

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23647

研究課題名（和文）新しい酸化物イオン伝導体ファミリーの創製と伝導メカニズムの解明

研究課題名（英文）Creation of a New Family of Oxide Ion Conductors and Elucidation of the Conduction Mechanism

研究代表者

村上 泰斗 (Murakami, Taito)

東京工業大学・理学院・特任助教

研究者番号：60846509

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：六方ペロブスカイト関連酸化物Ba7Nb4MoO20に過剰酸素を導入した組成が中低温で高い酸化物イオン伝導度を示すことを見出した。さらに、中性子回折測定データへの構造解析により、酸化物イオンがBaの周りを二次元的に拡散することを示した。また、六方ペロブスカイト関連酸化物Ba5Er2Al2ZrO13が中低温で高いプロトン伝導度を示すことを発見した。Ba5Er2Al2ZrO13は、化学置換なしで高い伝導度を示し、この原因が酸素欠損層に由来することを明らかにした。本成果は、米国の化学雑誌J. Am. Chem. Soc.に掲載され、特許も出願中である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物イオン伝導体・プロトン伝導体の研究はともに特定の結晶構造に属する物質の研究が大多数であり、本研究で新しいイオン伝導体ファミリーとして六方ペロブスカイト関連酸化物を発見して論文と特許にまとめたことは学術的および社会的に意義深い。特に、本研究で発見した六方ペロブスカイト関連プロトン伝導体は、結晶構造中に元々存在する酸素欠損層を生かして化学置換なしで高い伝導度を示すという画期的なものであり、エネルギー問題と環境問題を解決する一助になると期待される。

研究成果の概要（英文）：We found that the composition of the hexagonal perovskite-related oxide Ba7Nb4MoO20 with excess oxygen shows high oxide ion conductivity at medium and low temperatures. Furthermore, the structural analysis to the neutron diffraction data shows that the oxide ions diffuse around Ba in a two-dimensional manner. We also found that the hexagonal perovskite-related oxide Ba5Er2Al2ZrO13 shows high proton conductivity at medium and low temperatures without chemical substitution, which is attributed to the oxygen-deficient layer. These results were published in the American chemical journal J. Am. Chem. Soc. and a patent is pending.

研究分野：固体化学

キーワード：酸化物 酸化物イオン伝導体 プロトン伝導体 結晶構造 中性子回折測定 六方ペロブスカイト関連構造 構造解析 結合原子価法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

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。このような現状を打破し、中低温域で実用的な酸化物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・開発が必要である。今回、申請者らは酸化物イオン伝導体の報告が殆ど無い六方ペロブスカイト関連酸化物に着目し、本課題の予備実験として新物質探索を行い、既存の材料を大きく上回る伝導度を示す新構造型酸化物イオン伝導体を発見したと考えられる結果を得た。このため、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、本課題の開始に至った。

2. 研究の目的

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、高い伝導度の実現を目指す。具体的には、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ 等の六方ペロブスカイト関連酸化物の酸化物イオン伝導体を探索し、 $10^{-1} S cm^{-1}$ 以上の高い伝導度を持つ新材料を発見し、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す。対象となる候補物質は 500 種類以上のぼるが、理論的手法(結合原子価法)を駆使して候補物質を効率的に選定・発見を目指す。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し、イオン伝導特性と構造特性の相関を明らかにし、イオン伝導体の新しい開発指針を打ち立てる。これにより、新たな酸化物イオン伝導体ファミリーとしての基盤を構築する。

3. 研究の方法

$Ba_7Nb_4MoO_{20}$ は高い伝導性を示すが、異価原子置換(ドーピング)によりさらなる伝導性の向上を目指す。また、輸率や安定性の測定により、応用材料としての性能を評価する。さらに、同じ構造グループに属する新規イオン伝導体の探索も行う。膨大な候補物質を全て合成・評価するのは非効率であるため、理論的手法を用いることで効率的な発見を目指す。具体的には、結合原子価(BV: Bond Valence)エネルギー計算を既存の六方ペロブスカイト関連物質に適用し、有望な材料の選定を行う。この際、障壁高さが 2 eV を超えるものに関しては高い伝導性を見込めないとして棄却する。こうして得られた候補物質を実際に空气中または真空雰囲気での固相法や水熱法を駆使することで合成し、X 線回折法により同定する。単相で得られた試料については、直流四端子法により電気伝導度の温度依存性を調べ、酸素雰囲気での伝導特性を評価する。性能の優れた組成については、さらに輸率や雰囲気依存性、交流法による伝導性評価を行う。

優れた伝導性を示した試料については結晶構造の精密化を行い、高い伝導度の起源に迫る。実験室の X 線回折で解析が難しいアニオンの位置や原子変位パラメーターを決定するために、中性子回折測定と放射光 X 線回折測定を用いる。申請者らのグループはこれらの測定が可能な外部施設を容易に利用できる環境にある。また、得られた回折デー

タを用いて、最大エントロピー法 (MEM) により核密度分布 (中性子) や電子密度分布 (放射光) を求め、第一原理計算を相補的に用いることでイオン拡散経路や化学結合に関する知見を得る。得られた情報をもとに、高い伝導性を示すために必要な構造的要件を見出す。

4. 研究成果

これまで酸化物イオン伝導体の報告例が殆ど無かった六方ペロブスカイト関連酸化物に注目し、新規酸化物イオン伝導体の探索を行った。その結果、以下のように新型のイオン伝導体の発見に至った。

(1) 新型酸化物イオン伝導体の発見

六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に過剰酸素を導入した組成を固相法により合成し、伝導度を評価したところ、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。さらに、中性子回折測定データへの構造解析により、酸化物イオンが Ba の周りを二次元的に拡散することを示した。本物質は、高価な希土類元素を含まないことから燃料電池への応用が期待されており、企業との共同研究のほか、特許を取得し、論文の投稿を準備中である。また、還元雰囲気での安定性に優れた別組成の材料の合成にも成功しており、2021年3月の日本セラミックス協会の年会でトピックス講演に選出された。

(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、偶然にも六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ が中低温で高いプロトン伝導度を示すことを見出した。 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ は、プロトン伝導体としては珍しく化学置換なしで高いプロトン伝導度を示し、この原因が $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ に元々含まれる酸素欠損層に由来することを、中性子回折測定データへの構造解析および結合原子価法により明らかにした。本成果は、米国の化学雑誌 J. Am. Chem. Soc. に掲載されており、特許も出願中である。また、科学新聞でも記事として取り上げられた。また、同様のコンセプトに基づいて、関連物質においても高いプロトン伝導度を示す組成を発見しており、論文の投稿準備中である。

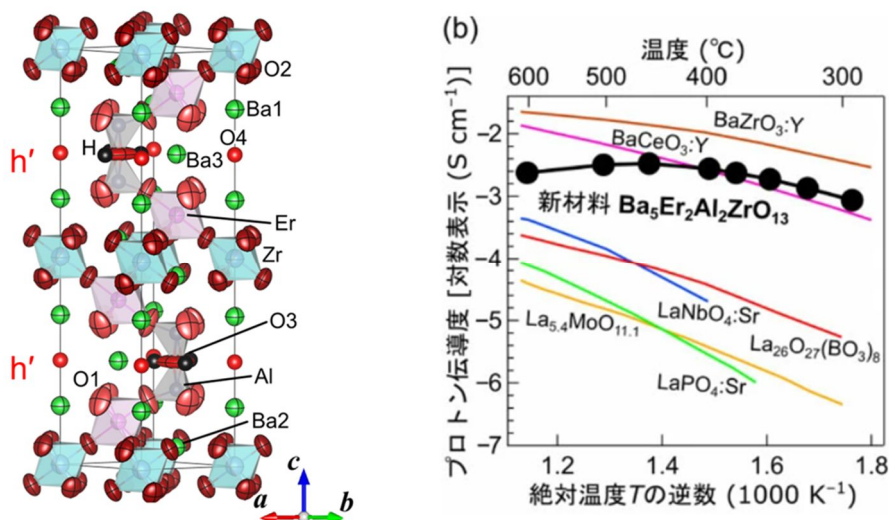


図1. 新型プロトン伝導体 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ の結晶構造とプロトン伝導度。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Murakami Taito, Hester James R., Yashima Masatomo	4. 巻 142
2. 論文標題 High Proton Conductivity in Ba ₅ Er ₂ Al ₂ ZrO ₁₃ , a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11653 ~ 11657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c02403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kodama Shohei, Kurosawa Shunsuke, Fujii Kotaro, Murakami Taito, Yashima Masatomo, Pejchal Jan, Kral Robert, Nikl Martin, Yamaji Akihiro, Yoshino Masao, Toyoda Satoshi, Sato Hiroki, Ohashi Yuji, Kamada Kei, Yokota Yuui, Yoshikawa Akira	4. 巻 106
2. 論文標題 Single-crystal growth, structure and luminescence properties of Cs ₂ HfCl ₃ Br ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 109942 ~ 109942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2020.109942	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wu Tong, Fujii Kotaro, Murakami Taito, Yashima Masatomo, Matsuishi Satoru	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth-Activated Sr _{3-x} AxAl ₁₀ O ₄ H (A = Ca, Ba; x = 0, 1): New Members of Aluminate Oxyhydrides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15384 ~ 15393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02356	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 村上泰斗、八島 正知、James Haster
2. 発表標題 新構造型プロトン伝導体Ba ₅ Er ₂ Al ₂ ZrO ₁₃ の発見
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上泰斗、八島 正知、James Haster
2. 発表標題 本質的な酸素欠損層を持つ新型プロトン伝導体の発見
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上泰斗、八島 正知、Maxim Avdeev, James Haster
2. 発表標題 Ba ₂ ScAlO ₅ におけるプロトン伝導と伝導メカニズム
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taito Murakami, Takafumi Tsujiguchi, Yuichi Sakuda, Yuta Yasui, Ping Miao, Masato Hagihara, Shuki Torii, Takashi Kamiyama, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima
2. 発表標題 Relationship between the crystal structure and electrical properties of an oxide ion conductor with hexagonal perovskite-type structure
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上泰斗
2. 発表標題 機能性複合アニオン酸化物の構造と物性
3. 学会等名 新学術「複合アニオン」の第四回公開シンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上泰斗、八島 正知、James Haster
2. 発表標題 新構造型プロトン伝導体Ba5Er2Al2ZrO13の発見
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 SOLID ELECTROLYTE, ELECTROLYTE LAYER AND BATTERY	発明者 八島正知、村上泰斗、他	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、WO/2020/153485	取得年 2020年	国内・外国の別 外国

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関