



報道機関各位

東京工業大学
インペリアルカレッジロンドン
高エネルギー加速器研究機構
J-PARC センター

希土類を含まない世界最高クラスの酸素イオン伝導体を発見

－燃料電池・センサー・電子材料等の開発を加速－

【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素イオン伝導体を発見し、世界最高クラスの酸素イオン伝導度、高い安定性と安全性を実現
- 結晶構造とイオン拡散経路の解析により、高い酸素イオン伝導度の原因を解明
- 革新的な燃料電池、酸素分離膜、触媒、センサー、電子材料等の開発を促進してエネルギー・環境分野（SDGsの目標7の達成）に貢献すると期待

【概要】

東京工業大学 理学院 化学系の八島正知教授らの研究グループは、従来の材料を凌駕する世界最高クラスの酸化物イオン伝導度（酸素イオン伝導度ともいう）を示す新しい酸化物イオン伝導体（酸素イオン伝導体、あるいは O^{2-} 伝導体ともいう） $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$ を発見した（以下の図1の右側）。高温かつ広い酸素分圧範囲で、この新型イオン伝導体は非常に安定であることがわかった。従来の高酸化物イオン伝導体の多くは希土類、ビスマス、鉛、あるいはチタンを含む酸化物であり、還元雰囲気における安定性、毒性あるいは使える資源の量に難があった。発見した $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$ はこれらの元素を含まず安定性、安全性および資源確保の点で優れている。さらに酸化物イオン伝導度が高くなる高温での結晶構造と酸化物イオンの拡散経路を実験により解明した。その結果、六方ペロブスカイト関連酸化物の結晶構造内の本質的な酸素欠損層の原子の隙間に存在する酸素（格子間酸素）とイオン移動経路の形成が高いイオン伝導度の原因であることがわかった（図1の中央と左側の図）。

なお本研究は、英国インペリアルカレッジロンドンのスキナー スティーブン (SKINNER Stephen J.) 教授ら、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所/J-PARC センターの神山崇教授らとの共同研究である。 $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$ の結晶構造解析には、J-PARCの超高分解能中性子粉末回折装置 SuperHRPD を用いた。

本研究成果は、2021年1月25日（現地英国時間）に英国科学雑誌 *Nature Communications* 電子版に掲載された。

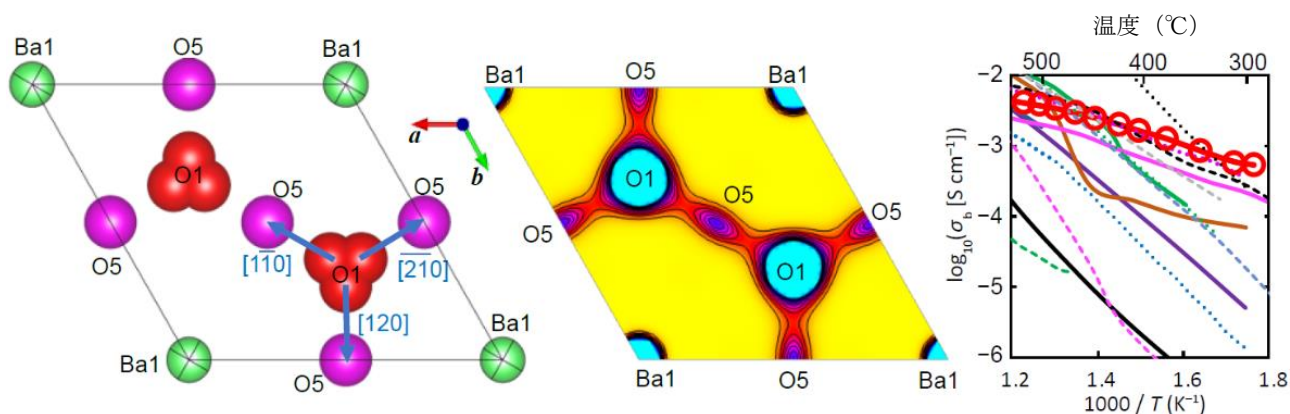


図 1 発見した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の高い酸化物イオン伝導度(右図の赤丸と赤線)、本質的な酸素欠損層の原子配列(左)とイオン移動経路(中央) O5 は原子 Ba1 と O1 の隙間に存在する酸素原子(格子間酸素)である。©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

●研究の背景と経緯

(1) なぜ六方ペロブスカイト関連酸化物の酸化物イオン伝導体なのか？

持続可能な開発目標 SDGs の目標 7「エネルギーをみんなに そしてクリーンに」を達成するには、クリーンで効率がよく安価な燃料電池を開発する必要がある。酸化物イオン伝導体(用語 1)は、固体酸化物形燃料電池(用語 2)、酸素分離膜、触媒およびガスセンサーなどに幅広く応用できる材料である。高い酸化物イオン伝導度は、特定の結晶構造(用語 3)においてのみ発現するので、今まで酸化物イオン伝導の報告が殆ど無い新しい結晶構造グループに属する高酸化物イオン伝導体を発見すれば、それを用いたクリーンで効率がよく安価な燃料電池の実現につながると期待される。

ペロブスカイト関連化合物(用語 4)は大きく 4 種類のグループに分類できる。そのグループの一つが、六方ペロブスカイト関連酸化物(用語 4)であり、多種多様な結晶構造と材料特性を示す。ペロブスカイト関連化合物には多くの酸化物イオン伝導体の報告があるが、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極めて稀であり、イオン伝導体としてはあまり注目されてこなかった。そこで東工大の八島グループでは、様々な六方ペロブスカイト関連酸化物のイオン伝導と構造について研究を進め、特許も出願してきた。

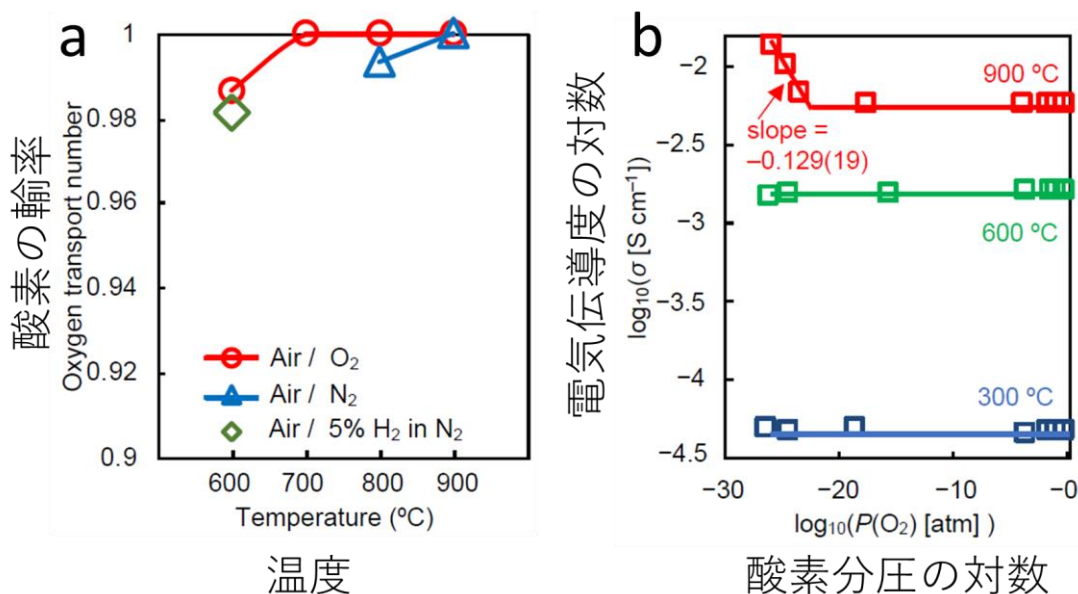
(2) なぜ $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ を発見できたのか？

研究グループは今回、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に着目することにより、新しい酸化物イオン (O^{2-}) 伝導体 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ を発見した(図 1)。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に着目した理由は、(1) $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の構成元素が既知の酸化物イオン伝導体 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ と同じであること、(2) $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ が六方ペロブスカイト関連酸化物であること、(3) $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の構造は $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ と同様、酸化物イオンが動くこと期待される、本質的な酸素欠損層 c' を持つこと、(4) 結合原子価法(用語 5)を用いて計算した酸化物イオンの移動に対するエネルギー障壁 0.21 eV が既知材料 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ の障壁 $0.51 \sim 0.35 \text{ eV}$ より低く、高い酸化物イオン伝導度が期待されるからである。様々な化学組成の $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 固溶体を合成し、電気伝導度を測定した結果、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ が最も高い伝導度を示すことがわかったので $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の電氣的性質と結晶構造の詳細を研究した。

●研究成果

(1) 高い酸化物イオン伝導度の実証

① 酸素濃淡電池 (用語 6) で測定した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ における O^{2-} の輸率 (用語 6) が 1 に近く (図 2a)、② $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の全電気伝導度は極めて広い酸素分圧の領域で一定であり (図 2b、例えば 600°C では $2 \times 10^{-26} \leq P(\text{O}_2) / \text{atm} \leq 1$)、③ 高い酸素の拡散係数 (用語 7) を示し、④ プロトンの輸率が湿潤雰囲気でも低い。①～④の実験結果から、 O^{2-} が支配的なキャリア (電荷担体) であることがわかった。 500°C 以下で $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の伝導度は実用化されている YSZ (用語 3) や既知の六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ より高く、 300°C では最も高い酸化物イオン伝導度を示す物質の一つとして知られている酸化ビスマス固溶体の伝導度より高い (図 3)。低温側で $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の伝導度が既知の $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ より高い理由は、酸化物イオン伝導度の活性化エネルギーが低いためである。よって、活性化エネルギーが低い六方ペロブスカイト関連酸化物を探索することが高酸化物イオン伝導体の設計指針の一つになることが示された。高温かつ広い酸素分圧の領域での酸素濃淡電池による起電力測定前後で $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の劣化や結晶相の変化は見られず、相安定性が高いこともわかった。これらのことは $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ が優れた酸化物イオン伝導体であることを示している。従来の高酸化物イオン伝導体の多くは希土類、ビスマス、鉛、あるいはチタンを含む酸化物であり、還元雰囲気における安定性、毒性あるいは資源的に難があった。発見した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ はこれらの元素を含まず安定性、安全性および資源確保の点で優れている。

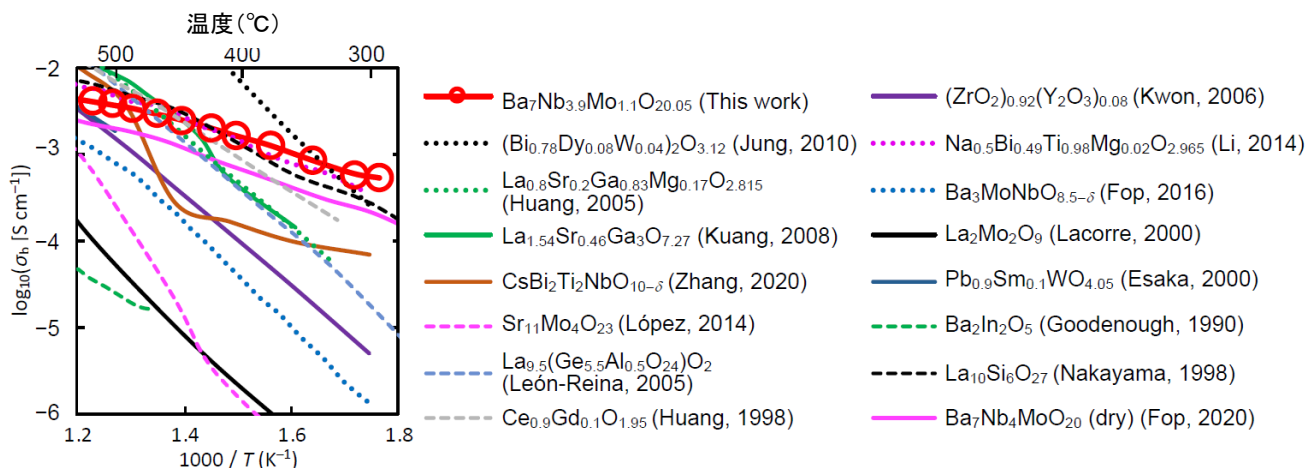


©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

図 2 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の酸化物イオン伝導の実証

(a) 酸素濃淡電池により調べた種々の雰囲気での酸素 (酸化物イオン) の輸率

(b) 全電気伝導度 σ の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性。縦軸は対数 $\log(\sigma)$ であり、横軸は酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ の対数 $\log(P(\text{O}_2))$ である。



©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

図3 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の高い酸化物イオン伝導度 (○)

既知の酸化物イオン伝導体との比較。

(2) 伝導メカニズムと結晶構造の解明

高い酸化物イオン伝導度の構造的要因を調べるために、大強度陽子加速器施設 **J-PARC** (用語 8) において 800°C で $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の中性子回折実験 (用語 9) を行い、リートベルト法 (用語 10) により結晶構造を解析した。さらにイオン伝導経路を可視化するために、最大エントロピー法 (用語 11) により中性子散乱長密度分布 (用語 11) を解析した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ が 800°C で六方ペロブスカイト関連酸化物であることが確かめられた。

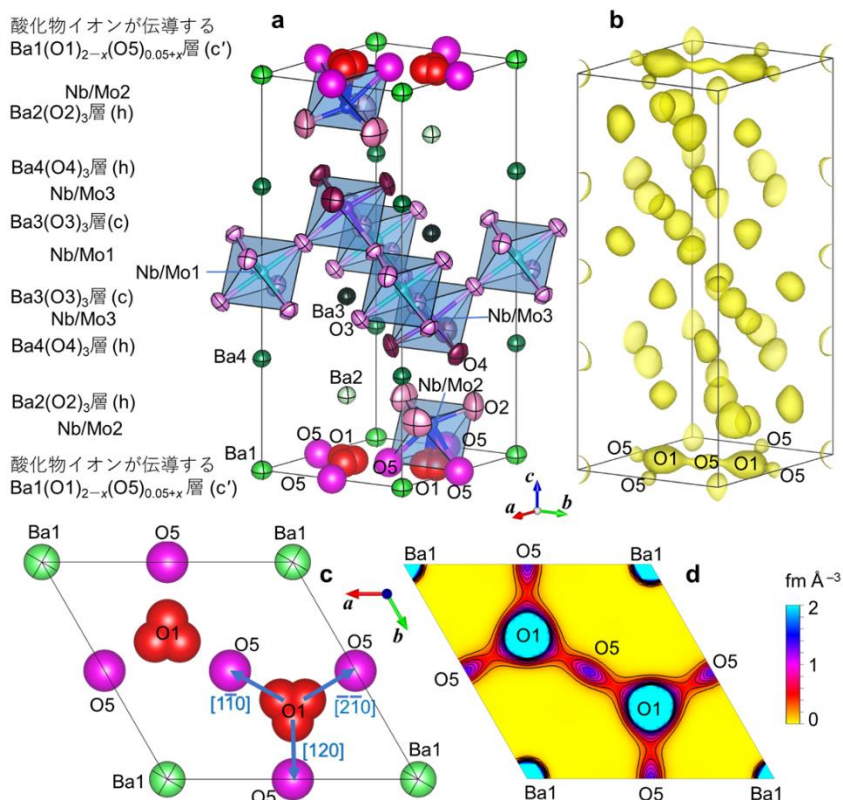


図4 800°C における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の構造、中性子散乱長密度分布と酸化物イオン拡散経路

a: 結晶構造、b: 中性子散乱長密度分布の等値面、(001)面上の c: 原子配列と d: 中性子散乱長密度分布

©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

図 4a、c に示すように、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の結晶構造では Ba と O が最密充填した BaO_3 層である c 層と h 層とは異なる、本質的な酸素欠損層 (c' 層, $\text{BaO}_{2.05}$ 層) が(001)面上に存在している。(001)面上で格子間八面体酸素 O5 と格子四面体酸素 O1 (用語 12) 間に中性子散乱長密度の連続した分布が観察され、酸化物イオンの O1-O5 拡散経路が実験的に可視化された (図 4b、d)。格子間酸素 O5 と格子酸素 O1 を経由した拡散は、**準格子間機構** (用語 12) を示している。この結果は酸化物イオン伝導における **格子間酸素** (用語 12) の重要性を示している。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の格子間酸素量が多いので、母物質 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に比べてイオン伝導度が高いと考えられる。したがって、格子間酸素量を増やすことが、六方ペロブスカイト関連酸化物の高酸化物イオン伝導体の設計指針になる。本研究成果は、世界に先駆けて $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系酸化物における酸化物イオン伝導における格子間酸素の重要性と準格子間機構を明らかにしたものであり、六方ペロブスカイト関連型酸化物イオン伝導体の科学の発展に貢献するものである。

●今後の展開

高い酸化物イオン伝導度を示す新酸化物イオン伝導体 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の発見により、六方ペロブスカイト関連酸化物の研究開発が活発になると考えられる。また、新たな応用に向けた道を切り拓くと期待される。具体的には、固体酸化物形燃料電池や酸素濃縮器の高性能化や、新しい酸化物イオン伝導体や電子材料の開発を促進すると考えられる。また、本研究で明らかにした「格子間酸素の存在と低い活性化エネルギーによる高い酸化物イオン伝導度」および「準格子間機構」により、六方ペロブスカイト関連酸化物のイオン伝導体の科学が発展し、今後他の新酸化物イオン伝導体が発見されると期待される。

【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」、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」、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」、科学技術振興機構研究成果展開事業 A-STEP「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」等の一環として、実施されたものである。なお、SuperHRPD を用いた中性子回折実験は、J-PARC/MLF 一般課題 (短期) 2017A0111 および一般課題 (長期) 2017L1301 の下で実施された。

【用語説明】

- (1) **酸化物イオン伝導体**：外部電場を印加したとき酸化物イオンが伝導する物質を酸化物イオン伝導体という。酸化物イオン伝導体を酸素イオン伝導体とも呼ぶ。酸化物イオン伝導体には純酸化物イオン伝導体や酸化物イオン-電子混合伝導体などがある。
- (2) **固体酸化物形燃料電池**：固体酸化物形燃料電池 (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) は電

解質に固体を用いた燃料電池。電極、電解質を含め発電素子中に液体を使用せず、全て固体で構成される。高温で動作するため、白金などの高価な触媒が不要である。現在知られている燃料電池の形態では最も高い温度で稼働し、単独の発電装置としては最も発電効率が高い。SOFCの固体電解質には、酸化物イオン伝導体またはプロトン伝導性材料を用いる。

- (3) **結晶構造、YSZ**：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。高い酸化物イオン伝導度は、蛍石型構造やペロブスカイト型構造など、特定の結晶構造を持つ物質で発現する。例えば YSZ は蛍石型構造を有する。YSZ はイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia)の略語で、 $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ 固溶体 (x は 0.14~0.24) である。SOFCの固体電解質、酸素センサーなどとして利用されている。
- (4) **ペロブスカイト関連化合物、六方ペロブスカイト関連酸化物**：ペロブスカイトとは $CaTiO_3$ (チタン酸カルシウム) の鉱物名である。広義のペロブスカイト型構造および広義のペロブスカイト関連構造は、 $CaTiO_3$ と同じ構造、 $CaTiO_3$ と類似した構造、 $CaTiO_3$ と同じ構造ユニットを含む構造、 $CaTiO_3$ と類似した構造を含む構造などの一連の構造を指す。広義のペロブスカイト型構造および広義のペロブスカイト関連構造は、(i) AMX_3 ペロブスカイト型構造、(ii) AMX_3 ペロブスカイト関連構造、(iii) 六方ペロブスカイト関連構造、(iv) モジュラー構造に分類できる。ここで A は Ba^{2+} などの比較的大きな陽イオン、 M はニオブ Nb^{5+} やモリブデン Mo^{6+} などの比較的小さな陽イオン、 X は O^{2-} などの陰イオンを示す。 Ba^{2+} のように酸素 O^{2-} とサイズが近い陽イオン A と陰イオン X を同一の球と見なしたとき、理想的な立方 AMX_3 ペロブスカイト型構造は、球が立方最密充填した AX_3 層とその隙間に存在する M から成るとみなせる。一方、六方ペロブスカイト型構造は六方最密充填した AX_3 層とその隙間に存在する M から成るとみなせる。六方最密充填した AX_3 層を含む構造を六方ペロブスカイト関連構造という。六方ペロブスカイト関連構造を有する化合物と酸化物をそれぞれ六方ペロブスカイト関連化合物および六方ペロブスカイト関連酸化物という。六方ペロブスカイト関連構造における AX_3 層を簡便に表すために、立方最密充填した AX_3 層を記号 c で、六方最密充填した AX_3 層を記号 h で表す。 X の一部が欠損した c 層（立方最密充填した $AX_{3-\delta}$ 層）を記号 c' で表す。本研究により発見した $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$ では AX_3 層は $c'hcchh$ という積み重なり方をしている。（図 4a 参照）
- (5) **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）、構造の安定性や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おいてイオンが移動するための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。
- (6) **酸素濃淡電池、輸率**：陽極と陰極の種類が同じ酸素であり、その酸素分圧が異なる電

池を酸素濃淡電池という。酸素濃淡電池の構成は例えば $O_2[P(O_2)]$, Pt|固体電解質|Pt, $O_2[P^0(O_2)]$ である。酸素濃淡電池の起電力を用いて、電解質の酸素輸率を見積もることができる。酸素輸率とは、全電気伝導度 σ_{tot} のうち酸化物イオン伝導度 $\sigma_{O^{2-}}$ の割合 $\sigma_{O^{2-}}/\sigma_{tot}$ により定義される。

- (7) **酸素の拡散係数**：固体における拡散とはイオンや原子がある位置から別の位置へジャンプして移動することをいう。物質中での構成イオンの拡散を自己拡散という。自己拡散は、濃度勾配が無い状態での拡散であり、イオンの酔歩運動での拡散現象により記述される。拡散係数はイオンの移動のし易さの目安となる定数である。自己拡散係数は、同位体が試料の表面から内部に拡散浸透していく挙動を解析することによって測定され、トレーサー拡散係数 D^* と呼ばれる。本研究ではインペリアルカレッジ ロンドンにおいて、 ^{18}O を用いて D^* を測定した。
- (8) **大強度陽子加速器施設 J-PARC**：J-PARC は、高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が茨城県東海村で共同運営している大型研究施設で、素粒子物理学、原子核物理学、物性物理学、化学、材料科学、生物学などの学術的な研究から産業分野への応用研究まで、広範囲の分野での世界最先端の研究が行われている。SuperHRPD が設置されている J-PARC の物質・生命科学実験施設 MLF では、世界最高強度のミュオン及び中性子ビームを用いた研究が行われており、世界中から研究者が集まっている。
- (9) **中性子回折実験**：数～数十 Å の周期で原子が規則的に配列する結晶は、X 線や中性子によって回折現象を起こす。得られる回折データは、結晶構造の情報を含んでおり、解析することで結晶内の原子配列などを明らかにすることができる。X 線は電子により散乱されるので、重元素のコントラストが高い。中性子では重元素と酸素などの軽元素の両方を含む物質における軽元素のコントラストが相対的に高いので、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。
- (10) **リートベルト法**：粉末回折データを用いて、結晶学パラメータ（格子定数、原子座標、占有率、原子変位パラメータ等）を精密化する手法。
- (11) **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）が統計的に尤もらしく（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出来る。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。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、中性子散乱長密度分布が得られる。
- (12) **格子間八面体酸素 O5 と格子四面体酸素 O1、格子間酸素、準格子間機構**：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く準安定な空隙位置（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。格子間サイトから格子間サイトにイオンが移動して拡散する機構を格子間機構と呼ぶ。格子サイトのイオン

が格子間サイトに移動すると同時に、その格子間サイトに存在したイオンが別の格子サイトに移動する、二つのイオンの協力的な移動による拡散のメカニズムを準格子間機構と呼ぶ。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の結晶構造 (図 4a) では、格子間サイトに存在する酸素原子 O5 は八面体(Nb/Mo2)(O5)₃(O2)₃ を構成するので、格子間八面体酸素 O5 と呼ぶ。一方、正規の格子位置に存在する酸素原子 O1 は四面体(Nb/Mo2)(O1)(O2)₃ を構成するので、格子四面体酸素 O1 と呼ぶ。

【論文情報】

掲載誌 : *Nature Communications* 12 巻、2021 年 電子版

論文タイトル : High Oxide-Ion Conductivity through the Interstitial Oxygen Site in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -Based Hexagonal Perovskite Related Oxides ($\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系六方ペロブスカイト関連酸化物における格子間酸素サイトによる高い酸化物イオン伝導度)

著者 : Masatomo Yashima (八島正知教授、東京工業大学 (以下、東工大)、責任著者)、Takafumi Tsujiguchi (辻口隆史大学院生、東工大 (研究当時))、Yuichi Sakuda (作田祐一大学院生、東工大)、Yuta Yasui (安井雄太大学院生、東工大)、Yu Zhou (大学院生、インペリアルカレッジロンドン)、Kotaro Fujii (藤井孝太郎助教、東工大)、Shuki Torii (鳥居周輝技師、KEK/J-PARC センター)、Takashi Kamiyama (神山崇教授、KEK/J-PARC センター)、Stephen J. Skinner (教授、インペリアルカレッジロンドン)

DOI: 10.1038/s41467-020-20859-w