

高プロトン伝導性酸化物材料 Ba-Zr-Y-O 系の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of High Proton Conducting Oxide Ba-Zr-O System

銭谷勇磁^a, 加納学^a, 鬼頭俊介^b, 菅原健人^b, 澤博^b
Yuji Zenitani^a, Manabu Kanou^a, Shunsuke Kito^b, Kento Sugawara^b and Hiroshi Sawa^b

^aパナソニック株式会社先端研究本部, ^b名古屋大学

^aPanasonic Corp., ^bNagoya university

我々が独自に開発したプロトン伝導性酸化物 Ba-Zr-Y-O は、世界最高のプロトン伝導性 (0.1 S/cm@600°C, 0.01 S/cm@20°C) を有し、 $E_a=0.1$ eV 以下の低活性化エネルギーの温度依存性を示す。本物質の特性は従来のプロトン伝導性酸化物と比較して伝導度で 10~1000 倍、活性化エネルギーは 1/5~1/10 の値を示し、従来の伝導メカニズムでは説明できない。本課題ではプロトン伝導性酸化物 Ba-Zr-Y-O 内に通常とは異なる状態で水素イオン (H⁻ヒドリドと H⁺プロトンが共存) 注入されている可能性が高いと考え、高伝導性を示す単結晶試料の BaZrO₃ を作製し、同試料を用いた構造解析を行うことで、水素イオンサイトや存在確率を明確にし、この高い伝導メカニズムの解明を目的としている。

背景と研究目的：

従来のプロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物では、酸素欠損サイトに電気的中性な H₂O が注入され、これが 2 つの H⁺ と O²⁻ にイオン化し H⁺ が酸素サイトをホッピング伝導することで、プロトン伝導性を示していた。我々は、エピタキシャル薄膜 BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} を熱処理することで 700°C 以下の温度領域において 0.01 S/cm 以上の高いプロトン伝導性を有する酸化物薄膜の開発に成功した。本課題のプロトン伝導性酸化物は世界最高性能のプロトン伝導性を有するが、伝導度と低活性化エネルギーから従来のホッピング伝導によるメカニズムでは無いと推測される。活性化エネルギーが 0.1 eV 以下であるプロトン伝導メカニズムとしては、プロトン(H⁺)が水素結合を介して順次、リレー機構で伝導する Grotthus 伝導が知られている。この Grotthus 伝導は伝導媒体中の水素イオンが近接サイトに存在する水素イオンを押し出す形のリレー機構で、伝導しなければならないため、固体の場合においても、豊富なプロトンが存在しなければならない。従来のプロトン伝導酸化物においては、結晶内における酸素欠損量の高々 2 倍程度のプロトンしかキャリアとして注入されていないため、ホッピング伝導であると考えられていた。本物質が前述のような固体中での Grotthus 伝導メカニズムであるとは考えづらく、全く新しい伝導メカニズムを検討する必要がある。特にこの伝導性を示す条件は、触媒機能を有する電極を試料表面に形成し、乾燥した水素中で熱処理することで高伝導性を示す。そのため、 $H_2 \Rightarrow H^+ + H^-$ が結晶中に注入されると過程すると、酸素欠損サイトに H⁻ のヒドリドが注入され、H⁺ のプロトンが結晶固体内を伝導すると考えられる。このような伝導メカニズムは世界初であり、その結晶構造を解析し、伝導メカニズムを解明することは学術的にも非常に意義が高い。特に今後、我が国が精力的に力を入れていく水素エネルギーを用いたクリーンエネルギー分野の発展に必要不可欠であり、本課題を遂行することは重要性が非常に高いと考える。

実験：

結晶構造解析の測定に関しては、試料形状および材料の状態が多岐に渡るため予備測定を実施した。また今回測定をしている高プロトン伝導性の試料は長時間大気暴露することによって物質内のプロトン減少によると思われる伝導度の低下があるため、試料を測定する際には窒素ガスを吹き付けながら測定を実施した。測定温度は室温および 100~200 K で実施した。薄膜試料はゴニオヘッドに装着して回折中心にセットし、この際には 500 μm 角程度の X 線ビームを用いた。バイセクトの関係になるような配置にすることで測定を行い、検出器は大型の湾曲イメージングプレートを用いて測定を実施した。

結果および考察：

5 mm×5 mm×1 mm 角のプロトン伝導性単結晶 ($\text{BaZrO}_{3-\delta}$: 以後、BZO と略す) を、数十 μm 程度の粒上に粉碎した後、独自に開発した熱処理方法で、粉碎後の単結晶 BZO 試料を熱処理し、その熱処理前後の伝導性が低い試料と伝導性の高い試料で測定を実施した。

いずれの試料も結晶性が高く、0.35 Å までの分解能で精密解析を行うことが出来た。解析は名大で独自開発した回折線の画像処理システムを用いて、SHELX を用いた精密化をおこなった。通常の解析結果に大きな差はなかったが、差フーリエを行ったところ極めて大きな差が見られた。

未処理の BZO の単結晶の差フーリエを図 1 に示す。用いた Fc は中性原子の原子散乱因子を用いているため、イオン化した分の電子数の差がここに示される。実際、Ba, Zr については negative に大きな残差が見られているのはこのためである。一方で、酸素に関する残差電子が positive 側に見えないのは、恐らく熱振動パラメータによって広がった電子を含めた Fc が再現されているためであろう。すなわち、かなり等方的に広がった電子雲を有する O^{2-} イオンが存在していると考えられる。

これに対して、図 2 に高伝導化処理をした試料の差フーリエを示す。高伝導化した BZO 単結晶試料では、ドラスティックに異なった結果を得ている。negative 側の差フーリエに有意な残差が見られていない。このことが固体電子的にどのように解釈されるのかまだ明らかではないが、中性の原子散乱因子によって全体の Fc がよく再現されていることを示している。すなわち、高伝導化処理は結晶内部の電子状態に大きな影響を与えていることが直接的に示された。

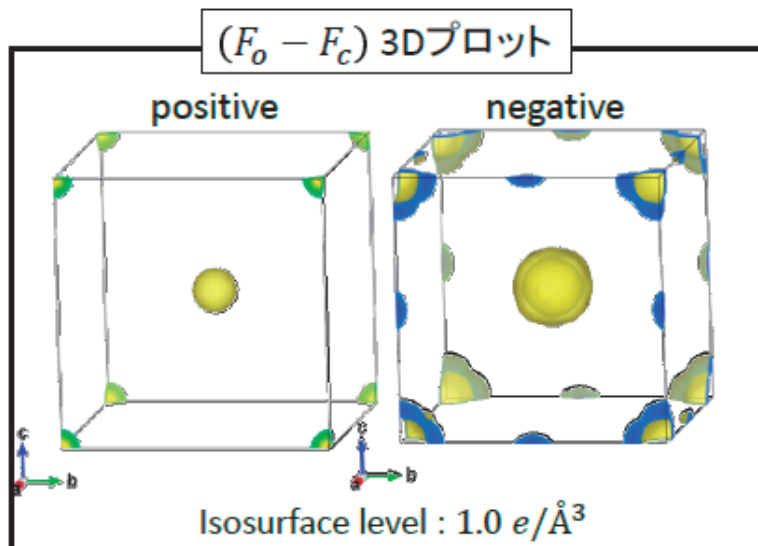


図 1 : 未処理の BZO 単結晶試料の差フーリエ

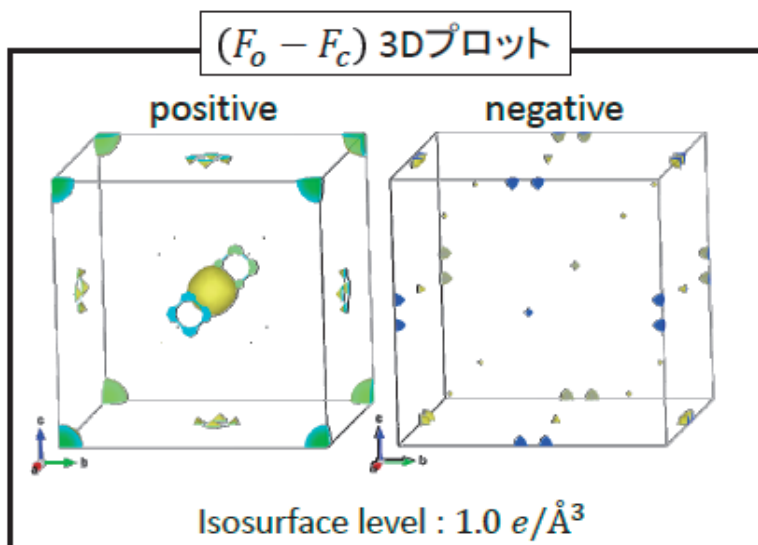


図 2 : 高い伝導性を示す BZO 単結晶試料の差フーリエ

今後の課題：

これらの解析結果から BZO 単結晶を熱処理し、高伝導化した試料において、その電子状態は大きく変化していることが明らかになった。しかし従来、BZO は水素雰囲気中で酸素還元による電子伝導性は出現しない。そのため、単に酸素還元による電子注入によって電子伝導が出現するとは考え難い。一方、従来のプロトン伝導性が酸素欠損サイトに中性の H_2O が注入され、 H^+ のみが酸素サイトと結合を換えながらホッピング伝導するため、基本的には各構成元素における電子状態の変化は少ないと考えられる。

今回の測定において、未処理と高伝導化した試料間で大きく電子状態が変化する事実を観測できたので、今後はより精度の高い測定を実施するために、試料組成、伝導特性による差異を含め、同様の手法で測定を実施し、高プロトン伝導の機構解明を推進する。