

ペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物 Ba_{1-x}Zr_{1-y}Y_yO_{3-δ}における特異な水素イオン伝導

High Hydrogen-ion-conducting Perovskite Oxide Thin Film in Non-humidified Hydrogen Atmosphere

銭谷 勇 磁
Yuji Zenitani

サイフェラーバダル
Saifullah Badar

加納 学
Manabu Kanou

南 炫 貞
Hyunjeong Nam

中田 裕 貴
Yuki Nakata

要 旨

プロトン伝導性酸化物は、酸化物イオン伝導性材料のイオン伝導の温度特性と比較して、より低い温度で燃料電池などに要求されるイオン伝導特性が得られるため、燃料電池の低温動作などに対して有利である。特にBaZrO₃にイットリウム (Y) がドープされたBa_{1-x}Zr_{1-y}Y_yO_{3-δ} (x=0.0, y≤0.2) (BZY) は、加湿雰囲気下において最も高いプロトン伝導性を示す材料として知られている。筆者らは、このBZYを熱処理することで、乾燥した水素雰囲気において600℃において0.34 S/cm、100℃の低温においても0.14 S/cmと、従来よりも高い水素イオン伝導性を確認した。筆者らは触媒電極を用い、乾燥したH₂雰囲気下で熱処理することで、酸素欠損サイトに水素のアニオンであるヒドリド (H⁻) が配置し、電気的中性を保つようにプロトン (H⁺) が結晶内を伝導するモデルを提案している。

Abstract

Proton conduction in metal oxides is advantageous for solid-oxide fuel cells and other electrochemical devices that operate at reduced temperatures. Yttrium-doped barium zirconate (BZY) exhibits the highest conductivity of all oxide proton conductors. Recently, we have found that heat-treated BZY oxide thin films exhibit very high hydrogen ion conductivity under a non-humidified hydrogen atmosphere. We believe that the new conduction mechanism is different from the conventional proton-conducting mechanism. In the new mechanism, hydrogen molecules are separated into hydride (H⁻) and proton (H⁺) hydrides and then injected into the oxygen-deficient sites and protons are conducted through the crystal structure.

1. はじめに

水素イオンの1つであるプロトン (H⁺) は、酸化物などの固体内における移動度が酸化物イオンと比較して高い[1]。そのため、プロトン伝導性酸化物において、高いイオン伝導性が期待できる。このプロトン伝導性酸化物をプロトンの電解質として用いることで、固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells : SOFCs) や固体酸化物型水蒸気電解 (Solid Oxide Electrolysis Cells : SOECs) などにおける、電解質の内部抵抗を低減し高効率化が可能であるとともに、低温度域の80℃付近から中温度域である600℃において、高いイオン伝導 (伝導度で0.01 S/cm以上) を示す材料が実現できれば、SOFCやSOECsなどの水素エネルギーデバイスの中低温動作が可能になると考えられている[2], [3]。

代表的なプロトン伝導性酸化物Ba_{1-x}Zr_{1-y}Y_yO_{3-δ} (以後、BZYと略す) のプロトン伝導性は、母物質であるペロブスカイト型構造を有するBaZrO₃のZr⁴⁺サイトを、Y³⁺で置換することで、陰イオンである酸素が欠損したペロブスカイト構造Ba_{1-x}Zr_{1-y}Y_yO_{3-δ} (x=0.0, 0.0≤y≤0.2) が得られ、この酸素が欠損したサイトに電気的に中性なH₂Oが注入される結晶構造内にH₂Oが注入されたまま温度が上昇す

ることで、酸素とプロトンが結合した状態で結晶格子が激しく振動する。この振動に伴って酸素とプロトンの結合が伸縮し、プロトンが結晶構造内の酸素との結合を替えながらホッピング伝導する。したがって、プロトンのキャリア数は結晶構造内の酸素欠損量の増加に伴って増加すると考えられている。しかしながら、セラミックス材料のBZYは、Y置換量に限界があり、プロトンのキャリア数に限界があった。またプロトンが近接する酸素に飛び移る活性化エネルギー (E_a) が0.5 eV程度である。この飛び移りが主にプロトン伝導を担っているため、プロトン伝導のE_aも0.5 eVと高い。

焼結体のBZYのプロトン伝導性は600℃以上の中温域では、プロトン伝導材料の性能として必要な0.01 S/cm以上の高いイオン伝導性を示すものの、温度低下に伴いプロトン伝導性は急激に減少し、低温域では10⁻⁶ S/cm以下となり、電解質として用いることができない。またBZYは従来セラミックス焼結体であり結晶粒界を有し、この結晶粒界がプロトン伝導のバリアとなる[4], [5]ことが知られている。これらの課題のうち、結晶粒界に関してBZYのエピタキシャル薄膜化による緻密で結晶粒界を有さないBZY薄膜において、伝導度が600℃において0.1 S/cmまで向上した報告があるが、依然として600℃以下の中低

温域では、従来のセラミックスと同様に高い E_a (≈ 0.5 eV) による伝導度の低下が確認されている[6]。したがって、600 °C 以下の中低温領域においても高プロトン伝導性を実現するには、従来の課題を解決しつつ、新しい伝導メカニズムでのプロトン伝導材料が必要であると考えられる。筆者らは、従来よりもプロトンの伝導性を高めるため、高品質な単結晶での高伝導化の目論見（もくろみ）をもち、Y置換量 ($y > 0.2$) が従来よりも多く結晶粒界がない特徴を有するBZY薄膜の作製を行い、作製した薄膜が乾燥した水素雰囲気中の条件下で特異的に高い伝導度が発現したので報告する。

2. BZY薄膜の高伝導化

2.1 高濃度Y置換されたBZY薄膜の作製

BZY薄膜はRFスパッタ法にて作製した。スパッタターゲットは $Ba_{1-x}Zr_{1-y}Y_yO_3$ ($x=0.0, y=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) の粉末試料を加圧成型したものを用いた。基板は酸化マグネシウム (MgO) 基板(100)を用い、基板温度600 °C ~ 730 °C、雰囲気および圧力を酸素 10% / アルゴン 90 % の混合気体で1.0 Pa、RF出力密度2 W/cm²の条件で成膜した。その結果、Y置換量 y が0.0~0.5の範囲においてペロブスカイト型の結晶構造を有する単結晶薄膜試料が得られた。

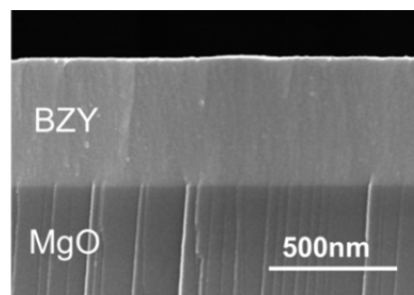
2.2 触媒電極の形成とその熱処理

触媒電極は伝導度特性評価用に用いるため、銀ペーストをBZY薄膜試料上に2箇所塗布し、それぞれの電極が電気的に接続しないよう留意し、赤外線ゴールドイメージ炉を用いてRapid Thermal Annealing (RTA) の熱処理することで形成した。その熱処理条件は、ターボ分子ポンプを用いて、炉内圧力が 10^{-3} Pa程度になるまで真空排気した後、1気圧になるまでアルゴンを充填し、熱処理中は60 L/hの流量でアルゴンをフローさせた。処理温度は750 °C ~ 1000 °Cとし、10~30分間保持することで熱処理を行った。以上の処理条件で電極を形成することで、銀ペーストの銀粒子と溶剤が熱処理されることで形成されるカーボンが混在した電極が形成される。この触媒電極をサンプル上に形成した後、水素5 % / アルゴン95 % の乾燥した混合気体中で700 °C程度に熱処理することで、高い伝導性を示す試料を得ることを見いだした。(以後、未処理の試料をas-grownと記述、触媒電極形成後、高伝導性を示す試料を熱処理試料と記述する)。

3. BZY薄膜の特性評価

3.1 薄膜試料の断面構造

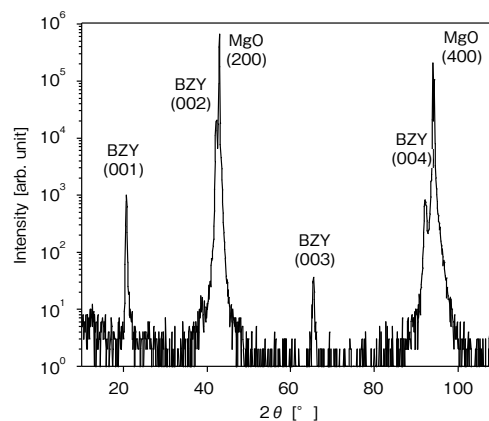
BZY薄膜の断面構造を走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察した。BZY薄膜as-grown試料のFE-SEMによる断面構造観察像を第1図に示す。この結果から得られた薄膜試料断面には通常観測されるファセットがほとんど観測されていないことから、結晶粒界を含まないことが推測される。また熱処理前後で薄膜の断面状態は変化していなかった。



第1図 BZY単結晶薄膜の断面SEM観察像
Fig. 1 SEM image of the cross-sectional thin film

3.2 X線回折測定による結晶構造解析

次に、4軸X線回折装置を用いて結晶構造の評価を行った。X線源はCuK α 線を用いas-grown試料の結晶構造評価としてX線回折測定を行った。第2図に θ - 2θ 測定による回折パターンを示す。回折パターンから作製したBZY薄膜の結晶構造は立方晶にわずかに歪（ひず）んだ $a=0.4221$ nm, $c=0.4278$ nmの格子定数を有するペロブスカイト型構造であることが明らかとなった。同試料が単結晶試料であることを確認するため ϕ スキャンを行った。その結果から4回の回転対称を有していることから、MgO(100)



第2図 BZY単結晶薄膜のX線回折測定結果
Fig. 2 XRD pattern of 30% Y-doped BZY thin film

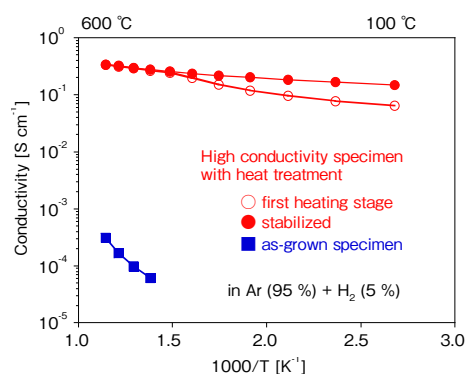
基板上にエピタキシャル成長した単結晶薄膜であることが明らかとなった。また熱処理を施した試料においても、同様の測定を行い、結晶系は同じく正方晶であり、格子定数がa, c軸ともに0.1%~0.2%程度短くなっており、体積変化としては0.4%以下であり、熱処理後の格子定数の変化は、小さいと考えられる。以上の結果から、作製したBZY単結晶薄膜は熱処理の有無に関わらず、正方晶の単結晶であり、結晶構造は大きく変化しないことがわかった。

3.3 EPMAによる薄膜組成分析

次に、BZY単結晶薄膜の化学組成を電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) で評価した。測定条件は加速電圧15 kV、負荷電流を30 nAとした。結果としてy=0.3の組成で成膜した結果を示す。as-grown試料でBa_{0.64}Zr_{0.68}Y_{0.32}O_{2.57}、熱処理後の試料の化学組成はBa_{0.66}Zr_{0.68}Y_{0.32}O_{2.55}であることがわかった。これらの結果から、バリウム (Ba) が3割程度欠損しており、他の組成においてもY置換量と同程度欠損する傾向が見られた。酸素欠損は、試料が電気的中性条件を満たすように欠損していた。熱処理による酸素量はほとんど変化していなかった。これらの結果よりBZY単結晶薄膜は、従来のプロトン伝導性酸化物材料では結晶構造が不安定になる組成領域であるにも関わらず、単結晶のペロブスカイト構造を形成していることが明らかとなった。

3.4 熱処理の有無による伝導度の温度依存性

熱処理の有無による伝導度特性の変化を確認するため、両試料を同じ測定条件で伝導度の温度依存性を評価した。測定条件として、銀ペーストを用いた多孔質銀電極を薄膜状に形成し、インピーダンスアナライザを用いて、測定周波数10 MHz~1 Hz、測定電圧100 mVで行った。測定温度は100℃~600℃の範囲でインピーダンスを測定し、各温度で得られたインピーダンス周波数特性をナイキスト線図で表し、抵抗値を算出した。測定時の雰囲気は、高伝導化試料は水素5%/アルゴン95%の無加湿の混合ガスを、as-grown試料では同混合ガスを加湿・無加湿で12L/hの流量でフローさせながら100℃~600℃の温度範囲で、抵抗成分の温度依存性を測定した。その結果を第3図に示す。as-grown試料では、測定最高温度の600℃から500℃までしか抵抗成分を評価できず、500℃以下の温度においては、インピーダンス法を用いたナイキスト線図による抵抗成分の算出が困難なほど抵抗成分が高く、イオン伝導性は非常に低いと考えられる。また加湿した場合、500℃で0.002 S/cmの伝導度が観測されており、従来の焼結体試料と同程度の伝導を示した。



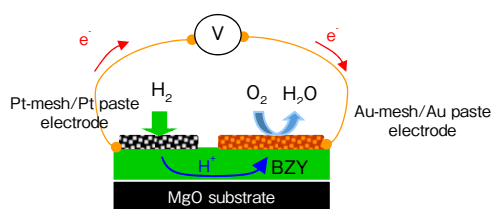
第3図 BZY単結晶薄膜のプロトン伝導度の温度依存性
Fig. 3 Temperature dependence of proton conductivity for BZY thin films

一方、熱処理試料においては、測定最低温の100℃での伝導度0.09 S/cmから昇温にしたがって、伝導度が上昇し、測定最高温の600℃では0.34 S/cmと最高値を示した。次に、温度低下に伴って、緩やかな伝導度の低下が確認された。600℃から温度を低下した後の100℃における伝導度は0.14 S/cmであった。昇温過程と冷却過程での伝導度の温度依存性にヒステリシスが確認され、熱処理試料を水素雰囲気中に長時間さらすことで、試料内に触媒電極を通じて水素イオンがBZY結晶内に取り込まれると考えられる。熱処理試料における伝導度をas-grown試料の場合と比較すると、3桁以上高い伝導度であり、それらの活性化エネルギーは熱処理試料で0.04 eV、as-grown試料の乾燥雰囲気では0.54 eVであり、加湿雰囲気においては0.48 eVであった。as-grown試料における活性化エネルギーは従来のプロトン伝導性酸化物と同等の値であったのに対して、熱処理試料は1桁程度小さい値を示した。従来のプロトン伝導のメカニズムはホッピング伝導であるが、高伝導化した熱処理試料では、伝導機構そのものが変化したと考えられる。

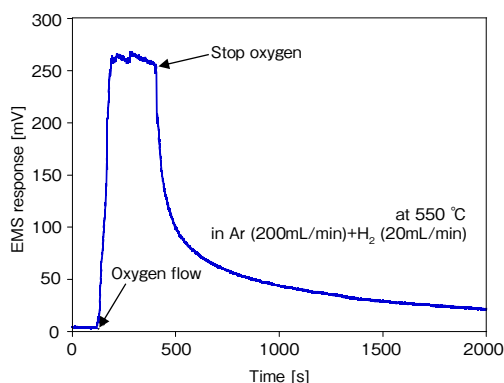
3.5 熱処理試料でのプロトン伝導性の確認

通常、プロトン伝導性を評価するためには、2つの電極間での水素濃淡起電力測定が一般的であるが、本試料はMgO基板上に形成された薄膜であり、薄膜上に形成された電極間で水素濃度制御を行うことが困難であったので、第4図に示すような単室型燃料電池を構成し、その起電力測定を実施することで、プロトン伝導性の確認を行った[7]。測定方法は、熱処理試料の同一表面上の2箇所に電氣的に接続がないように設けた触媒電極上に白金 (Pt) および金 (Au) の多孔質電極を形成し、同一空間に水素と酸素を導入し、各電極が十分触媒として機能する温度の550℃で行った。また起電力発生時の伝導度を

電極間のインピーダンス測定を実施し測定した。その結果を第5図に示す。測定温度を550℃とし、水素10%/アルゴン90%の混合ガスを120 L/hの流量でフローしている状態に、爆発下限界以下の酸素濃度にするため、酸素を0.3 L/h以下でフローさせた場合の起電力を測定した。この結果から酸素を導入すると同時に起電力が発生し、最大で260 mV程度の電圧発生を確認した。また酸素の供給を停止すると同時に起電力は減少し、残留酸素濃度が時間経過とともに低下するのに対応して、起電力も時間経過とともに減少した。



第4図 BZY単結晶薄膜を用いた単室型燃料電池構成図
Fig. 4 Schematic illustration of one-chamber fuel cell



第5図 単室型燃料電池構成による起電力測定結果
Fig. 5 EMS response of single-chamber fuel cell with BZY thin film

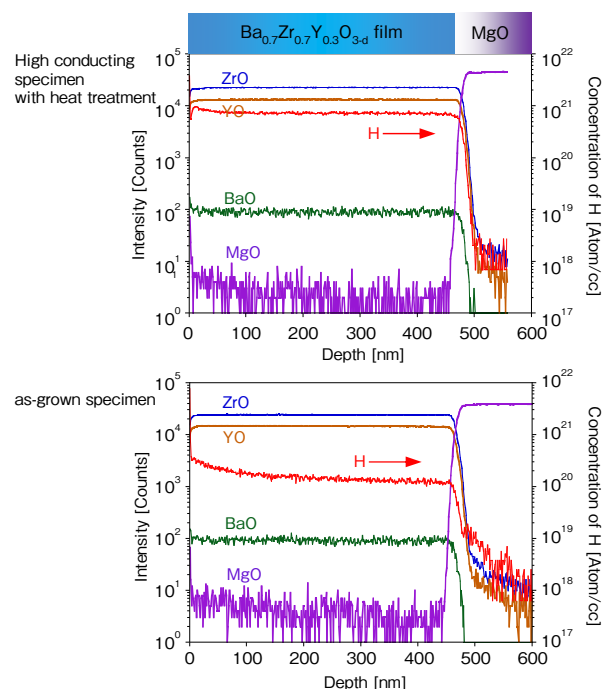
また発電時および非発電時におけるインピーダンス測定による薄膜の伝導度測定を行った。酸素供給のない場合で3.1 Ωcmおよび、酸素供給した場合で2.5 Ωcmの抵抗率を示しており、伝導度に換算すると、酸素供給のない場合で0.33 S/cm、酸素供給した場合で0.41 S/cmの伝導度であった。両電極に水素と酸素が供給される単室型燃料電池構成では、高い電圧は期待できず、触媒電極の水素酸化と酸素還元触媒能の差分に依存する。その電位方向が、白金電極が水素酸化のアノード極、金電極が酸素酸化のカソード極を表す電位方向であり、水素を供給した際に、伝導度が高いため、伝導しているイオン種は O^{2-} の酸素イオンではなく、 H^+ のプロトンが有力であると考

えられる。以上の結果から、BZY単結晶薄膜の熱処理試料の高伝導性を担っているのは、プロトンであることが明らかとなった。

3.6 BZY薄膜内の水素イオンの直接観測

薄膜内に注入された水素イオンを直接評価するために二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて、薄膜の深さ方向の組成依存性の評価を行った。

そのSIMSによる水素イオンの直接観測結果を第6図に示す。as-grown試料では表面から100 nm程度深さにかけて水素イオンが減少する。表面から100 nm以上の深い領域では、ほぼ一定の値を示している。一方、熱処理試料では、as-grown試料と比較して約10倍程度の水素イオンが観測されている。以上の結果から熱処理試料における水素イオンは、as-grown試料の水素イオン量と比較して10倍程度であることから、熱処理試料においてキャリアになり得るプロトンが十分に存在していると考えられる。



第6図 SIMSによる各薄膜の深さ方向に対する元素比率
Fig. 6 Results of secondary-ion mass spectrometry (SIMS) analysis for as-grown and highly conductive specimen

3.7 水素イオン注入と伝導モデルの仮説立案

従来のプロトン伝導機構は、Nafion^(注1) で知られている固体高分子電解質膜での伝導機構の H_2O がプロトンの運び手となるVehicle機構、水溶液中におけるプロトンが

(注1) The Chemours Company FC, LLC.の登録商標。

玉突きで伝導するGrotthus機構,そして従来のBZYにおける酸素欠損にH₂Oが注入され,そのプロトン(H⁺)が結晶格子の熱振動とともに,酸素との結合を切り替えながら伝導するホッピング伝導である.一般的にプロトン伝導の活性化エネルギーが0.1 eV以下のモデルとして,Grotthus伝導が知られている[8].この場合,プロトンが玉突きにより,伝導できるよう隣接しなければならないことを考慮すると,2個/unit cell以上のプロトンが必要であるが,熱処理試料のプロトン量をSIMSなどの結果から概算すると,0.25~1.0 個/unit cellと見積もられるためGrotthus伝導は成立しない.これらの伝導機構はいずれもH₂Oが必要であり,筆者らが開発した高伝導性を示すBZY薄膜は,H₂Oを有さない乾燥した水素雰囲気中で高い伝導性を示すため,これらのモデルはあてはまらない.そのため新しい水素イオン注入とその伝導モデルを検討する必要がある.

この高い伝導性を示す条件として,(i)銀含有カーボンからなる触媒電極と(ii)乾燥した水素中で熱処理の2つの条件が必要である.これらの条件下で考えられるのは,水素(H₂)がカーボンを含んだ触媒電極によって,プロトン2つと電子(e⁻)2つ,ヒドリド(H⁻)2つとホール(h⁺)2つ,そしてプロトンとヒドリド(H⁻)に分離される場合の3つの可能性が考えられる.高伝導性の要因として水素雰囲気での還元による電子やホールによる伝導性の出現が最も懸念されるが,第3図の乾燥した水素雰囲気では,as-grown試料は高い伝導性は観測されておらず,電子やホールといった電荷担体の可能性を確認できるホール効果測定ではホール電圧が観測されないため,これらの電荷担体での伝導の可能性は否定される.現在,分離されたヒドリド(H⁻)は酸素欠損サイトに置換され,電荷補償するようにプロトンも同時に結晶構造内に注入された結果,結晶構造内の電子状態が変化し,プロトンが結晶構造内を非常に弱い束縛力(0.1 eV以下)で保持され,そのプロトンが伝導していると仮説を立てている.今後,放射光(SPring-8,大強度陽子加速器施設)を用いて,精密な結晶構造・電子状態の解析に加え,結晶内の水素イオンが存在し得る位置の特定を行い,伝導メカニズム解明する予定である.

4. まとめ

以上,筆者らはY置換量を従来の上限値(y=0.2)以上の組成でのペロブスカイト型酸化物BZYの単結晶薄膜作製に成功し,触媒電極と乾燥した水素雰囲気下での熱処理を施すことで世界最高性能のプロトン伝導性を実現した.そのプロトン伝導度は100℃以上600℃の温度域にお

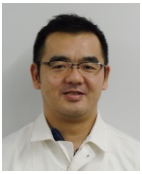
いて0.14 S/cm以上であり,SOFCsやSOECsなどの水素エネルギーデバイスの材料として用いるには十分な性能であり,現在知られているプロトン伝導性酸化物材料では世界最高の伝導性を示しており,中低温域で動作する水素エネルギーデバイスの実現の兆しを示したと考えられる.今後,水素化による高いプロトン伝導度のメカニズムを明らかにするとともに,600℃以下の中低温領域でも高い伝導性を示すBZYプロトン伝導体を用いた水素エネルギーデバイスの開発に取り組み,将来の水素社会に求められるエネルギーデバイスの実現を目指す.

プロトン伝導メカニズムについて議論をさせていただいた九州大学・松本広重教授,藤崎貴也氏に感謝の意を表します.

参考文献

- [1] T. Norby, "The promise of protonics," *Nature* vol.410, pp.877-878, Apr. 2001.
- [2] K. D. Kreuer, "Proton-conducting oxides," *Annu. Rev. Mater. Res.* vol.33, pp.333-359, Aug. 2003.
- [3] H. Iwahara et al., "Proton conduction in sintered and application to steam electrolysis for hydrogen production," *Solid State Ion.* vol.3-4, pp.359-363, Aug. 1981.
- [4] P. Babilo et al., "Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO," *J. Am. Ceram. Soc.* vol.88, issue 9, pp.2362-2368, 2005.
- [5] Hans. G. Bohn et al., "Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}," *J. Am. Ceram. Soc.* vol.83, issue 4, pp.768-772, 2000.
- [6] D. Pergolesi et al., "High proton conduction in grain-boundary-free yttrium doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition," *Nature Materials* vol. 9, pp.846-852, 2010.
- [7] T. Hibino et al., "One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode," *Solid State Ion.* vol.127, issue 1-2, pp89-98, 2000.
- [8] C. J. T. de Grotthus, "Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique," *Ann. Chim.* vol.58, pp.54-73, 1806.

執筆者紹介



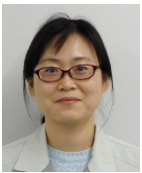
銭谷 勇磁 Yuji Zenitani
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.
博士（理学）



サイフェラー バダル Saifullah Badar
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.



加納 学 Manabu Kanou
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.
博士（理学）



南 炫貞 Hyunjeong Nam
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.
工学博士



中田 裕貴 Yuki Nakata
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.