

PRESS RELEASE (2025/08/08)

300°Cで世界最高のプロトン伝導率を有する安定酸化物を開発

～大型トラックなど固体酸化物形燃料電池の多用途化を推進～

ポイント

- ① 固体酸化物形燃料電池 (SOFC, ※1) の中温動作 (300°C) に不可欠な高プロトン伝導性酸化物を開発
- ② 高いプロトン伝導率を発現するメカニズムを計算機シミュレーションにより解明
- ③ SOFC の実用化や大型トラックなどへの多用途化が期待される

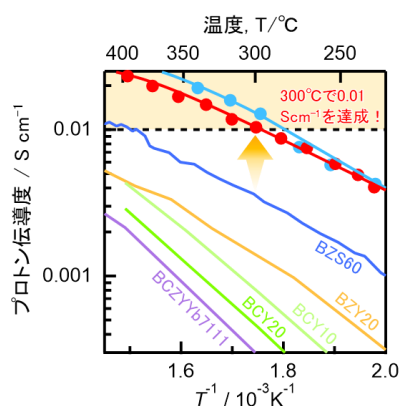
概要

SOFC は、高効率かつ高耐久な燃料電池の 1 つです。水素を燃料とし、発電時に二酸化炭素を排出しない発電デバイスであり、水素エネルギー社会実現に向けた中核技術として注目されています。しかし、発電の動作温度は 700~800°C と高く、高価な耐熱材料の使用による材料コストが課題となっています。もし 300°C 程度の中温度域で発電できれば、より安価な耐熱材料の使用によるコスト削減が期待されますが、この温度域で十分な性能を持つ電解質材料はこれまで見つかっていませんでした。

九州大学エネルギー研究教育機構・工学府材料工学専攻の山崎仁丈教授の研究グループは、スズ酸バリウム (BaSnO_3) とチタン酸バリウム (BaTiO_3) にスカンジウム (Sc) を高濃度で置換することで、SOFC の電解質材料に求められる「プロトン伝導率が 0.01 S cm^{-1} 以上」という条件を、300°C で達成するプロトン伝導性酸化物 (※2) の開発に成功しました (図 1)。さらに、この高いプロトン伝導がなぜ発現したのかを明らかにするために、山形大学の笠松秀輔准教授らが機械学習ポテンシャル (※3) を用いた分子動力学シミュレーション (※4) を、九州大学の村上恭和教授らが透過型電子顕微鏡 (※5) による構造観察を行いました。その結果、 ScO_6 八面体が連なった特徴的な原子配列が、結晶内での高速なプロトンの移動を可能にしていることが解明されました。

今回の発見は、プロトン伝導性酸化物が 1981 年に発見されて以来、その高性能化を阻むプロトントラップ回避方法を初めて提案、実証した点に意義があります。これにより、低コストな中温動作 SOFC の実現に繋がり、SOFC の実用化や多用途化を大きく加速させることが期待されます。

本成果は英国の雑誌「Nature Materials」に 2025 年 8 月 8 日 (金) 午後 6 時 (日本時間) に掲載されました。

**研究者からひとこと：**

今回開発した 300°C で動作が可能な燃料電池の電解質を用いることで、中温動作可能な燃料電池の実用化や多用途化が加速されることを期待しています。

図 1. プロトン伝導率の温度依存性

本研究により、300°C で燃料電池の電解質材料の条件 (プロトン伝導率が 0.01 S cm^{-1} 以上) を達成する酸化物 (赤: $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$, 水色: $\text{BaTi}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) を 2 つ開発しました。

【研究の背景と経緯】

SOFC は、水素を燃料とし、発電時に二酸化炭素を排出しない発電デバイスであり、カーボンニュートラル社会の実現に向けた中核技術として注目されています。現在の SOFC は 700~800°C で動作しており、高価な耐熱材料が必要なことから、材料コストの高さが課題でした。動作温度を 300°C 以下にできれば、安価な耐熱材料が使用でき、家庭用・車載用などより広い用途への展開が可能となります。

SOFC の動作温度を低下させるには、より低い温度で高いイオン伝導率（動作温度で 0.01 S cm^{-1} 以上）を有する電解質材料の開発が必要不可欠です。300°C 以下の温度域で動作する電解質材料の開発にあたり、400~600°C で高い伝導率を示すプロトン伝導性酸化物が注目されています。プロトン伝導率は、プロトンの濃度と移動のしやすさ（移動度）の積で決まります。そのため、これら 2 つの指標を同時に向上させることが、高プロトン伝導性酸化物を開発するうえで重要な鍵となります。酸化物においては、プロトン濃度は置換型添加元素（※6）の濃度に比例して増加します。一方、添加元素が増加すると、プロトントラップ（※7）と呼ばれる現象により、特に 300°C 程度の低い温度域でプロトンの移動度が著しく低下することが知られており、プロトン伝導性酸化物が 1981 年に発見されて以来、その解決策は提示されてきませんでした。この状況の中、いかにプロトントラップによる移動度の低下を抑えながらプロトン濃度を向上できるかが、高プロトン伝導性酸化物を設計する上で重要な課題となっています。

【研究の内容と成果】

本研究では、 BaSnO_3 と BaTiO_3 というペロブスカイト型酸化物（※8）に対して、それぞれ 70% および 80% という非常に高い濃度で Sc を置換した材料（ $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{BaTi}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ）のプロトン伝導率を評価しました。その結果、SOFC の電解質材料として求められる「 0.01 S cm^{-1} 以上のプロトン伝導率」という条件を、300°C において初めて達成しました。更に、 $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ に対して、発電時に重要となる CO_2 への耐久性を評価したところ、98% という高濃度の CO_2 雰囲気でも 398 時間が経過しても、ペロブスカイト型酸化物のまま存在することが確認されました。つまり、燃料電池の電解質材料として非常に安定であると言えます。これまでの研究でも、高濃度 Sc 置換によるプロトン伝導体は報告されていましたが、一般的なペロブスカイト型酸化物に対する Sc 置換においては、 BaZrO_3 への 60% の Sc 置換が限界でした。本研究で着目した BaSnO_3 と BaTiO_3 という材料は、Sc やジルコニウム (Zr) よりもイオン半径が小さいスズ (Sn) とチタン (Ti) が構成元素に含まれています。従来の考え方では、添加元素と構成元素のイオン半径の差が大きくなるほど添加元素の置換量は減少するため、 BaSnO_3 と BaTiO_3 はこの経験則に反していると言えます。この要因を調べたところ、 BaSnO_3 や BaTiO_3 は BaZrO_3 よりも「柔らかい」性質を持っており、それゆえに Sc を多く結晶中に取り込めることを発見しました。

次に、Sc を高濃度に添加しても、従来のプロトン伝導性酸化物のように移動度が低下しない理由を明らかにするため、機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションでプロトン拡散の様子を追跡しました。酸化物中では、プロトンは通常酸素と隣接して存在しています。ペロブスカイト型酸化物（一般式 ABO_3 ）では、 BO_6 八面体の酸素サイトの間をジャンプすることでプロトンが移動しますが、孤立した ScO_6 八面体がプロトンを束縛して高速イオン拡散を妨げることが知られていました（プロトントラップ；図 2 左）。しかし、今回のシミュレーション結果から、Sc を高濃度に置換することで ScO_6 八面体が連結し、これに沿った経路上で高速にプロトンが移動することが分かりました（図 2 右）。一方、従来用いられてきた Y による置換では、 YO_6 八面体が連結すると孤立 YO_6 より強いプロトントラップが生じるため、高濃度 Y 置換では伝導率が低下してしまうことが指摘されていました。すなわち、Sc を添加

元素として選択して高濃度に置換することは、プロトン濃度向上だけでなく、移動度の低下を防ぐ上でも有効であることを明らかにしました。1981年にプロトン伝導性酸化物が発見されて以来、その高性能化を阻むプロトントラップ回避方法を初めて提案、実証した点が高く評価されました。この設計指針に基づいて材料開発を行うことで、より低温域で動作可能な電解質材料の開発も期待されます。

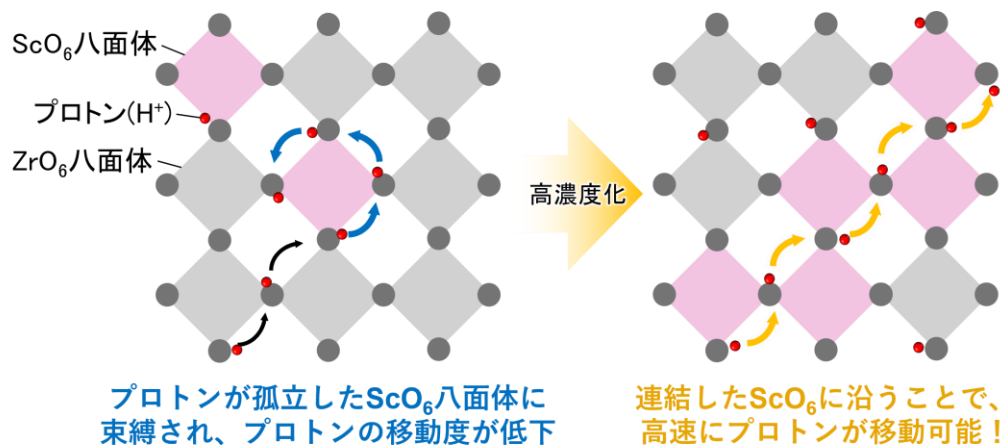


図2. Scの高濃度置換によるプロトンの移動経路形成のイメージ

【今後の展開】

本研究で見出した 300°Cにおける高プロトン伝導性酸化物は、これまで 700~800°Cで実用化されてきた SOFC の動作温度を、大幅に低減できる可能性を示しています。これにより、高価な耐熱材料が不要で安価な SOFC や大型トラックなどへの搭載可能な SOFC の開発・普及が加速されることが期待されます。

【用語解説】

(※1) 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)

固体酸化物を電解質として用いた燃料電池。商用化されているものは 700~800°Cという高温で動作しており、他の燃料電池と比べて高いエネルギー変換効率を有する。高温に耐える材料で構成する必要があるため材料コストが高く、低温動作化による構成材料コストの低減が求められている。

(※2) プロトン伝導性酸化物

固体中をプロトンが伝導可能な酸化物材料のこと。プロトンの伝導速度を表すのがプロトン伝導率。

(※3) 機械学習ポテンシャル

量子力学の原理に基づく「第一原理計算」の結果を機械学習し、原子間に働く力を高速に計算する手法。第一原理計算と同等精度の結果を 100~10000 倍高速に取得可能。

(※4) 分子動力学シミュレーション

ニュートンの運動方程式に従って原子や分子の運動をシミュレーションする計算手法。

(※5) 透過型電子顕微鏡

光の代わりに電子ビームで透かして試料を撮影し、原子レベルの内部構造までナノスケールで観察可能な超高解像度の顕微鏡のこと。

(※6) 添加元素

ある物質に意図的に添加する元素のこと。プロトン伝導性酸化物の場合、Sc やイットリウム (Y) などの希土類元素が主な添加元素である。BaZrO₃ に Sc を添加すると、Zr が Sc に置き換わる。これを置換型添加元素と呼ぶ。

(※7) プロトントラップ

置換した元素によって、プロトンの移動が局所的に束縛される現象。

(※8) ペロブスカイト型酸化物

一般式 ABO₃ で表される化合物。陽イオン B が 6 つの酸素に囲まれた BO₆ 八面体が、酸素を共有して連結しており (図 2)、その隙間に陽イオン A が存在している (図 2 には表示されていない)。

【謝辞】

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST (JPMJCR18J3)、同 革新的 GX 技術創出事業 (GteX) (JPMJGX23H0、JPMJGX23H7)、同 創発的研究支援事業 (JPMJFR2037、JPMJFR235X)、同 次世代研究者挑戦的研究プログラム (SPRING) (JPMJSP2136)、および、JSPS 科研費 (JP19H05786、JP22H04914) の助成を受けたものです。本研究の一部は、九州大学エネルギー研究教育機構(Q-PIT) のモジュール研究プログラム、富岳成果創出加速プログラム 材料物理化学課題(JPMXP1020230325) の支援を受けました。また、本研究の計算の一部は、スーパーコンピュータ「富岳」(hp230205) および東京大学物性研究所スーパーコンピュータ共同利用の資源の提供を受け、実施されました。

【論文情報】

掲載誌：Nature Materials

タイトル：Mitigating proton trapping in cubic perovskite oxides via ScO₆ octahedral networks

著者名：Kota Tsujikawa, Junji Hyodo, Susumu Fujii, Kazuki Takahashi, Yuto Tomita, Nai Shi, Yasukazu Murakami, Shusuke Kasamatsu and Yoshihiro Yamazaki

D O I : 10.1038/s41563-025-02311-w

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 エネルギー研究教育機構 教授 山崎仁丈 (ヤマザキヨシヒロ)

TEL : 092-802-6966 FAX : 092-802-6967

Mail : yamazaki.yoshihiro.105@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

山形大学 総務部総務課秘書広報室

TEL : 023-628-4008 FAX : 023-628-4013

Mail : yu-koho@jm.kj.yamagata-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

Mail : jstkoho@jst.go.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 GteX 推進グループ 波羅仁（ハラマサシ）

TEL : 03-3512-3543 FAX : 03-3512-3533

Mail : gtex@jst.go.jp