

プロントラッピング

～固体酸化物形燃料電池，低温動作の鍵となる 金属酸化物中におけるプロトンの拡散～

山崎 仁 丈*

1. はじめに

金属中の水素は点欠陥に束縛され、その拡散はトラップ現象によって説明される⁽¹⁾⁽²⁾。金属酸化物中には水素イオン(プロトン)が存在するが、著者らは最近、金属酸化物においてもトラップ現象が起きることを実証し、この現象の理解をもとに低温動作に対応した固体酸化物形燃料電池電解質を開発できる可能性を示した⁽³⁾。プロトン伝導性酸化物は、水素イオン(プロトン)が伝導するユニークな酸化物であり、従来の800～1000℃よりも低い温度で動作する固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電解質として期待されている。代表的なプロトン伝導性酸化物としてペロブスカイト構造を持つものが挙げられ、大きさの異なる2つの金属イオン(カチオン)と3つの酸素イオンから構成される。プロトン伝導性酸化物は1981年に岩原らによって発見され⁽⁴⁾、それ以来、プロトン伝導機構は活発に議論されてきた⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。しかし、その機構およびどの材料因子がプロトン伝導の大小を決定しているかについて著者らの最近の研究まで分かっていなかった。本稿では金属酸化物中のプロトンの拡散機構をトラップ現象に基づいて解説し、このモデルから導き出されるプロトン伝導性酸化物の材料設計指針について紹介する。

2. 金属酸化物中の水素イオン(プロトン)

金属中の水素は電荷を持たない中性原子として存在する

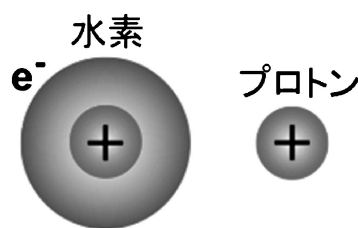


図1 水素とプロトンの模式図.

が、金属酸化物中の水素は1価の正電荷を帯びたイオン(プロトン)として存在する(図1)。このため、金属酸化物中のプロトンは静電力の影響を受け易いことは容易に想像される。また、金属酸化物におけるプロトンの導入機構⁽⁸⁾は、金属のそれとは大きく異なる。この点を中温度域(400～600℃)において高いプロトン伝導度と化学的安定性を併せ持つジルコン酸バリウム(BaZrO_3)⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を例に挙げて説明する(図2)。この化合物は2価のバリウムイオン(Ba^{2+})一つ、4価のジルコニウムイオン(Zr^{4+})一つおよび2価の負電荷を有する酸素(O^{2-})3つで構成され、全体として電荷がゼロとなっている(電気的中性条件)。またペロブスカイト構造として最も単純な立方晶構造を有し、体心位置を占有するジルコニウムに酸素が6配位し、ジルコニウム-酸素(ZrO_6)八面体を形成している。その酸素は立方晶の面心を占有し、バリウムは立方晶の角を占有する。

このジルコン酸バリウム単体においてプロトンは存在しな

* 九州大学教授；稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡744) 科学技術振興機構さきがけ研究員(〒332-0012 川口市本町4-1-8)

Proton Trapping: A Key to Reduce Solid Oxide Fuel Cells Operation Temperature; Yoshihiro Yamazaki(Inamori Frontier Research Center, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: proton trapping, proton diffusion, metal oxides, perovskite, solid oxide fuel cells, electrolyte, association, electrochemistry, thermogravimetry, nuclear magnetic resonance

2014年12月19日受理[doi:10.2320/materia.54.242]

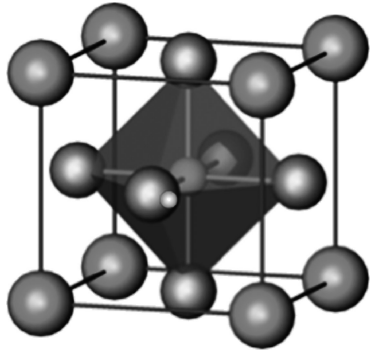
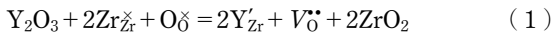


図2 ペロブスカイト構造(ABO_3)の正面面心酸素(青)から約0.1 nmの距離に配位したプロトン(赤). AおよびBカチオンはそれぞれピンクおよび黄色で, ZrO_6 八面体は青色で表されている.

いが, 低原子価カチオンをBaサイトやZrサイトと置換することで初めてプロトンが導入される⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. 4価のジルコニウムを3価のイットリウム(Y^{3+})で置換した場合, 電気的中性条件を満たすため, イットリウムを二つジルコニウムと置換する度に一つの酸素空孔(V_O^\bullet)が導入される. その反応は Kröger-Vink の標識に従うと, 以下のように示される.



ここで, 元素記号は対象とする元素を示し, 下付き文字は占有サイトを, 上付き記号は相対電荷を示す. 上付きの×は電荷ゼロ, 中性状態を表し, 負電荷や正電荷を一つ帯びた状態はそれぞれプライム(')やドット(•)で表す. 例えば右辺の Y'_{Zr} は, Zrサイトを占有したYが相対的に負電荷(')を一つ帯びた状態を示し, $V_O^{\bullet\bullet}$ は酸素サイトの空孔(Vacancy, バナジウムではない)を示す. これは2つの負電荷を持つ酸素イオンが欠損したサイトであるため, 相対的に2つの正電荷(••)を有することになる.

このイットリウム添加ジルコン酸バリウムを水蒸気(H_2O)に曝露すると, 酸素空孔がヒドロキシ基(-OH)で占有され, 侵入型プロトン(OH_O^\bullet)として導入される(水和反応).



反応エンタルピーは負のため, 低温ほど多くのプロトンが導入される. また式(1)および(2)より, プロトン濃度はイットリウム添加濃度の増加に伴い直線的に増えていくことが示唆され, 実験的にも確認されている⁽⁸⁾⁽¹²⁾.

プロトンはヒドロキシ基として酸素から約1 Å(0.1 nm)離れた場所を占有し(図2), そこで伸縮, 屈曲および回転運動を行い, ある瞬間に第一隣接酸素サイトにジャンプする⁽¹³⁾. このプロトンの局所的な回転とジャンプによる移動機構は Grotthuss メカニズムと呼ばれる. 分子動力学計算によると, プロトンは1秒間に 1×10^{12} 回酸素の周りを回転するのに対し, プロトンが隣接した酸素サイトにジャンプするのは1秒間に 1×10^9 回である⁽⁶⁾. この場合, より遅いプロトンのジャンプがプロトン移動度を決定していることになる.

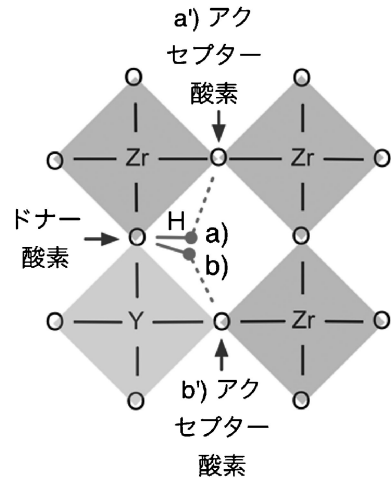


図3 イットリウム添加ジルコン酸バリウム中のa)トラップフリープロトンとb)トラップされたプロトン. 水素結合は点線で示されている.

3. プロトントラップ

(1) はじめに

低原子価カチオンによる置換に伴ってプロトンが導入, プロトン伝導が誘起されるため, 置換元素がプロトン伝導に大きな役割を果たすことが推測されていた. しかし, その詳細な機構は著者らが最近報告するまで実証されていなかった. ここではまず, プロトントラップ現象を欠陥化学の熱力学に基づいて定義し, プロトンの拡散挙動をアレニウス式として導出する.

(2) トラップされていないプロトンとトラップされたプロトン

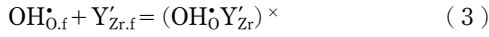
金属酸化物中のトラップされていない(トラップフリー)プロトンとトラップされたプロトンはどのような状態にあるのであろうか. 図3はイットリウム添加ジルコン酸バリウムを例として, a)トラップフリープロトンとb)トラップされたプロトンを模式的に示したものである. 模式図はペロブスカイト構造の(200)面のみを示しており, ジルコニウム-酸素(ZrO_6)八面体およびイットリウム-酸素(YO_6)八面体はそれぞれ紫とピンクの正方形で示されている. ヒドロキシ基を構成する酸素イオンは水素結合のドナーと呼ばれ, プロトン(赤)が水素結合(赤色点線)している酸素を水素結合のアクセプターと呼ぶ. 図3においてa)トラップフリープロトンとb)トラップされたプロトンは同一のドナー-酸素を占有しているが, 水素結合のアクセプター-酸素の種類が異なる. すなわち, a)トラップフリープロトンにおけるアクセプター-酸素は ZrO_6 にのみ帰属するもの($Zr-O-Zr$)であり, b)トラップされたプロトンの場合には YO_6 に帰属する酸素($Y-O-Zr$ または $Y-O-Y$)となる. Kröger-Vink の標識に準ずると, 図3のa)トラップフリープロトンは OH_O^\bullet , b)トラップされたプロトンは $(OH_O^\bullet Y'_{Zr})^x$ と表記される. ここで

はトラップされていないことを明示するため、freeの頭文字fを下付き文字として記載している。

正電荷を有するトラップフリープロトンは相対的に負に帯電した Y'_{Zr} に引きつけられ、静電的にニュートラルな欠陥を形成する。これがプロトントラップ(会合)反応である。

(3) プロトントラップ現象の欠陥化学と熱力学

トラップフリープロトンとトラップされたプロトンとの平衡反応は会合と呼ばれ、



会合反応の平衡定数 K_{as} は以下のように表される。

$$K_{as} = \frac{[(OH_0 Y'_{Zr})^*]}{[OH_{0,f}][Y'_{Zr,f}]} = A \exp\left(-\frac{E_{as}}{RT}\right) \quad (4)$$

角がっこ([i])は欠陥種 i の濃度であり、酸化物1 molあたりの欠陥種のモル数である。 E_{as} は会合エネルギーを示し、 A は前指数項、 R は気体定数、 T は温度を示す。全プロトン濃度を $C_{H,total}$ 、トラップフリープロトン濃度を $C_{H,free}$ とすると、トラップされていないプロトンの割合は

$$\frac{C_{H,free}}{C_{H,total}} = \frac{[OH_{0,f}]}{[OH_{0,f}] + [(OH_0 Y'_{Zr})^*]} = \frac{1}{1 + [(OH_0 Y'_{Zr})^*]/[OH_{0,f}]} \quad (5)$$

と表され、式(4)を代入すると、その割合はプロトントラップに関与していないイットリウムの濃度 $[Y'_{Zr,f}]$ と平衡定数 K_{as} で規定される。

$$\frac{C_{H,free}}{C_{H,total}} = (1 + [Y'_{Zr,f}]K_{as})^{-1} \quad (6)$$

$$C_{H,free} = C_{H,total}(1 + [Y'_{Zr,f}]K_{as})^{-1} \quad (7)$$

また、トラップされたプロトン濃度は単純に全プロトン濃度からトラップフリープロトン濃度を引いたもので表される。

$$[(OH_0 Y'_{Zr})^*] = C_{H,total} - C_{H,free} \quad (8)$$

式(7)のプロトントラップに関与していないイットリウム濃度 $[Y'_{Zr,f}]$ は、酸化物中の電気的中性条件を用いると正孔 $h\bullet$ を含む欠陥の平衡式で示され、後述するように特定の条件ではより単純に表される。

$$[Y'_{Zr,f}] = [OH_{0,f}] + 2[V_{O}^{\bullet}] + [h\bullet] \quad (9)$$

(4) トラップ現象を考慮したプロトン拡散係数のアレニウス式

プロトントラップ現象はこれまで金属酸化物中のプロトンの拡散に考慮されてこなかった。このため、著者らは(3)で示した会合欠陥の熱力学を基盤とし、プロトントラップ現象を考慮したプロトンの拡散式を構築した⁽³⁾。

プロトン拡散係数の温度依存性は通常のアレニウスの式で記述される。

$$D_{H,free} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

D_0 は拡散の前指数項、 E_a は拡散の活性化エネルギーである。拡散に寄与するプロトンの割合($C_{H,free}/C_{H,total}$)を考慮すると、見かけのプロトン拡散係数 $D_{H,app}$ は

$$D_{H,app} = D_{H,free} \frac{C_{H,free}}{C_{H,total}} \quad (11)$$

と表され、式(6)と(10)を代入すると次式が得られる。

$$D_{H,app} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [1 + [Y'_{Zr,f}]K_{as}]^{-1} \\ = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[1 + [Y'_{Zr,f}]A \exp\left(-\frac{E_{as}}{RT}\right)\right]^{-1} \quad (12)$$

高温において、トラップフリープロトンの濃度がトラップされたプロトン濃度比べて大きい場合($[Y'_{Zr,f}]A \exp(-E_{as}/RT) \ll 1$)、式(12)は活性化エネルギー E_a で規定されるトラップフリープロトンの拡散挙動を示す。

$$D_{H,app} = D_{H,free} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

一方、低温において、トラップされたプロトン濃度がトラップフリープロトン濃度比べて大きい場合($[Y'_{Zr,f}]A \exp(-E_{as}/RT) \gg 1$)、式(11)から見かけのプロトン拡散係数 D_{H,app,T_L} は次式で表される。

$$D_{H,app,T_L} = D_{H,free} ([Y'_{Zr,f}]K_{as})^{-1} \quad (14)$$

正孔やトラップフリープロトンの濃度が酸素空孔濃度よりも極めて小さい条件においては、式(9)で表されるプロトントラップに関与していないイットリウムの濃度 $[Y'_{Zr,f}]$ は $2[V_{O}^{\bullet}]$ に簡略化される($[Y'_{Zr,f}] \approx 2[V_{O}^{\bullet}]$)。これを用いると、低温での見かけのプロトン拡散係数は以下のように表わされる。

$$D_{H,app,T_L} = \frac{D_0}{2[V_{O}^{\bullet}]A} \exp\left(-\frac{E_a - E_{as}}{RT}\right) = B \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (15)$$

$$B = \frac{D_0}{2[V_{O}^{\bullet}]A} \quad (16)$$

$$Q = E_a - E_{as} \quad (17)$$

全温度領域では、式(9)、(16)および(17)を式(12)に代入することで次式のように表され、

$$D_{H,app} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[1 + \frac{D_0}{B} \left(1 + \frac{[OH_{0,f}] + [h\bullet]}{2[V_{O}^{\bullet}]}\right) \exp\left(-\frac{E_a - Q}{RT}\right)\right] \quad (18)$$

($[OH_{0,f}] + [h\bullet] / 2[V_{O}^{\bullet}] \ll 1$)の場合には、

$$D_{H,app} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[1 + \frac{D_0}{B} \exp\left(-\frac{E_a - Q}{RT}\right)\right]^{-1} \quad (19)$$

となり、金属中の水素の拡散係数と同様の形を取る⁽¹⁾⁽¹⁴⁾。

4. プロトンの巨視的挙動

(1) プロトン拡散係数

プロトンが唯一のキャリアである場合、プロトン拡散係数 D_H はアインシュタインの関係をを用い、プロトン伝導度 σ_H とプロトン濃度 C_H から決定できる。

$$D_H = \frac{\sigma_H RT}{F^2 C_H} \quad (20)$$

ここで、 F はファラデー定数を示す。イットリウム添加ジルコン酸バリウムの場合、プロトンが唯一の伝導キャリアであ

る条件は低温でのみ満足でき、600°C付近の高温ではプロトン以外の可動電荷種の存在を考慮する必要がある。

式(20)を用いてプロトンの拡散係数を決定する際、プロトン濃度の測定に注意を払う必要がある。それは、プロトン伝導度を決定する試料と同一形状および同一表面状態の試料を用い、伝導度測定と同一条件で測定する点である。この条件下でのみ、伝導度測定試料中のプロトン濃度を決定したことが保証される。プロトン濃度はまず乾燥アルゴン雰囲気下で1000°Cまで昇温することでプロトン濃度が無視できる程少ない状態にし、それを基底状態としてある水蒸気雰囲気下で降温した際の重量増加分から式を用いてプロトン濃度を決定した。

一方、プロトン伝導のみならず、酸素イオン伝導や正孔伝導が寄与する温度域では上述の方法を用いてプロトン拡散係数を決定することはできない。そのためこの温度域では、重水(D₂O)から軽水(H₂O)に急に切り替えることで酸素化学ポテンシャルを固定したまま水素化学ポテンシャルだけを変え、それによって観測される電気化学抵抗の緩和過程からプロトンとデューテロンの相互拡散係数を決定した⁽¹⁵⁾。この相互拡散係数はプロトンとデューテロンの拡散係数の平均値でプロトンとデューテロンの拡散係数の違いは40%と小さいため、プロトン拡散係数を推定するのに都合が良い。

このようにして決定したプロトン拡散係数および相互拡散係数の温度依存性を図4(a)に示す。得られたアレニウスプロットは直線ではなく、下方に湾曲していることがわかる。これはプロトンの拡散の活性化エネルギーが単一でないことを示している。また、低温で見られる直線的なプロトン拡散係数の温度依存性は過去の文献値と極めてよく一致している⁽¹⁶⁾。図4(b)において、プロトン拡散係数の見かけの活性化エネルギーを温度に対してプロットすると、低温においてはほぼ45 kJmol⁻¹と一定であるが、温度が上昇するに従い見かけの活性化エネルギーは小さくなっている。

プロトントラップを考慮したアレニウス式を湾曲した温度依存性にフィッティングすることでプロトントラップに関する情報、例えば会合エネルギーやトラップフリープロトンの拡散の活性化エネルギーなどを定量的に得ることができる。

高温において得られるアレニウスプロットは式より直線となることが示唆され、その活性化エネルギー E_a はプロトンがトラップされていない場合のものである。得られた拡散係数の値は中性子スピネコ実験の値に極めてよく一致している⁽⁷⁾。高温で得られた活性化エネルギー E_a (16 ± 4 kJmol⁻¹)は低温で得られた値 Q (= 45 kJmol⁻¹)よりも著しく小さい。一方、低温において得られる見かけの活性化エネルギー Q は式(15)より、トラップフリープロトンの活性化エネルギー E_a と会合エネルギー E_{as} の和であり、このことから会合エネルギー E_{as} (= $E_a - Q$)は -29 ± 2 kJmol⁻¹と得られる。会合エネルギーが負の値を示しているのは、プロトンと添加カチオンとの引力を意味するためである。また、得られた会合エネルギーの値はアトミスティックシミュレーションから得られた値(13~27 kJmol⁻¹)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾とよく一致して

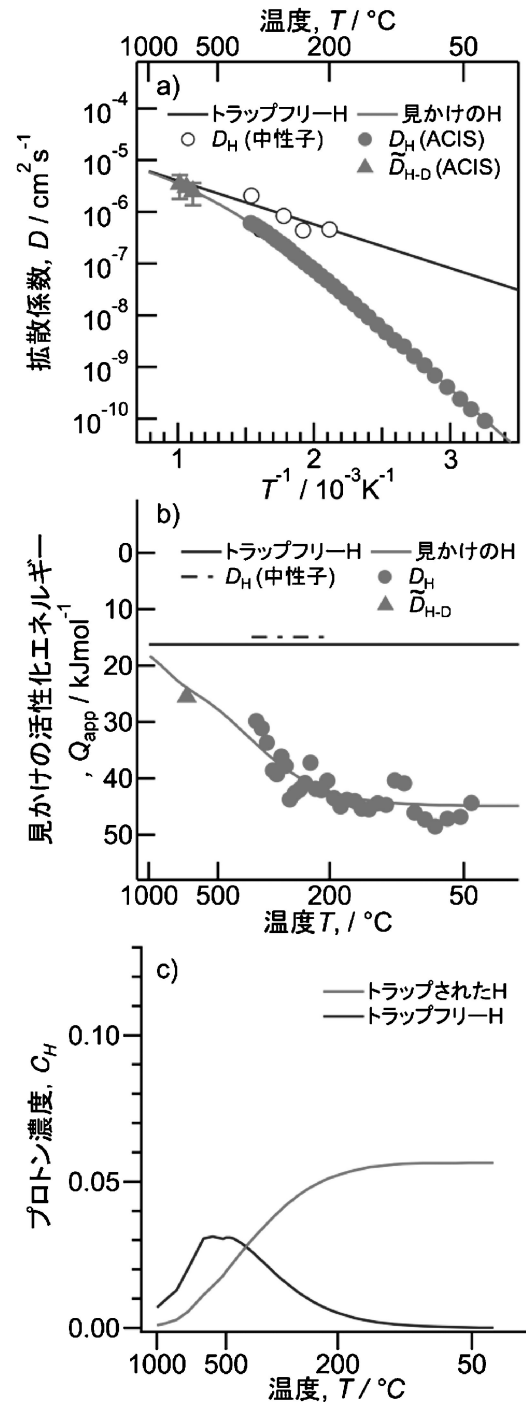


図4 20 at% イットリウム添加ジルコン酸バリウムにおける(a)見かけのプロトン拡散係数、(b)見かけの活性化エネルギーおよび(c)トラップされたプロトンとトラップフリープロトン濃度の温度依存性。

いる。

(2) プロトントラップモデルから予測される二種類のプロトン

トラップされたプロトンおよびトラップフリープロトンの濃度についてもそれぞれ式(4)および(6)~(8)を用いて算出できる。図4(c)はこのようにして得られたプロトン濃

度を温度に対してプロットしたものである。それぞれのプロトン濃度を決定するにあたり、試料中の全プロトン濃度は熱重量測定を用いて決定している。低温ではほぼすべてのプロトンがトラップされた状態にあるが、温度の上昇に伴いトラップされたプロトン濃度が減少、トラップフリーのプロトン濃度が増大し、約500°Cにおいてトラップフリープロトン濃度が最大となる。500°C付近で最大値を示すのは、この温度以上で脱水反応により全プロトン濃度が減少するためである。

5. プロトンの微視的挙動

巨視的に観測できるプロトンの拡散挙動から二種類のプロトンの存在が示唆されたが、これらを直接観測できるであろうか。また、プロトンの微視的挙動は巨視的に推定されたものと同様なのであろうか。これらの疑問に答えるため、著者らは高温その場マジック角回転固体プロトン核磁気共鳴実験を行った。

(1) 高温その場マジック角回転固体プロトン核磁気共鳴

固体プロトン核磁気共鳴は固体中および固体表面におけるプロトンの環境に極めて敏感で、その違いはプロトン化学シフトとして示される。マジック角で粉末試料を回転させることで異方性スピン相互作用を平均化、核磁気共鳴幅が狭まるので、プロトン環境をより高い分解能で観測することが可能となる。図5は20 at% イットリウム添加ジルコン酸バリウムにおけるプロトン化学シフトの温度依存性を示したものである。高温その場核磁気共鳴実験としては500°Cまでの第一昇温、降温および600°Cまでの再昇温を行い、プロトン化学シフトの温度依存性に再現性があることを確認した。最初の昇温時においてピーク面積が徐々に減少しているが、これは脱水反応によるものである。一方、第一降温および第二次昇

温時にはプロトン濃度は450°C以下においてほぼ一定であった。

共鳴ピークに着目すると、100°Cにおいて単一ピークが5.8 ppmに観測された。これは一つのプロトン環境が優勢であるか、いくつかのサイト間をプロトンが急速に位置交換するため共鳴ピークが分離できないかのいずれかである⁽¹⁹⁾。昇温に伴い、ピークは低周波数側に移動している。これは後ほど示すように、水素結合力の低下や格子膨張に起因するものである。最も重要なのは約200°C以上においてショルダーピークが出現し、550°Cにおいて約3.7と3.1 ppmに分離している点である。このようなピーク分離は水和したBaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}の高温静的プロトン核磁気共鳴においても観測されている⁽²⁰⁾。低温では存在しえなかったプロトン環境が高温において新たに形成されたことを意味しており、二つの異なるプロトン環境が存在することを示している。

(2) 水素結合の推定

観測したプロトン化学シフトに経験則を当てはめることによって、プロトンがヒドロキシ基として存在する場合の酸素-酸素間距離(O-H...O)を見積ることができる⁽²¹⁾。この酸素-酸素間距離は水素結合力の大きさの推定に用いられ、酸素-酸素間距離が小さいほど水素結合力が大きいことを示している。図6はプロトン化学シフトから見積もった酸素-酸素間距離の温度依存性を示したものであり、格子定数から算出した平均的な酸素-酸素間距離についても比較のため列記している。まずイットリウム無添加のBaZrO₃における酸素-酸素間距離は室温において約2.96 Å (0.296 nm)で、温度上昇に伴い酸素-酸素間距離は格子膨張のため直線的に増大している⁽²²⁾。イットリウムを20 at%添加したジルコン酸バリウム(BYZ20)の酸素-酸素間距離は無添加のものより若干大きく、約2.99 Å (0.299 nm)である。これは0.72 Å (0.072

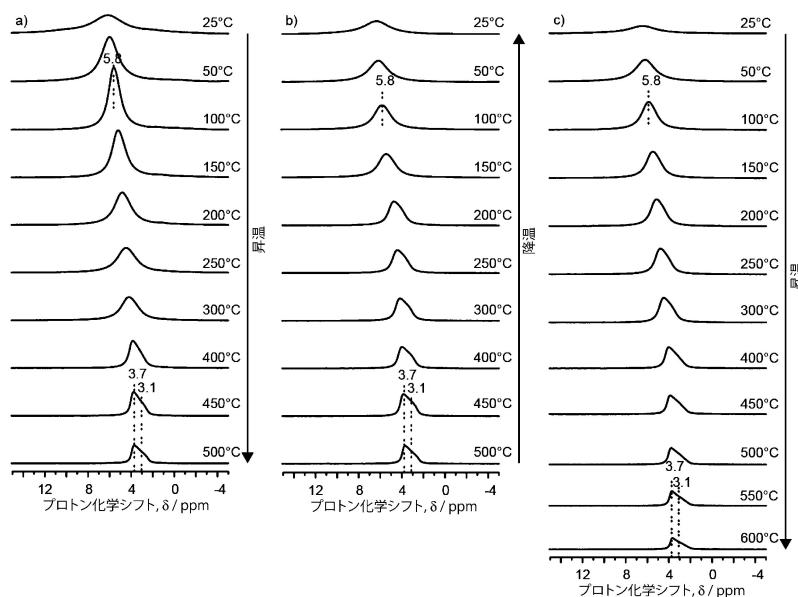


図5 20 at% イットリウム添加ジルコン酸バリウムにおけるプロトン化学シフトの温度依存性。

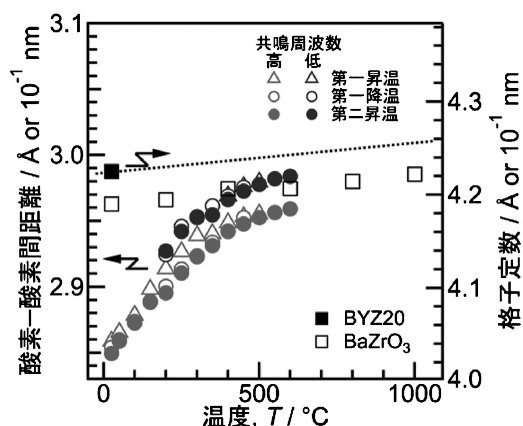


図6 プロトン化学シフトから見積った酸素-酸素間距離の温度依存性.

nm)のイオン半径を有するジルコニウムをより大きなイットリウム(0.9 Å または 0.09 nm)で置換したためである. 水和反応によっても平均的な格子定数は若干増大するが⁽¹³⁾⁽²³⁾, プロトン核磁気共鳴から得られるプロトン周辺の局所的な酸素-酸素間距離(2.85 Å または 0.285 nm)はエックス線回折で得られる平均的なものと比較して大幅に小さい. プロトン周辺が局所的に歪んでいることを示している. プロトン周辺の局所的な酸素-酸素間距離は温度の上昇に伴い増大, つまり水素結合が弱くなり, 200°C以上では水素結合がさらに弱い第二のプロトン環境が出現する. 脱水反応が起きる450°C以上において, 酸素-酸素間距離の増大傾向は熱膨張によるものとほぼ同じになっている.

(3) トラップモデルを用いた二種類のプロトンの同定

高温その場マジック角回転プロトン核磁気共鳴から二つのプロトン環境の存在が観測されたが, この情報のみではプロトンを同定することは難しい. そこで巨視的に得られたプロトントラップモデルと比較することでプロトンの同定を試みた. プロトン核磁気共鳴に用いた粉末試料中のプロトン濃度はあらかじめ熱重量測定を用いて決定している. ボルツマン因子の温度依存性を考慮し, 化学シフトの面積からそれぞれのプロトン濃度を算出したものを図7に示す. 高周波数側ピークの面積から見積もったプロトン濃度(赤丸)は温度の上昇に伴い減少し, それに応じて低周波側ピークに対応するプロトン濃度が増大, 450°C以上で減少した. これらをプロトントラップモデル(式(7)および(8))から導き出されるプロトン濃度と比較すると, 高周波側ピークから算出したプロトン濃度は誤差範囲内でトラップされたプロトンを追従し, 低周波数側ピークから算出したプロトン濃度はトラップフリープロトンを追従する. 高周波数側ピークはトラップされたプロトン, 低周波数側ピークはトラップフリープロトンを示していることが分かる.

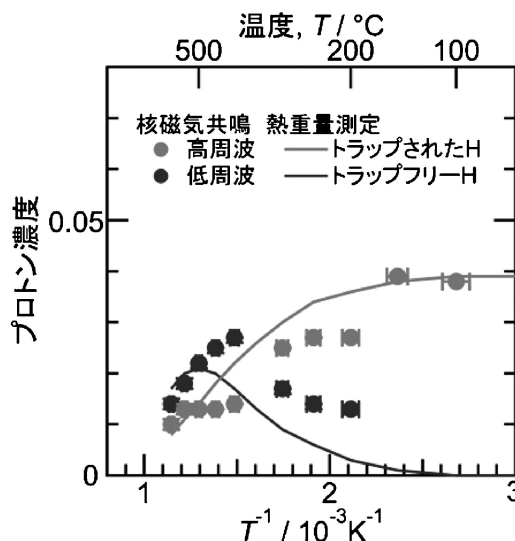


図7 トラップされたプロトンおよびトラップフリープロトン濃度の温度依存性.

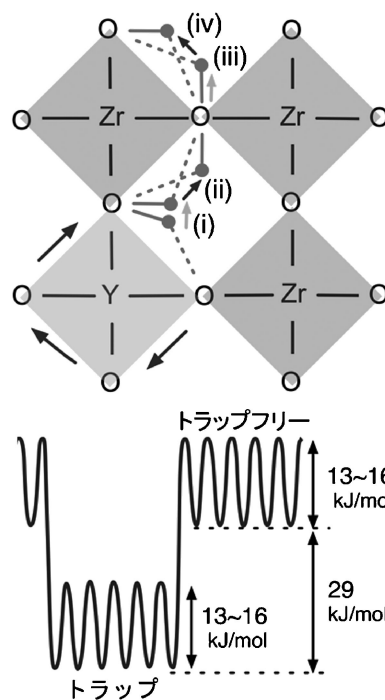


図8 プロトントラップに基づいたプロトン拡散機構とそのエネルギー状態.

6. トラップ現象を考慮したプロトン拡散機構

以上, 交流インピーダンス測定(電気化学), 熱重量測定および高温その場マジック角回転プロトン核磁気共鳴を用いて得られた巨視的および微視的観測結果から, イットリウム添加ジルコニウム酸バリウムにおけるプロトン輸送の統一的な見解が得られる. これを図8の模式図を用いて説明しよう. プロトンは, 特に低温において大部分がYO₆八面体の稜線に沿って水素結合を形成し, トラップされた状態にある. このト

ラップから逃れるためには、ヒドロキシ基は(i)第一隣接の ZrO_6 八面体に沿って水素結合するように回転、(ii)その八面体の稜線に沿って移動し、水素結合のドナーがジルコニウムにのみ結合した酸素となる必要がある。トラップフリーとなったプロトンはようやく(iii) $Zr-O-Zr$ ベクトルを軸とした回転運動と(iv) ZrO_6 八面体の稜線に沿ったジャンプの組み合わせによって長距離拡散が可能となる。この動きやすいプロトンとは対象的に、大部分のプロトンは YO_6 八面体の稜線に沿って会合したまま局所的に動く。その局所的な動きは、 YO_6 八面体の影響下における $Y-O-Zr$ ベクトル周りの回転(iii)タイプの動き)および YO_6 八面体稜線に沿ったジャンプ(iv)タイプの動き)である。

プロトンと添加元素の会合エネルギー E_{as} はトラップされた状態とトラップフリーの状態の相対占有率を決定し、二つのサイトの交換速度を決めるものではない。これは半導体のドナー準位から伝導帯への励起に似ており、トラップサイト(ドナー準位)からの励起頻度がドナー(トラップ)準位と伝導帯(トラップフリー)準位のエネルギー差に依存しないことと同じである。

伝導度測定の結果から、 YO_6 八面体と ZrO_6 八面体に沿って水素結合を形成するエネルギーの違いが 29 kJmol^{-1} であり、プロトンがトラップから逃避するにはこの値と同等の活性化エネルギーが必要である。会合に関わらないプロトンの移動エネルギー(16 kJmol^{-1})とスピン格子緩和エネルギー(13 kJmol^{-1})はその他のプロトンの回転とジャンプ過程を含んだものである。

二種類のプロトンは全温度範囲においてよく似たスピン格子緩和挙動を示したが、これはトラップされたプロトンとトラップフリープロトンの微視的ダイナミクスが似ていることを示している。特に、 YO_6 八面体の稜線に沿ったプロトンの局所移動機構は ZrO_6 八面体の稜線に沿ったもの(iv)に似て

おり、活性化エネルギーが実験誤差の範囲で一致することも理にかなっている。

活性化エネルギーのみならず、プロトン移動頻度についても比較することができる。核磁気共鳴における緩和過程の頻度は、単にスピン格子緩和における相関時間 τ_c を逆数としたもので⁽²⁴⁾、これを温度に対してプロットしたものが図9である。プロトンの長距離拡散の場合、三次元酔歩の理論を用いることでプロトンのジャンプ頻度 ω を算出できる⁽²⁵⁾。

$$\omega = D_H \gamma^{-1} a^{-2} \quad (21)$$

ここで γ は幾何学因子、 a はジャンプ距離である。立方晶ペロブスカイトにおける八面体酸素サイトの幾何学因子と平均ジャンプ距離はそれぞれ $8/6$ と $a_0/\sqrt{2}$ で、 a_0 は測定した格子定数 4.2295 \AA (0.42295 nm)を用いた。このようにして求めたプロトンのジャンプ頻度は高温において核磁気共鳴から決定したものと近い値を示している。一方、低温において算出されたプロトンのジャンプ頻度は見かけの値であり、トラップサイトから熱活性化過程で逃避できるプロトンの濃度によって決まる。

7. プロントラップに基づいたプロトン伝導性酸化物の材料設計

これまでプロントラップ現象とそれに基づいたプロトン拡散機構について述べてきた。プロントラップの理解に基づく、トラップフリープロトンの拡散係数は母相となる金属酸化物で決まり、トラップによるプロトン拡散の遅延は会合エネルギーの大きさによって決まる。つまり、会合エネルギーの小さな添加元素を選択することでプロトン伝導を高速化できることを意味しており、プロントラップの基礎理解がそのまま燃料電池電解質の材料設計指針の一例になることを示している。

燃料電池の動作温度は電解質におけるキャリアイオン伝導度で規定される。例えば、燃料電池の電解質に求められる面

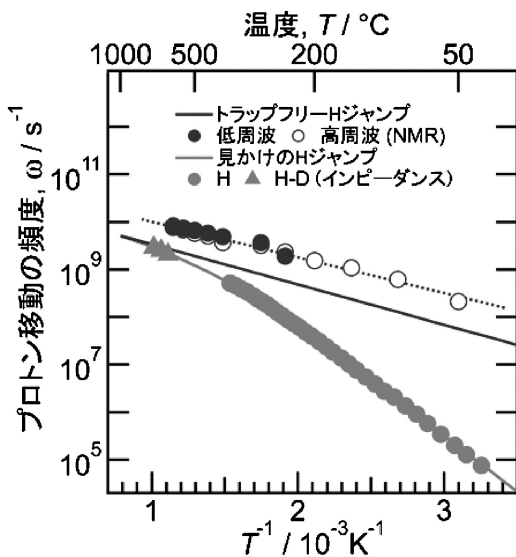


図9 巨視的および微視的手法により観測されたプロトン移動頻度の温度依存性。

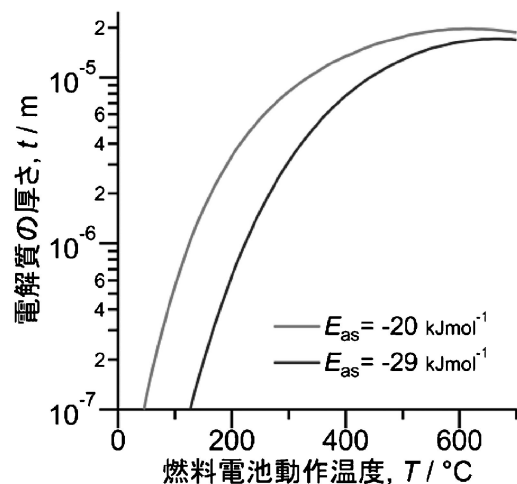


図10 トラップモデルから見積った固体酸化物形燃料電池に要求される電解質の厚さ。

積抵抗 (area specific resistance) を $0.15 \Omega\text{cm}^2$ とすると⁽²⁶⁾, イオン伝導度 σ に対応した電解質厚さ t は

$$t(\text{cm}) = 0.15(\Omega\text{cm}^2) \times \sigma(\text{Scm}^{-1}) \quad (22)$$

で表される. 各温度におけるプロトン拡散係数とプロトン濃度からプロトン伝導度を算出し式(22)に代入すると, 燃料電池電解質温度と電解質厚さの関係が得られる. イットリウム添加ジルコン酸バリウムで得られた結果を図10に示す. 工業的に得られる電解質の厚さ約 $10 \mu\text{m}$ を考えると, イットリウム添加の場合, 燃料電池電解質に求められる特性を約 430°C まで満たすことがわかる. またアトミックシミュレーションで予測されているように, 会合エネルギーが 20kJmol^{-1} まで低減した場合⁽¹⁷⁾も同様に計算すると, 図10の赤線のように動作温度を約 350°C まで下げても燃料電池電解質に求められる特性を満たすことがわかる.

8. ま と め

本稿ではプロトン伝導性酸化物中のプロトン拡散機構をプロトントラップ現象に基づいて解説した. $350\sim 450^\circ\text{C}$ という温度域において高い化学的安定性とイオン伝導度を兼ね備えた電解質は未だ見出されていない. 350°C という真の中温動作固体酸化物形燃料電池の開発は今後の課題であるが, これが実現すればより急速なオンオフサイクルが可能となり, 貴金属触媒を使わず多種多様の燃料を利用できるようになる⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾. プロトントラップによる拡散機構の基礎的理解が中温動作プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の実現へ向けた研究開発の起爆材となれば幸いである.

本研究は, 科学技術振興機構さきがけ「光エネルギーと物質変換」からの助成で行われた. また投稿に先立ち, 原稿をお読み頂いた宮崎大学准教授奥山勇治氏に謝意を表する.

文 献

- (1) Y. Iijima and K. Hirano: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **14**(1975), 599-620.
- (2) Y. Fukai: The Metal-Hydrogen System. 2nd edn, Springer, (2005).
- (3) Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey and S. M. Haile: Nature Mater., **12**(2013), 647-651.
- (4) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda: Solid State Ionics, **3-4**(1981), 359-363.
- (5) T. Matzke, U. Stimming, C. Karmonik, M. Soetratmo, R. Hempelmann and F. Guthoff: Solid State Ionics, **86-8**(1996), 621-628.
- (6) K. D. Kreuer: Solid State Ionics, **125**(1999), 285-302.

- (7) M. Karlsson, D. Engberg, M. E. Björketun, A. Matic, G. Wahenström, P. G. Sundell, P. Berastegui, I. Ahmed, P. Falus, B. Farago, L. Börjesson and S. Eriksson: Chem. Mater., **22**(2010), 740-742.
- (8) Y. Yamazaki, P. Babilo and S. M. Haile: Chem. Mater., **20**(2008), 6352-6357.
- (9) Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S. M. Haile: Chem. Mater., **21**(2009), 2755-2762.
- (10) Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S. M. Haile: J. Mater. Chem., **20**(2010), 8158-8166.
- (11) T. Norby, M. Wideroe, R. Glockner and Y. Larring: Dalton Transactions, (2004), 3012-3018.
- (12) Y. Yamazaki, C. K. Yang and S. M. Haile: Scr. Mater., **65**(2011), 102-107.
- (13) K. D. Kreuer: Ann. Rev. Mater. Res., **33**(2003), 333-359.
- (14) R. A. Oriani: Acta Metall., **18**(1970), 147-157.
- (15) Y. Okuyama, N. Kurita and N. Fukatsu: Solid State Ionics, **180**(2009), 175-182.
- (16) K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock and J. Maier: Solid State Ionics, **145**(2001), 295-306.
- (17) S. J. Stokes and M. S. Islam: J. Mater. Chem., **20**(2010), 6258-6264.
- (18) M. E. Björketun, P. G. Sundell and G. Wahenström: Faraday Discussions, **134**(2007), 247-265.
- (19) L. Buannic, F. Blanc, I. Hung, Z. H. Gan and C. P. Grey: J. Mater. Chem., **20**(2010), 6322-6332.
- (20) H. Maekawa, Y. Ukei, K. Morota, N. Kashii, J. Kawamura and T. Yamamura: Solid State Commun., **130**(2004), 73-77.
- (21) H. Eckert, J. P. Yesinowski, L. A. Silver and E. M. Stolper: J. Phys. Chem., **92**(1988), 2055-2064.
- (22) Y. H. Zhao and D. J. Weidner: Phys. Chem. Miner., **18**(1991), 294-301.
- (23) D. L. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima and T. Uda: J. Mater. Chem., **A**, **3**(2015), 1243-1250.
- (24) L. Holmes, L. M. Peng, I. Heinmaa, L. A. O'Dell, M. E. Smith, R. N. Vannier and C. P. Grey: Chem. Mater., **20**(2008), 3638-3648.
- (25) P. Shewmon: Diffusion in solids. 2nd edn, TMS, (1989).
- (26) B. C. H. Steele and A. Heinzel: Nature, **414**(2001), 345-352.
- (27) P. Heo, K. Ito, A. Tomita and T. Hibino: Angewandte Chemie-International Edition, **47**(2008), 7841-7844.
- (28) A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali and S. Adhikari: Energy & Fuels, **19**(2005), 2098-2106.



山崎仁丈

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1997年 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻博士課程前期課程修了
 1997年~2008年 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻 助手・助教
 2004年 東北大学 博士(工学)
 2006年~2008年 日本学術振興会海外特別研究員
 2006年~ カリフォルニア工科大学 客員研究員・上級博士研究員・客員アソシエイト
 2010年~ JST さきがけ研究員
 2014年 8月~ 現職
 専門分野: 拡散, 固体イオニクス, 固体電気化学, 機能性材料
 ◎理想的なエネルギー技術の鍵となる金属および金属酸化物中の点欠陥挙動およびそれを介した固体表面での物質・エネルギー変換機能に関する研究に従事している.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★