

# 本質的な酸素空孔を持つ酸化物へのドナードーピングにより創製した新規高速プロトン伝導体

## A Novel Fast Proton Conductor Created by the Donor Doping into the Oxide with Intrinsic Oxygen Vacancies

齊藤 馨\*<sup>1</sup>、八島 正知\*<sup>1,2</sup>

Kei Saito \*<sup>1</sup>, Masatomo Yashima \*<sup>1,2</sup>

\*<sup>1</sup>東京工業大学 理学院 化学系

Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

\*<sup>2</sup>問合せ先責任著者

Corresponding author ; Email:yashima@cms.titech.ac.jp

**概要：**プロトン伝導性セラミックスはプロトンセラミック燃料電池 (PCFCs) など、いくつかの応用が期待されている。プロトン伝導度を向上させる一般的な戦略は、酸素空孔の無い酸化物へのアクセプタードーピングである。しかし、アクセプタードーピングの大きな問題はアクセプターによるプロトントラップであり、中低温において低いプロトン伝導度を示す点である。これに対して、本質的な酸素空孔を持つ酸化物へのドナードーピングは、プロトントラップを減少させ、中低温でプロトン伝導度を高くする新しい戦略である。しかし、本質的な酸素空孔を持つ酸化物へのドナードーピングによる材料探索は不十分であった。本 FCDIC 賞 (燃料電池開発情報センター賞) 受賞記念論文では、本質的な酸素空孔を持つ酸化物  $\text{BaScO}_{2.5}$  に  $\text{Mo}^{6+}$  ドナーをドーピングして作製した新物質立方ペロブスカイト型  $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+(3x-y)/2}(\text{OH})_y$  ( $= \text{BaSc}_{0.775}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{2.8375-y/2}(\text{OH})_y = 22.5\text{mol}\% \text{MoO}_3$  添加  $\text{BaScO}_{2.5}$ ;  $x = 45/200 = 0.225$ ) の高いプロトン伝導度 (例えば、 $325^\circ\text{C}$  で  $10\text{mS cm}^{-1}$ ) を報告する。ここで  $x$  は Mo 濃度、 $y$  はプロトン濃度である。

**Abstract :** Proton-conducting ceramics have several potential applications such as protonic ceramic fuel cells (PCFCs). The general strategy to improve the proton conductivity is the acceptor doping into an oxide without oxygen vacancies. However, the major problem of the acceptor doping is proton trapping by the acceptor, resulting in low proton conductivity at low and intermediate temperatures. In contrast, the donor doping into an oxide with intrinsic oxygen vacancies is a novel strategy to reduce the proton trapping, leading to high proton conductivity at low and intermediate temperatures. However, the material exploration by the donor doping into oxides with intrinsic oxygen vacancies is insufficient. In this FCDIC (Fuel Cell Development Information Center) Award Commemorative Paper, we report high proton conductivity (e.g.,  $10\text{mS cm}^{-1}$  at  $325^\circ\text{C}$ ) of a novel material, cubic perovskite-type  $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+(3x-y)/2}(\text{OH})_y$  ( $= \text{BaSc}_{0.775}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{2.8375-y/2}(\text{OH})_y = 22.5\text{mol}\% \text{MoO}_3$ -doped  $\text{BaScO}_{2.5}$ ;  $x = 45/200 = 0.225$ ) prepared by the donor doping into the  $\text{BaScO}_{2.5}$  oxide with intrinsic oxygen vacancies where the  $x$  and  $y$  are the Mo and proton concentrations, respectively.

**Key Words :** Proton conductor, Novel material, Hydration, Donor doping, Perovskite

## 1. はじめに

プロトン (伝導性) セラミック燃料電池 (PCFCs : Protonic Ceramic Fuel Cells) およびプロトン (伝導性) セラミック (水蒸気) 電解セル (PCECs : Protonic Ceramic Electrolysis Cells) は、中低温 ( $50-500^\circ\text{C}$ ) において、高効率かつゼロエミッションで、化学エネルギーと電気エネ

ルギーを可逆的に変換できる有望な電気化学デバイスである<sup>1)~3)</sup>。既知の水和物やポリマーは一般に中低温で高いプロトン伝導度を示すが、中高温で分解する<sup>4)</sup>。それに対して、酸化物は一般に高い化学的安定性を示すが、中低温でプロトン伝導度が低い。結果として、中温でプロトン伝導度と化学的安定性の両方が高い材料が無い。Norby はこれを gap と呼び<sup>5)</sup>、gap を狭くするイオン伝導体を開発する

ことが長年の課題であった。

ペロブスカイト型酸化物は代表的なプロトン伝導体である<sup>6),7)</sup>。プロトン伝導度を向上させる一般的な戦略は、酸素空孔を作りだすアクセプタードーピングである。アクセプターとは、ホストイオンの酸化数に比べて酸化数が低いドーパントである。しかし、アクセプタードーピングは有効電荷がマイナスであるアクセプター近傍におけるプロトントラップを引き起こし、中低温においてプロトン伝導度が低い問題がある<sup>8)</sup>。そのため、プロトントラップが減少すれば、中低温において高いプロトン伝導度が期待される。

近年、我々は「本質的な酸素空孔」を持つ材料がアクセプタードーピング無しで高いプロトン伝導度もしくは高い酸化物イオン伝導度を示すことを報告してきた<sup>9)~21)</sup>。ここで、「本質的な酸素空孔」とは母物質に存在する酸素空孔を指す<sup>22)</sup>。「本質的な酸素空孔」を持つ材料はアクセプタードーピング無しでプロトン伝導性を示すことから、プロトントラップを減少できる可能性があり、有望である。さらに最近、我々は不規則化した本質的な酸素空孔を持つペロブスカイト型  $\text{BaScO}_{2.5}$  へのドナー  $\text{Mo}^{6+}$  ドーピングにより、中低温で *Norby gap* 内の世界最高のプロトン伝導度を示す新物質  $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3x/2}$  ( $x = 0.2, 0.25$ ) を報告した<sup>9)</sup>。ここでドナーとはホストイオンの酸化数よりも高い酸化数を有するドーパントである。アクセプターとは対照的に、ドナーの有効電荷はプラスであるので、ドナーとプロトンは反発する。したがって、プロトントラップが減少してプロトン拡散係数の活性化エネルギーが低く、中低温で高いプロトン伝導度を示す。しかし、 $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3x/2}$  における材料探索は不十分であったため、新しいプロトン伝導性材料を発見できる可能性が残されていた。そのため、本研究では  $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+(3x-y)/2}(\text{OH})_y$  ( $= \text{BaSc}_{0.775}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{2.8375-y/2}(\text{OH})_y = 22.5\text{mol}\% \text{MoO}_3\text{-BaScO}_{2.5}; x = 45/200 = 0.225$ ) 試料のプロトン伝導度と水相について調べた。ここで、 $y$  はプロトン濃度を表す。本論文では、この組成  $\text{BaSc}_{0.775}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{2.8375-y/2}(\text{OH})_y$  を BSM22.5 と記す。

## 2. 実験方法

固相反応法により、BSM22.5 試料を作製した。 $\text{BaCO}_3$  (高純度化学研究所社製、99.95%)、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (信越化学工業社製、99.99%)、 $\text{MoO}_3$  (高純度化学研究所社製、99.99%) の原料粉末をエタノールスラリーおよび乾燥粉末として1時間メノウ乳鉢で混合し、磨砕した。この混合粉末を大気中 900 °C で12時間仮焼した。この仮焼した粉末をメノウ乳鉢で乾燥粉末およびエタノールスラリーとして磨砕し

た。この粉末を 200 MPa で一軸加圧し、大気中 1500 °C で12時間焼結して作製したままの (as-prepared) 焼結体を得た。この作製したままの焼結体を乾燥空気中 (水蒸気分圧  $P(\text{H}_2\text{O}) < 1.5 \times 10^{-4}$  atm) で室温から 1000 °C まで加熱し、1000 °C で1時間保持し、湿潤空気 ( $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.02$  atm) に切り替えて2時間保持した。そして、降温時に、各温度で2時間保持後にインピーダンスアナライザ (1260、Solartron 社製) を用いてインピーダンスデータを測定した。インピーダンスデータと Zview ソフトウェアを使って等価回路解析を行った。作製したままの BSM22.5 焼結体の一部を磨砕して得た、作製したままの BSM22.5 粉末試料の X 線回折 (XRD) 測定 (リガク社製 MiniFlex、線源  $\text{Cu K}\alpha$ 、管電圧 40 kV、管電流 15 mA)、熱重量 (TG) 測定、および蛍光 X 線 (XRF) 分析 (リガク社製 NEX DE) を行った。TG 測定 (STA 449 Jupiter、Netzsch 社製) によって BSM22.5 粉末のプロトン濃度を調べた。TG 測定では、脱水するために、乾燥空気中 ( $P(\text{H}_2\text{O}) < 1.5 \times 10^{-4}$  atm) で作製したままの BSM22.5 粉末試料を 1000 °C まで加熱し、1時間保持した。そして、ガスを乾燥空気から湿潤空気に切り替えた。1000 °C および降温過程における 900、800、700、600、500、400、300、200、100、25 °C の各温度で平衡化のために2時間温度を保持して、試料の重量を記録した。乾燥空気中 1000 °C において、BSM22.5 試料がプロトンを含んでいないものと仮定し、試料の重量増加からプロトン濃度を計算した。

## 3. 結果および考察

BSM22.5 粉末試料の XRD パターンにおけるすべての反射は、単純立方格子によって指数付けされ、単一の立方ペロブスカイト相を示した (図 1)。XRF 分析により、BSM22.5 粉末試料の原子比は  $\text{Ba} : \text{Sc} : \text{Mo} = 1.03 : 0.77 : 0.23$  と決められ、公称組成の原子比と一致した。 $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+(3x-y)/2}(\text{OH})_y$  の格子定数は  $\text{Mo}$  濃度  $x$  の増加とともに

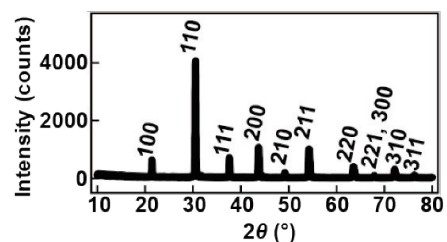


図 1 作製したままのBSM22.5のCu K $\alpha$  XRDパターン。各ピークの $hkl$ は単純立方格子の反射指数を示す  
Fig. 1 Cu K $\alpha$  XRD pattern of as-prepared BSM22.5. The  $hkl$  for each peak denotes the reflection index of the primitive cubic lattice.

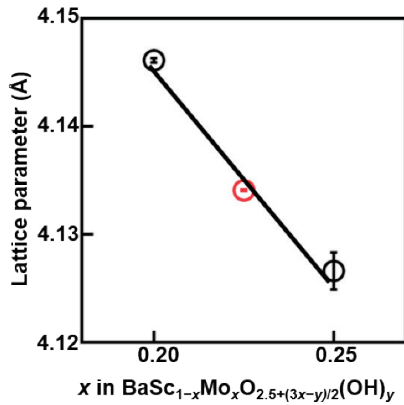


図2 作製したままの $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+(3x-y)/2}(\text{OH})_y$ の室温における格子定数と $x$ の関係。赤い円はBSM22.5のデータを示す。黒い円は $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM20)<sup>9)</sup>と $\text{BaSc}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{2.875-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM25)<sup>9)</sup>のデータを表す。エラーバーは推定標準偏差を示す

Fig. 2 Lattice parameter of as-prepared  $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+(3x-y)/2}(\text{OH})_y$  versus  $x$  at room temperature. Red circle denotes the data of BSM22.5. Black circles represent the data of  $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM20)<sup>9)</sup> and  $\text{BaSc}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{2.875-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM25)<sup>9)</sup>. Error bars represent the standard deviations.

に単調に減少した (図2)。この結果は、 $\text{Sc}^{3+}$  のイオン半径 (6 配位: 0.745 Å) に比べて  $\text{Mo}^{6+}$  のイオン半径 (6 配位: 0.59 Å) が小さいことに起因し、 $\text{BaSc}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+(3x-y)/2}(\text{OH})_y$  固溶体の形成を示している。

バルクプロトン伝導度を調べるために BSM22.5 焼結体のインピーダンス測定を行った。図3は、湿潤空気における典型的な BSM22.5 のインピーダンススペクトルであり、バルクと粒界の応答を示した。バルク伝導度と粒界伝導度を求めるために、等価回路解析を行った。その結果、妥当なフィッティングとキャパシタンスの値が得られた (例えば、47°Cにおけるバルクと粒界のキャパシタンスはそれぞれ、 $8.75 \times 10^{-12}$  F と  $4.17 \times 10^{-10}$  F)。この結果は等価回路解析の妥当性を示した。245°Cにおいて、BSM22.5のプロトン伝導度は、代表的なプロトン伝導体である  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9-y/2}(\text{OH})_y$  (BZY) の2.4倍であり、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95-y/2}(\text{OH})_y$  (BCY) の18倍であった (図4)。湿潤空気中のバルク伝導度  $\sigma_{\text{wet}}$  は乾燥空気中のバルク伝導度  $\sigma_{\text{dry}}$  に比べてはるかに高かった (例えば、338°Cで130倍)。プロトンの輸率  $t_{\text{H}^+}$  を式  $t_{\text{H}^+} = (\sigma_{\text{wet}} - \sigma_{\text{dry}}) / \sigma_{\text{wet}}$  で見積もると、プロトンの輸率は1に近く、支配的な伝導種がプロトンであることが示唆された。

次に、バルクプロトン伝導度が高い要因を考察する。プロトン伝導度は、プロトン濃度とプロトン拡散係数の積に比例する。そこで、BSM22.5の熱重量 (TG) 測定を行い、プロトン濃度と水和を調べた。TGデータは低温で高いプロ

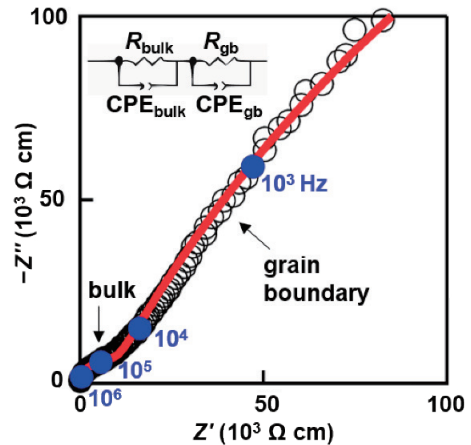


図3 湿潤空气中47°Cで記録されたBSM22.5の複素インピーダンスプロットと解析に使用した等価回路モデル。 $R$ は抵抗、CPEはconstant phase element、gbは粒界を示す。青い丸の番号は周波数を表す。赤い実線はフィッティング曲線を表し、バルクと粒界応答による2つの半円を示す

Fig. 3 Complex impedance plots of BSM22.5 recorded at 47°C in wet air and the equivalent circuit model used in the analysis.  $R$ , CPE, and gb denote the resistance, constant phase element, and grain boundary, respectively. The number of each blue closed circle denotes the frequency. The red solid line represents the fitting curve, which shows two semi-circles due to bulk and grain boundary responses.

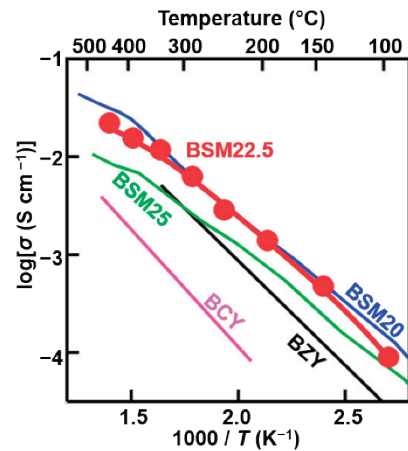


図4 BSM22.5、 $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM20)<sup>9)</sup>、 $\text{BaSc}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{2.875-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM25)<sup>9)</sup>、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9-y/2}(\text{OH})_y$  (BZY)<sup>23)</sup> および  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95-y/2}(\text{OH})_y$  (BCY)<sup>7)</sup> のバルク伝導度のアレニウスプロット

Fig. 4 Arrhenius plots of bulk conductivity of BSM22.5,  $\text{BaSc}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{2.8-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM20)<sup>9)</sup>,  $\text{BaSc}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{2.875-y/2}(\text{OH})_y$  (BSM25)<sup>9)</sup>,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9-y/2}(\text{OH})_y$  (BZY)<sup>23)</sup>, and  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95-y/2}(\text{OH})_y$  (BCY)<sup>7)</sup>.

トン濃度を示した (図5、6)。これはペロブスカイト型プロトン伝導体に典型的な水和の挙動である。BSM22.5のプロトン濃度  $y$  (例えば100°Cで0.21、400°Cで0.19) は、従来の一般的なプロトン伝導性ペロブスカイト BZY (例えば400°Cで0.17) と BCY (例えば100°Cで0.08) より高かった (図5)。BSM22.5のプロトン濃度が BZY と BCY より

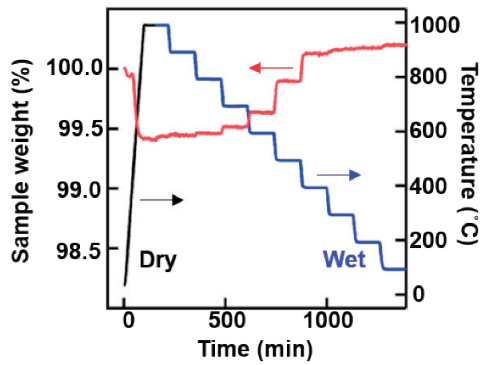


図5 TG測定により調べた湿潤空気中におけるBaSc<sub>0.775</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>2.8375-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BSM22.5)の水の取り込み  
 Fig. 5 Water uptake of BaSc<sub>0.775</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>2.8375-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BSM22.5) in wet air, which was investigated by TG measurements.

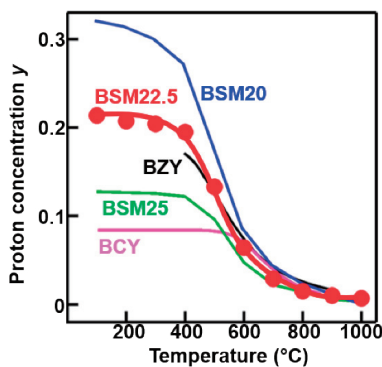


図6 BSM22.5、BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BSM20)<sup>9)</sup>、BaSc<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>2.875-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BSM25)<sup>9)</sup>、BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2.9-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BZY)<sup>24)</sup> およびBaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BCY)<sup>7)</sup>のプロトン濃度 y の温度依存性  
 Fig. 6 Temperature dependence of proton concentration y in BSM22.5, BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BSM20)<sup>9)</sup>, BaSc<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>2.875-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BSM25)<sup>9)</sup>, BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2.9-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BZY)<sup>24)</sup>, and BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub> (BCY)<sup>7)</sup>.

高いことが、BSM22.5のプロトン伝導度がBZYとBCYより高い理由の一つである。水和したペロブスカイト型酸化物BaMO<sub>3-δ+y/2</sub>H<sub>y</sub>のプロトン濃度yは、水和していないBaMO<sub>3-δ</sub>の酸素欠損量δが増加するにつれて増加する傾向がある<sup>9)</sup>。ここでMはBaよりサイズが小さな陽イオンである。従って、水和していないBSM22.5試料の酸素欠損量(0.1625)がBZY(0.1)およびBCY(0.05)よりも多く、このことがBZYおよびBCYよりBSM22.5のプロトン濃度が高い理由であると考えられる。また、BSM22.5のプロトン量がBaSc<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>2.875-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM25)より高く、BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM20)より低かった(図6)。この理由は、BSM22.5試料の酸素欠損量(0.1625)はBSM25(0.125)より高く、BSM20(0.2)より低いからである。BSM22.5の水和エンタルピーとエントロピーの値はBSM20およびBSM25と似ていた(表1)。

次に、プロトン拡散係数DをNernst-Einsteinの式D=

表1 BSM22.5、BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM20)<sup>9)</sup>、およびBaSc<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>2.875-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM25)<sup>9)</sup>の水和エンタルピーとエントロピー。BSM22.5の水和エンタルピーとエントロピーはvan't Hoffプロットを用いて見積もられた。平衡定数は文献の式を用いて計算された<sup>9)</sup>。

Table 1 Hydration enthalpy and entropy of BSM22.5, BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM20)<sup>9)</sup>, and BaSc<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>2.875-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM25)<sup>9)</sup>. The hydration enthalpy and entropy of BSM22.5 were estimated using the van't Hoff plots. The equilibrium constant was calculated using the equation in the literature<sup>9)</sup>.

Composition	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
BaSc <sub>0.775</sub> Mo <sub>0.225</sub> O <sub>2.8375-y/2</sub> (OH) <sub>y</sub>	-119(1)	-139(1)
BaSc <sub>0.8</sub> Mo <sub>0.2</sub> O <sub>2.8-y/2</sub> (OH) <sub>y</sub>	-115(4)	-130(4)
BaSc <sub>0.75</sub> Mo <sub>0.25</sub> O <sub>2.875-y/2</sub> (OH) <sub>y</sub>	-127(5)	-145(5)

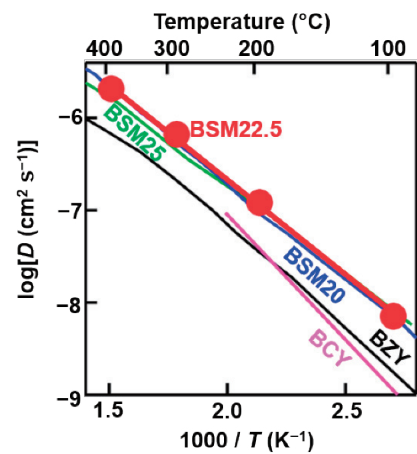


図7 BaSc<sub>0.775</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>2.8375-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM22.5)、BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM20)<sup>9)</sup>、BaSc<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>2.875-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM25)<sup>9)</sup>、BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2.9-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BZY)<sup>8)</sup>およびBaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BCY)<sup>25)</sup>のバルクプロトン拡散係数Dのアレニウスプロット

Fig. 7 Arrhenius plots of bulk proton diffusion coefficient D of BaSc<sub>0.775</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>2.8375-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM22.5), BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM20)<sup>9)</sup>, BaSc<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>2.875-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BSM25)<sup>9)</sup>, BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2.9-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BZY)<sup>8)</sup>, and BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>(BCY)<sup>25)</sup>.

$\sigma_b RT/F^2 y$ を用いて見積もった。ここで、 $\sigma_b$ はバルク伝導度、Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数、yはプロトン濃度である。BSM22.5の拡散係数はBZYやBCYより高く、このことがBSM22.5のバルクプロトン伝導度がBZYやBCYより高い理由の一つである(図7)。BSM22.5のプロトン拡散係数はBSM20とBSM25と同程度に高かった(図7)。

次に、BSM22.5のプロトン拡散係数が高い理由を考察する。BSM22.5のプロトン拡散係数の活性化エネルギーは0.40eVで、アクセプターをドーピングしたBZY(0.48eV)やBCY(0.54eV)よりも低かった。このBSM22.5の低い活性化エネルギーは、プロトントラップが、ドナーとプロトンの間の反発により減少していることを示唆している<sup>9)</sup>。第一原理分子動力学シミュレーションにより、

Ba<sub>8</sub>Sc<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>におけるドナーとプロトンの間の反発が示され、プロトントラップの減少を支持する結果となっている<sup>9)</sup>。したがって、BSM22.5でも同様に、ドナーがプロトンと反発することによりプロトントラップが減少していると考えられる。同様のプロトントラップの減少は、BaSc<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2.8-y/2</sub>(OH)<sub>y</sub>でも示唆された<sup>9)</sup>。

## 4. 結論

本研究では、従来のアクセプタードーピングとは全く異なる材料設計指針である「本質的な酸素空孔を持つペロブスカイトへのドナードーピング」により高いプロトン伝導度（例えば、325℃で10mS cm<sup>-1</sup>）を示す新物質BSM22.5を発見した。BSM22.5の高いプロトン伝導度は高いプロトン濃度と高い拡散係数に起因する。水和していないBSM22.5の酸素空孔量が多いので、水和したBSM22.5のプロトン濃度が高い。BSM22.5ではプロトンがドナーMo<sup>6+</sup>と反発するので、アクセプターをドーブしたプロトン伝導体に比べて、ドナーをドーブしたBSM22.5ではプロトントラップが減少していると考えられる。このプロトントラップの減少が理由で、BSM22.5の拡散係数が中低温で高い。これらの結果は、新戦略「本質的な酸素空孔を持つペロブスカイトへのドナードーピング」の有用性を示している。今後、本戦略により中低温で高いプロトン伝導度を示す材料の探索が活発になると期待される。

### 謝辞

藤井孝太郎助教には有益なディスカッションを行っていただきました。(株)信越化学工業と(株)高純度化学研究所には原料粉末をご提供いただきました。本研究は、科学研究費JP24H00041、JP21K18182、JSPSの拠点形成事業(JPJSCCA20200004)、JSPSの若手研究者のためのフェローシップDC1(23KJ0953)、JSTのA-STEP(JPMJTM19AY)およびJST先端国際共同研究推進事業(ASPIRE)JPMJAP2308のご援助をいただきました。記して感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) W. Bian, W. Wu, B. Wang, W. Tang, M. Zhou, C. Jin, H. Ding, W. Fan, Y. Dong, J. Li, D. Ding : Revitalizing interface in protonic ceramic cells by acid etch, *Nature*, **604**, 479-485 (2022)
- 2) C. Duan, R. J. Kee, H. Zhu, C. Karakaya, Y. Chen, S. Ricote, A. Jarry, E. J. Crumlin, D. Hook, R. Braun, N. P. Sullivan, R. O'Hayre : Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel

- cells, *Nature*, **557**, 217-222 (2018)
- 3) T. Norby, The promise of protonics, *Nature*, **410**, 877-878 (2001)
- 4) S. M. Haile, C. R. I. Chisholm, K. Sasaki, D. A. Boyesen, T. Uda : Solid acid proton conductors : From laboratory curiosities to fuel cell electrolytes, *Faraday Discuss.*, **134**, 17-39 (2007)
- 5) T. Norby : Solid-state protonic conductors : Principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ion.*, **125**, 1-11 (1999)
- 6) H. Iwahara : Proton conducting ceramics and their applications, *Solid State Ion.*, **86-88**, 9-15 (1996)
- 7) K. D. Kreuer : Proton-Conducting Oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333-359 (2003)
- 8) Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey, S. M. Haile : Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate, *Nat. Mater.*, **12**, 647-651 (2013)
- 9) K. Saito, M. Yashima : High proton conductivity within the 'Norby gap' by stabilizing a perovskite with disordered intrinsic oxygen vacancies, *Nat. Commun.*, **14**, 7466 (2023)
- 10) Y. Sakuda, T. Murakami, M. Avdeev, K. Fujii, Y. Yasui, J. R. Hester, M. Hagihala, Y. Ikeda, Y. Nambu, M. Yashima : Dimer-Mediated Cooperative Mechanism of Ultrafast-Ion Conduction in Hexagonal Perovskite-Related Oxides, *Chem. Mater.*, **35**, 9774-9788 (2023)
- 11) R. Morikawa, T. Murakami, K. Fujii, Y. Nambu, M. Yashima : High proton conduction in Ba<sub>2</sub>LuAlO<sub>5</sub> with highly oxygen-deficient layers, *Commun. Mater.*, **4**, 42 (2023)
- 12) T. Murakami, M. Avdeev, R. Morikawa, J. R. Hester, M. Yashima : High Proton Conductivity in  $\beta$ -Ba<sub>2</sub>ScAlO<sub>5</sub> Enabled by Octahedral and Intrinsically Oxygen-Deficient Layers, *Adv. Func. Mater.*, **33**, 2206777 (2022)
- 13) T. Murakami, J. R. Hester, M. Yashima : 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, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 11653-11657 (2020)
- 14) K. Saito, K. Fujii, M. Yashima : Oxide-ion and proton conductivity of the ordered perovskite BaY<sub>1/3</sub>Ga<sub>2/3</sub>O<sub>2.5</sub>, *J. Solid State Chem.*, **306**, 122733

- (2022)
- 15) 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, M. Yashima : Hidden chemical order in disordered  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  revealed by resonant X-ray diffraction and solid-state NMR, *Nat. Commun.*, **14**, 2337 (2023)
- 16) M. Tansho, A. Goto, S. Ohki, Y. Mogami, Y. Sakuda, Y. Yasui, T. Murakami, K. Fujii, T. Iijima, M. Yashima : Different Local Structures of Mo and Nb Polyhedra in the Oxide-Ion-Conducting Hexagonal Perovskite-Related Oxide  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$  Revealed by  $^{95}\text{Mo}$  and  $^{93}\text{Nb}$  NMR Measurements, *J. Phys. Chem. C.*, **126**, 13284-13290 (2022)
- 17) Y. Sakuda, J.R. Hester, M. Yashima : Improved oxide-ion and lower proton conduction of hexagonal perovskite-related oxides based on  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  by  $\text{Cr}^{6+}$  doping, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **130**, 442-447 (2022)
- 18) Y. Suzuki, T. Murakami, K. Fujii, J.R. Hester, Y. Yasui, M. Yashima : Simultaneous Reduction of Proton Conductivity and Enhancement of Oxide-Ion Conductivity by Aliovalent Doping in  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ , *Inorg. Chem.*, **61**, 7537-7545 (2022)
- 19) Y. Yasui, T. Tsujiguchi, Y. Sakuda, J. R. Hester, M. Yashima : Oxide-Ion Occupational Disorder, Diffusion Path, and Conductivity in Hexagonal Perovskite Derivatives  $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$  and  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ , *J. Phys. Chem. C.*, **126**, 2383-2393 (2022)
- 20) M. Yashima, T. Tsujiguchi, Y. Sakuda, Y. Yasui, Y. Zhou, K. Fujii, S. Torii, T. Kamiyama, S. J. Skinner : High oxide-ion conductivity through the interstitial oxygen site in  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -based hexagonal perovskite related oxides, *Nat. Commun.*, **12**, 556 (2021)
- 21) M. Yashima, T. Tsujiguchi, K. Fujii, E. Niwa, S. Nishioka, J. R. Hester, K. Maeda : Direct evidence for two-dimensional oxide-ion diffusion in the hexagonal perovskite-related oxide  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ , *J. Mater. Chem. A.*, **7**, 13910-13916 (2019)
- 22) W. Zhang, M. Yashima : Recent developments in oxide ion conductors : focusing on Dion-Jacobson phases, *Chem. Commun.*, **59**, 134-152 (2023)
- 23) Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S. M. Haile : High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate, *Chem. Mater.*, **21**, 2755-2762 (2009)
- 24) K. D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier : Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications, *Solid State Ion.*, **145**, 295-306 (2001)
- 25) K. D. Kreuer : Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides, *Solid State Ion.*, **125**, 285-302 (1999)