東北大学
TOHOKU UNIVERSITY

Press Release

2026 年 11 月 9 日

報道機関　各位

国立大学法人東北大学

次世代燃料電池材料のフッ素置換効果を解明
—^{19}F 固体 NMR による定量評価で プロトンと電子ホールの伝導機構に迫る—

【発表のポイント】

- プロトン伝導性セラミックス燃料電池の電解質へのフッ素（F）の固溶挙動を、固体 NMR 分光法（注 1）を用いて世界で初めて定量的に評価しました。
- 結晶構造中の酸素をフッ素で置換することで、プロトン導入が阻害され、プロトン伝導度が低下するメカニズムを解明しました。
- 一方、電子ホール伝導度（注 2）はフッ素置換により最大 3 桁向上することを発見し、高性能空気極開発につながる指針を得ました。

【概要】

急増するデータセンターの電力需要に対応するために燃料電池、特に、中温域（400～600℃）で作動するプロトン（H^+）伝導性セラミック燃料電池（PCFC）が注目されています。近年、その電解質中の酸素の一部をフッ素置換すると性能が向上する報告がなされ、新材料創製アプローチとして注目されていました。しかし、フッ素量の制御や格子内に導入されるフッ素量を正確に定量した例はなく、プロトン伝導特性への影響も未解明のままでした。

東北大学大学院工学研究科の高村仁教授らの研究グループは、スカンジウム（Sc）置換ジルコン酸バリウムに対し、高温トポケミカル反応（注 3）によりフッ素を導入し、^{19}F 固体 NMR 分光法と第一原理計算（DFT 計算）（注 4）を組み合わせることで、フッ素量を高精度に定量し、フッ素がプロトン濃度ならびにその伝導度を低下させること、一方で、Sc とコバルト（Co）を共添加した場合は、フッ素導入により電子ホール伝導度が大幅に向上することを発見しました。

本研究成果は、プロトン伝導体のフッ素置換に関する新たな欠陥化学（注 5）の理解を与えるとともに、PCFC 空気極に用いられる高性能な混合伝導体の設計に貢献するものです。

本研究成果は、2026 年 11 月 6 日付で材料科学分野の国際学術誌 Journal of Materials Chemistry A にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

プロトン伝導性セラミック燃料電池（PCFC）は、電解質にプロトン伝導体を用いることで、従来の固体酸化物形燃料電池（SOFC）よりも動作温度を低減できる次世代燃料電池です。特にジルコン酸バリウム（$BaZrO_3$）系ペロブスカイト酸化物は、化学的安定性と高いプロトン伝導性を兼ね備えることから広く研究されています。

プロトン伝導度をさらに高める新たなアプローチとして、近年、酸化物の酸素（O^{2-}）の一部をフッ素（F^-）で置換した「酸フッ化物」が注目されています。先行研究ではフッ素導入によるプロトン伝導度向上が複数報告されていたものの、理論的にはフッ素の導入はプロトンを電気的に相殺するため、プロトン伝導性を損なう可能性が指摘されていました。しかし、これまでに材料中に実際に取り込まれたフッ素の量を精密に定量し、プロトン量やその伝導特性に及ぼす影響を検証した研究はありませんでした。

今回の取り組み

東北大学大学院工学研究科の加藤広平大学院生（三井金属株式会社）、高村仁教授らの研究グループは、スカンジウム（Sc）を添加した$BaZrO_3$（$BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$）粉末を出発物質とし、$BaF_2$ を用いた高温トポケミカル反応によってフッ素を格子内に導入し、その特性と影響を検証しました。

本研究ではまず、余剰の BaF_2 を温水洗浄により除去し、^{19}F 固体 NMR 分光測定を実施しました。DFT 計算による化学シフトの予測と一致するピーク群を同定し、検量線を用いて格子内に導入されたフッ素量の定量に世界で初めて成功しました。フッ素は Sc 置換により生じる負電荷を補償する形で置換され、Sc 量と同等量まで取り込まれることが分かりました。

さらに、フッ素置換がプロトン量とプロトン伝導度に及ぼす影響を調べた結果、フッ素はプロトン導入に必要な Sc 置換により生じる負電荷を相殺するため、格子中のプロトン濃度は大幅に減少することが分かりました。その結果、フッ素置換によりプロトン伝導度も低下しました。これにより、フッ素導入が単純にプロトン伝導度を向上させるわけではない、という欠陥化学が明らかになりました。

一方、Sc とコバルト（Co）を共添加したプロトン-電子ホール混合伝導体（$BaZr_{0.8}Sc_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$）に同様のフッ素化処理を行ったところ、プロトン濃度は適度に維持されつつ、電子ホール伝導度が測定全域（100～800℃）で劇的に向上（100℃で約 3 桁、800℃で約 1 桁向上）し、活性化エネルギーも大きく低下（0.33 eV から 0.12 eV へ減少）することを発見しました。

今後の展開

本研究は、酸化物プロトン伝導体に対するフッ素置換の効果を、固体NMRとDFT 計算を組み合わせた精密な定量評価と欠陥熱力学に基づいて解明したものです。電解質開発においては、単純なフッ素導入がプロトン濃度を減少させる

リスクを示しました。一方、コバルト共添加系で見られた顕著な電子ホール伝導度の向上は、PCFC の空気極材料に不可欠な「プロトン・電子ホール混合伝導体」の特性を飛躍的に高める可能性を提案するものです。今後、フッ素導入が電子構造や正孔移動度に与える詳細な機構解明を進めることで、高効率な中低温作動セラミック燃料電池や水電解セル用電極材料の実用化開発が加速すると期待されます。

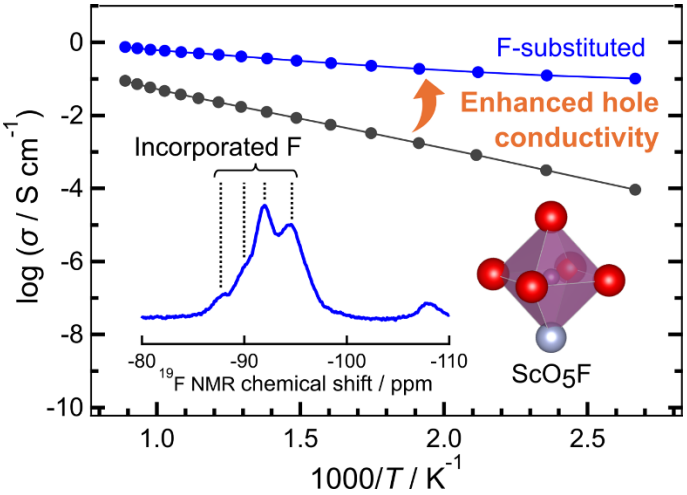


図 1.　^{19}F 固体 NMR により捉えた Sc 置換 $BaZrO_3$（$BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$）結晶中でフッ素が酸素を置換している描像と、Sc と Co 共添加試料でフッ素置換により向上した電子ホール伝導度の温度依存性

【謝辞】
本研究は、JSPS 科研費（JP22H04914）、内閣府 戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）第３期「スマートエネルギーマネジメントシステムの構築」（JPJ012207、研究推進法人：JST）の支援を受けて行われました。また、掲載論文は東北大学「2026 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業」の支援を受け、Open Access となっています。

【用語説明】

注 1. 固体 NMR（核磁気共鳴）分光法：強力な磁場中で原子核が示す共鳴現象を利用し、特定の原子周辺の局所的な結合状態や配位環境を調べる手法。本研究では 19F 核を対象とし、試料を高速回転させるマジック角回転（MAS）法を用いて結晶内のフッ素を精密に定量した。

注 2. 電子ホール伝導度：結晶中で電子が不足した部分（正孔）が、正の電荷キャリアとして移動することによって生じる電気伝導性。燃料電池の空気極などでは、反応を促進するためにプロトンと電子ホール両方が流れる性質（混合伝導性）が求められる。

注 3. トポケミカル反応：母体となる結晶の骨格構造を壊さず、特定のイオンのみを挿入・脱離・置換する化学反応。本研究では固相反応により合成した酸化物に、固体のフッ素源（BaF2）を高温で反応させることで酸素サイトへのフッ素置換を実現した。

注 4. 第一原理計算（DFT 計算）：量子力学に基づき、実験パラメータを用いることなく物質の電子状態や結晶構造の安定性、NMR 化学シフトなどを高精度にシミュレーションする手法。

注 5. 欠陥化学：結晶構造中に存在する様々な「格子欠陥」（空孔、置換・侵入した異種元素、電子や電子ホールなど）の生成メカニズムや存在量、それらの間の相互作用・平衡関係を熱力学的に扱う化学分野。

【論文情報】

タイトル：Fluorine incorporation in Sc-doped barium zirconate: ^{19}F NMR-based quantitative defect chemistry and transport properties
著者：Kohei Kato, Mei Asakura, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura*
*責任著者：東北大学大学院工学研究科　教授　高村 仁
掲載誌：Journal of Materials Chemistry A（英国王立化学会）
DOI：10.1039/D6TA05303C
URL：https://pubs.rsc.org/ta/article/doi/10.1039/d6ta05303c/1378315/Fluorine-incorporation-in-Sc-doped-barium

【問い合わせ先】
（研究に関すること）
東北大学大学院工学研究科
教授　高村　仁
TEL: 022-795-3938
Email: takamura@material.tohoku.ac.jp

（報道に関すること）
東北大学大学院工学研究科情報広報室
担当　沼澤　みどり
TEL: 022-795-5898
Email: eng-pr@grp.tohoku.ac.jp