

# 新規プロトン伝導性六方ペロブスカイト関連酸化物の結晶構造解析 Crystal Structure Analyses of a Novel Proton-Conducting Hexagonal Perovskite-Related Oxide

齊藤馨<sup>1</sup>, 八島正知<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 東京科学大学理学院化学系, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

<sup>2</sup> 九州大学 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

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

<sup>1</sup> Institute of Science Tokyo, 2-12-1-W4-17, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

<sup>2</sup> Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

## 1 はじめに

プロトン伝導性酸化物は燃料電池や電解セルなど中温(200–500 °C)作動型電気化学セルのための重要な材料である。これまでに多くのセラミックプロトン伝導体が報告されてきたが、中温で高いプロトン伝導度と高い化学的安定性を達成することは未だ大きな課題である。六方ペロブスカイト関連酸化物はドーピングなしでプロトン伝導性を示し、化学的安定性が高いことから最近注目されてきている。しかし、ほとんどの六方ペロブスカイト関連酸化物の報告されているプロトン伝導度は低いプロトン濃度とプロトン移動度によって制限されていた。

このような背景のもと、最近我々は中温で高いプロトン伝導度 (例えば, 303 °Cにおいて 10 mS cm<sup>-1</sup>) を示す新規六方ペロブスカイト関連酸化物 Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> を発見した。[1] 本課題では、この高プロトン伝導性の構造的起源を明らかにするため、KEK の PF の BL-4B2 において高分解能放射光 X 線回折測定を行い、中性子回折、熱重量測定、赤外分光、結合原子価計算、第一原理分子動力学計算と組み合わせ高プロトン伝導性の構造的要因を解明した。

## 2 実験

Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> は BaCO<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> を出発原料とし、固相反応法により合成した。放射光 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B2 に設置されている検出器多連装型回折計を用いて行った。試料を平板ホルダーに充填し、反射法による測定を実施した。X 線の波長は 1.195210(7) Å と決定された。

## 3 結果および考察

PF BL-4B2 で得られた高分解能放射光 X 線回折データにより、Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> の詳細な結晶構造解析が可能となった。放射光 X 線回折データと中性子回折データの同時リートベルト解析の結果、空間群は P6<sub>3</sub>/mmc であり、酸素が欠損した六方最密充填層

(h' 層) と、[ErO<sub>6</sub>-SnO<sub>6</sub>-ErO<sub>6</sub>] 三重八面体層が積層した構造をとることがわかった (図 1c)。

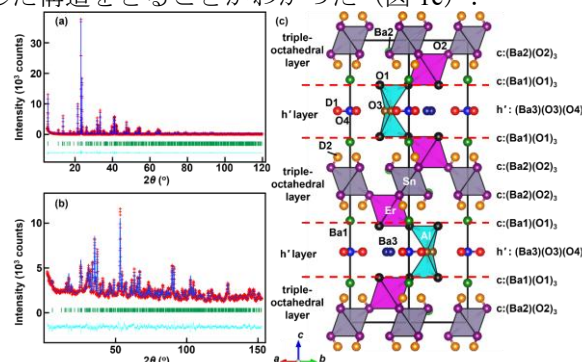


図 1 : Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> の構造解析結果. (a) PF BL-4B2 で測定した放射光 X 線回折データおよび(b) JRR-3 HERMES で測定した中性子回折データのリートベルト解析結果と, (c) 水和した Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> の精密化された結晶構造. 文献[1]より改変.

水和した試料と水を含まない乾燥試料の構造精密化から、水の取り込みに伴う顕著な構造の応答が明らかとなった。特に、乾燥試料 Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> では格子間酸素原子の占有率が 0 であるのに対し、水和した試料 Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13-5y/2</sub>(OH)<sub>5y</sub> の格子間酸素原子の占有率は 1 であり、格子間サイトが完全に占有されることが示された。ここで y はプロトン濃度である。回折実験から求めたプロトン濃度 (y = 0.40) は熱重量測定により求めたプロトン濃度 (y = 0.40) とよく一致し、水和した試料はほぼ完全に水和していることを示した。この高いプロトン濃度は、多くの代表的なセラミックプロトン伝導体と比較しても大きく、Ba<sub>5</sub>Er<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> の高プロトン伝導度の要因の一つである。

さらに、精密化した構造に基づいて第一原理分子動力学計算により、プロトン移動の微視的挙動を解析した。その結果、酸素が欠損した六方最密充填層におけるプロトンは比較的局在してトラップされていること、一方、三重八面体層におけるプロトンは再配向とホッピングを繰り返しながら長距離移動することがわかった (図 2)。平均二乗変位は強い異

方性を示し、 $c$  軸方向よりも  $ab$  面内で高速なプロトン拡散が起こることが示された。したがって、三重八面体層が  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$  における有効なプロトン伝導経路として機能していると考えられる。

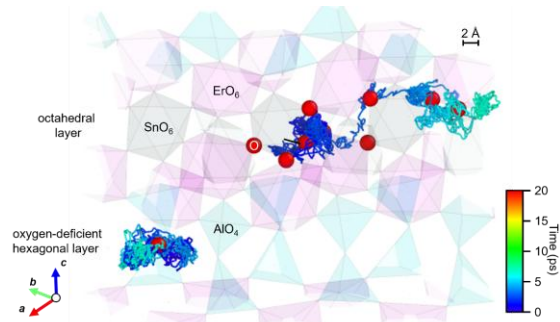


図 2：第一原理分子動力学計算から得られた  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$  のプロトンの軌跡。プロトンは酸素欠損六方最密充填層では局在している。一方、三層八面体層では長距離移動を示し、高いプロトン拡散性の起源となる。文献[1]より改変。

#### 4 まとめ

PF BL-4B2 における高分解能放射光 X 線回折実験、中性子回折実験、熱重量測定および第一原理分子動力学計算を組み合わせることで、 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$  の高プロトン伝導性の起源を明らかにした。 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$  では、水和により格子間酸素サイトを酸素原子が占有し、通常セラミックプロトン伝導体を上回る高いプロトン濃度が得られる。加えて、三層八面体層が高速なプロトン移動経路を形成する。これらの結果は、六方ペロブスカイト関連酸化物が高い化学的安定性と高いプロトン伝導度を兼ね備えた新しい材料プラットフォームであることを示すとともに、次世代プロトン伝導体の新しい構造設計指針を与えるものである。

#### 参考文献

[1] K. Matsuzaki, K. Saito, Y. Ikeda, Y. Nambu, M. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 18544–18555 (2024).

\* yashima@chem.sci.isct.ac.jp