

トピックス

燃料電池や固体酸触媒などへの応用が期待される「プロトン機能性材料」を発見

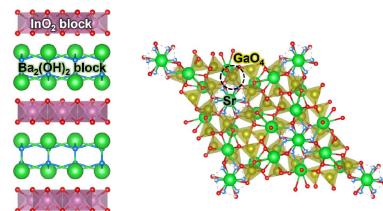
結晶中にOH⁻イオンを内包する金属水酸物および酸水酸化物（以後、両者を指す場合は「(酸)水酸化物」）は、多量のプロトン源を内包する「プロトン機能性材料」の有力候補である。(酸)水酸化物は金属水酸化物が水酸化した化合物に相当し、通常は沈殿法や水熱法など水溶液プロセスで合成されることが多く、層状複水酸化物(LDH)やペロブスカイト型酸水酸化物以外の新規化合物を得るのが困難だった。プロトン機能性にはプロトン伝導、酸触媒、イオン交換など重要なものが多く、未知組成・結晶構造の(酸)水酸化物の開発が求められている。

神奈川大学 本橋教授らの研究グループは、(酸)水酸化物の独自合成法「気相水酸化物化反応(英語では“vapor hydroxylation”)」により、複合金属酸水酸化物 $[Ba_2O_x(OH)_y]_{0.55}InO_2$ (=“mf-BI”)および $Sr_2Ga_3O_6(OH)$ (=“h-SG”)を発見した。いずれの新規酸水酸化物も独自の反応装置を用いて500℃、水蒸気80 vol%の高温・高

濃度条件下で合成した。この水蒸気濃度は室温飽和水蒸気の30倍以上であり、高温高濃度水蒸気中でのみ存在する物質を安定化できる。一般に、(酸)水酸化物は300℃程度で水分子を放出しながら熱分解するため、500℃以上での物質合成は非常識と見なされ前例がなかったのが重要ポイントである。

mf-BIはBa水酸化物層とIn酸化物層が積層した構造をもつ。両層には単位格子の大きさが互いに整合しない「ミスマッチ(misfit)」が存在し、結晶学的にも興味深い。本化合物は2次元水酸化物層を内包することから、外部プロトン源なしでプロトン伝導性を示す。一方、h-SGは GaO_4 ユニットの3次元ネットワークを含む酸水酸化物であり、OH⁻イオンは結晶中Srイオン近傍に偏在している。いずれの化合物もアルカリ土類金属周りのOH⁻イオンによる強い水素結合によって熱的に安定であり、mf-BIとh-SGはそれぞれ約700、850℃まで結晶中にOH⁻イオンを保持できる。このような特異的に高い熱耐久性により、既知材料では不可能だった中高温でのプロトン機能性の開拓について重要な進展が期待できる。

これらの研究成果は、JSPS科研費 学術改革領域研究(A)「超セラミックス」(課題番号JP22H05142, JP22H05143, JP22H05145)などの支援を受けて実施された。



図「気相水酸化物化反応」により発見した新規酸水酸化物 $[Ba_2O_x(OH)_y]_{0.55}InO_2$ (=“mf-BI”)および $Sr_2Ga_3O_6(OH)$ (=“h-SG”)

研究成果・文献：

- (1) K. Arai *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13, 21472–21479.
- (2) Y. Asai *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 2025, 64, 18294–18303.

〔筆者連絡先等〕

〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋3-27-1
神奈川大学 教授 本橋輝樹
E-mail: t-mot@kanagawa-u.ac.jp
HP: <https://chembiochem.kanagawa-u.ac.jp/lab/motohashilab/>

〔2025年10月27日〕

新たな層状ルチル型構造を有する白金酸化物群の発見 —計算支援による準安定量子物質の網羅的高圧合成—

白金は装飾品や工業製品として幅広く使われてきたことからも分かるように、イオン化傾向が低く安定な金属である。このため白金は酸化物を形成しにくく、その種類も他の遷移金属酸化物と比べて著しく限られていた。このような状況で新たな白金酸化物を開拓すべく、我々は反応性の高いナトリウム酸化物と酸化剤を白金と混ぜ合わせ、高温高圧下(4万気圧、1000~1200℃)での酸化処理を試みた。得られた単結晶に対して放射光X線を用いた構造解析を行ったところ、それが「ルチル型」と呼ばれる構造をもつ層と、酸素が平面四配位した白金が1次元鎖を形成した層からなる新規層状物質 $NaPt_3O_6$ であることが明らかとなった。我々はこのルチル層1層型に加えて、2層、3層と積み重なった多層型も存在するはずだと考え、DFT計算によってこれらの仮想構造の高圧下

での安定性を検討した。その結果、それらが高圧合成で得られる準安定相となりうることが分かり、実際に2層型の $NaPt_5O_{10}$ を得ることに成功した。

これらの新物質は $Na(PtO_2)_{2n+1}$ (n=1, 2)で表される層状ルチル型酸化物群と見なすことができ、よく知られた層状ペロブスカイト型酸化物(Ruddlesden-Popper相)と双壁をなす新たなホモガス系列となることが期待される。白金酸化物は一般に2価および4価を内包する非磁性絶縁体であり、機能性量子物質としては注目されてこなかった。今回得られた相は珍しい3価の白金を内包しうるため、特異な伝導性や磁性を示す可能性を秘めており、今後は機能性量子物質としての白金酸化物の新展開が期待される。

本成果は、2025年8月に Inorganic Chemistry誌に掲載された(doi:10.1021/acs.inorgchem.5c02074)。また本研究は、JSPS科研費(JP23H04871, JP24KJ1654, JP25H00420)などの支援を受けて実施された。

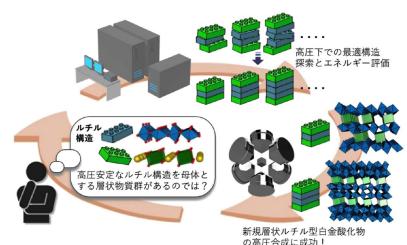


図 新規層状白金酸化物群の開拓を表す模式図

〔筆者連絡先等〕

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3
大阪大学大学院基礎工学研究科
大学院生 小林康仁
E-mail: kobayashi@qm.mp.es.osaka-u.ac.jp
教授 石渡晋太郎
E-mail: ishiwata.shintaro.es@osaka-u.ac.jp
URL: <https://qm.mp.es.osaka-u.ac.jp/>

〔2025年10月31日〕

セラミックス焼結のメカニズムを原子レベルで解明 ～粒界構造制御による新しい材料設計指針～

東京大学の幾原雄一特別教授(兼東北大WPI-AIMR教授、JFCC客員主管研究員)、柴田直哉教授、石川亮特任准教授、二塚俊洋特任研究員らのグループは、名古屋大学の松永克志教授、横井達矢准教授と共に、セラミックス粒界における添加元素の高速原子拡散を世界で初めて直接観察することに成功した。本成果は、セラミックス焼結の本質的理解と新たな粒界設計指針の確立に道を開くものである。

同研究チームは、ハフニウム(Hf)を添加した酸化アルミニウム($\alpha-Al_2O_3$)を対象に、時間分解型の原子分解能走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用い、Hf原子が結晶粒界に沿って高速に拡散する過程をリアルタイムで追跡した。その結果、Hf原子が粒界内を(1)隣接するAlサイト間を移動する経路と、(2)格子間サイトを経由する新たな経路の二つの拡散機構により移動することを明らかにした。後者は結晶内部ではほとんど起こらない異常な挙動であり、粒

界特有の原子構造が高速拡散を誘起する鍵であることを示した。

さらに、機械学習ボテンシャルを用いた大規模分子動力学計算により、粒界における空孔形成エネルギーと拡散活性化エネルギーを定量的に解析した。その結果、粒界の特定領域ではAl空孔とHf原子が安定化し、空孔交換機構によって拡散が促進されることを見出した。また、格子間サイトを介した拡散経路では活性化エネルギーが0.5 eVと極めて低く、通常の結晶内拡散よりも速く高であることが判明した。

本研究は、原子レベルで粒界の拡散メカニズムを解明した初の成果であり、今後は粒界における添加元素を選択することで、イオン伝導性や熱伝導性など多様な機能材料の性能向上に貢献することが期待される。先端電子顕微鏡観察と理論計算を融合したこのアプローチは、高効率で高信頼性のセラミックス設計に新しい道を開拓するものである。

本成果は、2025年10月17日に Nature Communicationsの誌上で発表された。
T. Futazuka, R. Ishikawa, T. Yokoi, K. Matsunaga, N. Shibata, Y. Ikuhara, *Nature*

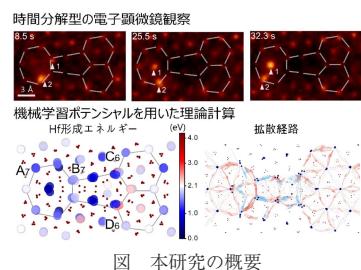


図 本研究の概要

Communications, DOI: 10.1038/s41467-025-64798

〔筆者連絡先等〕

〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16
東京大学大学院工学系研究科総合研究機構
特任研究員 二塚俊洋
E-mail: futazuka@sigma.t.u-tokyo.ac.jp
URL: <https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2025-10-17-001>

〔2025年11月3日〕