

プロトン伝導性金属酸化物 BaZrO₃ における 置換元素 Y の役割と Ba 欠損の影響

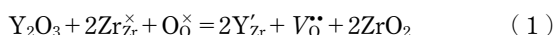
山崎 仁 丈*

1. はじめに

イットリウム添加ジルコン酸バリウムは400~600°Cという中温度域において高いプロトン伝導度と化学的安定性を兼ね備えたプロトン(水素イオン, H⁺)伝導性金属酸化物であり, 中温動作固体酸化物形燃料電池の電解質として注目されている. この金属酸化物自体は地殻埋蔵量が比較的豊富な元素から構成されているが, 4 価のジルコニウムの一部を 3 価の希土類元素と置換しない限り, プロトン伝導は誘起されない⁽¹⁾⁻⁽³⁾. 金属酸化物中のプロトン伝導度 σ_H はプロトン濃度 C_H とプロトン拡散係数 D_H の積で表されるので, プロトン伝導の促進を考える場合にはプロトン濃度とプロトン拡散係数を規定する材料因子を理解, 制御する必要がある⁽⁴⁾. 本稿では, 置換元素であるイットリウムがジルコン酸バリウム中のプロトン濃度やプロトン伝導度 σ_H に果たす役割を点欠陥や状態図の観点から紹介する. プロトン伝導性金属酸化物中のプロトンの拡散については「まてりあ」5月号の最近の研究⁽⁵⁾に詳しく紹介したので, そちらを参照していただきたい.

2. プロトン伝導の起源

金属酸化物にプロトンを導入しプロトン伝導を誘起するには, 基本的に, (1)低原子価カチオンの置換による酸素空孔(結晶格子中の酸素サイトが欠損した状態)の導入と(2)酸素空孔を介した水和反応という2つのプロセスが必要である. ジルコン酸バリウム(BaZrO₃)において4 価のジルコニウム(Zr⁴⁺)を3 価のイットリウム(Y³⁺)で置換する場合, 2つ置換する毎に1つの酸素空孔($V_O^{\bullet\bullet}$)が導入される. これは系を電気的中性に保つ(電気的中性条件を満たす)ために起きる反応で, 点欠陥を記述する Kröger-Vink の標識に従うと, 次のように表される.



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1つ帯びた状態はそれぞれプライム(')やドット(•)で表す.

ジルコニウム(Zr⁴⁺)をイットリウム(Y³⁺)で置換した場合は Y_{Zr}' で表され, 相対的に1つ負電荷を帯びるためプライム(')がついている. 酸素サイトの空孔(Vacancy)は $V_O^{\bullet\bullet}$ と表される. 2つの負電荷を持つ酸素イオンが欠損したサイトは相対的に2つの正電荷を有するため, 2つのドット(•)が付いている.

このイットリウム添加ジルコン酸バリウムを水蒸気(H₂O)に曝露すると, 酸素空孔がヒドロキシ基(-OH)で占有され, 格子間位置にプロトン(OH_O[•])が導入される. この反応は水和反応と呼ばれ, 次のように表される.



1 mol の酸素空孔に対して2 mol のプロトンが導入可能であることを示している. 式(1)によると, ジルコニウムをイットリウムで置換する量が増大, すなわち Y_{Zr}' が増大するに従い酸素空孔 $V_O^{\bullet\bullet}$ が増加し, これに伴ってプロトンも導入されるため(式(2)), 金属酸化物中のプロトン濃度はイットリウム置換量に比例することが推測できる.

図1(a)は, ジルコン酸バリウムにおいてイットリウムによるジルコニウム置換がプロトン濃度に及ぼす影響を示したものである⁽²⁾⁽³⁾. プロトン濃度は, 式(2)を用いて熱重量測定結果から決定できる. 過去の文献値と比較するため, プロトン濃度は400°Cにおける値を示し, 1 mol のイットリウムイオンに対して導入できる最大プロトン濃度(1 mol)を一点鎖線で示している. 絶対値は文献によって異なるものの, プロトン濃度はイットリウム置換量の増大に伴い直線的に増えている. プロトン濃度が文献によって異なるのは, 後から述べるように, 水蒸気分圧やバリウム欠損量の違いに関連している.

図1(b)は, 50°Cにおいてイットリウム置換量とプロトン濃度の関係を示したものである. 熱重量測定において, 50°Cという低温では, 水蒸気の表面吸着による重量増分が

* 九州大学教授; 稀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・さきかけ研究員
Role of Yttrium Substitution and Barium Deficiency in Proton-conducting Barium Zirconates; Yoshihiro Yamazaki(Inamori Frontier Research Center, Kyushu University, Fukuoka, Japan Science and Technology Agency, Saitama)
Keywords: proton-conducting oxides, solid oxide fuel cells, point defects, defect chemistry, phase diagram, hydration, barium zirconate, yttrium substitution, barium deficiency
2015年2月16日受理[doi:10.2320/materia.54.343]

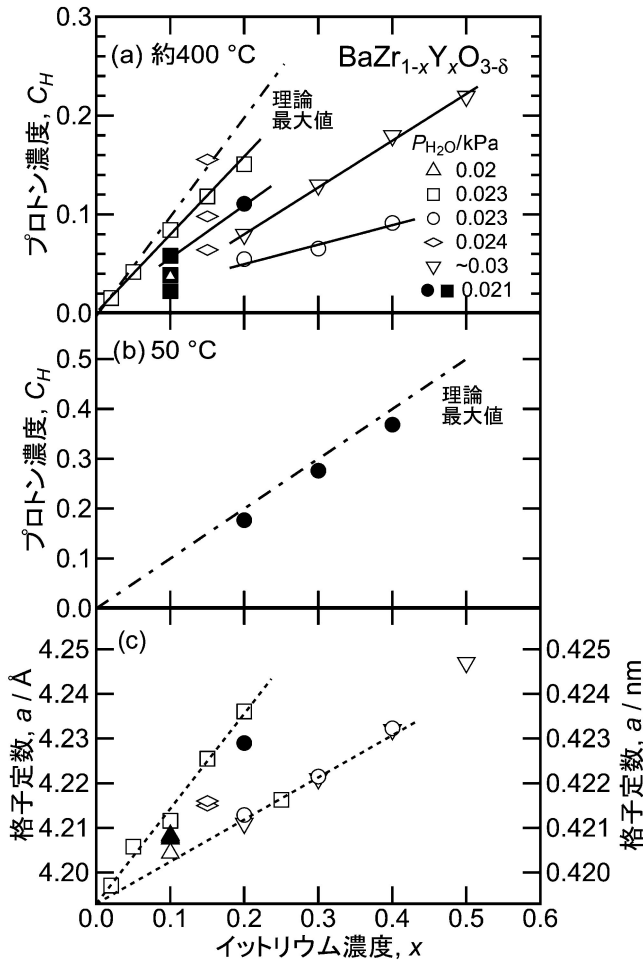


図1 ジルコン酸バリウムにおいて、イットリウム置換が及ぼす影響⁽³⁾。(a) 約400°Cおよび(b) 50°Cにおけるプロトン濃度、(c) 格子定数。

無視できない。式(1)および(2)によると、イットリウムで全く置換しないジルコン酸バリウムにおいてプロトンは原理的に存在しないので、イットリウム無添加ジルコン酸バリウムにおいて観測された重量増分を表面吸着水蒸気に起因するものと仮定して、プロトン濃度を決定した。得られたプロトン濃度は理論値に近いことから、50°Cという低温においてイットリウム添加ジルコン酸バリウムはほぼ完全に水和していることが分かる。イットリウム置換が格子定数に及ぼす影響を図1(c)に示す。イットリウムのイオン半径(6配位において0.9 Å (0.09 nm))はジルコニウムのそれ(6配位で0.72 Å (0.072 nm))より大きいので⁽⁶⁾、同一グループにて報告された格子定数はイットリウム置換によって直線的に増大している。

3. 水和反応の熱力学

金属酸化物中のプロトン伝導にはプロトンの存在が必要不可欠であるが、その濃度は試料組成であるイットリウム濃度と実験条件(温度と水蒸気圧)によって定量的に規定される。

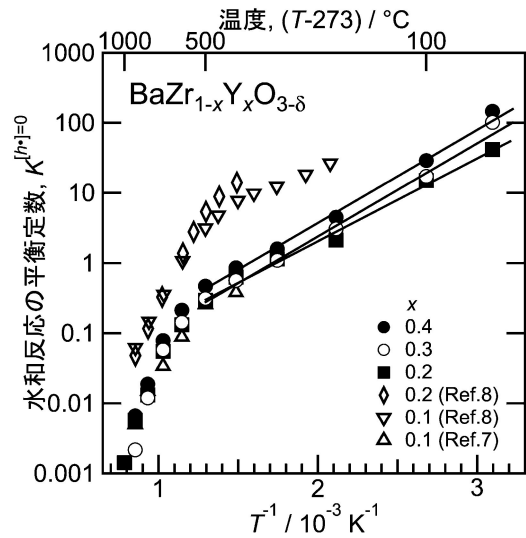


図2 水和反応の平衡定数の温度およびイットリウム濃度依存性。全温度域において正孔濃度を0と仮定した。

この関係を示すのが水和反応の平衡定数 K_{water} であり、理想溶体の場合には以下の関係が成立する。

$$K_{\text{water}} = \frac{[\text{OH}_\delta^{\bullet}]^2}{[\text{V}_\delta^{\bullet}][\text{O}_\delta^{\bullet}]P_{\text{H}_2\text{O}}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{water}}^\circ - T\Delta S_{\text{water}}^\circ}{RT}\right) \quad (3)$$

角括弧([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。 R は気体定数、 T は絶対温度を示し、 $\Delta H_{\text{water}}^\circ$ および $\Delta S_{\text{water}}^\circ$ はそれぞれ標準状態における水和反応のエンタルピーとエントロピーを示す。系の電気的中性条件

$$[\text{Y}'_{\text{Zr}}] = [\text{OH}_\delta^{\bullet}] + 2[\text{V}_\delta^{\bullet}] + [h^{\bullet}] \quad (4)$$

および酸素サイトの保存則

$$[\text{V}_\delta^{\bullet}] + [\text{O}_\delta^{\bullet}] + [\text{OH}_\delta^{\bullet}] = 3 \quad (5)$$

を式(3)に代入すると式(6)が得られ、プロトン濃度は水和反応の平衡定数 K_{water} (温度の関数)、イットリウム濃度 $[\text{Y}'_{\text{Zr}}]$ 、正孔濃度 $[h^{\bullet}]$ および水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ で規定されることが分かる⁽²⁾。

$$K_{\text{water}} =$$

$$\frac{4[\text{OH}_\delta^{\bullet}]^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}(6 - [\text{Y}'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}_\delta^{\bullet}] - [h^{\bullet}])([\text{Y}'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}_\delta^{\bullet}] - [h^{\bullet}])} \quad (6)$$

低温など正孔濃度が極めて低い条件下では ($[h^{\bullet}] \approx 0$)、プロトン濃度はまさに化学組成(イットリウム濃度 $[\text{Y}'_{\text{Zr}}]$ および平衡定数 K_{water}) と実験条件(水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ と温度)によって決定される。平衡定数が既知であればプロトン濃度をすべての条件下において算出できるため、平衡定数は極めて重要な因子である。

式(6)において正孔濃度をゼロと仮定して計算した水和反応の平衡定数の温度依存性を過去の文献⁽⁷⁾⁽⁸⁾と共に関2に示す。イットリウム濃度が20 at%から40 at%のいずれの組成においても、平衡定数は低温ほど大きい。これは、水和反応のエンタルピーが負であることに対応している。イットリ

ウム置換量が20, 30, 40 at%の各々の場合において、エンタルピーの値はそれぞれ-22, -26, -26 kJ mol⁻¹と、イットリウム濃度あまり依存しない。

平衡定数の温度依存性は、いずれの組成においても高温と低温領域で異なった傾きを示している。式(6)を用いて平衡定数を求めるには、正孔濃度 $[h^*]$ を知っている必要がある。正孔濃度が無視できるほど小さい低温域であれば平衡定数は図2のように簡単に決定できるが、正孔伝導が観測される⁽⁹⁾高温域においては、正孔を無視して水和反応の平衡定数を算出できない⁽²⁾。このような条件下では、平衡定数を決定すること自体が難しい。

4. BaO-ZrO₂-YO_{1.5} 三元系状態図とプロトン伝導の関係

これまで点欠陥(欠陥化学)の観点からジルコン酸バリウムにおけるイットリウム置換の影響を見てきたが、状態図の観点ではどのように理解できるであろうか。図3は著者らが構築した1600°CにおけるBaO-ZrO₂-YO_{1.5}擬三元系状態図⁽¹⁰⁾、他の文献ともよく一致しているものである⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。ジルコン酸バリウム中のジルコニウムをイットリウムで置換することは図3の状態図において組成をBaZrO₃から右にずらすことであり、格子定数(図1(c))および水和後のプロトン濃度 C_H (図1(a)および1(b))はそれぞれ増大する。イットリウム固溶限はバリウムが化学量論組成の場合には約30 at%で、バリウムが欠損した場合には約50 at%である⁽¹¹⁾。ジルコン酸バリウム中の最大プロトン濃度はイットリウム濃度に比例するので、イットリウム固溶限の大きさは極めて重要である。

図3の状態図において、バリウム成分比率を化学量論組成から欠損させた場合はどうであろうか。例えば、イットリウム濃度を20 at%に規定したままバリウムを y だけ欠損さ

せると、組成式はBa_{1-y}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}と表され、図3の状態図において出発組成を(a)から(b)に直線的に変えることに対応する。バリウム欠損が格子定数およびバルク中のプロトン伝導度に及ぼす影響を示したものを図4(a)および図4(b)、図5に示す。バリウム欠損量の増大に伴い、格子定数およびバルク中のプロトン伝導度は共に減少している。バリウム欠損による格子定数の低下は、イオン半径の小さなイットリウムによるバリウムサイト(1.61 Å(0.161 nm) : 12配位

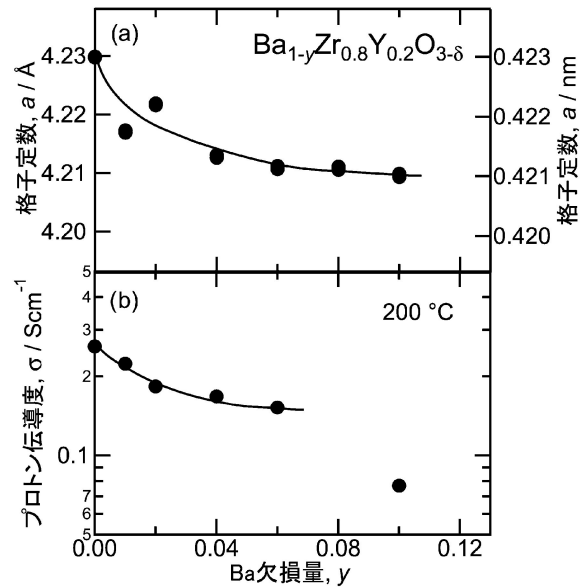


図4 バリウム欠損が及ぼす影響。(a)格子定数および(b)200°Cにおけるプロトン伝導度。

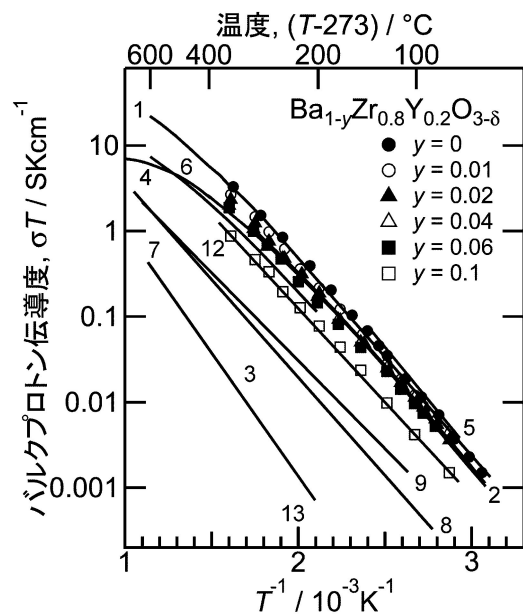


図5 バリウム欠損によるバルクプロトン伝導度の低下⁽¹⁰⁾。ここで、縦軸のバルクプロトン伝導度は、プロトン伝導度 σ と絶対温度 T の積を示し、図中の番号は文献(10)中の引用論文番号に対応する。

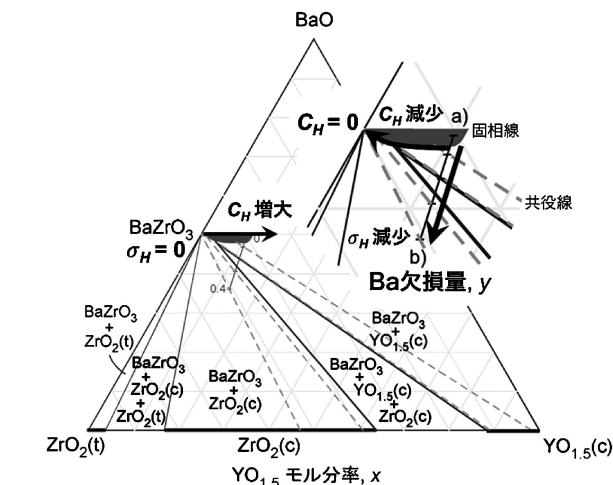


図3 1600°CにおけるBaO-ZrO₂-YO_{1.5}擬三元系状態図。図中の C_H はプロトン濃度、 σ_H はプロトン伝導度を示す。

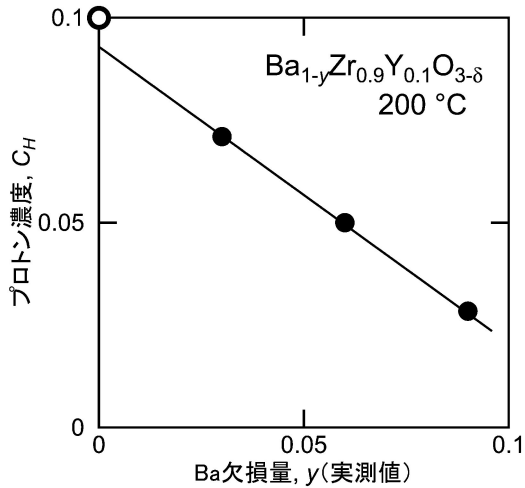


図6 $Ba_{1-y}Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ においてバリウム欠損がプロトン濃度に及ぼす影響。

のイオン半径)の占有によること, またバリウム欠損によるプロトン伝導度の減少は, 水和反応に利用可能な酸素空孔($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$)濃度の減少によることでそれぞれ説明できる⁽⁶⁾. 酸素空孔の減少を表す式は,

$$2Ba_{\text{Ba}}^{\times} + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + Y_2O_3 = 2Y_{\text{Ba}}^{\times} + O_{\text{O}}^{\times} + 2BaO \quad (7)$$

である. 2価のバリウムが占有するサイトを3価のイットリウムが代わりに占有すると, 正電荷を1つ相対的に帯びることになるので, 系の電的中性条件を満たすため, プロトン伝導誘起に不可欠な酸素空孔が消費される(式(7)). $Ba_{1-y}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ においてバリウム欠損がプロトン濃度に及ぼす影響を実測した結果を図6に示す. 式(7)から予測されるように, バリウム欠損量の増大に伴いプロトン濃度は直線的に減少し, バリウム欠損を示す状態図左下への組成変化はプロトン濃度の減少につながる.

バリウム欠損量が大きくなり2相領域に入ると, プロトン伝導を示さないイットリア(Y_2O_3)が析出する(図3). ジルコン酸バリウム中のイットリウム濃度は固相線と共役線が交差した点で示され, バリウム欠損になるほどジルコン酸バリウム中のイットリウム濃度は固相線に沿って左に移動し, 減少する. バリウム欠損量が増えるに従い, プロトン伝導を誘起するために添加したイットリウムがプロトン伝導と無関係な第2相に消費され, 最終的にはプロトン伝導が消失してしまう.

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伝導度は, 図5に示すように, 研究者によって10~1000倍も異なった値が報告されている. 本物質は焼結や結晶粒粗大化などが難しく, 結晶粒界を交差するプロトン伝導は著しく遅い. 粒界密度を下げるため, 1600°C以上の高温で長時間焼結するのが常套手段となっているが, この際にバリウムが蒸発してしまい, 焼結後のバリウム成分比率が出発組成から大きく低下したのになってしまう. 研究者により報告される本物質のプロトン伝導度が大きく異なる理由の一つがここにある.

5. まとめ

ジルコン酸バリウムにおいて, 置換元素イットリウムがプロトン伝導に及ぼす影響を点欠陥および状態図の観点から紹介した. 点欠陥や状態図の理解は材料科学全般において必須と認識されているが, 高効率エネルギー変換を目指した固体酸化物形燃料電池の固体電解質においても, その重要性は変わらない. 本系のプロトン伝導性金属酸化物における3価イットリウムの役割をお分かりいただければ幸いである.

本研究は, 日本学術振興会海外特別研究員制度および科学技術振興機構さきかけ「光エネルギーと物質変換」の助成の下に行われた. また, 投稿に先立ち原稿をお読み頂いた宮崎大学・奥山勇治氏に謝意を表す.

文 献

- (1) T. Norby, M. Wideroe, R. Glockner and Y. Larring: Dalton Trans. (2004), 3012-3018.
- (2) Y. Yamazaki, P. Babilio and S. M. Haile: Chem. Mater., **20** (2008), 6352-6357.
- (3) Y. Yamazaki, C. K. Yang and S. M. Haile: Scr. Mater., **65** (2011), 102-107.
- (4) Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey and S. M. Haile: Nat. Mater., **12** (2013), 647-651.
- (5) Y. Yamazaki: Materia Japan, **54** (2015), 242-249.
- (6) R. D. Shannon: Acta Crystallogr A, **32** (1976), 751-767.
- (7) T. Schober and H. G. Bohn: Solid State Ionics, **127** (2000), 351-360.
- (8) K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock and J. Maier: Solid State Ionics, **145** (2001), 295-306.
- (9) K. Nomura and H. Kageyama: Solid State Ionics, **178** (2007), 661-665.
- (10) Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S. M. Haile: J. Mater. Chem., **20** (2010), 8158-8166.
- (11) S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose and Y. Awakura: J. Phase Equilib. Diffusion, **31** (2010), 348-356.
- (12) Y. Oyama, A. Kojima, X. Li, R. B. Cervera, K. Tanaka and S. Yamaguchi: Solid State Ionics, **197** (2011), 1-12.



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・客員アソシエート
 2010年~ JST さきかけ研究員
 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.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★