

本質的酸素空孔を持つ新規超イオン伝導体の発見

Discovery of Novel Superionic Conductors with the Intrinsic Oxygen Vacancies

Key-words : Novel materials, Proton conduction, Oxide-ion conduction, Crystal structure

八島 正知

Masatomo YASHIMA (Institute of Science Tokyo)

1. はじめに

エネルギー・環境問題の解決には、高性能燃料電池の開発が必要である。そのためには高いイオン伝導度と高い安定性を兼ね備えた新材料の発見が求められる。1 mS cm⁻¹ 以上の高いイオン伝導度を示す材料を超イオン伝導体 (superionic conductor) と呼ぶ。特に中温 (intermediate temperatures, 200~500 °C) では高イオン伝導体が長らく見つかっていなかった。Norby はこの領域に高イオン伝導度と高安定性を兼ね備えた材料が存在しないことを指摘し、この空白領域を “gap” と呼んだ¹⁾。我々のグループは、この「Norby gap」^{*1} 内で、高いプロトン伝導度と高い安定性を併せ持つ新物質を発見してきた^{2)~5)}。本稿では、この発見と、それに至る研究の経緯、および関連する研究成果について解説する。本記事の中心的なキーワードは「本質的酸素空孔 (intrinsic oxygen vacancy)」^{2)~5)} である。本稿における本質的酸素空孔とは、母物質 (parent material) そのものに存在する構造的な酸素空孔 (structural oxygen vacancy) を指し、高温で熱平衡により生じる酸素空孔 (intrinsic oxygen vacancy) とは異なる。例えば、蛍石型酸化物 CeO₂ には空孔が無いので、酸化物イオン伝導度を高くするためには、アクセプタードーピングにより酸素空孔を導入する必要がある。一方、蛍石型 Bi₂O₃v には本質的酸素空孔 v が含まれており、ドーピングなしで高い酸化物イオン伝導度を示す。本稿では、この本質的酸素空孔に着目し、それを活用した7つの戦略によって発見した多数の新規超イオン伝導体について紹介する。

2. 従来のプロトン伝導体の問題点および本研究の戦略 1：本質的酸素空孔層と八面体層を有する高プロトン伝導体

従来のセラミックプロトン伝導体では、母物質として空孔を持たない BaZrO₃ などに、ホスト陽イオン (例：Zr⁴⁺) より酸化数の低いアクセプター (例：Y³⁺) を添加し、酸素空孔を導入する手法が一般的である。生成した酸素空孔は H₂O の酸素原子により占有されて水和が進行する。しかし、ホスト陽イオンより低い酸化数を持つアクセプターの有効電荷は負であるため、正電荷を持つプロトンをトラップしてしまう。その結果、中温におけるプロトン拡散係数 (ひいてはプロトン伝導度) の活性化エネルギーが高くなり、伝導度が低下するという深刻な問題がある^{2), 6)}。一方、本質的酸素空孔を有する材料では、アクセプターを添加して酸素空孔を生成させる必要がないため、アクセプターによるプロトントラップは生じない。この観点から我々は、本質的酸素空孔を有する既知化合物の探索を行い、Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃ の超プロトン伝導を発見した⁷⁾。乾燥雰囲気下と比べて湿潤雰囲気下で Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃ は高い電気伝導度を示す (例：300 °C で 1326 倍)。直流四端子法により測定したみかけのプロトン伝導度は 300~1200 °C で 1 mS cm⁻¹ より高い。この物質は六方ペロブスカイト関連酸化物として初の高プロトン伝導体であり^{*2}、本質的酸素空孔 v を用いて水和していない組成を Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃v と表記できる。この酸素空孔は二次元的に酸素が欠損した六方最密充填 (h': oxygen-deficient hexagonal close packed) 層に存在する。さらに低温での中性子回折測定から、水和による過剰酸素は h' 層内に存在することがわかった。さらに、Er を他の希土類元素 R (R = Dy, Tm, Yb, Lu) に置換した Ba₅R₂Al₂ZrO₁₃ においても湿潤雰囲気下で比較的高い電気伝導度が確認され、一連の高プロトン伝導体群が得られたと示唆された⁷⁾。

次に本質的酸素空孔を有する h' 層と、ペロブスカイト類似 ScO₆ 八面体層を併せ持つ既知物質 β-Ba₂ScAlO₅ (= Ba₂ScAlO₅v_{0.5}) が、湿潤雰囲気下で超プロトン伝導を示すことを発見した (300 °C より高い温度で 1 mS cm⁻¹ より高いプロトン伝導度)⁸⁾。一方で、ペロブスカイト類似八面体層を持たず、h' 層のみを有する BaAl₂O₄ のプロトン伝導度は低かった。さらに第一原理分子動力学 (AIMD) 計算により、プロトンは h' 層ではなく、ペロブスカイト類似 ScO₆ 八面体層を移動することが示された。以上の結果から、高いプロトン伝導のためには、水和が起こる h' 層に加え、

プロトンが高速で移動できるペロブスカイト類似八面体層の存在が重要であることが明らかになった。この知見は、後述する高プロトン伝導体である $\text{Ba}_2\text{LuAlO}_5$ および $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ にも共通して成立することが確認されている^{9), 10)}。

構造マップを活用して六方ペロブスカイト関連酸化物を探索した結果、新物質 $\text{Ba}_2\text{LuAlO}_5$ ($=\text{Ba}_2\text{LuAlO}_{5V_{0.5}}$) を発見した⁹⁾。 $\text{Ba}_2\text{LuAlO}_5$ のインピーダンス測定と等価回路解析の結果、本材料は発表当時世界最高のセラミックプロトン伝導体であることが明らかになった（例えば 487°C で 10 mS cm^{-1} 、 232°C で 1.5 mS cm^{-1} ）。さらに、数百箇所のプロトン位置を仮定した詳細な結晶構造解析により、プロトンは h' 層だけではなくペロブスカイト類似 LuO_6 八面体層にも存在することが強く示唆された。この結果は、AIMD シミュレーションから得られたプロトンの確率密度分布によっても支持された。すなわち本質的酸素空孔層とペロブスカイト類似 LuO_6 八面体層を併せ持つ結晶構造が、 $\text{Ba}_2\text{LuAlO}_5$ の高いプロトン拡散係数と高いプロトン伝導度の要因である。このように、六方ペロブスカイト関連酸化物の高いプロトン伝導の原因は、本質的酸素空孔層を持つため大量の水が水和したことによる高いプロトン濃度および、八面体層における高速プロトン移動による高い拡散係数にある。

3. 戦略 2：本質的酸素空孔層と八面体層、および完全水和による高プロトン伝導体

$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ は比較的高いプロトン伝導を示すが、水和により酸素空孔の一部しか酸化物イオンが充填しない。新しい六方ペロブスカイト関連酸化物を探索し、完全水和を示す新物質 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ ($=\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13V}$) を発見した¹⁰⁾。注目すべきことは、中温で高いプロトン伝導度（例： 303°C で 10 mS cm^{-1} ）を示すことである。この高いプロトン伝導度の原因の一つは、完全水和による高いプロトン（キャリア）濃度である。高いプロトン濃度は、(i) 熱重量 (TG) 分析、完全水和した試料と乾燥試料の中性子回折データのリートベルト解析により精密化した (ii) 格子間酸素原子の占有率および (iii) 水素原子の占有率により示された。高いプロトン伝導度のもう一つの原因は高いプロトンの拡散係数である。この原因を調べるために、AIMD シミュレーションを行った。その結果、水和により生じた H_2O の O が、本質的酸素空孔を充填し、生成したプロトンの一部は h' 層でトラップされるが、 ErO_6 – SnO_6 – ErO_6 八面体層をプロトンの一部が高速拡散することが高い拡散係数の原因であることがわかった

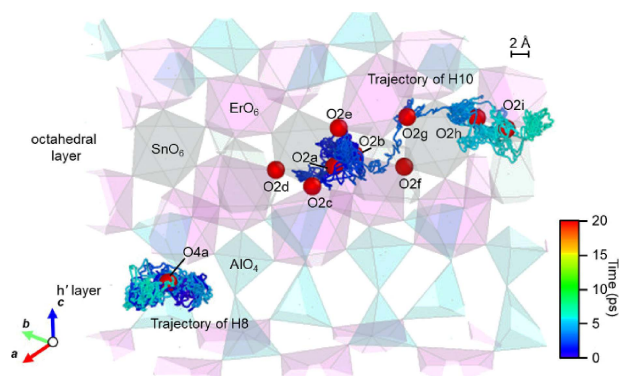


図 1 AIMD シミュレーションで得られた $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ のプロトンの軌跡 © 文献¹⁰⁾ の著者 (2024 年)。 h' 層の格子間酸素 O4 の周りでプロトンは局在しているのに対し、八面体層内のプロトンは O2 酸化物イオン間をホッピングして大きく移動している。

(図 1)¹⁰⁾。 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ のプロトン伝導度は、下記 3 に示す $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ を上回り、六方ペロブスカイト関連酸化物が立方ペロブスカイト酸化物と並ぶ新たな超プロトン伝導体であることを、我々が初めて確立したと考えられる。さらに、 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ に対して水蒸気濃差電池および酸素濃差電池の両方を用いた起電力測定を行い、輸率が 1 であることを決定した。これは、六方ペロブスカイト関連酸化物において輸率が正確に 1 であることを実証した初めての例である。新物質 $\text{Ba}_5R_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ ($R=\text{Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb}$) およびその湿潤雰囲気での比較的高い電気伝導度も発見され、一連の高プロトン伝導体群が発見されたと考えられる¹⁰⁾。

4. 戦略 3：本質的酸素空孔とドナー添加による高プロトン伝導体

本質的酸素空孔を含む母物質に対してドナーを添加して Norby gap 内の高プロトン伝導を発見した研究^{2), 3)} を次に解説する。ここでドナーとはホスト陽イオンよりも酸化数が高いドーパントのことである。アクセプターと異なり、ドナーの有効電荷は正であるので、ドナーとプロトン H^+ 間の静電反発により、ドナードーパントがプロトンをトラップしないと期待される（例： Sc^{3+} を Mo^{6+} で置換したときの有効電荷は +3）。ペロブスカイト型 $\text{BaScO}_{2.5}$ は準安定相であるが、ドナー Mo^{6+} を添加することにより、 $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3x/2}$ ($=\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3x/2V_{0.5-3x/2}}$; $x=0.2, 0.225, 0.25$) では立方ペロブスカイト相を安定化できることを見出した。組成 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ [$=\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8V_{0.2}}=\text{BSM}$ (図 2); $x=0.2$] は Norby gap 内の高いプロトン伝導度を示すことがわかった（例えば 320°C で 10 mS cm^{-1} ）。発表

当時セラミック材料として最高のプロトン伝導度であった。プロトン伝導度は酸素分圧に依存せず極めて広いプロトン伝導領域 (proton conduction domain) を示した。また、雰囲気ガス高温下でアニールしても分解せず高い化学的安定性を示した。以上の結果は $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ が優れたプロトン伝導体であることを示している。

なぜ本材料のプロトン伝導度は高いのだろうか？その原因は、高いキャリア (プロトン) 濃度と高いプロトン拡散係数である²⁾。高い拡散係数は AIMD 計算でも確かめられた。拡散係数が高い理由は、拡散係数の活性化エネルギーが低いためである。実際、アクセプタドープによるペロブスカイト型プロトン伝導体に比べて、活性化エネルギーが低かった。このことはドナードープとプロトンが反発して、ドープトによるプロトンのトラップが無いことによると考えられる。この反発は、AIMD 計算で得られたプロトン

の確率密度分布において明らかにされた (図 3)。バルク内の高いプロトン濃度と水和は、TG 分析、低温と室温で測定した中性子回折実験により実証された。また、中性子回折データと最大エントロピー法により得られた中性子散乱長密度分布において、異なる酸素間のプロトンのホッピングを示す、三次元のプロトンの拡散経路が実験的に可視化され、結合原子価に基づくプロトンのエネルギー図とも整合する。三次元のプロトン拡散は、AIMD 計算によっても確かめられた²⁾。また、Sc 濃度 $(1-x)$ と共に $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ のプロトンの拡散係数は増加することもわかった。これはプロトンが Mo に配位した酸素原子を避け、Sc に配位した酸素原子間をホッピングして移動するためである。よって Sc の占有率が 80% と高いことが $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ の高プロトン伝導に重要な役割を果たしている。

5. 戦略 4：本質的酸素空孔，ドナー添加と完全水和による高プロトン伝導体

$\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ のプロトン伝導度は高いが、湿潤雰囲気中で部分的にしか水和していない。格子体積を増加させれば水の取り込み率が増加するのでプロトン伝導度を向上させることができると期待される。 Mo^{6+} よりイオンサイズが少し大きな W^{6+} ドナーをドープした立方ペロブスカイト型 $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ ($=\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}\text{V}_{0.2}$) を創製し、Norby gap 内の高プロトン伝導を見出した (例：235 °C で 10 mS cm^{-1} ；図 2 の BSW)⁴⁾。これは、2025 年 10 月 10 日現在、セラミック材料としては最高のバルクプロトン伝導度である。実際、 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ に比べて $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ の水の取り込み率とプロトン濃度が高い。加えて、プロトンの拡散係数も高いため、 $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ は $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ よりも高いプロトン伝導度を示すことがわかった。 $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ はプロトン伝導領域が広く、水素中あるいは二酸化炭素気流中における化学的安定性も極めて高い優れたプロトン伝導体である⁴⁾。

6. 戦略 5：大量の本質的酸素空孔，ドナー添加と完全水和による高プロトン伝導体

上記 4 節と 5 節におけるドナーの酸化数は 6 であった。酸化数が 5 のドナーを添加した初めての $\text{BaScO}_{2.5}$ 系プロトン伝導体 $\text{BaSc}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ ($=\text{BaSc}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{2.75}\text{V}_{0.25}$) を発見した⁵⁾。この化合物の酸素空孔量は 0.25 であり、 $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ と $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ の 0.20 より多い。しかも水の取り込み率が 100% であるため、プロトン濃度が高い。そのため $\text{BaSc}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ は高いプロトン伝導度 (例：320 °C で 10 mS cm^{-1}) を示す

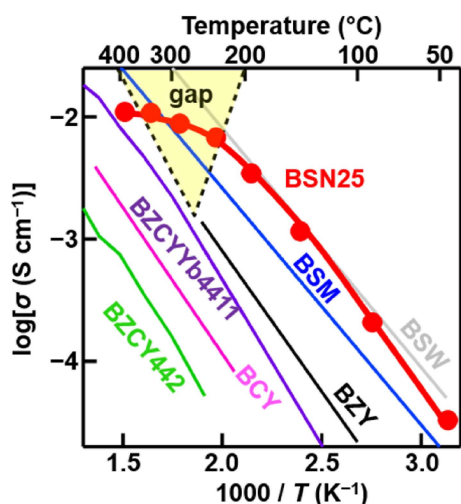


図 2 発見した BSM, BSW, BSN と種々のプロトン伝導体のバルク伝導度のアレニウスプロットと “Norby gap”. 記号の意味は本文と原著論文⁵⁾を参照。© Royal Society of Chemistry (2025)⁵⁾。

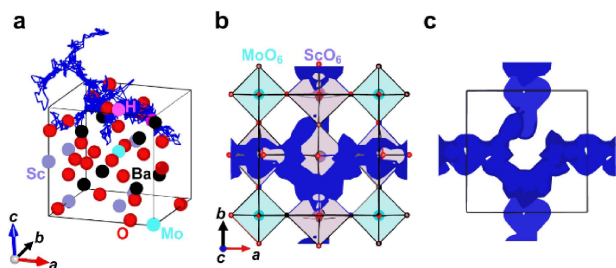


図 3 AIMD シミュレーションによる BSM の (a) 青いプロトンの軌跡, (b, c) 青いプロトンの確率密度の等値面. (b) には八面体も描いてある。©K. Saito and M. Yashima (2023)²⁾。

(図2のBSN25). $\text{BaSc}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ は広いプロトン伝導領域と高い化学的安定性も示す, 優れたプロトン伝導体である. この材料は $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ に匹敵する高いプロトン伝導度, すなわち 2025 年 10 月 10 日現在, セラミックプロトン伝導体としては最高のバルク伝導度を示す.

最近, 山崎らは BaSnO_3 に大量の Sc を添加することで $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 等の高プロトン伝導体を作製した¹¹⁾. $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{BaScO}_{2.5}$ に 4 価のドナー Sn を添加した材料と見なすことができると我々は考えている. なお, $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ と比べて我々が先行して報告した BSW と BSN25 の方が高いバルクプロトン伝導度を示す.

7. 戦略 6: 本質的酸素空孔 (格子間サイト) による高酸化物イオン伝導とプロトン伝導

本質的酸素空孔は格子間サイトとして捉えることができる. 格子間サイトに酸化物イオンが存在すると, 準格子間拡散機構により高い酸化物イオン伝導度および酸化物イオン-プロトン混合伝導を期待される. Fop らは, 六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の高いイオン伝導度を報告した¹²⁾. 我々は, Mo を過剰に含む $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($=\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}-\text{V}_{1-x/2}$; $x=0.1, 0.2$) では, $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に比べて格子間酸素量が多く, 酸化物イオン伝導度がさらに高いことを見出した (図4の暗い黄緑色の線)^{13)~15), *3}. たとえば $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は乾燥空気中 593 °C で 10 mS cm^{-1} , 306 °C で 1.1 mS cm^{-1} , 湿潤空気中では 537 °C で 11 mS cm^{-1} , 326 °C で 2.7 mS cm^{-1} のバルク伝導度を示す. これらの材料のイオン伝導領域 (ion conduction domain) は広く, 化学的安定性も高いため, 優れたイオン伝導体である.

Nb^{5+} と Mo^{6+} の電子数は同じであるため X 線散乱因子はほとんど同じ上, Nb と Mo の中性子散乱長も似ているため, 通常の X 線および中性子回折では Nb と Mo を区別して, 同じサイトに存在する Nb と Mo の占有率を独立に精密化することができない. 2023 年, 我々はそのような散乱能が似た元素を区別する新しい手法: 共鳴 X 線回折 (RXRD) と固体 NMR を組み合わせた RXRD-NMR 法を提案して $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に適用した. その結果, Mo は酸化物イオンが伝導する酸素欠損立方最密充填 (c') 層付近に局在していることを見出した¹⁶⁾. 固体 NMR により $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 固溶体においても Mo は酸化物イオン伝導 c' 層付近に局在していることがわかった¹⁷⁾.

$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ 材料は, 乾燥雰囲気下よりも湿

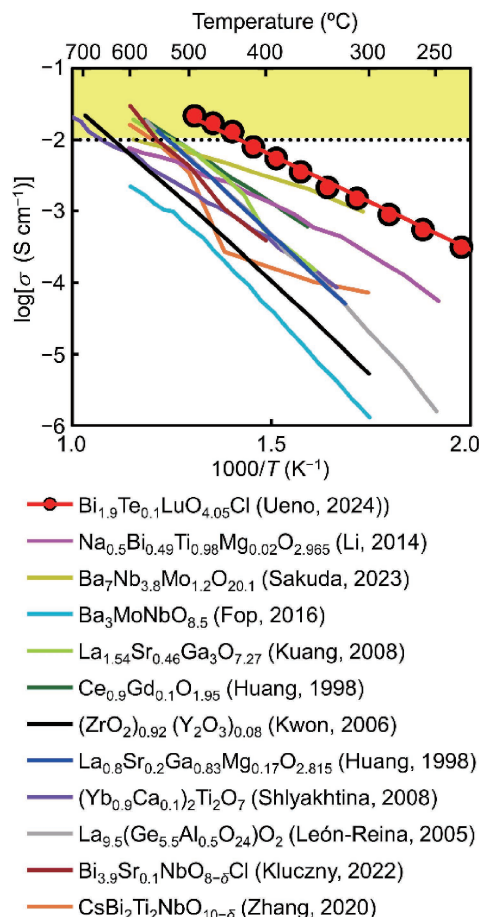


図4 発見した $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ と種々の酸化物イオン伝導体のバルク伝導度のアレニウスプロット¹⁹⁾. 黄色いハッチは伝導度が 10 mS cm^{-1} 以上の領域を示す. © 原著論文²⁰⁾の著者 (2024).

潤雰囲気下において高いイオン伝導度を示すことから, 高いプロトン伝導度を有すると考えられてきた. 最近, 我々は酸素濃淡電池および水蒸気濃淡電池を用いた起電力測定, 直流四端子法による直流電気伝導度測定, トレーサー拡散係数の測定, さらにニューラルネットワークポテンシャルを用いた分子動力学計算を組み合わせ, $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の輸送特性を詳しく検討した¹⁸⁾. その結果, 湿潤雰囲気において $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の酸素輸率が高いことを明らかにした (例: 600 °C で酸素輸率が 95.5%, プロトン輸率が 4.5%). 高い酸素輸率の原因は次の通りである. 水和により格子間酸素量が増加し, それに伴って二量体 $(\text{Nb}/\text{Mo})_2\text{O}_9$ の数が増える. この二量体が消滅と再生成を繰り返す過程で酸化物イオンが高速に移動するため, 水和によって酸素拡散係数が大きく向上する. 結果として水和は酸化物イオン伝導度の顕著な増加をもたらすことがわかった.

8. 戦略7：本質的酸素空孔（格子間サイト）を持つオキシクロライドの高酸化物イオン伝導

蛍石型 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{v}$ は大量の本質的酸素空孔 v を含む。そのため Bi 含有化合物の酸化物イオン伝導は空孔機構により起こり、過剰格子間酸素を持つ Bi 含有化合物の酸化物イオン伝導の報告はほとんど無い。我々のグループは Bi 含有 Sillén オキシクロライドが本質的酸素空孔（格子間サイト）を持つことに着目し、世界最高の酸化物イオン伝導度を示すオキシクロライド $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Cl}$ ($=\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{V}_{0.95}\text{Cl}$) を創製・発見した¹⁹⁾。母物質 $\text{Bi}_2\text{LaO}_4\text{Cl}$ に比べて $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Cl}$ の対称性は高く、格子間酸素量が多いため酸化物イオン伝導度が高い。 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Cl}$ の支配的な伝導種が酸化物イオンであることが次の実験結果からわかった。酸素濃淡電池の起電力測定により得られた酸素輸率が1に近く、電解質領域が広く、直流分極測定において抵抗値が時間に依存せず一定であること、湿潤雰囲気下と乾燥雰囲気下における電気伝導度がほとんど同じである。 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Cl}$ は 96~201 °C で世界最高の酸化物イオン伝導度を示した。例えば $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Cl}$ は $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ に比べて 121 °C で 5 倍高いバルク伝導度を示し、YSZ に比べて 300 °C で 320 倍高いバルク伝導度を示す。なお、702 °C での $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Cl}$ のバルク伝導度は 20 mS cm^{-1} である。

また、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ ($=\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{V}_{0.95}\text{Cl}$) における高酸化物イオン伝導を見出した（図4の赤い丸と線）²⁰⁾。燃料電池の固体電解質の実用化の目安となるイオン伝導度は 10 mS cm^{-1} 以上である。10 mS cm^{-1} 以上のイオン伝導度を示す温度が、従来の実用材料であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）では 644 °C 以上、LSGM では 534 °C 以上であるのに対して、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ では 431 °C 以上である。したがって、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ は、YSZ に比べて 213 °C、LSGM に比べて 103 °C もの低温化に成功したことになる。この材料は高い化学的安定性と広い電解質領域も併せ持つ優れた酸化物イオン伝導体である。一連の新物質 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{RO}_{4.05}\text{Cl}$ (R : Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) およびその乾燥雰囲気での比較的高い電気伝導度も発見され、一連の高酸化物イオン伝導体群が発見されたと考えられる。

9. まとめと展望

本質的酸素空孔あるいは格子間酸素サイトを有する母物質を用いることで、数多くの超イオン伝導体、超

プロトン伝導体および高酸化物イオン伝導体を発見した。本質的酸素空孔を有する母物質を用いれば、プロトントラップの原因となるアクセプタードーピングなしに高プロトン伝導を実現できる。

1. 六方ペロブスカイト関連酸化物の新規超プロトン伝導体 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ と Er を希土類元素 R ($R=\text{Dy, Tm, Yb, Lu}$) に置換した $\text{Ba}_5R_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$, 新物質 $\text{Ba}_2\text{LuAlO}_5$ を発見した。 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ は六方ペロブスカイト関連酸化物で初となる超プロトン伝導体である。発表当時、 $\text{Ba}_2\text{LuAlO}_5$ のバルク伝導度はセラミック材料の中で最高であった。六方ペロブスカイト関連酸化物の高いプロトン伝導の原因は、本質的酸素空孔層を持つため大量の水が水和したことによる高いプロトン濃度および、八面体層における高速プロトン拡散である。
2. 六方ペロブスカイト関連酸化物の超プロトン伝導体 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ および、Er を希土類元素 R ($R=\text{Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb}$) で置換した $\text{Ba}_5R_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ を新たに発見した。1 および 2 の研究により、六方ペロブスカイト関連酸化物が立方ペロブスカイト酸化物と並ぶ新たな超プロトン伝導体であることを確立した。さらに、 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ は六方ペロブスカイト関連酸化物において輸率が正確に1であることを実証した初めての例である。 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ の高いプロトン伝導の原因は、本質的酸素空孔層を持つため大量の水が水和することと完全水和による高いプロトン濃度および、八面体層における高速プロトン移動による高いプロトン拡散係数である。
3. 本質的酸素空孔を有する $\text{BaScO}_{2.5}$ への6価のドナー Mo 添加により、発表当時セラミック材料として最高のプロトン伝導度と高い安定性を示す $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ を発見した。Sc 濃度 $(1-x)$ と共に $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ のプロトンの拡散係数は増加する。これはプロトンが Mo に配位した酸素原子を避け、Sc に配位した酸素原子間をホッピングして移動するためである。よって Sc の占有率が80%と高いことが $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ の高プロトン伝導に重要な役割を果たしている。
4. 本質的酸素空孔を有する本質的酸素空孔を有する $\text{BaScO}_{2.5}$ への6価のドナー W 添加と完全水和により、超プロトン伝導体 $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ を発見した。 $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ は 235 °C で 10 mS cm^{-1} という 2025 年 10 月 10 日現在、セラミックプロトン伝導体としては最高のバルク伝導度を示す。この材料は水

素中あるいは二酸化炭素気流中でも高い安定性を示す。

5. 本質的酸素空孔を有する $\text{BaScO}_{2.5}$ への5価のドナー Nb 添加した初めての超プロトン伝導体 $\text{BaSc}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ を発見した。 $\text{BaSc}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ は大量の酸素空孔を持ち、完全水和を示すため、プロトン濃度が高い。この材料は $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ に匹敵する高いプロトン伝導度、すなわち 2025 年 10 月 10 日現在、セラミックプロトン伝導体としては最高のバルク伝導度を示す。
6. 本質的酸素空孔（格子間サイト）による高酸化物イオン伝導体 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x=0.1, 0.2$) 等を発見した。母物質 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ は高いプロトン拡散係数を有するが、プロトンに比べて酸化物イオンのキャリア濃度が高いため、500 °C と 600 °C における支配的な伝導種は酸化物イオンであることも解明した。我々が提案した RXRD/NMR 法により、Mo は酸化物イオン伝導層の近くの陽イオンサイトに局在することがわかった。
7. 本質的酸素空孔（格子間サイト）を持つオキシクロライド $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Cl}$ と $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ 等の高酸化物イオン伝導を発見した。 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ は 431 °C で 10 mS cm⁻¹ の高い酸化物イオン伝導度を示す。

今後はさらに伝導度を向上させると共に、実用化を目指して、発見した固体電解質を用いた高性能電気化学デバイスを開発することが課題である。この記事がきっかけとなって皆様が本新材料を用いた製品開発や新材料自身の研究を行っていただければ嬉しく思う。

謝 辞 共同研究者の皆様、本研究を進めるにあたってお世話になった方々に深く感謝致します。また、JSPS 科研費 (JP21K18182, JP24H00041, JP25K21695), JST の ASPIRE JPMJAP2308, Breakthrough Energy 財団の資金援助に感謝いたします。

注

- *1 日本では学会や会話の中で「Norby gap」という表現が用いられることがあるが、海外や学術論文ではあまり一般的ではない。
- *2 六方ペロブスカイト関連酸化物として初の高プロトン伝導体であると信じられてきた $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ は、最近 2025 年の研究により、プロトン伝導体というよりは酸化物イオン伝導体であり、そのプロトン伝導度はあまり高くはないことがわかった。後で詳述する。
- *3 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の高酸化物イオン伝導は英国の Fop らと日本の我々のグループが独立に発見したと主張したい。

我々が $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の特許¹³⁾を出願したのは 2020 年 1 月 24 日で、Fop らの論文出版 (2020 年 3 月 2 日)¹²⁾に先んじた。しかし、我々の論文¹⁴⁾の出版はコロナ禍での紆余曲折で 2021 年 1 月 25 日と遅れをとった。そのため世間では $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の高イオン伝導性は Fop が発見、それを向上させたのが八島グループという少し残念なことになっている。

文 献

- 1) T. Norby, *Solid State Ion.*, **125**, 1 (1999).
- 2) K. Saito and M. Yashima, *Nat. Commun.*, **14**, 7466 (2023).
- 3) K. Saito and M. Yashima, *J. Fuel Cell Tech.*, **23**, 73 (2024).
- 4) K. Saito, K. Umeda, K. Fujii, K. Mori and M. Yashima, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 13310 (2024).
- 5) K. Saito, M. Baba, K. Umeda, K. Fujii, T. Honda and M. Yashima, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **12**, 6353 (2025).
- 6) Y. Yamazaki et al., *Nat. Mater.*, **12**, 647 (2013).
- 7) T. Murakami, J. R. Hester and M. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 11653 (2020).
- 8) T. Murakami, M. Avdeev, R. Morikawa, J. R. Hester and M. Yashima, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2206777 (2023).
- 9) R. Morikawa, T. Murakami, K. Fujii, M. Avdeev, Y. Ikeda, Y. Nambu and M. Yashima, *Commun. Mater.*, **4**, 42 (2023).
- 10) K. Matsuzaki, K. Saito, Y. Ikeda, Y. Nambu and M. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 18544 (2024).
- 11) K. Tsujikawa et al., *Nat. Mater.*, **24**, published online August 8, 2025 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41563-025-02311-w>
- 12) S. Fop et al., *Nat. Mater.*, **19**, 752 (2020).
- 13) 八島正知ら, 特許第 7478439 号, 出願日 2020 年 1 月 24 日, 登録日 2024 年 4 月 24 日。
- 14) M. Yashima, T. Tsujiguchi, Y. Sakuda, Y. Yasui, Y. Zhou, K. Fujii, S. Torii, T. Kamiyama and S. J. Skinner, *Nat. Commun.*, **24**, 556 (2021).
- 15) Y. Sakuda et al., *Chem. Mater.*, **35**, 9774 (2023).
- 16) Y. Yasui, M. Tansho, K. Fujii, Y. Sakuda, A. Goto, S. Ohki, Y. Mogami, T. Iijima, S. Kobayashi, S. Kawaguchi, K. Osaka, K. Ikeda, T. Otomo and M. Yashima, *Nat. Commun.*, **14**, 2337 (2023).
- 17) M. Tansho et al., *J. Phys. Chem. C*, **128**, 19679 (2024).
- 18) Y. Sakuda et al., *J. Mater. Chem. A*, **13**, 28955 (2025).
- 19) H. Yaguchi et al., *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2214082 (2023).
- 20) N. Ueno et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 11235 (2024).

筆者紹介



八島 正知 (やしま まさと)

東京科学大学・教授

1991 年東京工業大学大学院博士課程修了。同年東京工業大学工業材料研究所助手、1997 年同大学院総合理工学研究科助教授、2011 年同大学院理工学研究科教授、2024 年～現在 東京科学大学理学院教授。

現在のテーマ：新構造型イオン伝導体など機能性セラミック材料の探索と構造物性。

[連絡先] 〒 152-8551 東京都目黒区大岡山

2-12-1-W4-17 東京科学大学 理学院 化学系

E-mail : yashima@chem.sci.isct.ac.jp

URL : <http://www.yashima.chem.sci.isct.ac.jp/index.php>