

## プロトン伝導体を超える超高速酸化物イオン伝導を実現 「過剰酸素なのに酸素空孔拡散で伝導」

ーイオン伝導層を臭化物イオンで挟む材料設計で新物質を創製、  
低温燃料電池・電解セルへ道ー

### 【ポイント】

- イオン伝導層を臭化物イオン (Br) 層でサンドイッチする (挟む) 材料設計により、  
233°Cで世界最高レベルの酸化物イオン伝導度  $10 \text{ mS cm}^{-1}$  を示す新材料  
 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Br}$  を創製
- 「過剰酸素を持つ材料では、格子間酸素を介して玉突きのように酸化物イオン  
( $\text{O}^{2-}$ ) が移動する」という従来の考え方を覆し、酸素空孔を介した  $\text{O}^{2-}$  拡散を実証
- 高い酸化物イオン伝導性に加え、化学膨張がほとんどなく、酸化・還元雰囲気や  
 $\text{CO}_2$  雰囲気で高い安定性を示すなど、優れた特性を実証
- 次世代の低温作動 SOFC/SOEC や酸素分離膜などにつながる新しい酸化物イオン伝  
導体を開発し、新分野「酸化物イオニクス」が始まると期待

### 【概要】

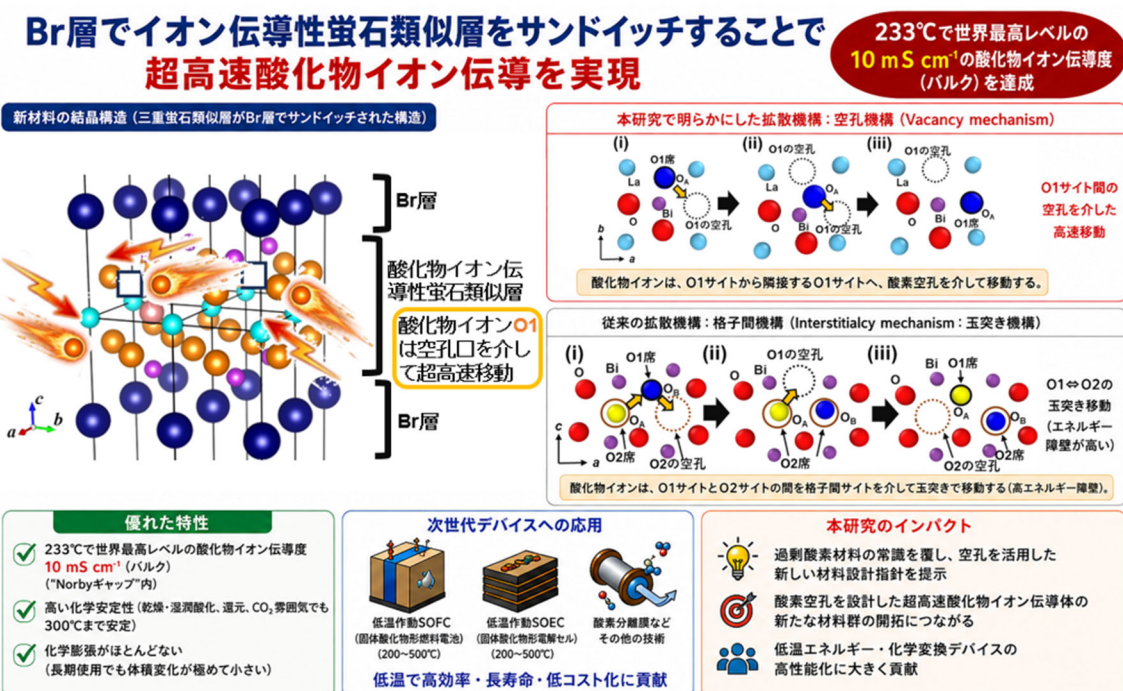
東京科学大学 (Science Tokyo) 理学院 化学系の八島正知教授、兼則祐輔大学院生 (研究当時)、宇田川英寿大学院生 (修士課程 2 年)、齊藤馨助教、作田祐一特任助教 (現 熊本大学 産業ナノマテリアル研究所 助教)、藤井孝太郎助教 (現 法政大学生命科学部 准教授)、九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I<sup>2</sup>CNER) / 大学院工学研究院の石原達己教授ら、英国インペリアル・カレッジ・ロンドン 材料専攻のスキナー・スティーブン教授、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所/J-PARC センターの森一広教授らの国際共同研究グループは、「Norby gap (ノルビーギャップ、用語 1)」と呼ばれる温度・イオン伝導度領域において、233°Cで  $10 \text{ mS cm}^{-1}$  という世界最高レベルの酸化物イオン伝導度 (用語 2) を示す新しい Sillén オキシ臭化物  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Br}$  (用語 3) を発見しました (概念図参照)。この材料の伝導度は従来の酸化物イオン伝導体の伝導度だけではなく、低温で高い伝導度を示す代表的なプロトン伝導体のプロトン ( $\text{H}^+$ 、水素イオン) 伝導度

(用語 4) をも上回りました。本研究の特徴は、従来の酸化物を用いた電解質とは異なり、ビスマスを含む高い  $O^{2-}$  伝導性三重蛍石類似層 (用語 5) を臭化物イオン層でサンドイッチした (挟んだ) Sillén オキシ臭化物を利用した点にあります。この構造により、酸化物イオン伝導性の向上と高い安定性を同時に実現しました。

さらに、中性子回折 (用語 6) 実験、第一原理計算と第一原理分子動力学 (AIMD、用語 7) シミュレーションを組み合わせることで、この材料では過剰酸素を含むにもかかわらず、酸化物イオンが酸素空孔 (用語 8) を介して移動することを明らかにしました。これは、これまで広く受け入れられてきた「過剰酸素を有する酸化物イオン伝導体は準格子間機構 (用語 9) で伝導する」という考え方を覆す成果です。この発見は、これまで十分に活用されてこなかった「過剰酸素と酸素空孔の共存」を新たな材料設計の手段として捉えることにつながります。

さらに、この材料は伝導度が高い  $200\sim 300^{\circ}\text{C}$  において、強い還元雰囲気から酸化雰囲気で高い電気化学的安定性と化学的安定性、 $\text{CO}_2$  雰囲気下で高い化学的安定性を示す。その上、プロトン伝導体やセリア系材料で問題となる化学膨張も検出されなかった。この材料は低温作動 SOFC など次世代の電気化学デバイスへの応用を可能にするだけでなく、新分野「酸化物イオニクス」と新しい超高速酸化物イオン伝導体の時代を切り開くと期待される。

本研究成果は、2026 年 10 月 14 日 (英国時間) に国際学術誌「*Nature Communications*」電子版に掲載されました。



### 新しい超高速酸化物イオン伝導体の時代が始まる

本研究の概要図 (一部を VESTA3 と ChatGPT で作成)。Br 層でイオン伝導性蛍石類似層をサンドイッチし、超高速イオン伝導と高安定性を実現した。©論文の著者 (2026)

## ●背景

固体酸化物形燃料電池（SOFCs、用語 10）は高効率な発電技術として期待されていますが、現在実用化されているイットリア安定化ジルコニア（YSZ）電解質を用いた SOFC は 700～1,000℃という高温での作動が必要です。

SOFC の作動温度を下げて、製造コストと維持コストを下げるために、これまでさまざまな固体電解質材料が研究・開発されてきました。しかし、それぞれに課題があります。

- セリア（ $\text{CeO}_2$ ）系酸化物イオン（ $\text{O}^{2-}$ ）伝導体  
課題：還元雰囲気における電子伝導や、Ce の価数と酸素量の変化に伴う化学膨張
- 酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）系酸化物イオン伝導体  
課題：還元雰囲気における低い安定性
- プロトン（ $\text{H}^+$ ）伝導体  
課題：水和に伴う化学膨張、高温  $\text{CO}_2$  雰囲気下における低い安定性、高い焼結温度

特に図 1 の灰色でハッチした温度・イオン伝導度領域では、高いイオン伝導性と安定性を兼ね備えた材料は限られています。一方、プロトン伝導体にも化学膨張や耐久性などの課題があります。この未開拓の温度・イオン伝導度領域を指摘した Truls Norby 教授にちなみ「Norby gap」と呼ばれています。

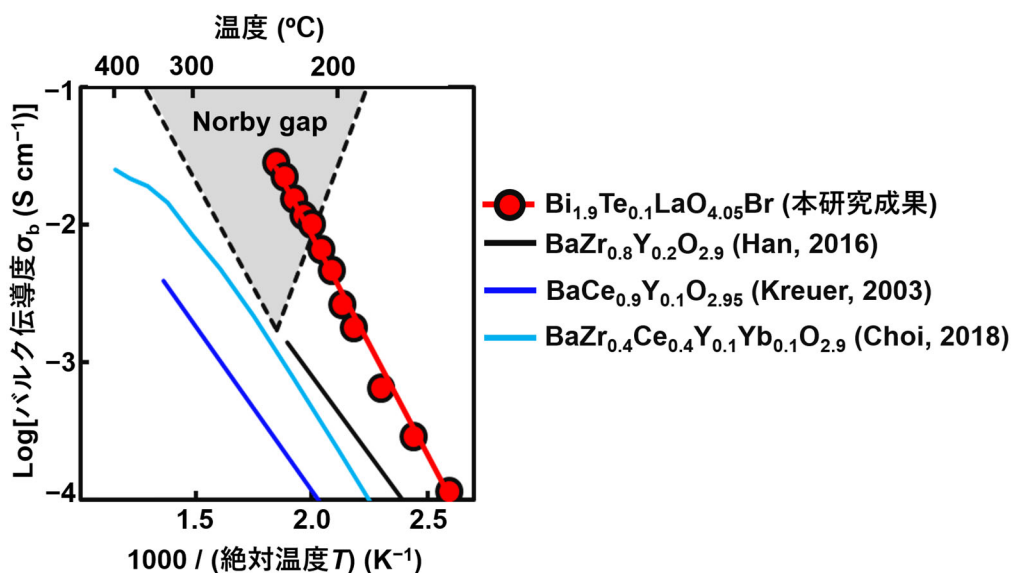


図 1 本研究で発見した  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Br}$  の高い酸化物イオン伝導度（図の赤い丸と線）。比較として、既報の代表的なプロトン伝導体のプロトン伝導度も示している。代表的なプロトン伝導体を上回る高いイオン伝導度を示す。©論文の著者（2026）

Norby gap で高い伝導性と安定性を両立する固体電解質を開発することは、低温作動 SOFC などを開発するためのキーであり、固体イオニクス分野の長年の課題でした。

本研究で着目した Sillén（シレン）オキシハライドは、高い酸化物イオン伝導性を示す Bi-*R*-O 蛍石類似層（*R*：希土類元素）とハロゲン（Cl、Br、I等）層が交互に積層した複合アニオン化合物です。研究グループはこれまで、主としてハロゲンとして塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）を用いたオキシ塩化物の研究を進めてきましたが〔参考文献 1、2〕、今回は Cl<sup>-</sup>より大きなイオン半径と高い分極率を持つ臭化物イオン（Br<sup>-</sup>）に置き換えることで（図 2）、酸化物イオンが移動しやすくなると考え、新しい Sillén オキシ臭化物の探索に取り組みました。

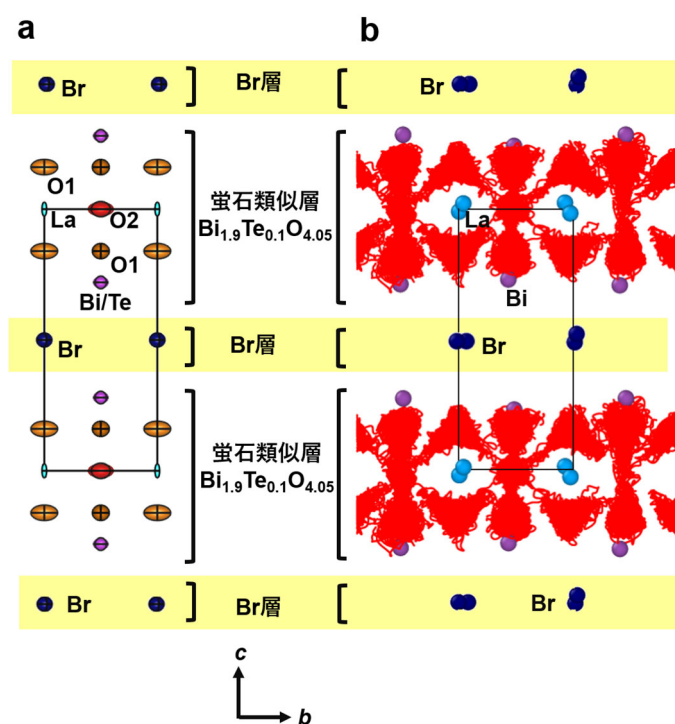


図 2 (a) 中性子回折データを用いた結晶構造解析によって明らかになった、400°Cにおける  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Br}$  の結晶構造。(b) 第一原理分子動力学シミュレーションにより得られた酸素の軌跡（赤線）。Br 層が蛍石類似層を挟む（サンドイッチする）Sillén 構造により、蛍石類似層内で酸化物イオンが高速で移動できる構造が形成されている。©論文の著者（2026）

## ●研究成果

本研究では、高酸化物イオン伝導性を示すビスマス（Bi）を含む蛍石類似層をハロゲン層で挟んだ Sillén オキシハライドに着目しました。特に、従来のオキシ塩化物中の塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）を、より大きく分極しやすい臭化物イオン（Br<sup>-</sup>）に置き換えることで、新しいオキシ臭化物  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Br}$  の合成・評価に成功しました。その結果、この材料が高い酸化物イオン伝導性、高い電気化学的安定性と化学的安定性を兼ね備えることを明らかにしました。

この材料は、非常に高い酸化物イオン伝導性を示し、233°Cで  $10 \text{ mS cm}^{-1}$  という世

界最高レベルの酸化物イオン伝導度を達成しました。これは、YSZ などの従来の代表的な酸化物イオン伝導体を上回る極めて高い伝導度です（図 3）。さらに低温域で高い伝導度を示す代表的なプロトン伝導体のプロトン伝導度をも上回る結果であり、「Norby gap」において、高速な酸化物イオン伝導を初めて実現しました（図 1）。従来、低温領域では、酸化物イオン伝導体に比べてプロトン伝導体のイオン伝導度の方が高いと考えられてきましたが、その常識を覆す結果です。

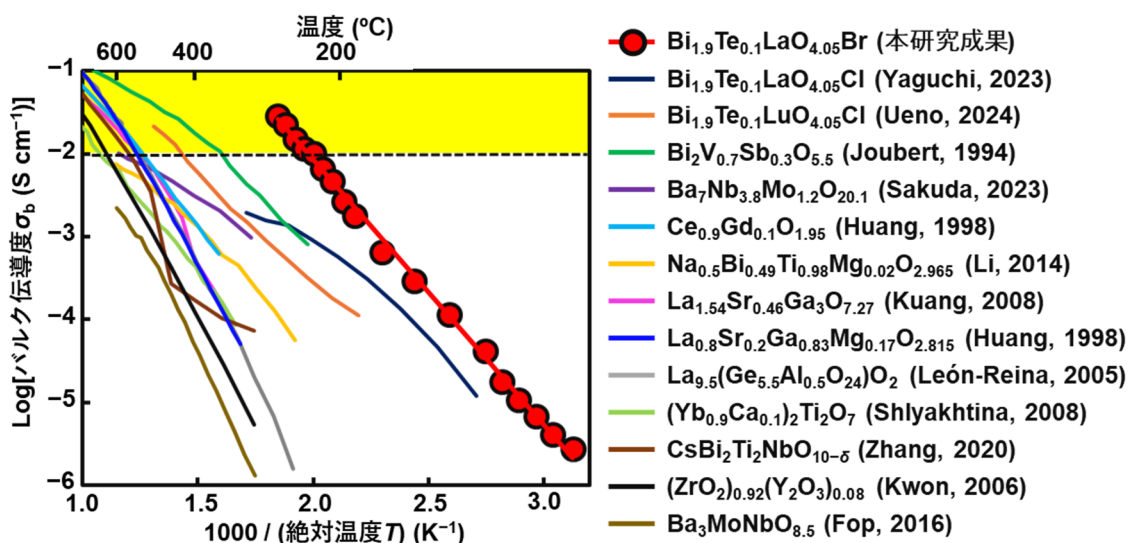


図 3 本研究で発見した  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Br}$  の酸化物イオン伝導度（図の赤い丸と線）。黄色いハッチ部分は  $10 \text{ mS cm}^{-1}$  を超える伝導度であることを示す。比較として、既報の代表的な酸化物イオン伝導体の伝導度も示している。他の酸化物イオン伝導体を上回る高い伝導度を示す。©論文の著者（2026）

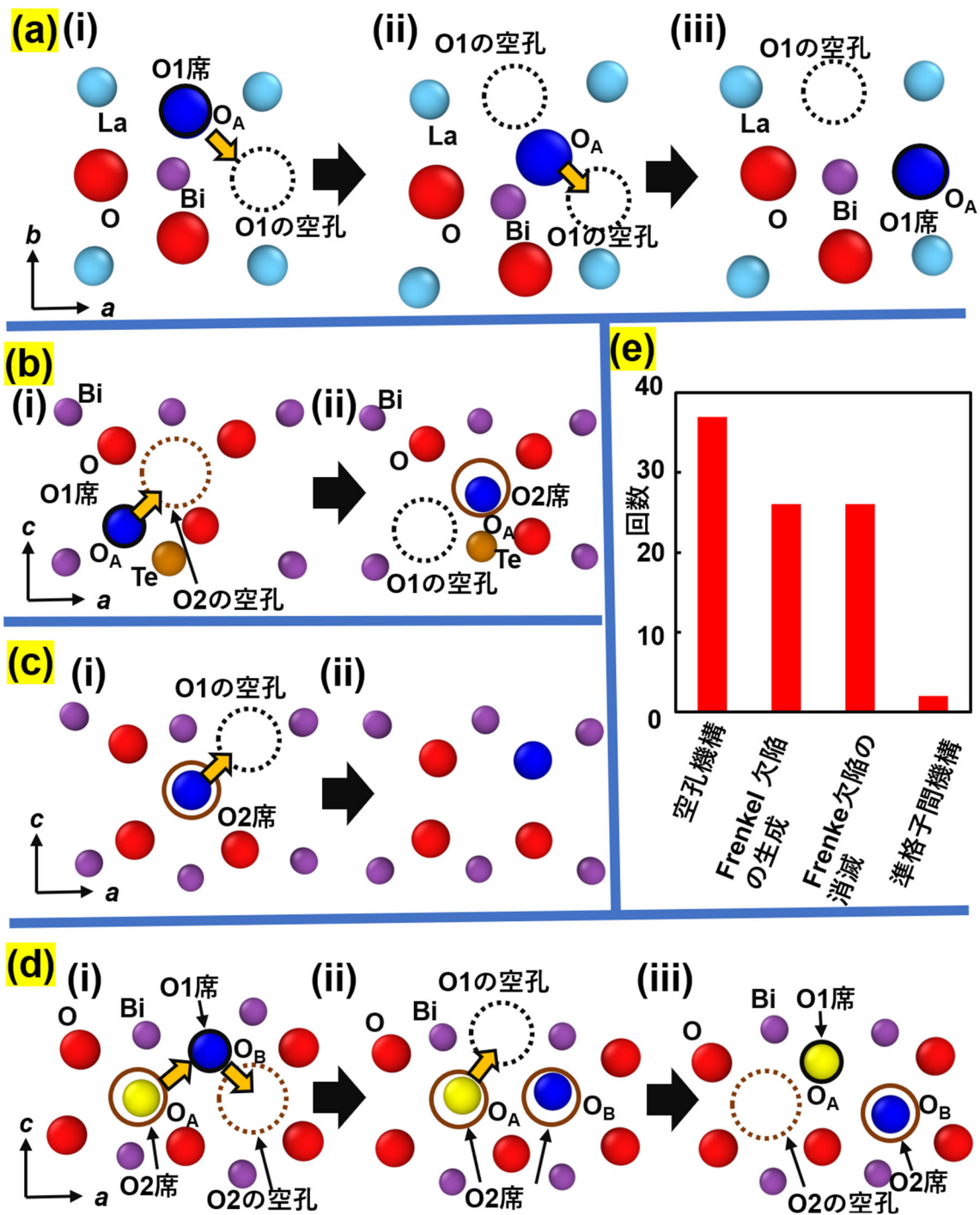


図4 本研究で発見した  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LaO}_{4.05}\text{Br}$  における (a) 空孔機構による酸化物イオンの高速拡散のスナップショット。(b) Frenkel 欠陥 (用語 11) の生成過程。(c) Frenkel 欠陥の消滅過程。(d) 準格子間機構による酸化物イオンの高速拡散のスナップショット。(e) 各イベントの回数のヒストグラム：準格子間機構に比べて、空孔機構による移動の回数が極めて多い。このことは酸化物イオンの長距離拡散が主として空孔機構により生じていることを示している。©論文の著者 (2026)

さらに、この材料では、プロトン伝導体で問題となる水和に伴う化学膨張とセリア系酸化物イオン伝導体で問題になる還元雰囲気での化学膨張が検出されず、酸化ビスマス系やセリア系酸化物イオン伝導体で課題となる還元雰囲気での不安定性も克服しています。すなわち、極めて高い酸化物イオン伝導性と化学的安定性と電気化学的安定性を示し、化学膨張を示さないという優れた特性を兼ね備えた、新しい低温作動 SOFC 用固体電解質材料として期待されます。この優れた特性は、蛍石類似層を Br 層で挟む Sillén 構造に由来すると考えられます (図 2)。臭化物イオンは塩化物イオンより大きなイオン半径と高い分極率を持ち、酸化物イオンの移動を促進するとともに、構造安定化に寄与していると考えられます。

## ●社会的インパクト

本成果には 4 つの大きな意義があります。

### ① Norby gap における超高速酸化物イオン伝導

従来、Norby gap において酸化物イオン伝導を示す物質は存在しませんでした。本研究はその空白領域で世界最高レベルの伝導性を実現しました。これにより低温で動作する革命的な電気化学デバイスを開発できる可能性が開かれました。

### ② 酸化物イオン伝導に関する従来の常識を覆したこと

過剰酸素を持つ酸化物イオン伝導体は準格子間機構で伝導すると考えられていましたが、本研究は空孔機構で高速伝導することを初めて示しました。このような、常識を覆すインパクトの大きな科学的知見を提示しました。

### ③ 次世代酸化物イオン伝導体の新たな設計原理を提示

従来は「過剰酸素 = 準格子間機構」と考えられていた材料設計に対し、本研究は「過剰酸素材料でも酸素空孔を積極的に導入することで超高速伝導を実現できる」という新しい設計概念を提示しました。今後、燃料電池、電解セル、酸素分離膜、ガスセンサーなど幅広い電気化学デバイスへの波及が期待されます。

### ④ 複合アニオン化合物の新たな可能性を示したこと

本研究は、従来主流であった酸化物だけでなく、酸化物イオンと臭化物イオンを両方含む複合アニオン化合物であるオキシ臭化物が優れた固体電解質となり得ることを示しました。高伝導性蛍石類似層と臭化物層を組み合わせる設計は、今後の固体イオニクス材料開発に新しい方向性を与えるものです。本成果は、新分野「酸化物イオニクス」の幕開けになると期待されます。

## ●今後の展開

本研究で示した設計原理は、Sillén 材料だけでなく、他の過剰酸素を持つ酸化物イオン伝導体にも適用できる可能性があります。現段階では粒界抵抗によって全体の伝導度が制限されていますが、緻密化や粒成長などの微細構造制御により、バルク性能をデバイスレベルで最大限発揮できる材料開発を進めます。今後は、

- より高い全伝導度を実現する微構造制御

- 単結晶や薄膜への展開
- 実際のセルへの応用

などを進め、低温作動 SOFC と SOEC の実現を目指します。将来的には、カーボンニュートラル社会を支える中核材料として産業界との連携による社会実装・展開も期待されます。

## ●付記

本研究の一部は、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 (S) (JP25K24644)、JSPS 科学研究費助成事業挑戦的研究 (開拓) (JP25K21695)、ブレイクスルーエネルギー財団、ASPIRE 先端国際共同研究推進事業 (JPMJAP2308)、大倉和親記念財団、フソウ技術開発振興基金、前川報恩会、徳山科学技術振興財団、泉科学技術振興財団等の助成を受けて行われました。中性子回折実験は主として大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設 BL08 の SuperHRPD (課題番号: 2020L0801、2024A0219、2024B0295、2025A0287) および BL20 の iMATERRIA (課題番号: 2023PM2001、2024PM2001、2025PM2002) により実施しました。

## 【参考文献】

1. Yaguchi, H., Morikawa, D., Saito, T., Tsuda, K. & Yashima, M. High oxide - ion conductivity through the interstitial oxygen site in Sillén oxychlorides. *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2214082 (2023) .
2. Ueno, N., Yaguchi, H., Fujii, K. & Yashima, M. High conductivity and diffusion mechanism of oxide ions in triple fluorite-like layers of oxyhalides. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 11235–11244 (2024).

## 【用語説明】

- (1) **Norby gap (ノルビーギャップ)**: 酸化物イオン伝導体、プロトン伝導体いずれも十分に高いイオン伝導度を示さない図 1 の灰色の温度と伝導度の領域。本研究では、この未開拓の温度領域で世界最高レベルの酸化物イオン伝導を実現した。
- (2) **酸化物イオン伝導度**: 外部電場を印加したとき酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) が伝導する物質を酸化物イオン伝導体 (酸素イオン伝導体とも) という。この酸化物イオンが伝導することによる電気伝導度を酸化物イオン伝導度という。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。
- (3) **Sillén オキシ臭化物  $Bi_{1.9}Te_{0.1}LaO_{4.05}Br$** : オキシ臭化物 (oxybromide) とは酸素および臭素を含む物質、オキシハライドとは酸素およびハロゲンを含む物質を指す。ビスマス、テルル、ランタン、酸素および臭素から構成される  $Bi_{1.9}Te_{0.1}LaO_{4.05}Br$  は、本研究で初めて報告された物質で、Sillén オキシ臭化物

の1つであり、Sillén オキシハライドの1つでもある。

- (4) **プロトン ( $H^+$ 、水素イオン) 伝導度**：プロトンが伝導することによる電気伝導度。
- (5) **三重蛍石類似層**：層状化合物の結晶構造に含まれる、3つの陽イオン層を含む蛍石類似層（蛍石型化合物に原子配列が類似した層）。 $Bi_{1.9}Te_{0.1}LaO_{4.05}Br$ における三重蛍石類似層は3つの陽イオン層、Bi/Te 層、La 層、Bi/Te 層を持つ。
- (6) **中性子回折**：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。一方、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ことが多いので、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。また、原子変位パラメータにより異方性熱振動を調べることが可能である。本研究の中性子回折実験は、J-PARC センター（大強度陽子加速器施設）内の物質・生命科学実験施設（MLF）SuperHRPD と iMATERIA を用いて行われた。
- (7) **第一原理分子動力学計算 (AIMD)**：実験データなどの経験パラメータを用いずに、計算対象となる原子の種類と数および初期配置を用いて、量子力学に基づいて電子状態を計算することで、原子間に働く力を見積もり、物質における原子の運動や物質の性質を調べる計算。
- (8) **酸素空孔**：結晶において、酸素原子が存在すべきであるのに原子が存在しない位置。
- (9) **準格子間機構**：イオン結晶では正規の格子位置（格子席）に存在するイオンが充填しているが、充填した格子イオンの空隙位置（席）の一部にイオンが存在する物質がある。この空隙位置を格子間席と呼ぶ。格子間席に存在する酸素原子を格子間酸素と呼ぶ。イオンが格子席を経由せずに、格子間席から格子間席に直接移動して拡散する機構を格子間機構と呼ぶ。一方、格子席のイオンが格子間席に移動すると同時に、その格子間席に存在したイオンが別の格子席に移動するという、2 個のイオンの協調的な移動による拡散機構を準格子間機構と呼ぶ。格子間機構ではイオンが格子席を介さずに移動するのに対し、準格子間機構では格子間席と格子席を介してイオンが移動する。準格子間機構はプッシュプル（push-pull）機構またはキックオフ（kick-off）機構とも呼ばれる。
- (10) **固体酸化物形燃料電池 (SOFCs; Solid Oxide Fuel Cells)**：電解質に固体を用いた燃料電池。電極や電解質を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。SOFCs の固体電解質には、酸化物イオン伝導体が用いられている。

- (11) **Frenkel (フレンケル) 欠陥**：結晶中で原子やイオンが本来の格子位置から格子間位置へ移動することで生じる点欠陥。その結果、元の格子位置には空孔が、格子間位置には格子間原子（または格子間イオン）が同時に形成される。

### 【論文情報】

掲載誌：*Nature Communications*

論文タイトル：Vacancy-mediated ultrafast oxide-ion conduction in excess-oxygen Sillén oxybromides (過剰酸素シレンオキシ臭化物における空孔を介した超高速酸化物イオン伝導)

著者：Yusuke Kanenori (兼則祐輔)、Hidetoshi Udagawa (宇田川英寿)、Kei Saito (齊藤馨)、Yuichi Sakuda (作田祐一)、Kotaro Fujii (藤井孝太郎)、Maksymilian Kluczy, Mudasir A. Yattoo、Kazuhiro Mori (森一広)、Tatsumi Ishihara (石原達己)、Stephen J. Skinner、Masatomo Yashima\* (八島正知) \*責任著者

DOI：10.1038/s41467-026-77848-8

### 【研究者プロフィール】

八島 正知 (ヤシマ マサトモ) Masatomo Yashima

東京科学大学 理学院 化学系 教授

研究分野：材料科学、無機・分析化学、構造解析、新規イオン伝導体の探索と構造物性

齊藤 馨 (サイトウ ケイ) Kei Saito

東京科学大学 理学院 化学系 助教

研究分野：物質科学、無機・分析化学、新規プロトン伝導体の探索と構造物性

**【問い合わせ先】**

(研究に関すること)

東京科学大学 理学院 化学系 教授

八島 正知

Email : yashima@chem.sci.isct.ac.jp

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

(報道取材申し込み先)

東京科学大学 総務企画部 広報課

申し込みページ : <https://www.isct.ac.jp/ja/001/media>

Email : media@adm.isct.ac.jp

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

九州大学 広報課

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

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

高エネルギー加速器研究機構

Email : press@kek.jp

TEL : 029-879-6047

J-PARC センター 広報セクション

Email : pr-section@ml.j-parc.jp

TEL : 029-287-9600

熊本大学 総務部 総務課 広報戦略室

Email : sos-koho@jimu.kumamoto-u.ac.jp

TEL : 096-342-3271 FAX : 096-342-3110

法政大学 総長室 広報課

Email : pr@adm.hosei.ac.jp

TEL : 03-3264-9240