

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820290

研究課題名(和文) 低温水和条件での直接合成による高プロトン伝導性酸化物の創製

研究課題名(英文) Fabrication of highly proton-conducting oxides via direct synthesis under humid and low-temperature conditions

研究代表者

三好 正悟 (MIYOSHI, Shogo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：30398094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、低温合成によるアクセプター高濃度化・プロトン高濃度化に基づく高プロトン伝導性実現のための設計指針を提案するものである。BaZrO₃におけるプロトン伝導度とY³⁺ドーパ量との関係を検討した結果、巨視的な拡散能がY³⁺量とともに上昇することが観測され、プロトン伝導が浸透機構に従うことが示唆された。すなわち、アクセプター高濃度化は単にプロトンを高濃度に導入するだけでなく、プロトンの巨視的な拡散能を向上させることにも寄与すると考えられ、その影響はイオン半径の小さいアクセプターをドーパした場合に特に顕著に現れるという、高濃度プロトン導入に基づく高プロトン伝導性実現のための重要な指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：In order to provide the guiding principle for realizing highly proton-conducting oxides on the basis of concentrated acceptor dopants and thereby protons, proton transport properties in Y-doped BaZrO₃ have been examined in terms of dependence on the Y concentration. It was found that the proton conduction is governed by percolation mechanism, in which the macroscopic proton diffusivity is enhanced by establishment of conduction pathway consisting of virtual conductive clusters upon increase in Y concentration. The finding implicates that increase in the acceptor concentration does not only increase the proton concentration, but also contributes to enhance the macroscopic proton diffusivity, and the percolation behavior is closely associated with the local structure determined by the size of the acceptor dopant.

研究分野：固体化学

キーワード：セラミック ペロブスカイト プロトン伝導 低温合成 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導性酸化物は、水や水素が結晶格子中に溶解し、伝導キャリアとしてのプロトンを生成して高いプロトン伝導性を示す物質である。そのプロトン濃度は基本的に気相との化学平衡により決定され、600 程度の比較的高い温度においてもプロトンを保持する酸化物も存在し、例えば高分子系などのプロトン伝導体と比較すると高温型のプロトン伝導体と位置付けられる。これらのプロトン伝導性酸化物は、その特徴を活かして次世代型固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質材料や、水素分離膜・膜型反応器などへの応用が期待されている。例えば、現在実用段階にある SOFC の酸素イオン伝導性電解質をプロトン伝導体に置き換えると、SOFC の特徴である炭化水素燃料の内部改質反応が燃料極から電解質へと水素を引き抜く反応により有利に進行する (改質反応の促進・低温化)、空気極におけるプロトンと酸素分子の直接反応により電極反応速度が向上する (電極過電圧の低減)、電池反応による生成ガスが空気極側に発生するため燃料が希釈されない (燃料利用率の向上) など、様々な可能性が期待される。

これまでに多くのプロトン伝導性酸化物が報告されているが、これらのプロトン伝導度は必ずしも十分に高いとは言えない。プロトン移動 (ホッピング) の活性化エネルギーは概ね 0.5eV 前後の低い値であり、類似の応用が期待される酸素イオン伝導体における伝導の活性化エネルギーが 1eV 程度であることとの比較から、より低温域 (具体的には 400-600 程度の中低温領域) におけるプロトン伝導度の優位性が期待されてきた。しかし実際には、現在までに知られている中低温領域におけるプロトン伝導度は、最も高いものであっても CeO_2 系蛍石型酸化物や LaGaO_3 系ペロブスカイト型酸化物などの酸素イオン伝導度と比較して同程度、あるいはやや高い程度であり、このためプロトン伝導性酸化物を用いた SOFC などへの応用展開はほとんど進んでいない。プロトン伝導性酸化物の特徴を最大限に利用して次世代のシステムへと応用するためにはプロトン伝導度の更なる向上が不可欠であるが、高プロトン伝導性酸化物の設計指針が確立されているとは言えず、材料探索による新規物質の報告も減少しつつあるのが現状である。

代表的なプロトン伝導性酸化物は $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ を基本とするペロブスカイト型酸化物であり、Iwahara らによる報告以来、数多くの研究が報告されている。プロトンキャリア導入の基本的な原理においては、アクセプターとして +3 価のカチオン M^{3+} で B サイト元素 B^{4+} を部分置換し、これに対する電荷補償として OH あるいは H^+ が生成する。実際のプロトン伝導性酸化物セラミクスは、通常は高温焼成プロセスにより一旦は酸素欠損型酸化物 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x\text{O}_{3-x/2}$ として得られ、これを低

温・水蒸気含有雰囲気中で水和することにより $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x\text{O}_{3-x}\text{H}_x$ となり、プロトン伝導性を発現する。したがって、形式的にはプロトン欠陥が最大で B サイトにおける M^{3+} の分率と等しい濃度まで生成することが可能であるが、この水和反応は水 (あるいは水素) と酸素の交換反応であり、速度的には移動度の高いプロトンではなく酸素イオンの低い拡散能により律速されるため、プロトン濃度が飽和するまで水和することは容易でない。また、高温焼成時には酸素欠損がアクセプターに対する電荷補償を担うが、これらのペロブスカイト酸化物が許容する酸素欠損濃度は比較的低く、このため B サイト分率として 0.1 程度の低いアクセプター濃度の組成が多く報告されている。このように、既知のプロトン伝導性酸化物におけるプロトン濃度は低く、その高濃度化によるプロトン伝導度向上の余地が残されていた。

2. 研究の目的

以上の背景から、プロトンが酸化物中に安定に存在できる低温において水和相を直接合成すれば、高温焼成における酸素欠損状態を経ないため、アクセプターの固溶限を大幅に拡大してプロトンを高濃度に含有する酸化物を作製できると考えられる。これまでの研究において、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ における B^{4+} を全てアクセプター元素で置き換えた酸化物に相当する $\text{Ba}^{2+}\text{Sc}^{3+}\text{O}_x$ の低温合成を行ったところ、プロトンが飽和した $\text{BaScO}_2(\text{OH})$ に近い組成の酸化物が得られた。これは、従来報告されている中で最もプロトン濃度が高いペロブスカイト型酸化物であり、高いプロトン濃度を反映して既報のプロトン伝導性酸化物を凌ぐ伝導度が観測された。この $\text{BaScO}_2(\text{OH})$ は化学的安定性の観点から実用材料としての応用は困難であるが、低温合成による高アクセプター濃度・高プロトン伝導性酸化物の作製原理を実証したものである。本研究はこの成果を発展させるため、プロトン輸送特性のアクセプター濃度依存性を解明することにより高プロトン伝導性酸化物の設計指針を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

Y をドーブした BaZrO_3 を対象とし、低温合成法としてゾル - ゲル法を用いて酸化物粉末を合成し、超高压プレスを経て焼成することにより緻密焼結体を作製した。XRD や TG-DTA により作製試料の分析を行った。緻密焼結体を直方体に整形し、金電極を用いた交流二端子法により全電気伝導度の評価を行った。プロトン伝導度を適切に評価するため、試料雰囲気として H_2O 加湿 O_2 、 D_2O 加湿 O_2 および H_2O 加湿 1% H_2 における伝導度測定を行い、酸素分圧依存性および H/D 同位体効果を検討した。

4. 研究成果

交流二端子測定により得られたインピーダンスプロットにおいて、静電容量から求めた比誘電率の大きさから最も高周波側の成分がバルク抵抗に由来することを確認し、この抵抗値から電気伝導度を求めた。以下では、このように求めたバルクにおける電気伝導度について解析・検討を行った。H₂O 加湿 O₂ と H₂O 加湿 1% H₂ における電気伝導度が一致すること、および D₂O 加湿 O₂ における電気伝導度が H₂O 加湿 O₂ より有意に低いこと (H/D 同位体効果) から、400 以下においてはプロトン伝導が支配的であると判断し、その組成依存性の解析を行った。

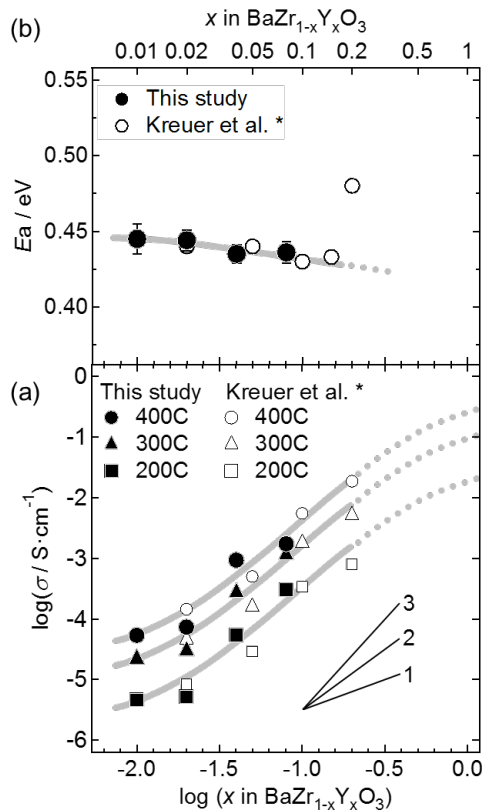


図 1. BaZr_{1-x}Y_xO₃ におけるバルクプロトン伝導度(a)および見かけの活性化エネルギー(b)の Y³⁺濃度依存性。

図 1(a)に 400-200 におけるバルクプロトン伝導度と Y³⁺濃度の関係を両対数プロットで示す。Kreuer らによる結果も併せると伝導度等温線の平均の傾きは明らかに 1 より大きく、特に Y³⁺濃度が 2% を超える組成域で伝導度が大きく変化している。すなわち、プロトン伝導度 σ_H の Y³⁺濃度 $[Y^{3+}]$ に対する依存性は以下のように表される

$$\sigma_H \propto [Y^{3+}]^n \quad (n \geq 2) \quad (1)$$

プロトン濃度が飽和して Y³⁺濃度と等しいと仮定すると、プロトン濃度 $[H^+]$ は $[Y^{3+}]$ に対して 1 乗の依存性を示す

$$[H^+] \sim [Y^{3+}] \quad (2)$$

σ_H はプロトン拡散係数 D_H を用いて Nernst-Einstein の関係から

$$\sigma_H = \frac{[H^+]F^2D_H}{RT} \quad (3)$$

と表される。式(1-3)を組み合わせると

$$D_H \propto [Y^{3+}]^{n-1} \quad (n \geq 2) \quad (4)$$

となり、観測されたバルクプロトン伝導度の組成依存性には Y³⁺濃度の上昇に伴う見かけの拡散係数向上の効果が含まれていると考えられる。

図 1(b)に 250 以下におけるバルクプロトン伝導度の見かけの活性化エネルギーと Y³⁺濃度の関係を示す。本研究において観測された見かけの活性化エネルギーは概ね 0.44eV 程度であり、Kreuer らが伝導度とプロトン濃度から評価したプロトン拡散係数の活性化エネルギーとほぼ合致する。一方、Y³⁺濃度依存性に注目すると、見かけの活性化エネルギーは Y³⁺濃度とともに僅かに低下し、 $[Y^{3+}] = 0.2$ に達すると拡散係数の上昇が飽和して活性化エネルギーが上昇するように観察される。

以上の結果から、BZY におけるプロトン伝導は閾組成の非常に小さい緩慢な浸透伝導機構に従うと推測される。プロトンはドーパントである Y³⁺との相互作用により束縛される傾向にあり、Y³⁺が希薄な組成では BaZrO₃ マトリックスを伝導する際の大きな輸送抵抗の影響を強く受けるが、Y³⁺濃度が高い組成では Y³⁺を中心とする伝導性クラスターが近接するために見かけの移動度が向上する。

この浸透伝導挙動を、遷移元素をドーブした BaZrO₃ における正孔伝導の組成依存性と

比較して議論する。イオン半径の小さい Fe をドーブした場合はドーパント濃度 0.25 程度でホール伝導度が急激に上昇する明瞭な浸透伝導挙動を示し、これは Fe-O₆ 八面体にホールが強く束縛されているためと考えられる。一方、イオン半径の大きい Pr をドーブした BaZrO₃ における正孔伝導度の組成依存性は Y をドーブした BaZrO₃ におけるプロトン伝導度と良く似た挙動を示し、非常に低い閾ドーパント濃度 (凡そ 0.03) で浸透伝導が成立することが示唆され、Pr 濃度とともに活性化エネルギーが僅かに低下する。

第一原理計算の結果から、Fe ドープにより導入される正孔は Fe の第一近接酸素原子に局在することが示されており、Fe-O₆ 八面体が伝導性クラスターとして作用するために浸透問題は単純立方格子系で考えることが出来る。このため、単純立方格子においてシミュレーションにより決定された浸透閾値である 0.31 に近い閾組成を示すと考えられる。一方、同様の第一原理計算により Pr ドープに由来する正孔は第二近接酸素原子まで比較的広く存在することが示唆されており、これにより非常に低い閾組成で浸透伝導が成立すると考えられる。Y をドーブした BaZrO₃ におけるプロトンの安定存在サイトについては、最近の NMR による検討や第一原理計算の結果からプロトンが最も安定に結合する酸素原子はドーパント最近接

酸素より遠いサイトであることが示唆されている。すなわち Y を中心とする伝導性ユニットが空間的に拡がっており、非常に小さい閾組成で浸透伝導が成立すると考えられる。

このように BaZrO₃ マトリックスに対してアクセプタードーパにより導入される伝導キャリアの分布（あるいは伝導性クラスターの大きさ）が様々に異なることは、ドーパントの選定が巨視的な欠陥輸送特性と密接に関わることを意味している。すなわち、ドーパントのイオン半径により定まる局所構造が伝導キャリアのドーパントへの局在の程度と浸透伝導挙動を支配する因子であり、イオン半径の大きいドーパントにより導入される欠陥は比較的広い範囲に分布する。この知見を応用すると、Zr⁴⁺ よりもイオン半径の大きい Y³⁺ をドーパすることにより導入されるプロトンはドーパント第二近接酸素サイトまでプロトンの存在範囲が広がっており、観測されたプロトン拡散係数・活性化エネルギーの Y³⁺ 濃度依存性は比較的大きなプロトン伝導性シェル浸透現象に従うものであると考えられる。

なお、第一原理計算によるプロトンの安定存在サイトの解析からは、Y をドーパした BaZrO₃ でのドーパント最近接酸素におけるプロトンの安定性が著しく低いことが示唆されている。従って、この系におけるプロトン伝導性ユニットは Y を中心として第二近接酸素まで広がったシェルであり、その内部（コア）はむしろプロトン輸送を阻害する領域であると考えられる。このことを考慮に入れると、[Y³⁺] が 0.2 程度でプロトン伝導度が飽和するとともに活性化エネルギーが上昇する傾向を説明できる。すなわち、伝導性シェルが第二近接酸素まで拡がっているために [Y³⁺] が 0.03 程度の低い組成で浸透伝導が成立して伝導度が急激に上昇するが、伝導性シェルがほぼ全体積を占めるようになるで [Y³⁺]=0.125 付近でプロトン拡散能は最大となり、それ以上の [Y³⁺] ではプロトンの不安定な“コア”の重なりが生じるためにプロトン拡散能は低下していくと考えられる。

以上より、低温合成法を利用するアクセプター高濃度化・プロトン高濃度化に基づいた高プロトン伝導性酸化物の設計指針の基盤となる浸透伝導機構に関する重要な知見を得た。すなわち、アクセプタードーパントを高濃度に添加することは、単にプロトンを高濃度に導入するだけでなく、プロトンの巨視的な移動度を向上させることにも寄与すると考えられ、その影響はイオン半径の小さいアクセプターをドーパした場合に特に顕著に現れるという、高濃度プロトン導入に基づく高プロトン伝導性実現のための重要な指針が得られた。

<引用文献>

- Nowick and Vaysleyb, Solid State Ionics Vol. 97 (1997) 17.
Kreuer et al., Solid State Ionics Vol. 145 (2001) 295.
Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. Vol. 33 (2003) 333.
Iwahara et al., Solid State Ionics Vol. 3-4 (1981) 359.
Cervera et al., Chem. Mater. Vol. 25 (2013) 1483.
D. Kim et al., Solid State Ionics Vol. (2014) 262 875.
S. Miyoshi et al, in preparation.
D.S. McLachlan et al., J. Am. Ceram. Soc. Vol. 73 (1990) 2187.
F. Blanc et al., J. Phys. Chem. Lett. Vol. 5 (2014) 2431.
H. Takahashi et al., Chem. Mater., Vol. 29 (2017) 1518.

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 4 件)

Ryuhei SATO, Yasuaki AKAO, Shogo MIYOSHI, Shu YAMAGUCHI, “Proton conduction in bulk water along grain boundary cavity of nano-grained oxides”, 21st International Conference on Solid State Ionics, 2017年06月22日, Padua(Italy)【発表確定】.

三好正悟, 榎原彩乃, 山口 周, “Y をドーパした BaZrO₃ における電気伝導度の組成依存性”, 第 41 回固体イオニクス討論会, 2015年11月25日, 北海道大学(北海道札幌市).

Shogo MIYOSHI, Ayano EBARA, Shu YAMAGUCHI, “Dopant Concentration Dependence of Electrical Transport in Y-Doped BaZrO₃”, 20th International Conference on Solid State Ionics, 2015年06月15日, Keystone(USA).

三好 正悟, Joonyoung Yoon, Dongyoung Kim, 山口 周, “ラマン分光及び XAFS によるドーパした BaZrO₃ 系酸化物の局所構造解析”, 第 40 回固体イオニクス討論会, 2014年11月16日, 東京工業大学(東京都目黒区).

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/MIYOSHI_Shogo-j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

三好 正悟 (MIYOSHI, Shogo)

物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：30398094