

## 最高水準の伝導度を示す新型プロトン伝導体を発見 燃料電池やセンサーなどの発展に貢献

東京工業大学理学院化学系の村上泰斗特任助教と八島正知教授らの研究グループは中低温域で世界最高水準のプロトン (H<sup>+</sup>、水素イオン) 伝導度を示す新材料 Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> を発見した。さらに豪州原子力科学技術機構 (ANSTO) のヘスター・ジェームス博士と共同で、中性子回折測定と結晶構造解析を行い、この新材料が示す高いプロトン伝導度の発現機構を明らかにした。

今回発見した新型プロトン伝導体は化学置換無しで高いプロトン伝導度を示すことから、従来の問題点とは無縁であり、新型プロトン伝導体およびその設計法として幅広い分野での応用が期待される。

### 背景

プロトン伝導体は水素ポンプや水素センサー、燃料電池など幅広い応用例のあるクリーンエネルギー材料として期待されている。特にプロトン伝導体を燃料電池の電解質材料として用いた場合、従来の氧化物イオン伝導体を用いた燃料電池と比べ、デバイスの低温作動化が期待される。

このため中低温域 (300~600° C) で高いプロトン伝導度を示す材料が求められてきたが、既存の材料の結晶構造はフェルグソナイト型構造や AB<sub>3</sub> ペロブスカイト型構造などに限られていた。また、これらの既存材料の母物質の伝導度は低いため、高い伝導度を実現するために化学置換やドーピングが必要であり、材料の安定性や均一性に問題があった。

六方ペロブスカイト関連酸化物は、広義のペロブスカイトの一種であり、様々な結晶構造や物理的・化学的特性を示す物質が知られている。中低温域で高いプロトン伝導度を示す材料が立方ペロブスカイト型酸化物で多く報告されている一方、六方ペロブスカイト関連酸化物はプロトン伝導体としてほとんど検討されてこなかった。

### 研究成果

既存のプロトン伝導体の多くは、格子中の陽イオンの一部を低価数の陽イオンで化学置換することで酸素空孔を導入し、プロトン伝導体と水蒸気 H<sub>2</sub>O が反

応して、酸素空孔に H<sub>2</sub>O の O が入ると共に、プロトンがプロトン伝導体に取り込まれることでプロトン伝導性が現れる。

一方、今回発見した新材料では、結晶中の h' 層に元々酸素空孔が存在するため、化学置換無しで高いプロトン伝導度を示すことが明らかになった (図 1)。さらに、結晶構造解析と熱重量測定から、実際にプロトンが h' 層に存在し、電気伝導を担っていることを示した。

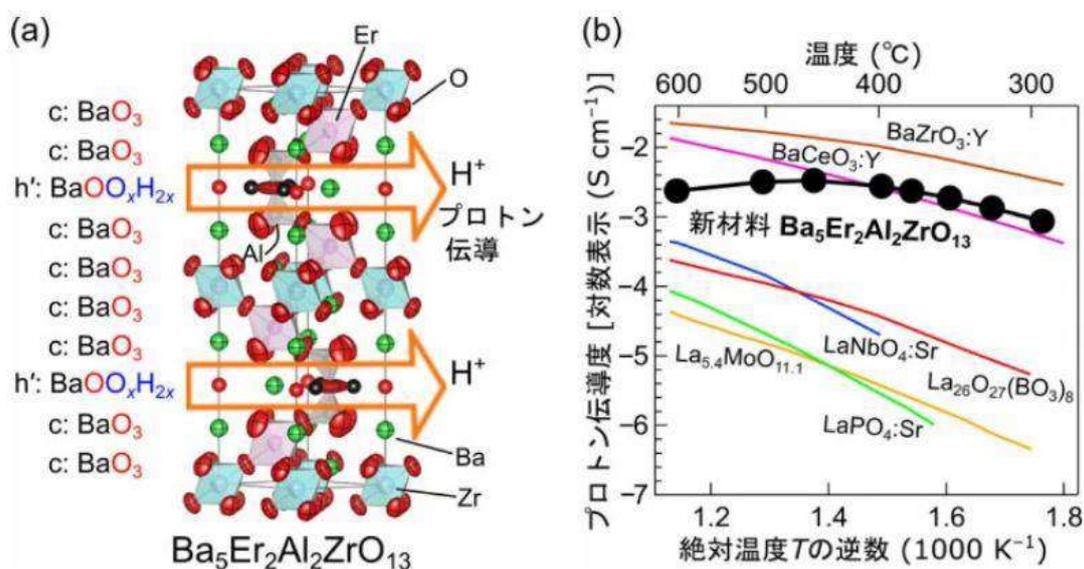


図 1: (a) 新型プロトン伝導体 Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> の結晶構造。(b) Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> と種々のプロトン伝導体とのプロトン伝導度の比較 (©American Chemical Society, 八島正知、村上泰斗)

### 今後の展開

本研究で見出した Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> のプロトン伝導度は、中低温域において立方ペロブスカイト型酸化物以外の物質群で最も高い値であり、六方ペロブスカイト関連酸化物がプロトン伝導体の新構造ファミリーとして高いポテンシャルを持つことを示している。六方ペロブスカイト関連酸化物には、Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> のように構造中に h' 層を持つ物質が他にも多く知られており、それらの物質も高いプロトン伝導度を示す可能性がある。

本研究はプロトン伝導体の新たな設計指針を示すものであり、今後、新たなプロトン伝導体が数多く発見されることが予想される。さらに、Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> を

燃料電池・センサーなどに応用した材料の開発が期待される。

#### 論文情報

タイトル : High Proton Conductivity in Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub>, a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers

雑誌 : 「Journal of the American Chemical Society」

DOI : [10.1021/jacs.0c02403](https://doi.org/10.1021/jacs.0c02403)

#### 日本語原文

<https://www.titech.ac.jp/news/2020/047117.html>

文 JST 客観日本編集部