

2025年2月21日

東京科学大学

高エネルギー加速器研究機構

J-PARC センター

ルビジウムを含む初めての高酸化物イオン伝導体 $Rb_5BiMo_4O_{16}$ を発見

－ Rb の新しい用途と市場、低温動作・低コストな
固体酸化物形燃料電池の開発に期待 －

【ポイント】

- ルビジウム (Rb) を含み、酸化物イオン (O^{2-}) 伝導度が高い安定な材料としては初めてとなるモリブデン酸ルビジウムビスマス $Rb_5BiMo_4O_{16}$ を発見。
- 結晶構造の解析と第一原理分子動力学シミュレーションにより酸化物イオン伝導度が高い理由を解明。
- Rb の新しい用途と市場、固体酸化物形燃料電池の動作温度の低温化とコスト削減につながると期待。

【概要】

東京科学大学 (Science Tokyo) * 理学院 化学系の八島正知教授、安井雄太大学院生 (研究当時博士課程 3 年次)、城島一暁大学院生 (研究当時修士課程 2 年次)、藤井孝太郎助教と高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所/J-PARC センターの森一広教授の研究グループは、高い**酸化物イオン伝導度** (用語 1) と高い安定性を示す材料群 $Rb_5BiMo_4O_{16}$ と $Rb_5RMo_4O_{16}$ (R は希土類) (用語 2) を発見しました (図 1)。

酸化物イオン伝導体は**固体酸化物形燃料電池 (SOFCs)** (用語 3) などへの応用が期待されています。しかし、現在用いられている材料は動作温度が高く、製造コストや安定性の問題があるため、中低温 (300~600°C) で高い伝導度と安定性を示す酸化物イオン伝導体が求められていました。また、Rb 元素の新しい用途と市場が求められていますが、Rb を含む酸化物イオン伝導体の報告は殆どありませんでした。

本研究では、475 組成の Rb 含有酸化物のコンピュータスクリーニング、試料合成、および結晶構造と輸送特性の評価を組み合わせた手法によって、**パルミエライト型** (用語 4) $Rb_5BiMo_4O_{16}$ を発見し、高い酸化物イオン伝導度を持つことを明らかにしました。 $Rb_5BiMo_4O_{16}$ はイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の 29 倍に及ぶ高い酸化物イオン伝導度 (300°C で 0.14 m S cm^{-1}) を示しました。480°C 以下での高いイオン伝導度は、結晶構造における大きな間隙によりイオン伝導の活性化エネルギーが低いことや、酸素原子の極めて大きな異方性熱振動と MoO_4 四面体の回転運動、酸素原子を

* 2024 年 10 月 1 日に東京医科歯科大学と東京工業大学が統合し、東京科学大学 (Science Tokyo) となりました。

挟んでいる陽イオン間距離が長いことが高い伝導性の原因と考えられます。また、 $Rb_5RbMo_4O_{16}$ 材料も顕著な導電性を示すことを明らかにしました。

本研究成果は、2025年2月3日（現地時間）に国際学術誌「*Chemistry of Materials*」電子版に掲載されました。

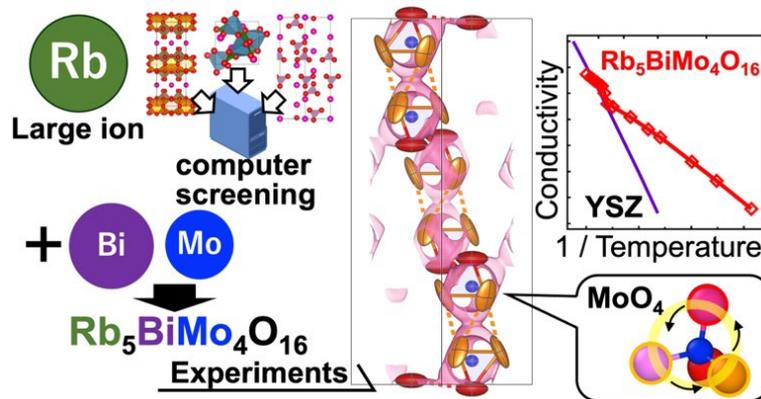


図 1. サイズが大きな Rb を含む酸化物 495 個の結晶学データについて、コンピュータスクリーニングを行い、選定したパルミエライト型酸化物 $Rb_5BiMo_4O_{16}$ 試料を合成した。 $Rb_5BiMo_4O_{16}$ は既存の材料 YSZ より高い酸化物イオン伝導度を示した。その原因は、 MoO_4 の回転、酸素の大きな異方性熱振動、 MoO_4 の配列と酸化物イオンの拡散経路の形成、酸素原子を挟む陽イオン間距離が長いことにある。©著者ら（2025）

●背景

酸化物イオン伝導体は、酸化物イオン (O^{2-}) 伝導を示す物質であり、固体酸化物形燃料電池 (SOFCs)、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として期待されています。現在 SOFCs で使用されているイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質は動作温度が高いことから (1,000~700°C)、製作コストが高いうえに、高温での劣化のため長期にわたって使用できないという欠点がありました。そのため、中低温 (300~600°C) で高い伝導度を示す酸化物イオン伝導体を探索する必要があります。また、代表的な固体電解質材料の YSZ やストロンチウム (Sr) とマグネシウム (Mg) を添加したランタンガリウム酸塩 $LaGaO_3$ (LSGM) では、陽イオンとして用いられる元素がイットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、ランタン (La)、Sr、ガリウム (Ga) などに限られてきましたが、今まで検討されてこなかった新しいユニークな元素を含む固体電解質材料を開発することに価値があると考えられます。

そこで八島教授らの研究グループは、セシウム (Cs)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn) などの、これまで活用されてこなかったさまざまな新しい元素を含む固体電解質の探索を行ってきました。特に本研究ではルビジウム (Rb) に着目しました。Rb は利用可能な陽イオンの中で Cs に次いで 2 番目にサイズが大きいので、

Rb 含有酸化物の結晶構造におけるイオンの間隙が広く、酸化物イオンが移動するときのエネルギー障壁が低いと期待されます。そのため、酸化物イオン伝導の活性化エネルギーが低く、中低温で高い酸化物イオン伝導度を期待できます。それにもかかわらず Rb 含有酸化物における高い酸化物イオン伝導の報告はこれまでにありませんでした。すなわち酸化物イオン伝導性 Rb 含有酸化物は未開拓分野であると言えます。

●研究成果

(1) 酸化物イオン伝導体 $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の高い電気伝導度と安定性

本研究の新材料探索のスキームを図 2a に示します。その第 1 段階では、Rb 含有酸化物の化学組成に関して、コンピュータによるスクリーニングを実施しました。無機結晶構造データベース (ICSD) に登録されている 495 個の Rb 含有酸化物の結晶学データを用いて**結合原子価法** (用語 5) により一つのテスト酸化物イオンのエネルギーを計算し、酸化物イオンが移動するためのエネルギー障壁を見積もりました。その結果、図 2b に示すようにパルミエライト型 $\text{Rb}_5\text{GdMo}_4\text{O}_{16}$ のエネルギー障壁が 0.24 eV と低いことが明らかとなりました。そこで本研究の新材料探索の第 2 段階では、 $\text{Rb}_5\text{GdMo}_4\text{O}_{16}$ と同じパルミエライト型構造を持つ化合物も候補として検討しました。その結果、 $\text{Rb}_5\text{GdMo}_4\text{O}_{16}$ におけるガドリニウム (Gd) を Bi に置き換えた $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ を選択しました。Bi 含有酸化物は高い酸化物イオン伝導度を示す材料が多く知られており、Gd などの希土類に比べて Bi のサイズが大きく非共有電子対を持っているので、高い酸化物イオン伝導が期待されます。また Mo を含む酸化物に関しても、高酸化物イオン伝導体が多く報告されています。

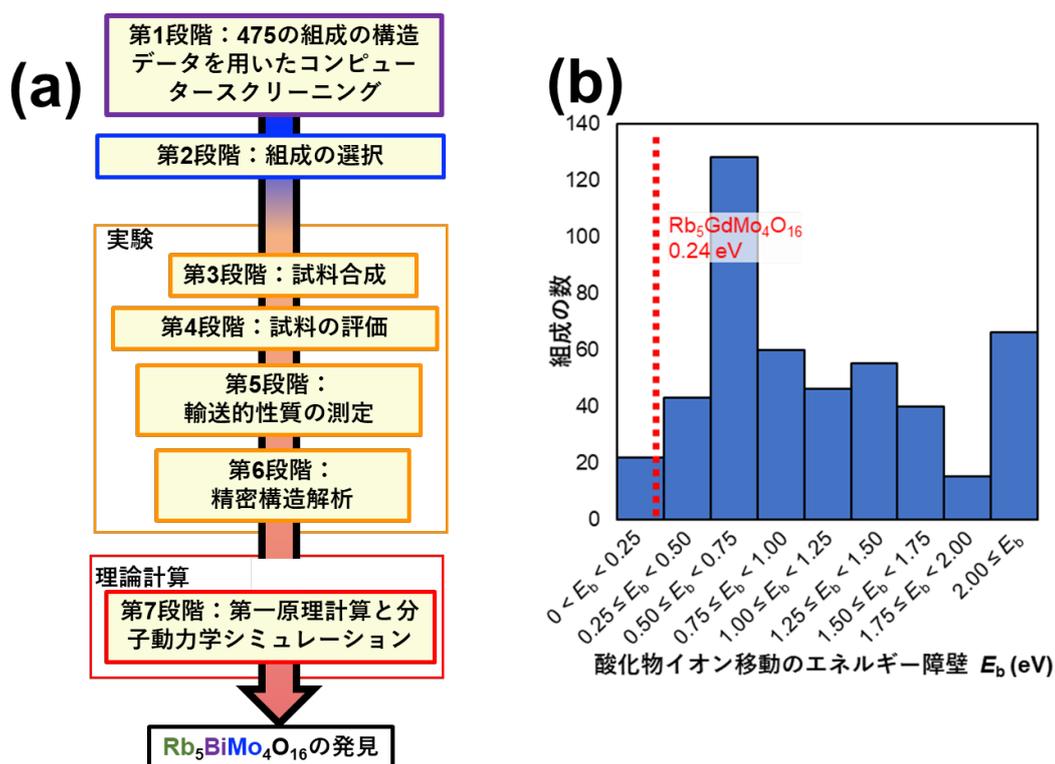


図 2. (a) コンピュータスクリーニングと実験による新酸化物イオン伝導体の探索と実証のスキーム。(b) 495 個の Rb 含有化合物についての酸化物イオンが移動するためのエネルギー障壁 E_b のヒストグラム。結合原子価に基づく一つのテスト酸化物イオンのエネルギーを計算して E_b を見積もった。パルミエライト型 Rb₅GdMo₄O₁₆ のエネルギー障壁 0.24 eV が比較的低かった。©著者ら (2025)

本研究の新材料探索の第 3 段階では固相反応法により Rb₅BiMo₄O₁₆ 試料を合成しました。そして探索の第 4 段階では試料の性質について種々の評価を行いました。その結果、Rb₅BiMo₄O₁₆ 試料は菱面体単相であり、乾燥および湿潤雰囲気、室温～高温 (522°C) で重量変化も無く、組成変化が無いことが分かりました。また、Rb₅BiMo₄O₁₆ は、高温 CO₂ 中、高温湿潤空气中、高温湿潤 5% の H₂ を含む N₂ 気流下、水中約 21°C で保持しても X 線回折図形がほとんど変わらないことから、化学的に安定であることが確かめられました。よって化学的安定性の観点から、Rb₅BiMo₄O₁₆ を固体酸化物形燃料電池の電解質として利用できることが分かりました。

新材料探索の第 5 段階では輸送特性を評価しました。次の①～③の実験結果から、Rb₅BiMo₄O₁₆ は高い酸化物イオン伝導を示すことが分かりました。①**酸素濃淡電池** (用語 6) を用いて **酸素の輸率** (用語 6) を見積もりました。酸素濃淡電池の Rb₅BiMo₄O₁₆ の片側が酸素でもう一方が空気の測定、および片側が 1% の H₂ を含む N₂ でもう一方が空気の測定、いずれも酸素の輸率が 1.00 でした。②広い酸素分圧範囲 (例えば 200°C で 2.1×10^{-24} ~ 1 気圧、400°C で 3.6×10^{-24} ~ 1 気圧) で直流四端子法により測定した直流電気伝導度が酸素分圧に依らずほぼ一定であり、広い電解質領域

と高い電気的・化学的安定性を示しました (図 3a)。これは酸化ビスマスなどの従来の材料に比べて非常に高い安定性です。③湿潤および乾燥雰囲気での直流電気伝導度がほぼ同じであり、有意なプロトン伝導は観察されませんでした。交流インピーダンス測定により求めた $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の全電気伝導度は高い値を示しました (例えば 560°C で $2.3 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。図 3b に示すように、 $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の全電気伝導度 (赤の線とダイヤモンドの記号) は 517°C 以下で YSZ (紫色の線) より高く、 300°C では 29 倍高い値でした。また、 $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ は 300°C 付近で酸化ビスマス固溶体 $(\text{Bi}_{0.78}\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04})_2\text{O}_{3.12}$ の伝導度 (オレンジ色の線) に匹敵する高い伝導度を示しました。

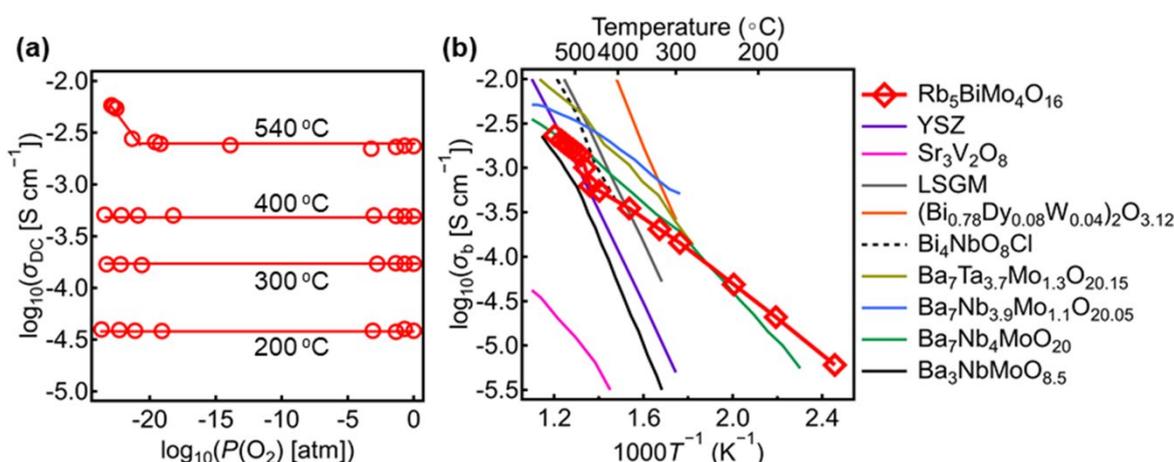


図 3. (a) 直流四端子法で測定した $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の直流電気伝導度 σ_{DC} の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性。広い電解質領域を示す。(b) 交流インピーダンス測定で求めた $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の全電気伝導度と種々の酸化物イオン伝導体のバルク伝導度 σ_b の比較。©著者ら (2025)

(2) $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の高い酸化物イオン伝導度の構造的要因の解明

$\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ が高い酸化物イオン伝導度を示す原因を解明するため、 19°C から 540°C の温度範囲で中性子回折実験 (用語 7) を行い、リートベルト法 (用語 8) により結晶構造を解析しました。その結果、 $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ は Mo を含み、酸素が欠損した立方最密充填 c' 層と 2 つの六方最密充填 h 層が交互に積み重なった構造を持つことが明らかとなりました (図 4a)。この構造は、 MoO_4 四面体と Rb と Rb/Bi 原子から成ると見なすこともできます。 MoO_4 四面体は 1 つの Mo 原子を中心に置いた 1 つの頂点酸素と 3 つの側面酸素から構成されます (図 5a)。解析した構造において、酸素原子が極端に大きな異方性熱振動を示すことが分かりました (図 4a、5a)。この酸素原子の大きな変位は大きな熱振動を示しており、これが高い酸化物イオン伝導度の原因の一つであると考えられます。また、この酸素原子の変位の方向、第一原理分子動力学 (AIMD) シミュレーション (用語 9) (図 5)、結合原子価法により求めた酸化物イオンのエネルギー図 (図 4) などから、 MoO_4 四面体の回転が生じていることが分かりました。この回転により、四面体内の酸化物イオンが四面体内を移動します。また、四面体間を酸化物イオンが移動することも、大きな酸素原子の変位の方向および結合原

子価に基づいた酸化物イオンのエネルギー図（図 4 のオレンジの点線と赤の点線）から示唆されました。パルミエライト型構造では MoO_4 四面体のユニークな配置により、 MoO_4 四面体間の酸化物イオン移動が起こり、高酸化物イオン伝導性を発現すると考えられます。また、RbのサイズはSrより大きく、MoのサイズがVより大きいので、同じパルミエライト型構造を持つ $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ （図 3b のピンク色の線）に比べて $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ （図 3b の赤色の線とダイヤの記号）では酸化物イオンが移動するエネルギー障壁と酸化物イオン伝導度の活性化エネルギーが低く、そのため 480°C 以下の中低温で高い酸化物イオン伝導が生じると考察されました。

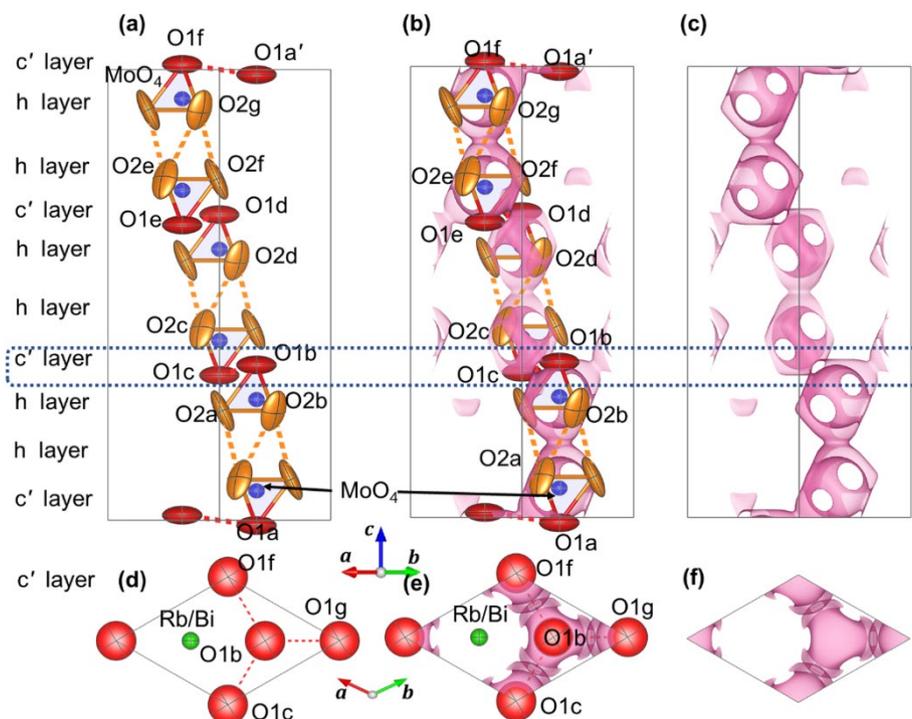


図 4. 540°C における $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の結晶構造 (a,b,d,e) とピンク色の酸化物イオンのエネルギー等値面 (b,c,e,f)。赤い楕円体が頂点酸素、オレンジの楕円体が側面酸素、青い球が Mo、緑色の楕円体が Rb/Bi である。薄い青の三角形が MoO_4 四面体。©著者ら (2025)

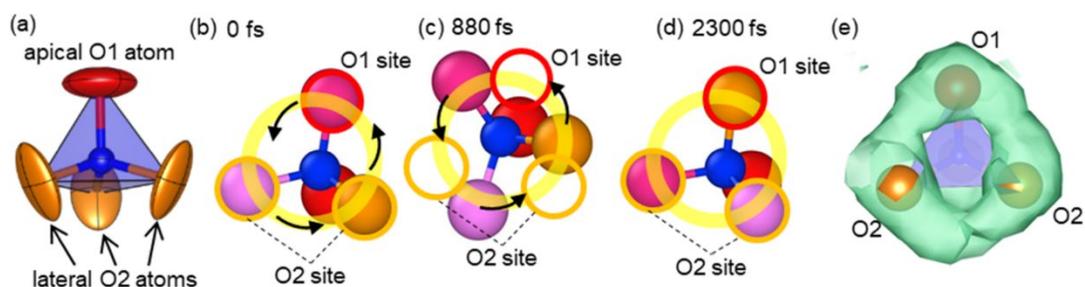


図 5. (a) $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の結晶構造解析で得た MoO_4 四面体と大きな酸素原子の変位。 $\text{Rb}_5\text{BiMo}_4\text{O}_{16}$ の第一原理分子動力学計算で得た (b-d) スナップショットと (e) 酸素の確率密度分布の等値面。©著者ら (2025)

(3) $Rb_5RMo_4O_{16}$ の顕著な導電性

$Rb_5RMo_4O_{16}$ 材料 (R : ランタン (La)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ユーロピウム (Eu)) を固相反応法により合成して、予備的な直流電気伝導度測定を行いました (図 6)。その結果、顕著に高い電気伝導度を示すことが分かり、さまざまな化学組成を持つ Rb 含有酸化物イオン伝導体が示唆されました。

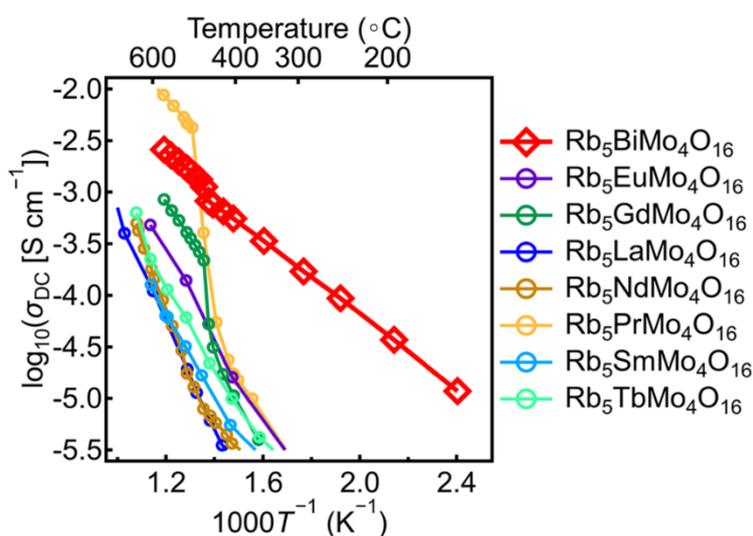


図 6. 乾燥空気中におけるさまざまなパーミエライト型酸化物の直流電気伝導度 σ_{DC}
©著者ら (2025)

●社会的インパクト

本研究で発見した $Rb_5BiMo_4O_{16}$ は、Rb 含有酸化物として初めての酸化物イオン伝導体であり、従来の実用材料であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) と比べて高い酸化物イオン伝導度を示します。これにより、Rb 含有酸化物の酸化物イオン伝導体という新しい Rb の用途と市場を切り拓く可能性を示しました。Rb 含有酸化物材料を用いた高性能燃料電池など、電気化学デバイスへの道を切り開くことで、今後の脱炭素社会の取り組みに大きく貢献できると期待されます。

●今後の展開

本研究グループでは今後、創製・発見した新しいパーミエライト型酸化物について元素置換を行い、酸化物イオン伝導度と安定性をさらに向上させることを検討しています。また、 $Rb_5BiMo_4O_{16}$ を利用した SOFCs を実用化するためには、燃料電池の作製と評価を行う必要があります。そのためには、 $Rb_5BiMo_4O_{16}$ に適した電極材料の開発を行うことが重要です。

●付記

本研究の一部は、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 (S)「Norby ギャップ内の高イオン伝導体の創製」(JP24H00041)、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」(JP21K18182)、ASPIRE 先端国際共同研究推進事業「イオン伝導性酸化物薄膜の製造とカーボンニュートラル化のための革新的な中温電解セル」(JPMJAP2308)、JSPS 科学研究費助成事業基盤研究 (C)「金属酸ハロゲン化物の新規酸化物イオン伝導体創出と構造科学」(JP23K04887)、JSPS 科学研究費助成事業 学術変革領域研究 (A)「構造解析による超セラミックスの機能発現メカニズム解明」(JP23H04618)、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 (JPMJTR22TC)、JSPS 研究拠点形成事業 (A.先端拠点形成型)「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ました。

【用語説明】

- (1) **酸化物イオン伝導度**：外部電場を印加したとき酸化物イオン (O^{2-}) が伝導する物質を酸化物イオン伝導体 (酸素イオン伝導体とも) という。この酸化物イオンが伝導することによる電気伝導度を酸化物イオン伝導度という。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) **$Rb_5BiMo_4O_{16}$ と $Rb_5RMo_4O_{16}$** ：モリブデン酸ルビジウムビスマス $Rb_5BiMo_4O_{16}$ はルビジウム (Rb)、ビスマス (Bi)、モリブデン (Mo) を含む酸化物。モリブデン酸ルビジウム希土類 $Rb_5RMo_4O_{16}$ はルビジウム、希土類 (R)、モリブデンを含む酸化物。本研究では希土類として R ：ランタン (La)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb) を用いた。
- (3) **固体酸化物形燃料電池 (SOFCs)**：電解質に固体を用いた燃料電池。電極や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。SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) の固体電解質には、酸化物イオン伝導体がいわれている。
- (4) **パルミエライト型構造**：パルミエライト鉱物 $K_2Pb(SO_4)_2$ が有する結晶構造。狭義のパルミエライト型構造は図 4a に示すように、サイズが小さい陽イオン (S や Mo や V など) を含む、酸素が欠損した立方最密充填 c'層と二つの六方最密充填 h 層が交互に積み重なった構造を持つ。狭義のパルミエライト型構造の空間群は $R\bar{3}m$ 、結晶系は三方晶系、ブラベー格子は菱面体格子である。さまざまな歪んだ構造を持つ広義のパルミエライト型構造あるいはパルミエ

ライト類似構造が知られている。

- (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。イオンが単位格子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。
- (6) **酸素濃淡電池、酸素の輸率**：酸素濃淡電池とは酸素分圧の差（酸素濃淡）によって起電力を生じる電池。この起電力を用いて、全電気伝導度 σ_{tot} のうち酸化物イオン伝導度 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ の割合（酸素の輸率） $\sigma_{\text{O}^{2-}}/\sigma_{\text{tot}}$ を見積もることができる。
- (7) **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。一方、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ことが多いので、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。原子変位パラメータにより異方性熱振動を調べることができる。本研究の中性子回折実験は、J-PARC（大強度陽子加速器施設）内の物質・生命科学実験施設（MLF）BL08 SuperHRPDにて行われた。
- (8) **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）を求める手法。
- (9) **第一原理分子動力学 (AIMD) 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と初期配置を用いて、量子力学に基づいて電子状態を計算することで、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。AIMD は Ab Initio Molecular Dynamics の略。

【論文情報】

掲載誌：*Chemistry of Materials*

論文タイトル：High Oxide-Ion Conduction in Rb-Containing Oxides (Rb 含有酸化物における高い酸化物イオン伝導)

著者：Yuta Yasui (安井雄太)、Kazuaki Jojima (城島一暁)、Kotaro Fujii (藤井孝太郎)、Kazuhiro Mori (森一広)、Masatomo Yashima* (八島正知、*責任著者)

DOI：10.1021/acs.chemmater.4c03148

【研究者プロフィール】

八島正知（ヤシマ マサトモ） Masatomo YASHIMA

東京科学大学 理学院 化学系 教授

研究分野：材料科学、無機・分析化学、構造解析、新規イオン伝導体の探索と構造物性

藤井孝太郎（フジイコウタロウ） Kotaro FUJII

東京科学大学 理学院 化学系 助教

研究分野：物質科学、無機・分析化学、構造解析、新規イオン伝導体の探索と構造物性

森一広（モリカズヒロ） Kazuhiro MORI

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 教授

研究分野：中性子散乱、材料科学

【問い合わせ先】

（研究に関すること）

東京科学大学 理学院 化学系 教授

八島 正知（やしま まさとも）

Email: yashima@chem.sci.isct.ac.jp

TEL: 03-5734-2225 FAX: 03-5734-2225

（報道取材申し込み先）

東京科学大学 総務企画部 広報課

申し込みフォーム：<https://forms.office.com/r/F3shqsN7zY>

Email: media@adm.isct.ac.jp

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

高エネルギー加速器研究機構

Email: press@kek.jp

TEL: 029-879-6047

J-PARC センター 広報セクション

Email: pr-section@ml.j-parc.jp

TEL: 029-287-9600