化学置換なしで高い伝導度を示すプロトン伝導体

東北大学工学研究科電子工学専攻 村上泰斗

東京工業大学理学院化学系 八島正知

Taito MURAKAMI and Masatomo YASHIMA: A High Proton Conductor without Chemical Substitutions

プロトン伝導体は、高い伝導度を示すプロトン (H^+) を結晶中に含む物質であり、水素ポンプや水素センサー、燃料電池など幅広い分野への応用のあるエネルギー材料として期待されている。プロトンはイオン半径が非常に小さいため、結晶内の拡散のエネルギー障壁が低く、酸化物イオン (O^{2-}) よりも低温で十分な伝導度を示す。¹⁾ 発電効率の高い燃料電池としては、酸化物イオン伝導体を用いた固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の研究がこれまで主流であったが、600~1,000℃という高い動作温度が必要であることが難点である。プロトン伝導体を電解質として用いた燃料電池 (プロトンセラミック燃料電池, PCFC) ではより低温での作動が可能となり、従来のSOFCで問題となっていた急速な温度サイクルが可能となる。これにより、従来にない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、これまで中低温域 (300~600℃) で十分に高いプロトン伝導度を示し、安定で安価な材料は見出されていない。また、既存のプロトン伝導体のほとんどすべては、母物質のままでは高い伝導度を示さないことが知られている。例えば、ペロブスカイト型酸化物 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ は高い伝導度を示すが、母物質 $BaZrO_3$ の伝導度は低い。伝導度向上のためには、4価の Zr^{4+} サイトを3価の希土類元素 (Y^{3+} , Sc^{3+} など) で置換することで酸素空孔を導入する必要があり、一般に高プロトン伝導度発現のためには化学置換が不可欠である。しかし、化学置換は多くの場合、不純物相の増加や生成物の不安定化をもたらすため、高純度試料の合成を困難なものとしてきた。

これまでのプロトン伝導体の研究は特定の結晶構造のものに集中している。中低温で高い伝導度を示すプロトン伝導体として知られるのが、前述の $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ に代表されるペロブスカイト型酸化物 (ここで、 δ は酸素空孔量を示す) である。²⁾ 層状ペロブスカイト酸化物においても優れたプロトン伝導体の報告があり、ペロブスカイト層の (100) 面が平行に積層した物質では $La_{n-x}Sr_{1+x}Al_nO_{3n+1-x}$ や $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ などが知られている。^{3,4)} ごく最近、(110) 層状ペロブスカイト酸化物において新型プロトン伝導体 $BaNdScO_4$ が発見された。⁵⁾ (111) 面が平行に積層した層状

ペロブスカイト酸化物は六方ペロブスカイト関連酸化物とも呼ばれ、近年、高い酸化物イオン伝導度を示す新材料として注目を集めている。^{6,7)} 六方ペロブスカイト関連酸化物は、 AO_3 層 (A : Baなどの金属) の六方最密充填と立方最密充填を含む構造をもち、これまで500種類以上の物質が知られているにもかかわらず、プロトン伝導体の報告例はほとんどなかった。著者らは、六方ペロブスカイト関連酸化物 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ が、化学置換なしにもかかわらず中低温域 (300~600℃) で高いプロトン伝導度を示すことを発見したので、本稿で紹介する。⁸⁾

六方ペロブスカイト関連酸化物 $Ba_5R_2Al_2ZrO_{13}$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In$) は、立方最密充填 (c) からなるペロブスカイト層と本質的な酸素欠損を含む六方最密充填層 (h' 層) をもつ (図1a)。⁹⁾ “ BaO_3 ” の組成比で表される最密充填c層 (図1b) に対し h' 層では“ BaO ” しかなく、本質的に酸素が欠損していることがわかる (図1c)。 $Ba_5R_2Al_2ZrO_{13}$ の輸送特性の報告はこれまでなかったため、本研究では $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ ($R = Er$) の輸送特性を測定した。空气中での高温固相反応 (1,600℃) によって $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$

図1 新型プロトン伝導体 $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ の (a) 結晶構造および (b) 立方最密充填層 (c層) と (c) 酸素欠損層 (h' 層)。 (Crystal structure of $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$.) 橙色は結合原子価エネルギー計算から得られたプロトンの安定位置。VESTA を使用した。¹⁰⁾ Reprinted (adapted) with permission from (*J. Am. Chem. Soc.* **142** (27), 11653-11657 (2020)). Copyright (2021) American Chemical Society. 編集部注: カラーの図は電子版を参照下さい。

図2 Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃のプロトン伝導特性.(Proton conduction in Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃.) (a) 全電気伝導度の温度依存性. (b) 全電気伝導度の酸素分圧依存性. (c) 代表的なプロトン伝導性酸化物の伝導度との比較. Reprinted (adapted) with permission from (*J. Am. Chem. Soc.* **142** (27), 11653-11657 (2020)). Copyright (2021) American Chemical Society.

を合成した. 直流四端子法により測定したBa₅Er₂Al₂ZrO₁₃の全電気伝導度の温度依存性を図2aに示す. 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, Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃がプロトン伝導を示すことを示唆している. 酸素分圧を変えて種々の温度で全電気伝導度を測定したところ(図2b), 600 °Cと400 °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わかった. 湿潤雰囲気での伝導度の大幅な向上と合わせて, Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃がプロトン伝導体であることが示された. 図2cではBa₅Er₂Al₂ZrO₁₃のプロトン伝導度をこれまで知られている代表的なプロトン伝導体と比較している. Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃はいっさいの化学置換をしていないにもかかわらず, 立方ペロブスカイト型酸化物と同程度の高い伝導度を実現している. 既存のプロトン伝導体では, 高い伝導度発現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が, Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃は格子中に本質的な酸素欠損層(h'層)を含み, H₂O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H₂Oの取り込みに重要な役割を担っていると考えられる.

Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃の結晶構造の詳細を明らかにするため, 中性子回折データのリートベルト解析を行った. h'層においてもともと報告されていた構造モデルにはない空孔サイト(O4)を過剰な酸化物イオンが占有していることを明らかにした(図1c). 過剰な酸化物イオンの存在から, 電荷の補償のために, 対応する数のプロトンが格子中に存在することが示唆される. しかし, プロトンの占有位置の解析は簡単ではないため, 結合原子価に基づいたプロトンのエネルギーを計算し, プロトンが安定に占有できるサイトを調べた. 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わかり, 対応する位置にプロトンを置いてリートベルト解析を行うことで, 信頼度因子 $R_{\text{wp}} = 2.76\%$ と良好な解析結果が得られた. これにより, Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃のh'層において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.

以上のように本研究では, Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃においてh'層の存在がプロトン伝導に重要な役割を果たしていることを明らかにした. Ba₅R₂Al₂ZrO₁₃のR = Er以外の組成(R = Gd, Ho, Dy, Yb, Lu)についても同様に伝導度の測定を行ったところ, Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃に匹敵する高い伝導度を示すことがわかった. h'層をもつその他の類似材料においても同様に高い伝導度を示す材料が存在することが期待される. 最近, 英国のグループ¹¹⁾とわれわれのグループ⁶⁾でもプロトン伝導を示す六方ペロブスカイト関連酸化物の報告があり, 同物質群がプロトン伝導体の新しい構造ファミリーとして非常に有望であることを示唆している. 本課題で明らかにした伝導メカニズムを基に, 新しい高性能なプロトン伝導体を得られることを期待する.

本研究は, 科研費JP21K18182, JP19H00821, JP19K23647, 泉科学技術振興財団研究助成, 岩谷科学技術研究助成, 第1稀元素化学工業(株)研究助成金, 服部報公会工学研究奨励援助金の助成のもと行われた.

文 献

- 1) L. Malavasi, C. A. J. Fisher and M. S. Islam: *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4370 (2010).
- 2) M. K. Hossain, R. Chanda, A. El-Denglawey, T. Emrose, M. T. Rahman, M. C. Biswas and K. Hashizume: *Ceram. Int.* **47**, 23725 (2021).
- 3) N. Tarasova, I. Animitsa and A. Galisheva: *J. Solid State Electrochem.* **24**, 1497 (2020).
- 4) T. Shimura, Y. Tokiwa and H. Iwahara: *Solid State Ionics* **154**, 653 (2002).
- 5) M. Shiraiwa, T. Kido, K. Fujii and M. Yashima: *J. Mater. Chem. A* **9**, 8607 (2021).
- 6) M. Yashima, T. Tsujiguchi, Y. Sakuda, Y. Yasui, Y. Zhou, K. Fujii, S. Torii, T. Kamiyama and S. J. Skinner: *Nat. Commun.* **12**, 1 (2021).
- 7) S. Fop, K. S. McCombie, E. J. Wildman, J. M. S. Skakle, J. T. S. Irvine, P. A. Connor, C. Savaniu, C. Ritter and A. C. McLaughlin: *Nat. Mater.* **19**, 752 (2020).
- 8) T. Murakami, J. R. Hester and M. Yashima: *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 11653 (2020).
- 9) R. V. Shpanchenko, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, L. Nistor, G. Van Tendeloo and S. Amelinckx: *J. Solid State Chem.* **118**, 180 (1995).
- 10) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- 11) S. Fop, J. A. Dawson, A. D. Fortes, C. Ritter and A. C. McLaughlin: *Chem. Mater.* **33**, 4651 (2021).

最近の研究動向 プロフィール

応力に対し変形する分子結晶：明確な結晶構造変化が鍵

関 朋宏 Tomohiro SEKI
静岡大学 理学部 化学科
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Shizuoka University
〒422-8529 静岡市駿河区大谷836 理学部B313
836 Ohya, Suruga-ku, Shizuoka 422-8529, Japan
e-mail: seki.tomohiro@shizuoka.ac.jp
最終学歴：千葉大学大学院
専門分野：有機化学, 機能性材料化学
現在の研究テーマ：刺激応答性発光材料の研究

氷XIXの発見—複数通りの配向秩序化

山根 峻 Ryo YAMANE
東北大学 金属材料研究所
Institute for Materials Research Tohoku University
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577 Japan
e-mail: ryo.yamane.c2@tohoku.ac.jp
最終学歴：東京大学大学院理学研究科博士課程
修了
専門分野：固体化学物理 高圧力科学
現在の研究テーマ：含水固体の構造・物性
趣味：自然に触れること（山登りなど）

化学置換なしで高い伝導度を示すプロトン伝導体

村上泰斗 Taito MURAKAMI
東北大学工学研究科
Department of Electronic Engineering, Tohoku
University
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-05
6-6-05 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi
980-8579, Japan
e-mail: taito.murakami.b7@tohoku.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院工学研究科博士課程
修了
専門分野：無機固体化学, 磁性材料
現在の研究テーマ：高周波領域での使用に資する
磁性材料の開発

アンタゴニストによるTLR7の阻害機構の構造基盤

張 志寛 Zhikuan ZHANG
東京大学大学院薬学系研究科
Graduate School of Pharmaceutical Sciences, the
University of Tokyo
〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan
e-mail: zhang@mol.f.u-tokyo.ac.jp
専門分野：構造生物学
現在の研究テーマ：自然免疫系タンパク質の構造
趣味：料理

八島正知 Masatomo YASHIMA
東京工業大学理学院化学系
School of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 西4号館
410号室
W4-410, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-
8551, Japan
e-mail: yashima@cms.titech.ac.jp
最終学歴：東京工業大学大学院博士課程修了
専門分野：無機固体化学
現在の研究テーマ：イオン伝導体等新構造型機
能性材料の探索, 結晶構造解析と構造物性