

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「実験と理論・計算・データ科学を融合し  
た材料開発の革新」  
研究課題「実験と計算科学の融合による革新的プロ  
トン伝導性無機化合物の創製」

## 研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者：山崎 仁丈  
(九州大学 エネルギー研究教育機構  
教授)

## §1 研究実施の概要

### (1)実施概要

本研究の目標は、実験と理論・計算・データ科学を融合することで、新規プロトン伝導性無機化合物とそれに適した電極材料の創製手法を開発し、中温度域(300~450°C)において $0.01\text{Scm}^{-1}$ 以上の高いプロトン伝導度と高い安定性を兼ね備えた革新的プロトン伝導性無機化合物及びそれを用いた革新的プロトン伝導性デバイスを創製することである。

### (2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 新手法開発① 水和実験データと機械学習の融合による新たなデータ駆動型材料探索手法の開発と新規プロトン伝導性酸化物材料の発見 (Hyodo et al., *ACS Energy Lett.* 2021 (IF: 22.0))

概要: 水和実験データ、機械学習および水和反応の物理化学的知見を融合させることにより、広大な多元空間において水和反応の温度依存性を予測する新たなデータ駆動型材料探索手法を開発し、プロトン伝導性酸化物発見から 40 年間知られていなかった新規プロトン伝導性酸化物  $\text{SrSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  をたった1回の実験で見出すことに成功した。無機化合物においては、材料中に存在する若干の欠陥が材料特性を大きく左右するため、機械学習を用いた新材料の発見はこれまでなされていなかった。本研究では、水和反応の物理化学的知見を取り入れることで、その常識を打破し、新規材料の発見に成功した。物理化学的知見を取り入れることによる予測精度の向上は、機械学習予測で幅広く応用可能な手法であり、本モデルは、プロトン伝導性電解質材料の探索のみならず、幅広い利用が期待される。

2. 新手法開発②・革新材料③④・根源的理解③ 第一原理計算主導による合成可否を考慮した非ペロブスカイト系新規プロトン伝導性無機化合物探索手法の開発と新材料探索 (Fujii et al., *Adv. Energy Mater.* 2023 (IF: 27.8), 特願 2021-186886)

概要: 桑原 G は、非ペロブスカイト系化合物を対象とし、材料の合成可能性およびプロトン伝導性発見を加味し、新規プロトン伝導性無機化合物を合理的かつ網羅的に探索する手法を開発した。本探索手法を活用し、山崎 G は、シレナイト構造の Pb 添加  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 、ユーリタイト構造の Sr 添加  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  の 2 つの非ペロブスカイト化合物を発見し、非ペロブスカイト構造を有するプロトン伝導性材料探索の加速を実証した。

3. 新手法開発③・根源的理解④ レプリカ交換モンテカルロ法を用いた有限温度、高濃度欠陥導入試料における欠陥分布計算手法の開発とその場X線吸収分光法を用いた実験的検証(Hoshino, Kasamatsu et al. *Chem. Mater.* 2023 (IF: 8.6))

概要: 桑原 G が開発したレプリカ交換モンテカルロ法と第一原理計算を直接組み合わせた大規模並列計算手法(abICs)を山崎 G が開発した Sc 置換ジルコン酸バリウムに適用し、従来の計算では太刀打ちできなかった配置自由度爆発と有限温度条件における欠陥分布を計算することで、本材料における水和反応に寄与する酸素空孔の欠陥配置を解明した。その場 X 線吸収分光法による実験結果と計算結果をデータ同化することで、高温では Sc-Vo-Zr が水和反応のマジョリティであるが、完全水和する中低温域においては Sc-Vo-Sc が主な水和サイトであることが分かった。材料に高濃度欠陥を導入した際の機能性の起源に迫るモデルケースとして、本手法の波及効果が今後期待される。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 革新材料①中温度域で高いプロトン伝導性と化学的安定性を兼ね備えた新電解質材料  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.55}$  の発見 (Hyodo et al. *Adv. Energy Mater.* 2020 (IF: 27.8), 特願 2019-195442)

概要: 本研究プロジェクトがターゲットとする396°C以上の中温度域において、高いプロトン伝導

度 ( $0.01 \text{ Scm}^{-1}$  以上)と高い化学的安定性を兼ね備えた革新的プロトン伝導性無機化合物  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.55}$  を発見し、国内特許および PCT 国際特許を出願した。固体イオニクスの分野では、 $300\sim 450^\circ\text{C}$ という中間温度域に「Norby ギャップ」と呼ばれるイオン伝導性材料が不在の領域があることが指摘されており、そこを埋め合わせる材料の開拓が待ち望まれていた。本研究では、この状況を打破し、Norby ギャップを埋め合わせるプロトン伝導性酸化物電解質を開発した。本材料を電解質として用いることで、高価な貴金属や耐熱材料が不必要な中温動作型高効率発電デバイスや物質変換反応器の開発、およびそれに伴う燃料電池の低コスト化や普及、さらには新たな物質変換プロセスの利用が期待される。

2. 革新材料②・根源的理解②  $300^\circ\text{C}$ で高いプロトン伝導性と化学的安定性を兼ね備えた新電解質材料  $\text{BaSc}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.65}$  の発見とそれを用いた燃料電池デバイスの  $300^\circ\text{C}$ 動作実証, (Tsujikawa et al., preprint in Research Square and under review. 特願 2023-149889)

概要: 本研究プロジェクトがターゲットとする  $300^\circ\text{C}$ 以上の中温度域において、高いプロトン伝導度 ( $0.01 \text{ Scm}^{-1}$  以上)と高い化学的安定性を兼ね備えた革新的プロトン伝導性無機化合物  $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.65}$  および  $\text{BaTi}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.51}$  を発見し、国内特許出願した。また、本論文内容はプレプリントとして公開しており、近日中に *Nature Materials* 誌へ投稿予定である。本材料を電解質として用いることで、高価な貴金属や耐熱材料が不必要な中温動作型高効率発電デバイスや水電解水素製造装置器の開発、およびそれに伴う燃料電池や水電解装置の低コスト化や普及、さらには新たな物質変換プロセスの利用が期待される。

3. 根源的理解①  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  電極最表面制御による燃料電池出力の高性能化 (Shi et al. *To be submitted*, 特願 2022-88050, PCT/JP2023/019743)

概要: 山崎 G は、実燃料電池セルに搭載された  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  カソード電極表面の終端組成を Ba リッチから Co リッチに制御することに成功し、これにより電極過電圧が低下することで電極活性が向上し、燃料電池の出力密度が向上することを明らかにした。これは、実デバイスにおいて、表面構造制御法や表面構造—電極過電圧—セル特性の関係性を見出したこと、および活性電極探索に必要な記述子を実デバイス性能に対応する形で見出したことを示しており、今後、機械学習を用いた効率的な大規模探索の足がかりとなる成果であり、デバイス分野への革新を与えるものである。本成果は、国内特許、PCT 特許出願を完了し、論文投稿準備中である。

<代表的な論文>

1. J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, Y. Yamazaki\*, Fast and stable proton conduction in heavily scandium-doped polycrystalline barium zirconate at intermediate temperatures, *Advanced Energy Materials* (IF: 27.8), 10, 2000213, (2020).

概要: ジルコン酸バリウム( $\text{BaZrO}_3$ )にスカンジウムを 60 パーセントという極めて高い濃度で添加することで、 $396^\circ\text{C}$ 以上の中温度域において燃料電池実用化条件となるプロトン伝導度 ( $0.01 \text{ S/cm}$  以上)と高い化学的安定性を兼ね備えた革新的プロトン伝導性無機化合物  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.55}$  を発見した。その高いプロトン伝導性は  $400^\circ\text{C}$ における 200 時間のプロトンとデュートリウム繰返し脱挿入実験の間維持され、 $400^\circ\text{C}$ 、98%という高濃度の二酸化炭素雰囲気下においても 240 時間以上安定であることを実証した。

2. J. Hyodo, K. Tsujikawa, M. Shiga, Y. Okuyama, Y. Yamazaki\*, Accelerated discovery of proton-conducting perovskite oxide by capturing physicochemical fundamentals of hydration, *ACS Energy Letters* (IF: 22.0), 6, 2985-2992, (2021).

概要: アクセプター置換したペロブスカイト酸化物を対象とし、これまでに見いだされたプロトン伝導性材料における構成元素の特徴やプロトン導入の物理化学的知見を機械学習モデルに学習させ、8316 化合物におけるプロトン濃度の温度依存性を予測させることで、プロトン伝導性酸化物発見から 40 年間知られていなかった新材料  $\text{SrSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  をたった1回の実験で開発することに成功した。

3. S. Fujii, Y. Shimizu, J. Hyodo, A. Kuwabara\*, Y. Yamazaki\*, Discovery of Unconventional Proton-Conducting Inorganic Solids via Defect-Chemistry-Trained, Interpretable Machine Learning, *Advanced Energy Materials* (IF: 27.8), 2301892, (2023).

概要: 立方晶の非ペロブスカイト化合物を対象に、高いプロトン伝導特性に必要な要素を系統的に第一原理計算し、さらに、プロトン伝導に適したホスト化合物に対してはアクセプターの固溶エネルギーを計算することで、非従来型の結晶構造を有するプロトン伝導体のスクリーニング手法を開発した。元素置換の可否という合成可能性を加味して材料探索することで、たった2回の実験で2つの非ペロブスカイト酸化物化合物であるユーリタイト酸化物 Sr 置換  $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  およびシレナイド酸化物 Pb 置換  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  を発見した。

## §2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 革新材料創成(山崎)グループ

研究代表者: 山崎 仁丈 (九州大学エネルギー研究教育機構 教授)

研究項目

- ・実験データを活用したバーチャルスクリーニングと材料開発
- ・理論的材料スクリーニングと材料開発
- ・高性能プロトン伝導性無機化合物の根源的理解に基づく材料開発
- ・実験データを活用したデバイス開発と実証

#### ② 計算材料開発(桑原)グループ

主たる共同研究者: 桑原 彰秀 (ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 主席研究員)

研究項目

- ・実験データを活用したバーチャルスクリーニングと材料開発
- ・理論的材料スクリーニングと材料開発
- ・高性能プロトン伝導性無機化合物の根源的理解に基づく材料開発

#### ③ デバイス実証(奥山)グループ

主たる共同研究者: 奥山 勇治 (宮崎大学 工学教育研究部 教授)

研究項目

- ・実験データを活用したバーチャルスクリーニングと材料開発
- ・高性能プロトン伝導性無機化合物の根源的理解に基づく材料開発
- ・実験データを活用したデバイス開発と実証

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・山崎 G と奥山 G は、本 CREST 研究成果を基盤として、2020 年 10 月より、NEDO 燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業「超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発」へ参画した。NEDO チーム(産総研、電中研、大学やオブザーバ企業 9 社など計 22 機関)内で、予測技術開発の情報を共有している。
- ・山崎 G と奥山 G は、本 CREST 研究成果を基盤として、2023 年 10 月より、革新的 GX 技術創出事業 (GteX) : 革新的要素技術研究・水素領域「高効率・高耐久・低コスト化を可能にする燃料電池システムの実現」へ参画した。
- ・桑原 G では、令和 3 年度から文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム「次世代二次電池・燃料電池開発による ET 革命に向けた計算・データ材料科学研究」(JPMXP1020200301) との連携を行った。サブテーマ「レプリカ交換モンテカルロ法を用いた有限温度、高濃度欠陥導入試料における欠陥分布計算手法の開発とその場 X 線吸収分光法を用いた実験的検証」およびサブテーマ「第一原理計算主導による非ペロブスカイト系新規プロトン伝導性無機化合物探索手法の開発と新材料探索」の 2 テーマは、

富岳を活用することで生まれた成果である。

- 桑原 G では、サブテーマ「第一原理計算とグラフ理論の融合による高濃度プロトン導入時のプロトン拡散経路探索によるプロトン拡散支配因子の解明」で開発したグラフ解析ツールを発展させるべく、同解析技術について実績を持つ京都先端科学大学との共同研究へ展開した。
- 山崎 G では、4 社との共同研究へと展開した。
- 奥山 G では、1 社と共同研究へと展開した。