

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手（A）

研究期間：2007～2008

課題番号：19686045

研究課題名（和文）ペロブスカイト型酸化物への水の溶解と、その安定性とプロトン伝導

研究課題名（英文）Stability of water in perovskite oxides and proton conductivity

研究代表者

宇田 哲也（UDA TETSUYA）

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80312651

研究成果の概要： Ba をドーブした LaScO_3 は加湿雰囲気では H_2O が溶解し、電離したプロトンが電気伝導に寄与する。しかし、 300°C 程度以上で脱水反応が起こり、燃料電池の電解質への応用は困難である。そこで、 H_2O との親和性の大きい BaO の濃度が高いほど酸化物中の H_2O が安定化すると考え、価数の 1 つ大きい Zr (IV) を Sc (III) サイトに同時にドーブし、BaO の固溶量を大きくし、 H_2O の安定性向上に成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	14,000,000	4,200,000	18,200,000
2008 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,300,000	6,090,000	26,390,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：ペロブスカイト、水和反応、脱水反応、熱力学、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

プロトン導電性ペロブスカイト型酸化物

ペロブスカイト構造は ABO_3 の化学式で表され、この構造は多くの複合酸化物で安定構造となり、ここで A サイトは 12 配位、B サイトは 6 配位であり、イオン半径の大きい元素は配位数の大きい A サイトの方に入る。ペロブスカイト構造の特徴の一つは比較

的高濃度の酸素空孔を許容できることにある。例えば LaScO_3 に Ba (II) を添加すると Ba は La のサイトに置換される。La は 3 価のカチオンであるのに対し、Ba は 2 価のカチオンであるので結果、酸素の価数は -2 で一定であると仮定すると、電気的中性の条件から酸素空孔が生成する。この条件下において系内に水蒸気が存在した場合、水蒸

気はこの酸素空孔を消費する形で水が酸化物中に溶解する。このようにしてドーピングされたプロトンは酸素間をジャンプすることによりプロトン伝導性を示す。アルカリ土類金属をホストカチオンとするペロブスカイト型酸化物は、CO₂ 存在雰囲気下で不安定な物質が多いが、LaScO₃ の場合にはランタンもしくはスカンジウム炭酸塩がそれほど安定ではないために、分解反応は抑制される。よって本研究では LaScO₃ 系ペロブスカイト型酸化物に注目して、研究を行なうことにした。しかし、Ba をドーピングした LaScO₃ は、低温でプロトン伝導を示すが、300 °C 程度で脱水反応が起こり、プロトンの伝導性が損なわれるという問題がある。よって酸化物中の水の安定性を向上させる必要がある。

2 . 研究の目的

本研究では 水と大きな親和力を発揮する BaO の固溶量を大きくすることを考えた。酸化物中へ許容できる酸素空孔濃度には限界があり、BaO 濃度はある一定値以上のドーピングはできないが、La (III) サイトに Ba (II) をドーピングする（酸素空孔濃度は増加する）と同時に、Sc (III) サイトに Zr (IV) をドーピングする（酸素空孔濃度は減少する）ことで、正味の酸素空孔濃度の増減はなくなると考えられる。このようにして BaO の固溶量の増加を狙った。結果、La_{1-x}Ba_xScO_{3-δ} への BaO の濃度が増加し、酸化物中の H₂O が安定化することで、高温域でも脱水せずにプロトン伝導を維持できる可能性がある。また、BaO と ZrO₂ 親和力も大きいので、BaO の炭酸塩の生成を抑える効果も期待できる。そこで、まず LaScO₃ への BaO の最大固溶量調査した。続いて Zr を置換した場合のこの酸化物への BaO の固溶量を調べるために LaO_{1.5} - BaO - ScO_{1.5} - ZrO₂ 擬 4 元系にお

ける相平衡関係を明らかにすると共に、酸化物中の H₂O の安定性、プロトン伝導度と BaO の濃度の関係を調査した。

3 . 研究の方法

サンプルは、固相反応法にて作成し、各サンプルを湿潤雰囲気下での熱重量測定、電気伝導度測定ならびに 相平衡状態図の相境界決定用のサンプルに供した。相平衡状態図の相境界決定用試料は、所定時間の相平衡後、EDX と XRD により相同定と相の組成分析を行った。

4 . 研究成果

(1) La_{0.6}Ba_{0.4}ScO_{2.8}-BaZrO₃ 系酸化物の固溶領域探索

LaScO₃ への BaO の最大固溶量調査するため、Fig. 1 に示すように 1600 °C における LaO_{1.5}-BaO-ScO_{1.5} 擬 3 元系状態図を作成した。

この論拠については、報文に詳細を記した（雑誌論文）この結果により、LaScO₃ への BaO の固溶量は $X_{BaO} = 0.24$ であることが決定された。

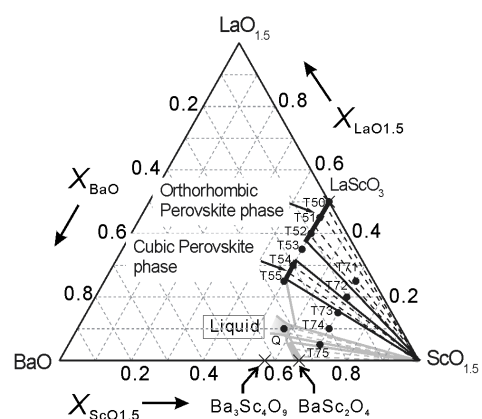


Fig.1 Established pseudoternary phasediagram of the LaO_{1.5}-BaO-ScO_{1.5} system at 1600 °C.

(2) 1600 °C での LaO_{1.5}-BaO-ScO_{1.5}-ZrO₂ 擬 4 元系

報告されている、1600 °C における BaO-ScO_{1.5}-ZrO₂ 擬 3 元系相平衡状態図、本研究により作成した Fig.1 の擬 3 元系相平衡状態図を、LaO_{1.5}-BaO-ScO_{1.5}-ZrO₂ 擬 4 元系に結合させた図が Fig. 2 である。4 元系には、単純化するためペロブスカイトの固溶体のみ図示した。

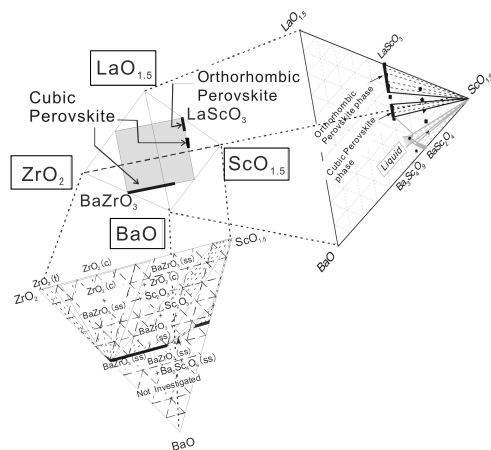


Fig. 2 Schematic pseudoquaternary phase diagram with two pseudoternary phase diagrams at 1600 °C.

LaO_{1.5}-BaO-ScO_{1.5} の面には立方晶と斜方晶のペロブスカイト (LaScO₃) が存在し、BaO-ScO_{1.5}-ZrO₂ の面には別の立方晶のペロブスカイト (BaZrO₃) が存在している。ここで、立方晶のペロブスカイトである LaScO₃ と BaZrO₃ の間に固溶体があると仮定した。さて、Ba (1.61 Å (12配位)) のイオン半径は Sc (0.76 Å (6配位)) のイオン半径よりも La (1.36 Å (12配位)) のイオン半径に近い。また、Sc (0.76 Å (6配位)) のイオン半径は Zr (0.72 Å (6配位)) のイオン半径とほぼ等しい。よって Ba は La サイトに、Zr は Sc サイトにのみ固溶すると仮定できる。この条件は次式 (3-1) を与える。

$$\begin{aligned} X_{\text{BaO}} + X_{\text{LaO}_{1.5}} &= 0.5 \\ X_{\text{ScO}_{1.5}} + X_{\text{ZrO}_2} &= 0.5 \end{aligned} \quad (3-1)$$

この条件は Fig. 3-6 に示す

LaO_{1.5}-BaO-ScO_{1.5}-ZrO₂ 擬 4 元系状態図の断

面の点の集合に等しい。もし固溶体が存在するならばこの断面に存在しなければならない。従って 1600 °C でのこの断面の相関係のみ調査した。その結果を、Fig.3 に示す。

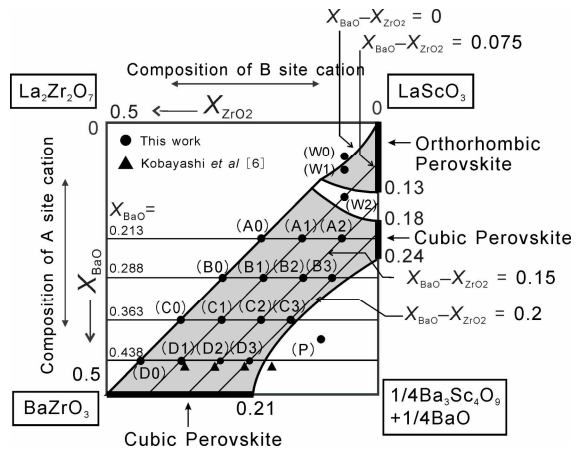


Fig. 3 A part of pseudoquaternary phase diagram of the LaO_{1.5}-BaO-ScO_{1.5}-ZrO₂ system at 1600 °C.

図において、横軸は B サイトカチオンの組成、 X_{ZrO_2} 、縦軸は A サイトカチオンの組成、 X_{BaO} を表している。対角線は等酸素空孔濃度を表しており、 $X_{\text{BaO}} - X_{\text{ZrO}_2}$ で表される。この結果、広い組成領域に立方晶ペロブスカイトの固溶体が存在することがわかった。

(3) 酸化物中の H₂O の安定性と BaO の濃度の関係

酸化物中の H₂O の安定性と BaO の濃度の関係を調査するため、等酸素空孔濃度線上の試料 (A1 ~ D1) を用いて熱重量分析を行った。その結果を Fig 4 示す。

試料 A1 と B1 はよく似た挙動を示していることがわかる。一方、試料 C1 と D1 は高温まで大量の H₂O を結晶内に保っていることがわかる。

よって、仮説通り、BaO の組成の増加につれ、酸化物中の H₂O が安定化する傾向があることが確認された。

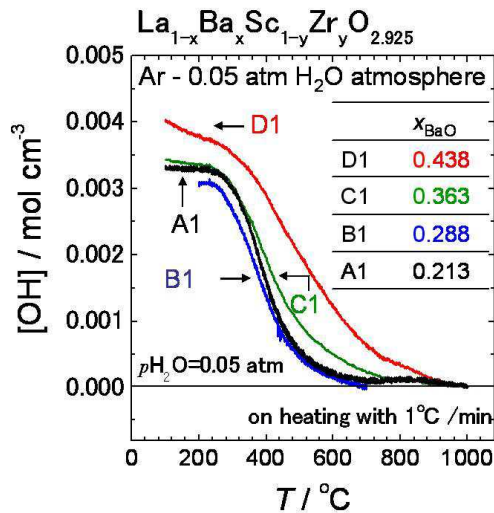


Fig. 4 Thermal gravimetry of A1 to D1 samples.

次に、サンプル中のプロトン濃度の温度依存性 (C1) を実験的に定量化した上で、サンプル D2 ならびに A2 に関して、プロ

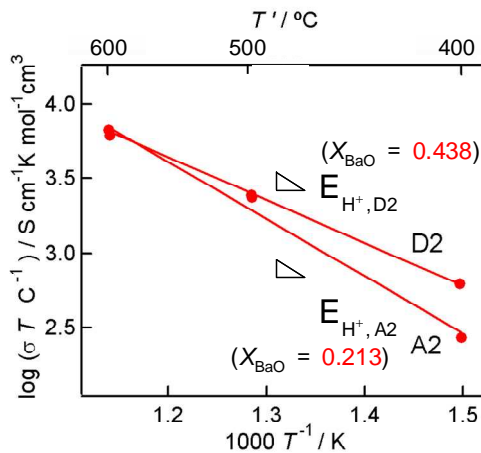


Fig.5 Logarithm plot of $\log(\sigma T C_{H^+}^{-1})$ as a function of inverse number of temperature of sample D2 and A2

トン伝導度を評価した (Fig.5)。

また活性化エネルギーを次式から計算した。

$$\log\left(\frac{\sigma T}{C_{H^+}}\right) = \log(A D_{H^+}^{\circ}) - \frac{E_{H^+}}{2303 k_b T}$$

活性化エネルギーはそれぞれ、

$$E_{H^+, D2} = 0.57 \text{ (eV)}, \quad E_{H^+, A2} = 0.76 \text{ (eV)}$$

となり、BaO の濃度の高い試料 D2 の方が試料 A2 よりプロトンの拡散の活性化エネルギーが小さくなる。

以上のことから、BaO の濃度が増加すると、酸化物中の H₂O が安定化してプロトン濃度が高くなるだけでなく、プロトンの拡散の活性化エネルギーも小さくなるという 2 つの効果で、電気伝導度が高くなることがわかった。最後に、詳細は記さないが、試料 A2 (La_{0.575}Ba_{0.425}Sc_{0.875}Zr_{0.125}O_{2.85}) を用いて H₂O の浸透を調べたところ活性化エネルギーの観点から、H₂O の浸透は H⁺ と O²⁻ が拡散することと同等であると考えられることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

K. Suehiro, T. Uda, S. Imashuku, Y. Nose, Y. Awakura, Solid solutions of perovskite in the La_{0.15}-BaO-Sc_{0.15}-ZrO₂ system at 1600 °C, Journal of Solid State Chemistry, Vol.181, 2008, 2572-2579, 査読有

[学会発表](計 3 件)

末広浩一、La_{0.6}Ba_{0.4}Sc_{0.2}-BaZrO₃ 系 固溶体の領域探索と水和・脱水特性、平成 19 年度第 3 回材料化学研究会、2007.12.10、兵庫県立大学姫路書写キャンパス

末広浩一、La_{0.6}Ba_{0.4}Sc_{0.2}-BaZrO₃ 系

固体酸化物の固溶領域探索と水和・脱水
特性、資源・素材 2007 秋季大会、
2007.9.25、名古屋大学

K. Suehiro、Hydration and protonic
conduction properties of solid
solutions of cubic perovskite forming
between $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Sc}_{0.8}$ and BaZrO_3
(Poster presentation)、International
Society of Electrochemistry
58th Annual Meeting、2007.9.11、
Banff (Canada)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇田 哲也 (UDA TETSUYA)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80312651

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし