



Tokyo Tech



2020 年 3 月 13 日

報道機関各位

東京工業大学
高エネルギー加速器研究機構
J-PARC センター

世界最高クラスの新型電解質材料を発見

－燃料電池・センサー・電子材料等の開発を加速－

【要点】

- 新設計法により、層状ペロブスカイトの一種である Dion-Jacobson 相で世界初の酸素イオン伝導体を発見し、世界最高クラスの酸素イオン伝導度を実現
- 結晶構造とイオン拡散経路の解析から、高い酸素イオン伝導度の原因を解明
- 革新的な燃料電池、酸素分離膜、触媒、センサー、電子材料等の開発を促進してエネルギー・環境分野に貢献すると期待

【概要】

東京工業大学 理学院 化学系の八島正知 教授、張文鋭 大学院生(博士後期課程 3 年)らの研究グループは、Dion-Jacobson 相では初めての酸化物イオン伝導体(酸素イオン伝導体、あるいは O^{2-} 伝導体ともいう) $CsBi_2Ti_2NbO_{10-\delta}$ を発見した。さらに酸化物イオン伝導度(酸素イオン伝導度ともいう)が高くなる高温での結晶構造や、酸化物イオンの拡散経路の解明により、この新しい酸化物イオン伝導体を示す高いイオン伝導度の発現機構を明らかにした。

高温かつ広い酸素分圧範囲で、この新型イオン伝導体は安定であることがわかった。この新材料の発見は、結晶構造データベースにおける 83 個のデータのスクリーニング、ならびに「陽イオン Cs^+ のサイズが大きいことと Bi^{3+} の変位によるイオン伝導度の向上」という新概念の導入によって実現した。こうした新設計法による高イオン伝導体の発見は、固体酸化物形燃料電池や酸素濃縮器の高性能化や、新しい酸化物イオン伝導体や電子材料の開発を促進すると期待される。

なお本研究は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所/J-PARC の神山崇 教授らとの共同研究である。 $CsBi_2Ti_2NbO_{10-\delta}$ の結晶構造解析には、J-PARC に設置された超高分解能中性子粉末回折装置 SuperHRPD、ならびに高輝度光科学研究センターSPring-8に設置された放射光 X 線回折計を用いた。

本研究成果は、2020 年 3 月 6 日に英国の科学雑誌 *Nature Communications* に電子版として掲載され、注目論文(Editors' Highlight)に選出された。また、2020 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。

●背景

酸化物イオン伝導体（用語 1）は、**固体酸化物形燃料電池**（用語 2）、酸素分離膜、触媒およびガスセンサーなどに幅広く応用できる材料である。高い酸化物イオン伝導度は、特定の**結晶構造**（用語 3）においてのみ発現するので、今まで酸化物イオン伝導体の報告がない新しい結晶構造グループに属する高酸化物イオン伝導体を発見すれば、酸化物イオン伝導体の革新的な応用につながると期待される。

Dion-Jacobson 相（用語 4）は、**層状ペロブスカイト**（用語 4）の一種であり、様々な電気的特性、物理的特性、化学的特性を示すことが報告されている。ペロブスカイト（用語 4）および層状ペロブスカイトには多くの酸化物イオン伝導体の報告があるので、Dion-Jacobson 相も酸化物イオン伝導性を示すと期待されるが、Dion-Jacobson 相の酸化物イオン伝導体はこれまで知られていなかった。

●研究成果

研究グループは今回、Dion-Jacobson 相としては初めての酸化物イオン(O^{2-})伝導体 $CsBi_2Ti_2NbO_{10-\delta}$ を発見した（図 1a）。ここで δ は酸素欠損量であり、定比組成 $CsBi_2Ti_2NbO_{10}$ の酸素量は 10 であるのに対し、酸素が欠損した $CsBi_2Ti_2NbO_{10-\delta}$ の酸素量は $10-\delta$ である。この新型高酸化物イオン伝導体の発見にあたっては、結晶構造データベースと**結合原子価法**（用語 5）を用いた高速スクリーニングと、「 Cs^+ のサイズが大きいことと Bi^{3+} の変位によるイオン伝導度の向上」という新概念からなる、新型高イオン伝導体の新設計法を適用した（図 1b）。さらに、結晶構造解析から示された、酸素原子の大きな異方性熱振動、**酸素空孔**（用語 6）および酸化物イオン伝導層の存在が、高イオン伝導度発現の原因であることを明らかにした（図 1c）。

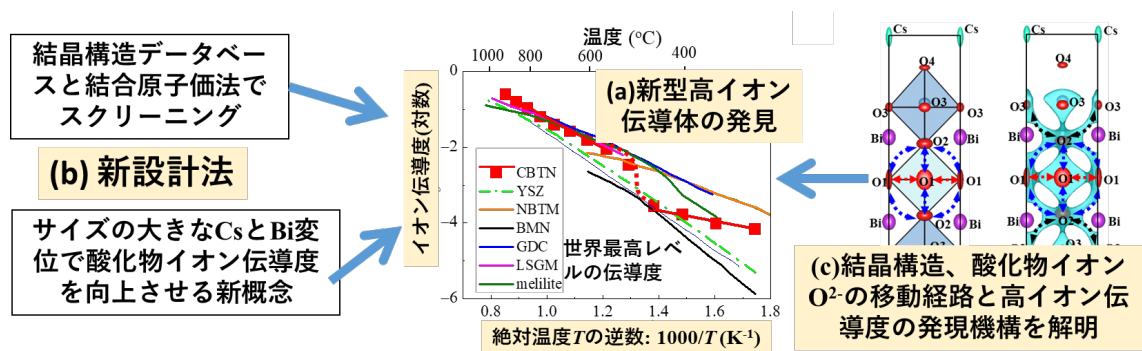
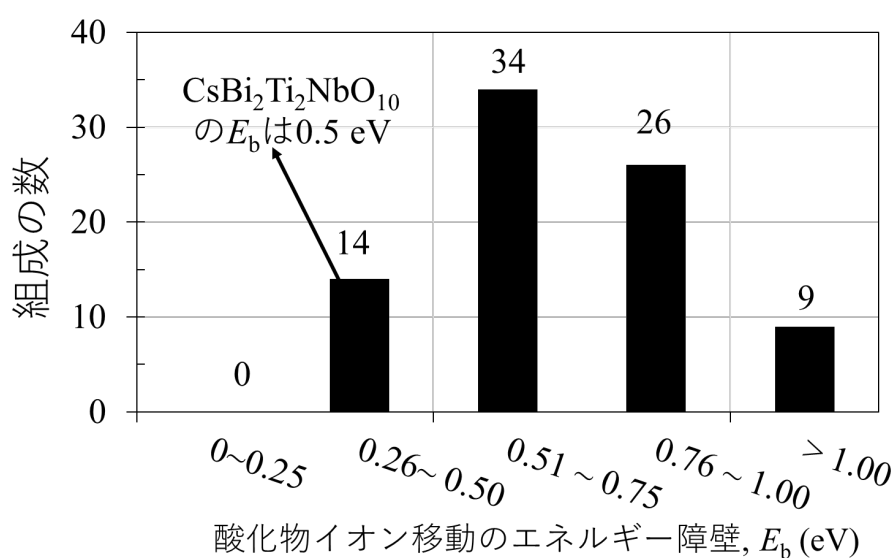


図 1 : (a) 新型酸化物イオン伝導体 $CsBi_2Ti_2NbO_{10-\delta}$ (CBTN) のイオン伝導度（赤線と赤い■が本研究で発見した酸化物イオン伝導体）。世界最高レベルの酸化物イオン伝導度を実現した。(b) 本研究で提案した新設計法。(c) 酸化物イオン伝導度が高くなる高温領域での $CsBi_2Ti_2NbO_{10-\delta}$ の結晶構造と酸化物イオンの拡散経路から、高イオン伝導度の発現機構を明らかにした。

(1) 新設計法による候補物質 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の選定：

無機結晶構造データベース(Inorganic Crystal Structure Database: ICSD)に登録されている 69 種類の Dion-Jacobson 相に関する、83 個の結晶学データに対して、結合原子価法によるスクリーニングを実施した。結合原子価法は、第一原理計算や分子動力学計算に比べて、高速でのスクリーニングが可能である。具体的には、各データについて単位胞における結合原子価に基づいた酸化物イオンのエネルギー図を計算し、酸化物イオンの移動のエネルギー障壁 E_b を見積もった。その結果から、83 個のデータの中で比較的 E_b が低い Dion-Jacobson 相 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ を候補材料として選択した (図 2)。

この $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の構成成分である Cs^+ は、利用できる元素種の中で最も大きなサイズの陽イオンである。 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ では、 Cs^+ のサイズが大きいため格子が広がって、 Cs^+ 層によって挟まれたペロブスカイト層における酸化物イオン移動のボトルネック (酸化物イオンが移動する際、最も狭くなりエネルギーが高くなる場所) が広がって、酸化物イオン伝導度が高くなる。

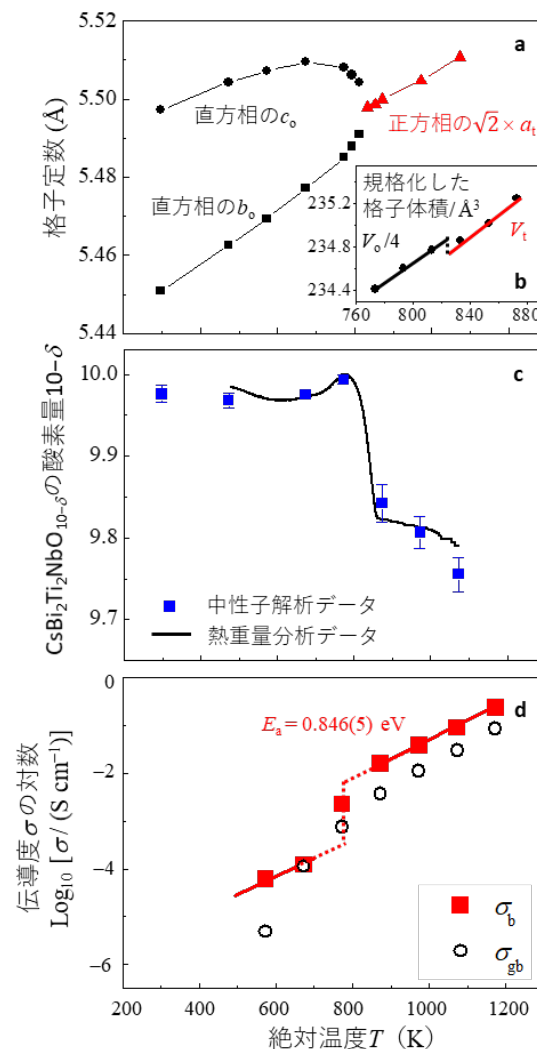


©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

図 2：酸化物イオンの移動のエネルギー障壁 E_b のヒストグラム。無機結晶構造データベース(ICSD)に登録されている 69 種類の Dion-Jacobson 相の 83 個の結晶学データに対して、結合原子価法により計算。

(2) $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の高温での相転移とイオン伝導

1173 K において、固相反応法により $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ を合成した。その後、高温放射光 X 線と中性子回折実験（用語 7）を行い、リートベルト法（用語 8）により結晶構造を精密化した。中性子回折実験を大強度陽子加速器施設 J-PARC（用語 9）に設置された超高分解能中性子回折装置を用いて実施した。 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の結晶構造は、293~813 K では直方晶系、空間群 $Ima2$ の Dion-Jacobson 型構造であり、833~1173 K では正方晶系、空間群 $P4/mmm$ の Dion-Jacobson 型構造であった（図 3a）。この直方-正方相転移は可逆で 1 次であり（図 3b）、加熱時の直方-正方相転移に伴って酸素空孔量が増加することがわかった（図 3c）。さらに、粒内の伝導度を測定した結果、直方→正方相転移に伴って粒内の伝導度が不連続的に増加することが明らかになった（図 3d）。

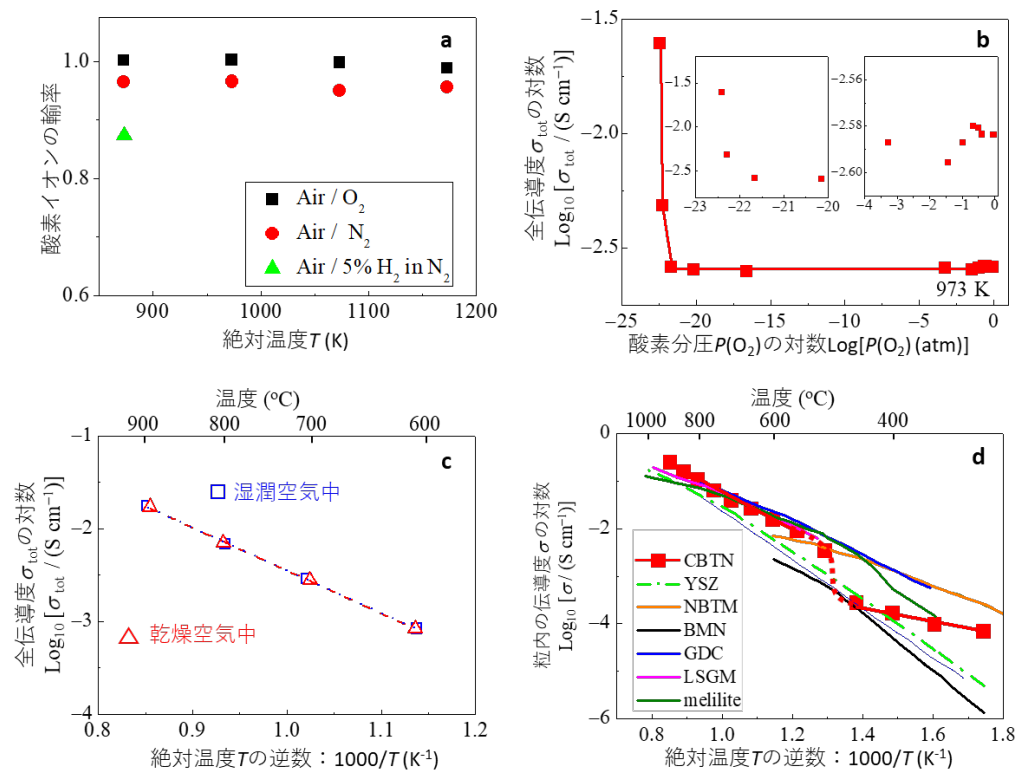


©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

図 3 : $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の (a)格子定数、(b)格子体積、(c)酸素量、および(d)粒内の伝導度 σ_b と粒界の伝導度 σ_{gb} の温度依存性。多結晶試料は多数の粒子の集合体であり、粒内の伝導度 σ_b と粒子と粒子の境界である粒界の伝導度 σ_{gb} は異なる。

(3) 高い酸化物イオン伝導度の実証

① 酸素濃淡電池（用語 10）で測定した $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ における O^{2-} の輸率（用語 10）が 1 に近く（図 4a）、② 973 K における $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の全電気伝導度は酸素分圧 $10^{-22} \leq P(\text{O}_2) / \text{atm} \leq 1$ の領域で一定であり（図 4b）、③ 有意なプロトン伝導がない（図 4c）。①～③の実験結果から、 O^{2-} が支配的なキャリア（電荷担体）であることがわかった。1073 K における粒内の伝導度は $8.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であり、これは実用化されている YSZ（用語 3）より高く、LSGM（用語 3）などの最も良い O^{2-} 伝導体に匹敵するレベルである（図 4d）。高温かつ広い酸素分圧の範囲での酸素濃淡電池による測定および伝導度の測定前後で $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の劣化や結晶相の変化は見られず、相安定性が高いこともわかった。

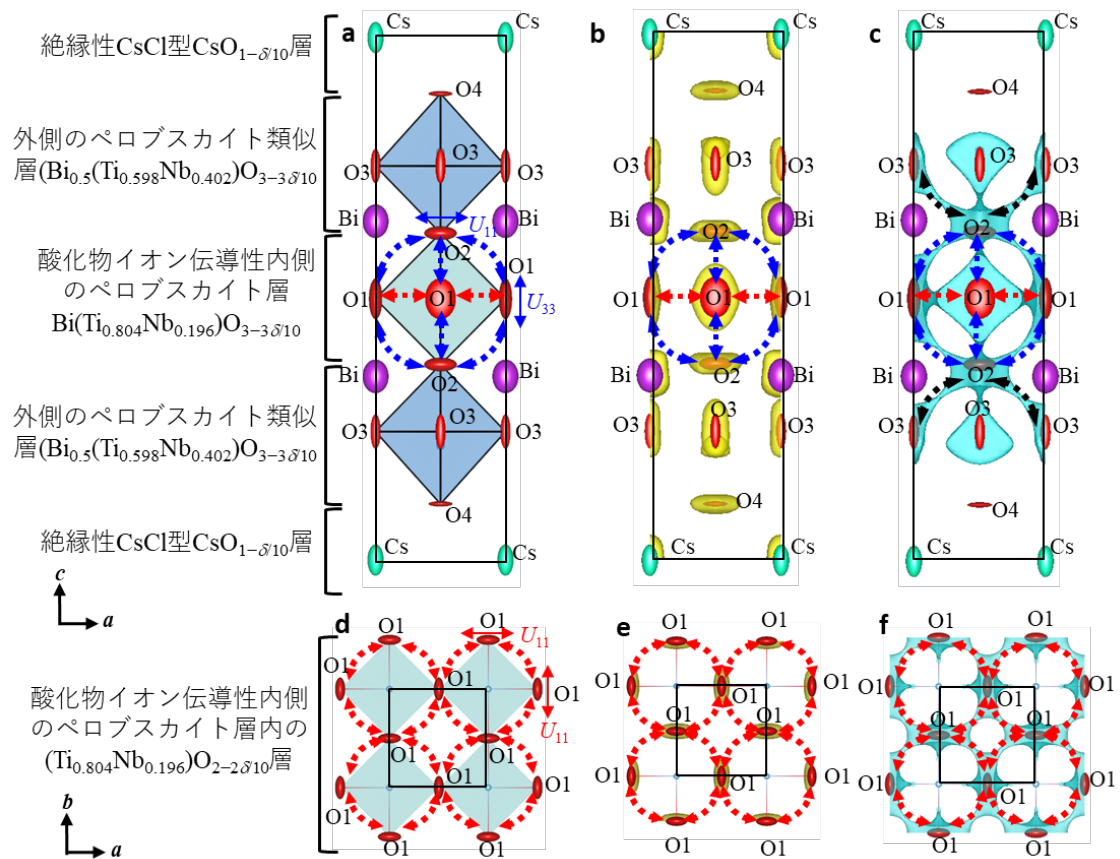


©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

図 4: $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の高い酸化物イオン伝導度の実証。(a)酸素濃淡電池により調べた種々の雰囲気での酸化物イオン輸率。(b)全電気伝導度 σ_{tot} の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性。縦軸は対数 $\text{Log}(\sigma_{\text{tot}})$ であり、横軸は酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ の対数 $\text{Log}(P(\text{O}_2))$ である。(c)乾燥空気（赤い $\triangle$ と破線）および湿潤空気（青い $\square$ と点線）中での全電気伝導度の温度依存性。縦軸は対数 $\text{Log}(\sigma_{\text{tot}})$ であり、横軸は絶対温度 T の逆数 $1000/T$ である。(d)最も良い（ベスト）伝導体の粒内の伝導度 (σ_{g}) との比較。縦軸は粒内の伝導度 σ_{g} の対数 $\text{Log}(\sigma_{\text{g}})$ であり、横軸は絶対温度 T の逆数 $1000/T$ である。 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ 焼結体のようなセラミック多結晶は粒と粒界からなるが、 σ_{g} は粒内での電気伝導度である。

(4) 伝導メカニズムの解明

973 K でその場測定した中性子回折データを用いて精密化した $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.8}$ の結晶構造 (図 5a,d) と、最大エントロピー法 (用語 11) により得られた中性子散乱長密度分布 (用語 11) (図 5b,e) は、 O^{2-} の大きな非等方性熱振動を示している。例えば図 5a,b に示すように、O2 席の O^{2-} の熱振動は、 c 軸方向に比べて ab 面内で大きい。この非等方性熱振動と、結合原子価法により得られた酸素酸化物イオンのエネルギー図 (図 5c,f) から、酸化物イオンは、 O^{2-} 伝導性内側のペロブスカイト層の八面体の稜に沿って、 ab 面内を 2 次的に移動すると考えられる (O1-O1 経路と O1-O2 経路, 図 5 の矢印)。大きなサイズの Cs^+ により、また Bi^{3+} の c 軸に沿った変位により、 O^{2-} 移動のボトルネックが広がることから、高い O^{2-} の伝導度の原因であると考えられる。



©Masatomo Yashima and Nature Publishing Group.

図 5 : (a, d) 973 K における $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.8}$ の結晶構造。高温 973 K でその場測定した中性子回折データのリートベルト解析により得られた。(b, e) 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が $1.0 \text{ fm } \text{\AA}^{-3}$ の黄色い等値面(973 K)。(c, f) 973 K における 0.6 eV での酸化物イオンのエネルギーの等値面。

●今後の展開

高い酸化物イオン伝導度を示す新型酸化物イオン伝導体 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の発見により、Dion-Jacobson 型酸化物イオン伝導体という研究分野が生まれると考えられる。また、新たな応用に向けた道を切り開くと期待される。具体的には、固体酸化物形燃料電池や酸素濃縮器の高性能化や、新しい酸化物イオン伝導体や電子材料の開発を促進すると考えられる。また、本研究で提案した新概念「大きなサイズのイオンとイオンの変位によりボトルネックが広がり、高い酸化物イオン伝導度を実現する」および結合原子価法によるスクリーニングという新手法により、今後他の新酸化物イオン伝導体が発見されると期待される。

【付記】

本研究は、科学研究費助成事業基盤研究（A）「新構造型イオン伝導体の創製と構造物性」、日本学術振興会拠点形成事業（A.先端拠点形成型）「高速イオン輸送のための固体界面科学に関する国際連携拠点形成」、科学研究費助成事業新学術領域研究（研究領域提案型）「複合アニオン化合物の理解：化学・構造・電子状態解析」、科学研究費助成事業挑戦的研究（開拓）「多様な配位多面体による新型イオン伝導体の創製」、科学研究費助成事業特別推進研究「化学機械応力に立脚する革新的な高性能触媒の創生」等の一環として、実施されたものである。

【用語説明】

- (1) **酸化物イオン伝導体**：外部電場を印加したとき酸化物イオンが伝導する物質を酸化物イオン伝導体という。酸化物イオン伝導体を酸素イオン伝導体とも呼ぶ。酸化物イオン伝導体には純酸化物イオン伝導体や酸化物イオン-電子混合伝導体などがある。
- (2) **固体酸化物形燃料電池**：固体酸化物形燃料電池（SOFC、Solid Oxide Fuel Cell）は電解質に固体を用いた燃料電池。電極、電解質含め発電素子中に液体を使用せず、全て固体で構成される。高温で動作するため、白金などの高価な触媒が不要である。現在知られている燃料電池の形態では最も高い温度で稼働し、単独の発電装置としては最も発電効率が高い。SOFC には固体電解質に酸化物イオン伝導体を用いる酸化物イオン伝導型とプロトン伝導体を用いるプロトン伝導型の2種類が存在する。
- (3) **結晶構造、YSZ、LSGM**：原子の配列が並進周期性を持つ物質が狭義の結晶であり、シャープな回折ピークを示す物質として広義の結晶が定義される。結晶中の原子配列を結晶構造という。結晶構造は空間群（原子配列の対称性）、格子定数（単位胞の大きさと形）、原子座標（単位胞における原子の位置）

などによって記述される。高い酸化物イオン伝導度は、蛍石型構造やペロブスカイト型構造など、特定の結晶構造を持つ物質で発現する。例えば YSZ は蛍石型構造を、LSGM はペロブスカイト型構造（用語 4）を有する。YSZ はイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia) の略語で、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ 固溶体 (x は 0.14~0.24) である。SOFC の固体電解質、酸素センサーなどとして利用されている。また、LSGM は Sr と Mg を添加したガリウム酸ランタン LaGaO_3 である。LSGM の化学式は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-x/2-y/2}$ である。YSZ より LSGM の酸化物イオン伝導度が高い。

- (4) **Dion-Jacobson 相、層状ペロブスカイト、ペロブスカイト**： $A'A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ で表され、CsCl 型の $A'X$ 層とペロブスカイト類似 $A_{n-1}M_nX_{3n}$ 層が積層した構造を有する物質を Dion-Jacobson 相という。ここで、 A' は Cs^+ や Li^+ のようなアルカリ金属イオンであり、 A は Ca^{2+} 、 La^{3+} 、 Bi^{3+} などの 2 価もしくは 3 価の陽イオンである。 M は Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} などの遷移金属陽イオンであり、 X は陰イオンである。 n は積層するペロブスカイト層の数を意味する。Dion-Jacobson 相は多彩な物性を示すことから、幅広い応用が期待される。理想的な立方 AMX_3 ペロブスカイトの結晶構造では、例えば、 A 陽イオンが立方の単位胞の隅にあり、 M 陽イオンが単位胞の中心にあり、陰イオン X が単位胞の面心にある（図 6a）。

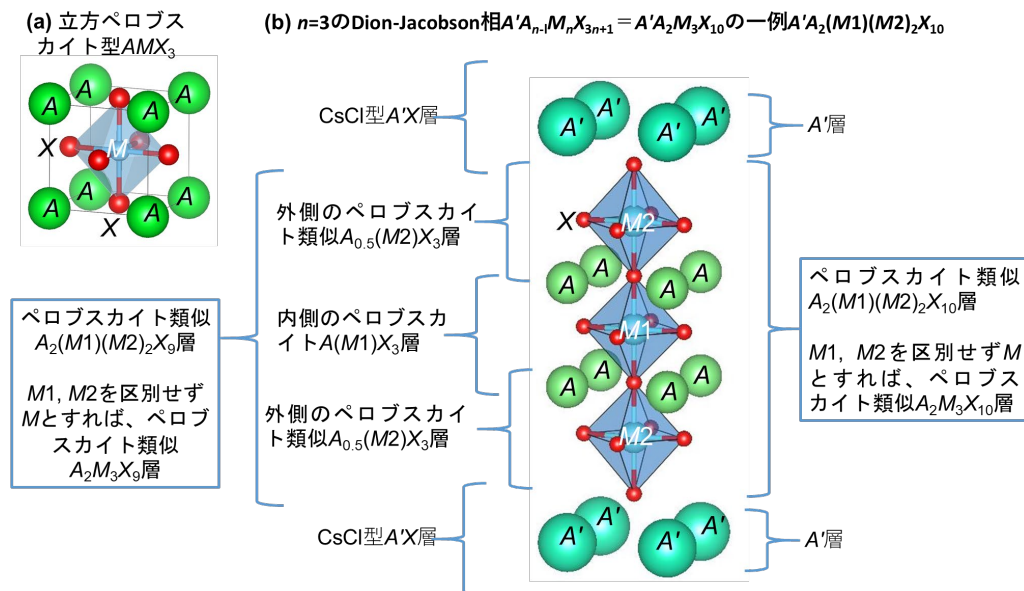


図 6 : (a)立方ペロブスカイト型 AMX_3 および(b) $n=3$ の Dion-Jacobson 相 $A'A_{n-1}M_nX_{3n+1} = A'A_2M_3X_{10}$ の一例 $A'A_2M_1(M_2)_2X_{10}$ の結晶構造。

ペロブスカイト層あるいはペロブスカイト類似層を含む積層した構造を持つ物質を層状ペロブスカイトという。Dion-Jacobson 相は層状ペロブスカイ

トの一種である。図 6b に $n=3$ の Dion-Jacobson 相 $A'A_{n-1}M_nX_{3n+1}=A'A_2M_3X_{10}$ の一例 $A'A_2(M1)(M2)_2X_{10}$ の結晶構造を示す。CsCl 型 $A'X$ 層とペロブスカイト類似 $A_2(M1)(M2)_2X_9$ 層が積層した構造を有する。ペロブスカイト類似 $A_2(M1)(M2)_2X_{10}$ 層が A' 層により区切られているというのが、もう一つの見方である。本研究で優れた酸化物イオン伝導体であることがわかった $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ は $n=3$, $A'=\text{Cs}$, $A=\text{Bi}$, $M1=\text{Ti}_{0.804}\text{Nb}_{0.196}$, $M2=\text{Ti}_{0.598}\text{Nb}_{0.402}$, $X=\text{O}$ の Dion-Jacobson 相であり、結晶構造を図 6b に示す。

- (5) **結合原子価法**：物質中の原子間距離と経験的なパラメーターを使い、対象イオンの価数（酸化数）、構造の安定性やテストイオンのエネルギーを計算する方法。イオンが単位胞を横切って移動するときのエネルギー障壁も見積もることができる。単純な式で計算するため、数多くの化合物や組成に対するエネルギー障壁を計算し、新型イオン伝導体の候補をスクリーニングすることにも利用できる。
- (6) **酸素空孔**：結晶中の原子が存在する席（サイト）で原子が欠けているところを空孔と呼ぶ。酸化物イオンの拡散は、酸素空孔により起こる場合が多い。例えば YSZ、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ 固溶体では酸素空孔□が $x/2$ 存在しており、化学式を $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}\square_{x/2}$ のように書くことができる。
- (7) **中性子回折実験**：数～数十 Å の周期で原子が規則的に配列する結晶は、X 線や中性子によって回折現象を起こす。得られる回折データは、結晶構造の情報を含んでおり、解析することで結晶内の原子配列などを明らかにすることができる。X 線は電子により散乱されるので、重元素のコントラストが高い。中性子では重元素と酸素などの軽元素の両方を含む物質における軽元素のコントラストが相対的に高いので、軽元素の原子の原子座標、占有率と原子変位パラメータを正確に決めることができる。 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ では酸素原子の占有率、位置と熱振動を正確に調べるのに威力を発揮した。
- (8) **リートベルト法**：粉末回折データを用いて、結晶学パラメータ（格子定数、原子座標、占有率、原子変位パラメータ等）を精密化する手法。
- (9) **大強度陽子加速器施設 J-PARC**：J-PARC は、高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が茨城県東海村で共同運営している大型研究施設で、素粒子物理学、原子核物理学、物性物理学、化学、材料科学、生物学などの学術的な研究から産業分野への応用研究まで、広範囲の分野での世界最先端の研究が行われている。SuperHRPD が設置されている J-PARC の物質・生命科学実験施設 MLF では、世界最高強度のミュオン及び中性子ビー

ムを用いた研究が行われており、世界中から研究者が集まっている。

(10) **酸素濃淡電池**：酸素分圧の差によって生じる起電力を用いて、全電気伝導度 σ_{tot} のうち酸化物イオン伝導度 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ の割合（**輸率**） $\sigma_{\text{O}^{2-}}/\sigma_{\text{tot}}$ を見積もる手法の一つである。

(11) **最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method、MEM)、中性子散乱長密度分布**：MEM は情報理論の一つで、MEM を使うと、信号のノイズを低減させ、より鮮明な信号にすることができる。計測データの不確かさ（情報エントロピー）が統計的に尤もらしく（最大に）なるように推定する方法である。リートベルト解析により得られた構造因子に対して MEM を適用すると、中性子散乱長密度分布が得られる。中性子散乱長密度分布とは原子核の密度分布に中性子の原子散乱能（中性子散乱長）を掛けたものである。本研究では、高温 973K における中性子散乱長密度分布を MEM で調べ、酸化物イオンの熱振動と拡散を研究した。

【論文情報】

掲載誌：*Nature Communications* (IF = 11.880, Nature Publishing Group) 11 巻, 論文番号 1224, 2020 年。

論文タイトル：Oxide-Ion Conduction in the Dion-Jacobson Phase $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ (Dion-Jacobson 相 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ の酸化物イオン伝導)

著者：Wenrui Zhang (張文銳 博士後期課程 3 年、東工大)、Kotaro Fujii (藤井孝太郎 助教、東工大)、Eiki Niwa (丹羽栄貴 特任助教、東工大[研究を実施した当時の所属])、Masato Hagihala (萩原雅人 特別助教、KEK)、Takashi Kamiyama (神山崇 教授、KEK)、Masatomo Yashima (八島正知 教授、東工大、論文問い合わせ先・責任著者)

DOI : <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15043-z>

【問い合わせ先】

東京工業大学 理学院 化学系

教授 八島 正知（やしま まさとも）

Email: yashima@cms.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2225 FAX: 03-5734-2225

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

広報室長 引野 肇

Email: press@kek.jp

TEL: 029-879-6047 FAX: 029-879-6049

J-PARC センター

広報セクション リーダー 阿部 美奈子

E-mail: abe.minako@jaea.go.jp

TEL: 029-284-4578 FAX: 029-284-4571