加したときプロトンが伝導する物質。プロトン伝導体には純プロトン伝導体やプロトン-電子混合伝導体などがある。

- (4) **化学置換**：化合物中の原子の一部を別の元素の原子で置換すること。
- (5) **結晶構造**：原子の配列が並進周期性を持つ物質が狭義の結晶であり、シャープな回折ピークを示す物質として広義の結晶が定義される。結晶中の原子配列を結晶構造という。結晶構造は空間群（原子配列の対称性）、格子定数（単位胞の大きさと形）、原子座標（単位胞における原子の位置）などによって記述される。
- (6) **フェルグソナイト型構造**：鈳物フェルグソン石と同じ結晶構造。フェルグソナイト型化合物の一般式は ABX_4 で表される。ここで、 A は La^{3+} などの比較的大きな陽イオン、 B は遷移金属イオンなどの比較的小さな陽イオン、 X は陰イオンを示す。
- (7) **六方ペロブスカイト関連酸化物、ペロブスカイト**：鈳物ペロブスカイト $CaTiO_3$ と同じあるいは類似した結晶構造を持ち、一般式 ABO_3 で表される酸化物を ABO_3 ペロブスカイト型酸化物という。ここで、 A は Ba^{2+} や La^{3+} などの比較的大きな陽イオン、 B は遷移金属イオンなどの比較的小さな陽イオン、 O は酸化物イオンを示す。ペロブスカイト型酸化物は AO_3 層の立方最密充填から構成されるが、六方ペロブスカイト型化合物は AO_3 層の六方最密充填からなる構造を有する。六方ペロブスカイト関連酸化物は、六方最密充填および立方最密充填が様々な比で積層した構造を持つ。いくつかの六方ペロブスカイト関連化合物は AO_3 層だけではなく、例えば AOV のような本質的に空孔 V を含む層を含む。今回発見した新型プロトン伝導体 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ は、 BaO_3 層 (c 層) のほかに酸素の一部が本質的に欠損した $BaOV$ 層 (h' 層) を構造中に含む。 $BaOV$ 層 (h' 層) に H_2O が x 入ることにより $BaO_{1+x}V_{1-x}H_{2x}$ となり、 H^+ イオン (プロトン) が伝導する (図 1 a)。
- (8) **酸素空孔**：結晶中の酸素が存在する席 (サイト) で原子が欠けているところを酸素空孔と呼ぶ。
- (9) **熱重量測定**：試料の温度を変化あるいは保持しているときの試料の重量を測定すること。

【論文情報】

掲載誌：*Journal of the American Chemical Society*

論文タイトル：High Proton Conductivity in $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$, a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers

著者：Taito Murakami, James R. Hester, Masatomo Yashima (責任著者)

DOI：10.1021/jacs.0c02403

【問い合わせ先】

東京工業大学 理学院 化学系

教授 八島 正知 (やしま まさとも)

Email: yashima@cms.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2225 FAX: 03-5734-2225

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報・社会連携課

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661