

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22064

研究課題名（和文）プロトントンネル：新たな量子拡散効果の実証と学理構築

研究課題名（英文）Proton tunneling

研究代表者

山崎 仁丈（YAMAZAKI, YOSHIHIRO）

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：30292246

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、金属酸化物中におけるプロトン量子トンネル拡散現象を世界で初めて実証し、新たな学問体系の構築に端緒をつけることである。中温度域におけるプロトン伝導度が世界最高と知られているアクセプター置換ジルコン酸バリウムを対象に、極低温におけるプロトン伝導度やプロトン拡散係数の温度依存性を決定し、その活性化エネルギーや同位元素効果を求めた。Y置換ジルコン酸バリウムの低温度域において量子拡散が観測されたものの、拡散キャリアはプロトンではなく、電子または正孔によるものであると結論された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属酸化物におけるプロトンのトンネル効果は、ヒドロキシ基（-OH）の伸縮振動においてのみ報告されており、プロトン拡散の量子トンネル効果は見出されていない。このような背景のもと、プロトン拡散の量子トンネル効果実証に挑んだ朝鮮的研究である。現状、プロトンとデューテロン導入時の結晶格子ひずみの違い等は考慮できていないが、結晶格子低温電子物性においてプロトン欠陥が寄与することを示唆しており、プロトン導入により誘起される低温電子物性への研究展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to demonstrate proton tunneling in metal oxide. We synthesized yttrium-doped barium zirconate, which shows high proton conductivities at intermediate temperatures and measured the temperature dependence of proton conductivities and diffusivities at low temperatures down to 10 K. Although quantum effect was observed in the diffusion behavior, we concluded that the quantum effect was originated by electrons or electronic holes, not by protons.

研究分野：材料工学

キーワード：プロトン伝導性酸化物 トンネル効果

## 1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導性酸化物は正電荷を有する水素原子が固体内を移動する材料である。酸化物の一部をアクセプターで置換し、導入された酸素空孔と水蒸気が反応することでプロトン導入を生じ、固体内を拡散することで伝導性が発現する。金属酸化物中のプロトンは、室温以上においてアクセプタードープメントにトラップされており、熱エネルギーを利用してトラップから逃れることで長距離拡散するが<sup>①</sup>、0 Kではポテンシャル障壁を通り抜けるトンネル効果が計算で示唆されている。しかし、実験的に実証するには至っていない。水素やプロトンは電子と比較して質量が大きいため、量子効果は起こりにくい。実際、金属中における水素の量子トンネル効果は観測されている。一方、金属酸化物におけるプロトンのトンネル効果は、ヒドロキシ基(-OH)の伸縮振動においてのみ報告されており、プロトン拡散の量子トンネル効果は見出されていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、金属酸化物中におけるプロトン量子トンネル拡散現象を世界で初めて実証し、新たな学問体系の構築に端緒をつけることである。中温度域におけるプロトン伝導度が世界最高と知られているアクセプター置換ジルコン酸バリウムを対象に、極低温におけるプロトン伝導度やプロトン拡散係数の温度依存性を決定し、その活性化エネルギーや同位元素効果、トンネル確率を根拠としてプロトン量子トンネル拡散現象を世界に先駆けて実証する。これにより、金属酸化物のプロトン量子トンネル効果に関する新たな学問体系の構築に端緒をつける。

## 3. 研究の方法

本研究では、プロトントラップ挙動が最もよくわかっている Y 置換ジルコン酸バリウムを対象とし、熱重量測定(TGA)、低温精密電気化学計測を組み合わせることで、低温領域におけるプロトン伝導度および低温領域における伝導機構の変化を観測する。観測されたバルク伝導度における H/D 同位体効果を観測することで、プロトントンネル機構によるプロトン拡散を生じるか検証する。以下に、詳細を示す。

### (1) Y 置換ジルコン酸バリウムの合成と低温電気化学測定セルの作製

20 at% Y 置換ジルコン酸バリウムは化学溶液法にて合成した<sup>①</sup>。各種金属硝酸塩を用い、焼成温度 1600°C、24 h、乾燥空気中で焼結することで、相対密度 95%を超える緻密なディスクサンプルを得た。合成したディスク試料にプロトンキャリアを導入するため、1 気圧の水蒸気(H<sub>2</sub>O)もしくは重水蒸気(D<sub>2</sub>O)雰囲気下において、熱処理した。厚さ 0.5 mm に研磨した焼結体と水もしくは重水を密封炉内に同封し、600°C に昇温した。6 h 保持後、1°C/min の冷却速度で徐冷することで、測定試料にプロトンもしくはデューテロンを導入した。本プロセスにおいて導入されたプロトン濃度( $G_H$ )およびデューテロン濃度( $G_D$ )はそれぞれ  $G_H=0.145$  および  $G_D=0.143$  とほぼ同程度であった。得られた評価試料の両面に DC スパッタにより Au 薄膜を約 300nm 堆積し、その上に Ag 集電体を取り付けることで評価セルを得た。導入されたプロトン濃度は、低温電気化学計測後の試料を熱重量分析測定装置により乾燥 Ar 気流下において 800°C で熱処理し、観測された重量減少量から算出した。

### (2) 交流インピーダンス法による Y 置換ジルコン酸バリウムの低温プロトン伝導度測定

(1) で得た評価セルを用い、25°C から -196°C までの温度領域における粒内プロトン伝導度を冷却過程で計測した。測定試料を測定治具に設置し、測定試料を液体窒素で冷却しながら 10 MHz から 1 MHz の周波数領域におけるインピーダンス計測を行った。インピーダンス測定は、最大  $10^{12} \Omega$  の抵抗値が測定できる計器を用いた。本研究にて観測された抵抗最大値は  $10^{10}$  オーダーであり、測定限界より十分に小さい値であった。得られた円弧を RC 並列回路の等価回路にフィッティングすることで、粒内抵抗値を得た。測定時の温度は、試料固定治具に設置した Cu 線の抵抗率変化を利用してモニターした。

## 4. 研究成果

トンネル確率はキャリアのジャンプ距離に依存するため、X線回折法により結晶構造を解析し、プロトンおよびデューテロン導入試料におけるジャンプ距離を確認した。プロトン導入試料およびデューテロン導入試料における結晶構造は、いずれも単一の立方晶ペロブスカイト(空間群 Pm-3m)に帰属された。リートベルト解析により得られた格子定数はそれぞれ、4.23059(5) Å および 4.23035(8) Å であり、同程度もしくは、わずかにデューテロン導入試料において格子の収縮が見られていた。

プロトン導入およびデューテロン導入試料における粒内伝導度のアレニウスプロットを決定したところ、いずれの温度においても、H/D 同位体効果が観測され、デューテロン導入試料と比

較してプロトン導入した試料の方が高い粒内伝導度を示した。 $-73^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域において観測された活性化エネルギーはプロトン、デューテロン導入試料において、それぞれ  $48\text{ kJ/mol}$  および  $51\text{ kJ/mol}$  であり、過去に高温領域で測定されたグロッタス機構によるプロトン伝導の活性化エネルギーと概ね一致した<sup>①,②</sup>。また、本温度領域で観測された H、D 導入試料における伝導度の比は、約 1.7 であり、グロッタス機構の理論値となる  $(m_{\text{D}}/m_{\text{H}})^{0.5}=1.4$  と近い値であった。ここで、 $m_{\text{D}}$  および  $m_{\text{H}}$  は、デューテロンおよびプロトンの質量である。これらのことから、 $-73^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域において観測された伝導度は、プロトンのホッピング伝導であることが分かった。

$-73^{\circ}\text{C}$ 以下の温度域において、H、D 導入試料いずれにおいてもアレニウスプロットに屈曲を生じ、伝導度の温度依存性の減少が観測された。同位体効果は、約 2~5 の範囲で変化し、屈曲開始温度付近ほど大きな同位体効果が表れた。また、アレニウスプロットの傾きから算出される活性化エネルギーは、プロトン、デューテロン導入試料において、それぞれ  $2\text{ kJ/mol}$  および  $0.3\text{ kJ/mol}$  であり、高温領域のグロッタス機構で観測された約  $50\text{ kJ/mol}$  と比較して著しく減少した。この著しい活性化エネルギーの減少は、低温域キャリア拡散が量子拡散により支配されはじめたことを示唆する結果である。

低温度域で観測された同位体効果がプロトンキャリアによるものか、電子、正孔などの高温域マイナーキャリアによるものかを検証するため、粒子のトンネル拡散モデル<sup>③</sup>により算出される H/D 同位体効果の値を算出した。計算に用いた拡散障壁は高温域における見かけの活性化エネルギーを用い、拡散距離はキャリア導入後試料の結晶構造解析により得られた酸素原子間距離を用いた。その結果、 $-196^{\circ}\text{C}$ において、期待される同位体効果は約  $10^6$  と試算され、実験により観測された同位体効果 2~5 と比較して著しく大きかった。また、プロトンのトンネル効果が支配的な領域における拡散係数試算値は約  $10^{-20}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  であり、プロトントンネルを仮定して算出された拡散係数実験値  $10^{-18}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  の約 1/100 倍であった。これらにより、観測された量子拡散の同位体効果はプロトンキャリアではなく、電子もしくは正孔によるものであることが示唆された。

このキャリア帰属の妥当性をさらに検証するため、プロトン濃度  $G_{\text{H}}$  を 0.008~0.145 の範囲で変化させた評価試料を作製し、低温度域におけるプロトン伝導度の濃度依存性を測定した。その結果、量子拡散が観測される低温域での伝導度は、プロトン濃度に依存しないことが分かった。プロトンのトンネル確率がプロトン濃度に依存しないと仮定すると、伝導度がキャリア濃度に依存しないことは、キャリアがプロトンではないことを示す結果であり、上でトンネル確率に基づいた考察を支持した。上記 2 点より、Y 置換ジルコン酸バリウムにおける低温度域で観測された量子拡散は、プロトンではなく、電子または正孔によるものであると結論した。

本研究の遂行により、プロトントンネルの実証には至らなかったが、電子・正孔拡散におけるプロトンとの相互作用が低温度域で現れることが示唆されている。低温度域の電子もしくは正孔拡散における活性化エネルギーはプロトン導入試料が  $2\text{ kJ/mol}$ 、デューテロン導入試料が  $0.3\text{ kJ/mol}$  と伝導の活性化エネルギーに違いを生じていた。導入された OH 基濃度(もしくは OD 基濃度) は同程度であることから、キャリアである電子もしくは正孔がプロトンと相互作用することにより、見かけの活性化エネルギーに差を生じたものと推察される。現状、プロトンとデューテロン導入時の結晶格子ひずみの違い等は考慮できていないが、結晶格子低温電子物性においてプロトン欠陥が寄与することを示唆しており、プロトン導入により誘起される低温電子物性への研究展開が期待される。

#### 引用文献

- ① Y. Yamazaki\*, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, and S.M. Haile, Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate, *Nat. Mater.*, 12 (2013), 647-651.
- ② Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S.M. Haile, High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate, *Chemistry of Materials*, 21(2009), 2755-2762.
- ③ V. S. Yeremeyev : *Phys. Met. Metallog.*, 25(6) (1969), 139.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------