

先端国際共同研究推進事業
2023 年度採択
「Top チームのための ASPIRE」
エネルギー分野

2023 年度～2024 年度
年次報告書（公開版）

研究課題名	イオン伝導性酸化物薄膜の製造とカーボンニュートラル化のための革新的な中温電解セル
日本側研究代表者	石原 達己 九州大学 教授
相手側研究代表者	・Stephen Skinner, Professor, Imperial College London ・Wilhelm Meulenbergh, IEK-1 Group Leader, Forschungszentrum Jülich GmbH ・Petros Sofronis, Professor, University of Illinois Urbana-Champaign
研究期間	2024 年 2 月 1 日～2029 年 3 月 31 日

1. 研究成果の概要

① 研究構想にかかる成果

<実施したこと>

ideal セルのための酸素イオン伝導体の探索と LaGaO_3 系酸素イオン伝導性電解質の平板型セルの作製法を湿式法とレーザーアブレーション法を用いて検討した。とくに湿式法では、Juelich 国立研究所へ研究員、学生を派遣し、共同で、テープキャスト法により積層膜を作成し、その共焼結を行った。

高い発電効率を示す固体酸化物形燃料電池やプロトンセラミック燃料電池を開発するため、電解質部分を担う新奇酸化物イオン伝導体やプロトン伝導体の探索を行った。酸化物イオン伝導体は、ハロゲン化物イオンを含む材料を中心に研究を実施し、低温でも高い酸化物イオン伝導度を示す化合物の発見を目指した。Imperial college London へ研究員を派遣し、酸素イオン伝導体の構造解析などを進めた。

新規プロトン伝導体についても、本質的な酸素空孔を持つ材料に着目し、低温でも高いプロトン伝導度を示す化合物を探索した。新奇プロトン伝導体については、本質的な酸素空孔を持つ材料に着目し、低温でも高いプロトン伝導度を示す化合物を検討した。一方、新奇ナノシートプロトン伝導体の創出と薄膜化に関して、数マイクロメートルの緻密なイオン伝導体薄膜を作製する技術を開発した。

積層構造の Ideal セルを構築し、水蒸気電解特性と燃料電池発電特性を検討した。中間電極について、検討し、シングルセルとの比較において、ideal セルの有用性を示した。 CO_2 の還元に関性の高い電極の開発に着手した。

<得られた成果>

九大チームは主に Juelich 国立研究所と連携して、ideal セルの下セルになるプロトン伝導体の BZCY の薄膜の作成を行った。その結果、 $10\mu\text{m}$ 程度の厚さの BZCY 膜の作成を行うことができた。得られた BZCY 膜は、緻密であり、やや理論値より低いものの、 0.9V 前後の開回路起電力を $\text{H}_2\text{-O}_2$ 濃淡電池で示した。

その一方で、同チームから若手研究者を Imperial College London に派遣し、新規酸素イオン-電子混合伝導体について検討し、電極への応用を検討した。

新規材料探索は東京科学大学の八島チームを中心に進め、酸化物イオン伝導体について、塩化物イオンを含むオキシクロライド化合物 $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ を発見した。実用材料である YSZ よりも 310°C で 210 倍高い伝導度を示すことが分かった。この成果を Journal of the American Chemical Society に掲載した。プロトン伝導体については、高いプロトン伝導度を示す、本質的な酸素欠損層を含む六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ を発見し、その優れたプロトン伝導性の発現要因を結晶構造解析と第一原理分子動力学法によって明らかにした。この成果は Journal of the American Chemical Society に掲載した。さらに、八島チームでは Norby gap 内の高いプロトン伝導度を示す新材料 $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ を発見したが、この $\text{BaSc}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ は 235°C で 10 mS cm^{-1} を達成し、要因は完全水和によるものであることが分かった。この成果を Journal of Materials Chemistry A に発表したことに加えて Rb 含有酸化物では初となる酸化物イオン伝導体も発見し、Chemistry of Materials に発表した。

伊田グループでは、新奇ナノシートプロトン伝導体の創出と薄膜化を検討した。 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ を用いたそのナノシート化と薄膜化に関しては、イオン交換、剥離反応、再積層化プロセスを駆使して開発を行った。具体的には、 $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ を酸処理することで、層間の Cs^+ を H^+ にイオン交換した後、層状構造を剥離して厚さ 1.8nm 程の $[\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}]$ ナノシートを合成した。その後、吸引ろ過法、酸交換処理、硝酸セシウム水溶液中への浸漬により、厚さ $5\mu\text{m}$ の $\text{Cs/Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ ナノシート自立膜を得ることに成功した。これらの結果より、 500°C で比較的高い 10^{-3}S/cm 程度のイオン伝導を示す $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ のような Dion-Jacobson 相をもつ層状酸化物であれば、ナノシート化処理を経由して数 μm の緻密なイオン伝導体薄膜が

形成できる可能性があることが示された。ペロブスカイト構造もつ酸化物ナノシート、珪酸ナノシート、酸化物ビスマスナノシート、酸化グラフェンナノシート、有機金属構造体ナノシートなどの新規ナノシートプロトン伝導膜の開発に関しても、イオン交換、剥離反応、再積層化プロセスを最適化することで、厚さ 2~10 μ m 程度のナノシート自立膜を作製するプロセスを開発した。

石原グループでは Ideal セルの作成を検討し、PLD 法を用いた LaGaO₃ 系酸化物膜、および積層型のセル作製が可能になった。今後は電極の活性化と性能の向上を図る。

② 国際ネットワーク構築・拡大に関する成果

<実施したこと>

- ・ 助教を University of Illinois へ 2 か月派遣した。
- ・ 准教授、研究員を Juelich 国立研究所に 10 か月および 2 か月派遣した。
- ・ 助教を Imperial College London へ 10 か月派遣した。
- ・ 国際会議へ、学生と研究員 78 名を短期派遣した。
- ・ Gottingen 大学との共催でワークショップ、サマースクールを実施した。約 60 名の参加が得られた。
- ・ Juelich 国立研究所から博士課程の学生を 1 名、1 か月受け入れた。カリフォルニア大学の准教授を 2 か月受け入れた。
- ・ Juelich 国立研究所、Imperial College London、University of Illinois から PI（研究代表者）の先生を中心に 5 名を 1 週間、受け入れた。
- ・ 1 件の特許、13 件の受賞、3 件の新聞報道を行えた。
- ・ 7 件の論文発表を行った。

<得られた成果>

テクニカルスタッフの雇用を進めるとともに、派遣、受け入れを行い、固体イオニクスに関して、拠点化を加速できた。特に学生を中心に、研究員のモチベーションが向上し、研究への取り組みが加速できた。

とくに今年行った Gottingen 大学とのワークショップでは、九州大学、熊本大学、東京科学大学から多くの学生が参加し、カウンターパートナーの Juelich 国立研究所、University of Illinois からの参加者を含めて 60 名程度の参加があり、交流が進んだ。熊本大学から参加した修士 1 年生の学生は帰国後、研究室での研究打ち合わせ会議を英語で行うようになった。学生の英語発表に対する障壁が低下し、英語での発表をスムーズに行えるようになった。

九州大学ではカリフォルニア大学の准教授との新たな共同研究を開始できた。CO₂ の還元のための新規電極の開発を目的に、University of Illinois との交流を新たに進めた。

東京科学大学では Imperial College London のメンバー間で定期的なオンラインミーティングを行い、さらに直接的なディスカッションを行ったことで、グループ間の交流がより活発になった。これによって、共同研究先としてのネットワークの構築を広げることができ、次年度以降も共同研究先としての見通しがたった。

熊本大学では研究交流により新しい国際研究ネットワークとして、オーストラリアの The University of Adelaide との共同研究が始まり、酸素イオン伝導体を用いた CO₂ 電解に関する研究成果を論文として投稿するまでに至った。オーストラリアの Western Sydney University の研究交流を開始することとなった。

2. 研究実施体制

研究テーマ	中心となる研究者氏名	所属機関・部署・役職名
研究テーマ1	石原達己 八島正知 Stephen Skinner	九州大学・I2CNER・教授 東京科学大学・理学院・教授 Imperial College London, Department of Materials, Professor
研究テーマ2	松本広重 八島正知 伊田進太郎 Wilhelm Meulenberg	九州大学・I2CNER・教授 東京科学大学・理学院・教授 熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・教授 Forschungszentrum Jülich GmbH、IEK-1, Team Leader
研究テーマ3	石原達己 松本広重 John Kilner Petros Sofronis	九州大学・I2CNER・教授 九州大学・I2CNER・教授 Imperial College London, Department of Materials, Professor The University of Illinois at Urbana-Champaign, Professor

3. 代表的な業績（原著論文、プレスリリース、表彰など）

論文発表等

年度	全著者名、題目、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年	DOI コード	特記事項 (トップレベル雑誌への掲載など)
2024	Kohei Matsuzaki, Kei Saito, Yoichi Ikeda, Yusuke Nambu, Masatomo Yashima High Proton Conduction in the Octahedral Layers of Fully Hydrated Hexagonal Perovskite-Related Oxides J. Am. Chem. Soc., 2024, 146(16), 18544-18555	10.1021/jacs.4c04325	○
2024	Kei Saito, Kensei Umeda, Kotaro Fujii, Kazuhiro Mori, Masatomo Yashima High proton conduction by full hydration in highly oxygen deficient perovskite J. Mater. Chem. A, 2024, 12(22), 13310-13319	10.1039/D4TA01978D	
2024	Nachi Ueno, Hiroshi Yaguchi, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima High Conductivity and Diffusion Mechanism of Oxide Ions in Triple Fluorite-Like Layers of Oxyhalides J. Am. Chem. Soc., 2024, 146(16), 11235-11244	10.1021/jacs.4c00265	○
2024	Xiong Tao, Tatsuki Tsugawa, Keisuke Awaya, Kazuto Hatakeyama, Tatsumi Ishihara and Shintaro Ida, Synthesis of Nanosheets from Layered Bismuth Oxide $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaFe}_2\text{O}_9$ without Using Organic Exfoliation Agents. Inorganic Chemistry. 2025 Jan 7;64:882-891.	10.1021/acs.inorgchem.4c03964	

2024	Agamoni Pathak, Haruki Watanabe, Biplab Manna, Kazuto Hatakeyama and Shintaro Ida、Hydrogen-Bonded Metal–Organic Framework Nanosheet as a Proton Conducting Membrane for an H ₂ /O ₂ Fuel Cell. Small. 2024 Mar 13;20:2400222.	10.1002/sml.202400222	
------	---	-----------------------	--

受賞

年度	賞の名称	受賞日	受賞者
2023	手島精一記念研究賞（研究論文賞）『High oxide-ion conductivity through the interstitial oxygen site in Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ -based hexagonal perovskite related oxides』（本 ASPIRE のチームメンバーによる国際共同研究による受賞）	2024/3/19	八島 正知、辻口 峰史、作田 祐一、安井 雄太、Zhou Yu、鳥居 周輝、神山 崇、SKINNER Stephen
2023	手島精一記念研究賞 博士論文賞	2024/3/19	矢口 寛
2024	Springer Theses Award	2024/6/11	作田 祐一
2024	24th International Conference on Solid State Ionics, Poster Prize（本 ASPIRE のチームメンバーによる国際共同研究による受賞）	2024/7/19	作田 祐一
2024	手島精一記念研究賞 博士論文賞	2025/3/17	作田 祐一

新聞報道

年度	新聞名、記事のタイトル	掲載日	掲載者
2024	BUJJEU Tech Foresight	2024/5/13	東工大 八島 正知ら
2024	科学新聞	2024/6/28	東工大 八島 正知ら
2024	日本経済新聞プレスリリース	2024/7/8	東工大 八島 正知ら