



Tokyo Tech

Press Release

2023年11月21日

東京工業大学

中低温域で世界最高のプロトン伝導性を示す 新規酸化物を発見

－低温域で高性能な燃料電池につながる新たな材料設計戦略－

【要点】

- 新たな材料設計戦略により、空白だった中低温域で世界最高のプロトン伝導度を示す新物質を発見。
- 活性化エネルギーの低さや三次元でのプロトン拡散といった、新物質の高いプロトン伝導度の要因を解明。
- 低温域で高性能なプロトン伝導性燃料電池（PCFC）などの開発につながると期待。

【概要】

東京工業大学 理学院 化学系の齊藤馨大学院生と八島正知教授は、従来とは全く異なる材料設計戦略により、中低温域で世界最高のプロトン（ H^+ 、水素イオン）伝導度（用語1）を示す新物質 $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ （用語2）を発見した。さらに結晶構造解析と理論計算から、新物質の高プロトン伝導度の要因を明らかにした。

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、中低温域（50～500℃）で高いプロトン伝導度を示す材料を用いたプロトン伝導性燃料電池（PCFC）が期待されている。従来のペロブスカイト型プロトン伝導体（用語3）には、高いプロトン伝導度を実現するために必要とされるアクセプタードーピング（用語4）によって、中低温域でかえってプロトン伝導度が低くなってしまいう問題があった。一方、本質的な酸素空孔（用語5）を持つ材料は、アクセプタードーピングをしなくても比較的高いプロトン伝導度を示す新材料として近年注目されている。しかしこれまでの材料は二次元的に規則化した本質的な酸素空孔を持つため、プロトン伝導度が十分高くはなかった。

今回、齊藤大学院生と八島教授は、三次元的に不規則化した本質的な酸素空孔を持つペロブスカイトにドナードーピング（用語6）を行うという、従来の戦略とは全く異なる材料設計戦略により、中低温域で高プロトン伝導を示す新物質 $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ を発見した。さらに、中性子回折（用語7）データを用いた結晶構造解析と第一原理分子動力学シミュレーション（用語8）により、この物質の高いプロトン伝導度の要因は、(1) プロントラッピング（用語9）軽減による低い活性化エネルギー、(2) 高いSc濃度、(3) 高いプロトン濃度、(4) 三次元のプロトン拡散にあることを明らかにした。

本研究成果は2023年11月17日（英国時間）にネイチャー・ポートフォリオの学術誌「*Nature Communications*」に掲載された。

●背景

プロトン伝導体はプロトン (H^+) 伝導を示す物質であり、プロトン伝導性燃料電池 (PCFC: プロトンセラミック燃料電池ともいう) や水素ポンプ、水素センサーなど、さまざまな電気化学デバイスへの応用が可能なクリーンエネルギー材料として期待されている。イオン半径と酸化数が小さいプロトンは、拡散のエネルギー障壁が低く、酸化物イオンよりも低温で比較的高い電気伝導度を示す。そのため、PCFC ではプロトン伝導体を電解質として用いることで、酸化物イオン伝導体を固体電解質に用いた従来の固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と比べて作動温度を低くできると期待されている。

従来のペロブスカイト型プロトン伝導体の多くは、母物質では高い伝導度を示さないことが知られており、一般的に高いプロトン伝導度を実現するためには、アクセプタードーピングを行って、結晶構造内に酸素空孔を導入する必要がある。これは水蒸気がプロトン伝導体と反応すると、導入した酸素空孔に H_2O の O が取り込まれ、生成したプロトンが材料中を拡散することでプロトン伝導が起こるためである。しかし酸素空孔がプロトンを補足してしまうプロントラッピングという現象が起き、中低温域 ($50\sim 500^\circ C$) でプロトン伝導度が低くなってしまふ。そのため中低温域には、高いプロトン伝導を示す物質が存在しない「ノルビーギャップ」と呼ばれる空白領域があり、長い間重大な問題となっていた。

こうしたプロトン伝導体について、八島教授らのグループは最近、本質的な酸素空孔を持つ材料である Ba_2LuAlO_5 、 Ba_2ScAlO_5 、 $BaY_{1/3}Ga_{2/3}O_{2.5}$ 、 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ などが、ドーピングを行っていないにもかかわらず、中低温域でプロトン伝導性を示すことを報告した。これらの本質的な酸素空孔を持つ材料は近年、ドーピングなしで比較的高いプロトン伝導性を示すことから、プロントラッピングを軽減できる新材料として注目されている。しかし、これらの材料では酸素空孔が特定の酸素サイトに局在して規則化しており、本質的な酸素空孔が不規則化した材料の研究はほとんどなされてこなかった。

●研究成果

本研究では、不規則化した本質的な酸素空孔を持つ母物質として立方ペロブスカイト型 $BaScO_{2.5}$ に着目した。 $BaScO_{2.5}$ に着目した理由は、(1) Sc を含むプロトン伝導体が多数あること、(2) 規則化した酸素空孔を持つ Ba_2LuAlO_5 、 Ba_2ScAlO_5 、 $BaY_{1/3}Ga_{2/3}O_{2.5}$ 、 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ などとは異なり、立方ペロブスカイト型 $BaScO_{2.5}$ は酸素空孔の占有不規則性があり、三次元のプロトン伝導を可能にするので、高いプロトン伝導度が期待されることである。しかし、 $BaScO_{2.5}$ のプロトン伝導度は低く、さらに立方ペロブスカイト型 $BaScO_{2.5}$ は平衡相ではない。そのため、プロトン伝導度向上および立方ペロブスカイト相の安定化のために、 Mo^{6+} のドナードーピングを行った。 Mo を選択した理由は、(1) Mo を含むプロトン伝導体が多数あること、(2) Mo^{6+} は Sc^{3+} に比べて価数が高く、プロントラッピングを軽減できると期待されることである。その結果、新物質の $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ を発見した。

研究グループは、固相反応法により、立方ペロブスカイト型の $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ を合成した。合成した試料の電気伝導度を測定したところ、 H_2O 気流中と D_2O 気流中での電気伝

導度の比が古典論に基づいた同位体効果の理想値 1.41 に近かった。また、広い酸素分圧 $P(O_2)$ 域において $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ の電気伝導度が $P(O_2)$ に依存しないため、電子伝導が無視でき、化学的・電気的安定性も高いことが分かった。さらに、プロトンの輸率を見積もったところ、1 に近いことが分かった。これらの結果は $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ においてプロトンが支配的な伝導種であることを示している。

湿潤空気気流中で測定した交流インピーダンスデータを用いて見積もった $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ のバルク伝導度は、代表的なプロトン伝導体である $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$ など他のプロトン伝導体に比べて高く、 320°C 以上で 0.01 S cm^{-1} を超える世界最高のプロトン伝導度を示した (図 1a)。ほとんどのセラミックプロトン伝導体はノルビーギャップより低いプロトン伝導度を示すのに対し、 $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ はノルビーギャップ内で高いプロトン伝導度を示した (図 1b)。さらに、 $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ 粉末を 320°C で二酸化炭素中 240 時間アニールしても分解しなかったことから、高い化学的安定性を持つことが示された。こうした高いプロトン伝導度、高い化学的・電気的安定性および高いプロトン輸率は、 $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ が優れたプロトン伝導体であることを示している。

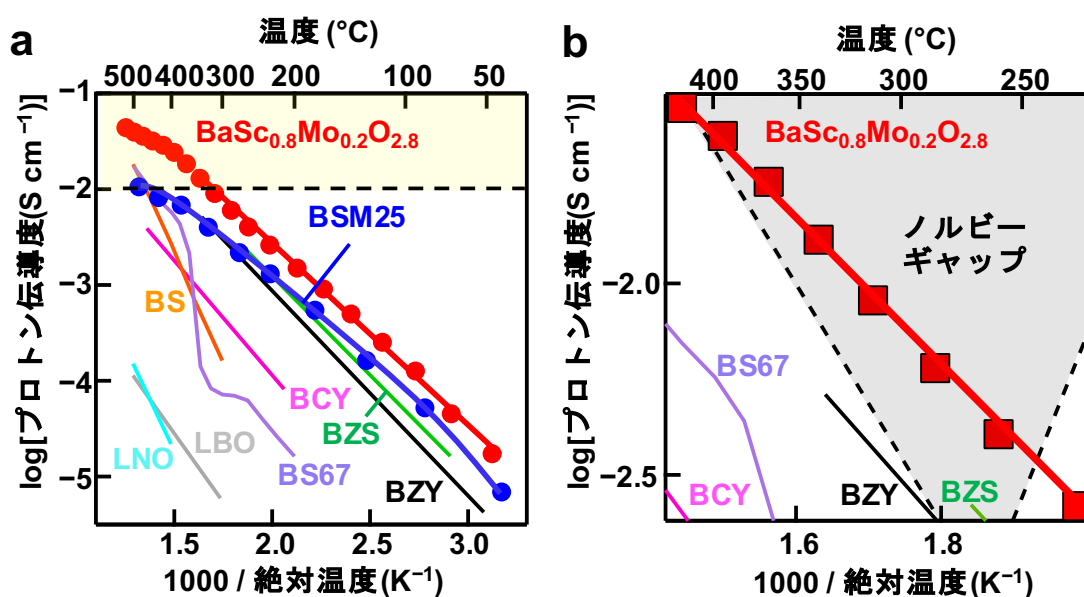


図 1 (a) $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ と代表的なプロトン伝導体のプロトン伝導度の比較。(b) ノルビーギャップと高プロトン伝導体のプロトン伝導度。(©著者ら、Nature Publishing Group)

高いバルクプロトン伝導度の要因を調べるために、 -243°C と 27°C において測定した、重水置換した $BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}$ の中性子回折データを用いて、リートベルト解析および熱重量分析を行った。その結果、構造解析から得られたプロトン濃度と、熱重量分析から得られたプロトン濃度はよく一致し、バルクに水が取り込まれていることが示された。この結果は、高いバルクプロトン伝導度の要因の一つが高いバルクプロトン濃度であることを示している。

中性子回折データを最大エントロピー法 (用語 10) により解析して中性子散乱長密度分布 (用語 10) を得た (図 2a,b)。 27°C において中性子散乱長密度分布がサイト間で連結

していることは、プロトン（正確にはデューテロン）のホッピングを示唆しており、結合原子価法（用語 11）により得られたテストプロトンのエネルギー図とも一致していた（図 2b,c）。また、結合原子価法により得られたプロトンのエネルギー等値面は三次元のプロトン拡散経路を示しており、BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}における不規則化した酸素空孔が三次元のプロトン拡散を可能にしている。この三次元のプロトン拡散は高いプロトン伝導度の要因の一つである。

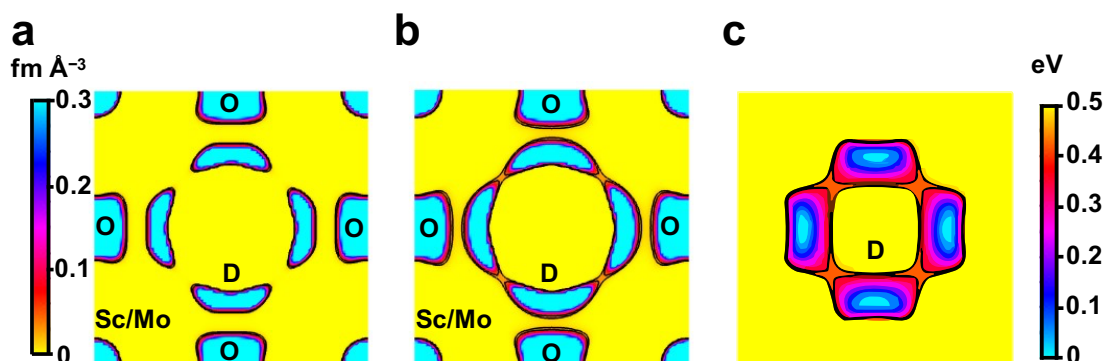


図 2 BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}の *ab* 面（座標 $z=0$ ）における (a) -243°C と (b) 27°C における中性子散乱長密度分布および、(c) 結合原子価法により得られたテストプロトンのエネルギー図（©著者ら、Nature Publishing Group）

次に、プロトン拡散係数をバルクプロトン伝導度およびプロトン濃度から見積もった。BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}の拡散係数は、他の代表的なプロトン伝導体である BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} など他のプロトン伝導体に比べて高く、このことは高いバルクプロトン伝導度の要因の一つである。また高い拡散係数は、第一原理分子動力学シミュレーションによっても支持された。高い拡散係数の理由を調べるために、第一原理分子動力学シミュレーションを用いてプロトンの軌跡と確率密度分布を可視化した（図 3a,b,c）。これにより得られたプロトンの軌跡は、プロトンが長距離拡散していることを示している（図 3a）。また、プロトンは Mo⁶⁺ 周りには存在せず、Sc³⁺ 周りにはのみ存在し、ScO₆ 周りを拡散することが明らかになった（図 3b,c）。さらに、Sc 濃度が増加するにつれ、拡散係数が増加することから、BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8} における高い拡散係数は高い Sc 濃度に起因し得ることが分かった。

最後に、拡散係数の活性化エネルギーを見積もり、従来のアクセプタードーピングされたプロトン伝導体と比較した。その結果、BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}の活性化エネルギーはアクセプタードーピングされたプロトン伝導体に比べて低く、プロトントラッピングが軽減されていることが確認された。第一原理分子動力学シミュレーションのプロトンの確率密度分布からも、Mo⁶⁺ ドナーとプロトン H⁺ の反発が支持されている（図 3b,c）。この BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8} の低い活性化エネルギーは、低温域における高いプロトン伝導度の要因の一つである。

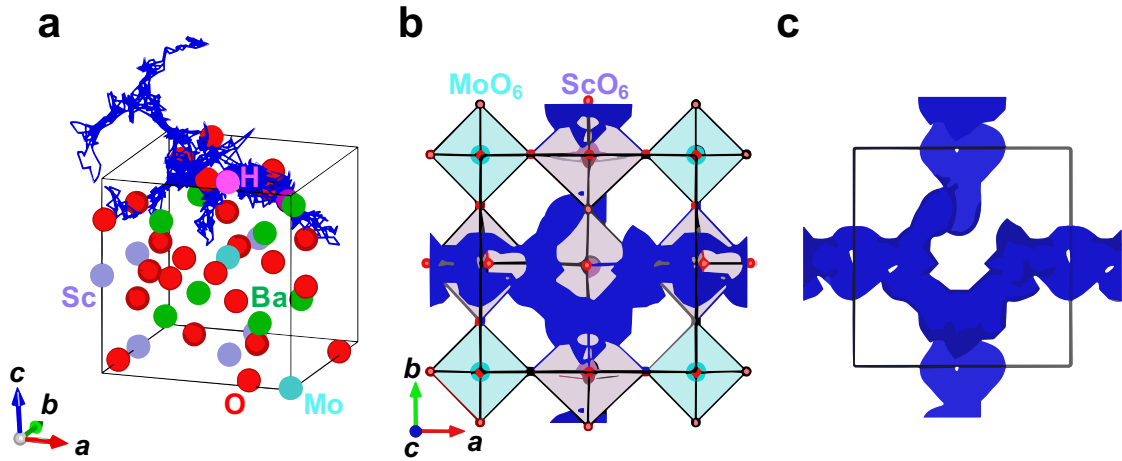


図3 第一原理分子動力学シミュレーションにより得られた(a) 青いプロトンの軌跡および、(b, c) 0.001 \AA^{-3} におけるプロトンの確率密度の青い等値面。(b)には八面体も描いてある。(©著者ら、Nature Publishing Group)

●社会的インパクト

本研究では、世界最高のプロトン伝導度を示す新物質 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ を発見した。中低温域で高いプロトン伝導度や高い化学的・電気的安定性、高いプロトン輸率を示す $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ を電解質に用いることで、中低温域で高性能なプロトンセラミック燃料電池を作製できる。そのため、高価な白金が必要なくなるとともに、耐熱材料が不要となり、燃料電池の製造コストを大幅に下げられることが期待される。 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ は、高性能燃料電池のほかにも、ポンプや水素センサーなどへの応用が見込まれている。これらの点から、本研究の成果には、新しいクリーンエネルギー技術と持続可能な社会の実現に貢献し、エネルギー・環境問題を解決するという社会的インパクトがあるといえる。

●今後の展開

本質的な酸素空孔を持つ新材料 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ は、従来のプロトン伝導体の設計戦略である「アクセプタードーピング」とは異なる、「不規則化した本質的な酸素空孔を持つペロブスカイトへのドナードーピング」という新たな戦略により発見された。さらに、 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ のプロトン伝導度は従来のアクセプタードーピングを超える性能を出せることを実証したことは、インパクトの大きい成果である。本質的な酸素空孔を持つ材料は多数あるため、今後は $\text{BaScO}_{2.5}$ などの本質的な酸素空孔を持つ材料の研究開発が活発になると考えられる。また、 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ を用いた電気化学デバイスの開発もなされるだろう。

●付記

本研究の一部は、JSPS 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」(21K18182)、同 基盤研究（A）「新構造型イオン伝導体の創製と構造物性」(19H00821)、同 特別研究員奨励費 (23KJ0953)、JST 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）産学共同（育成型）「高性

能 SOFC の実現に向けた新規イオン伝導体の開発」(JPMJTR22TC)、JSPS 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」および「エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点」等の助成を受けて行われた。

【用語説明】

- (1) **プロトン (H⁺、水素イオン) 伝導度**: プロトンが伝導することによる電気伝導度。
- (2) **BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}**: バリウム、スカンジウム、モリブデンおよび酸素から構成される酸化物。本質的な酸素空孔を持つ母物質 BaScO_{2.5} において Sc の一部を Mo により置換した酸化物である。今回合成した BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8} が水和すると、化学組成は BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8}·xH₂O=BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8-x}(OH)_{2x} (0<x≤0.2) となり、OH の形で水が取り込まれる。
- (3) **プロトン伝導体**: 外部電場を印加したときに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) **アクセプタードーピング**: あるホスト化合物に含まれる陽イオンよりも価数の低い陽イオン (アクセプター) をドーピングすること。例えば、Zr⁴⁺ に対して Y³⁺ をドーピングすることを指す。アクセプタードーピングにより、電気的中性を保つために酸素空孔 (結晶中の酸素が存在しうる席で原子が欠けている所) が形成される。この酸素空孔に水蒸気 (H₂O) が入り込み、酸化物中にプロトン (H⁺) が導入される。
- (5) **本質的な酸素空孔**: 化学置換を行っていない母物質に存在する酸素空孔。例えば蛍石型 Bi₂O₃ は本質的な酸素空孔□を使って Bi₂O₃□と書くことができる。本研究で発見した BaSc_{0.8}Mo_{0.2}O_{2.8} の母物質 BaScO_{2.5} は BaScO_{2.5}□_{0.5} と書くことができる。本質的な酸素空孔を持つ酸化物はプロトン伝導体あるいは酸化物イオン伝導体として注目されており、本質的な酸素空孔を持つイオン伝導体は新しい研究分野である。
- (6) **ドナードーピング**: あるホスト化合物に含まれる陽イオンよりも、価数の高い陽イオン (ドナー) をドーピングすること。ドナーは、ホストカチオンに比べて価数が大きいので、実質的にプラスの電荷となり、プロトンをトラップしないと期待される。
- (7) **中性子回折**: 中性子による回折。重元素と、水素や酸素などの軽元素の両方を含む物質では、軽元素の中性子散乱コントラストが X 線散乱コントラストと比べて相対的に高いことが多い。そのため、X 線回折ではなく中性子回折データを用いた構造解析によって、軽元素の原子の原子座標、占有率と原子変位パラメータを正確に決めることができる。
- (8) **第一原理分子動力学シミュレーション**: 実験データなどの経験パラメータを用いずに、計算対象となる原子の種類と数、初期配置を用いて、量子力学に基づいて電子状態を計算することにより、原子間に働く力を見積もり、物質における原子の運動や物質の性質を調べるシミュレーション。

- (9) **プロトントラッピング**：アクセプターがプロトンを引き付ける現象。アクセプターはホストカチオンに比べて価数が小さいので、実質的にマイナスの電荷となり、プロトンをトラップ（捕捉）してしまう。
- (10) **最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method; MEM)、中性子散乱長密度分布**：MEM は情報理論の一つで、計測データの不確かさ（情報エントロピー）が統計的にもっともらしく（最大に）なるように推定する方法である。MEM を使うと、信号のノイズを低減させ、より鮮明な信号にすることができる。一方で中性子散乱長密度分布とは、原子核の密度分布に中性子の原子散乱能（中性子散乱長）を掛けたものである。中性子回折データのリートベルト解析により得られた構造因子に対して MEM を適用すると、より正確な中性子散乱長密度分布が得られる。
- (11) **結合原子価法**：物質中の原子間距離と経験的なパラメータを使い、対象イオンの価数（酸化数）や構造の安定性、テストイオンのエネルギーを計算する方法。イオンが単位胞を横切って移動するときのエネルギー障壁も見積もることができる。単純な式で計算するため、数多くの化合物や組成に対するエネルギー障壁を計算し、新型イオン伝導体の候補をスクリーニングすることにも利用できる。

【論文情報】

掲載誌：*Nature Communications*, Vol.14, no.7466, 10 pages (2023)

論文タイトル：High Proton Conductivity within the 'Norby gap' by Stabilizing a Perovskite with Disordered Intrinsic Oxygen Vacancies（不規則化した本質的な酸素空孔を持つペロブスカイトの安定化による Norby gap 内の高いプロトン伝導度）

著者：Kei Saito, Masatomo Yashima*（齊藤馨 東京工業大学 大学院生、八島正知 東京工業大学 教授）

* Corresponding author

DOI：10.1038/s41467-023-43122-4

【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 広報課

Email: media@jim.titech.ac.jp

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