

トピックス

完全水合と大量の酸素空孔により
世界最高クラスのプロトン伝導度を示す
新六方ペロブスカイト関連酸化物を創製・発見

プロトン伝導体は、プロトン (H⁺) が伝導する物質であり、水素ポンプや燃料電池など幅広い応用分野のあるクリーンエネルギー材料として期待されている。しかし、これまで中温域 (300 ~ 600℃) で高いプロトン伝導度を示し、安定・安価な材料の報告は少ない。従来の候補材料であったペロブスカイト型プロトン伝導体では、高い伝導度を実現するために化学置換が必要であり、安定かつ高純度な試料の合成が困難なこともあった。八島教授らのグループは 2020 年に、六方ペロブスカイト関連酸化物の 1 つである Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃ が、化学置換を行っていないにもかかわらず、中温で高いプロトン伝導度を示すことを発見した。Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃ は本質的な酸素空孔を有しているため、化学置換を行わなくても比較的高いプロトン伝導度を示す。しかし、最も高い伝導度を示す AMO₃ ペロブスカイト型プロトン伝導体と比べると、Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃ のプロトン伝導度は低い。そのため、中温でさらに高いプロトン伝導度を示す新しい材料が求められていた。Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃ の水の取り込

み率は低い (46%)。水の取り込み率が 100%、すなわち完全水合した六方ペロブスカイト関連酸化物を発見できれば、プロトン伝導度を向上させることができると期待された。

東京工業大学 理学院 化学系の八島正知教授、松崎航平大学院生らの研究グループは、六方ペロブスカイト関連酸化物の新物質群 Ba₇R₂Al₂ZrO₁₃ (R = Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb) を創製・発見した。中でも、Ba₅Er₂Al₂SnO₁₃ は世界最高クラスのプロトン伝導度 (例えば 303℃ で 10 mS/cm)、高い安定性と完全水合 (100% の水の取り込み率) を示すことを見出した (図 a,b)。例えば従来材料の BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} よりも 16 倍高いプロトン伝導度を示した。さらに、第一原理分子動力学シミュレーションを行うと共に、東北大学金属材料研究所の南部雄亮准教授らと共同で Ba₅Er₂Al₂SnO₁₃ の中性子回折データを測定し、結晶構造を解析することで、この新材料のプロトン伝導メカニズムを解明した。酸素空孔が大量に存在する BaO 層で完全水合が起こるためプロトン濃度が高いこと、[ErO₆-ZrO₆-ErO₆] 八面体層においてプロトンが高速移動することが、高いプロトン伝導度の原因であることが分かった (図 c)。Ba₅Er₂Al₂SnO₁₃ は完全水合を示す初めての六方ペロブスカイト関連酸化物であり、「完全水合による、大量の本質的な酸素空孔を持つ六方ペロブスカイト関連酸化物の八面体層における高プロトン伝導」

という新しいプロトン伝導体のデザイン法が示された。

研究成果・文献: Matsuzaki, K., Saito, K., Ikeda, Y., Nambu, Y., & Yashima, M. (2024). High Proton Conduction in the Octahedral Layers of Fully Hydrated Hexagonal Perovskite-Related Oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 146(27), 18544-18555.

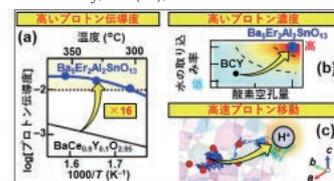


図: Ba₅Er₂Al₂SnO₁₃ の高いプロトン伝導度とその原因. (a) Ba₅Er₂Al₂SnO₁₃ のプロトン伝導度のアレニウスプロットと (b) Ba₅Er₂Al₂SnO₁₃ の高い酸素空孔量と高い水の取り込み率および高いプロトン濃度. (c) 第一原理分子動力学シミュレーションにより得られた Ba₅Er₂Al₂SnO₁₃ のプロトンの軌跡. [ErO₆-ZrO₆-ErO₆] 八面体層においてプロトンが高速移動することを示している. (© 文献の著者ら, 2024)

東京工業大学 (2024 年 10 月から東京科学大学), 教授, 八島正知, 連絡先 〒 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17, E-mail: yashima@cms.titech.ac.jp HP: <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~yashima/>

[2024 年 8 月 13 日]