

一般研究課題 環境負荷の小さいエネルギーシステムへの  
応用をめざした超イオン伝導体の研究  
助成研究者 名古屋大学 長崎 正雅



## 環境負荷の小さいエネルギーシステムへの応用をめざした 超イオン伝導体の研究 名古屋大学 (長崎 正雅)

Study on superionic conductors for eco-friendly energy system

Takanori Nagasaki  
(Nagoya University)

Proton solubility as well as proton conductivity in  $\text{SrZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}$ ) under water vapor atmosphere was measured as a function of temperature and water vapor pressure. The solubility was high in the Sc or Y doped sample whereas it was low in the Ga or Nd doped one. The distortion of the  $\text{MO}_6$  octahedra in  $\text{SrZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  crystals might be a key feature controlling the proton solubility. The conductivity of Ga doped sample was higher than that of Nd doped one, which was ascribed to high proton mobility in the former one.

キーワード：プロトン伝導体，プロトン溶解量，プロトン移動度，リートベルト解析

### 1. はじめに

現在の生活水準を維持しさらに向上させるためには、環境に対する負荷が小さく、かつ長期にわたって利用可能なエネルギー源を確保することがぜひとも必要である。そのような観点から、将来のエネルギーシステムとして、燃料電池発電や核融合発電の研究開発が進められている。その成否の鍵を握る物質のひとつに、酸化物イオン伝導体あるいはプロトン（水素イオン）伝導体などの超イオン伝導体がある。これらは、電子ではなく特定のイオンが拡散することによって電気を通すという特異な性質を持ち、次世代燃料電池の電解質や核融合炉燃料ガス精製系における化学ポンプへの応用等が期待されている。

燃料電池等への応用を考えた場合、超イオン伝導体に要求される最も重要な性質のひとつは、高い電気伝導度である。そのため、より高い電気伝導度をもつ物質を求めて、新たな物質を合成する

試みや、既存の物質に添加元素を加えて電気伝導度向上をはかる試みがなされている。

ところで、電気伝導度は一般に次式で表される。

$$=cq\mu \quad (1)$$

ここで、 $c$ ：電荷担体の濃度、 $q$ ：電荷担体の電荷、 $\mu$ ：電荷担体の移動度である。したがって、電気伝導度を向上させるためには、電荷担体の濃度と移動度の両方を向上させる必要がある。また、単に電気伝導度を測定しただけでは、たとえば添加元素の効果等について、両者に対する効果を区別して議論することはできない。

そこで本研究では、代表的なプロトン伝導体の一つである  $\text{SrZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M$ ：添加元素) に注目し、様々な条件下でプロトン濃度および電気伝導度の測定を行った。この両者を測定すれば、電気伝導度に対する添加元素の効果を、プロトン濃度に対する効果とプロトン移動度に対する効果とに分けて定量化することができる。さらに、詳細な結晶構造解析を行い、添加元素がプロトン伝導に及ぼす影響を議論した。本研究の最終的な目標は、高い電気伝導度を持つ物質を創製する指針を得ることである。

## 2. 実験方法

### (1) 試料作製

出発物質としては、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  の粉末を用いた。これらを 550 ( $\text{SrCO}_3$ )、800 ( $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、または 1000 ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) で 48 h 乾燥し、所定量を乳鉢で 30 - 40 分混合したのち、ダイスで圧縮成型した。さらに、空气中 1350 で 48 - 96 h 加熱し、固相反応させた。

溶解量測定用の試料は、さらに 1400、24h で固相反応させた。一方、電気伝導度測定用試料は、高密度にするために 1600、10h で焼結を行った。しかしながら、Ga 添加試料、Nd 添加試料については高密度（理論密度比 90% 以上）のペレットが得られたものの、Y 添加試料、Sc 添加試料については低密度（70% 未満）のものしか得られなかった。このため、Y 添加試料、Sc 添加試料の電気伝導度の測定は行っていない。

### (2) プロトン溶解量の測定

プロトン（水蒸気）溶解量の測定は、新たに製作した熱天秤を用いて行った。この熱天秤は、試料雰囲気の水蒸気分圧を、これまでよりも広い範囲で制御できるものである。測定の手順は以下の通りである。

- 乾燥 Ar 雰囲気で試料（粉末状）を 800 に加熱し、試料の重量が一定になるまで保持する [乾燥処理]。
- 試料温度を溶解量測定温度（400, 500, 600, 700）に下げ、 $\text{O}_2$  雰囲気で試料の重量が一定になるまで保持する。
- 水蒸気雰囲気に切りかえ、試料の重量変化を測定する。

### (3) 電気伝導度の測定

試料の電気伝導度は、LCR メーター（4192A および 4284A, Hewlett-Packard）を用いて交流 2 端子法で測定した。測定の手順は以下の通りである。

- 乾燥 Ar ガス雰囲気で試料を 900 に加熱し、試料の電気伝導度が一定になるまで保持す

る [乾燥処理].

b. 水蒸気雰囲気中に切りかえ, 試料の電気伝導度が一定になるまで プロトン溶解量が一定になるまで 保持する [水蒸気溶解].

c. 温度を段階的に下げながら, 試料の電気伝導度を測定する.

プロセスbは10h以上かかるのに対し, プロセスcの各温度における測定は数分で終了する. したがって, プロセスc全体を通して, プロトン溶解量はほぼ一定値 (900 で溶解した量) に保たれていると思われる.

#### (4) 結晶構造解析

試料粉末のX線回折測定を行い, 結果をリートベルト解析プログラムRIETAN 2000を用いて解析した.

### 3. 結果と考察

$\text{SrZr}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (M = Ga, Sc, Y, Nd) のプロトン溶解量の測定結果を, 図1および図2に示す. 図1では水蒸気分圧を横軸に, 図2では温度の逆数を横軸にとってプロットしてある. いずれの試料においても, 水蒸気分圧が高くなるほど, また温度が低くなるほど, プロトン溶解量は大きくなっている.

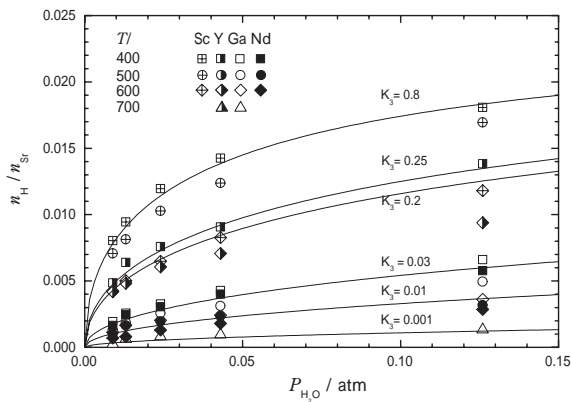


図1  $\text{SrZr}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (M = Ga, Sc, Y, Nd) のプロトン溶解量の水蒸気分圧依存性.

また, 同じ温度・水蒸気分圧で比較すると, プロトン溶解量はSc添加試料 > Y添加試料 > Ga添加試料 ~ Nd添加試料という順になっている.

$\text{SrZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  中へのプロトン (水蒸気) の溶解については, 一般に次のように考えられている<sup>1)・3)</sup>.  $\text{SrZrO}_3$  中の  $\text{Zr}^{4+}$  の一部を  $\text{M}^{3+}$  で置換すると, 結晶の電気的中性条件を満たすため酸化物イオン空孔格子点  $\text{V}_\text{O}$  が生じる.

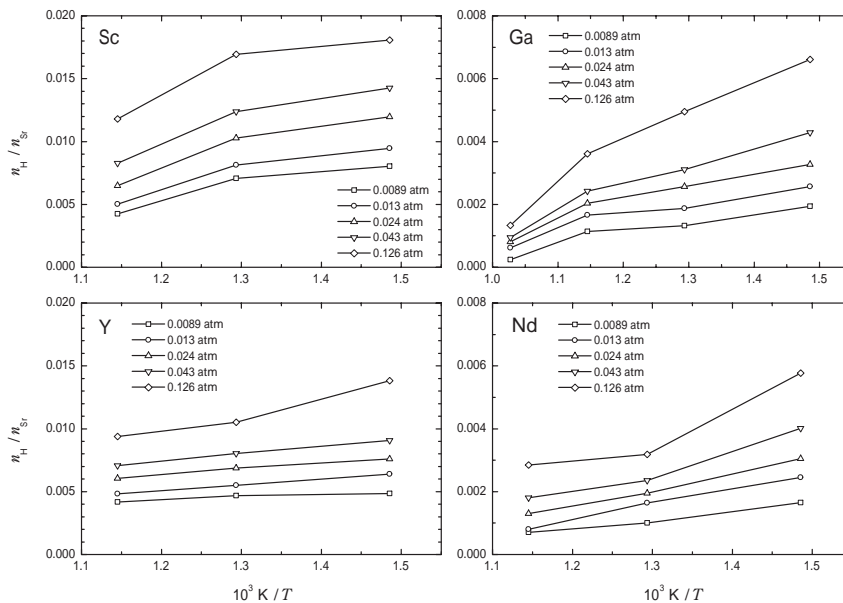


図2  $\text{SrZr}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (M = Ga, Sc, Y, Nd) のプロトン溶解量の温度依存性.

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [M'_{Zr}] + \frac{1}{2} V_O^{\bullet\bullet} \quad (2)$$

ただし $[M'_{Zr}]$ はZr位置にはいった添加元素Mの濃度を示す．水蒸気雰囲気では， $SrZr_{1-x}M_xO_3$  に水蒸気が溶解し，以下の平衡が成り立つ．



ここで $O_O^X$ は正規の格子点にある酸化物イオン， $K_3$ は次式で表される平衡定数である．

$$K_3 = \frac{[H^\bullet]}{[V_O^{\bullet\bullet}]P_{H_2O}} = \frac{2[H^\bullet]^2}{([M'_{Zr}] - [H^\bullet])P_{H_2O}} \quad (4)$$

以上から，水蒸気分圧とプロトンの溶解量との関係は，次のように書くことができる．

$$[H^\bullet] = \frac{K_3 P_{H_2O}}{4} \left[ \sqrt{1 + \frac{8[M'_{Zr}]}{K_3 P_{H_2O}}} - 1 \right] \quad (5)$$

図1中の実線は， $K_3$ の値を仮定して(5)式をプロットしたものである．プロトン溶解量の圧力依存性は，(5)式によく合っていることがわかる．

また，図3には，測定値に(4)式をあてはめることにより求めた $K_3$ の値を，温度に対してプロットした．図中の実線は最小自乗法によるあてはめ直線であり，次式で表される．

$$\log K_3 = -4.98 + 2.59 \times 10^3 K/T \quad (\text{for } SrZr_{0.95}Ga_{0.05}O_3) \quad (6)$$

$$\log K_3 = -4.85 + 2.38 \times 10^3 K/T \quad (\text{for } SrZr_{0.95}Nd_{0.05}O_3) \quad (7)$$

この式および(5)式を用いれば，任意の温度および水蒸気分圧におけるプロトン溶解量を計算することができる．

図4は，水蒸気雰囲気( $P_{H_2O} = 0.073\text{atm}$ )における電気伝導度の測定結果である．測定温度の全域にわたって，Ga添加試料の方がNd添加試料よりも数倍高い電気伝導度を示している．900 における両者の比は

$$\frac{\sigma_{Ga}}{\sigma_{Nd}} = 4.7 \quad (8)$$

であり，温度が下がるにつれてこの比はさらに大きくなる．一方，900 ，0.073atm におけるプロトン溶解量の比は，式(6)，(7)を用いて計算すれば

$$\frac{n_{H,Ga}}{n_{H,Nd}} = 1.1 \quad (9)$$

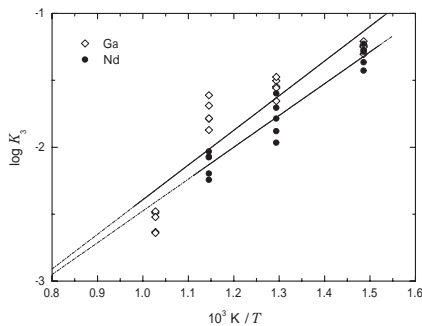


図3 SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> および SrZr<sub>0.95</sub>Nd<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> における水蒸気溶解の平衡定数 $K_3$ の温度依存性．

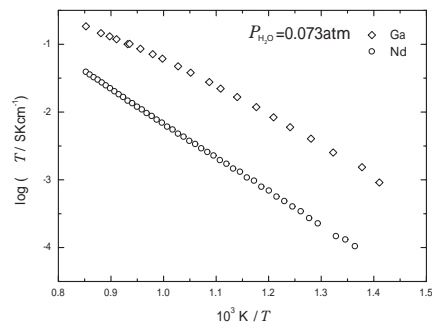


図4 SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> および SrZr<sub>0.95</sub>Nd<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> の電気伝導度の温度依存性．

表1 SrZr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の格子定数 (空間群: Pnma)

Sample	a	b	c
SrZrO <sub>3</sub>	5.8180(2)	8.2068(4)	5.7957(3)
SrZr <sub>0.95</sub> Ga <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	5.8131(2)	8.1980(2)	5.7946(3)
SrZr <sub>0.95</sub> Sc <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	5.8164(2)	8.2082(3)	5.7992(3)
SrZr <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	5.8193(2)	8.2088(4)	5.7991(3)
SrZr <sub>0.95</sub> Nd <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	5.8201(2)	8.2133(4)	5.7997(4)

表2 SrZr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 中の原子位置 (空間群: Pnma)

Sample	atom	x	y	z
SrZrO <sub>3</sub>	Sr	0.4770(2)	0.25	-0.0036(6)
	Zr	0	0	0
	O1	0.0147(17)	0.25	0.099(2)
	O2	0.2833(17)	-0.0265(12)	0.2194(18)
SrZr <sub>0.95</sub> Ga <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	Sr	0.4763(1)	0.25	-0.0002(0)
	Zr, Ga	0	0	0
	O1	0.0095(1)	0.25	0.0785(1)
	O2	0.2892(9)	-0.027(4)	0.2206(9)
SrZr <sub>0.95</sub> Sc <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	Sr	0.4775(1)	0.25	-0.0031
	Zr, Sc	0	0	0
	O1	0.0138(0)	0.25	0.0680(6)
	O2	0.2866(7)	-0.0377(1)	0.2191(0)
SrZr <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	Sr	0.4775(2)	0.25	-0.0014(8)
	Zr, Y	0	0	0
	O1	0.0123(11)	0.25	0.0729(30)
	O2	0.2890(11)	-0.0345(13)	0.2175(14)
SrZr <sub>0.95</sub> Nd <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	Sr	0.4789(2)	0.25	-0.0010(7)
	Zr, Nd	0	0	0
	O1	0.0169(10)	0.25	0.0566(19)
	O2	0.2914(11)	-0.0436(9)	0.2138(13)

と求まる．前述のように，電気伝導度測定の間，試料中のプロトン濃度はこの比を保っていたと考えられる．したがって，Ga 添加試料がNd 添加試料よりも高い電気伝導度をもつのは，プロトン溶解量（電荷担体濃度）が大きいことよりもむしろプロトン移動度が大きいことに起因すると言えよう．

もっとも，SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> の700 におけるプロトン溶解量の測定値は，測定限界に近いために確度が小さい．図3を見ても，400 - 600 のlogK<sub>3</sub> の値がほぼ直線にのるのに対し，700 の値はこの直線を外挿して得られる値よりもかなり小さい．そこで，400 - 600 の値のみに直線をあ

てはめ，900 におけるK<sub>3</sub>さらにはプロトン溶解量を評価すると，

$$\frac{n_{\text{H,Ga}}}{n_{\text{H,Nd}}} = 2.1 \quad (10)$$

となる．この比は(9)式の比よりは大きいものの電気伝導度の比(8)式よりは小さく，Ga 添加試料の方が高い電気伝導度をもつたる要因は，プロトン移動度が大きいことであるという結論は変わらない．

表1，表2には，リートベルト解析により求めたSrZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (M = Ga, Sc, Y, Nd) 結晶の格子定数および原子位置をまとめた．また図5には，格子定数を添加元素Mのイオン半径r<sub>d</sub>に対してプロットした．添加元素のイオン半径が増加するにつれて格子定数も増加するが，プロトン溶解量や電気伝導度とは特に相関は見られない．そこで次に，SrZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> 中の酸素 - 酸素間距離(d<sub>0-0</sub>)を計算してみた．結果を図6に示す．これを見ると，d<sub>0-0</sub>の値の分布(ばらつき)は，プロトン溶解量の大きいSrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> およびSrZr<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> において小さく，プロトン溶解量の小さい

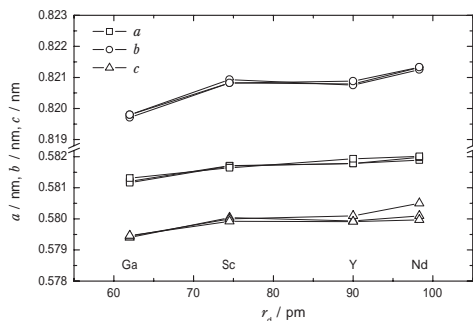


図5 SrZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (M = Ga, Sc, Y, Nd) の格子定数の添加元素イオン半径に対する依存．

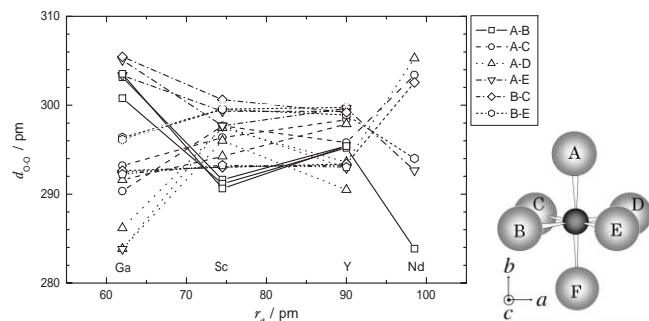


図6 SrZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (M = Ga, Sc, Y, Nd) 中の添加元素イオン半径と酸素 - 酸素間距離との関係．

$\text{SrZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$  および  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_3$  において大きい  $d_{\text{O-O}}$  の値の分布は  $\text{MO}_6$  八面体の歪みを表していると考えられるので、この傾向は、歪みが小さい構造の方がプロトン占有位置のエネルギーが低くなる、あるいはエネルギーの低いプロトン占有位置が増えることを意味しているのかも知れない。一方で、 $\text{SrZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$  と  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_3$  の  $d_{\text{O-O}}$  の間に顕著な違いは見られないことから、両者における移動度の違いと構造との関係ははっきりしない。

#### 4. まとめ

今回、 $\text{SrZr}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  を対象に、添加元素 M がプロトン溶解量およびプロトン移動度に与える影響を定量的に調べた。また、結晶構造を詳細に解析し、その結果をプロトン溶解量と比較することで、 $\text{MO}_6$  八面体の歪みが溶解量を決める因子となっている可能性を指摘した。今後、中性子回折によるプロトン存在位置の決定、分子軌道法による電子状態の計算結果との比較などを行い、プロトン伝導の機構を明らかにし、より高い性能をもつプロトン伝導体の創製へつなげていきたい。

#### 参考文献

- 1) H. Uchida, H. Yoshikawa and H. Iwahara, Solid State Ionics 34 (1989) 103.
- 2) T. Yajima and H. Iwahara, Solid State Ionics 53-56 (1992) 983.
- 3) F. Krug, T. Schober and T. Springer, Solid State Ionics 81 (1995) 111.