

整理番号	2019-J-126	報告者氏名	村上 泰斗
------	------------	-------	-------

研究課題名  
高いイオン伝導度を示す希土類フリー酸化物材料の開発

<代表研究者> 機関名：東京工業大学 職名：特任助教 氏名：村上泰斗

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

イオン伝導体は燃料電池や酸素センサーなど幅広い応用例のあるクリーンなエネルギー材料として注目されている。高い伝導度を持ち、高安定かつ低コスト（希土類フリー）な新材料を開発すれば、革新的な電気化学デバイスへの発展が期待できる。しかし、これまで高い伝導度を示す物質は蛍石型や立方ペロブスカイト型など特定の結晶構造のものに限られていた。最近、Fopらは新たに六方ペロブスカイト関連構造を持つBa<sub>3</sub>MoNbO<sub>8.5</sub>が酸化物イオン伝導を示すことを見出した。六方ペロブスカイト関連構造はAO<sub>3</sub>層（A: Baなどの金属）の六方最密充填と立方最密充填が様々な比で積層した構造を持ち、これまで500種類以上の物質が知られているが、酸化物イオン伝導体の報告例は殆ど無かった。申請者は予備実験において、六方ペロブスカイト関連構造を持つBa<sub>7</sub>Nb<sub>4</sub>MoO<sub>20</sub>系材料が次世代の燃料電池にとって重要な中低温領域で既存材料よりもはるかに高い伝導度（300℃で実用材料であるイットリア安定化ジルコニアYSZの64倍）を示すことを見出した。この結果は、六方ペロブスカイト関連酸化物が新しい酸化物イオン伝導体ファミリーとしての高いポテンシャルを持つことを示している。本課題では、六方ペロブスカイト関連酸化物において理論的手法を駆使して新材料の選定を行い、高い伝導度 (>10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup>) の実現を目指した。さらに、中性子回折測定や放射光X線回折測定といった手法を駆使することで精密な結晶構造解析を行い、その高い伝導性がどのような構造的要因に由来するかを明らかにすることを目的とした。

これまでイオン伝導体の報告が殆どなかった六方ペロブスカイト関連酸化物着目して新材料探索を行い、いくつかの新型イオン伝導体を発見した。Ba<sub>7</sub>Nb<sub>4</sub>MoO<sub>20</sub>に過剰酸素を導入した組成を固相法により合成し、直流・交流伝導度と輸率を評価したところ、中低温で既存の材料を大幅に上回る高い酸化物イオン伝導度を示すことを見出した。また、過剰酸素量の制御を行い、伝導に最適な過剰酸素量を決定した。さらに、中性子回折測定データへの構造解析、結合原子価法、第一原理分子動力学法により、酸化物イオンの伝導経路を調べ、Baの周りを二次元的に拡散する経路を見出した。また、六方ペロブスカイト関連酸化物Ba<sub>7</sub>Nb<sub>4</sub>MoO<sub>20</sub>に化学置換を施し、新物質Ba<sub>7</sub>M<sub>1-x</sub>Mo<sub>4+x</sub>O<sub>20+δ</sub>（M: 遷移金属）の合成にも成功している。得られた物質が、高還元雰囲気での安定性・イオン伝導性能に優れることを明らかにした。

新規酸化物イオン伝導体の探索を行う過程で、六方ペロブスカイト関連酸化物には酸化物イオンだけでなくプロトンを通す物質があることに気づき、偶然にも新型プロトン伝導体Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub>の発見に至った。既存のプロトン伝導体の殆どすべては、母物質のままでは高い伝導度を示さず、伝導度向上のためには、化学置換により格子中に酸素空孔を導入する必要がある。一方、Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub>は化学置換無しにもかかわらず、中低温域で立方ペロブスカイト以外の物質群の中で最も高い伝導度を示した。Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub>はBaO<sub>3</sub>からなる最密充填層（c層）のほか、BaOからなる酸素欠損層（h層）を持つ。申請者は中性子回折測定を用いることで、プロトンがh層に存在して電気伝導を担っていることを明らかにした。このような特徴は既存のプロトン伝導体と一線を画しており、新しいプロトン伝導体の設計指針として期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

#### 口頭発表

Relationship between the crystal structure and electrical properties of an oxide ion conductor with hexagonal perovskite-type structure

Taito Murakami, Takafumi Tsujiguchi, Yuichi Sakuda, Yuta Yasui, Ping Miao, Masato Hagihara, Shuki Torii, Takashi Kamiyama, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima

The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13),  
Okinawa Convention Center, Japan, 19 Oct, 2019, 29-B4-S14-04 (oral)

機能性複合アニオン酸化物の構造と物性

村上泰斗

新学術「複合アニオン」の第四回公開シンポジウム（つくば）, 2020年

本質的な酸素欠損層を持つ新型プロトン伝導体の発見（依頼公演）

村上泰斗, 八島 正知, James Hester

日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム, オンライン, 2017, 9月2日, 2020年

複合アニオン化合物の構造解析と構造物性

村上泰斗, 藤井孝太郎, 八島 正知

第9回複合アニオンウェブセミナー, オンライン, 12月1日, 2020年

#### ポスター発表

新構造型プロトン伝導体  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  の発見

村上泰斗, 八島 正知, James Hester

日本セラミックス協会 2020年年会, 工学院大学, 1P172, 3月5日, 2020年

#### 誌上発表

High Proton Conductivity in  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers

Taito Murakami, James R. Hester, and Masatomo Yashima

J. Am. Chem. Soc., American Chemical Society, 142, 27, 11653 (2020).

Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth-Activated  $\text{Sr}_{3-x}\text{A}_x\text{AlO}_4\text{H}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}; x = 0, 1$ ): New Members of Aluminate Oxyhydrides

Tong Wu, Kotaro Fujii, Taito Murakami, Masatomo Yashima, Satoru Matsuishi

Inorg. Chem., American Chemical Society, 59, 15384–15393 (2020).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 研究の目的

酸化物イオン伝導体は、燃料電池や酸素センサー、触媒など様々な分野において要となるエネルギー材料である。YSZ（イットリア安定化ジルコニア）に代表される従来の材料はいずれも（1）高価な希土類元素を含み、（2）動作温度が高い（600℃以上）ため、広い実用化には至っていない。中低温領域で高い伝導度を持ち、高安定かつ低コストの新材料を開発すれば、革新的な電気化学デバイスへの発展が期待できる。しかし、これまで高い伝導度を示すイオン伝導体は蛍石型や立方ペロブスカイト型、フェルグソナイト型など一部の結晶構造のものに限られていることから、分野の進展に停滞感がある。このような現状を打破し、中低温域で実用的なイオン伝導度を実現するためには、新しい結晶構造を持つ材料の積極的な設計・開発が必要不可欠である。

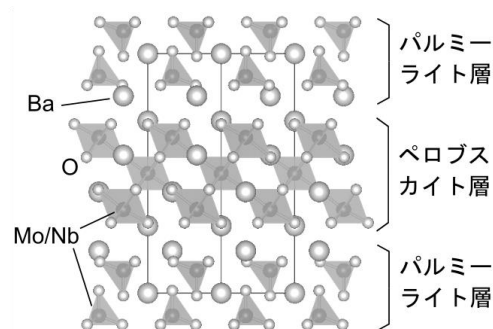


図1. 酸化物イオン伝導体  
 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の結晶構造

最近、六方ペロブスカイト関連構造において新たに酸化物イオン伝導度を示す新材料  $Ba_3MoNbO_8$  が報告された。六方ペロブスカイト関連構造は  $AO_3$  層（A: Ba などの金属）の六方最密充填と立方最密充填が様々な比で積層した構造を持ち、これまで 500 種類以上の物質が知られているが、酸化物イオン伝導体の報告例は殆ど無かった。申請者らは、本課題の予備実験として新物質探索を行い、より酸化物イオンの拡散のボトルネックサイズが大きい新材料の開発を進めたところ、既存の材料を大きく上回る伝導度を示す六方ペロブスカイト関連酸化物を発見したと考えられる結果を得た。この結果から、六方ペロブスカイト関連酸化物には既存材料を超える性能を示すポテンシャルがあることを着想し、本課題に至った。

本課題では、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  等の六方ペロブスカイト関連酸化物を探索し、（1）高い酸化物イオン伝導度（ $> 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ）を示す新材料を発見し、（2）中性子・放射光 X 線回折と最大エントロピー法を駆使して高伝導度の起源を明らかにすることを目指した。対象となる候補物質は 500 種類以上あるが、理論的手法(結合原子価法)を駆使して候補を効率的に選定した。以上を通じ、六方ペロブスカイト関連酸化物の新型イオン伝導体を発見するとともに、高いイオン伝導性を示すための構造的要因を明らかにし、新しいイオン伝導体の設計指針を打ち立てることを目的とした。

### 研究の経過

本研究の研究期間内では、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  系材料をはじめとする六方ペロブスカイト関連酸化物について、結合原子価法に基づいたスクリーニングにより候補材料を選定し、各材料のイオン伝導特性を評価した。各試料の合成には空気中での固相反応を用いた。典型的には、原料の酸化物粉体原料を乳鉢で粉碎・混合し、加圧してペレット化し、高温（1000～1600℃程度）で加熱して目的物を得た。X 線回折測定により目的物の同定を行った。場合によって、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）と X 線光電子分光法（XPS）を行い目的物質が得られたことを確認した。熱重量測定によって含有  $H_2O$  量、直流四端子法によって様々なガス雰囲気中での伝導度を評価した。インピーダンス測定により、イオン伝導度を求めた。さらに、結晶構造の詳細を明らかにするため中性子回折データを測定し、結合原子価に基づきプロトン及び酸化物イオンのエネルギーを計算した。

これらの過程で、原料の試薬や合成に用いる器具（乳鉢、スターラーなど）を計上した。また、伝導度測定の際の雰囲気制御のために各種ガスを購入した。水蒸気中での伝導評価のために必要な蒸留水、重水、洗浄瓶を購入した。空気中での合成のほか、必要に応じて真空下での焼成を行ったため、石英管や雰囲気密閉に必要な O リングを購入した。また、一部の試料については燃料電池の性能評価のために一般財団法人ファインセラミックスセンターに IV 評価を依頼した。

## 研究の結果

### (1) 新型酸化物イオン伝導体の発見 1

六方ペロブスカイト関連酸化物  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  は高い酸化物イオン伝導度（およびプロトン伝導度）を示す材料であるが、実用化に適する水準の伝導度には達していない。本課題では、異価原子置換（ドーピング）によりさらなる伝導度の向上を目指した。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  のカチオンの一部を元素置換して  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  の酸素量を  $20 \rightarrow 20+\delta$  と変化させた化合物の合成は、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間仮焼をした後  $1100^\circ\text{C}$  で 24 時間焼結する固相反応法により行った（約 30 種類）。X 線粉末回折測定によって目的物が合成できていることを確かめた。まず、大気中での全電気伝導度測定で合成したサンプルの伝導度を評価し、 $\delta$  を大きくするほど伝導度が向上することを発見した。この結果を基に交流測定とインピーダンス解析によってバルク伝導度の傾向を求めた。また、最も全電気伝導度が高かった組成について、酸化物イオンの輸率を酸素濃淡電池による起電力測定法により求めた。六方ペロブスカイト関連酸化物  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  系材料のバルク伝導度が格子間酸素量  $\delta$  を増やすことによって向上することを発見した。さらに、特に低温領域において高いバルク

伝導度を示すことを発見した ( $306^\circ\text{C}$  で  $\delta=0.1$  は  $\sigma_{\text{Bulk}}=1.05 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )。これは同じく六方ペロブスカイト関連酸化物の  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$  よりも 769 倍高い値である。輸率測定の結果、 $600^\circ\text{C}$  以上で酸化物イオンの輸率が 100% に近いことを示した。また、プロトン伝導度はバルク伝導度と同様に格子間酸素量  $\delta$  を  $0.05 \rightarrow 0.1$  と増やすことで、プロトン伝導度が向上することを発見した。格子間酸素量の増加に伴って  $\text{H}_2\text{O}$  を保持しやすくなり、プロトン伝導度の向上につながったと考えられる。

さらに、高温での中性子回折測定データへの構造解析、結合原子価法、第一原理分子動力学法により、酸化物イオンの伝導経路を調べ、Ba の周りを二次元的に拡散する経路を見出した。本物質は、高い伝導度を示すだけでなく、高価な希土類元素を含まず安定性が高いことから燃料電池をはじめとした応用展開が期待できる。本系に関して特許を取得し、論文の投稿を準備中である。

### (2) 新型酸化物イオン伝導体の発見 2

さらに関連物質の探索を行った結果、高温・高還元雰囲気においても安定かつ、高い伝導度を示す新規酸化物イオン-プロトン混合伝導体  $\text{Ba}_7\text{M}_{4-x}\text{M}'_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$  を発見した。ここで  $M$  と  $M'$  は異なる金属元素である。 $\text{Ba}_7\text{M}_{4-x}\text{M}'_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$  ( $x=0.3, 0.5, 0.7$ ) を固相反応により合成した。放射光 X 線回折 (SXR) データの Rietveld 解析により結晶構造を精密化した。電気伝導度の温度依存性および酸素分圧依存性を、乾燥空気中および湿潤空気中にて直流四端子法で測定した。SXR データの Rietveld 解析から、 $\text{Ba}_7\text{M}_{4-x}\text{M}'_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$  ( $x=0.3, 0.5, 0.7$ ) は六方ペロブスカイト関連酸化物  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  と類似の結晶構造を持つことを示した。全電気伝導度測定の結果、いずれの試料においても YSZ を超える高い伝導度を示した。特に  $x=0.3$  が最も高い伝導度を示した ( $601^\circ\text{C}$  で  $\sigma = 0.74 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ )。  $\text{Ba}_7\text{M}_{3.7}\text{M}'_{1.3}\text{O}_{20.15}$  の電気伝導度は  $1.0 \sim 1.0 \times 10^{-23} \text{ atm}$  の広い酸素分圧範囲において一定であったことから、高温・高還元雰囲気でも酸化物イオンが支配的な伝導種であることが示唆された (図 3)。

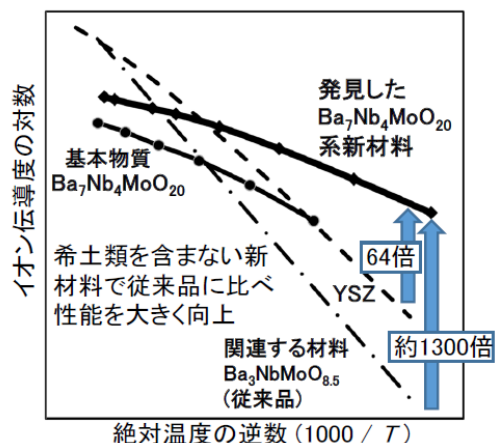


図 2. 新しく発見した  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  系材料の高い酸化物イオン伝導度

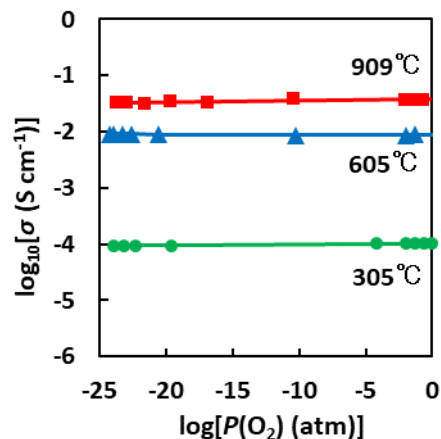


図 3.  $\text{Ba}_7\text{M}_{3.7}\text{M}'_{1.3}\text{O}_{20.15}$  の全電気伝導度の酸素分圧依存性。

加湿空気下での電気伝導度測定では乾燥空気下と比べ伝導度が向上したことから、プロトン伝導が示唆された。したがって、今回発見した  $\text{Ba}_7\text{M}_{4-x}\text{M}'_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$  ( $x=0, 3, 5, 7$ ) は酸化物イオン-プロトン混合伝導体であり、高温・高還元雰囲気での過酷な条件においても極めて安定でかつ、高い酸化物イオン伝導度を示す新規材料であると言える。この結果は、2021年3月の日本セラミクス協会の年会でトピックス講演に選出された。現在、論文の投稿を準備中である。

## (2) 新型プロトン伝導体の発見

新規酸化物イオン伝導体の探索を行う過程で、六方ペロブスカイト関連酸化物には酸化物イオンだけでなくプロトンを流しうる物質があることに気づき、偶然にも新型プロトン伝導体  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  を発見した。  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  は空気中での高温固相反応により合成が可能である。原料粉末を混合およびペレット成形し、空气中  $1600^\circ\text{C}$  で加熱することにより焼結体を得た。X線回折測定によりおおむね単相の目的物が得られたことが分かった。

$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  の全電気伝導度は、乾燥雰囲気と比べて湿潤雰囲気（水蒸気分圧  $P(\text{H}_2\text{O})=0.017 \text{ atm}$ ）では伝導度が大幅に向上し、  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  がプロトン伝導を示すことを示唆した。酸素分圧を変えて種々の温度・雰囲気での全電気伝導度を測定したところ、  $600^\circ\text{C}$  と  $400^\circ\text{C}$  の湿潤雰囲気では全測定範囲で伝導度が酸素分圧に依存せず、イオン伝導が支配的となっていることが分かった。湿潤雰囲気での伝導度の大幅な向上と合わせて、  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  がプロトン伝導体であることが示された。既存のプロトン伝導体の殆どすべては、母物質のままでは高い伝導度を示さず、伝導度向上のためには、化学置換に

より格子中に酸素空孔を導入する必要がある。  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  は一切の化学置換をしていないにも関わらず、立方ペロブスカイト型酸化物と同程度の高い伝導度を示した。既存のプロトン伝導体では、高い伝導度発見のために低価数カチオンによる化学置換を行い、格子中に酸素空孔を導入する必要がある。  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  は格子中に本質的な酸素欠損層（h'層）を含み、  $\text{H}_2\text{O}$  を受け入れるのに十分な空間があるため、この酸素欠損層が  $\text{H}_2\text{O}$  の取り込みに重要な役割を担っていると考えられる。

$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  の結晶構造の詳細を明らかにするため、中性子回折データへのリートベルト法により結晶構造解析を行った。計算の結果、O3サイトの近くにプロトンの安定位置があることが分かり、対応する位置にプロトン置いてリートベルト解析を行うことで、信頼度因子  $R_{wp} = 2.76\%$  と良好な解析結果が得られた。これにより、  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  のh'層において酸化物イオンとプロトンが存在しプロトン伝導のキャリアの供給を担っていることを示した。このような特徴は既存のプロトン伝導体と一線画してあり、新しいプロトン伝導体の設計指針として期待される。本成果は、米国の化学雑誌 *J. Am. Chem. Soc.* (IF = 14.357) に掲載されており、特許も取得している。科学新聞でも記事として取り上げられ、東工大と ANSTO でプレスリリースを行った。

## 研究の考察

六方ペロブスカイト関連酸化物におけるイオン伝導体の報告は殆どないため、物質群全体にわたる系統的な研究は全く進んでいない。そのため、本物質群のプロトン伝導メカニズムに関する理解は、これまで主な研究対象とされてきた立方ペロブスカイト型酸化物などと比べ圧倒的に不足している。本課題で明らかにした伝導メカニズムをもとに、さらなる高性能な新材料が得られることが期待される。

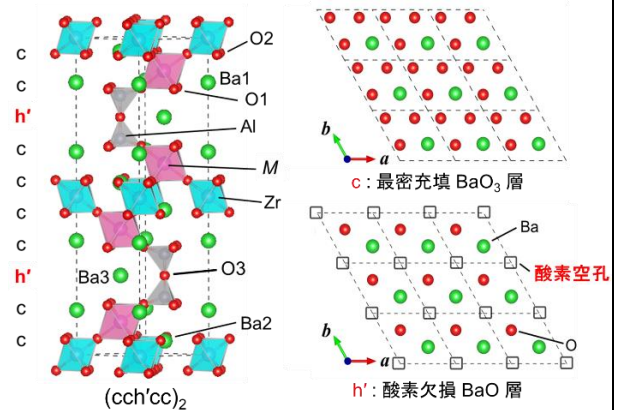


図1. 新たに発見したプロトン伝導体  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  の結晶構造