

平成23年 2月25日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760446

研究課題名 (和文) ペロブスカイト型高温プロトン導電体における欠陥構造およびイオン輸送現象

研究課題名 (英文) Defect structure and ion transport in Perovskite-type proton conductors

研究代表者

八代 圭司 (YASHIRO KEIJI)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：20323107

研究成果の概要 (和文)：

Sr(Zr, Y)O<sub>3</sub>、Ba(Ce, Y)O<sub>3</sub>の2種の代表的なペロブスカイト型高温プロトン導電体において、水素-水蒸気雰囲気下で導電率緩和過程を解析して、化学拡散係数を求め、これらが水素分圧、水蒸気分圧にほとんど依存しないことを確認した。キャリア濃度、プロトンの自己拡散係数、および酸素空孔拡散係数を利用して温度依存性の再現を試みたところ、化学拡散係数の推算値と実測値は良く一致し、プロトンや酸素空孔の自己拡散係数はほとんどガス分圧に依存していないことが示唆された。この結果は同位体交換により求めた同位体拡散係数とも一致した。

研究成果の概要 (英文)：

Chemical diffusion coefficients,  $D_{\text{chem}}$ , of Sr(Zr, Y)O<sub>3</sub>, Ba(Ce, Y)O<sub>3</sub> were determined by conductivity relaxation method.  $D_{\text{chem}}$  are essentially independent of partial pressures of hydrogen and water. Self diffusion coefficients of oxygen vacancy and hydrogen were estimated from  $D_{\text{chem}}$  and defect concentration. As a result, the self diffusion coefficients seem to be independent of the gas partial pressures. These results are supported by isotope diffusion experiments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

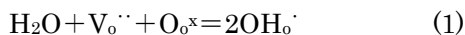
科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：プロトン導電体、中温形燃料電池、ペロブスカイト酸化物、拡散係数、イオン導電率

## 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型酸化物からなる高温プロトン導電体は、水素分離膜、水素ポンプ、水素センサー、高温型燃料電池などに利用可能であり、Pd-Ag 合金よりも安価にであることから、持続可能社会実現に向けた水素インフラ整備に幅広く利用可能な材料として期待されている。これまでに、熔融アルミニウム用水素濃度測定装置として実用化[1]されているほか、高温型プロトン導電体薄膜を用いて、非常に高性能な中温形固体酸化物燃料電池[2]が報告されている。また水素ポンプとしても、電流密度で  $1\text{A}/\text{cm}^2$  級の性能が可能であるとの報告がなされているなど[3]、活発に研究開発が行われている。

しかし、これらの応用研究の進展に比べ、高温プロトン導電体でのイオン移動現象について、十分に解明されているとは言い難い。キャリアであるプロトンの溶解は欠陥平衡式で以下のように



水が酸素空孔を介して溶解するプロセスとして表され、一般的に受け入れられている。高温プロトン導電体でキャリアとして存在しうるのは、プロトン、酸化物イオン、ホールの3つだが、高温域ではプロトンよりも、酸化物イオンもしくはホールが、低温域ではプロトンが、主要なキャリアとなることが報告されている。

一方でガス分圧依存性に関しては、(1)式のように、プロトン欠陥  $\text{OH}_\text{O}^{\cdot}$  の生成により酸素空孔  $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$  やホールを消費するため、キャリア濃度がドラスティックに変化することが予想される。しかし、ガス分圧に対する主要導電キャリアの変化、言い換えれば、輸率のガス分圧依存性の系統的な報告は皆無といっている。

研究代表者等がこれまで得た分圧依存性の結果では  $\text{SrZrO}_3$  系などのジルコネート系については、熱重量法から求めたプロトン濃度も測定した導電率も(1)式から欠陥平衡論的に予想される水蒸気分圧依存性と概ね一致する。しかしながら、 $\text{BaCeO}_3$  系などのセレイト系については、プロトン濃度の分圧依存性は理論と実験結果が一致するものの、導電率に関しては水蒸気分圧の依存性がプロトン濃度と一致しない。つまり、主要な導電種がプロトンだけに限らない温度・ガス分圧条件が存在すると考えられる。

特にセレイト系では、キャリアであるプロトン濃度が水蒸気分圧依存性を示す一方で、

導電率は示さないという結果を確認しておりプロトン輸率が1でない、すなわち酸化物イオンやホールが無視できない導電率を持つ条件が存在していることを明確に示している。

[1] (株)TYK <http://www.tyk.co.jp/>

[2] N. Ito et al., J. Power Sources 152 (2005) 200-203

[3] H. Matsumoto et al., SSI 145 (2001) 25-29

## 2. 研究の目的

ペロブスカイト型高温プロトン導電体では、プロトン、酸化物イオン、ホールなどの部分導電率が温度・雰囲気ガス分圧により大きく変化し、主要キャリアが変動する。輸率はプロトン導電体デバイスの性能を大きく左右する特性であり、温度・分圧依存性に関するデータの早期な整備が望まれる。本研究では、イオン輸率を測定するために導電率測定による評価に加え、同位体拡散法を利用して輸率を正確に分離して評価することを目的とする。さらにこれまでに研究代表者等が報告した欠陥濃度と併せることで輸率を求め、導電率の分圧依存性と比較することで、プロトン導電体デバイス内での複雑なイオン移動現象の解明に繋げることを目指す。

## 3. 研究の方法

本研究においては、プロトン、酸化物イオン、ホールの各輸率の温度・分圧依存性を正確に求めることを目的とし、交流4端子法により、粒界の影響を除いた導電率の分圧依存性から部分導電率を推算し、輸率を決定する。また、全導電率から部分導電率を分離できない場合も考え、同位体交換実験により、キャリアの自己拡散係数から部分導電率を求める方法も並行して実行する。これら2つの方法により決定した輸率の整合性を確認しながら、正確な輸率の温度・分圧依存性を決定する。

### (1) 導電率測定によるイオン輸率の分離計測

$\text{SrZrO}_3$  のジルコネート系および  $\text{BaCeO}_3$  のセレイト系の2種の代表的な高温プロトン導電体において、導電率を温度、酸素分圧、水蒸気分圧の関数として、交流法により測定する。ジルコネート系においては、特に導電率への粒界の影響が懸念されるため、交流4端子法を適用し、粒界の影響がある場合には周

波数依存性より分離する。

測定した導電率は、プロトン、酸化物イオン、ホールの寄与がある混合導電性が予想されるが、各ガス分圧での温度依存性を測定し、キャリアによる活性化エネルギーの違いにより各キャリアの部分導電率を推算する。推算した部分導電率より、各キャリアの輸率の温度・ガス分圧依存性を求める。このようにして求めた輸率と後述する同位体拡散係数から求めた値の整合性を確認する

(2) 同位体交換装置の設計・製作および同位体拡散係数測定

上述したように、キャリアが3種も存在するため、導電率の分圧依存性のみで、全ての条件において、完全に部分導電率を分離して求められる保証はない。そこで、プロトン、酸化物イオンの部分導電率を独立に求める別の方法として、同位体拡散実験を行う。水素・水・酸素の同位体ガスにより雰囲気を制御できる同位体交換装置を設計製作する

作製した同位体交換装置により、温度・酸素分圧・水素分圧・水蒸気分圧の制御下で、同位体拡散アニールを行う。標準ガスにてプレアニールを行った後、同一酸素分圧・水素分圧・水蒸気分圧の同位体ガス中での拡散アニールを行い、試料をクエンチする。クエンチした試料は、二次イオン質量分析計 (SIMS) にて深さ方向の同位体プロファイリングを行い、Fick の拡散方程式の解を用いてフィッティングをすることで、同位体拡散係数を決定する。

4. 研究成果

ジルコネート系を代表として SrZr0.9Y0.102.95 (SZY10)、セライト系を代表して BaCe0.95Y0.0502.975 (BCY5) の2種の代表的なペロブスカイト型高温プロトン導電体において、温度、酸素分圧、水蒸気分圧の関数として4端子法により導電率を測定した。導電率の測定結果をそれぞれ図1, 図2に示す。

SZY10 では全導電率が水蒸気分圧の 1/2 乗に依存したのに対し、BCY5 においては水蒸気分圧依存性は殆ど見られず、むしろ酸素分圧に大きく依存するという結果を得た。熱重量法により決定した各欠陥種濃度の分圧依存性と併せて解析した結果、2種のプロトン導電体での導電特性のこの違いは、主に酸化物イオン導電率の違いと考えられる。

またセライト系では酸化物イオン導電率、ホール導電率が高酸素分圧域で大きく変化するため、プロトン輸率は800℃では0.2-0.3、700℃でも0.4-0.6と小さい、0.8以上の高いプロトン輸率を高酸素分圧域でも得るには600℃以下にする必要がある(図3)。

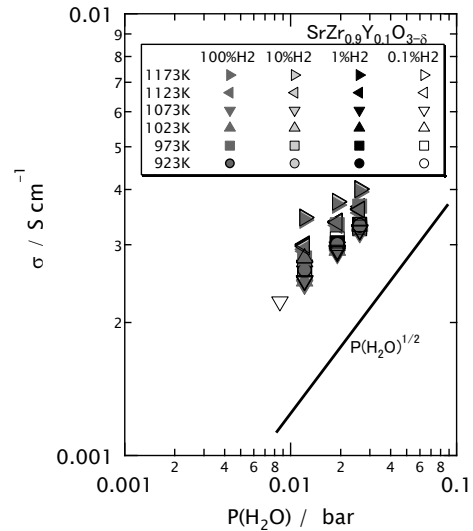


図1 SZY10 の導電率の温度・分圧依存性

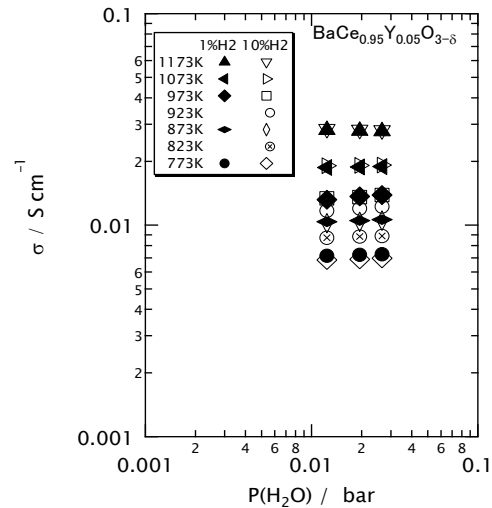


図2 BCY5 の導電率の温度・分圧依存性

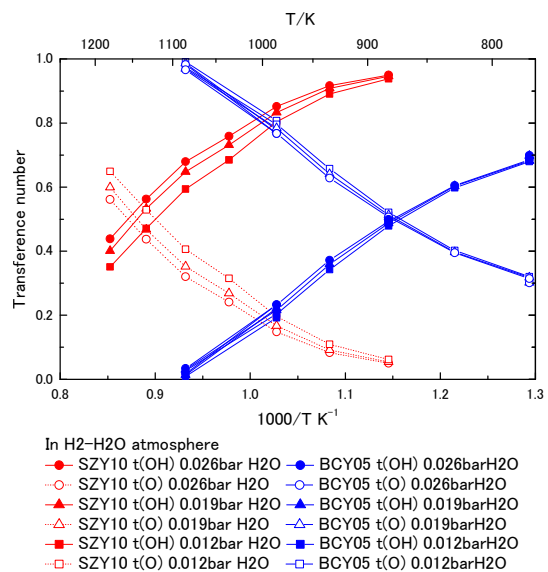


図3 SZY10, BCY5 の各イオン輸率

水素-水蒸気雰囲気下で導電率緩和過程を解析することで、化学拡散係数を求め、これらが水素分圧、水蒸気分圧にほとんど依存しないことを確認した。化学拡散係数は、輸率およびキャリアの自己拡散係数の関数として表せることから、キャリア濃度、プロトンの自己拡散係数、および酸素空孔拡散係数を利用して温度依存性の再現を試みたところ、推算値と実測値が良く一致した(図 4)。ジルコネート系とセレイト系酸化物では、化学拡散係数が低温域で2桁ほど違ったが、プロトン自己拡散係数にはこれほど大きな違いはなく、低温で酸素空孔拡散係数が大きく異なることが原因であることが判明した。一方で、ガス分圧を変化させて測定した際にも化学拡散係数がほとんど分圧に依存しなかったことから、プロトン自己拡散係数、酸素空孔拡散係数が依存せず、分圧によりキャリア濃度のみ変化していることが示唆された。

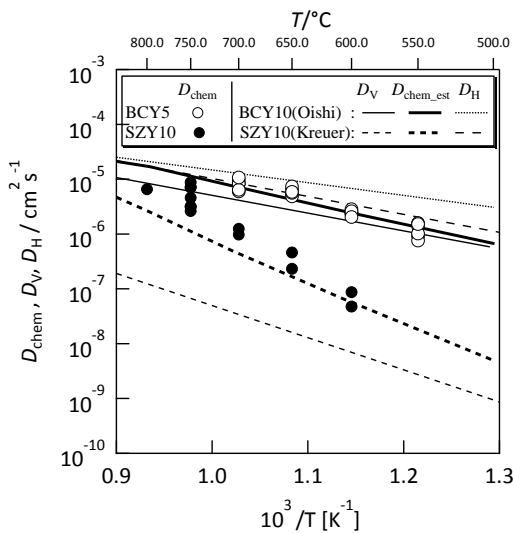


図4 SZY10 およびBCY5の化学拡散係数 $D_{chem}$ 、酸素空孔拡散係数 $D_V$ 、プロトン拡散係数 $D_H$ の温度依存性

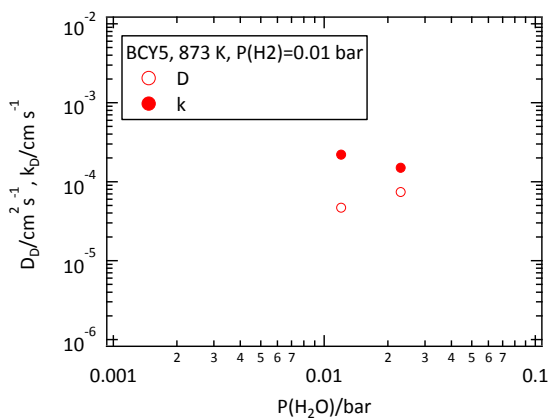


図5 BCY の同位体拡散係数と表面交換係数の水蒸気分圧依存性

図5に同位体交換実験により求めた同位体拡散係数の結果の例を示す。化学拡散係数から見積もられた自己拡散係数と同様に、同位体拡散係数もほとんど、分圧依存性が見られないという結果になった。

これらの結果から、中温域で高いプロトン導電性を達成するための以下のような指針を与える。高いプロトン導電率を持つためにはプロトン拡散係数を増加させることが必須だが、併せて酸素空孔拡散係数の増加が伴わないと、非常に遅いキャリア生成反応が、デバイスとして十分な性能を発揮する際のネックとなる。ただし、この際に酸素空孔拡散係数はプロトン自己拡散係数に対し十分に小さい必要がある。以上のように本研究の結果から、中温域のプロトン導電体を用いたデバイスへの設計指針を示すことができた。

## 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4件)

1. Keiji Yashiro, Satoshi Akoshima, Takao Kudo, Masatsugu Oishi, Hiroshige Matsumoto, Kazuhisa Sato, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki, “Electrical conductivity and chemical diffusion in Perovskite-type proton conductors in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixtures,” *Solid State Ionics*, in press, doi:10.1016/j.ssi.2010.03.011, 査読有

2. Satoshi Akoshima, Masatsugu Oishi, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, “Reaction kinetics on platinum electrode / yttrium-doped barium cerate interface under H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmosphere” *Solid State Ionics*, 181(3-4), 240-248(2010), 査読有

3. Masatsugu Oishi, Satoshi Akoshima, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Tatsuya Kawada, “Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO<sub>3</sub> Part1: The defect concentration of BaCe<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Y and Yb),” *Solid State Ionics*, 180, 127-131 (2009), 査読有

4. Masatsugu Oishi, Satoshi Akoshima, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Tatsuya Kawada, “Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO<sub>3</sub>,” *Solid State Ionics*, 179, 2240-2247 (2008), 査読有

〔学会発表〕(計4件)

1. 八代圭司, 阿子島聡志, 工藤孝夫, 大石昌嗣, 松本広重, 佐藤一永, 川田達也, 水崎純一郎, ペロブスカイト型プロトン導電体の水素水蒸気雰囲気における化学拡散と導電挙動, 第35回固体イオニクス討論会, 大阪, (2009.12.7-2009.12.9)

2. Keiji Yashiro, Satoshi Akoshima, Takao Kudo, Hiroshige Matsumoto, Kazuhisa Sato, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki, "Chemical Relaxation Process of Perovskite-type Proton Conductors" 17th International Conference on Solid State Ionics (SSI-17), CANADA, Toronto, (2009.6.28-2009.7.3)

3. 阿子島聡志, 大石昌嗣, 八代圭司, 佐藤一永, 水崎純一郎, 水素-水蒸気雰囲気下における白金-Y添加BaCeO<sub>3</sub>界面の電極反応過程, 第34回固体イオニクス討論会, 東京, (2008.12.3-2008.12.5)

4. S. Akoshima, M. Oishi, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, "Reaction Kinetics on Platinum Electrode - Yttrium- $\delta$ oped Barium Cerate Interface under H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O" The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Kyoto, Japan (2008.9.7-2008.9.11)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

八代 圭司 (Yashiro Keiji)  
東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号 : 20323107