

2021年12月21日

報道機関各位

国立大学法人東京工業大学
株式会社高純度化学研究所
国立大学法人東北大学

高伝導度・安定性を併せ持つ新型酸化物イオン伝導体を発見

—燃料電池や酸素分離膜等への応用・開発を強力に促進—

【要点】

- 希土類を含まない六方ペロブスカイト関連酸化物の酸化物イオン伝導体を発見し、世界最高クラスの伝導度を確認
- 高温・高還元雰囲気においても、極めて優れた安定性と高い酸化物イオン伝導度を実現
- 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（研究当時。現：東北大学大学院工学研究科 助教）、八島正知教授、高純度化学研究所の柴田稔也研究員らの研究グループは、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、高い酸化物イオン伝導度を示し、希土類を含まない新物質 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ （用語1）を発見した。

従来の酸化物イオン伝導体（用語2）の多くは、希土類やビスマス、鉛、チタンといった元素を含んでおり、安定性や安全性（毒性）、資源確保の点で課題があった。また、既に実用化されている固体酸化物形燃料電池（SOFC）は動作温度が高く、低コスト化や用途拡大のために、中低温域（300～600℃）で高い酸化物イオン伝導度を示す材料が求められていた。

今回発見した $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ は909℃、酸素分圧 1.6×10^{-24} 気圧の高温還元雰囲気という過酷な条件においても優れた化学的・電氣的安定性を示し、天然ガスの改質温度である600℃付近で世界最高水準の高い酸化物イオン伝導度を示した。こうした特徴は、既存の酸化物イオン伝導性六方ペロブスカイト関連酸化物（用語3）の問題点を解消するものである。さらに、結晶構造（用語4）解析を行ったところ、Moが酸化物イオン伝導層に隣接したサイトを選択的に占有し、高い伝導度発現に寄与していることが分かった。

今回発見した新物質 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ は中低温域で高い伝導度を示すだけでなく、安定性、安全性、資源確保の観点でも優れており、固体酸化物形燃料電池やガスセンサー、酸素分離膜など幅広い分野での応用が期待される。

本研究成果は、2021年12月19日（現地時間）にドイツの国際学術誌「*Small*」電子版に掲載された。

●背景

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池 (SOFC) や酸素分離膜、ガスセンサーなど、クリーンエネルギー・環境分野で幅広く利用されている。しかし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。酸化物イオン伝導体を使用したデバイスの幅広い普及のためには、中低温域 (300~600°C) でも高い酸化物イオン伝導度 (酸素イオン伝導度ともいう) を示し、さらに強還元雰囲気においても安定、かつ安価な材料が必要である。ところが既存の材料の結晶構造は、蛍石型や立方ペロブスカイト型構造など一部の種類に限られており、使用できる元素の種類に制約があった。このため、既存材料の多くでは安定性や安全性に問題があったり、高価な希少元素を含んだりしていたことから、全く新しい結晶構造グループに属する新物質が求められていた。

六方ペロブスカイト関連酸化物は、広義のペロブスカイトの一種であり、これまでに多種多様な結晶構造や特性を示す物質が報告されている。ただし、既存の立方ペロブスカイト型酸化物では高い伝導度を示す酸化物イオン伝導体が多く報告されているのに対して、六方ペロブスカイト関連酸化物における酸化物イオン伝導体の報告は稀であった。東京工業大学の八島グループは最近、六方ペロブスカイト関連酸化物に属する $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料が、高い伝導度を示す酸化物イオン伝導体であることを発見し、この材料を再現性良く安価・簡便に合成する手法を高純度化学研究所と共同で開発した。しかしこの材料には、高い酸化物イオンの伝導に重要な格子間酸素 (用語 5) の量が十分でなく、強還元雰囲気では電子伝導を示すという欠点があった。また、Nb 原子と Mo 原子がそれぞれ結晶構造中で占有するサイト (席) が明確でなく、伝導メカニズムを理解する妨げになっていた。

●研究成果

今回の研究で研究グループは、希土類を含まない六方ペロブスカイト関連酸化物の新物質 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ の合成に成功し、これが中低温域 (300~600°C) で既存材料を上回る高い酸化物イオン伝導度を示すことを発見した (図 1a)。さらに、この $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ の全電気伝導度は広い酸素分圧の領域で一定であり、909°C 酸素分圧 $P(\text{O}_2) = 1.6 \times 10^{-24}$ atm という高温還元雰囲気の過酷な条件でも、発電効率を下げる電子伝導を無視できるという電氣的安定性を示した。また試料の X 線回折パターンは、強還元雰囲気での伝導度測定の前後で変化がないことから、 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ の化学的安定性も極めて高いことが分かった。

$\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ の結晶構造には、Ba と O が最密充填した BaO_3 層 (c 層と h 層) とは異なる、本質的な酸素欠損層 (c' 層, $\text{BaO}_{2.15}$ 層) が存在している (図 1c)。放射光 X 線回折測定 (用語 6) と中性子回折測定 (用語 7) を相補的に用いた結晶構造解析によって、この c' 層内には格子間酸素が存在し、これが

酸化物イオン伝導を担っていることが分かった。 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ では格子間酸素の量が既存材料よりも多く、このことが高い伝導度の発現に寄与していると考えられる。また放射光 X 線回折データを用いた構造解析によって、Mo が酸化物イオン伝導層である c' 層に隣接するサイト (図 1c の M2 席) を優先的に占有していることを発見した。既存の $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料では、遷移金属のサイト選択性を構造解析で明らかにすることができていなかったため、本研究は、六方ペロブスカイト関連酸化物における高い酸化物伝導度発現のメカニズムの理解と設計方針の確立に貢献するものだと見える。

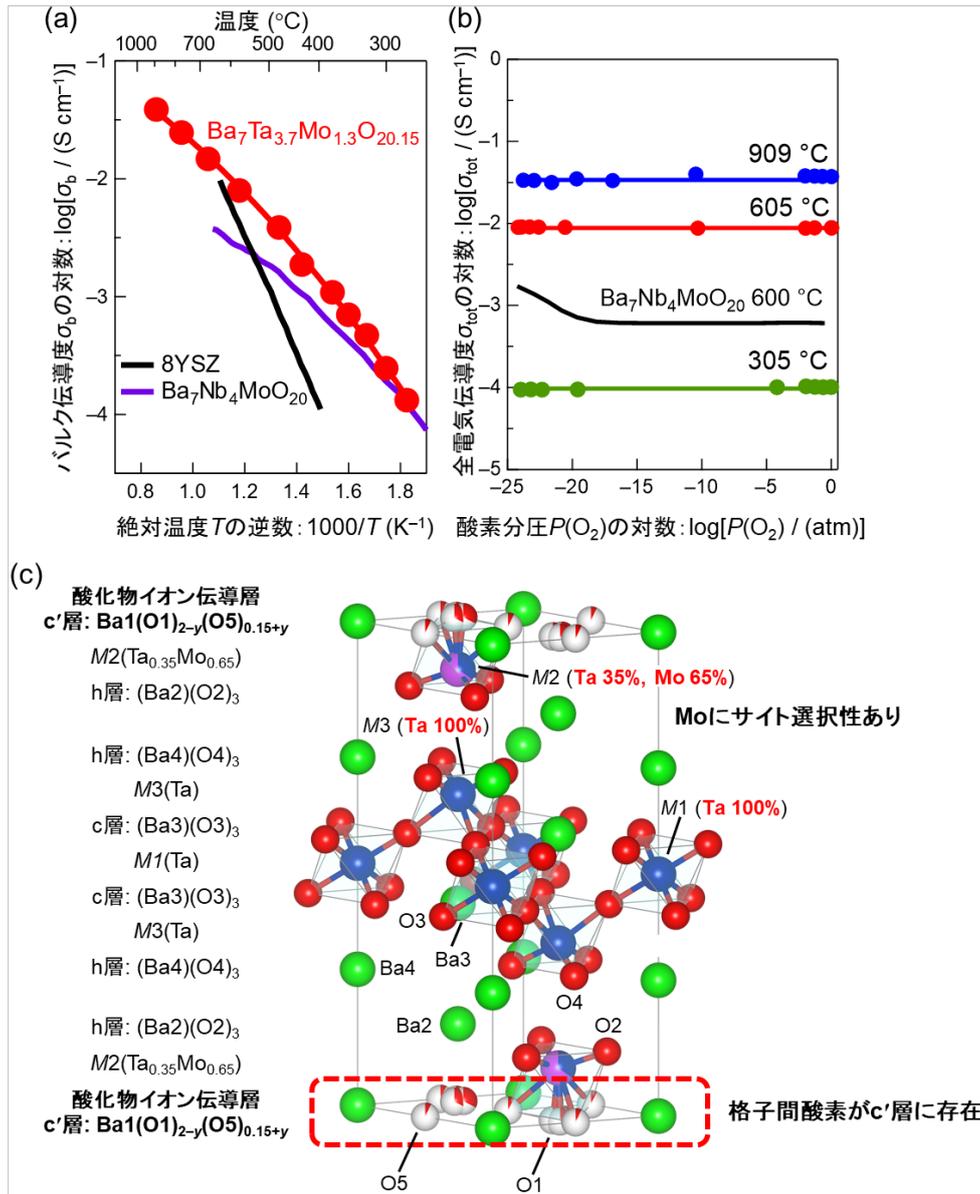


図 1: (a) 新酸化物イオン伝導体 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ のバルク伝導度 σ_b 。縦軸は対数 $\log\sigma_b$ 、横軸は絶対温度 T の逆数 $1000/T$ 。(b) 全電気伝導度 σ_{tot} の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性。縦軸は対数 $\log\sigma_{\text{tot}}$ 、横軸は酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ の対数 $\log(P(\text{O}_2))$ 。(c) $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ の 26°C における結晶構造。

●今後の展開

六方ペロブスカイト関連酸化物の酸化物イオン伝導体は、本研究における新物質 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ の発見により、従来指摘されていた問題点が解消されたことから、今後は新物質探索が活発に行われることが期待される。また、本研究で明らかになった遷移金属のサイト選択性は、酸化物イオン伝導体の新たな設計指針を示すものであり、今後、この指針に沿って新物質が数多く発見されることが予想される。 $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ は高い伝導度と安定性を併せ持つことから、燃料電池の固体電解質やガスセンサー、酸素分離膜材料として非常に魅力的である。このことは、六方ペロブスカイト関連酸化物が酸化物イオン伝導体として高いポテンシャルを持つことを示している。

【付記】

本研究は、科学技術振興機構（JST）A-STEP 機能検証フェーズ「低温作動 SOFC のための低コスト希土類フリー酸化物イオン伝導体の開発」、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）「本質的な酸素空孔層による新型プロトン・イオン伝導体の探索」、日本学術振興会研究拠点形成事業（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研究活動スタート支援「新しい酸化物イオン伝導体ファミリーの創製と伝導メカニズムの解明」、科学研究費助成事業若手研究「構造制御に基づく新型プロトン伝導体の開発」等の助成を受けて行った。

【用語説明】

- (1) $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ ：バリウム、タンタル、モリブデン、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の一つで、本研究で初めて合成された新物質である。
- (2) 酸化物イオン伝導体：外部電場を印加したときに酸化物イオンが伝導する物質。酸素イオン伝導体とも呼ばれる。純酸化物イオン伝導体のほか、酸化物イオン-電子混合伝導体などが知られている。
- (3) 六方ペロブスカイト関連酸化物：鉍物ペロブスカイト CaTiO_3 と同じあるいは類似した結晶構造を持ち、一般式 ABX_3 で表される化合物を ABX_3 ペロブスカイト型化合物と総称する（ 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きな陽イオン、 X は陰イオンを示す）。このペロブスカイト型化合物は AX_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 AX_3 層の六方最密充填からなる構造を有する。一方で六方ペロブスカイト関連化合物は、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 AX_3 層だけではなく、例えば AX_2V のような本質的に空孔 V を含む層を含む。

- (4) **結晶構造**：結晶とは、狭義には原子の配列が並進周期性を持つ物質であるが、広義にはシャープな回折ピークを示す物質として定義される。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。
- (5) **格子間酸素**：結晶のイオンは本来、正規の格子位置に存在するが、エネルギーが少し高い準安定な空隙位置（サイト：席）にイオンが少量存在する物質がある。この空隙位置を格子間サイトと呼ぶ。格子間サイトに存在する酸素原子を格子間酸素と呼ぶ。
- (6) **放射光 X 線回折測定**：放射光 X 線とは、電子を光とほぼ等しい速度に加速し電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な X 線である。放射光 X 線回折測定では、放射光 X 線を試料に照射し、回折強度を調べることで結晶構造を決定する。本研究では放射光 X 線回折を用いることで、**Mo** が酸化物イオン伝導層である c' 層に隣接するサイトを優先的に占有していることを発見した。
- (7) **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。外殻電子によって散乱される X 線に対し、中性子回折では原子核が散乱に関与する。このため、中性子回折では原子番号の小さい軽元素（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を用いて格子間酸素の位置を決定した。

【論文情報】

掲載誌：*Small* (Wiley)

論文タイトル：High Oxide-ion Conductivity in a Hexagonal Perovskite-related Oxide $Ba_7Ta_{3.7}Mo_{1.3}O_{20.15}$ with Cation Site Preference and Interstitial Oxide Ions

著者：Taito Murakami, Toshiya Shibata, Yuta Yasui, Kotaro Fujii, James R. Hester, and Masatomo Yashima

DOI：10.1002/sml.202106785

【問い合わせ先】

国立大学法人東京工業大学 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】

国立大学法人東京工業大学 総務部 広報課

Email: media@jim.titech.ac.jp

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

株式会社高純度化学研究所 経営推進室

広報 河原 正美 (かわはら まさみ)

Email: marketing@kojundo.co.jp

TEL: 049-284-1511 FAX: 049-284-1351

国立大学法人東北大学 工学研究科・工学部 情報広報室

Email: eng-pr@grp.tohoku.ac.jp

TEL: 022-795-5898 FAX: 022-795-5898