

# プロトン伝導性酸化物の白金とのヘテロ界面における電気化学特性

高村, 泰宏

<https://hdl.handle.net/2324/2236229>

---

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :



# プロトン伝導性酸化物の白金との ヘテロ界面における電気化学特性

2019 年

高村 泰宏

## 目次

|       |                                                                                                     |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 | 序論                                                                                                  | 1  |
| 1-1   | はじめに                                                                                                | 1  |
| 1-2   | 水素の利用                                                                                               | 1  |
| 1-3   | 固体電解質とその応用                                                                                          | 2  |
| 1-3-1 | 固体イオニクスとは                                                                                           | 2  |
| 1-3-2 | 固体電解質の種類                                                                                            | 2  |
| 1-4   | 結晶の不定比性と欠陥                                                                                          | 3  |
| 1-5   | ペロブスカイト型酸化物                                                                                         | 4  |
| 1-5-1 | ペロブスカイト型酸化物の特徴                                                                                      | 4  |
| 1-5-2 | プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物と欠陥平衡                                                                             | 5  |
| 1-6   | ヘテロ界面における効果                                                                                         | 6  |
| 1-6-1 | 半導体の種類                                                                                              | 6  |
| 1-6-2 | 金属/半導体界面                                                                                            | 7  |
| 1-6-3 | 金属/イオン伝導体界面                                                                                         | 8  |
| 1-7   | イオン伝導体でのホモ界面の利用                                                                                     | 8  |
| 1-8   | イオン伝導体でのヘテロ界面の利用                                                                                    | 9  |
| 1-9   | ペロブスカイト構造における貴金属の固溶⇌析出の可逆性                                                                          | 10 |
| 1-10  | プロトン伝導性固体酸化物中での白金の析出                                                                                | 10 |
| 1-11  | 正のナノイオニクス効果によって期待される伝導度増加                                                                           | 11 |
| 1-12  | 本研究の目的                                                                                              | 12 |
|       | 参考文献                                                                                                | 12 |
| 第 2 章 | 実験方法                                                                                                | 16 |
| 2-1   | 電気伝導度測定                                                                                             | 16 |
| 2-2   | 電気化学測定装置                                                                                            | 17 |
| 2-3   | ガス濃淡電池による輸率の決定                                                                                      | 18 |
| 2-4   | 水素ポンプ法による水素透過性評価                                                                                    | 21 |
| 2-5   | 電流遮断法                                                                                               | 22 |
| 2-6   | X 線回折(XRD)を用いた結晶相同定                                                                                 | 23 |
|       | 参考文献                                                                                                | 24 |
| 第 3 章 | アクセプター添加 $\text{SrCeO}_3$ , $\text{SrZrO}_3$ および $\text{Sr}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$ の輸率の測定 | 25 |
| 3-1   | 目的                                                                                                  | 25 |
| 3-2   | 実験                                                                                                  | 26 |
| 3-2-1 | 試料調製                                                                                                | 26 |
| 3-2-2 | 実験条件                                                                                                | 28 |

|       |                                                                                                                      |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3-3   | 結果と考察                                                                                                                | 29 |
| 3-3-1 | 結晶相の同定                                                                                                               | 29 |
| 3-3-2 | SZY における水素・酸素濃淡電池試験による輸率決定に関する検討                                                                                     | 29 |
| 3-3-3 | SCYb における水素・水蒸気濃淡電池試験及び電気伝導度測定                                                                                       | 32 |
| 3-3-4 | SZCY における水素・水蒸気濃淡電池試験及び電気伝導度測定                                                                                       | 34 |
| 3-3-5 | SZY、SCYb および SZCY の輸率の比較および考察                                                                                        | 35 |
| 3-4   | 結論                                                                                                                   | 38 |
|       | 参考文献                                                                                                                 | 38 |
| 第 4 章 | アクセプター添加 $\text{SrZrO}_3$ および $\text{SrCeO}_3$ への白金の微分散による電気伝導度への影響                                                  | 41 |
| 4-1   | 背景と目的                                                                                                                | 41 |
| 4-2   | 実験                                                                                                                   | 45 |
| 4-2-1 | 試料調製                                                                                                                 | 45 |
| 4-2-2 | 実験条件                                                                                                                 | 45 |
| 4-3   | 結果と考察                                                                                                                | 46 |
| 4-3-1 | 電流遮断法を用いた SZY および SCYb の白金電極過電圧の測定                                                                                   | 46 |
| 4-3-2 | 白金固溶試料の焼成温度の検討                                                                                                       | 47 |
| 4-3-3 | Pt-SCYb と Pt-SZY において白金分散が電気伝導度に与える影響の比較                                                                             | 48 |
| 4-3-4 | 白金を添加していない SCYb と添加した SCYb の比較                                                                                       | 51 |
| 4-3-5 | 緻密体を用いた Pt-SCYb の伝導種の決定                                                                                              | 52 |
| 4-4   | 結論                                                                                                                   | 57 |
|       | 参考文献                                                                                                                 | 58 |
| 第 5 章 | $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ の電子構造 | 60 |
| 5-1   | 目的                                                                                                                   | 60 |
| 5-2   | 実験方法                                                                                                                 | 60 |
| 5-3   | 結果と考察                                                                                                                | 63 |
| 5-3-1 | UPS 測定による仕事関数の評価                                                                                                     | 63 |
| 5-3-2 | 第一原理計算を用いた $\text{SrZrO}_3$ および $\text{SrCeO}_3$ の電子状態の解明                                                            | 67 |
| 5-3-3 | 界面での電子の移動を考慮した伝導種についての考察                                                                                             | 69 |
| 5-3-4 | XPS を用いた Pt-SZY および Pt-SCYb 中での白金の価数の調査                                                                              | 73 |
| 5-4   | 結論                                                                                                                   | 75 |
|       | 参考文献                                                                                                                 | 75 |
| 第 6 章 | 白金の微分散が及ぼす電気伝導特性への影響と酸化物組成の関係                                                                                        | 78 |
| 6-1   | 目的                                                                                                                   | 78 |
| 6-2   | 実験                                                                                                                   | 78 |

|       |                                                                                                              |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6-3   | 結果と考察                                                                                                        | 80 |
| 6-3-1 | アクセプター元素の異なる Pt-SCYb と Pt-SCY95 の比較                                                                          | 80 |
| 6-3-2 | アクセプターの添加量の異なる Pt-SCY91 と Pt-SCY95 の比較                                                                       | 82 |
| 6-3-3 | $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ における白金析出時の伝導度の変化に対する B サイト元素の影響の比較         | 84 |
| 6-3-4 | 白金添加試料における白金析出時の伝導度の変化の Ce 量依存性についての考察                                                                       | 88 |
| 6-3-5 | 異なる A-site 元素を有する 0.5vol%Pt-BaCe <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> における白金析出 | 89 |
| 6-3-6 | 電極・電解質界面での電子のやり取りを考慮した電極反応の考察                                                                                | 93 |
| 6-4   | 結論                                                                                                           | 94 |
|       | 参考文献                                                                                                         | 94 |
| 第 7 章 | 総括                                                                                                           | 96 |
|       | 謝辞                                                                                                           | 98 |

## 第1章 序論

### 1-1 はじめに

近年、全世界的な化石エネルギーの大量使用により地球温暖化を加速させたことへの反省から、再生可能エネルギーを用いた持続可能な社会を形成する取り組みがなされている。特に 2016 年 11 月のパリ協定の発効を受け、世界中でその取り組みが加速している。再生可能エネルギーは自然エネルギーを利用するため、発電量の操作が難しい場合が多い。そこで余剰電力を貯めて必要な時にはその電力を使える蓄電システムの構築が必要である。

水素は余剰の再生可能エネルギーから生成することができ、気体、液体、固体というあらゆる形態で貯蔵・輸送が可能であり、利用方法次第では高いエネルギー効率、低い環境負荷、非常時対応等の効果が期待され、将来の二次エネルギーの中心的役割を担うことが期待される。この水素を本格的に利活用する「水素社会」の実現に向け、産官学総力を挙げて取り組んでいる。2020 年の東京オリンピックにおいては水素社会のモデルを世界に示すことが期待されており、水素ステーションの整備、水素の生成・調達等の取組みが一斉に開始されている。特に学術分野では革新的な技術の創出に高い期待が寄せられている。

### 1-2 水素の利用

水素の持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である燃料電池は、大別すると 2 つある。一つ目は、ポリマーの薄膜を電解質として用いた Polymer Electrolyte membrane Fuel Cell (PEMFC) とよばれる燃料電池で、100°C 以下の低温で作動することが特徴である[1–3]。一方で、イオンを通す金属酸化物である固体電解質を用いた Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) は高温作動に優位性を持つ[4–7]。電解質は透過するイオンによって酸化物イオン伝導とプロトン伝導に分けられる。高温で酸化物イオン伝導を示す典型的な電解質は Yttria-stabilized zirconia (YSZ)[8, 9] や  $\text{CeO}_2$  の Ce の一部を 3 価の希土類元素に置換した  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$  といった組成の蛍石形構造酸化物である[10, 11]。さらに Ishihara らによって発見されたペロブスカイト構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  などがある[12–14]。

一方、高温でプロトン伝導を示す典型的な電解質は Iwahara らがペロブスカイト形構

造を有する  $\text{SrCeO}_3$  の  $\text{Ce}$  の一部を 3 価数の希土類元素で置換した組成で報告している [15]。それ以降、プロトン伝導のメカニズムや欠陥平衡の原理の解明、およびガスセンサーや燃料電池、水蒸気電解装置への応用の研究を行い [16–25]、プロトン伝導性固体電解質の基礎を築いた。一般に酸化物イオン伝導体に比べ低温での作動に優位性を持つ。

プロトン伝導性酸化物を用いることで、中低温領域である  $600^\circ\text{C}$  で、水蒸気から電流効率 80% 越える超高変換効率で水素を製造することに成功しており [26]、今後さらなる発展が期待されている材料である。

### 1-3 固体電解質とその応用

#### 1-3-1 固体イオニクスとは

融点よりもはるかに低い温度の固体であっても、イオン性液体のように固体中をイオンが動き回ることができ、イオンによる電気伝導を示す物質を固体電解質と呼ぶ。

ここでイオンの伝導率  $\sigma_{ion}$  はイオン伝導率、 $n$  は単位体積中のキャリアの密度、 $q$  はキャリアの電荷、 $\mu$  は移動度を用いて以下の式(1-1)で与えられる。

$$\sigma_{ion} = nq\mu \quad (1-1)$$

固体電解質中を動きうるイオンの種類はそれぞれの構造に対し単一であることが多く、輸送するイオンの種類によって銅イオン導電体 [27]、酸化物イオン導電体 [14] など分類して取り扱われる場合が多い。

本研究で取り扱う材料は水素イオンであるプロトンが主に伝導種となるプロトン伝導体である。組成や温度条件によってはイオンだけでなく電子や他のイオンが導電を担うことがある。このような材料はイオン-電子混合導電体もしくは単に混合導電体とよばれる。固体中のイオンの動きに関する学問と技術を固体イオニクスとよぶ。

#### 1-3-2 固体電解質の種類

電解質中でどのイオンが電気伝導を担うかは結晶の骨組みやイオンの大きさ、種類によって決定される。固体中を容易に動き回ることができるイオンはある程度限られてい

る。

粒界を持たず結晶に比べて構造が疎であるイオン伝導ガラス  $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$  [27][28]や結晶でありながら格子定数が大きく構造中に多くのイオン伝導パスを有する  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [29]はそれぞれ室温で  $\sigma = -0.3$  [S/cm]程度の高い銅イオンおよび銀イオン伝導性を示す。またマテリアルズ・インフォマティクスを利用し、組成比を最適化し、Li イオンが伝導しやすい骨格を形成した  $\text{Li}_{10.35}[\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}]\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$  は室温で  $\sigma = 1.0 \times 10^{-2}$  [S/cm]程度の Li イオン伝導を示し、全固体電池の電解質材料として期待されている[30]。また高温型のイオン伝導体ではイットリア安定化ジルコニウムが  $900^\circ\text{C}$  で  $\sigma = 1.0 \times 10^{-1}$  [S/cm]程度の酸化物イオン伝導を示す。中高温ではペロブスカイト構造を持つ  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  が  $600^\circ\text{C}$  加湿酸素雰囲気中で  $\sigma = 1.0 \times 10^{-3}$  [S/cm]程度のプロトン伝導性を示す[31]。

以上に示したように、固体電解質では伝導を担うイオンの種類によって構造や作動温度に大きな違いがあるが、共通して伝導種の高密度化および電荷担体イオンが伝導しやすい構造を形成することが肝要と言える。

#### 1-4 結晶の不定比性と欠陥

不定比組成とは化学量論組成からずれた組成のことを指す。本研究で取り扱うような無機化合物において、すべてのサイトが原子で埋まり、理想的で完全に規則的な結晶構造を構成することは、ごく限られた条件下においてのみである。ほとんどの条件においては欠陥とよばれる結晶を構成する元素が本来のサイトからを埋めない空孔や、サイトではない位置に存在する侵入型固溶などによって不定比組成となっている。以下に Kröger-Vink の表記法[32]とともに典型的な欠陥を挙げる。

$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  : 有効電荷+2 の酸素空孔

$H_i^{\bullet}$  : 有効電荷+1 の格子間水素イオン (プロトン)

$O_{\text{O}}^{\times}$  : 正規格子位置の酸素イオン

$M_M'$  : 有効電荷-1 の  $M^{4+}$  サイト位置に置換した 3 価の陽イオン M

$M_M''$  : 有効電荷-2 の  $M^{4+}$  サイト位置に置換した 2 価の陽イオン M

$h^{\bullet}$  : 有効価数+1 の電子空孔 (正孔、ホール)

$e'$  : 有効価数-1 の電子

濃度を示すときには[ ]を用いる。例えば結晶中のプロトンの濃度は  $[H_i^{\bullet}]$  のように表記す

る。結晶中での欠陥の濃度は材料設計で制御することができる[M]以外は、周囲の雰囲気（温度、酸素分圧、水蒸気分圧など）によって決定される。それぞれの欠陥濃度に対して独立に成立する欠陥平衡式が互いに複雑に作用しながら、平衡値に達するため、欠陥濃度を決定することは容易ではない場合が多い。

## 1-5 ペロブスカイト型酸化物

### 1-5-1 ペロブスカイト型酸化物の特徴

ペロブスカイト構造の大きな特徴は、その組成に関する自由度が極めて大きいことである。ペロブスカイト型酸化物の組成は  $ABO_3$  で表され、 $A$ 、 $B$  は金属イオンである。 $A$  イオンの存在する  $A$  サイトは酸素を 12 配位し、 $B$  サイトは酸素を 6 配位している。 $A$ 、 $B$ 、 $O$  のイオン半径をそれぞれ  $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_O$  とすると、ペロブスカイト型立方晶の中でイオンとイオンが相互に接する理想的な構造では、次式の関係が成立する。

$$\sqrt{2}(r_B + r_O) = r_A + r_O \quad (1-2)$$

実際には多少イオン間に隙間ができるような組み合わせでもペロブスカイト構造になる。許容するずれを示す指標としてトレランスファクター： $\tau$  が用いられている。

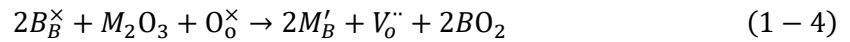
$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1-3)$$

おおむねイオン半径の組み合わせが  $0.75 < \tau < 1$  の範囲の時ペロブスカイト構造になる。 $\tau$  が 1 に近いときは理想的な立方晶をとることもあるが、それはむしろ稀で、多くの場合は菱面体晶に、 $\tau$  が下限に近い時は直方晶に歪む例が多い。価数が小さくなるとイオン半径は増加することなどから  $A^+B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$  などのように  $A$  サイトイオンの価数のほうが  $B$  サイトイオンの価数より小さいことが多い。歪みを一定まで許容し構造を維持できるため、 $A$ 、 $B$  位置のイオンはイオン半径の近い他のイオンに置換しうる。この場合、異なる価数のイオンも入りうる。さらに、同じ元素でも異なる価数のものが共存しうる。イオンの価数が変化した場合、結晶中の電気的中性条件を満たすために、

酸素欠陥が生じやすい。

### 1-5-2 プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物と欠陥平衡

$A^{2+}B^{4+}O_3$ の組成でペロブスカイト構造の  $B$  サイトの一部を 3 価の金属イオン  $M^{3+}$  に置き換えると電気的中性条件を保つために結晶から酸素が脱離し、 $AB_{1-x}M_xO_{3-x/2}$  のように記述できる。上記の反応を Kröger-Vink の記述法に従って記述すると以下の式(1-4)のように表される。



結晶中に生じた酸素空孔  $V_O^{\cdot\cdot}$  に外部の雰囲気中から式(1-5)に示す欠陥平衡式に従って過剰の酸素が取り込まれることで結晶中に電子空孔であるホールが生じる。



$$K_1 = \frac{[O_O^{\times}][h^{\cdot}]^2}{[V_O^{\cdot\cdot}]p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (1-6)$$

また生じたホールとプロトンとの間には式(1-7)に示すような欠陥平衡式が成立する。



$$K_2 = \frac{[H_i^+]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{[h^{\cdot}]^2 p_{H_2O}} \quad (1-8)$$

上記の平衡に従って結晶中に取り込まれたプロトンは水素結合を介して隣接する酸素原子と相互作用しながら一つの酸素格子に共有結合し、共有結合/水素結合の酸素原子を変化させることによって移動する。この機構をプロトンホッピング機構とよぶ[33]。

さらに式(1-5)と式(1-7)の和から以下の欠陥平衡を得る。



$$K_3 = \frac{[O_O^{\times}][H_i^+]^2}{[V_O^{\cdot\cdot}]p_{H_2O}} \quad (1-10)$$

したがって、電荷キャリアとしてのプロトンの形成は酸素空孔の水和の結果であると整理される。さらに水の平衡反応を欠陥平衡式で表すと式(1-11)のように表され、式(1-7)と併せることで、式(1-13)を得る。



$$K_w = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (1-12)$$



$$K_4 = \frac{[\text{H}_i^\cdot]^2}{p_{\text{H}_2} [\text{h}^\cdot]^2} \quad (1-14)$$

## 1-6 ヘテロ界面における効果

### 1-6-1 半導体の種類

物質は電気が流れるかそうでないかという観点からみると、大きく金属、半導体、絶縁体の3つに分けることができる。金属ではバンドギャップを持たないため電子が自由に結晶中を移動できるが、半導体ではバンドギャップを持つため、電子は伝導帯に熱的に励起されてはじめて伝導度を示す。本研究で扱う高温型プロトン伝導体はバンドギャップを持つため、半導体の一種であると言える。それぞれの物質は互いに接触したとき、電子密度の違いにより、ヘテロ界面において電子の移動が起こる。

半導体は電子もしくは正孔（ホールとも）の大小によって真性半導体、n型半導体、p型半導体と区別される。結晶中の電子と正孔の数が釣り合っている半導体は真性半導体と呼ばれる。一方で結晶中で低価数のサイトに置換固溶して、伝導電子を放出して正に帯電する不純物原子をドナーという。ドナーの添加により正孔よりも伝導電子の多くなった半導体はn型半導性を示す。逆に結晶中において高価数のサイトに置換固溶し電子を得る、または正孔を放出することで負に帯電する不純物原子をアクセプターという。アクセプターの添加により正孔の方が多くなった半導体はp型半導性を示す。

ペロブスカイト形構造の $\text{Zr}^{4+}$ サイトの一部を $\text{Y}^{3+}$ で置換するとアクセプターとして酸化物中に正孔( $\text{h}^\cdot$ )を生じるため、p型半導体の一種と考えることができる。なお生じたホールは酸素空孔との間に欠陥平衡式(1-5)が成立している。

## 1-6-2 金属/半導体界面

金属と半導体を接触させ金属/半導体ヘテロ界面を形成した場合、フェルミ準位が等しくなるようにキャリアの移動が起こるため、金属の方が p 型半導体よりも  $E_F$  が高い場合、金属から半導体へと電子が移動し、p 型半導体のヘテロ界面近傍は負に帯電する。このような接触では Figure 1-1 に示すようなオーミック型の接触となる。電子の増加によって酸化物中に存在していたホールが消失するため赤色に示すような空乏層（空間電荷層）が生じる。一方、p 型半導体の方が金属よりも  $E_F$  が大きい場合、半導体から金属へと電子が移動し、Figure 1-2 に示すように p 型半導体のヘテロ界面近傍では電子空孔である正孔が増加し正に帯電する。このような接触はショットキー接触とよばれる。

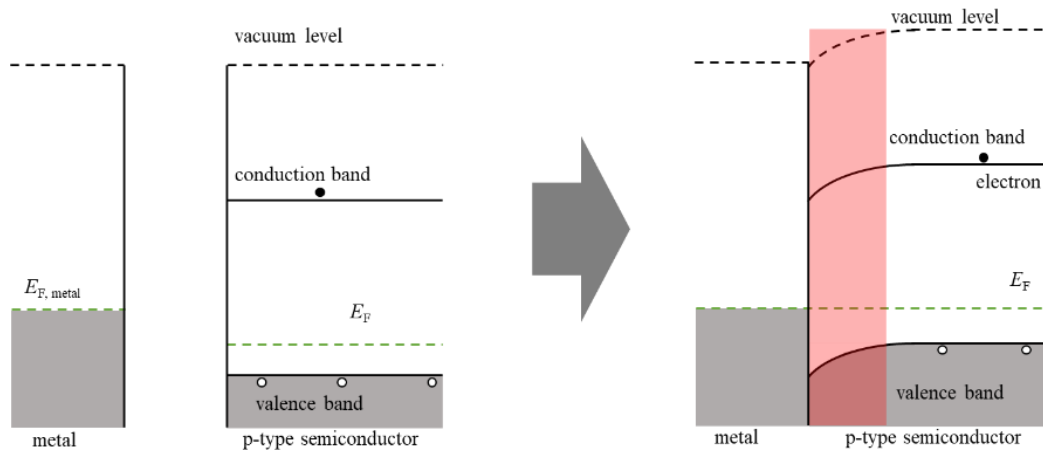


Figure 1-1 金属/ p 型半導体界面でのオーミック接触

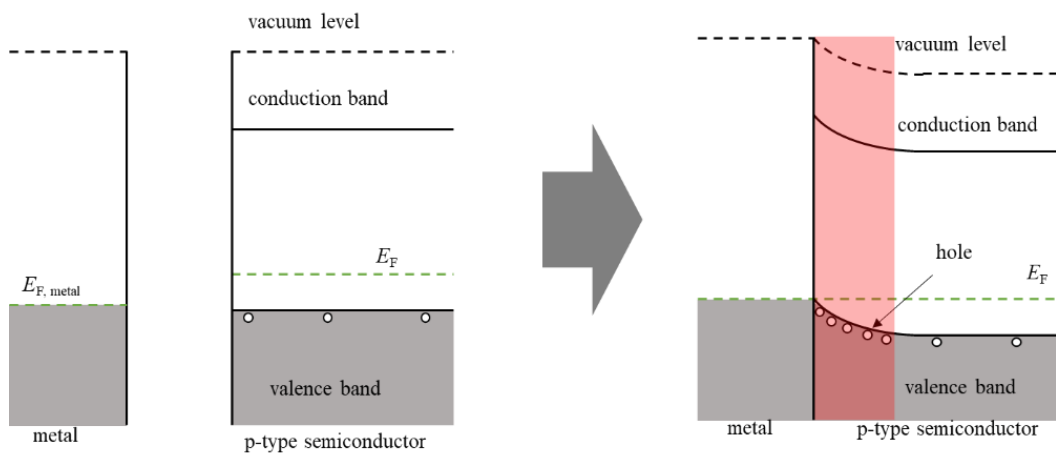


Figure 1-2 金属/ p 型半導体界面でのショットキー接触

### 1-6-3 金属/イオン伝導体界面

金属/半導体ヘテロ界面においてそれぞれのフェルミ準位が異なる場合には、界面でフェルミ準位を合わせるように電荷の移動が生じて、半導体側のエネルギーバンドが湾曲する。結果として前項で説明したように、電荷密度がバルクとは異なる空間電荷層が形成される。金属/イオン伝導体（電子混合伝導体）と見なすことができる Graphite/RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> について、Bredikhin らによって報告されているように、ヘテロ界面において電子および電荷を有するイオンの移動が起こる[34]。電子とイオンによる緩和過程の結果、界面近傍には濃縮あるいは希薄化したイオン欠陥と電子欠陥が存在する空間電荷層が形成される。このような領域ではバルクとは異なる電気的特性が発現することが予想される。

界面におけるこのような電荷の再分配が欠陥平衡に作用して、イオンの濃度や移動度に変化をもたらし、電気伝導度のようなマクロな性質に影響を与えることを「ナノイオンクス現象」[35]とよぶ。

### 1-7 イオン伝導体でのホモ界面の利用

CeO<sub>2</sub> 多結晶中の粒子をナノスケールの大きさにすると、試料全体の電気伝導度が増加することが Chiang らによって報告されている[36]。ただし、この増加は酸素分圧に対する依存性を示すことから電子伝導の増加によるものである。電子伝導が増加した理由は Tschöpe らによって詳細に調査されており[37–39]、また Kim らは以下のモデルを提案した。まず、粒界近傍に何らかの不純物やドーパントがたまることによって正に帯電した粒界コアが生じる。そこで、あたかもヘテロ界面のように、粒界近傍には電子濃度が増加することによって空間電荷層が生じる。その結果、電子の高伝導相かつ酸化物イオンのブロッキング層が粒界近傍に生じる。ここで、電子伝導は粒界に沿った伝導であり、一方でイオン伝導は粒内を主に伝導する。したがってナイキストプロットはイオン伝導の抵抗である粒内抵抗を示す高周波数に生じる一つ目の円弧と、主に電子伝導の抵抗である粒界抵抗を示す低周波数側に生じる二つ目の円弧が確認されると提唱した[40]。この系において Guo らによって DC バイアスに対する依存性が調査されており、Kim らの提唱した通りに一つ目の円弧には 0-14 V において DC バイアス依存性がないためにイオン性伝導であることが確かめられている[41]。

このように本来ホモ界面である粒界が、何らかの要因で帯電することによって、あたかもヘテロ界面のような空間電荷層を生じる例があり、この例は電子的な伝導の増加とイオン伝導の低下を生じたナノイオニクス現象の一種であると言える。また、このように界面の帯電による特異な伝導領域の形成に関する研究は、多結晶イオン伝導体である  $\text{SrZrO}_3$  系などの組成が粒界特有の高抵抗相を形成する現象について良く説明する。

#### 1-8 イオン伝導体でのヘテロ界面の利用

フッ化物イオン伝導体である  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  において界面を利用したイオン伝導のエンハンスが Sata らによって報告されている[42]。方向によると  $\text{CaF}_2$  層と  $\text{BaF}_2$  層を交互に積層させ、薄膜の面方向への伝導度を測定したところ、膜厚が薄くなるにつれてイオン伝導度が増加し、また、膜厚を 100 nm 程度から 20 nm 程度まで薄くした際に顕著にイオン伝導度が増加することを示している。Maier はこのような顕著なイオン伝導度の増加は、界面近傍の数 nm-数 10nm の厚みで生じる空間電荷層が重なり、伝導領域全体に空間電荷層特有のイオン欠陥濃度が反映された結果であると説明している[43–45]。ナノスケールの界面現象をマクロなイオン伝導度に反映させたナノイオニクスの例といえる。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶(0001)面上に典型的な酸化物イオン伝導体である Gd 添加  $\text{CeO}_2$  および  $\text{ZrO}_2$  薄膜をナノスケールで交互に積層させた場合の電気伝導度について Azad らによって報告されている[46]。積層膜厚の合計の厚みを 150 nm に規定し変化させないようにして、膜数を 2 - 16 と増やした場合の伝導度を測定すると膜数 10 の場合、すなわち膜厚が 15 nm までは、膜厚が薄くなるとともに電気伝導度が増加する。前述した  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  の場合と同様に、界面近傍の特異な電気的特性を有する空間電荷層のイオン伝導を捉えた正のナノイオニクスの発現と整理される。ただし、膜数 10 で膜厚 2 の場合に対して約一桁の増加が確認された後には、さらに膜厚を薄くすることで電気伝導度が低下する傾向が確認された。この原因として、単結晶上にエピタキシャル成長させた膜の場合、10 nm 以下の膜厚では、空間電荷層領域での伝導度の増加に比べ、界面での結晶構造のミスフィットによる伝導パスの乱れによる伝導度の低下の影響が支配的になる可能性が Fabbri らによって指摘されており、議論されている[47, 48]。

## 1-9 ペロブスカイト構造における貴金属の固溶⇔析出の可逆性

Tanakaらはペロブスカイト構造を有する $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ではPd原子がペロブスカイト構造のBサイトへの固溶と金属Pdとしての析出を雰囲気に応じて可逆的に繰り返すことを明らかにしている[49]。

本機構はPd粒子が固溶析出を繰り返すことで粗大化を防ぐことができるため、粗大化やPdOへの酸化による触媒作用の劣化が小さく、インテリジェント触媒と呼ばれ自動車排ガス用触媒として利用されている。

また、還元雰囲気において析出するPd粒子は1-3 nmと極々微細な粒子であるため、緻密なバルク内を表面まで移動していくとは考え難く、Pd粒子はバルク内部でも多量に析出することが考えられる。よってバルク内部において、固溶しているPdが還元されたその場その場でナノ粒子が析出し、それによりバルク内では金属/酸化物界面が多量に生じると考えられる。さらに雰囲気の制御によって可逆性を有するため、界面の導入による電気化学的な性質の変化を捉えることが可能であることが示唆される。

## 1-10 プロトン伝導性固体酸化物中での白金の析出

これまでにプロトン伝導性酸化物である  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (SZY) 中にナノサイズの白金粒子を析出させると、電気伝導度が著しく低下することが報告されている[50]。白金ナノ粒子によって酸化物中に多量に導入される Pt/SZY ヘテロ界面では、白金のフェルミ準位に対して SZY のフェルミ準位が小さいため、界面近傍では SZY が白金から電子を受け取る。電子を受け取ったホールが消失することで SZY が負に帯電し、欠陥平衡式(1-13)に従い電荷担体であるプロトンの濃度が低下したと考察されている。模式的なバンド図を Figure 1-3 に示す。

ナノスケールの白金粒子および界面近傍の空間電荷層が、材料のマクロな特性である電気伝導度に影響を与えたナノイオニクスの一例である。また、電気伝導度の低下を発現したため、「負のナノイオニクス」と言い換えることができる。一方で、白金のフェルミ準位よりも高いフェルミ準位を有するプロトン伝導性酸化物に白金を微分散させることで、酸化物側が正に帯電し電気伝導度が増加するような「正のナノイオニクス」を発現できる可能性が示唆される。

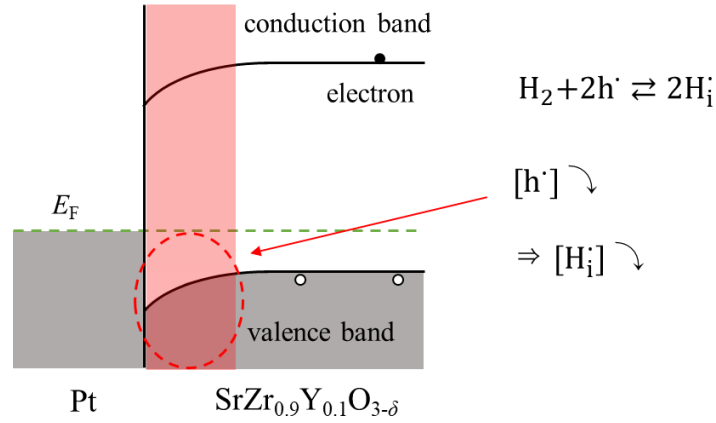


Figure 1-3 Pt/SZY 界面で予想されるバンド図

#### 1-11 正のナノイオニクス効果によって期待される伝導度増加

ここで、正のナノイオニクスによってどの程度の電気伝導度の増加への効果があるかを考えてみる。バンドの曲がりによるエネルギーの変化量を  $\Delta E$  と表すと、ホールの濃度はフェルミディラック分布から以下の式(1-15)で表される。

$$\frac{[h']_0}{[h']_b} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1-15)$$

$[h']_b$ ,  $[h']_0$ ,  $k_B$ ,  $T$  はそれぞれバルク中ホール濃度、界面でのホール濃度、ボルツマン定数、絶対温度を表す。

また水素分圧一定の条件下、かつ移動度が変化しないと仮定すると式(1-1), (1-14)より

$$\frac{[h']_0}{[h']_b} = \frac{[H_i]_0}{[H_i]_b} = \frac{\sigma_0}{\sigma_b} \quad (1-16)$$

が成り立つ。式(1-15)と併せて式(1-17)が得られる。

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_b} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1-17)$$

$E_F$  が金属よりも 0.6 eV 高い酸化物を用いて ( $\Delta E = -0.6$  eV)、またプロトン伝導性酸化物を用いた燃料電池発電の一般的な作動温度である  $T = 873$  K を式(1-17)に代入すると、

$\sigma_0/\sigma_b \approx 1.0 \times 10^3$ が得られる。

さらにここで、母相よりも大きな仕事関数を有する金属粒子をイオン伝導材料中に微細に分散させた場合の伝導度の変化に関する仮説が Jason らによって与えられている[51]。その仮説を要約すると、金属粒子がランダムな位置に存在している場合、存在位置は伝導度にほとんど影響を与えず、 $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_b$ は $R/\lambda_D$ に応じて連続的に変化する。 $\sigma_0/\sigma_b = 1.0 \times 10^3$ のとき、 $R = 1$  [nm],  $\lambda_D = 3.2$  [nm]と仮定すると、 $\sigma_{\text{eff}}$ は $\sigma_b$ よりも一桁程度大きいと計算される。それぞれ $\lambda_D = \sqrt{\epsilon R_g T / 2 F^2 [H_i]_b}$ ・デバイ長、 $\epsilon$ は比誘電率、 $R_g$ は気体定数、 $F$ はファラデー定数および  $R$  は第二相金属の半径を示す。

したがって、白金/プロトン伝導性酸化物の界面で仕事関数の差が 0.6 eV 程度で、酸化物が正に帯電する組み合わせならば、白金の微分散は電気伝導度を一桁程度増加させると言い換えられる。最初期にプロトン伝導が報告された組成  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [15]と約 40 年経た最新の報告である  $\text{BaZr}_{0.44}\text{Ce}_{0.36}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [26]の 600 °C での電気伝導度の差が約一桁である。本手法によって伝導度の増加を達成した場合の学術的なインパクトは大きい。

## 1-12 本研究の目的

金属/プロトン伝導性酸化物界面を利用した負のナノイオニクスは報告されている一方で、ナノイオニクス現象に関するメカニズムが十分に解明されていないため、プロトン伝導性酸化物に関する正のナノイオニクスを報告した例は無い。また、金属/酸化物界面はナノイオニクスの領域に限ったものではなく、種々の電気化学デバイスに金属電極/固体電解質として一般的に用いられている。つまりナノイオニクス現象のメカニズムの解明によって得られる界面現象に関する知見は、電気化学デバイスの設計指針に貢献するものである。

したがって本研究では、ペロブスカイト形構造を持つプロトン伝導性固体酸化物において、白金をバルク中に析出させ多量の界面を導入した際のナノイオニクス現象のメカニズムを解明することを目的とした。

## 参考文献

1. Springer TE (1991) Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. J Electrochem Soc 138:2334
2. Wang Y, Chen KS, Mishler J, et al (2011) A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. Appl Energy 88:981–

3. Stacy J, Regmi YN, Leonard B, Fan M (2017) The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 69:401–414
4. Minh NQ (1993) Ceramic Fuel Cells. *J am ceram soc* 76:563–588
5. Stambouli AB, Traversa E (2002) Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew Sustain Energy Rev* 6:433–455
6. Wachsman ED, Singhal SC (2010) Solid oxide fuel. *Am Ceram Soc Bull* 89:17–28
7. Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, Skinner SJ (2008) Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 37:1568–1578
8. Hao SJ, Wang C, Liu T Le, et al (2017) Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 42:29949–29959
9. Yokokawa H, Hori Y, Shigehisa T, et al (2017) Recent Achievements of NEDO Durability Project with an Emphasis on Correlation Between Cathode Overpotential and Ohmic Loss. *Fuel Cells* 17:473–497
10. Kilner JA, Burriel M (2014) Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. *Annu Rev Mater Res* 44:365–393
11. Wachsman ED, Lee KT (2011) Lowering the Temperature of Solid. *Science* 334:935–939
12. Ishihara T, Honda M, Shibayama T, et al (1998) Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO<sub>3</sub> Based Oxide Ion Conductor. *J Electrochem Soc* 145:3177–3183
13. Ishihara T, Matsuda H, Takita Y (1995) Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite type oxide. *Solid State Ionics* 79:147–151
14. Ishihara T, Matsuda H, Takita Y (1994) Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *J Am Chem Soc* 116:3801–3803
15. Iwahara H, Esaka T, Uchida H, Maeda N (1981) Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics* 3–4:359–363
16. Uchida H, Maeda N, Iwahara H (1983) Relation between proton and hole conduction in SrCeO<sub>3</sub>-based solid electrolytes under water-containing atmospheres. *Solid State Ionics* 11:117–124
17. Iwahara H, Uchida H, Tanaka S (1983) High temperature type proton conductor based on SrCeO<sub>3</sub> and its application to solid electrolyte fuel cells. *Solid State Ionics* 9–10:1021–1025
18. Uchida H, Tanaka S, Iwahara H (1985) Polarization at Pt electrodes of a fuel cell with a high temperature-type proton conductive solid electrolyte. *J Appl Electrochem* 15:93–97
19. Iwahara H, Uchida H, Kondo J (1983) Galvanic cell-type humidity sensor using high temperature-type proton conductive solid electrolyte. *J Appl Electrochem* 13:365–370
20. Iwahara H, Uchida H, Maeda N (1983) Studeis on solid electrolyte gas cells with high-

- temperature-type proton conductor and oxide ion conductor. *Solid State Ionics* 11:109–115
21. Ishigaki T, Yamauchi S, Kishio K, et al (1986) Dissolution of deuterium into proton conductor  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics* 21:239–241
  22. Iwahara H, Esaka T, Uchida H, et al (1986) High temperature type protonic conductor based on  $\text{SrCeO}_3$  and its application to the extraction of hydrogen gas. *Solid State Ionics* 18–19:1003–1007
  23. Iwahara H, Uchida H, Tanaka S (1986) High temperature-type proton conductive solid oxide fuel cells using various fuels. *J Appl Electrochem* 16:663–668
  24. Iwahara H, Uchida H, Yamasaki I (1987) High-temperature steam electrolysis using  $\text{SrCeO}_3$ -based proton conductive solid electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 12:73–77
  25. Iwahara H (1988) High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production. *Solid State Ionics* 28–30:573–578
  26. Leonard K, Okuyama Y, Takamura Y, et al (2018) Efficient intermediate-temperature steam electrolysis with  $\text{Y} : \text{SrZrO}_3\text{--SrCeO}_3$  and  $\text{Y} : \text{BaZrO}_3\text{--BaCeO}_3$  proton conducting perovskites. *J Mater Chem A* 6:19113–19124
  27. Takahashi T, Yamamoto O, Yamada S, Hayashi S (1979) Solid-State Ionics: High Copper Ion Conductivity of the System  $\text{CuCl--CuI--RbCl}$ . *J Electrochem Soc* 126:1654–1658
  28. Geller S (1967) Crystal Structure of the Solid Electrolyte,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . *Science* 157:310–312
  29. Surdam RC (1967) High-Conductivity Solid Electrolytes:  $\text{MAg}_4\text{I}_5$ . *Science* 157:2–5
  30. Sun Y, Suzuki K, Hori S, et al (2017) Superionic Conductors:  $\text{Li}_{10+\delta} [\text{Sn}_y\text{Si}_{1-y}]_{1+\delta} \text{P}_{2-\delta} \text{S}_{12}$  with a  $\text{Li}_{10} \text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type Structure in the  $\text{Li}_3 \text{PS}_4\text{--Li}_4\text{SnS}_4\text{--Li}_4\text{SiS}_4$  Quasi-ternary system. *Chem Mater* 29:5858–5864
  31. Dahl PI, Haugrud R, Lein HL, et al (2007) Synthesis, densification and electrical properties of strontium cerate ceramics. *J Eur Ceram Soc* 27:4461–4471
  32. Kröger FA, Vink HJ (1958) Relations between the concentrations of imperfections in solids. *J Phys Chem Solids* 5:208–223
  33. Iwahara H, Yajima T, Hibino T, et al (1993) Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. *Solid State Ionics* 61:65–69
  34. Bredikhin S, Hattori T, Ishigame M (1994) Schottky barriers and their properties in superionic crystals. *Phys Rev B* 50:2444–2449
  35. 山口周 (2008) ナノイオニクス-最新技術とその展望-. シーエムシー出版
  36. Chiang Y-M, Lavik EB, Kosacki I, et al (1997) Nonstoichiometry and Electrical Conductivity of Nanocrystalline  $\text{CeO}_2$ . *J Electroceramics* 1:7–14
  37. Tschöpe A, Sommer E, Birringer R (2001) Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline Cerium oxide I. Experiments. *Solid State Ionics* 139:255–265
  38. Tschöpe A, Birringer R (2001) Grain size dependence of electrical conductivity in polycrystalline cerium oxide. *J Electroceramics* 7:169–177

39. Tschöpe A (2001) Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide. II: Space charge model. *Solid State Ionics* 139:267–280
40. Kim S, Maier J (2002) On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria. *J Electrochem Soc* 149:J73
41. Gregori G, Merkle R, Maier J (2017) Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems. *Prog Mater Sci* 89:252–305
42. Sata N, Eberman K, Eberl K, Maier J (2000) Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures. *Nature* 408:946–949
43. Maier J (2003) Defect chemistry and ion transport in nanostructured materials: Part II. Aspects of nanoionics. *Solid State Ionics* 157:327–334
44. Maier J (2005) Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems. *Nat Mater* 4:805–815
45. Maier J (2001) Ionic and electronic carriers in solids - Physical and chemical views of the equilibrium situation. *Solid State Ionics* 143:17–23
46. Azad S, Marina OA, Wang CM, et al (2005) Nanoscale effects on ion conductance of layer-by-layer structures of gadolinia-doped ceria and zirconia. *Appl Phys Lett* 86:1–3
47. Fabbri E, Pergolesi D, Traversa E (2010) Ionic conductivity in oxide heterostructures: The role of interfaces. *Sci Technol Adv Mater* 11:
48. Korte C, Peters A, Janek J, et al (2008) Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices-the semicoherent multilayer system YSZ ( $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ )/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Phys Chem Chem Phys* 10:4623–4635
49. Tanaka H, Uenishi M, Taniguchi M, et al (2006) The intelligent catalyst having the self-regenerative function of Pd, Rh and Pt for automotive emissions control. *Catal Today* 117:321–328
50. Matsumoto H, Tanji T, Amezawa K, et al (2011) Nanoprotonics in perovskite-type oxides: Reversible changes in color and ion conductivity due to nanoionics phenomenon in platinum-containing perovskite oxide. *Solid State Ionics* 182:13–18
51. Fish JS, Li CP, Fehribach JD, et al (2012) Poisson-Boltzmann model of space charge layer effects on conductivity in randomly distributed nanoionic composites. *Electrochim Acta* 83:454–462

## 第2章 実験方法

本章では本論文内で主に用いる実験装置と方法、および測定原理について述べる。

### 2-1 電気伝導度測定

電気伝導度の測定は全て VersaStat4 (東陽テクニカ, Princeton Applied Research)を用いて交流二端子法、交流四端子法(ディスク型)および交流四端子法(棒型)により行った。なお解析ソフトウェアは VersaStudio を用いた。二端子法及び疑似四端子法では電圧制御、四端子法では電流制御で測定を行い、得られたナイキストプロットから抵抗を見積もった。以下に各測定法の詳細な実験条件と原理を記す。

- 交流二端子法： $\phi 13\text{ mm}$  厚み  $0.5\text{ mm}$  程度に研磨したディスク型の固体電解質の両側に Pt ペースト (TR-7907、田中貴金属工業) をスクリーンプリント法で  $\phi 8\text{ mm}$  で均一に塗布し、IR ランプを用いてゆっくりと十分に加熱することで、Pt 粒子の凝集を防ぎつつ溶媒を蒸発させ、均一な白金電極を形成した。電気炉で  $950^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の熱処理を行い電極を焼き付けた。サンプルの両面に Pt メッシュ ( $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ ) に Pt 箔を細く切ったもの ( $40\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ) を溶接したものを、メッシュの四隅に接着剤をつけ、スクリーンプリント部分には接着剤が付かないように注意しつつ、接着し集電体とした。自立した電解質に電極を取り付ける構成の電気化学セルを電解質支持型セルとよぶ。Figure 2-1 (a)に模式図を示した。図中の CE (Counter Electrode) および WE (Working Electrode) は電流制御の端子、SE (Sense Electrode) および RE (Reference Electrode) は電位制御の端子を示す。この接続方法ではリード線は電流端子と電極端子を兼ねているため、測定結果には電極抵抗およびリード線の抵抗を含む。サブミリの厚みの電解質では抵抗は  $10^3\ \Omega$  から  $10^6\ \Omega$  程度であり、 $10^0\ \Omega$  程度のリード線の抵抗は無視できる。一方で電極抵抗の影響はセルの構成によるが、無視できない程度の大きさであることが多く、二端子法を用いて電解質抵抗を正確に測定するためには、厚みの異なる試料を用いて、抵抗の電解質厚み依存性の妥当性を検証するなどの工夫が必要と考えられる。
- 交流四端子法：棒状の固体電解質(約  $1\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ )の4箇所 $\phi 0.1\text{ mm}$ の白金線を取り付けた。Pt ペーストを直接塗布し、交流二端子法の場合と同様にして IR ラ

ンプと電気炉を用いて乾燥させ、均一な電極を形成した。模式図を Figure 2-1 (b)に示す。電流回路と電位回路が独立しているため、電極抵抗およびリード線抵抗を除外した電解質の電気伝導度のみを測定することができる。

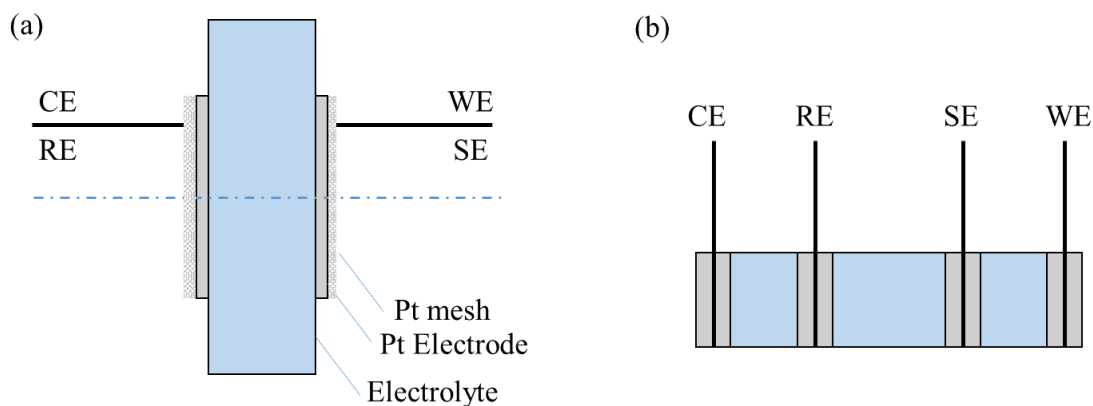


Figure 2-1 種々の電気伝導度測定セルの構成 (a)交流二端子法 (b)交流四端子法

## 2-2 電気化学測定装置

### ● 電気化学測定装置（アルミナ二重管型構造）

アルミナ二重管型構造の電気化学測定装置の模式図を Figure 2-2 (a)に示す。ガスシールの役割を果たす 0.5mm に研磨したパイレックスガラス（外形  $\phi 13\text{ mm}$  内径  $\phi 10.6\text{ mm}$ ）を緻密な固体電解質とアルミナ管で挟み込み、電気化学試験の前に  $950^{\circ}\text{C}$  まで昇温することでガラスを軟化させ、アルミナ管の自重によって両電極室と大気の間をシールする構造である。両電極室にはそれぞれ独立したガスを流入することができる。ただし、電解質の側面が大気に触れているため、ガスの透過を防ぐのに十分なほど緻密でない電解質や、ガスによる還元が必要とされる電極支持型セルの測定には適していない。この装置は第 3 章および第 4 章で緻密電解質の輸率の調査のために濃淡電池試験に用いられた。

### ● 電気化学測定装置（アルミナ三重管型構造）

棒状セルを用いた電気化学的測定には Figure 2-2 (b)に示す構造の三重管型電気化学測定装置を用いた。所望の温度・ガス雰囲気での測定が可能な構造となっている。模式図を Figure 2-2 (b)に示す。本研究の 3 章、4 章および 6 章の電気伝導度は全て本装置を用いて交流四端子法により測定した。

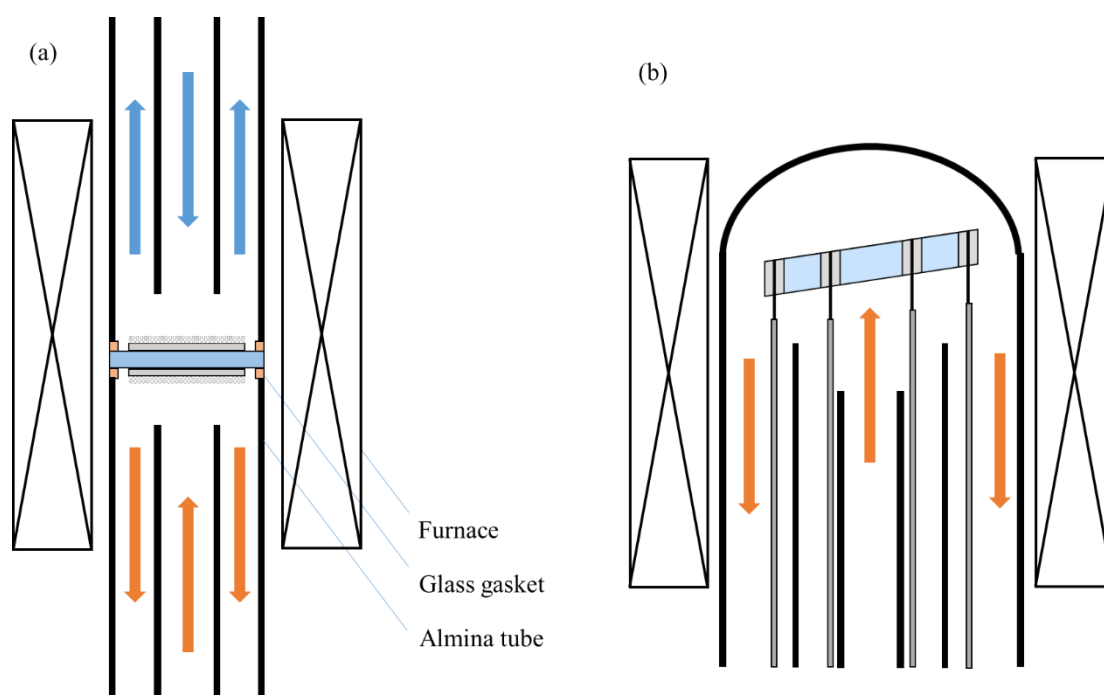


Figure 2-2 測定に用いた電気化学測定装置の模式図 (a)電解質支持型セルを取り付けた二重管構造 (b)交流四端子法用棒状試料を取り付けた三重管構造模式図

### 2-3 ガス濃淡電池による輸率の決定

電解質の伝導種として、プロトン、酸化物イオン、電子やホールなどの電子的な伝導を考えたとき、先述の電気化学測定装置を用いて、伝導種が伝導に寄与する割合（輸率）を決定する手法として、ガス濃淡電池が有効であり、プロトン伝導体の輸率について報告されている[1-3]。

全電気伝導度を $\sigma_t$ 、伝導種 $i$ に起因する部分電気伝導度を $\sigma_i$ とすると、伝導種 $i$ の輸率 $t_i$ は以下の式で表される。

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \quad (2-1)$$

両電極室には水素、もしくは酸素が一定の水蒸気とともに分圧 $p_i$ で存在している。この時これらのガス種の間には以下の式が成り立つ。

$$K_w(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{H_2O}^\circ}{RT}\right) = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (2-2)$$

ここで両電極間に生じる電圧は以下の式で表される[1]。

$$E = t_{O^{2-}} \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} - t_{H^+} \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}^{II}}{p_{H_2}^I} \quad (2-3)$$

以上の関係から、それぞれの電極室のガス雰囲気を作り替えて電圧を算出する。

#### ● 水素濃淡電池

両電極室に一定の水蒸気分圧となるように加湿され、水素分圧の異なるガスを導入した場合を考える。本研究中では、恒温槽中で温度を一定に保った水バブラーを通すことで所定の温度の飽和水蒸気圧に制御し、水素は不活性ガスである Ar で希釈したものをを用いた。式(2-3)に式(2-2)を適用すると以下の式が得られる。

$$E = t_{O^{2-}} \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}^{II}}{p_{H_2O}^I} - (t_{O^{2-}} + t_{H^+}) \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}^{II}}{p_{H_2}^I} \quad (2-4)$$

ここで水蒸気分圧一定( $p_{H_2O}^I = p_{H_2O}^{II}$ )であるため。

$$E = -(t_{O^{2-}} + t_{H^+}) \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}^{II}}{p_{H_2}^I} \quad (2-5)$$

ここで係数( $t_{O^{2-}} + t_{H^+}$ )はイオン輸率( $t_{ion}$ )を表しているため、式(2-5)はネルンストの式から求められる起電力にイオン輸率を乗じたものと整理される。よって、電子的な伝導は

$$t_p + t_n = 1 - t_{ion} \quad (2-6)$$

で計算されるため、水素濃淡電池試験を行うことで、イオン輸率と電子的な伝導種の輸率を求めることができる。

### ● 酸素濃淡電池

水素ではなく酸素の濃淡によって生じる起電力でも同様にイオン輸率を求めることができる。本研究では水素濃淡電池の場合と同様に水バブラーで加湿し、Ar で希釈した酸素を用いた。式(2-3)に式(2-2)を適用し、酸素分圧の式として整理すると、以下の式が得られる。

$$E = -t_{H^+} \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}^{II}}{p_{H_2O}^I} + (t_{O^{2-}} + t_{H^+}) \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} \quad (2-7)$$

さらに水蒸気分圧一定の条件のもとでは、

$$E = (t_{O^{2-}} + t_{H^+}) \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} \quad (2-8)$$

酸素の濃淡によって生じる起電力は水素濃淡電池の場合と同様にネルンストの式より求められる起電力にイオン輸率を乗じたものである。したがって、イオン輸率を求める際には水素、酸素どちらの濃淡電池試験によっても求めることができるようである。

しかし、実際にはプロトン伝導性酸化物は高酸素分圧下では正孔伝導を生じることがあり、正孔の伝導によって、イオン起電力が計算により見積もられる値より低い実験値が得られることがある。同様に、組成次第では高水素分圧下では電子伝導や組成の一部の還元を生じる可能性もある点に注意する必要がある。水素か酸素かの適切なガス種によって濃淡電池試験を行うことが肝要である。

### ● 水蒸気濃淡電池

片側に dry ガスを混合する、もしくは温度の異なる恒温槽を通すなどの方法で両電極室に水蒸気分圧がそれぞれ異なる所定の分圧の水素ガスを導入した場合を考える。式(2-3)は  $p_{H_2}^I = p_{H_2}^{II}$  の条件では、以下のように表される。

$$E = t_{O^{2-}} \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}^{II}}{p_{H_2O}^I} \quad (2-9)$$

水蒸気濃淡電池試験によって得られる起電力は水蒸気分圧の差から求められるネルンストの起電力に酸化物イオン輸率を乗じた値である。ガス濃淡電池ではイオン輸率を求め

ることができたが、プロトン輸率と酸化物イオン輸率の割合は求めることができなかった。水蒸気濃淡電池試験の結果と併せて考えることで、イオン輸率から酸化物イオン輸率を減ずることでプロトン輸率が求められる。また、酸素分圧一定のもとでも同様にして酸化物イオン輸率を求めることができる。

## 2-4 固体電解質を用いた水素ポンプ

加湿水素雰囲気下でプロトン伝導性を持つ緻密な固体電解質に電流を印加すると、式(2-10)に示すようにアノードで雰囲気中の水素が電子を手放し、プロトンとなって電解質を透過し、式(2-11)に示すようにカソードで電子と再結合し水素を生成する反応が生じる。この試験では電流によって選択的に水素のみが透過されることが確認されており[4, 5]、水素ポンプ試験と呼ばれる。水素ポンプ試験の模式図を Figure 2-3 に示す。

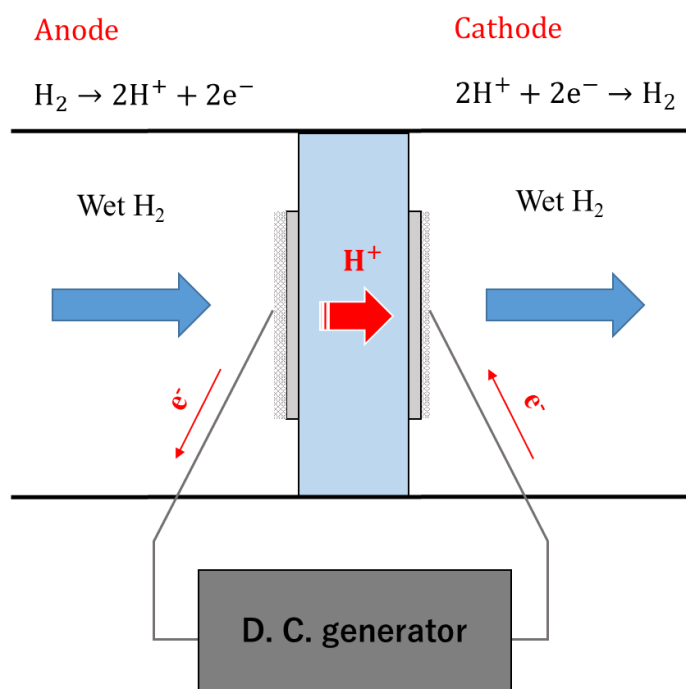


Figure 2-3 水素ポンプ模式図

## 2-5 電流遮断法

電気化学セルは電解質と電極で構成され、それぞれに由来する抵抗成分が存在する。電解質由来の抵抗成分であるオーム損(ohmic loss)はオームの法則  $V=IR$  に従い、印加電流に対して電解質抵抗を乗じることで算出される。一方で電極過電圧とは、電極と電解質、さらに気相との間での電子やイオンのやり取りや拡散をその成分に含み、より複雑な電圧降下であり電流に対して線形ではない。これらの抵抗成分は電流に対する応答時間が異なり、オーム損由来の電圧変化に比べて電極反応に伴う過電圧の変化は比較的緩やかである。電流遮断法を用いることで全抵抗の各成分を応答時間ごとに分離することができ、応答時間の比較的遅い電極過電圧のみを見積もることができる。

直流遮断パルス電流を印加し、それをオシロスコープにより測定すると Figure 2-4 に示すように、電解質抵抗による電位分だけが先に急激に減少するため、分離・観測することができる。そして、全電圧降下（実際には端子電圧の変化量）から、測定した IR 損を引くことにより電極過電圧を求めることができる。なお、この電極過電圧には多孔質電極中のガスの濃度分布に起因する濃度過電圧も含まれる。アノード濃度過電圧( $\eta_{CA}$ )およびカソード濃度過電圧( $\eta_{CC}$ )は以下の式より算出される。

$$\eta_{CA} = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_{2,A}}(j)}{p_{O_{2,A}}(0)} \quad (2-4)$$

$$\eta_{CC} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_{2,C}}(j)}{p_{H_{2,C}}(0)} \quad (2-5)$$

$p_{O_{2,A}}(j)$ は電極における通電時のアノード酸素分圧、 $p_{O_{2,A}}(0)$ は非通電時のアノード酸素分圧、 $p_{H_{2,C}}(j)$ は通電時のカソード水素分圧、さらに $p_{H_{2,C}}(0)$ は非通電時のカソード水素分圧をそれぞれ表している。本測定の場合、カソード側においてのみ濃度過電圧の影響の発生が考えられるが、本測定ではあらかじめ 1% $H_2$  を添加することで濃度変動による過電圧は無視できるものとした。

本研究では、カレントパルスジェネレータ（日厚計測、NCPG-101-2A）を用いて通電しながら、0.1 ms の遮断パルスを送り、アノードーカソード間、アノードー参照電極間およびカソードー参照電極間の電圧過渡曲線をオシロスコープ(LeCroy, waveJet 324)で観測することでそれぞれの IR 損を測定した。また、エレクトロメータ（北斗電工製、HE104）

により、アノードーカソード間、アノードー参照電極間およびカソードー参照電極間のそれぞれの開回路時からの端子間電位の変化を観測した。それぞれの端子間電位の変化量から、直流電流遮断法で得られたそれぞれの IR 損を減ずることにより、電極過電圧を見積もった。

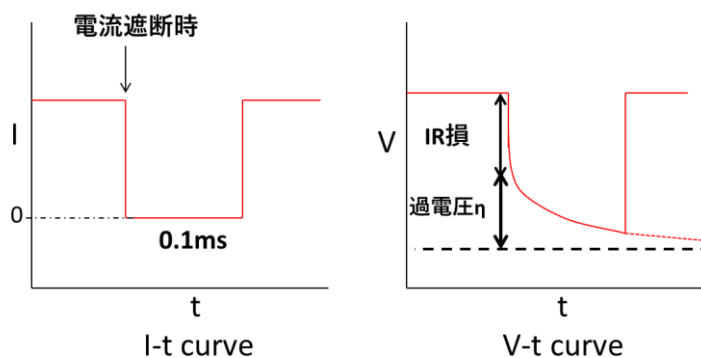


Figure 2-4 電流遮断法による遮断波形

## 2-6 X 線回折(XRD)を用いた結晶相同定

調製した試料中に含まれる相の同定および格子定数を調査するために XRD(Rigaku, Ultima IV)を用いた。X 線回折が強め合うのピーク角度を実測データから読み取り、式(2-14)に示す Bragg の式を用いて面間隔  $d$  を算出した。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-6)$$

ここで入射 X 線には Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ )を用いた。さらに粉末解析ファイル (International Centre for Diffraction Data, ICDD) データバンクのものととの比較により結晶系と各ピークに帰属するミラー指数を同定し、直方晶式(2-15)から格子定数を求めた。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-7)$$

式(2-16)により、理論密度  $\rho_{\text{theo}}$  を求めた。ここで  $M$  は式量 ( $\text{g mol}^{-1}$ )、 $z$  は単位胞当たりの分子組成単位が含まれる数、 $a$ ,  $b$ ,  $c$  は格子定数 ( $\text{cm}$ )、 $N_A$  はアボガドロ定数:  $6.02 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})$  を示す。

$$\rho_{\text{theo}} = \frac{M \cdot z}{a \cdot b \cdot c \cdot N_A} \quad (2 - 16)$$

見積もられた理論密度と、ディスクもしくはバー状試料の研磨後の質量と体積から見積もった実密度 $\rho_{\text{mea}}$ を式(2-17)に適用して相対密度 $\rho_{\text{rel}}$ を算出した。

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho_{\text{mea}}}{\rho_{\text{theo}}} \quad (2 - 17)$$

#### 参考文献

1. Sutija DP, Norby T, Björnbom P (1995) Transport number determination by the concentration-cell/open-circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity. Solid State Ionics 77:167–174
2. Iwahara H, Yajima T, Hibino T, et al (1993) Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. Solid State Ionics 61:65–69
3. Iwahara H, Yajima T, Ushida H (1994) Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ( $\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$ ) in  $\text{BaCeO}_3$ -based electrolytes. Solid State Ionics 70–71:267–271
4. Matsumoto H, Hamajima S, Yajima T, Iwahara H (2001) Electrochemical hydrogen pump using a high-temperature-type proton conductor: improvement of pumping capacity. Solid State Ionics 145:25–29
5. Matsumoto H, Hamajima S, Yajima T, Iwahara H (2001) Electrochemical Hydrogen Pump Using  $\text{SrCeO}_3$ -Based Proton Conductor: Effect of Water Vapor at the Cathode on the Pumping Capacity. J Electrochem Soc 148:D121

### 第3章 アクセプター添加 SrCeO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> および Sr(Ce, Zr)O<sub>3</sub> の輸率の測定

#### 3-1 目的

ペロブスカイト形構造を持つ  $A^{2+}B^{4+}O_3$  で表される金属酸化物にアクセプターとして希土類元素を添加することでプロトン伝導性を発現することが Iwahara らによって SrCeO 系[1]や SrZrO 系[2]について報告されている。特にアクセプターとして Yb を添加した SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> (SCYb)は高い電気伝導度を示し、詳細な研究がなされている[3, 4]。また、Matsumoto らは SCYb について水素ポンプ法によってプロトンの透過性を詳細に調査している[5–7]。一方 SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (SZY)に関しては電気伝導度の水蒸気分圧依存性に対する外挿法[8]などでプロトン輸率が優勢であることを報告しているが、これらの組成についての詳細な輸率の調査を行った例はない。Matsumoto らは SZY の Zr の一部を Ce に置換した SrZr<sub>0.9-x</sub>Ce<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>についての電気伝導度の調査した結果を報告しており、Zr と Ce を混合させることで、その伝導度は Ce 添加量に対して直線的でなく、特定の添加量で極大値をとる[9]。また極大値を示した組成である SrZr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.4</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (SZCY)に対して、電気化学特性の評価が行われているが[10–12]、極大値を示す原理や輸率に関して未だ明らかになっていない。

上記の組成の酸化物は典型的なプロトン伝導体であるが、測定温度および雰囲気などの実験条件によって優勢な電荷担体は変化しうる。伝導種によって、成立する欠陥平衡が異なるため、伝導種を明確にすることで初めて欠陥平衡と併せた界面効果の考察が可能になる。

したがって、本章では第4章以降でこれらの組成と白金との界面の効果が欠陥平衡に及ぼす影響についての詳細な研究を行うための前段階として、SZY、SCYb および SZCY について濃淡電池試験によって輸率を決定することを目的とした。

## 3-2 実験

### 3-2-1 試料調製

SZY, SCYb および SZCY はそれぞれ Pechini 法の一つである燃焼合成法により調製した。EDTA (Ethylene Diamine Tetra Acetic acid )-Citric Acid (CA)を用いた燃焼合成法では溶液中の金属イオンがキレート化され金属錯体を形成する。錯体化させることにより、各金属イオンは溶液中で均一に分散した状態が維持される。さらに熱処理を加え有機成分を除去することで所望の金属酸化物粉体をサブ  $\mu\text{m}$  オーダーの粒径で得ることができる[13]。細かな粒径は酸化物の焼結性を改善し、例えば  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  は固相反応法では単相を得るのに  $1200^\circ\text{C}$  が必要だが本手法では  $600^\circ\text{C}$  で得ることができる[14]。

出発原料を以下の Table 3-1 に調製手順を Figure 3-1 にそれぞれ示す。それぞれの金属の出発原料は純水に溶解させ、ICP 発光分光分析法によって濃度を測定した溶液を化学量論組成になるように秤量し混合した。各金属イオンと錯体を形成し、金属イオン間の距離を保つ役割をする配位子である CA、EDTA をそれぞれ、目標金属酸化物の 2.32 モル当量、3.23 モル当量となるように秤量し、混合した。 $28\%\text{NH}_3$  水溶液を加えることで pH が 10 程度[15]になるように調整した。最後に燃焼助剤として ammonium nitrate を 5 モル当量、混合溶液に加えた。ホットプレートを用いて  $250^\circ\text{C}$  で加熱しながら攪拌子を用いて攪拌し続けた。水分の蒸発に伴い溶液の粘性が増し、黒色のゲル状になったところで攪拌をやめ、温度を  $300^\circ\text{C}$  に昇温し更なる乾燥を促した。さらに加熱を続けると燃焼が始まるため、空の洗瓶を用いて空気を送り込んで燃焼を促進した。燃焼反応が終わり、得られた灰色の粉体はアルミナのるつぼを用いて排気焼成炉(KDF 007EX)で  $1000^\circ\text{C} / 10\text{ h}$  の熱処理を加えた。

得られた粉体はジルコニアポットにエタノールと Zr ボール( $\phi 15\text{ mm}$ ) 4 つを加え、遊星ボールミルを用いて  $300\text{ rpm} / 1\text{ h}$  で粉砕した。粉砕が終わった試料は蒸発皿に移し、IR ランプを用いてエタノールを蒸発させ、粉体を回収した。エタノールを完全に蒸発させるために  $120^\circ\text{C}$  のオーブンで一晩の真空加熱乾燥を行った。乾燥後の粉体を乳鉢で粉砕し、 $150\text{ }\mu\text{m}$  の目の篩で造粒後、 $\phi 18\text{ mm}$  の金型および  $4.5\text{ mm} \times 16\text{ mm}$  の棒状の金型を用いて成形し、冷間静水等方加圧(CIP)処理( $250\text{ MPa} / 10\text{ min}$ )を行った。その後、 $1600^\circ\text{C}$  で  $10\text{ h}$  の本焼成を行い緻密な試料を得た。

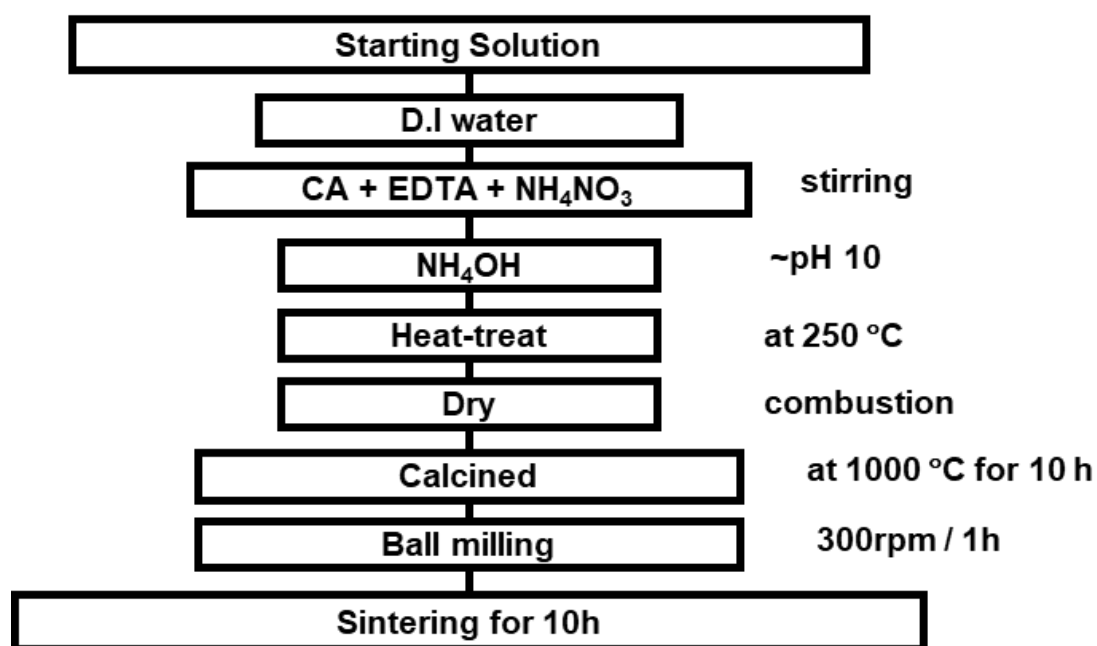


Figure 3-1 燃焼合成法による試料調製方法

Table 3-1 燃焼合成法で使用した試薬の一覧

| 出発原料                                                  | 製造元     | 純度(%) |
|-------------------------------------------------------|---------|-------|
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$                            | 添川化学工業  | 99.9  |
| $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | キシダ化学   | 99.0  |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   | アルドリッチ  | 99.8  |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 関東化学    | 99.99 |
| $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 三津和化学工業 | 99.9  |
| Citric Acid                                           | 和光純薬工業  | 99.5  |
| EDTA                                                  | 和光純薬工業  | 99.0  |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$                              | キシダ化学   | 99.0  |

### 3-2-2 実験条件

本章では水素・酸素濃淡電池試験、水蒸気濃淡電池試験と交流四端子法を用いた電気伝導度測定を行った。測定に用いた装置および原理は第2章に示した通りである。本章で用いたガスはすべて水バブラーで  $p_{\text{H}_2\text{O}}=1.9 \text{ kPa}$  に加湿した。濃淡電池試験を行う前に電極

室のシールのためにガスを流さずに大気雰囲気中で 950℃に昇温し、アルミナ管と電解質との間に挟んだパイレックスガラスを融解することで電極室をシールした。その後、所定の温度まで 100℃/1h で降温し、測定を行った。また、500℃以下では熱応力によってパイレックスガラスに亀裂が生じるのを防ぐため、100℃/4h で降温を行った。温度やガス雰囲気を切り替えた際は一定の時間静置し、安定した電位を記録した。 $p_{\text{H}_2}^{\text{II}}$ ,  $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$  は  $\text{H}_2, \text{O}_2$  ガスを Ar で希釈することによって制御した。濃淡電池試験の雰囲気条件を Table 3-2 にまとめた。また交流四端子法測定条件を Table 3-3 にまとめた。

さらに試料中の水和量の調査には熱重量分析法(TGA, STA449F3 Jupiter, NETZSCH)を用いた。試料粉は初めに乾燥  $\text{N}_2$  中で 1200℃/1h の熱処理によって水分をすべて脱離させた。その後  $p_{\text{H}_2\text{O}}=1.9\text{ kPa}$  に加湿した  $\text{N}_2$  を流しながら降温し、重量の変化から水和量を計算した。また、試料を取り付けない状態の試験との比較により風袋の影響を除外した。

Table 3-2 濃淡電池試験の雰囲気条件

|                          | $p_{\text{H}_2}^{\text{I}}$ or $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ [atm] | $p_{\text{H}_2}^{\text{II}}$ or $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ | $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}$ | $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}$ |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Gas concentration cell   | 0.01                                                             | 0.01-0.98                                                    | 0.019                               | 0.019                                |
| Steam concentration cell | 0.01, 0.21                                                       | 0.01, 0.21                                                   | 0.019                               | 0.0066-0.019                         |

Table.3-3 交流四端子法測定条件

| Temperature[°C] | gas                   | Steam pressure [kPa]           | Frequency [Hz] | Amplitude [mA] |
|-----------------|-----------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| 600 - 900       | 1% $\text{H}_2$ , air | $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.9$ | 1,000,000 - 1  | 0.030          |

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 結晶相の同定

Figure 3-2 に SZY, SZCY, SCYb の XRD パターンを示す。SZY および SCYb に関して、参照ピークの直方晶（斜方晶） $\text{SrZrO}_3$  および  $\text{SrCeO}_3$  がアクセプターの置換によりピークシフトした回折パターンを示したことから、ペロブスカイト形直方晶の単相が得られたことが確認された。また SZCY に関してよく合致する参照ピークは ICDD には登録されていないが、 $\text{SrZrO}_3$  の Zr の一部がよりイオン半径の大きな Ce に置換されることでピークが低角度側にシフトしていると考えられる。さらに、先行研究で報告されているピーク位置にもよく合致しているため、直方晶の単相が得られたことが確認された[10, 16]。

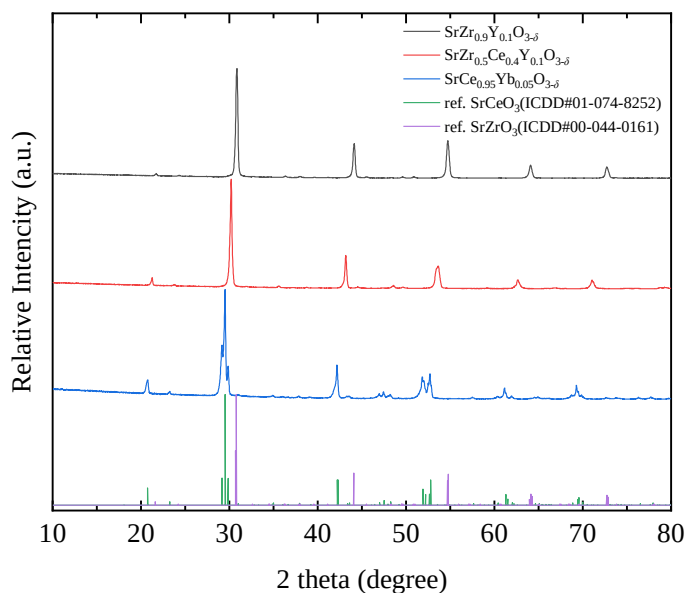


Figure 3-2 SZY, SZCY, SCYb の XRD パターン

#### 3-3-2 SZY における水素・酸素濃淡電池試験による輸率決定に関する検討

SZY の加湿水素雰囲気中での濃淡電池試験の結果を Figure 3-3 (a)に示す。実線は式(2-5)から導かれるイオン輸率が 1 の時の起電力を示す。測定した全温度域において測定値は理論値とほぼ同等の値を示した。よって SZY は加湿水素雰囲気中では純粋なイオン伝導体である。Figure 3-3 (b)に水蒸気濃淡電池の結果を示す。実線は式(2-9)から導かれる酸化物イオン輸率が 1 の時の起電力を示す。酸化物イオン伝導の寄与は高温ほど大きい、どの温度でもプロトン伝導が優勢であることが示された。

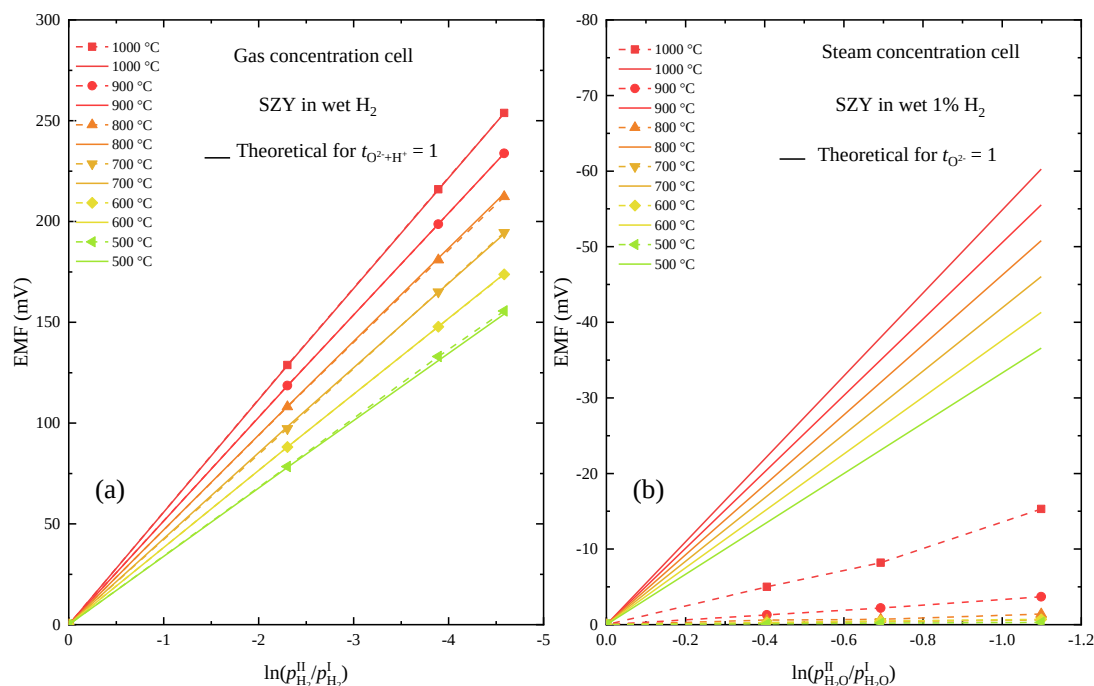


Figure 3-3 SZY の濃淡電池試験結果 (a)水素雰囲気濃淡電池 (b) 1%水素中での水蒸気濃淡電池

次に SZY の加湿酸素雰囲気中での濃淡電池試験の結果を Figure 3-4 に示す。Figure 3-3 (a)と同様に実線はイオン輸率が 1 の場合に生じる起電力を示す。高温ほど理論起電力より小さな起電力を示し、電子的な伝導が優勢になっていることが示唆された。また、勾配が直線にならずに高酸素分圧での測定では起電力が低くなる傾向が見られた。SZY のようなプロトン伝導性固体酸化物では酸素分圧に応じてホール伝導が発現することが報告されており、その伝導度は酸素分圧の対数の 1/4 に比例する[17]。したがって片側の電極室の酸素分圧の増加に伴い、ホール伝導が発現し、イオン伝導の輸率が低下した結果を示していると考察される。

また Figure 3-4 (b)には加湿空気雰囲気での(21% $O_2$ -Ar)の水蒸気濃淡電池の試験結果を示す。水素雰囲気中とは異なり、式(2-8)から実線はプロトン輸率が 1 の値を示す。酸化物イオン輸率が水素雰囲気中での測定に比べて大きくなることが示された。

濃淡電池試験によって得られた結果から SZY は水素雰囲気中ではプロトン伝導が優勢であり、酸素雰囲気中では酸化物イオン伝導が優勢となる。一方で、水素雰囲気中と酸素雰囲気中ではキャリアであるプロトンや酸素空孔の濃度はほとんど変化しないことが報告されており[18]、輸率についても変化しないと予想できる。酸素雰囲気ではホール伝導が生じる点が水素雰囲気と異なり、ホール伝導によって生じる電子リークが電解質の起

電機能を一部失わせる可能性が考えられる。つまり Figure 3-4 (b)では電子リークによって起電力が低下したためプロトン伝導が本来の値よりも小さく見積もられ、その分酸化物イオン伝導が本来の値よりも大きく見積もられたと整理される。したがって、SZY は空気雰囲気中で酸化物イオン伝導体となるわけではなく、電子リークによって低下した起電力を、あたかもプロトン輸率が低下してしまったように解釈していたと結論付けられる。電子リークの寄与を正確に見積もることは難しいため、ホール伝導を発現する酸化物の輸率を正しく見積もることはできない。

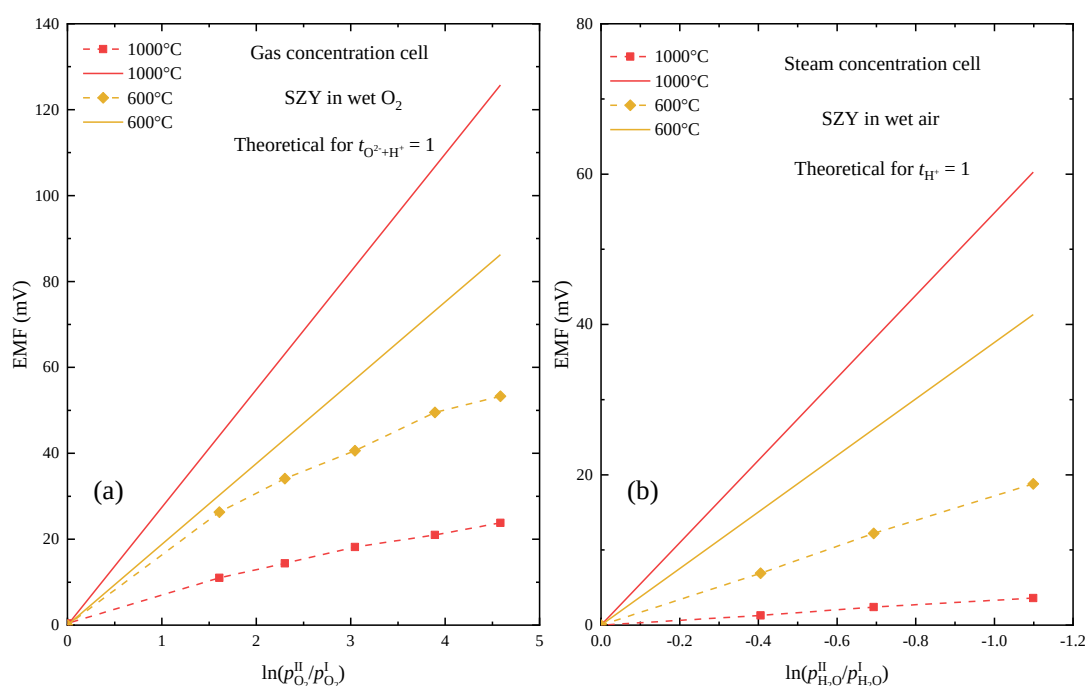


Figure 3-4 SZY 濃淡電池結果 (a)酸素雰囲気濃淡電池 (b)空気雰囲気中水蒸気濃淡電池

次に交流四端子法により測定した電気伝導度と水素濃淡電池試験から得られた輸率から見積もった各イオンの伝導度を Figure 3-5 に示す。ここで、SZY の伝導に寄与するのはプロトン伝導と酸化物イオン伝導であるため、全伝導度は以下の式(3-1)で示される。

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{H^+} + \sigma_{O^{2-}} \quad (3-1)$$

この結果から SZY は測定温度域では高温でもプロトン伝導度の低下がほとんど確認されない。一方で酸化物イオン伝導は温度の増加に従ってその伝導度を増す。酸素空孔の拡散定数  $D_v$  を式(3-2)に示すネルンスト・アインシュタインの式から求めた。

$$D_v = \frac{\sigma_{O^{2-}} RT}{c_v Z_O^2 F^2} \quad (3-8)$$

ここで  $c_v$  は酸素空孔濃度、 $Z_O$  は酸素空孔の価数、 $F$  はファラデー定数を示す。計算結果によると、 $D_v$  は 973 K で  $9.08 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、1073K で  $3.38 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、1173K で  $1.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、プロトン伝導がほとんど発現しない低水蒸気分圧下での報告値に近い[19]。したがって、水素雰囲気での濃淡電池試験による輸率の調査は本温度域で妥当であると言い換えられる。

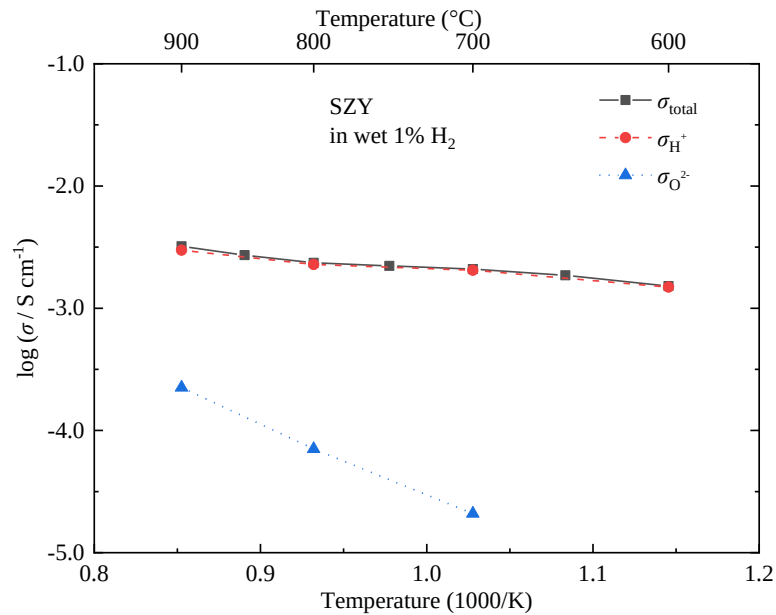


Figure 3-5 SZY の加湿 1%水素雰囲気中での各電荷担体の伝導度

### 3-3-3 SCYb における水素・水蒸気濃淡電池試験及び電気伝導度測定

次に SCYb の加湿水素雰囲気中での濃淡電池試験の結果を Figure 3-6 (a)に示す。実線はイオン輸率が 1 の時の起電力を示す。前項の検討から、酸素濃淡電池試験は行わずに、加湿水素雰囲気でのみ濃淡電池試験を行った。測定した全温度域において測定値は理論値とほぼ同等の値を示したことから SCYb も前項の SZY と同様に加湿水素雰囲気中では純粋なイオン伝導体であることが示された。また Figure 3-6 (b)に示した水蒸気濃淡電池の結果から、800 °C や 700 °C ではイオン伝導のうちの一部を酸化物イオン伝導が担っていることが示唆されたが、本測定温度域ではプロトン輸率が優勢であることが示された。

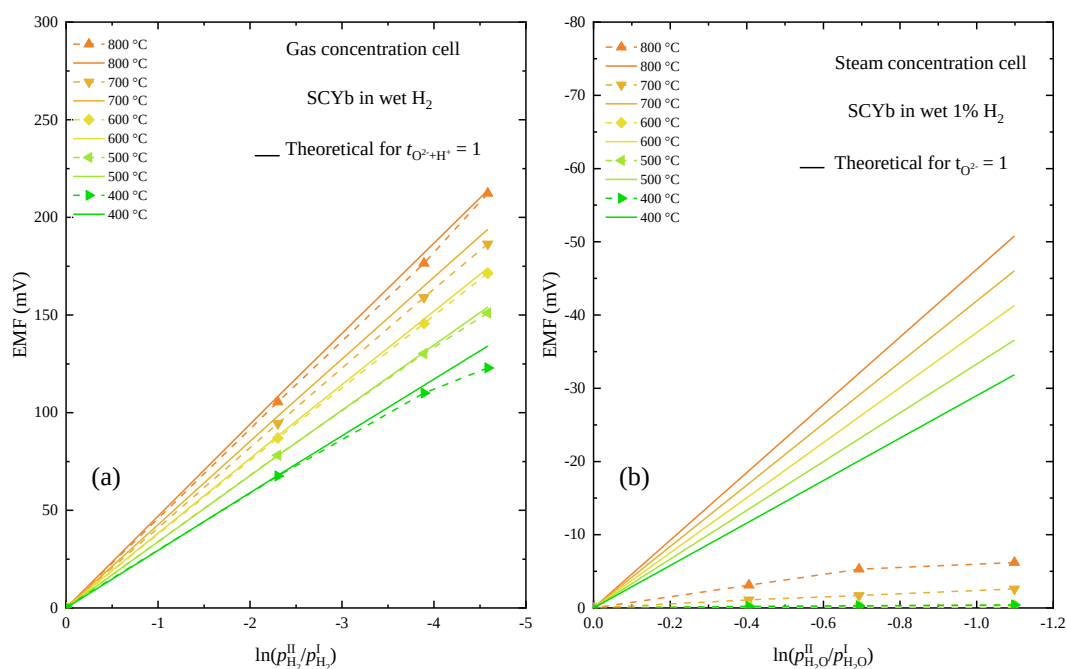


Figure 3-6 SCYb 濃淡電池結果 (a)水素雰囲気濃淡電池 (b)水素中での水蒸気濃淡電池

さらに交流四端子法により測定した電気伝導度と濃淡電池試験から得られた輸率から見積もった各イオンの伝導度を Figure 3-7 に示す。800 °C においてもプロトン伝導が酸化物イオン伝導に比べて一桁近く大きな伝導度を有することが示された。つまり SCYb は 800 °C までの温度域で加湿 1% $\text{H}_2$  雰囲気中ではほとんどの伝導をプロトンが担うプロトン伝導体であると言い換えられる。

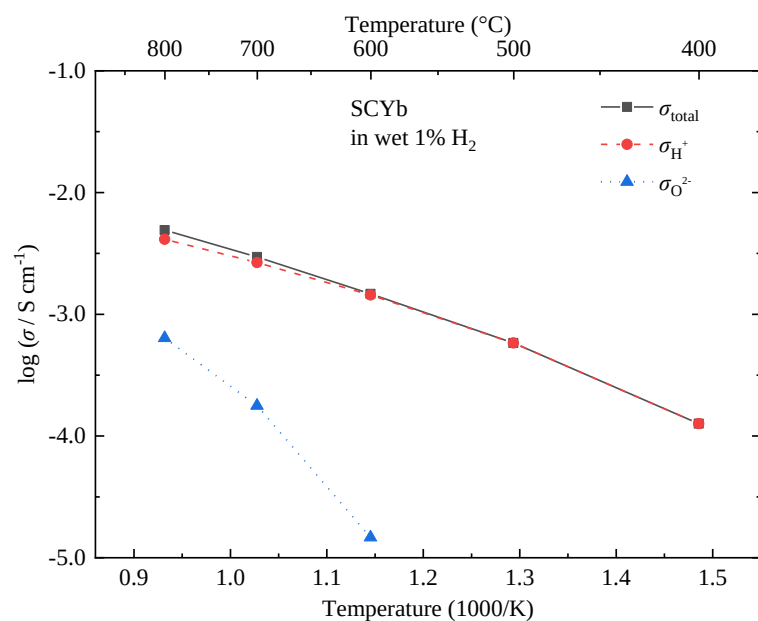


Figure 3-7 SCYb における加湿 1%水素雰囲気中での各電荷担体の伝導度

### 3-3-4 SZCY における水素・水蒸気濃淡電池試験及び電気伝導度測定

前項で輸率を検討した SZY と SCYb の B サイト混合組成である SZCY についても同様に輸率の検討を行った。水素濃淡電池および水蒸気濃淡電池の結果を Figure 3-10 (a, b) に示す。上記の 2 組成と同様に測定温度域ではプロトン伝導が優勢であることが示された。さらに Figure 3-11 に加湿 1% $\text{H}_2$  雰囲気での部分電気伝導度の温度依存性を示した。SZCY では測定温度域ではプロトン伝導が優勢ではあるが、測定した他の組成に比べ 800 °C での酸化物イオン伝導の寄与が大きい。

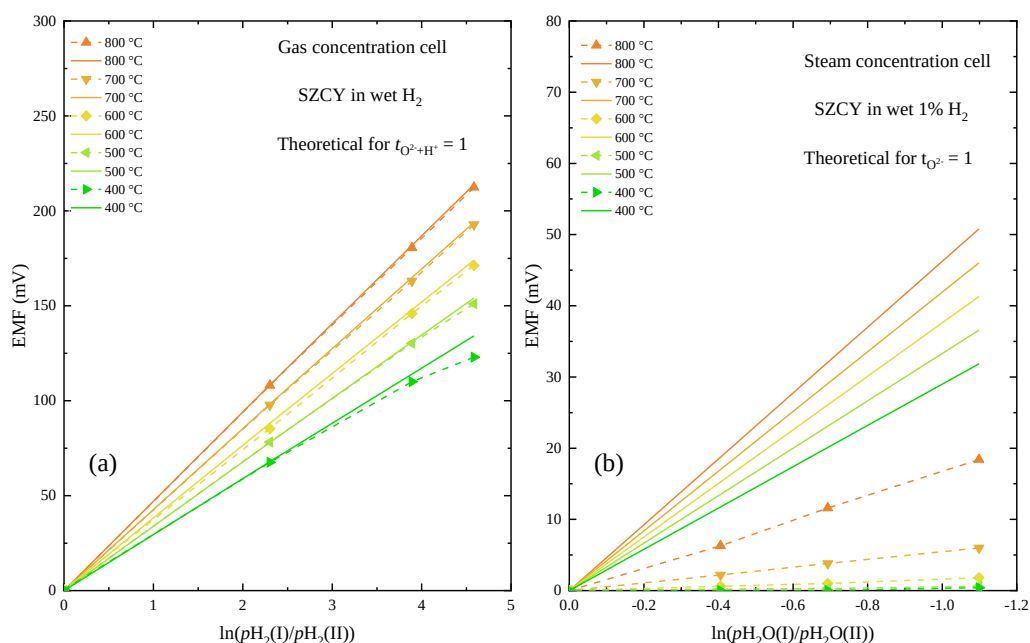


Figure 3-8 SZCY の加湿水素雰囲気中の (a)水素濃淡電池 (b)水蒸気濃淡電池結果

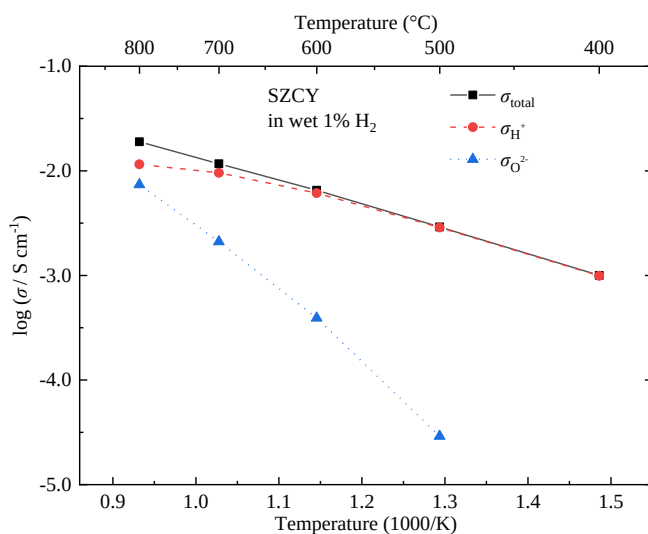


Figure 3-9 SZCY における加湿 1%水素雰囲気中の各電荷担体の伝導度

### 3-3-5 SZY、SCYb および SZCY の輸率の比較および考察

まず、SCYb および SZCY の低温での測定では高  $\ln(p_{\text{H}_2^{\text{I}}}/p_{\text{H}_2^{\text{II}}})$  のとき、つまり 1% $\text{H}_2$ : $\text{H}_2$  雰囲気において実験値が理論値よりも低く、傾きが曲がった点について考察する。まず、水素の酸化による水の生成反応を式(3-3)に示す。



この反応の平衡定数 $K_{\text{H}}$ は式(3-4)より与えられ、また式(3-4)を酸素分圧について書き直すと式(3-5)が得られる。

$$K_{\text{H}} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2}{p_{\text{O}_2}} \quad (3-4)$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2}{K_{\text{H}}} \quad (3-5)$$

平衡定数は温度のみの関数であるから、温度を決めると酸素分圧は水素と水蒸気の分圧の比によって決定される。平衡定数 $K_{\text{H}}$ は Tagawa によって詳細に調査されており、例えば 600 °C で  $K_{\text{H},600} = 7.72 \times 10^{23} \text{ [atm}^{-1}\text{]}$ , 400 °C で  $K_{\text{H},400} = 4.32 \times 10^{32} \text{ [atm}^{-1}\text{]}$  である[20]。この結果は低温ほど水の分解によって酸素が生じにくいことを示す。

また、Ce を含むプロトン伝導性酸化物では極低酸素分圧領域では酸素分圧の低下に伴って電気伝導度が増加する報告がある[21–23]。Bonanos らはこのような低酸素分圧下での電気伝導度の増加は、電子伝導の増加ではなく、電気的中性条件に従って増加したプロトン濃度に由来したプロトン伝導の増加した結果であると報告している[18, 24, 25]。ただし、実験による調査は 600 °C 以上で行われており、より低い温度・酸素分圧下では、電子伝導の発現を完全に否定はできない。本測定雰囲気では、水蒸気分圧 1.9 kPa の時、水素分圧が大気圧( $\approx 100\text{kPa}$ )を代入すると 400 °C では  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-36} \text{ Pa}$  である。このような極低酸素分圧領域で n 型伝導が発現した結果、イオン輸率に対して電子伝導の輸率が無視できなくなるほど大きくなり、起電力の低下が生じたと考察される。

さらに SZCY は SZY や SCYb に比べてプロトン輸率の低下する温度が低い。この結果は酸化物中のプロトン溶解量と関連付けられる。結晶中にプロトンを取り込む反応は欠陥平衡式(3-6)で表される。



右向きの反応は発熱反応であるため[26]、温度が増加するにしたがって、左向きの反応が優勢となり、水の脱離が生じる。Figure 3-10 に TGA を用いた SCYb の重量の温度依存性を示す。乾燥雰囲気では水和水を脱離させた後、加湿雰囲気では温度を降温し、各温度での重量の変化を調査した。重量の変化は水の吸着によって生じるので、各温度での水和水量、すなわちプロトンの溶解量を見積もることができる。TGA によって見積もった各温度での SZCY および SCYb のプロトン溶解量を Figure 3-11 に示す。SZCY では 600 °C 程度から水の脱離によってプロトン溶解量が低下するのに対し、SCYb では 800 °C までプロトン溶解量の低下が生じない。

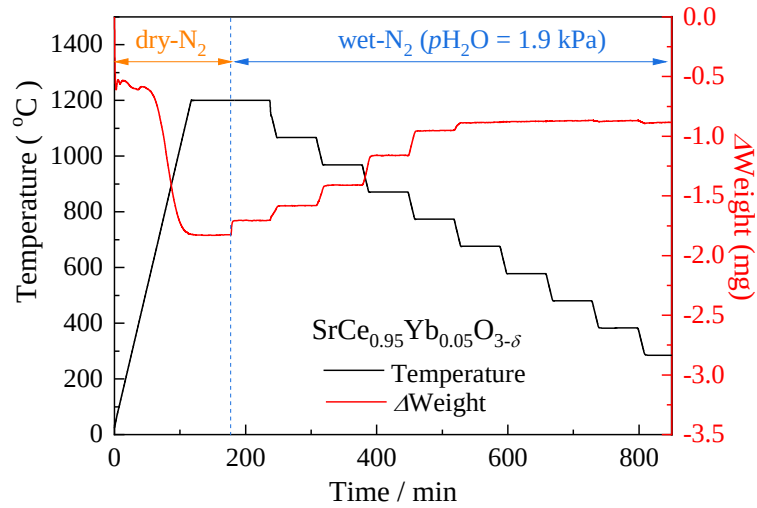


Figure 3-10 TGA を用いた SCYb の重量の温度依存性

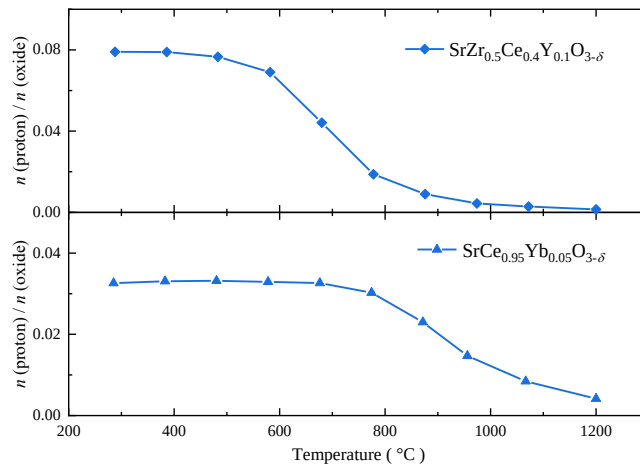


Figure 3-11 SZCY および SCYb の温度に対するプロトンの溶解量

TGA の結果から、水の脱離とプロトン輸率の低下が始まる温度は一致しており、水の脱離がプロトン輸率の低下を引き起こすことが示された。したがって、SZY における水の脱離は 1000 °C 付近まで生じないと予想され、B サイト元素の Zr と Ce の混合は、低温での水の脱離を引き起こし、それに伴うプロトン輸率の低下を生じることが示された。

SZY、SCYb および SZCY それぞれの加湿水素雰囲気中での輸率を Figure 3-12 および Table 3-4 にまとめた。さらに Iwahara らによる  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) および Guan らによる  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (SCY) の燃料電池モードでの輸率の調査結果を引用しともに示す[27, 28]。SCYb と SCY はほぼ同じ輸率を示したことから、ドーパントの Y と Yb の違いは輸率に影響を及ぼさないことが分かった。どの組成でも電子的な伝導の寄与はほとんどなく、高温ほどプロトン伝導に代わって酸化物イオン伝導が発現する傾向が得られた。

また SZCY では前述したように SCY と SZY に比べてプロトン輸率が低下する温度が低い傾向が得られた。Ricote らによると A サイトに Ba を用いた  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCY) では Ce の割合が高いほど、600 °C でのプロトン輸率が線形に低下することを報告しており[29]、SZCY の場合とは異なっている。また BZCY では SZCY のような最適 Zr:Ce 比での電気伝導度の極大値は示さず、Ce 割合の増加によって電気伝導度が単調に増加する[29–31]。つまり、SZCY が Zr:Ce=5:4 の比で電気伝導度が極大値となる理由について明らかになっていないが、組成に対する不連続な（極大値を示すような）電気伝導度の増加は水の容易な脱離を引き起こし、それに伴いプロトン輸率が低下することを明らかにした。

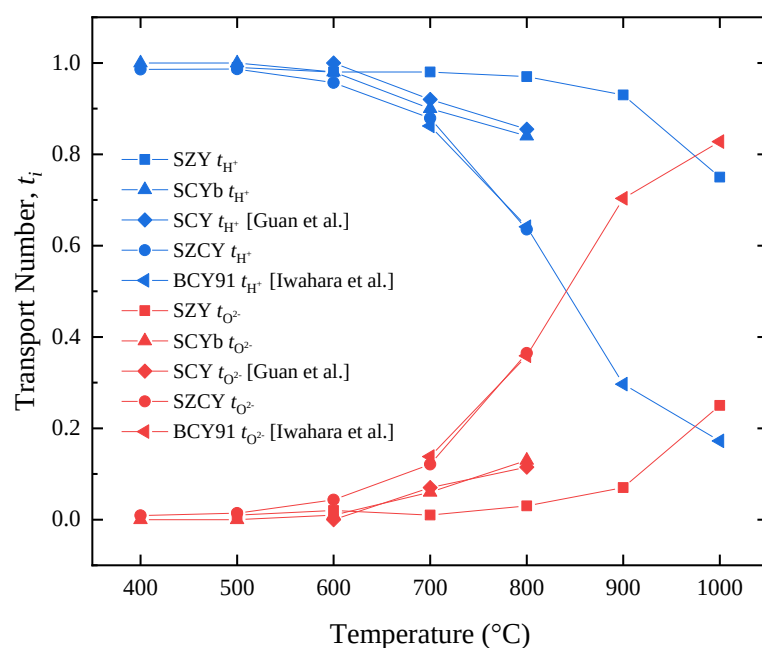


Figure 3-12 各伝導種の輸率の温度依存性

Table 3-4 加湿 1% $\text{H}_2$  中での SZY、SCYb および SZCY の輸率

| Composite | $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ |                  |                     | $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ |                  |                     | $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ |                  |                     |
|-----------|------------------------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------|
| Density   | 95.1%                                                |                  |                     | 95.0%                                                   |                  |                     | 95.4%                                                               |                  |                     |
|           | $t_{e^-}$                                            | $t_{\text{H}^+}$ | $t_{\text{O}^{2-}}$ | $t_{e^-}$                                               | $t_{\text{H}^+}$ | $t_{\text{O}^{2-}}$ | $t_{e^-}$                                                           | $t_{\text{H}^+}$ | $t_{\text{O}^{2-}}$ |
| 1000 °C   | 0.00                                                 | 0.75             | 0.25                | -                                                       | -                | -                   | -                                                                   | -                | -                   |
| 900 °C    | 0.00                                                 | 0.93             | 0.07                | -                                                       | -                | -                   | -                                                                   | -                | -                   |
| 800 °C    | 0.00                                                 | 0.97             | 0.03                | 0.03                                                    | 0.84             | 0.13                | 0.00                                                                | 0.64             | 0.36                |
| 700 °C    | 0.01                                                 | 0.98             | 0.01                | 0.04                                                    | 0.90             | 0.06                | 0.00                                                                | 0.88             | 0.12                |
| 600 °C    | 0.00                                                 | 0.98             | 0.02                | 0.01                                                    | 0.98             | 0.01                | 0.00                                                                | 0.96             | 0.04                |
| 500 °C    | 0.00                                                 | 0.99             | 0.01                | 0.00                                                    | 1.00             | 0.00                | 0.00                                                                | 0.99             | 0.01                |
| 400 °C    | -                                                    | -                | -                   | 0.00                                                    | 1.00             | 0.00                | 0.00                                                                | 0.99             | 0.01                |

### 3-4 結論

本章では典型的なプロトン伝導性酸化物である SZY, SCYb, SZCY の温度毎の輸率を濃淡電池によって調査した。

まず水素濃淡電池試験と酸素濃淡電池試験のどちらを用いて輸率を求めるべきかを検討した。プロトン伝導性固体酸化物では酸素雰囲気中ではホール伝導が生じるため、酸素濃淡電池では電子リークが生じ、起電力を正確に測定できないため、水素濃淡電池を採用した。濃淡電池とプロトン溶解量の結果はよく対応しており、水の脱離によってプロトン溶解量が低下する温度とプロトン伝導度が低下する温度は合致していた。さらに、B サイトに Zr と Ce を混合した組成である SZCY は、混合する前の組成である SCY と SZY に比べて水が脱離しやすく、より低温からプロトン輸率が低下することを示した。

ただし、どの組成でも加湿水素雰囲気中では電子的な伝導の寄与はほとんどないイオン伝導体であり、800 °C 以下ではプロトン伝導が優勢であることが示された。

### 参考文献

1. Iwahara H, Esaka T, Uchida H, Maeda N (1981) Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. Solid State Ionics 3–4:359–363

2. Iwahara H, Yajima T, Hibino T, et al (1993) Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. *Solid State Ionics* 61:65–69
3. Fukatsu N, Masuoka H, Kato H, Kurita N (2006) Hydrogen and Oxygen Chemical Potential Dependence of Electrical Conductivity of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ . *Adv Mater Res* 11–12:125–128
4. Dahl PI, Haugrud R, Lein HL, et al (2007) Synthesis, densification and electrical properties of strontium cerate ceramics. *J Eur Ceram Soc* 27:4461–4471
5. Matsumoto H, Iida Y, Iwahara H (2000) Current efficiency of electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature proton conductor  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ . *Solid State Ionics* 127:345–349
6. Matsumoto H, Hamajima S, Yajima T, Iwahara H (2001) Electrochemical Hydrogen Pump Using  $\text{SrCeO}_3$ -Based Proton Conductor: Effect of Water Vapor at the Cathode on the Pumping Capacity. *J Electrochem Soc* 148:D121
7. Matsumoto H, Hamajima S, Yajima T, Iwahara H (2001) Electrochemical hydrogen pump using a high-temperature-type proton conductor: improvement of pumping capacity. *Solid State Ionics* 145:25–29
8. Kudo T, Yashiro K, Matsumoto H, et al (2008) Slow relaxation kinetics of  $\text{Sr}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_3$  in wet atmosphere. *Solid State Ionics* 179:851–854
9. Matsumoto H, Sakai T, Okuyama Y (2012) Proton-conducting oxide and applications to hydrogen energy devices. *Pure Appl Chem* 85:427–435
10. Leonard K, Druce J, Thoreton V, et al (2018) Exploring mixed proton/electron conducting air electrode materials in protonic electrolysis cell. *Solid State Ionics* 319:218–222
11. Leonard K, Lee YS, Okuyama Y, et al (2017) Influence of dopant levels on the hydration properties of SZCY and BZCY proton conducting ceramics for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 42:3926–3937
12. Okuyama Y, Isa K, Lee YS, et al (2015) Incorporation and conduction of proton in  $\text{SrCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics* 275:35–38
13. Ding X, Liu Y, Gao L, Guo L (2008) Synthesis and characterization of doped  $\text{LaCrO}_3$  perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method. *J Alloys Compd* 458:346–350
14. Li S, Ge L, Gu H, et al (2011) Sinterability and electrical properties of ZnO-doped  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  electrolytes prepared by an EDTA-citrate complexing method. *J Alloys Compd* 509:94–98
15. Anjaneya KC, Singh MP (2017) Synthesis and properties of gadolinium doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method. *J Alloys Compd* 695:871–876
16. Leonard K, Okuyama Y, Takamura Y, et al (2018) Efficient intermediate-temperature steam electrolysis with  $\text{Y}:\text{SrZrO}_3\text{--SrCeO}_3$  and  $\text{Y}:\text{BaZrO}_3\text{--BaCeO}_3$  proton conducting perovskites. *J Mater Chem A* 19113–19124

17. Uchida H, Maeda N, Iwahara H (1983) Relation between proton and hole conduction in  $\text{SrCeO}_3$ -based solid electrolytes under water-containing atmospheres. *Solid State Ionics* 11:117–124
18. Bonanos N, Poulsen FW (1999) Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates. *J Mater Chem* 9:431–434
19. Kreuer KD (1999) Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* 125:285–302
20. 田川博章 (1998) 固体酸化物燃料電池と地球環境
21. Bonanos N (1993) Transport study of the solid electrolyte  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  at high temperatures. *J Phys Chem Solids* 54:867–870
22. Somekawa T, Matsuzaki Y, Tachikawa Y, et al (2016) Physicochemical properties of proton-conductive  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$  solid electrolyte in terms of electrochemical performance of solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 41:17539–17547
23. He T, Kreuer KD, Baikov Y., Maier J (1997) Impedance spectroscopic study of thermodynamics and kinetics of a Gd-doped  $\text{BaCeO}_3$  single crystal. *Solid State Ionics* 95:301–308
24. Phillips RJ, Bonanos N, Poulsen FW, Ahlgren EO (1999) Structural and electrical characterisation of  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ . *Solid State Ionics* 125:389–395
25. Bonanos N (2001) Oxide-based protonic conductors: Point defects and transport properties. *Solid State Ionics* 145:265–274
26. Krug F, Schober T (1997) The high-temperature proton conductor strontium zirconate: Thermogravimetry of water uptake. *J Am Ceram Soc* 80:794–796
27. Guan J, Dorris SEE, Balachandran U, Liu ML (1998) Transport properties of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  and its application for hydrogen separation. *Solid State Ionics* 110:303–310
28. Iwahara H, Yajima T, Ushida H (1994) Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ( $\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$ ) in  $\text{BaCeO}_3$ -based electrolytes. *Solid State Ionics* 70–71:267–271
29. Ricote S, Bonanos N, Caboche G (2009) Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ . *Solid State Ionics* 180:990–997
30. Zhong Z (2007) Stability and conductivity study of the  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  systems. *Solid State Ionics* 178:213–220
31. Fabbri E, D’Epifanio A, Di Bartolomeo E, et al (2008) Tailoring the chemical stability of  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *Solid State Ionics* 179:558–564

## 第4章 アクセプター添加 SrZrO<sub>3</sub> および SrCeO<sub>3</sub> への白金の微分散による電気伝導度への影響

### 4-1 背景と目的

第1章でも議論したように、プロトン伝導性固体酸化物は加湿水素の存在下では以下の欠陥平衡式(4-1)に従って結晶格子中にプロトンを取り込む。



つまり、十分な水素および水蒸気が供給される環境下ではプロトン濃度はホール濃度と密接に関連し、ホール濃度を増加させることで主たる電荷担体であるプロトン濃度の増加が期待される。

プロトン伝導性酸化物中のホール濃度を増加させるために、ヘテロ界面の利用が考えられる。Figure 4-1 に金属/酸化物ヘテロ界面近傍のバンドベンディングモデルの模式図を示す。プロトン伝導性酸化物はアクセプターを添加した p 型のバンド構造となっているため、酸化物のフェルミ準位  $E_{\text{F,oxide}}$  が金属のフェルミ準位  $E_{\text{F,metal}}$  よりも小さい場合、接触前には Figure 4-1 (a) のようなバンド構造が想定される。接触後は両者のフェルミ順位を合わせるように金属から酸化物側へと電子が移動するため、Figure 4-1 (a') に示すように酸化物側ヘテロ界面近傍にはバルクよりもホール濃度が低い空間電荷層が形成される。一方、 $E_{\text{F,oxide}}$  が  $E_{\text{F,metal}}$  よりも大きい場合には、Figure 4-1 (c) のようにバンドの曲がりが生じ、酸化物から金属へと電子が移動するため、Figure 4-1 (c') に示すように酸化物側にはバルクよりもホール濃度が増加した空間電荷層が形成される。さらに、 $E_{\text{F,oxide}}$  と  $E_{\text{F,metal}}$  が同等の場合、Figure 4-1 (b') に示すように接触によって電子のやり取りが生じずに、空間電荷層は形成されないと考えられる。これらの効果は、プロトン伝導性酸化物の電気伝導度を増加させるために使用することができる。

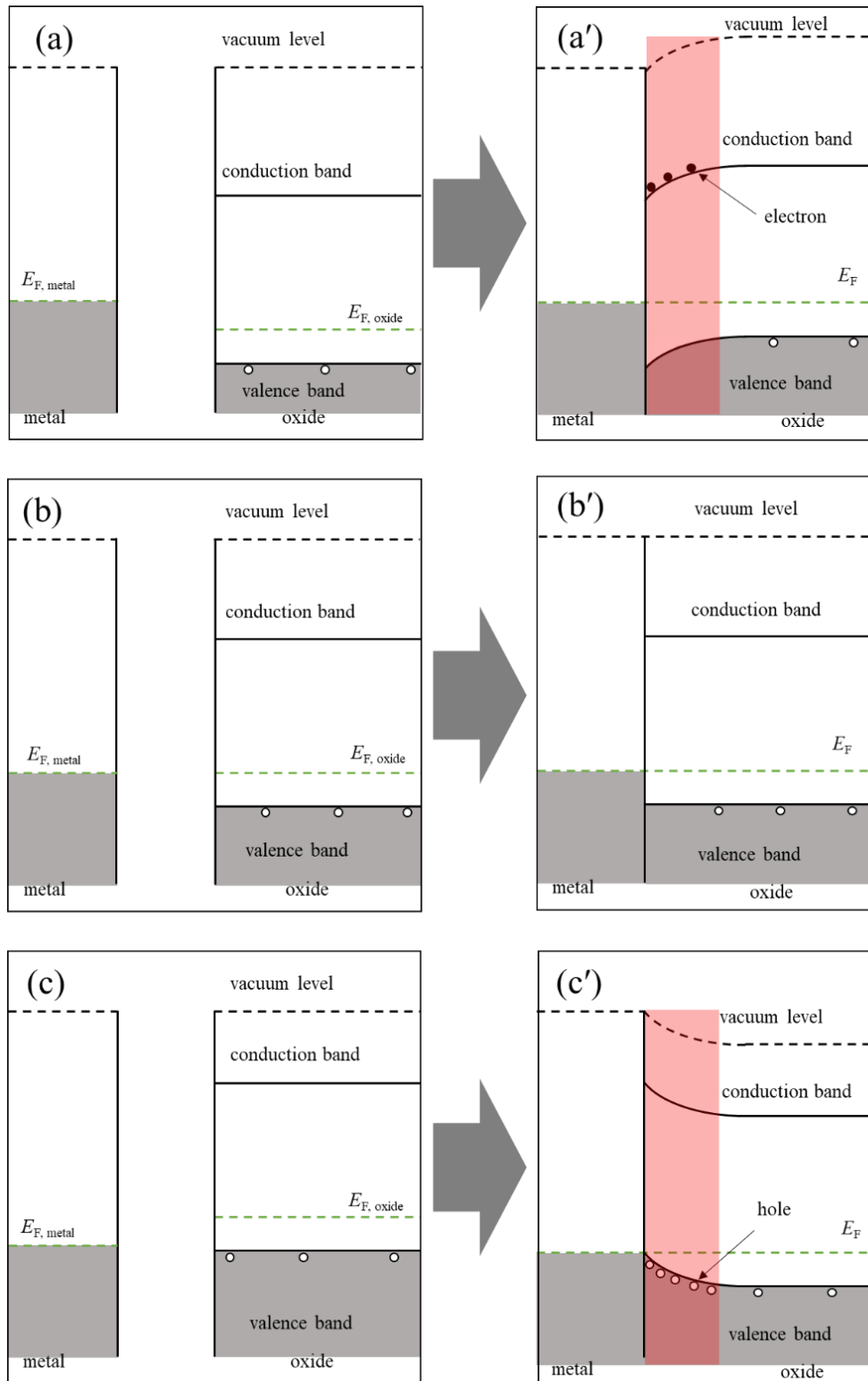


Figure 4-1 バンドベンディングモデルの模式図。接触により生じた空間電荷層を赤色で示した。(a) $E_{F,oxide}$  が  $E_{F,metal}$  よりも小さい場合の接触前および(a')接触後のバンドベンディング模式図 (b) $E_{F,oxide}$  と  $E_{F,metal}$  が同等の場合の接触前および(b')接触後のバンド図 (c) $E_{F,oxide}$  が  $E_{F,metal}$  よりも大きい場合の接触前および(c')は接触後のバンドベンディング模式図

金属/電解質界面近傍の空間電荷層の特性を評価するための構成として、Figure 4-2 (a) に示すように、固体電解質中に金属粒子を導入し、コンポジット全体の電気的特性を評価する方法と、Figure 4-2 (b)のように固体電解質表面に金属を接触させ界面の電気的特性を評価する方法が考えられる。

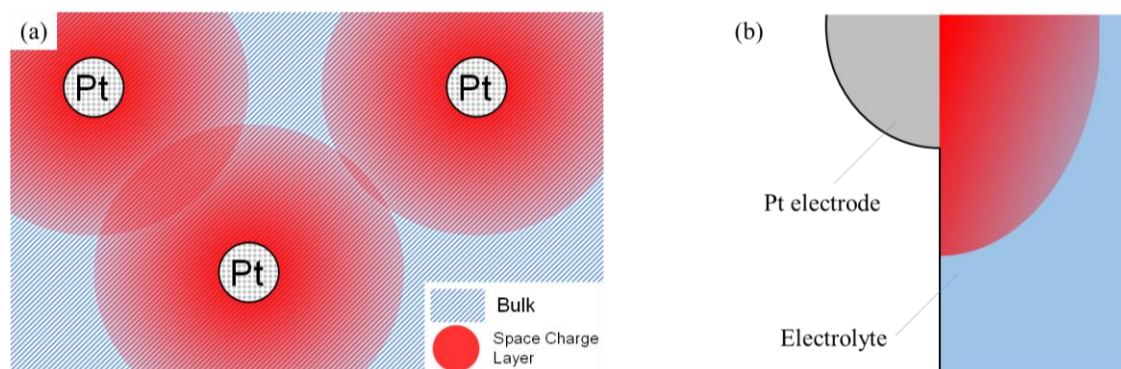


Figure 4-2 金属/電解質界面に形成する空間電荷層 (a) 固体電解質中に金属粒子を導入した場合 (b) 固体電解質表面に金属を接触させた場合

前者の例として、当研究室では、これまでにプロトン伝導性酸化物である  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (以下、SZY) 中にナノサイズの Pt 粒子を析出させると、Pt/SZY ヘテロ界面における界面効果の発現によりマクロな電気的特性である電気伝導度が著しく低下することをナノイオニクス (ナノプロトニクス) として報告している[1-3]。

報告によると、まず測定温度 1000 °C において白金を添加したペロブスカイト構造を有する SZY (Pt-SZY)は加湿 Ar や air 雰囲気のような酸化雰囲気中では、白金を添加していない SZY と近い電気伝導度を示す。その一方で、還元雰囲気である  $\text{H}_2$  雰囲気中では、電気伝導度が急激に低下し、白金を添加していないものに比べ約一桁小さい。この低下の理由を調査するため、XANES、EXAFS により各雰囲気での白金の固溶や析出の状態を調査している。XANES のスペクトルは水素に曝した Pt-SZY では金属白金とよく似た形状を示すことから、コンポジット中に金属白金の存在が示唆される。また EXAFS から、水素暴露前の試料では Pt-O 結合に鋭いピークが検出されるのに対し、水素暴露後の試料では Pt-O 結合のピーク高さは低くなり、一方で金属白金で見られる Pt-Pt ピーク付近にピークが生じる。これらの調査から白金は水素暴露によって酸化物結晶格子から飛び出し白金粒子として存在していることが支持される。さらに、TEM 観察によって直接白金粒子は観察され、材料中に 1 nm – 3 nm 程度の大きさのナノ粒子として微細に析出していること

が確認された。ここで、SZY 母相の結晶粒の大きさはおよそ 1  $\mu\text{m}$  程度であることから、数ナノメートル間隔で均一に析出していることは、白金粒子は粒界に偏析せずに粒内で均一に析出していると言い換えられる。以上が、微細な白金粒子の析出によって電気伝導度を低下させたナノイオニクス例である。

一方 Figure 4-2 (b)に示した構成で空間電荷層を評価した例として、これまで電極に白金を、電解質に SZY もしくは  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (以下、SCYb) を用いたセルの水素ポンプ試験における電極過電圧が報告されている[4]。報告では SZY では大きな電極過電圧が生じる一方 SCYb では電極過電圧は小さく、SZY よりも大電流の印加による水素ポンプを達成している。この結果が示唆することは、まず SZY では Figure 4-3 (a)に示すように電極電解質界面で電荷担体であるプロトンの濃度が低下し、高抵抗層が形成されている可能性である。この仮定を SCYb の場合にも拡張すると、SCYb では電極過電圧は SZY よりもはるかに小さいため、むしろ界面では伝導度が高い、つまり Figure 4-3 (b)に示すように伝導種であるプロトンが多量に存在する領域が形成されている可能性が考えられる。

したがって、従来電気伝導度の低下をもたらす「負のナノイオニクス」現象としてのみ確認されていた空間電荷領域の利用だが、SCYb に適用することで「正のナノイオニクス」を発現できる可能性が考えられる。

本章では、以前より研究が進められている SZY と、SCYb に白金を添加した試料の電気伝導度の測定を行い、白金の存在状態によるイオン伝導機構の変化や、白金の粒子の析出により生じる金属/酸化物ヘテロ界面における、ナノイオニクス効果のメカニズムの調査を目的とした。

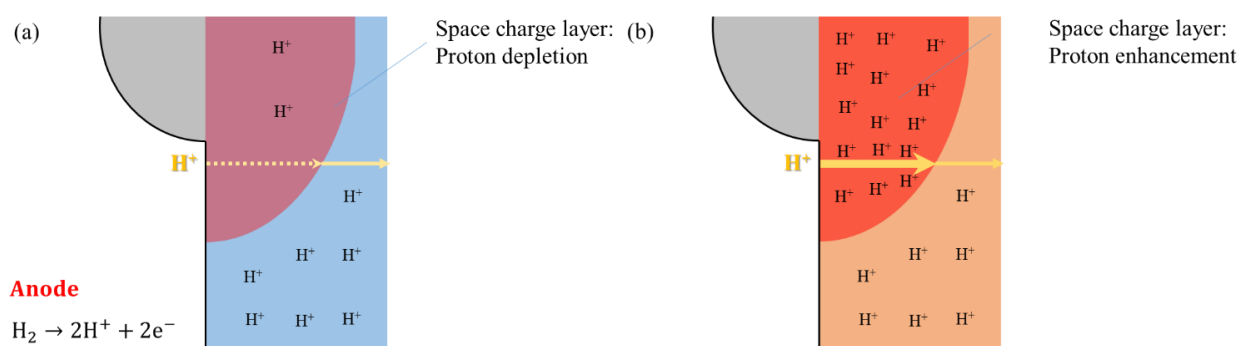


Figure 4-3 表面に形成した電極/電解質界面の空間電荷層 (a)Pt/SZY で予想されるプロトンが空乏した空間電荷層の形成の模式図 (b)Pt/SCYb で予想されるプロトンが増大した空間電荷層の形成の模式図

## 4-2 実験

### 4-2-1 試料調製

本章で用いた Pt-SZY, SZY, Pt-SCYb, SCYb はすべて Pechini 法の一種である燃焼合成法により調製した。調製条件および使用した試薬は第 3 章に示した。白金添加試料では化学量論組成となるように金属元素を溶解した硝酸溶液中に白金源として  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich, 99.95%) を、析出時に体積比で 0.5vol% となるように添加した。

本焼工程では、焼結段階での白金の析出を防ぐために、各組成で白金が析出しない程度の温度での焼成を行った。白金の析出の有無は XRD を用いて白金のピーク付近をスキャンスピードを下げて重点的に調査することによって確認した。

### 4-2-2 実験条件

- 電気伝導度測定試験

棒状試料に対して交流四端子法による電気伝導度測定を行った。装置の構成及び原理は第 2 章に示した通りである。温度の切替はすべて白金の析出を防ぐため、Ar 雰囲気中で行った。測定は高温側から行い、800-400 °C で 100 °C 刻みで電気伝導度測定を行った。ガス雰囲気を air → Ar → 1% $\text{H}_2$  → Ar → air と切り替えながら連続的に電気伝導度を測定した。ディスク状緻密 Pt-SCYb に関してのみ、アルミナ二重管を用いて交流二端子法によって測定を行った。

- 電流遮断法

水素ポンプ試験中に電流の遮断パルスを送ることで、電位の応答から電極の過電圧を見積もった。装置の構成及び原理は第 2 章に示した。

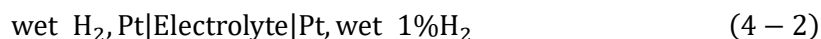
- 濃淡電池試験

後述する緻密な Pt-SCYb に関して、白金の析出が輸率に与える影響を調査するために濃淡電池試験を行った。アルミナ二重管を用いて、第 3 章と同様に行った。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 電流遮断法を用いた SZY および SCYb の白金電極過電圧の測定

白金分散試験の前段階として、SZY および SCYb の 1% $\text{H}_2$  雰囲気中での白金電極を取り付けた電気化学セルでの電極過電圧の調査を行った。水素ポンプ試験における電極過電圧の測定結果を Figure 4-4 に示す。 $\mu_{\text{AC}}$ は電極端子間の過電圧を表す。また測定条件の電池式を式(4-2)に示す。



SZY では微小電流に対して大きな電極過電圧を示した。一方で SCYb では SZY と比較すると電極過電圧は小さく、大電流を印加することができた。この結果は、ガス雰囲気異なる先行研究[4]ともよく整合し、Pt/SZY ヘテロ界面では伝導種であるプロトンが空乏した高抵抗相領域が形成され、一方で Pt/SCYb ヘテロ界面では高抵抗領域が形成されないことが示唆されている。この結果は Figure 4-3 に示した予想を支持するものであり、Figure 4-2 (a)のように SCYb 中に白金を微分散し試料中に空間電荷層領域を広げることによって、SCYb 本来のプロトン伝導度を増加させられることが予想される。また Pt/SZY および Pt/SCYb の触媒活性の良好性を示す指標として交換電流密度 $i_0$ を用いることができる。 $\log(i_{0,\text{SCYb}}/i_{0,\text{SZY}}) \approx 2$ と計算され、この結果からも SZY に対し、SCYb の方が白金電極との間に高抵抗相を生じず良好な活性を有することが示唆される。

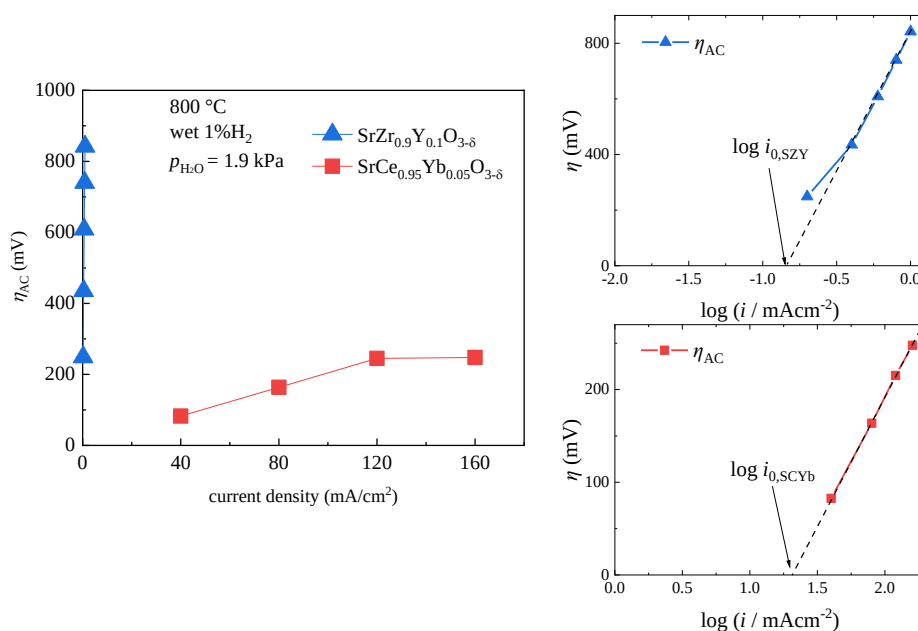


Figure 4-4 SZY および SCYb を用いた水素ポンプ試験で両電極間に生じる過電圧

#### 4-3-2 白金固溶試料の焼成温度の検討

白金の固溶・析出に伴う白金酸化物界面の電気伝導度へ与える効果を検討するには、焼成段階では白金が結晶中に固溶した試料を調製することを目指した。理由は大きく 2 点あり、1 つ目は焼成段階で白金が析出すると雰囲気制御によって白金の固溶・析出を制御できず、白金の析出による変化を実測できない点。2 つ目は白金が粗大に析出し、ヘテロ界面の量が少なくなることでヘテロ界面による効果を十分に確認できなくなると考えられる点である。

Pt-SCYb の焼成温度を検討するために 1100 °C から 1600 °C までの種々の温度で焼成を行った。得られた焼結体の XRD パターンを Figure 4-5 に示す。

どの焼成温度でもペロブスカイト構造単相と思われる XRD パターンを示した。一方で金属白金のピーク付近で重点的にデータを収集した結果を(b)に示す。1200 °C 以上の温度では金属白金の析出が確認された。したがって電気伝導度試験には 1150 °C 焼成試料を用いて雰囲気によって白金の固溶析出を制御して行った。

焼結体の外観写真を Figure 4-6 に示す。1600 °C 焼結体では析出した金属白金に由来すると思われる黒色を呈色した。また表面には金属光沢のある粒子が目視で確認された。白金を添加していない SCYb についても Pt-SCYb と同様の 1150 °C 焼成試料を用意した。また Pt-SZY は先行研究の報告に倣って 1150 °C と 1350 °C で焼成した。それぞれの試料の相対密度は Pt-SCYb, 70.2%; Pt-SZY, 64.1%(1150 °C) 83.7% (1350 °C); SCYb, 69.7%; SZY, 59.8%であった。

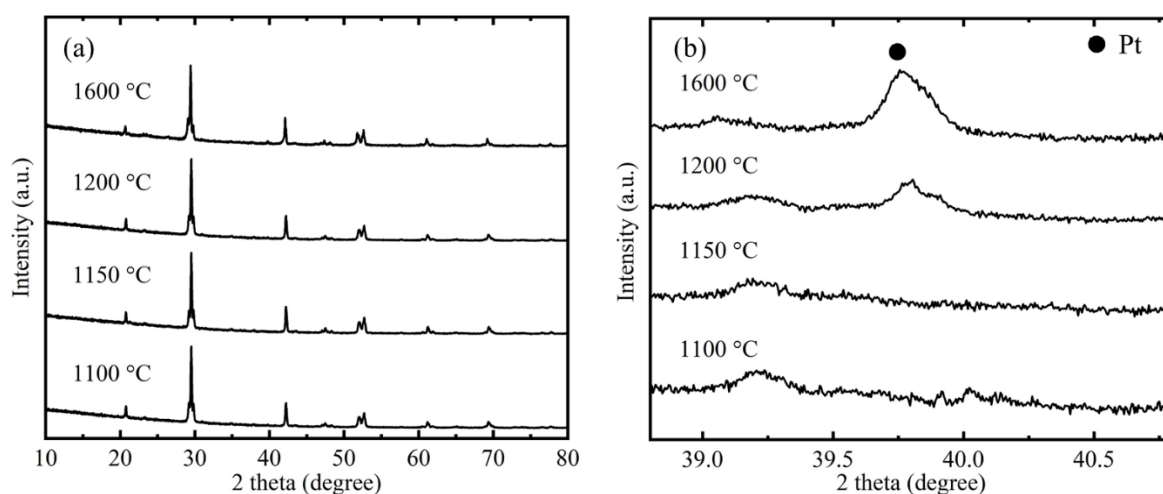


Figure 4-5 (a) Pt-SCYb の各焼成温度での XRD パターン (b) 金属白金のピーク付近での XRD パターン

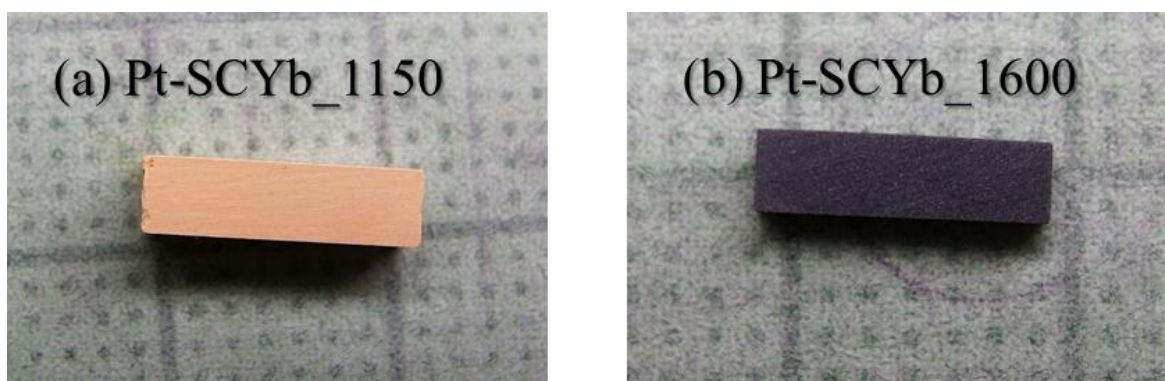


Figure 4-6 Pt-SCYb 焼結体外観写真 (a)1150 °C 焼結体 (b)1600 °C 焼結体

#### 4-3-3 Pt-SCYb と Pt-SZY において白金分散が電気伝導度を与える影響の比較

相対密度の低いイオン伝導酸化物では構造中に空隙が多く、イオン伝導の妨げとなるため、完全な緻密体に比べ電気伝導度が低下する[5]。本測定に用いる試料は緻密体ではないため、相対密度の異なる試料同士では電気伝導度を相互に比較することができない。そこで相対密度の補正式(4-3)を用いてそれぞれの相対密度の電気伝導度への影響を補正した[6]。

$$\sigma_{\text{mea}} = 2(0.01d_{\text{rel}} - 0.5) \times \sigma_{\text{ful}} \quad (4-3)$$

ここで  $\sigma_{\text{mea}}$ ,  $\sigma_{\text{ful}}$ ,  $d_{\text{rel}}$  はそれぞれ測定した伝導度、完全に密な試料の伝導度、そして相対密度を示す。Figure 4-7 に相対密度に対する伝導度の補正を示す。例えば相対密度 70%の試料では完全に密な試料の伝導度に合わせるために 0.4 桁程度の補正を受ける。

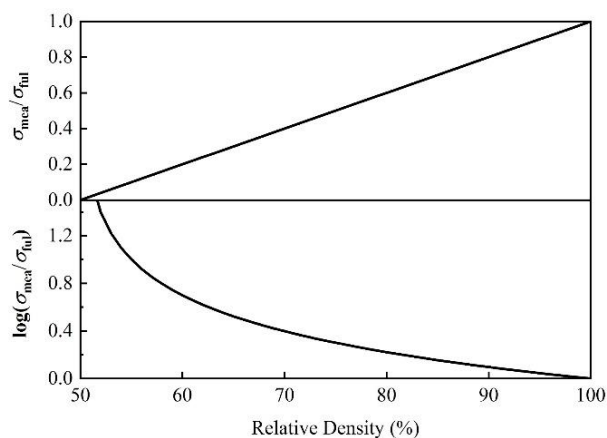


Figure 4-7 電気伝導度に対する相対密度の影響の補正

Figure 4-8 (a)に測定温度800 °CでのPt-SZYの電気伝導度の雰囲気に対する依存性を示した。焼成温度が1150 °Cと1350 °Cと異なるが、雰囲気に対する電気伝導度の推移は似通っており、どちらも1%H<sub>2</sub>中では電気伝導度が急激に低下する傾向が確認された。したがって焼成温度および相対密度は雰囲気に応じた電気伝導度の変化にほとんど影響を及ぼさない。次に、白金の影響を検討するためにFigure 4-8 (b)に測定温度800 °CでのPt-SZYとSZYの電気伝導度の雰囲気に対する依存性を示した。どちらの伝導度もairおよびAr雰囲気では同等の値を示したが、1%H<sub>2</sub>に切り替えるとすぐにPt-SZYの電気伝導度は一桁程度の急激な低下を示した。白金を添加していないSZYと比較して電気伝導度は1/5程度となっている。目的の項にも記したように先行研究において1%H<sub>2</sub>中で還元を行ったPt-SZY中にはナノスケールの微細な金属白金が均一に析出していることをTEMから確認している。また電子線ホログラフィを用いて白金との界面近傍ではSZYが負に帯電していることを明らかにしている[3]。SZYが負に帯電している領域ではプロトンの欠乏が生じ、微細に均一に析出した白金により、Figure 4-2 (a)に赤色で示したように欠乏層が材料全体に広がることで伝導度の低下が引き起こされていると考えられる。

一方でFigure 4-8 (c)に示すように、Pt-SCYbでは、Pt-SZYの場合とは逆にArから1%H<sub>2</sub>に雰囲気を切り替えた直後から電気伝導度の増加が確認された。また、同ロットで調製した別の試料を用いても同様の結果が得られた。Figure 4-8 (e)に示すように1%H<sub>2</sub>に曝す時間を長くすることで、白金の再固溶に要する時間が長くなる傾向が得られた。つまり長時間の還元処理は白金粒子の粒成長を促進し得る可能性が示唆される。

このような伝導度の変化に対する白金の影響を検討するためにFigure 4-8 (d)に白金を添加していないSCYbとの比較を示す。Arから1%H<sub>2</sub>に切り替えたときの変化をSCYbと比較するとPt-SCYbでは大幅な電気伝導度の増加が確認された。したがって、Pt-SCYbでは析出した白金粒子によって電気伝導度が増加していることが予想される。Figure 4-1 (c)のモデルのように、析出した微細な白金とSCYbとの間でSCYb側でホールが増加するような空間電荷層が形成され、欠陥平衡式に従いプロトン濃度が増加した結果と推察される。

また白金を添加していないSCYbにおいても1%H<sub>2</sub>中で伝導度が増加したのは、Bonanosらの報告[7-9]にあるように、組成中のCe<sup>4+</sup>が還元されアクセプターとしてはたらき、プロトンの濃度が増加したことによると考えられる。第3章でSCYbの輸率は加湿1%H<sub>2</sub>中では電子的な輸率は確認されなかった実験結果もこの報告を支持する。Pt-SCYbの1%H<sub>2</sub>中での増加は、白金の析出による増加だけでなく、白金の存在が関係しないこの種の増加も含んでいると考えられる。図の下部に測定前の試料、1%H<sub>2</sub>中で降温し取り出した試料、測

定後に取り出した試料の写真を添付した。さらに1% $\text{H}_2$ に曝したPt-SCYb黒色試料はTEM像からPt-SZYの場合と同様にナノスケールの白金粒子の析出が確認された。したがって、Pt-SCYbの1% $\text{H}_2$ 中での電気伝導度の増加はナノ白金の析出によることが確認された。また、再び酸化処理を行った測定後試料では測定前試料の色に戻っていることから白金の析出が可逆的であることを示している。つまりPt-SCYbではPt-SZYと同様に雰囲気によって白金をナノ粒子で析出・固溶を制御できるが、白金の析出に伴う伝導度の変化の方向が逆であると整理される。

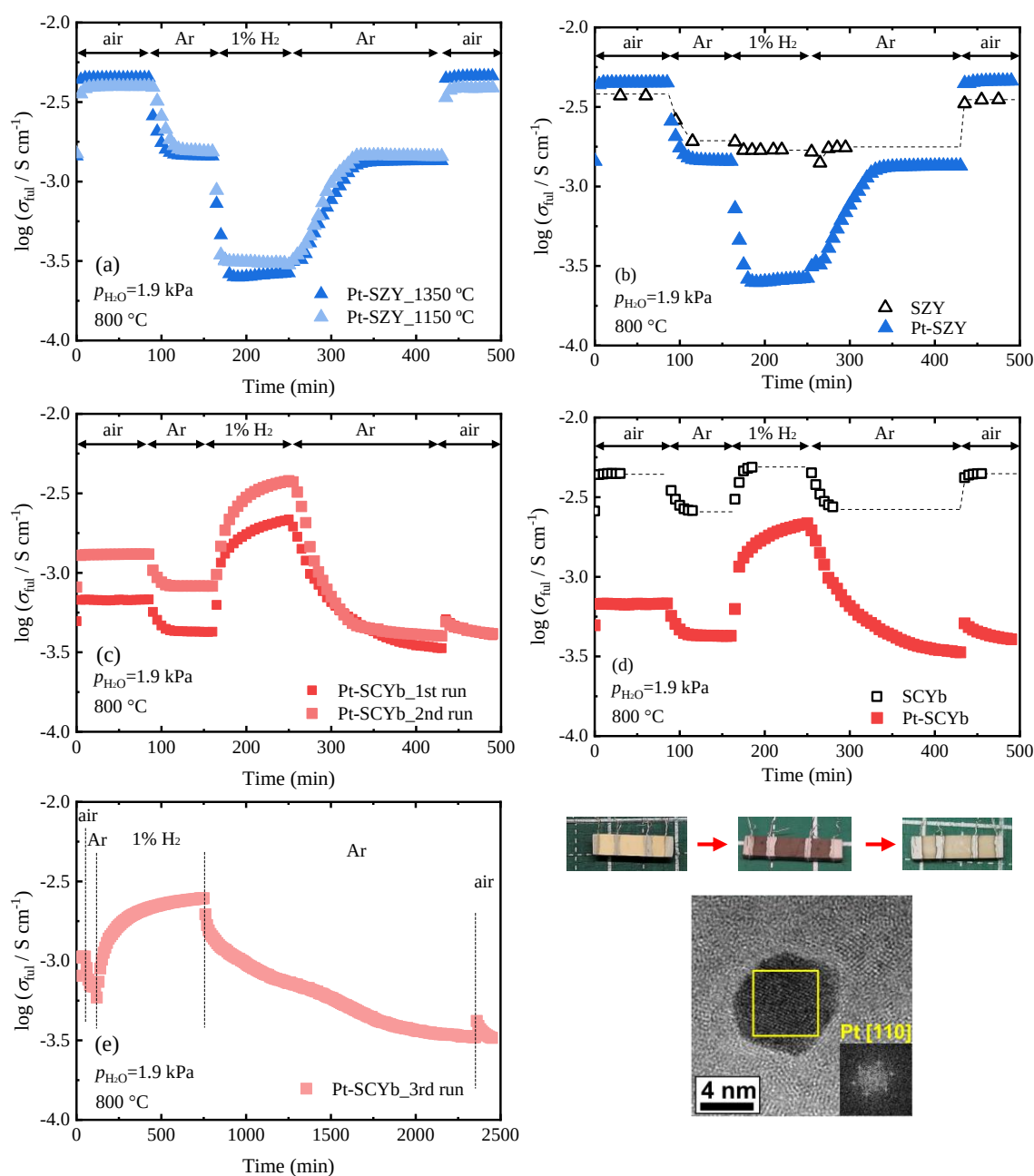


Figure 4-8 電気伝導度の雰囲気依存性 (a)焼成温度の異なる Pt-SZY 比較 (b)Pt-SZY, SZY の比較 (c) Pt-SCYb の再現性 (d)Pt-SCYb, SCYb の比較と各雰囲気での試料の写真および白金析出試料の TEM 像 (e)Pt-SCYb において長時間還元を行った場合

#### 4-3-4 白金を添加していない SCYb と添加した SCYb の比較

Pt-SCYbとSCYbの電気伝導度の温度依存性をFigure 4-9に示す。本測定では電気伝導度は安定するまで十分に時間をかけて得た値をプロットした。Figure 4-9 (a)からPt-SCYbは測定したすべての温度で1% $H_2$ 中ではArに比べ、高い伝導度を示し、Figure 4-9 (b)から白金を添加していないSCYbも各温度でAr中よりも1% $H_2$ 中で伝導度が増加した。

また、各温度でのPt-SCYbとSCYbの電気伝導度を比べてみると、前項とは違った結論が導かれる。まずFigure 4-9 (c)に示すように白金が固溶状態であるAr中のPt-SCYbではPtを添加していないSCYbに比べて電気伝導度が一桁程度小さい。そしてFigure 4-9 (d)に示すように1% $H_2$ 中で白金が析出状態であるPt-SCYbでは白金を添加していないSCYbとほぼ同等の電気伝導度を示す。これらの実験事実から、Pt-SCYbのArから1% $H_2$ に切り替えたときの見た目上の増加は、白金の添加に依らない雰囲気依存の増加と固溶白金による電気伝導度の低下が取り除かれた結果による電気伝導度の回復と整理できる。

白金の固溶により電気伝導度が低下することに関して、ペロブスカイト構造のプロトン伝導性酸化物である $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ に遷移金属を添加したときに電気伝導度が低下することをShimuraらが示している[10]。またLeeらは同様に他のペロブスカイト構造の酸化物も遷移金属によって電気伝導度が低下することを示しており、添加した遷移金属とBサイトイオンの半径の違いによって配位数が低下することを提唱している[11]。固溶白金の存在によってPt-SZYで電気伝導度が低下せずに、Pt-SCYbでは電気伝導度が低下した理由は詳細には第5章のXPSの結果と併せて考察する。

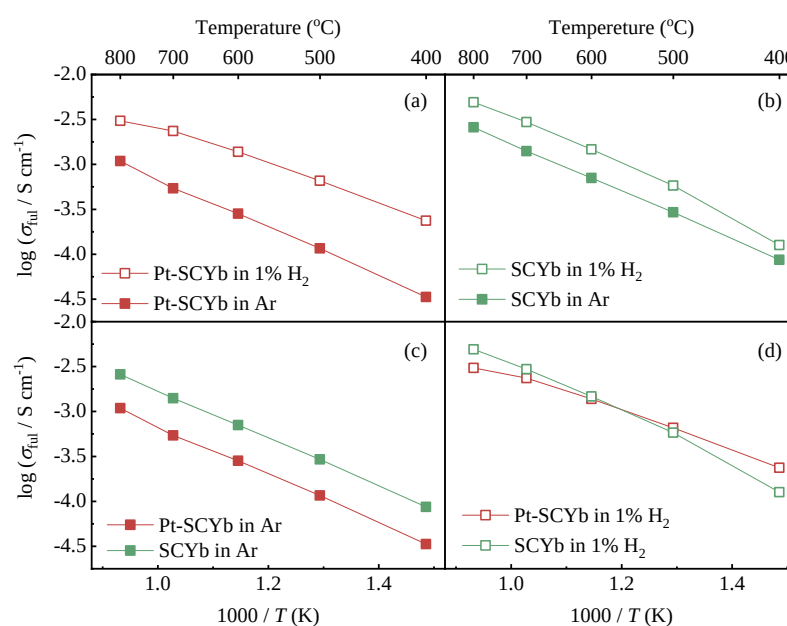


Figure 4-9 Pt-SCYb および SCYb の 1% $H_2$  中および Ar 中での各温度での電気伝導度

また、Pt-SCYbの白金が析出した際の電気伝導度の増加はSCYb由来の増加だけではなく、析出した白金による電子的な伝導の増加の寄与によると考えることが可能である。しかし、Figure 4-19 (d)の電気伝導度の傾きに注目すると、1% $H_2$ 中においてもPt-SCYbとSCYbはほぼ同等の傾きを示した。Figure 4-10にPt-SCYb、SCYbそれぞれの800 °C、1% $H_2$ 中でのナイキストプロットを示す。どちらの試料もほぼ同等の周波数依存性を示した。

SCYbの抵抗値の周波数依存性はPotterらによって詳細に調査されており、イオン伝導が優勢なwet 1% $H_2$ と電子的な伝導が優勢なdry 1% $H_2$ 中ではナイキストプロットの形状が異なることが報告されている[12]。これらの報告と実験事実から、直接的ではないにせよ、Pt-SCYbもSCYbと同じ電荷担体が伝導に寄与していると考えられる。つまり、白金析出試料でも伝導種の変化は起こらずにプロトンが優勢な伝導種として働いていると考えられる。

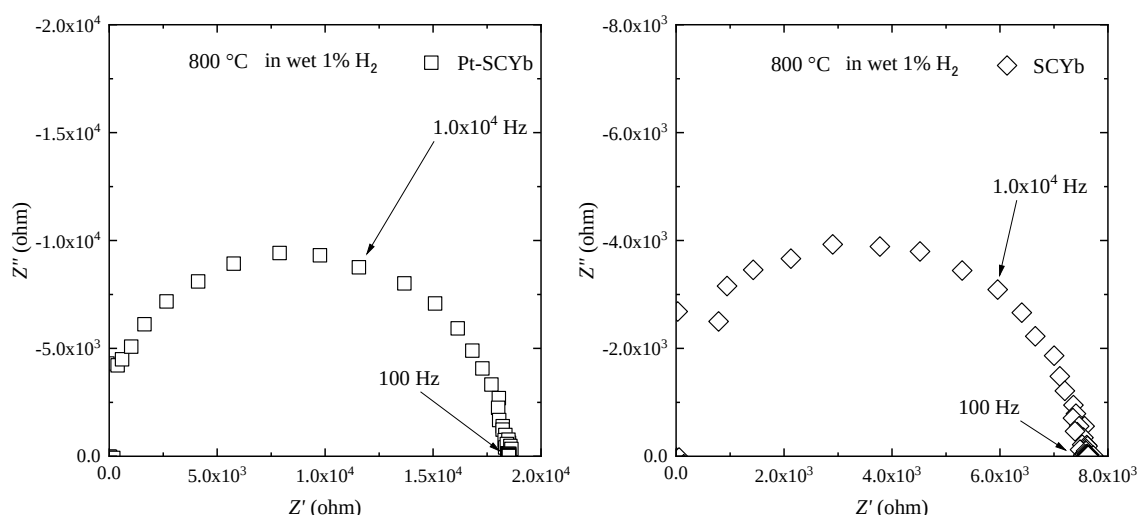


Figure 4-10 (a) Pt-SCYb (b) SCYbの800 °C、1% $H_2$ 中でのナイキストプロット

#### 4-3-5 緻密体を用いた Pt-SCYb の伝導種の決定

第3章で行ったように、輸率を調査するには水素・水蒸気濃淡電池試験が有効である。ただし、4-3-2で記したように本実験では焼結段階では白金が固溶状態という条件のもと試料調製を行っていたため、一般的な緻密体を得る手法である本焼温度の昇温は不適であった。本項に記す濃淡電池試験は改良された燃焼合成法によって緻密なPt-SCYbを得られたことで達成された。

改良された燃焼合成法では燃焼促進剤である硝酸アンモニウムの量を従来の2倍にし、燃焼過程で従来よりも素早く、均一に燃焼を起こした。さらに乾燥過程でほとんどの炭素

を取り去ることで、従来よりも微細で均一な粒子が得られた。この傾向は粉末の比表面積が大きいほど粒成長が進み、高密度になるとの報告とも合致している[13]。他の工程は従来の燃焼合成法と変えずに、また焼成温度は従来同様白金の析出を避けるために1150 °Cで行っている。試料の外観写真とXRDパターンをそれぞれFigure 4-11とFigure 4-12に示した。本焼前の圧粉体は淡い橙色であったのに対し、本焼後試料の外観は透過性のある鮮やかな青緑色であった。またFigure 4-12 (a)のXRDパターンから参考パターンとよく一致した単相のペロブスカイト形構造を有していることが明らかになった。さらにFigure 4-12 (b)で金属白金のピークの付近のデータを重点的に収集しても白金由来のピークは確認されなかったため、添加した白金は固溶している。また計算した相対密度は96.7%であったため、この試料を用いて濃淡電池試験を行った。



Figure 4-11 緻密 Pt-SCYb 試料外観

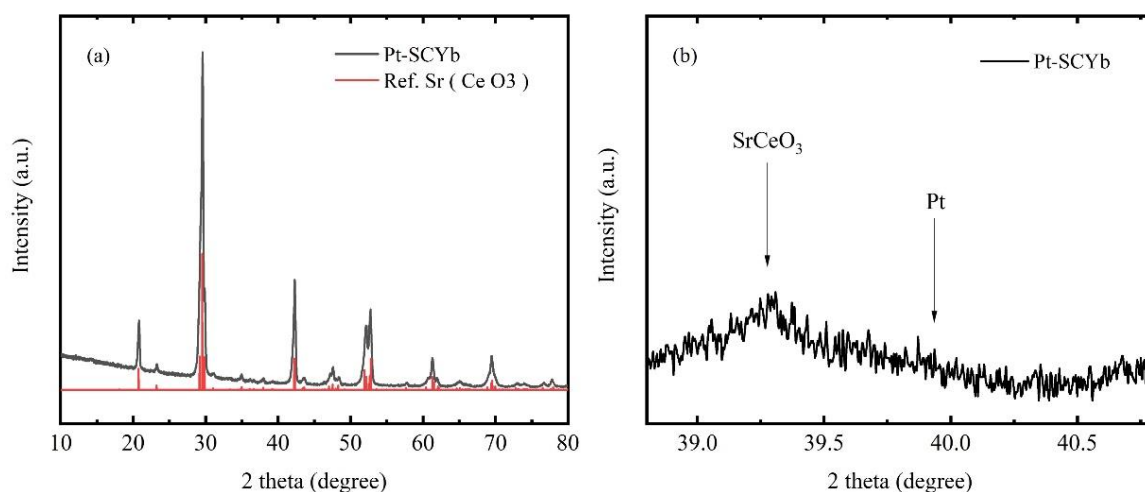


Figure 4-12 緻密 Pt-SCYb の XRD パターン (a)参考パターンとの比較 (b)白金ピーク付近の重点像

まず、緻密 Pt-SCYb においても緻密でない Pt-SCYb 同様に 1% $\text{H}_2$  で白金が析出することを電気伝導度測定によって確認した。雰囲気ごとの電気伝導度の変化を Figure 4-13 に示す。

1% $\text{H}_2$  雰囲気に切り替えてすぐの伝導度の増加は白金を添加していない SCYb にも生じた変化であり、増加量も同程度であることから、白金の有無にかかわらず生じる  $p\text{O}_2$  の変化に伴う伝導度の変化と見なせる。したがってその後の緩やかな増加は白金の析出による伝導度の増加と考えられる。Figure 4-8 (c-e) との比較から、緻密試料の場合は緻密でない Pt-SCYb の場合よりも析出に時間がかかるが、白金が微細に析出することが示された。さらに Ar 雰囲気に戻すことで電気伝導度の低下が確認されたことから、白金が再び固溶するような可逆性を有していることが示された。

緻密でない棒状の Pt-SCYb と同様に雰囲気に応じて白金は析出固溶の応答を示すため、ディスク状の緻密体を用いて輸率の調査が可能であることが示された。

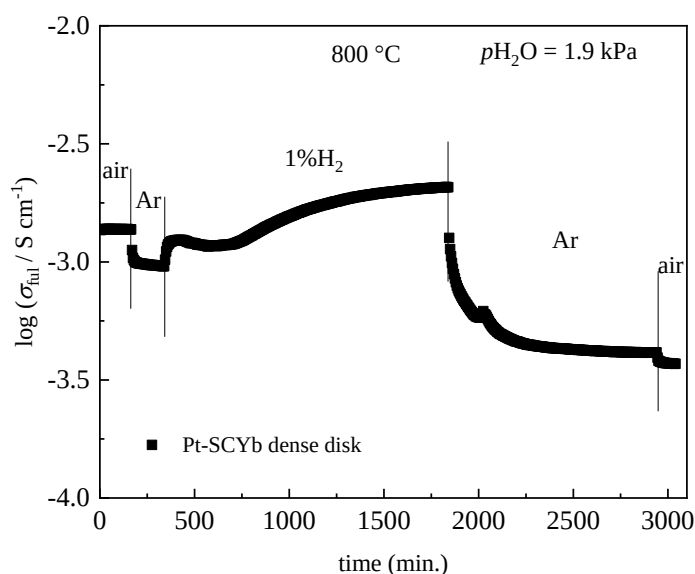


Figure 4-13 緻密なディスク型 Pt-SCYb の雰囲気依存したバルク電気伝導度の変化

さらに二端子法によって得られるナイキストプロットの形状は四端子法によって得られるナイキストプロットに比べ、粒内、粒界、電極成分といった各成分の抵抗への寄与を容易に切り分けが可能な場合がある。白金の固溶・析出がいずれの抵抗成分に影響を及ぼすかを調査するため、各雰囲気での典型的なナイキストプロットを抽出し、Figure 4-14 に示す。なお凡例に示した時間は Figure 4-14 の測定を開始してから時間と対応している。

ナイキストプロットが形成する円弧は高周波数側から粒内抵抗、粒界抵抗、電極抵抗を

示す。本測定条件では粒内抵抗由来の円弧は確認できなかったことから、プロットが $Z'' = 0$ と交わった点から粒内抵抗を見積もった[14]。

air 雰囲気および Ar 雰囲気では粒界抵抗由来とのはっきりとした円弧が確認されたが、一方で 1% $H_2$  中では、粒界由来の抵抗が確認できなかった。白金析出の影響に着目し、白金がほとんど析出していない 600min\_1% $H_2$  と、十分に時間が経過し白金が析出している 1500min\_1% $H_2$  を比較すると、ナイキストプロットの形状に変化は確認されなかった。またナイキストプロットの周波数依存性にも変化がなかったため、白金の析出は、特定の抵抗成分を著しく増加・減少させないことが示された。

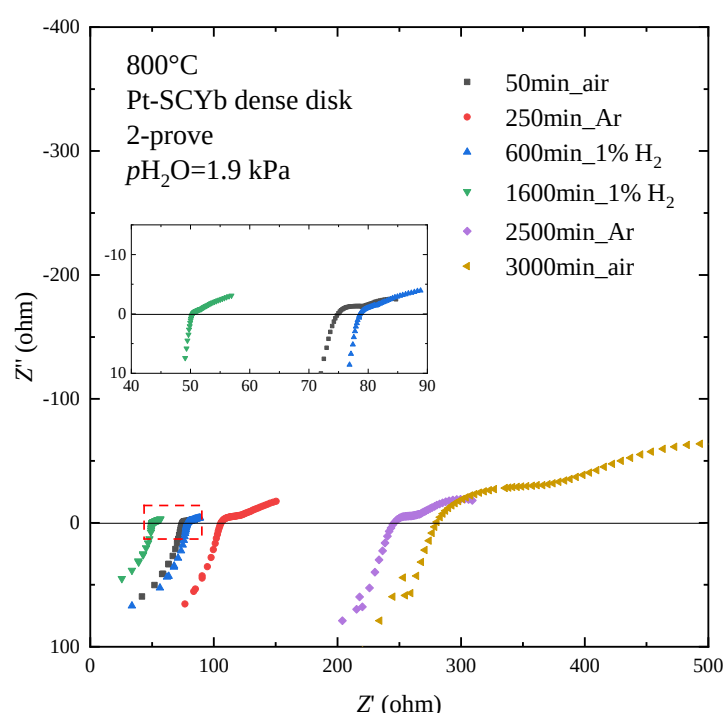


Figure 4-14 緻密な Pt-SCYb の交流二端子法で得られたナイキストプロット

電気伝導度測定に用いた試料は白金の析出固溶に伴って微細な空隙が生じる可能性があったため、同じロットで作成した別の試料を用いて輸率の調査を行った。水素および水蒸気濃淡電池の試験結果を Figure 4-15 に示す。測定の前に 1% $H_2$  に一晩曝し、白金を析出させている。Figure 4-15 (a)に示す水素濃淡電池の結果から、測定した全温度域においてイオンが優勢の電荷担体であり、Figure 4-15 (b)に示す水素雰囲気中での水蒸気濃淡電池試験の結果からプロトン伝導が優勢であることが示された。

得られた輸率を SCYb の輸率とともに Table 4-1 にまとめた。ここで 600 °C 以下の測定では高水素分圧下で起電力のプロットが直線から外れるため、10%  $H_2$  以下の起電力から

$t_i$  の値を算出した。白金が析出したことによる電子的な伝導が増加するような輸率の大きな変化は確認されなかったため、SCYb は白金の界面近傍で伝導度および輸率の変化がほとんど生じないことが示された。

したがって Pt-SCYb で白金析出時に確認された電気伝導度の増加は白金の固溶により低下するプロトン伝導度が回復した結果である。つまり白金と SCYb の界面では Figure 4-2 (c)に示したように SCYb から白金に電子が移動することで、ホール濃度が増加するような空間電荷層が形成されるのではなく、白金と SCYb のフェルミ準位が同程度であるために Figure 4-2 (b)に示したように界面での電子のやり取りが生じないと結論される。600 °C 以下で特徴的な Pt 添加の影響は第 5 章の結果と併せて検討を行う。

本項では副産的にではあるが、焼成温度の大幅な低減が可能な調製法を発見した。例えば 1700 °C 程度の高い焼結温度が必要とされる  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  では少量の Ni や Co などの遷移金属元素を添加することで電気伝導度の低下と引き換えに、焼結温度を 1450 °C まで下げる報告がある[15, 16]。本項では組成・輸率を変化させずに 1600 °C 程度必要であった焼結温度を 1150 °C まで低減することに成功している。Pt-SCYb 以外の組成に関しては未検討であるが、多くの組成への応用が期待される知見である。

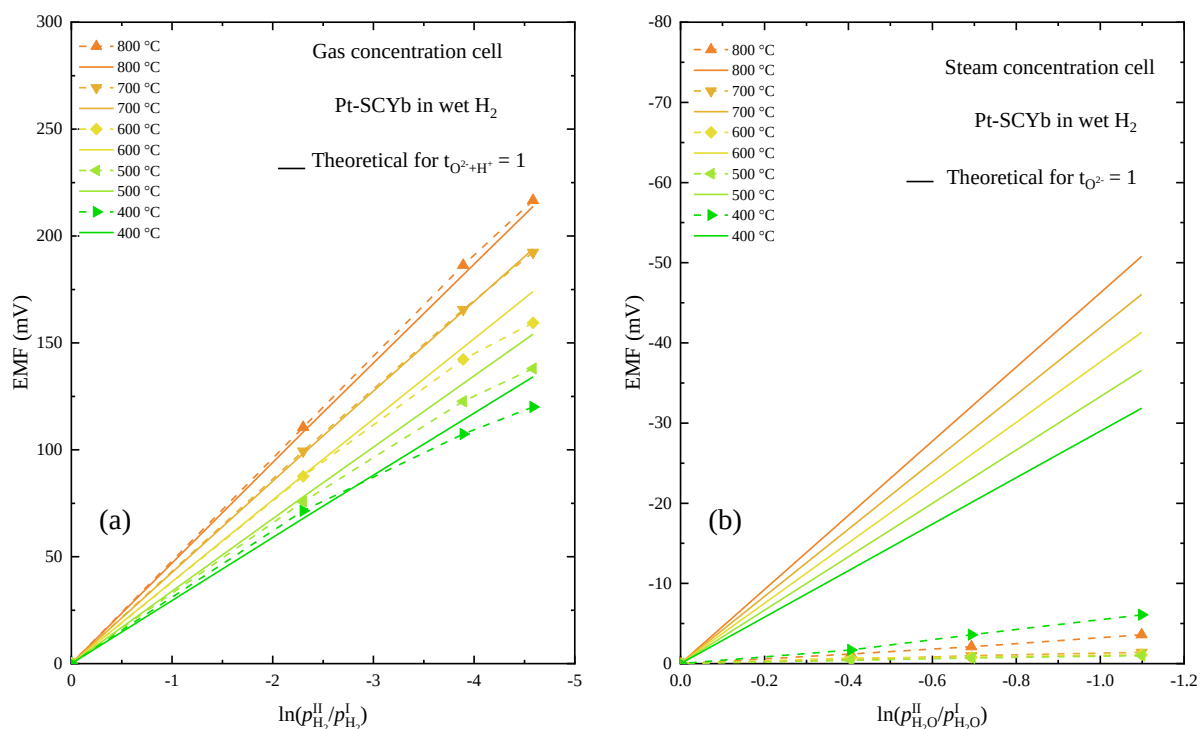


Figure 4-15 緻密 Pt-SCYb の濃淡電池試験結果 (a)水素濃淡電池 (b)水蒸気濃淡電池

Table 4-1 Pt-SCYb と SCYb の輸率。\* プロットの直線部分から  $t_i$  の値を算出した。

| Composite        | 0.5vol.%Pt-SrCe <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub> |           |              | SrCe <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub> |           |              |
|------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------|--------------|----------------------------------------------------------|-----------|--------------|
| Relative density | 96.7%                                                               |           |              | 95.0%                                                    |           |              |
|                  | $t_{e-}$                                                            | $t_{H^+}$ | $t_{O^{2-}}$ | $t_{e-}$                                                 | $t_{H^+}$ | $t_{O^{2-}}$ |
| 800 °C           | 0.00                                                                | 0.93      | 0.07         | 0.03                                                     | 0.84      | 0.13         |
| 700 °C           | 0.00                                                                | 0.97      | 0.03         | 0.04                                                     | 0.90      | 0.06         |
| 600 °C           | 0.01*                                                               | 0.96*     | 0.03*        | 0.01                                                     | 0.98      | 0.01         |
| 500 °C           | 0.03*                                                               | 0.94*     | 0.03*        | 0.00                                                     | 1.00      | 0.00         |
| 400 °C           | 0.00*                                                               | 0.81*     | 0.19*        | 0.00                                                     | 1.00      | 0.00         |

#### 4-4 結論

本章では、白金の存在状態によるイオン伝導機構の変化や、白金の粒子の析出により生じる金属/酸化物ヘテロ界面における、ナノイオニクス効果のメカニズムの調査を目的として、電極に白金を用いて水素ポンプ試験を行ったときに大きな電極過電圧を示す SZY と、それに対して数桁小さな電極過電圧を示す SCYb を対象として、白金を添加した試料の電気伝導度の測定を行った。

雰囲気制御によって SZY 中に白金を微細に析出させることで、Pt-SZY の伝導度は一桁程度の低下を示した。均一に析出した白金との界面で SZY が負に帯電し、プロトンの欠乏が生じた結果伝導度が低下したと考えられる。

一方で Pt-SCYb の場合では白金を析出させた場合の電気伝導度は、白金が固溶状態に比べて増加した。Pt-SZY の場合とは逆に、界面で SCYb が正に帯電し、プロトン濃度の増加が生じたことが期待された。しかし、白金を添加していない SCYb の電気伝導度との比較から白金の析出によって見かけ上増加した伝導度は、固溶状態の白金が低下させた伝導度が回復した結果であることが示唆された。さらに、緻密なディスク状の Pt-SCYb を用いた水素・水蒸気濃淡電池試験の結果、白金を添加していない SCYb とほとんど同じ輸率を示したことから、白金の析出は SCYb の伝導種を変化させることはなく、析出によって確認された伝導度の回復はプロトン伝導の回復を示していることが明らかになった。

したがって本章では固溶白金は SCYb のプロトン伝導を阻害すること、SZY と SCYb では白金の析出によってバルク中に白金/酸化物界面を多量に導入したときの応答が逆で

あること、つまり、SZY では白金との界面近傍で電子濃度が増大することによるプロトンの空乏が生じ、一方で SCYb の場合は白金との界面近傍では欠陥平衡に影響するような電子のやり取りが生じず、固溶白金によって低下したプロトン伝導の回復が生じることを示した。

#### 参考文献

1. Matsumoto H, Furya Y, Okada S, et al (2007) Effect of Dispersion of Nanosize Platinum Particles on Electrical Conduction Properties of Proton-Conducting Oxide  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ . *Electrochem Solid-State Lett* 10:P11
2. Matsumoto H, Furuya Y, Okada S, et al (2007) Nanoionics phenomenon in proton-conducting oxide: Effect of dispersion of nanosize platinum particles on electrical conduction properties. *Sci Technol Adv Mater* 8:531–535
3. Matsumoto H, Tanji T, Amezawa K, et al (2011) Nanoprotonics in perovskite-type oxides: Reversible changes in color and ion conductivity due to nanoionics phenomenon in platinum-containing perovskite oxide. *Solid State Ionics* 182:13–18
4. Matsumoto H, Shimura T, Iwahara H, et al (2006) Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. *J Alloys Compd* 408–412:456–462
5. Mizusaki J, Tsuchiya S, Waragai K, et al (1996) Simple mathematical model for the electrical conductivity of highly porous ceramics. *J Am Ceram Soc* 79:109–113
6. Nguyen TL, Dokiya M, Wang S, et al (2000) The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in  $\text{LaAlO}_3$ -based oxides. *Solid State Ionics* 130:229–241
7. Phillips RJ, Bonanos N, Poulsen FW, Ahlgren EO (1999) Structural and electrical characterisation of  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_e$ . *Solid State Ionics* 125:389–395
8. Bonanos N (2001) Oxide-based protonic conductors: Point defects and transport properties. *Solid State Ionics* 145:265–274
9. Bonanos N, Poulsen FW (1999) Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates. *J Mater Chem* 9:431–434
10. Shimura T, Tanaka H, Matsumoto H, Yogo T (2005) Influence of the transition-metal doping on conductivity of a  $\text{BaCeO}_3$ -based protonic conductor. *Solid State Ionics* 176:2945–2950
11. Lee YS (2017) Doctor thesis. 九州大学
12. Potter AR, Baker RT (2006) Impedance studies on  $\text{Pt}|\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3|\text{Pt}$  under dried and humidified air, argon and hydrogen. *Solid State Ionics* 177:1917–1924
13. Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R, Haile SM (2009) High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate. *Chem Mater* 21:2755–2762
14. Zhong Z (2007) Stability and conductivity study of the  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  systems. *Solid*

- State Ionics 178:213–220
15. Ricote S, Bonanos N, Wang HJ, Haugrud R (2011) Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{(0.1-\xi)}\text{Ni}_{\xi}\text{O}_{(3-\delta)}$ . Solid State Ionics 185:11–17
  16. Ricote S, Bonanos N (2010) Enhanced sintering and conductivity study of cobalt or nickel doped solid solution of barium cerate and zirconate. Solid State Ionics 181:694–700

## 第 5 章 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ の仕事関数の測定

### 5-1 目的

第 4 章で典型的なプロトン伝導性酸化物である  $0.5\text{vol}\%\text{Pt-SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (Pt-SZY)および  $0.5\text{vol}\%\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (Pt-SCYb)中に白金を微細に分散させた際の電気伝導度の変化の調査から、白金の界面近傍に生じる電気化学的な応答が SZY と SCYb で異なることを実験的に明らかにした。この結果は電流遮断法によって求めた白金電極との電極過電圧の結果と関連付けられる。つまり、SZY では白金との界面近傍に高抵抗相を形成し、SCYb では白金との界面近傍での高抵抗相の形成を生じない。このような違いは白金/酸化物間での相互の仕事関数の違いから生じる電子のやり取りが欠陥平衡に作用し、電気伝導度の変化を導いたためであると考察した。

しかし、これらの酸化物について電子のやり取りの方向を決める指標である仕事関数については報告がなく、実験結果から仕事関数やバンドの構造を推測するに留まっていた。金属と酸化物の仕事関数の大小関係に基づいた電子の授受が、白金の析出に伴う電気伝導度の変化をもたらすナノイオニクス現象の本質であると考えられることから、仕事関数を正しく評価することは重要である。白金電極/酸化物に直流電極を印加し、その整流性から半導体理論に従い、白金と酸化物の仕事関数の大小や仕事関数の差が測定できる可能性が考えられる。しかし、イオン伝導の存在や、気相との平衡を考えると、正確に仕事関数を測定することは難しいと予想される。そこで本章では電子分光法の一つである紫外光電子分光法(UPS)を用いて、SZY と SCYb の仕事関数を求める。また、白金/酸化物ヘテロ界面で成立する欠陥平衡式について考察するためには、電子の移動する方向と併せて、電子の受取り手を調査することが必要である。そこで、計算的手法を用いて、SZY および SCY の電子状態密度を見積もり、系の外から電子が供給された際に電子を受容しうる元素・準位を調査する。さらに X 線光電子分光法(XPS)によって白金の価数を調査することで、固溶状態の白金が SCYb でのみ伝導度の低下をもたらす理由を検討する。

### 5-2 実験方法

#### ● 紫外光電子分光法

酸化物の仕事関数を見積もるために UPS 測定を行った。光電子分光は  $h\nu$  のエネルギー

を持つ光を試料に照射することで、軌道を占有している電子を外部に引き出し、その強度と運動エネルギーを測定することで電子が占有する状態のエネルギーと状態密度を測定する手法である。フェルミ準位が被占有軌道上に存在するような金属的性質を持つ試料の場合は実測スペクトルのピークのエッジから $E_{\text{Fermi}}$ および $E_{\text{cutoff}}$ を求めることができる。さらに式(5-1)によって仕事関数 $\phi$ が求められる[1, 2]。

$$E_{\text{Fermi}} - E_{\text{cutoff}} = h\nu - \phi \quad (5-1)$$

一方で、半導体のようなフェルミ準位がバンドギャップ内にある試料ではピークエッジのエネルギーは $E_{\text{Fermi}}$ ではなく価電子帯トップの電子による $E_{\text{VBM}}$ である。ここで求められるのは真空準位から価電子帯トップまでのエネルギー、つまりイオン化エネルギー $E_i$ である点に注意が必要である。以上の議論を踏まえて式(5-2)が成り立つ。

$$E_{\text{VBM}} - E_{\text{cutoff}} = h\nu - E_i \quad (5-2)$$

測定に用いた試料の模式図を Figure-5-1 に、電子構造と得られるスペクトルの模式図を Figure 5-2 に示す。

本研究では PHI 5000 VersaProve II (ULVAC-PHI.inc)用いて、線源には He I ( $h\nu = 21.2 \text{ keV}$ ) を用いてパスエネルギー2.950 eV、エネルギーステップ 0.005 eV で測定を行った。ステンレス金型に試料粉を敷き詰め測定試料とし、試料ごとに 5-7 点に照射した。試料の帯電を防ぐために金線( $\phi = 0.25 \text{ mm}$ )を用いて導通を確保した。

さらに清浄な表面を得るために測定の前に  $\text{Ar}^+$ スパッタリングを 5 分間行った。また試料表面から限りなくゼロに近いエネルギーで飛び出した電子を確実に分光機に捉えるため、実際の測定では外部電源によって-5 eV のバイアス電圧を印加した。この場合スペクトルがバイアス分だけ平行移動するが、式(5-1)の関係は保持される。

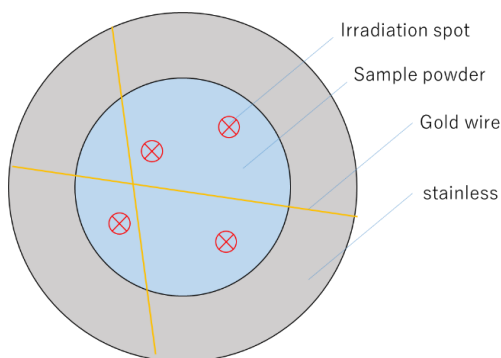


Figure 5-1 UPS 測定に用いた試料の模式図

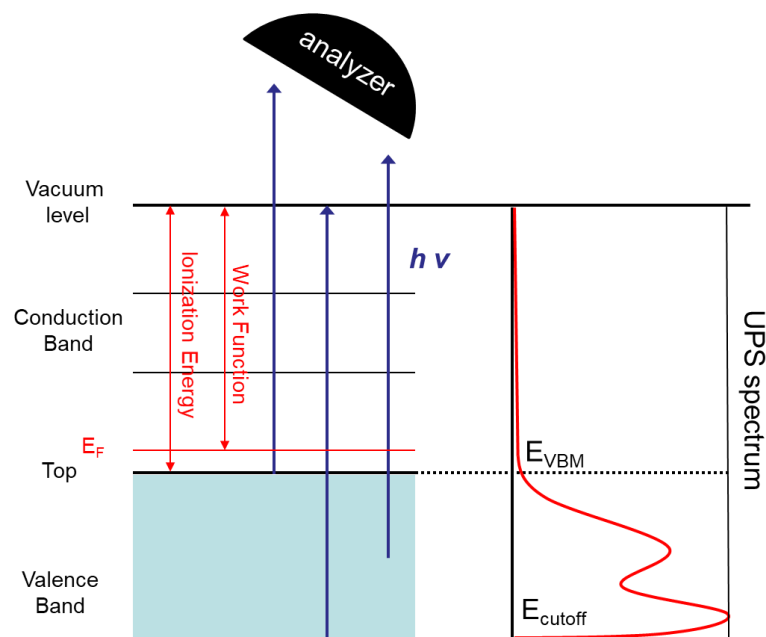


Figure 5-2 試料の電子構造と UPS によって得られるスペクトルの模式図

エネルギー照射位置に対して得られる典型的なスペクトルを Figure 5-3 に示す。また両エッジの外挿線を加えた拡大図を付す。それぞれのスペクトルの両エッジの外挿線とベースラインとの交点から  $E_{\text{cutoff}}$  および  $E_{\text{VBM}}$  を見積もった。エネルギーの照射位置によって得られるスペクトルの強度が大きく異なり、エッジの終点の見積もりに若干の誤差が生じるため、その平均値からイオン化エネルギー及び仕事関数を算出した。なおエッジが不鮮明なスペクトルに関しては計算から除外した。

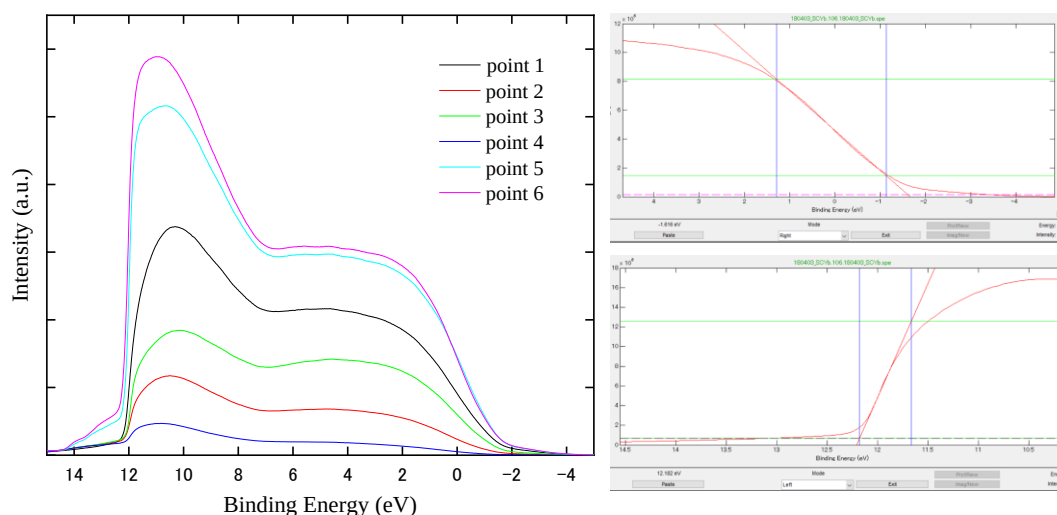


Figure 5-3 紫外光照射位置によるスペクトルの変化とエッジの外挿による  $E_{\text{cutoff}}$  および  $E_{\text{VBM}}$  の見積もり

- X線光電子分光法

試料中の元素の存在状態を調べるためにXPSを用いた。特性X線にAlK $\alpha$  ( $\lambda=1486.6\text{\AA}$ )を用いて、UPS同様の装置、条件で測定を行った。直方体に成形した試料を試料台上にカーボンテープを用いて固定した。汚染されていない表面を測定するために、測定の直前に試料を二分し、破断面を5分間のAr<sup>+</sup>スパッタリングを行った。

- 第一原理計算（※すべての計算は九州大学総合理工学府博士後期課程3年藤崎貴也氏協力のもと行われた。）

すべての密度汎関数理論の計算は、Vienna Ab initio シミュレーションパッケージ (VASP) [3–5]を用いて行った。PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 交換相関汎関数[6]は、プロジェクト増強波 (PAW) 法[3]に基づいて用いた。すべての計算で、平面波のカットオフエネルギーは500 eVとした。Ceのf軌道にDFT+UアプローチをU=5eVの値で適用した[7]。原子価状態がSr (4s, 4p, 5s, 4d)、Zr (4s, 4p, 5s, 4d)、Ce (5s, 5p, 5d, 4f, 6s)、Y (4s, 4p, 5s, 4d) およびO (2s, 2p) のPAW法擬ポテンシャルをすべての計算に使用した。すべてのイオン位置は、各イオンの力が0.01eV/Å<sup>2</sup>未満になるまで、共役勾配法によって最適化し、スピン偏極は考慮していない。

計算された格子パラメータは、以前の報告[8–10]で実験的に決定されたものとよく一致した。最適化されたユニットセルに基づいて、SrZrO<sub>3</sub>およびSrCeO<sub>3</sub>のスーパーセルを構築した。

### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 UPS 測定による仕事関数の評価

前述したとおり、白金界面での電子のやり取りの方向を知るためには、酸化物の仕事関数を求める必要がある。本項ではUPS測定によってSZYおよびSCYbの仕事関数を求める。UPS測定から得られた典型的なスペクトルをFigure 5-4に示す。SZYおよびSCYbのどちらの試料でもエッジの立ったピークが鮮明に確認された。両エッジともに外挿線とベースラインの交点から $E_{\text{cutoff}}$ および $E_{\text{VBM}}$ を見積もった。まずSZYにおいて、 $E_{\text{cutoff,SZY}}$ と $E_{\text{VBM,SZY}}$ はそれぞれ12.68 eV および-1.32 eV と見積もられる。したがって式(5-2)から $E_{\text{i,SZY}} = 7.2 \text{ eV}$ と計算される。プロトン伝導体のホール伝導の活性化エネルギーはネルン

ストプロットから 1.0-1.2 eV と見積もられており[11–14]、また、測定温度域ではホール伝導度の対数が  $pO_2$  の 1/4 に比例する領域であることから[15, 16]、アクセプター準位に空の軌道がある外因性凍結領域と考えられ、フェルミ準位はアクセプター準位と価電子帯上端との間の中央かそれより高いエネルギー位置に存在する。したがって、フェルミ準位が  $E_i$  より 1.0 eV 高いと仮定すれば SZY の仕事関数は  $\phi_{SZY} = 6.2$  eV と計算される。白金の仕事関数は  $\phi_{Pt} = 5.6$  eV [17]と報告されているため、Pt/SZY 界面では白金から電子が SZY へ移動し、SZY が負に帯電する。第 4 章および先行研究[18]で想定したモデルとよく合致する結果が得られた。

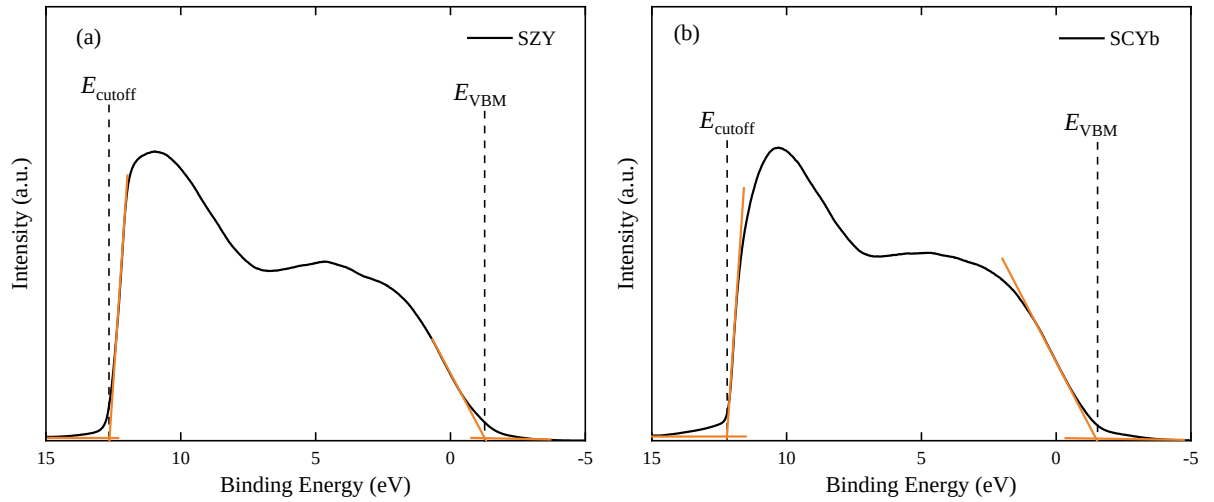


Figure 5-4 (a) SZY および(b) SCYb の UPS によって得られたスペクトル

さらに SZY の仕事関数を明らかにしたことで、白金との界面において移動する電子の量を計算することができる。電子はすべてホールと結合し消失すると仮定して、バンドの曲がりによるエネルギーの変化量を  $\Delta E$  と表すと、ホールの濃度はフェルミディラック分布から以下の式(5-3)で表される。

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5-3)$$

$p_0$ ,  $p$ ,  $k_B$ ,  $T$  はそれぞれホール濃度、フェルミ準位のシフト後のホール濃度、ボルツマン定数、絶対温度を表す。また Figure 5-5 に SZY が負に帯電する際のエネルギーの変化を示す模式図を示す。UPS の結果からフェルミ準位から伝導帯上端までのエネルギー差はバルクでは  $E_{VBM,SZY} - E_{F,SZY} = -1.0$  eV で、界面では  $E_{VBM,SZY} - E_{F,SZY} = -1.6$  eV と計算されるため、バンドの曲がりによるエネルギーの変化量は  $\Delta E_{SZY} = 0.6$  eV と計算される。式(5-3)に当てはめると、測定温度 800 °C では SZY における界面のホールの濃度はバルク

に比べ3桁低いと計算される。正負は反対ではあるが、第1章(1-11)の議論によって一桁の電気伝導度の低下は説明される。したがって第4章で議論したように、白金からの電子の移動がプロトン伝導度を低下させたとする考察を良く支持する。

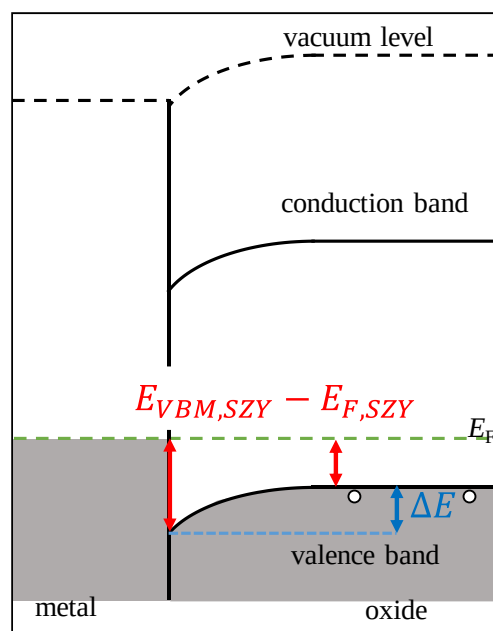


Figure 5-5 SZYが負に帯電する際のエネルギーの変化を示す模式図

同様にして SCYb では、 $E_{\text{cutoff,SCYb}}$ と $E_{\text{VBM,SCYb}}$ はそれぞれ 12.19 eV および-1.51 eV と見積もられる。したがって式(5-1)から $E_{\text{i,SCYb}} = 7.5$  eVと計算される。フェルミ準位が $E_{\text{i}}$ より 1.0 eV 高い位置に存在すると仮定すれば SCYb の仕事関数は $\phi_{\text{SCYb}} = 6.5$  eVと計算され、白金の仕事関数 $\phi_{\text{Pt}} = 5.6$  eVよりも大きい。SZY および SCYb の UPS の結果から推測されるエネルギーバンドの模式図を白金のバンド図とともに Figure 5-6 にまとめた。

第4章の結果から SCYb では白金と同じ程度のフェルミ準位を持ち、接触後は Figure 4-1 (b')に示したようにバンドの曲がりが生じないと推測していた。しかし、UPS の結果から、SCYb でも SZY と同じように、Figure 4-1 (a')のような酸化物側が負に帯電するようなバンドの曲がりを生じるとの結果が得られた。

これらの調査から新たな仮説が引き出される。すなわち白金から送られる電子の受け取り手が異なる可能性である。つまり SZY の場合は、式(5-4)に示すようにプロトンが電子を受け取る、あるいは式(5-5)に示すようにホールが電子を受け取り、ホールの消失が式(4-1)に作用してプロトンが局所的に空乏を生じることが考えられる。

$$\text{H}_i + e' \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 \quad (5-4)$$

$$h\nu + e' = \text{nul.} \quad (5-5)$$

一方で SCYb の場合は上記に加えて式(5-6)に示すように電子を  $\text{Ce}^{4+}$  が受け取り、新たに安定な電子状態を形成することでプロトンの空間的な空乏を生じないのではないかと  
いうことである。

$$\text{Ce}^{4+} + e' \rightarrow \text{Ce}^{3+} \quad (5-6)$$

次の項では計算的手法によりこの仮説を確かめることを試みた。

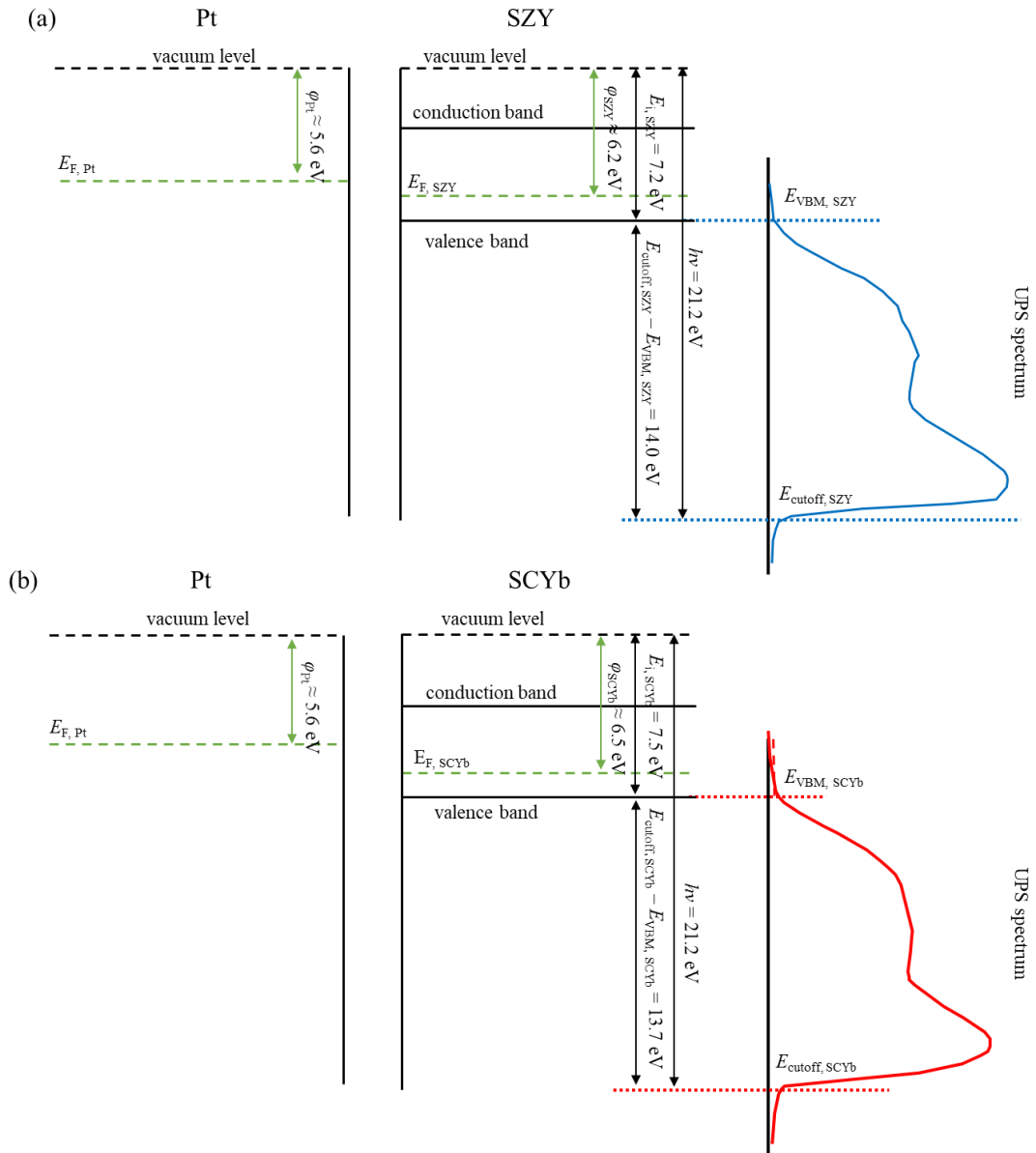


Figure 5-6 UPS の結果から予想されるバンド図 (a) SZY, (b) SCYb それぞれを比較のため Pt のバンド図とともに示した。

### 5-3-2 第一原理計算を用いた $\text{SrZrO}_3$ および $\text{SrCeO}_3$ の電子状態の解明

本項では、Ce が白金/酸化物界面で白金から電子を受け取る可能性を調査する。白金から電子が移動してくる状態は、すなわち酸化物中に電子が過剰になっている状態と言い換えることができるため、電子供与体（ドナー）を系に加えることで再現する。そのときの  $\text{SrZrO}_3$  と  $\text{SrCeO}_3$  それぞれの電子状態密度の変化を比較することで、それぞれの系での電子の受け取り手を明らかにすることを試みる。

$\text{SrCeO}_3$  の電子状態密度を Figure 5-7 に示す。フェルミ準位を表す  $\text{Energy} = 0$  の準位は主に B サイト元素軌道と酸素の O-p 軌道の共有結合によって形成された価電子帯の上端であった。Liu らによって報告されている  $\text{SrZrO}_3$  の計算結果でも同様に、フェルミ準位は価電子帯の上端に位置しており、よく似た結果が得られた[19]。

さらに、これらの組成中にドナーとして水素原子を一つ加えた組成に計算を拡張することで、プロトンと電子を取り込んだ結晶構造の再現を試みる。組成系 4 つに対し、水素原子を一つ加えた  $\text{Sr}_4\text{Zr}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  および  $\text{Sr}_4\text{Ce}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  における DFT 計算結果を Figure 5-8 に示す。

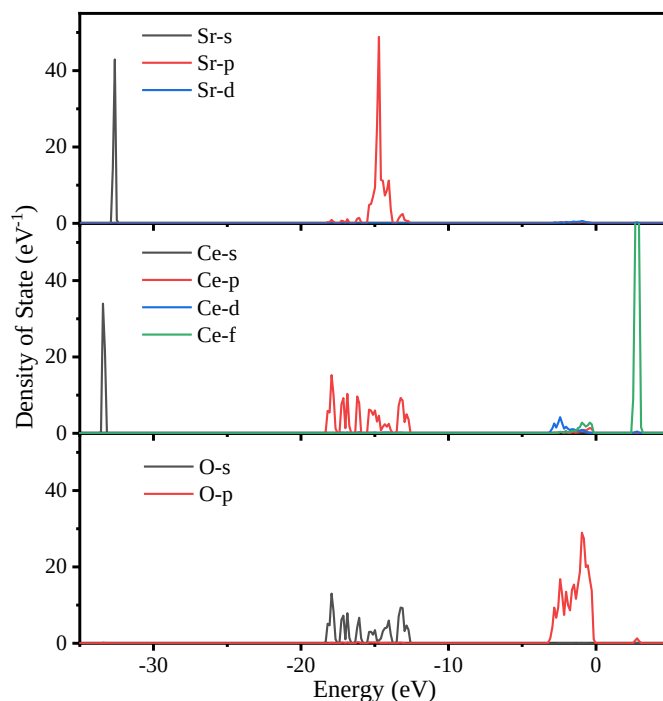


Figure 5-7  $\text{SrCeO}_3$  の電子状態密度の DFT 計算結果

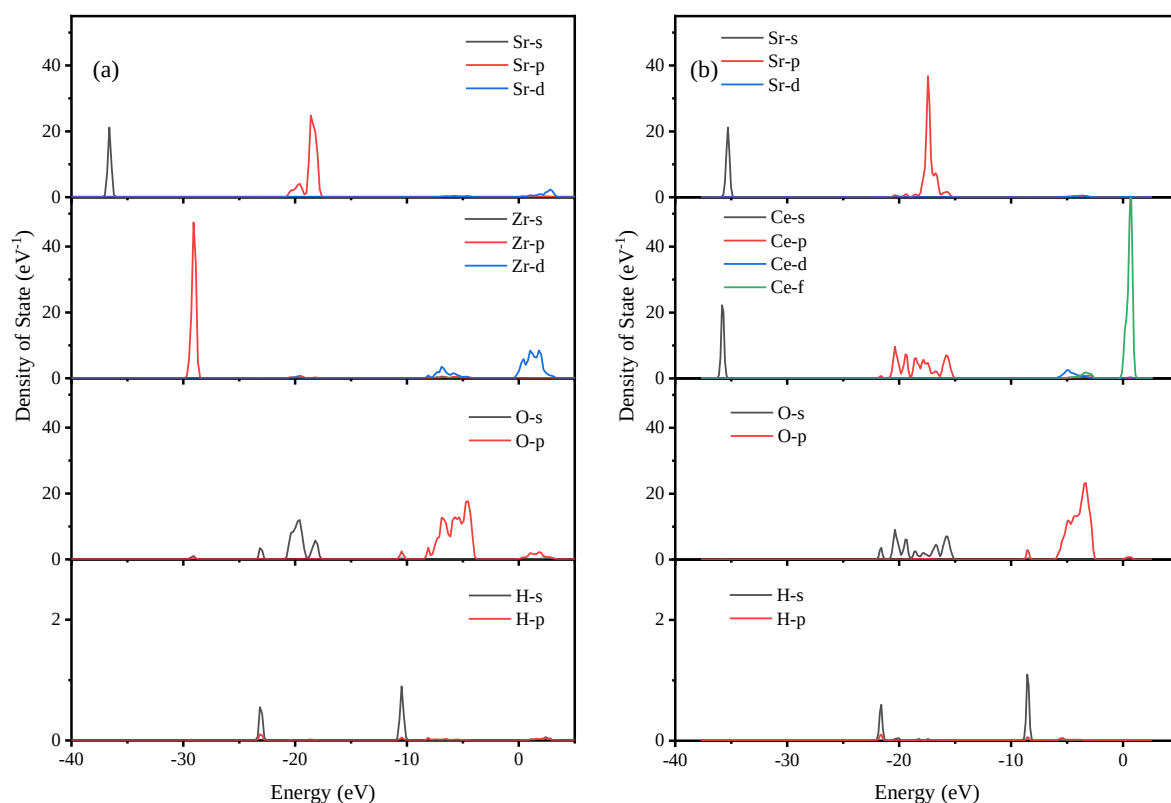


Figure 5-8 (a)  $\text{Sr}_4\text{Zr}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  および (b)  $\text{Sr}_4\text{Ce}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  の電子状態密度の DFT 計算結果

水素原子を加えたことによってどちらの組成でも共通して、フェルミ準位( $\text{Energy}=0$ )の位置が伝導帯の下端にシフトしており、空であった伝導帯準位を電子が埋めたことが示唆される。つまり投入した水素に関して以下の式(5-7)が成り立つと考えられる。



さらに Figure 5-9 に水素の高エネルギー側ピーク付近の拡大図を示す。Figure 5-9 (a)に示すように  $\text{Sr}_4\text{Zr}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  では H-s は O-s とのみ共有(水素)結合していて、Zr の状態密度は確認されない。一方で  $\text{Sr}_4\text{Ce}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  では O-s に加えて Ce-p の状態密度が確認された。Zr 系と Ce 系で明確に確認された違いであり、この結果は Ce-p と H-s が共有(水素)結合を形成していることを示唆する。

正に帯電しているプロトンと結合を持つには、Ce が負に帯電している可能性が考えられる。つまり以下の式(5-8)に従い、格子 Ce の一部が電子を受け取り負に帯電していることを反映した結果と考えられる。



前項で想定した通り、SCYbでは白金との界面でプロトンやホールではなくCeが電子を受け取る可能性が示唆された。

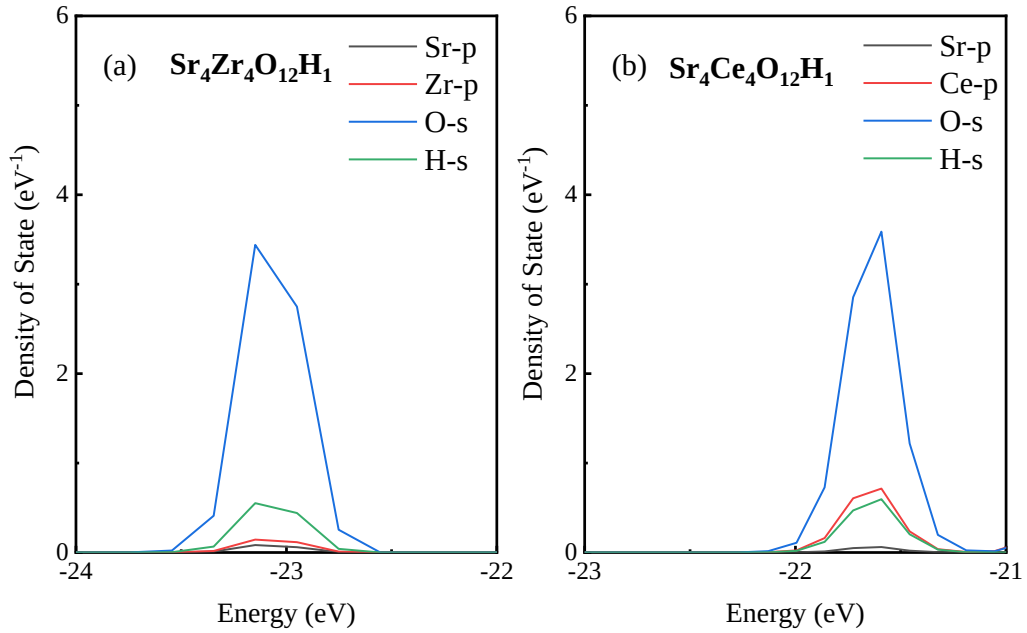


Figure 5-9 (a)  $\text{Sr}_4\text{Zr}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  (b)  $\text{Sr}_4\text{Ce}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  の水素の低エネルギー軌道付近計算結果

### 5-3-3 界面での電子の移動を考慮した伝導種についての考察

電気的中性条件の式(5-9)から電子濃度およびアクセプター元素の増加はプロトン濃度および酸化物濃度の増加によって補償される。

$$2[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] + [\text{H}_i] + [\text{h}^{\cdot}] - [\text{e}'] - [\text{M}_{\text{B}}'] = 0 \quad (5-9)$$

ここで $[\text{M}_{\text{B}}']$ はアクセプター濃度を示す。したがって式(5-8)で増加するアクセプター濃度は正電荷の増加をもたらす。さらに格子酸素の脱離まで考慮した場合のプロトン伝導体における欠陥平衡式を平衡定数とともに示す。まず酸素空孔への水和によってプロトンを生じる反応は、



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}][\text{H}_{\text{i}}^{\cdot}]^2}{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5-11)$$

酸素空孔に酸素が固溶し電子を生じる反応は、



$$K_{\text{h}} = \frac{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}][\text{h}^{\cdot}]^2}{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5-13)$$

極低酸素分圧下において格子酸素が脱離しホールを生成する反応は、



$$K_{\text{e}} = \frac{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]}{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{e}']^2 p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5-15)$$

さらに  $\text{ABO}_3$  型であることから格子酸素について以下の関係が導かれる。

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + \text{O}_{\text{O}}^{\times} = 3 \quad (5-16)$$

したがって

$$x = \left( \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]}{3 - [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-17)$$

として、式(5-11), (5-13), (5-15), (5-17)から伝導種の濃度について整理すると以下の式が得られる。

$$[H_i] = K_H^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \cdot x \quad (5-18)$$

$$[h\cdot] = K_h^{\frac{1}{2}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot x \quad (5-19)$$

$$[e'] = K_e^{\frac{1}{2}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot x^{-1} \quad (5-20)$$

$$[V_o] = \frac{3x^2}{x^2 + 1} \quad (5-21)$$

以上に示したように伝導種となる各イオンは複雑に相互に作用しあうが、Bonanos らは *B* サイトに Ce を用いた場合のプロトン伝導性酸化物の酸素分圧に対する各イオン濃度を複雑な方程式を解くことによって計算しており、低酸素分圧下で電子濃度が一定以上の値になるとプロトンの濃度および酸化物イオン濃度が増加すると報告している [20]。

ここで第 3 章と第 4 章で検討した SCYb および Pt-SCYb の電気伝導度と輸率の結果に立ち返ると、まず、Figure 4-8 (b) に示した通り SCYb では Ar 中に比べて酸素分圧の低い 1% $H_2$  中でプロトン伝導度が高い。SCYb 中に電子が増加することで、電気的中性条件を補償するようにプロトン濃度が増加した結果であると考えられる。

一方で Figure 3-6 に示したように 400 °C で極低酸素分圧下では、イオン輸率が低下している。電子濃度が過剰となった結果、プロトン伝導に対して無視できないほどの電子伝導が生じたと言い換えられる。

Pt-SCYb では Figure 4-15 に示すように SCYb よりも高い温度、すなわち高い酸素分圧からその傾向が確認された。つまり、雰囲気に応じて増大する電子濃度以外に、白金から受け取る電子によって電子伝導が促進されたと考えられる。濃淡電池実験において、起電力に反映されることは両電極間で伝導のパスがつながっていることを示すので、白金が微細に析出した Pt-SCYb では Figure 5-11 に示すようにバルクよりも高い電子濃度を有する空間電荷層が 3 次元的に電子伝導のパスを繋いでいることが示唆される。白金と SCYb 相の界面に生じる空間電荷層の厚みはナノスケールであるが、マクロな電気的特性である輸率に影響を与えており、まさにナノイオニクス効果を観測した結果である。

さらに温度を下げていくと、400 °C では水蒸気濃淡電池で起電力が発生し、酸化物イオン伝導の発現が示唆された。過剰な電子を補償するために増加した酸化物イオンが伝導に寄与した可能性が考えられる。

ただし、第3章で論じたようにプロトン伝導性酸化物では酸化物イオン輸率は高温ほど高い傾向があり、Pt-SCYbの結果だけ異常と言える。本実験結果だけでは酸化物イオン伝導が増加したと断言することは難しいため、周辺の温度域も含め、さらに詳細な調査を行う必要がある。

以上の伝導度に関する結果をまとめると、Figure 5-12 に模式図で示すように、極低酸素分圧下では負電荷を有する欠陥濃度に対して、特定の伝導が増加する領域があることが示唆された。

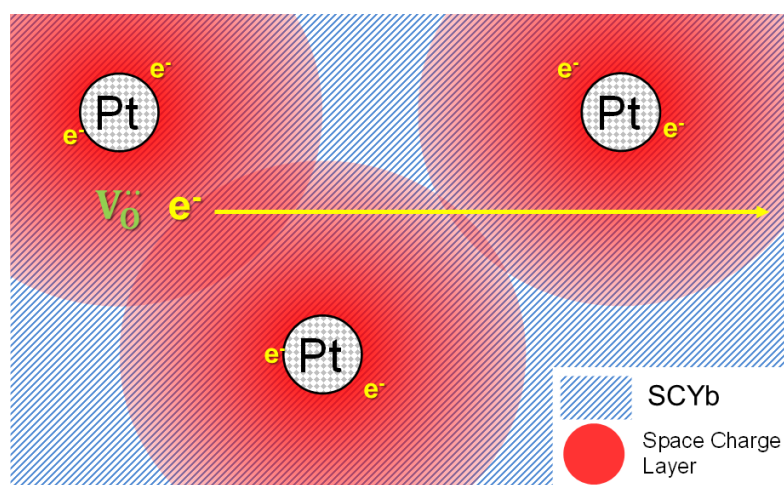


Figure 5-11 空間電荷層における特異な伝導パス模式図

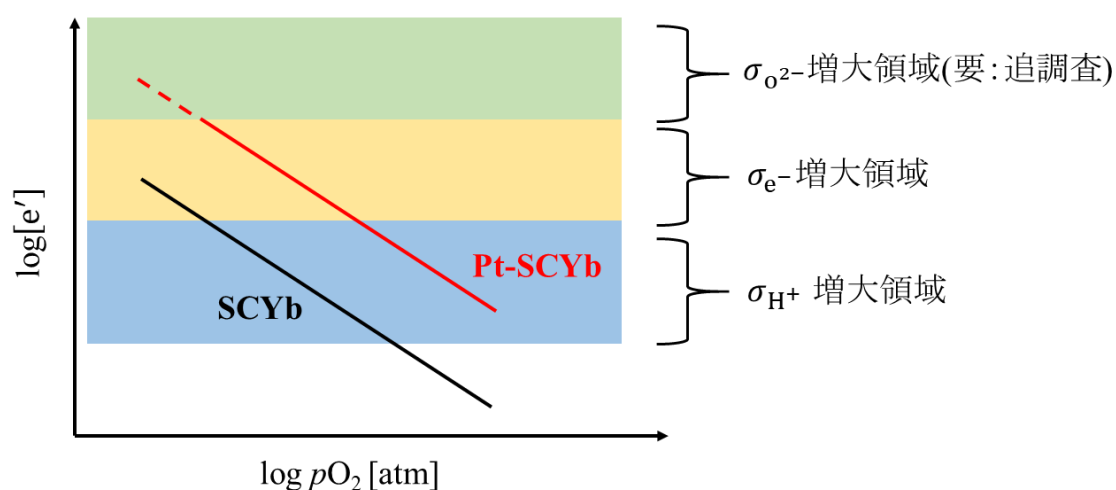


Figure 5-12 酸素分圧と負電荷欠陥濃度の関係および特有の伝導度増加を示した模式図

#### 5-3-4 XPS を用いた Pt-SZY および Pt-SCYb 中での白金の価数の調査

第 4 章における電気伝導度測定の結果から Pt-SCYb では固溶状態の白金によって電気伝導度の低下がもたらされた。Pt-SZY とは異なる傾向であり、白金の異なる電子状態がこの低下をもたらす可能性が考えられる。したがって、この違いをもたらした要因を特定するため、本項では XPS を用いて酸化物中での固溶白金の価数を同定した。

Figure 5-13 (a)から Pt-SZY では固溶白金は 2 価と 4 価の二種類の状態で存在していることが示された。一方で Figure 5-13 (b)に示すように Pt-SCYb では白金の 4 価に由来するピークは検出されず、すべての白金は 2 価で存在していることが示された。

さらに Figure 5-13 (c, d)に 800 °C で水素処理後の Pt-SZY および Pt-SCYb のスペクトルを示す。Pt<sup>2+</sup>および Pt<sup>4+</sup>由来のピーク強度が小さくなり、金属白金を示す Pt<sup>0</sup>のピークが新たに生じ、水素処理によって 2 価および 4 価で存在していた固溶白金の一部が金属白金として析出していることが示された。ただし、どちらの組成の場合でも白金はすべてが析出するわけではなく、固溶白金が価数の変化なく残存することは留意する必要がある。

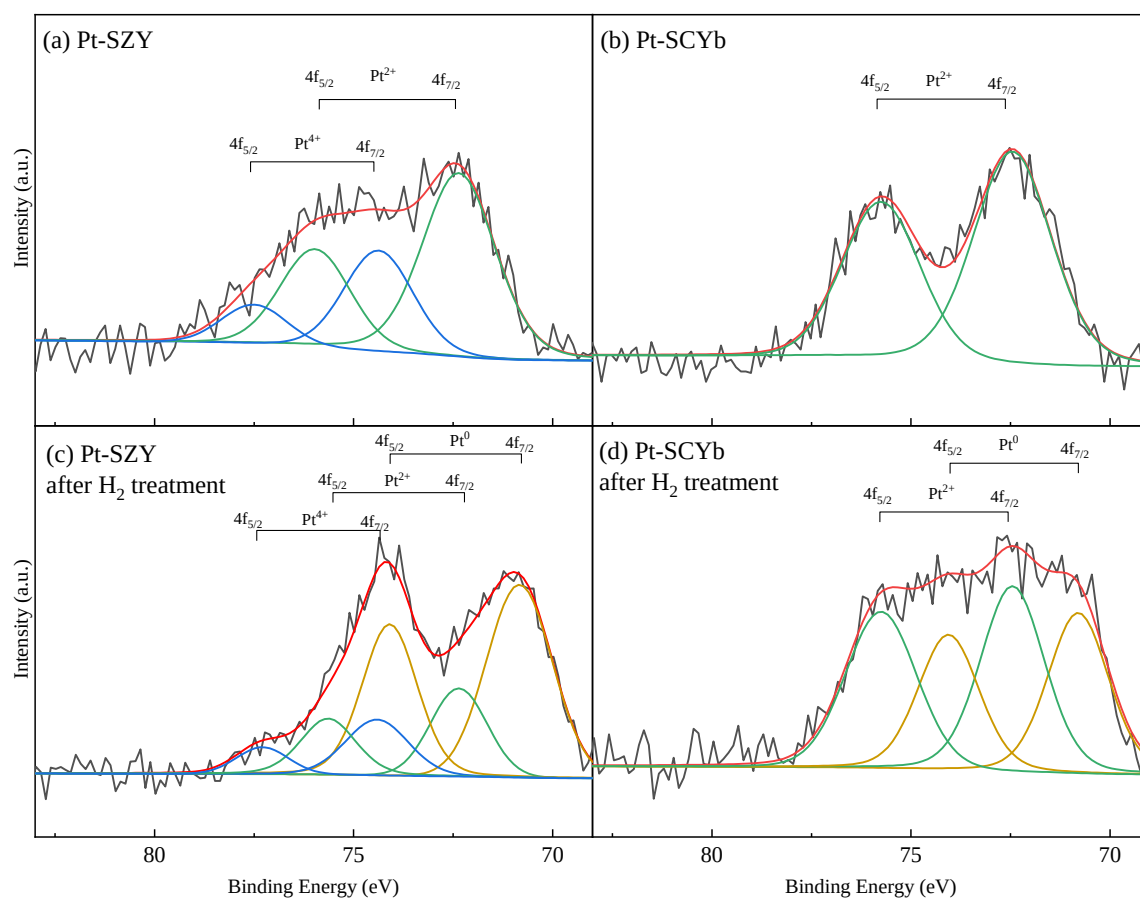


Figure 5-13 白金ピーク近傍の XPS 結果 (a) Pt-SZY (b) Pt-SCYb (c)水素処理 Pt-SZY (d) 水素処理 Pt-SCYb

以上の結果から、SZY 中に固溶した白金と SCYb 中に固溶した白金では異なる価数で存在していることが明らかになった。白金錯体では白金が混合原子価を持つ場合に青色を呈色することが報告されている[21, 22]。第 4 章において Pt-SZY では調製サンプルは青を呈色したのは白金が 2 価と 4 価の混合原子価を持つことに由来していると考えられる。

以下に XPS の結果から白金の固溶が SCYb の伝導度を大きく低下させた理由を考察する。ペロブスカイト構造を有するプロトン伝導性酸化物では、アクセプター元素の添加によってプロトン伝導性を発現し、またその一方で過剰のアクセプター添加は伝導度の低下を引き起こす。Yajima らによって報告されているように  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  では Yb が 10mol% の時に電気伝導度が極大を示し、Yb が 15mol% では約 0.2 桁低い伝導度を示す[15]。また、Fabbri らは  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  についてドーパントの影響を詳細に検討し報告しており、Y が 20mol% の時に伝導度は極大を示す。それ以上の Y を添加した組成では構造の歪や、Y のプロトントラップの影響が大きくなり、移動度が低下することで電気伝導度が低下することを提唱している[23]。これらの報告を参考にすると、Pt-SCYb の場合も同様に  $\text{Pt}^{2+}$  が過剰のアクセプターとして働くことで極大値を示すアクセプター量からずれるため、電気伝導度の低下を引き起こした可能性が考えられる。さらに、XPS の結果から水素還元後も一部の  $\text{Pt}^{2+}$  イオンが残存していることが示され、これが白金析出時の正のナノイオニクスの発現を阻害しているのだと考察される。

本項で述べた仮説は、前項の  $\text{Ce}^{4+}$  の還元によるドーパント濃度の増加したことに対する考察と矛盾しているようではあるが、これらには明確な相違点がある。まず、 $\text{Ce}^{3+}$  は白金近傍に局所的に集中して生じると考えられる点。そしてイオン半径が一般的なドーパントよりもイオン半径がかなり大きい点である。Matsumoto らはセレート系プロトン伝導体ではドーパントイオンのイオン半径と伝導度には相関性があることを報告しており[24]、イオン半径が大きいほど伝導度が高い傾向がある。報告の中では最も大きなドーパントイオンでも  $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.9 \text{ [\AA]}$  であり、他の報告と併せて考えてもこの程度の大きさが固溶する限界であるように思われる。一方  $\text{Ce}^{3+}$  のイオン半径は  $r_{\text{Ce}^{3+}} = 1.01 \text{ [\AA]}$  である。構造的には不安定となることが予想されるが、ナノスケールに均一に還元されるため  $\text{CeO}_{2-x}$  などへの分解も生じ難く、そのまま通常固溶させられないほどの大きさのアクセプターとして働くことで、電気伝導度の低下を生じなかったと考察される。また  $r_{\text{Pt}^{2+}} = 0.80 \text{ [\AA]}$  であり、イオン半径が小さいことも電気伝導度の低下を引き起こす一つの要因となっていることが考えられる。

## 5-4 結論

本章では第4章で生じた Pt-SZY と Pt-SCYb の電気伝導度の違いについて、電子構造の観点から考察を与えた。

まず、白金酸化物界面で予想したバンドベンディングモデルの妥当性を確かめるために、UPS を用いて SZY および SCYb の仕事関数の調査を行った。SZY では  $\phi_{\text{SZY}} = 6.2 \text{ eV}$  と見積もられ、これは白金の仕事関数  $\phi_{\text{Pt}} = 5.6 \text{ eV}$  よりも大きい。つまり Pt/SZY 界面では白金から SZY 側へと電子が移動し、SZY が負に帯電する。一方で SCYb では  $\phi_{\text{SCYb}} = 6.5 \text{ eV}$  と見積もられた。つまり Pt/SCYb 界面では SZY の場合と同様に、電子が白金から SCYb 側へと移動することが示された。

白金との界面では SZY も SCYb もどちらも負に帯電するにもかかわらず、電気伝導度の変化に違いが生じた原因として、電子の受け取り手が異なる可能性が考えられた。つまり SZY では電子をホールあるいはプロトンが受け取ることで伝導度の低下が生じるが、SCYb ではそれらの代わりに  $\text{Ce}^{4+}$  が受け取り、伝導種の濃度の低下を防いだと考えた。この仮説を確かめるため、DFT 計算を行った。 $\text{Sr}_4\text{Ce}_4\text{O}_{12}\text{H}_1$  では Ce-p と H-s が結合を有していたことから、プロトンの存在下で Ce が電子を受け取り負に帯電することが示唆された。Bonanos の報告と、本研究での輸率の調査から、白金/酸化物ヘテロ界面において白金から移動する電子によって Ce 系では電気伝導度が増加する正のナノイオニクスが発現する可能性が示唆された。

さらに SCYb でのみ固溶白金が電気伝導度の低下をもたらした要因の調査のため、XPS を用いて、酸化物中での固溶白金の価数を同定した。Pt-SZY では固溶白金は 2 価と 4 価で存在している一方で、Pt-SCYb ではすべての白金は 2 価で存在していることが確認された。SCYb ではアクセプター過剰の組成ではプロトン溶解量が低下することから、 $\text{Pt}^{2+}$  が過剰なアクセプターとして働き、電気伝導度の低下をもたらしたと考えられる。また水素処理で還元されずに残存する  $\text{Pt}^{2+}$  が正のナノイオニクスを妨げていると考えられる。

## 参考文献

1. Song W, Yoshitake M (2005) A work function study of ultra-thin alumina formation on NiAl(110) surface. Appl Surf Sci 251:14–18
2. Park Y, Choong V, Gao Y, et al (1996) Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. Appl Phys Lett 68:2699–2701

3. Kresse G, Furthmüller J (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 54:11169–11186
4. Joubert D (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 59:1758–1775
5. Kresse G, Furthmüller J (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci* 6:15–50
6. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3868
7. Chen Y, Hu P, Lee MH, Wang H (2008) Au on (1 1 1) and (1 1 0) surfaces of CeO<sub>2</sub>: A density-functional theory study. *Surf Sci* 602:1736–1741
8. Gomez MA, Jindal S, Fletcher KM, et al (2007) Comparison of proton conduction in KTaO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub>. *J Chem Phys* 126:
9. A. Ahtee, M. Ahtee AMG and AWH (1976) The structure of orthorhombic SrZrO<sub>3</sub> by neutron powder diffraction. *Acta Crystallogr Sect B* B32:3243–3246
10. Swift M, Van De Walle CG (2016) Impact of point defects on proton conduction in strontium cerate. *J Phys Chem C* 120:9562–9568
11. Wang W, Virkar A V. (2005) Ionic and electron-hole conduction in BaZr<sub>0.93</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>3-δ</sub> by 4-probe dc measurements. *J Power Sources* 142:1–9
12. Ricote S, Bonanos N, Caboche G (2009) Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe<sub>(0.9-x)</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>(3-a)</sub> at intermediate temperatures. *J Power Sources* 193:189–193
13. Kurita N, Fukatsu N, Ito K, Ohashi T (1995) Protonic Conduction Domain of Indium-Doped Calcium Zirconate. *J Electrochem Soc* 142:1552
14. Schober T, Bohn HG (2000) Water vapor solubility and electrochemical characterization of the. *Solid State Ionics* 127:351–360
15. Yajima T, Suzuki H, Yogo T, Iwahara H (1992) Protonic conduction in SrZrO<sub>3</sub>-based oxides. *Solid State Ionics* 51:101–107
16. Iwahara H, Esaka T, Uchida H, et al (1986) High temperature type protonic conductor based on SrCeO<sub>3</sub> and its application to the extraction of hydrogen gas. *Solid State Ionics* 18–19:1003–1007
17. Michaelson HB (1977) The work function of the elements and its periodicity. *J Appl Phys* 48:4729–4733
18. Matsumoto H, Tanji T, Amezawa K, et al (2011) Nanoprotonics in perovskite-type oxides: Reversible changes in color and ion conductivity due to nanoionics phenomenon in platinum-containing perovskite oxide. *Solid State Ionics* 182:13–18
19. Liu QJ, Liu ZT, Liu YF, et al (2010) First-principles study of structural, electronic and optical properties of orthorhombic SrZrO<sub>3</sub>. *Solid State Commun* 150:2032–2035

20. Bonanos N, Poulsen FW (1999) Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates. *J Mater Chem* 9:431–434
21. Micklitz W, Riede J, Huber B, et al (1988) Dinuclear (Pt,Pt) and heteronuclear (Pt,Pd) complexes of uracil nucleobases with identical and mixed amine (NH<sub>3</sub>, en, bpy) ligands on the two metals. Effects of the heterometal and amine on the oxidizability. *Inorg Chem* 27:1979–1986
22. Matsumoto K (1989) Syntheses and Chemical Properties of Platinum Blues. *J Synth Org Chem Japan* 47:660–668
23. Fabbri E, Pergolesi D, Licoccia S, Traversa E (2010) Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> fuel cell electrolytes? *Solid State Ionics* 181:1043–1051
24. Matsumoto H, Kawasaki Y, Ito N, et al (2007) Relation Between Electrical Conductivity and Chemical Stability of BaCeO<sub>3</sub>-Based Proton Conductors with Different Trivalent Dopants. *Electrochem Solid-State Lett* 10:B77

## 第 6 章 白金の微分散が及ぼす電気伝導特性への影響と酸化物組成の関係

### 6-1 目的

第 4 章で白金を微分散した際に生じる界面の効果が Pt-SZY では電気伝導度を低下させる、負のナノイオニクス効果であったのに対し、Pt-SCYb の電気伝導度の見かけ上の増加が示された。しかし、白金を添加していない試料との比較から、Pt-SCYb における白金の析出は、白金の固溶がもたらす電気伝導度の低下を取り除いた結果が見た目上の増加をもたらしたのだと結論付けた。

第 5 章における検討から、白金との界面で Ce が電子を受け取ることでホールやプロトンの低下を防ぎ、プロトン伝導度の低下を防ぐと考察した。さらに、Ce 系では負電荷の増加を補償するように正電荷が増加しプロトン伝導度が増加することや、負電荷が一定以上の濃度になった時には、電子や酸化物イオンといった通常の SCYb ではほとんど伝導に寄与しない欠陥が伝導に寄与することを示した。正のナノイオニクス効果の発現の可能性が示され、実際の伝導度が増加しないのは固溶白金による伝導度の低下の寄与が残存している可能性が示唆された。

本章では構成元素が白金の固溶・析出によって生じる電気伝導度の変化に与える影響を詳細に検討する。そして第 4 章および第 5 章で得られた知見と併せ、組成によって白金析出時の応答が異なる理由や、白金酸化物界面での電気的特性と欠陥平衡を明らかにする。さらに得られた知見から、正のナノイオニクスを発現する組成を探り、また、電子のやり取りを考慮した電気化学デバイスにおける電極界面現象のモデル化を目的とする。

### 6-2 実験

第 4 章と同様に燃焼合成法によって試料調製を行った。化学量論組成の試料と、析出した際にバルクに対して 0.5%の体積となるように化学量論組成に対して白金を過剰に加えた組成の試料をそれぞれ調製した。焼成工程において白金が析出しない温度で、かつペロブスカイトの単相が得られる焼成温度を設定した。白金を添加していない試料についても同じ温度で本焼を行った。

本章で取り扱う組成と焼成温度および相対密度を Table 6-1 にまとめた。ただし  $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  に関しては、白金を添加していない組成では焼結性が悪かったため、

1600 °C の焼成によって単相試料を得た。

第 2 章に示したアルミナ三重管電気化学測定装置を用いて温度及び雰囲気を制御し、交流四端子法による電気伝導度測定を行った。全ての測定において膜流量計で 30 cc/min の流量に規定したガスを 17 °C の水バブラーを通して  $p\text{H}_2\text{O}=1.9$  kPa に加湿して装置内に導入し、雰囲気を制御した。

第 4 章同様、本章では緻密体ではないイオン伝導体の電気伝導度を測定するため、相対密度の補正式(6-1)を用いて相対密度の電気伝導度への影響を補正した。

$$\sigma_{\text{mea}} = 2(0.01d_{\text{rel}} - 0.5) \times \sigma_{\text{ful}} \quad (6 - 1)$$

ここで  $\sigma_{\text{mea}}$ ,  $\sigma_{\text{ful}}$ ,  $d_{\text{rel}}$  はそれぞれ測定した伝導度、完全に密な試料の伝導度、そして相対密度を示す。

Table 6-1 本章で用いた試料の組成、焼成温度および相対密度

| 組成                                                                                | 焼成温度 [°C] | 相対密度 [%] |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------|
| 0.5vol%Pt-SrCe <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>                | 1150      | 70.2     |
| SrCe <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>                          | 1150      | 69.7     |
| 0.5vol%Pt-SrCe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>                 | 1150      | 84.2     |
| SrCe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>                           | 1150      | 84.6     |
| 0.5vol%Pt-SrCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>                   | 1150      | 72.1     |
| SrCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>                             | 1150      | 82.1     |
| 0.5vol%Pt-SrZr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.4</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> | 1200      | 71.4     |
| SrZr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.4</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>           | 1600      | 91.3     |
| 0.5vol%Pt-SrZr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> | 1150      | 82.1     |
| SrZr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>           | 1150      | 76.0     |
| 0.5vol%Pt-SrZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>                   | 1350      | 83.7     |
| SrZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>                             | 1350      | 59.8     |
| 0.5vol%Pt-BaCe <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>                   | 1200      | 71.2     |
| BaCe <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>                             | 1200      | 70.8     |

## 6-3 結果と考察

### 6-3-1 アクセプター元素の異なる Pt-SCYb と Pt-SCY95 の比較

第4章では研究に用いた組成は SZY と SCYb であり、主な B サイト元素が Zr と Ce で異なっているだけでなく、アクセプター元素も Y と Yb という違いがあった。本項では 0.5vol%Pt-SrCe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> (Pt-SCY95) および SrCe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> (SCY95)を調製し、Pt-SCYb の結果と比較することでアクセプター元素の違いが白金の固溶・析出による電気伝導度の変化に及ぼす影響を調査した。

Pt-SCY95 の本焼温度を決めるために、いくつかの焼成温度で焼結させた試料の XRD パターンを Figure 6-1 に示す。Pt-SCYb の場合と同様に一定以上の温度での焼結では白金由来のピークが確認されたため、白金ピークが確認されない 1100 °C 焼成体を電気伝導度試験に供した。

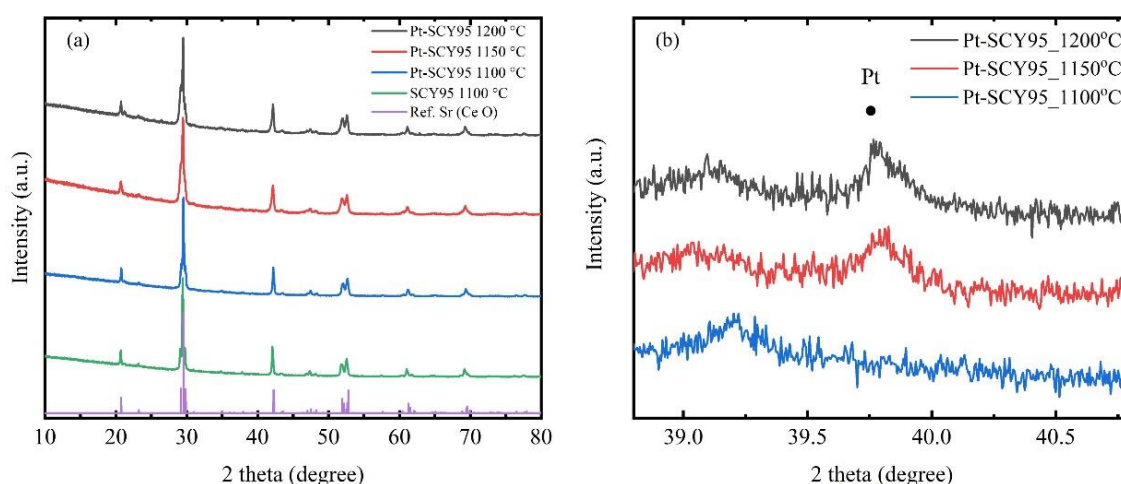


Figure 6-1 (a)Pt-SCY および SCY の XRD パターン(b)白金ピーク付近の XRD パターン

Figure 6-2 に Pt-SCY95 の 400 °C-800 °C での雰囲気に対する電気伝導度の変化を示す。測定したすべての温度で Ar, air での電気伝導度に対して 1%H<sub>2</sub> では高い伝導度を示す結果が得られた。Pt-SCYb の場合と同様に 1%H<sub>2</sub> では白金が析出し、Ar, air では白金が固溶していると考えられ、白金の析出は Pt-SCYb と同様に電気伝導度の見かけの増加をもたらした。さらに Figure 6-3 (a)に Pt-SCY95 と Pt-SCYb の電気伝導度の比較を示す。各雰囲気での安定値をプロットしている。また本章においては本項以降の同様の実験でもすべてそのようにプロットした。どちらも白金の析出は電気伝導度の増加をもたらし、Pt-

SCYbの方が増加幅が大きい傾向が確認された。Figure 6-3 (b)に Pt-SCY95 と SCY95 の電気伝導度の比較を示す。Ar 中を比較すると Pt-SCY95 はすべての温度範囲で SCY95 に対して0.5桁程度低い伝導度を示した。1%H<sub>2</sub>中での伝導度を比較すると、Pt-SCY95 はSCY95に近い伝導度を示した。したがって白金の析出の影響は、Pt-SCYbと同様に固溶による伝導度の低下を取り除く回復である。以上の結果から、アクセプター元素が Y と Yb で異なることはSZY と SCYb の白金析出時の応答の違いに影響しないと結論される。

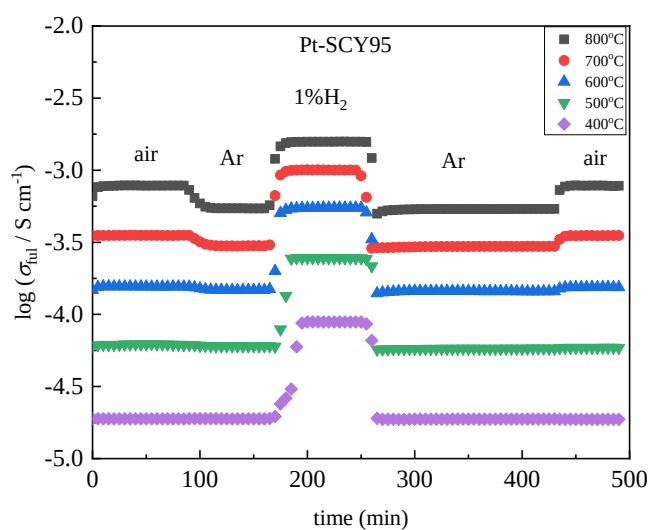


Figure 6-2 Pt-SCY95 の電気伝導度の雰囲気気依存性

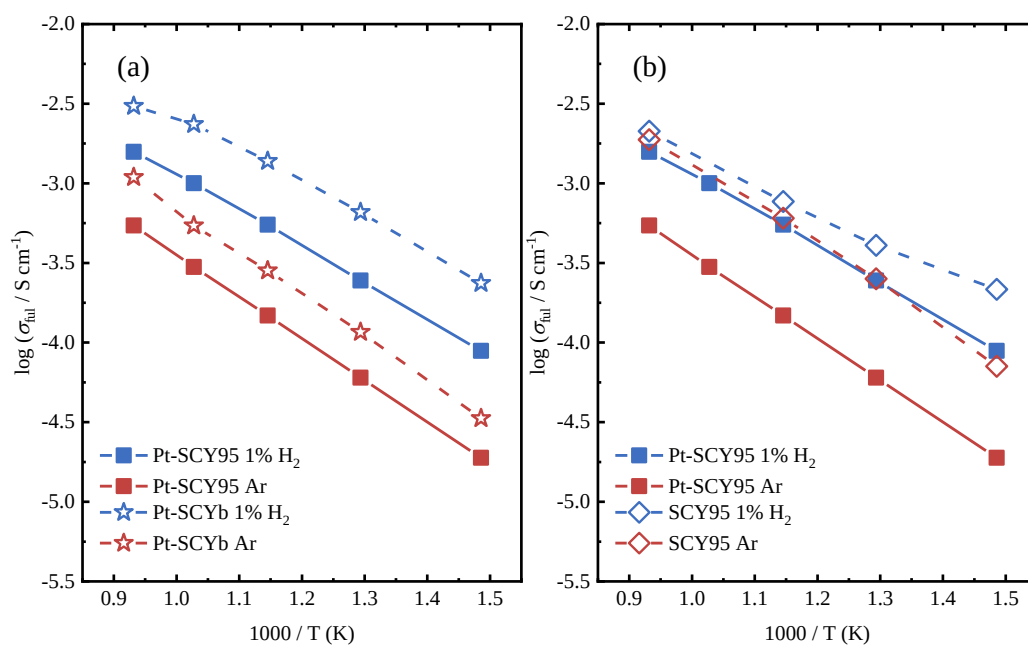


Figure 6-3 Pt-SCY95 の温度に対する電気伝導度 (a)Pt-SCYb との比較 (b)SCY95 との比較

### 6-3-2 アクセプターの添加量の異なる Pt-SCY91 と Pt-SCY95 の比較

第4章で比較した SZY と SCYb とではアクセプターの添加量が異なっていたため、本項ではアクセプターの添加量が白金の析出による電気伝導度の変化に与える影響を、アクセプター添加量だけが異なる 0.5vol%Pt-SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(Pt-SCY91)と Pt-SCY95 との比較によって調査した。

Figure 6-4 に Pt-SCY91 焼結体の XRD パターンを示す。1150 °C の焼結によってペロブスカイト構造の直方晶単相が得られた。またスキャンスピードを下げ白金のメインピークを重点的に調査した結果でも白金のピークが認められなかったため、白金は結晶中に固溶している。本焼結体を用いて各雰囲気での電気伝導度測定を行った。

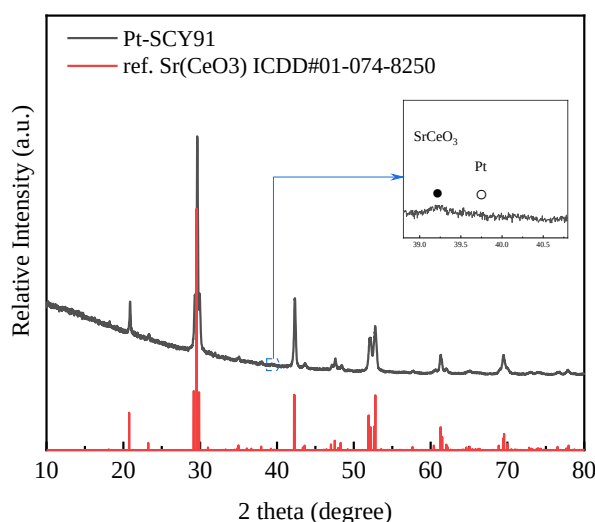


Figure 6-4 Pt-SCY91 の XRD パターン、白金ピーク付近は重点的に調査した

Figure 6-5 に 800 °C から 400 °C での Pt-SCY91 の雰囲気の変化に対する電気伝導度の変化を示した。800 °C で Ar から 1%H<sub>2</sub>に切り替えると白金が固溶していた時に比べて高い伝導度を示した。なお電気伝導度のなだらかな変化は長時間に渡ったため、十分に静置し安定値を求めた。1%H<sub>2</sub>静置後に再び Ar, air に戻すと、白金の固溶によると考えられる伝導度の低下が確認された、次に 700 °C の測定では白金の析出の前後で、白金が固溶状態である air, Ar の伝導度が元に戻らない傾向が見られ、600 °C 以降の温度でも同様の傾向が確認された。後の項(6-3-5)でより詳細に議論するが、固溶している白金の価数は伝導度に強く影響し、白金の析出固溶に伴う白金の価数の急激な変化が上記の不完全な可逆性を引き起こしたと考えられる。

Figure 6-6 (a)に Pt-SCY91 と Pt-SCY95 の電気伝導度を比較して示す。双方に共通する傾向として、白金の析出は電気伝導度の見かけの増加をもたらした。さらに Figure 6-6 (b)に Pt-SCY91 と SCY91 の電気伝導度の比較を示す。1% $\text{H}_2$  中での電気伝導度に着目すると、Pt-SCY91 と SCY91 はほぼ同等の値を示し、見かけの増加はプロトン伝導の回復であることが示された。この結果はアクセプターの添加量が異なる SCY95 と同じ傾向であり、したがってアクセプター添加量が異なることは白金析出時電気伝導度変化の傾向に影響しないと結論される。

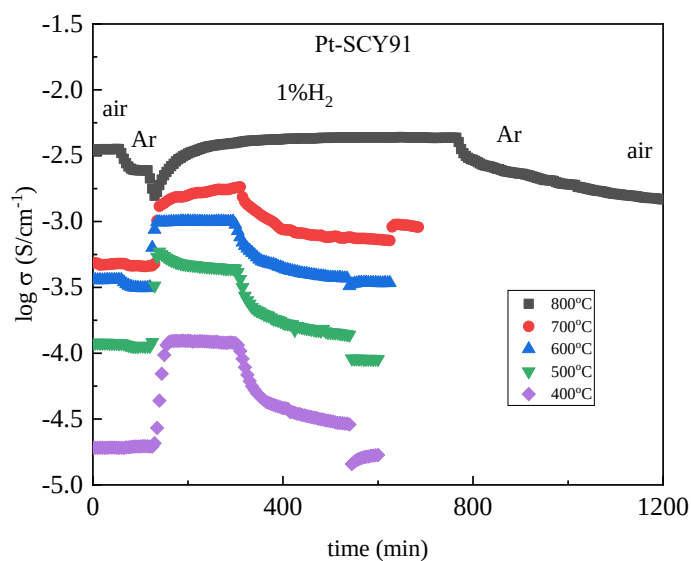


Figure 6-5 Pt-SCY91 の電気伝導度の雰囲気依存性

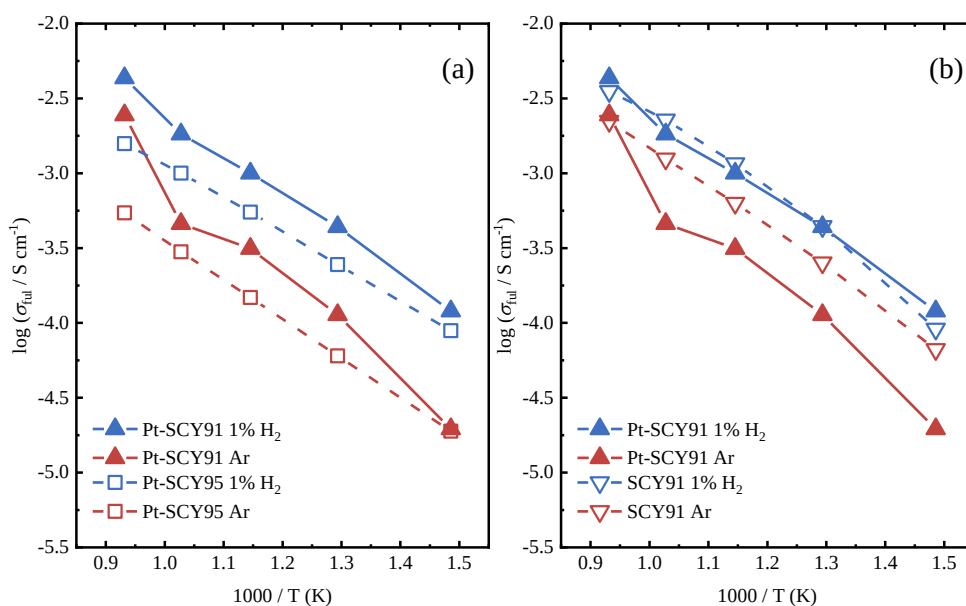


Figure 6-6 Pt-SCY91 の温度に対する電気伝導度 (a)Pt-SCYb との比較 (b)SCY95 との比較

### 6-3-3 $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ における白金析出時の伝導度の変化に対する B サイト元素の影響

前項までの検討からアクセプターは白金の析出時の電気伝導度に大きな影響を与えないことが示された。第 5 章での検討の通り、アクセプターよりもむしろ Ce の存在が白金固溶析出時の電気伝導度を定める最も主たる要素である。Ce 系の組成ではいずれも、白金が析出時には電気伝導度が見かけの増加を示し、白金の固溶時には電気伝導度が大きく低下した。一方で、Pt-SZY では白金が固溶時に SYZ とほぼ同等の電気伝導度を示したことから、Zr の存在が白金固溶時の電気伝導度の低下を防ぐ可能性が示唆される。

さらに第 5 章の XPS の結果から水素処理を行ってもすべての白金が析出するわけではなく、固溶白金が残ることが示唆されているため、

- SYZ のように固溶白金による伝導度の低下が生じない
- SCYb のように白金の析出時にプロトン伝導度の低下を生じない

以上の性質を併せ持つ組成では、白金の析出によって従来とは異なった電気伝導度の応答が確認される可能性がある。そこで本項では SYZ の Zr の一部を Ce に置換した系である 0.5vol% $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  について白金の析出が電気伝導度に及ぼす影響を調査した。

まず Figure 6-7 に  $x=0.4$  のときすなわち 0.5vol% $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (Pt-SZCY541) の XRD パターンを示す。Pt-SZCY541 では焼成温度 1200°C で参照試料  $\text{SrCeO}_3$  と  $\text{SrZrO}_3$  の間にピークが確認された。Ce が Zr サイトに固溶したことによるピークシフトの結果である。またピークの分離が生じておらず、他の先行研究で報告されている[1, 2]スペクトルともピーク位置がよく合致していたため、直方晶の SZCY541 単相が得られたと判断した。さらに、白金のメインピーク付近でスキャンスピードを下げ重点的に調査しても、白金由来のピークは確認されず白金は固溶している。したがって本試料を電気伝導度測定に用いた。

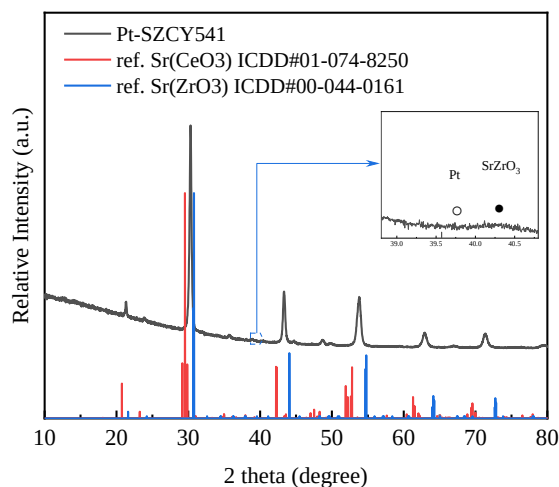


Figure 6-7 Pt-SCY91 の XRD パターン、白金ピーク付近を重点的に調査した

Figure 6-8 に Pt-SZCY541 の電気伝導度の 400-800 °C の経時変化および雰囲気依存性を示す。どの温度でも 1%H<sub>2</sub> 雰囲気に切り替えた直後から電気伝導度の低下が確認された。また高温ほど低下幅が大きい。これは SZY で見られた傾向と同じであり、Pt-SZCY541 では白金酸化物界面で伝導を阻害する空間電荷層が形成されていることが示唆された。

Figure 6-9 (a)に Pt-SZCY541 と Pt-SZY の温度に対する電気伝導度の比較を示す。ただし Pt-SZY は 500 °C 以下では 1%H<sub>2</sub> 中で白金が析出しなかったため、600 °C で析出させた後に 1%H<sub>2</sub> 雰囲気を保ったまま降温し、電気伝導度を測定した。どちらの試料も 1%H<sub>2</sub> では白金の析出に伴う電気伝導度の低下が確認された。よって Ce を一部固溶した本組成では白金の析出時に電気伝導度が増加する Ce 系の特徴よりも、白金の析出時に電気伝導度が減少する Zr 系の特徴が色濃く反映された結果であった。

Figure 6-9 (b)に SZCY541 との比較を示す。どの温度・雰囲気においても Pt-SZCY541 では SZCY541 に対して低い電気伝導度を示した。白金を添加していない SZCY541 では 1%H<sub>2</sub> 中の電気伝導度は Ar 中とほぼ同等の値であったことから、Pt-SZCY541 における 1%H<sub>2</sub> での電気伝導度の低下は白金の析出によると考えられる。

ここで SZCY541 の電気伝導度が高い理由として、焼成温度が高いことが考えられる。高い焼成温度は粒成長を促し、すなわち粒界を減少させる。B サイトを Zr が占有する固体電解質では粒界の界面抵抗が大きいことが報告されている[3-6]。粒界の抵抗成分の影響は相対密度の補正とは別の要因であるため、焼成温度が大きく異なり粒成長が進んだ試料では電気伝導度の絶対値の比較は難しい場合がある。

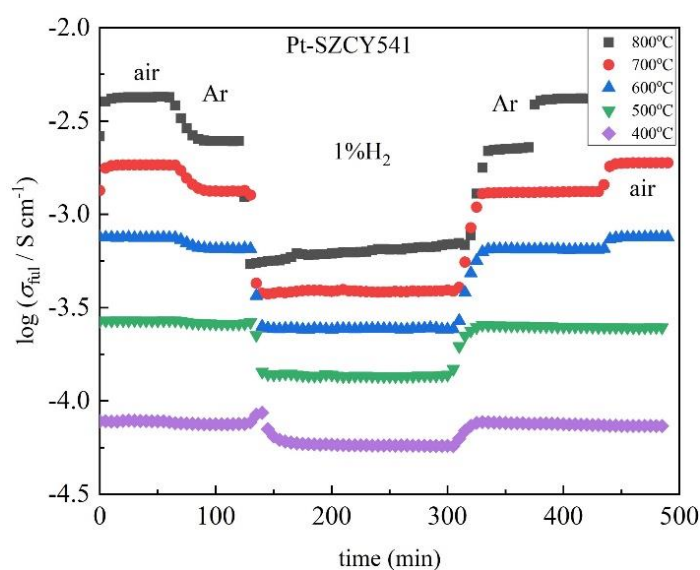


Figure 6-8 Pt-SZCY541 の電気伝導度の雰囲気依存性

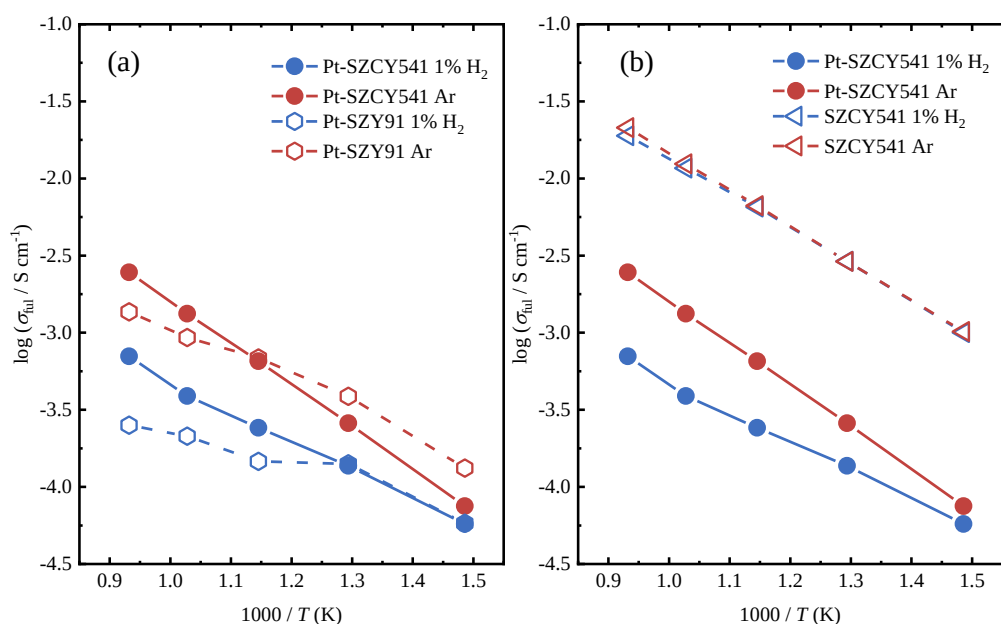


Figure 6-9 Pt-SZCY541 の温度に対する電気伝導度 (a)Pt-SZY との (b)SZCY541 との比較

Pt-SZCY541 では Pt-SZY のように白金の析出時に電気伝導度が低下する傾向が確認された。そこで、SZY と SCYb の両方の性質を併せ持つ組成を得るに Ce の量を増やした組成である  $x=0.8$  の  $0.5\text{vol}\%\text{SrZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (Pt-SZCY181) で、白金の析出に伴う電気伝導度の変化を調査した。Figure 6-10 に焼成温度  $1150^\circ\text{C}$  で調製した Pt-SZCY181 の XRD パターンを示す。SrCeO<sub>3</sub> の Ce サイトを Zr と Y で 10% ずつ置換している組成であり、SrCeO<sub>3</sub> の参照試料とピーク位置がよく合致した。さらに、白金のピークが確認されなかったため、 $1150^\circ\text{C}$  焼成によって直方晶の単相が得られたと判断し、電気伝導度測定に用いた。

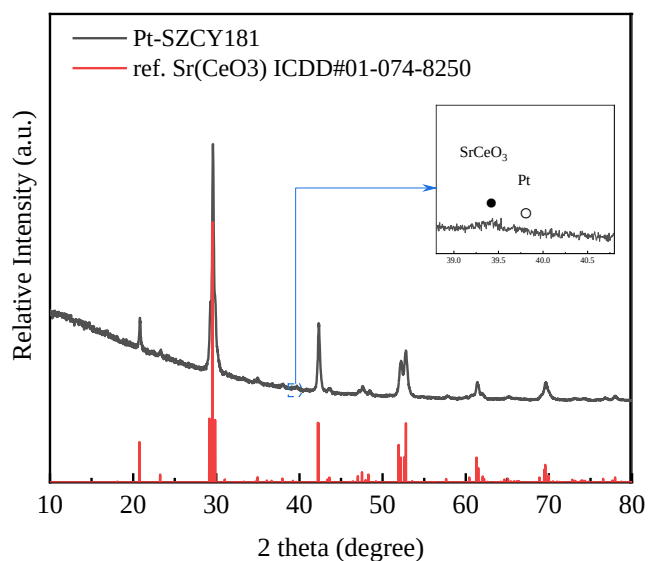


Figure 6-10 Pt-SZCY181 の XRD パターン、白金ピーク付近を重点的に調査した

Figure 6-11 に Pt-SZCY181 の電気伝導度の 400-800 °C の経時変化および雰囲気依存性を示す。Pt-SZCY541 とは異なり、どの温度でも Ar 雰囲気から 1%H<sub>2</sub> に切り替えたときに電気伝導度が増加する傾向が確認された。Zr 添加の影響を確認するため、Figure 6-12 (a) に Pt-SZCY181 と Pt-SCY91 の電気伝導度の比較を示す。Pt-SZCY181 では Ar 雰囲気と 1%H<sub>2</sub> 雰囲気で電気伝導度の変化幅が Pt-SCY91 に比べて小さくなる傾向が確認された。Zr の添加が固溶白金による電気伝導度の低下を抑えることが示唆されるが、同時に白金析出時の増加幅も小さくなっていることが確認された。Figure 6-12 (b)に Pt-SZCY181 および SZCY181 の Ar および 1%H<sub>2</sub> 雰囲気での温度に対する電気伝導度を示す。1%H<sub>2</sub> では概ね同等の値を示し、Ar 中では Pt-SZCY181 の方がやや低い電気伝導度を示した。したがって Pt-SZCY181 では Pt-SCY91 に比べ、白金の固溶による電気伝導度の低下幅は抑えられたが、白金の析出によって元の SZCY181 の電気伝導度を越えることはなく、近い値まで回復するような Pt-SCY91 とよく似た傾向が見られた。

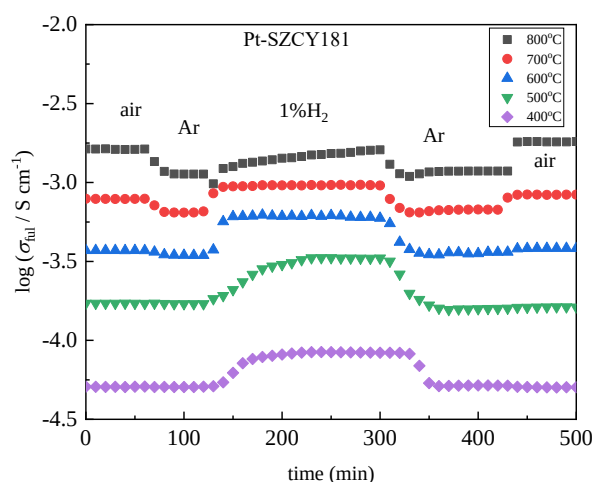


Figure 6-11 Pt-SZCY181 の電気伝導度の雰囲気依存性

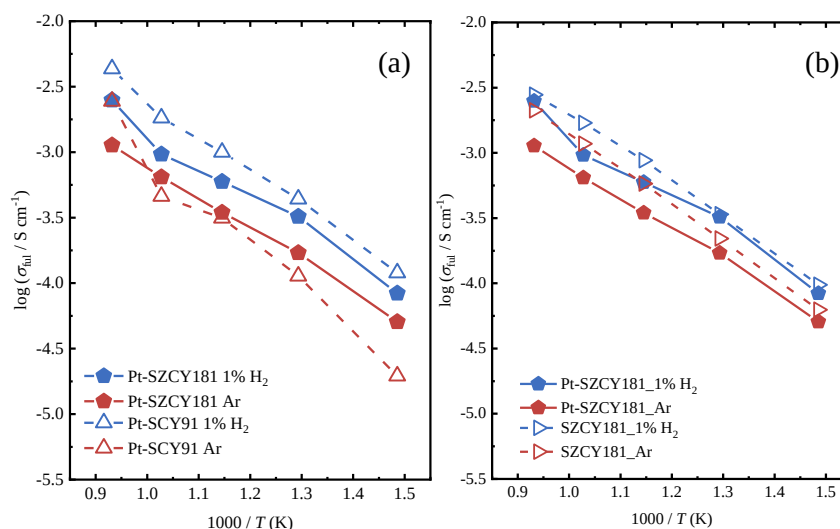


Figure 6-12 Pt-SZCY181 の温度に対する電気伝導度 (a)Pt-SCY91 (b)SZCY181 との比較

#### 6-3-4 白金添加試料における白金析出時の伝導度の変化の Ce 量依存性についての考察

Figure 6-13 に Ar から 1%H<sub>2</sub> に雰囲気気を切り替えたとき、すなわち白金を固溶状態の白金を析出させた際の電気伝導度の変化量の対数  $\log(\sigma_{1\%H_2}/\sigma_{Ar})$  と組成中の Ce の割合の関係をまとめた。Ce 量が増加するにつれて、白金の析出に伴う電気伝導度の変化は正に推移する傾向が確認された。また Pt-SCYb で最も変位量が大きい。

本研究では第 4 章、第 5 章で白金の析出時に、仕事関数を合わせるために白金から送られる電子の酸化物側の受け取り手が SZY の場合はプロトンもしくはホールであり、SCYb の場合は Ce<sup>4+</sup>であるとの考察を行ってきた。Figure 6-13 に示した結果から白金が析出したときの電気伝導度の変化は Ce の量と線形に近い比例関係にあり、これまでの考察を支持する結果である。さらに Ce ratio = 95% では、SCY に比べ SCYb の方が変化量が多い。これは Yb<sup>3+</sup> が Y<sup>3+</sup> よりも還元されやすく比較的容易に Yb<sup>2+</sup> となるため[7-10]、Ce<sup>4+</sup> 同様に電子の受け取り手として働くためであると考えられる。

Ce や Yb が還元されると高エネルギーである伝導帯の準位が埋まり、仕事関数が小さくなることが予想されるため、Pt-SZY の場合と同様に式(5-3)から界面で受け取る電子の量を見積もることは難しい。ただし、電子の受け取り手が増えるほど電気伝導度の増加量が増えることはすなわち、白金から移動してくる電子の量が過剰であり、B サイト元素がすべて電子を容易に受け取る元素で構成される SCYb においても、なおプロトンやホールが電子を受け取っていることを示唆している。

したがって、電気伝導度の増加を目的とした場合、さらに電子を受け取れるように工夫し、電荷濃度が低下しない材料設計を行うことで達成される可能性が示された。

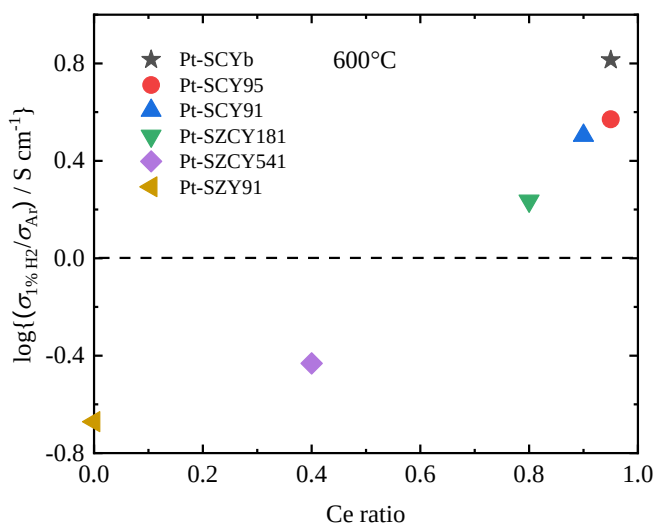


Figure 6-13 白金析出時の電気伝導度の変化量の対数と組成中の Ce の割合の相関

### 6-3-5 異なる A-site 元素を有する 0.5vol%Pt-BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>における白金析出

A サイトに Sr と同じアルカリ土類金属である Ba を用いたペロブスカイト形構造試料においても良好なプロトン伝導性が報告されている[11–15]。前項までは A サイトに Sr を用いた試料についてのみ考察を行ってきたが、A サイト元素が異なる場合の白金の析出固溶に伴う電気伝導度の変化に与える影響について検討ができていない。そこで本項では 0.5vol%Pt-BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(Pt-BCY82)の電気伝導度の変化を調査し A サイト元素の違いが白金の析出固溶に伴う電気伝導度の変化に与える影響を調査した。

Figure 6-14 に Pt-BCY82 の 1200°C 焼成試料の XRD パターンを焼結体の外観写真とともに示す。直方晶の参照ピーク BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> に近いピーク位置にピークが確認できたため、単相の直方晶構造が形成されていることが示唆された。また白金のピークも確認されなかったため、電気伝導度測定試験に供した。なお焼結体は青色を呈色した。

SCY や SCYb では Ar 中で電気伝導度が低下するのに対し、BCY では Ce 系とは異なり、むしろ SZY と同じように Ar 中での電気伝導度の低下が見られなかった理由について考察する。B サイトが B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>... 元素によって混成している組成を A(B<sub>a</sub><sup>1</sup>, B<sub>b</sub><sup>2</sup>, B<sub>c</sub><sup>3</sup> ...)O<sub>3</sub> とすると、この組成のトレランスファクターは式(6-2)で示される。r<sub>A</sub>、r<sub>B</sub>、r<sub>O</sub> はそれぞれのサイトのイオン半径を示す。

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}((ar_{B^1} + br_{B^2} + cr_{B^3} + \dots) + r_O)} \quad (6-2)$$

A サイト元素のイオン半径は Sr<sup>2+</sup>に比べ Ba<sup>2+</sup>の方が大きいため、SrCeO<sub>3</sub> 系に対して BaCeO<sub>3</sub>系ではトレランスファクターが大きくなる点に着目し、組成毎のトレランスファクターを Table 6-2 に整理した。ここで過剰な白金はすべて B サイトに固溶していると考え、また青色試料では Pt<sup>2+</sup>と Pt<sup>4+</sup>が 1:1 の比で存在していると仮定し、式(6-2)から計算した。

焼結体が青色を示した試料はすべてトレランスファクターが 0.9 程度以上であったため、トレランスファクターが大きく構造が立方晶に近づくにつれて試料が青色を示す。第 5 章の検討から、青色は Pt<sup>4+</sup>由来であることが示唆されているため、Pt-BCY82 では白金が 4 価で固溶することが示された。つまり Pt-BCY82 は SZY のように固溶白金が電気伝導度を低下させないと予想される。また第 5 章の DFT 計算の結果から、価電子帯の上端

は O-2p 軌道、伝導帯下端は B サイト元素の軌道から主に形成されていることが分かる。したがって SrCeO<sub>3</sub> 系と BaCeO<sub>3</sub> 系では似たようなバンドを形成し、フェルミ準位も近い位置にあると考えられる。つまり析出した白金との界面では BCY82 側が電子を受け取るが、白金からの電子を Ce が受け取ることで白金析出時にも電気伝導度の低下が生じない組成であると予想される。これら両方の特性を併せ持つ組成を用いることで、Bonanos らのモデル[16, 17]に従い、白金界面近傍で局所的に電子濃度が増加し、プロトン濃度が増加するような正のナノイオニクス効果が発現する可能性が考えられる。

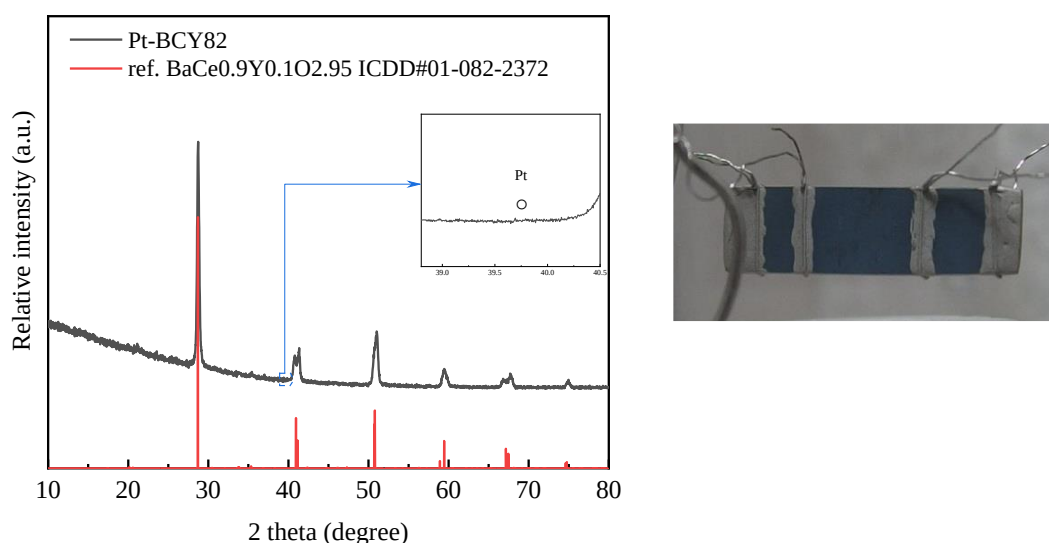


Figure 6-14 Pt-BCY82 の XRD パターン、重点的に調査した白金ピーク付近のパターンを付す。また試料の外観写真を示した。

Table 6-2 白金添加試料のトレランスファクター

| 組成                                                                                | トレランスファクター, $\tau$ | 焼結体の色 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|
| 0.5vol%Pt-SrCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>                   | 0.875              | 黄     |
| 0.5vol%Pt-SrCe <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>                | 0.876              | 黄     |
| 0.5vol%Pt-SrCe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>                 | 0.876              | 黄     |
| 0.5vol%Pt-SrZr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> | 0.882              | 黄     |
| 0.5vol%Pt-SrZr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.4</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> | 0.906              | 青     |
| 0.5vol%Pt-BaCe <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>                   | 0.927              | 青     |
| 0.5vol%Pt-SrZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>                   | 0.931              | 青     |

Figure 6-15 に Pt-BCY82 の電気伝導度のガス雰囲気依存性を示す。またそれぞれの温度、雰囲気から室温まで降温した試料の写真を付した。Ar から 1%H<sub>2</sub> に切り替えたときには 400 °C 以外では電気伝導度の低下が確認された。これは SrCeO<sub>3</sub> 系とは異なる応答である。また 1%H<sub>2</sub> から Ar にガスを切り替えると 600 °C 以上では電気伝導度が 1%H<sub>2</sub> に曝す前とほぼ同値まで戻った。一方で 500 °C 以下では電気伝導度は元の値よりも低い値で安定した。

試料の色に着目すると、測定開始前は青を呈色していたのに対し、1%H<sub>2</sub> 中では黒色に変化したことから白金の析出が示唆された。雰囲気を Ar, air の酸化雰囲気に戻すことで白金は再び固溶し、青を呈色した。一方、400 °C で取り出した試料は黄土色を示した。こちらは白金が 2 価のみで存在した SCYb と近い色であり、4 価の白金が消失していることが示唆される。前述のトレランスファクターの議論から、試料が黄色を呈色するのはトレランスファクターが 0.9 程度以下の場合である。B サイトを主に占める Ce は Ce<sup>4+</sup>=0.87 [Å]、Ce<sup>3+</sup>=1.01 [Å]であり、還元されることでイオン半径が大きくなるため、トレランスファクターが小さくなる。Pt-BCY82 では低温ほど白金の析出固溶によって構成元素の Ce が還元される可能性が示唆された。他の組成や予備実験でも 1%H<sub>2</sub> に曝した後に伝導度が元の値まで戻らない傾向がしばしば確認された。また、Pt-SCY91 の 700°C のように 1%H<sub>2</sub> に曝す前の Ar, air よりも、曝した後の Ar, air のほうが高い伝導度を示すことがあった。白金の固溶析出に伴う不可逆な化学的な変化として、Ce の価数の変化や、それに伴う固溶白金の価数の変化が生じ、伝導度に反映されていたと考えられる。

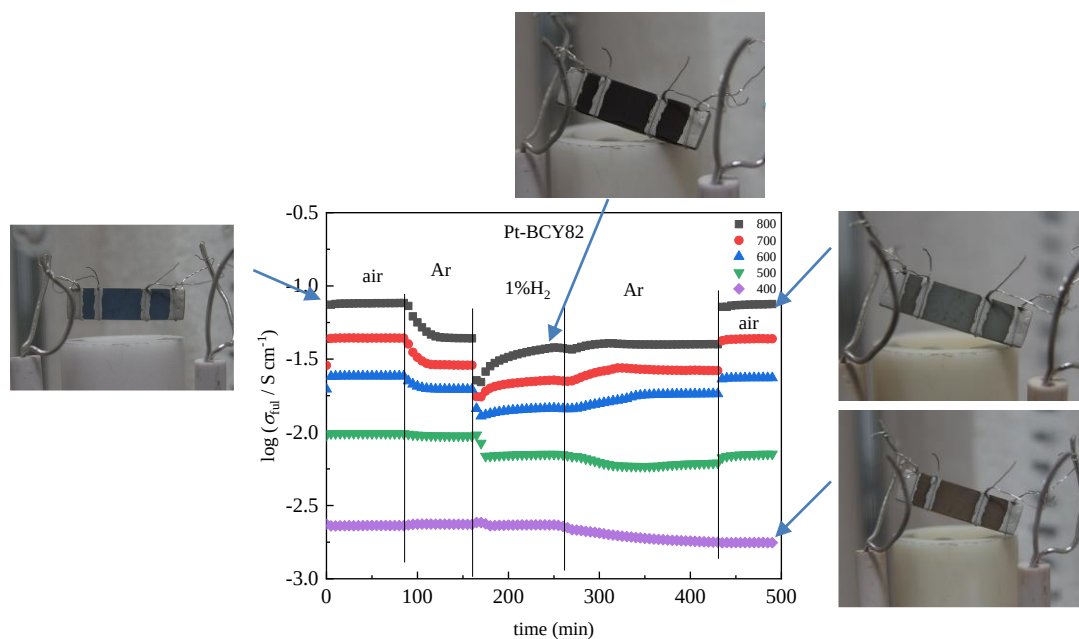


Figure 6-15 Pt-BCY82 の電気伝導度のガス雰囲気依存性

また得られた電気伝導度を雰囲気ごとに整理して温度に対してプロットし Figure 6-16 (a)に示す。1% $H_2$ に曝した前後の Ar 雰囲気の伝導度を区別するため、1% $H_2$ に曝した後の Ar 雰囲気は“2nd Ar”として示した。高温では Ar と 2nd Ar の値に大きな差はないが、500 °C 以下では Ar に対して 2nd Ar が低い電気伝導度を示す。

さらに、白金の固溶析出が本来の BCY82 の電気伝導度を、どの程度変化させるのかを調査した結果を Figure 6-16 (b)に示す。白金が固溶している Ar 雰囲気での伝導度を比べると、青色を示す 600 °C 以上では固溶白金はほとんど伝導度を低下させない。一方で黄色を示す 400 °C では 0.3 桁程度の低下が確認された。試料の色からも推測されたように、固溶白金の価数と電気伝導度の低下には明確な関係性が見られた。つまり、黄色試料（白金の価数が 2 価のみ）の場合に電気伝導度が低下し、青色試料（4 価の白金が存在）の場合には電気伝導度が低下しない。

Pt-BCY82 は、高温領域では、SZY のように固溶白金による伝導度の低下が生じずに、容易に還元される Ce が B サイトを主に占める組成である。したがって白金の析出時には、残存固溶白金による電気伝導度の低下を受けずに、Ce が電子を受け取ることで電荷補償によってプロトン濃度が増加し、プロトン伝導度が増加することが予想された。しかし、どの温度においても白金の析出が BCY82 本来の伝導度を増加させる「正のナノイオニクス」は確認されなかった。

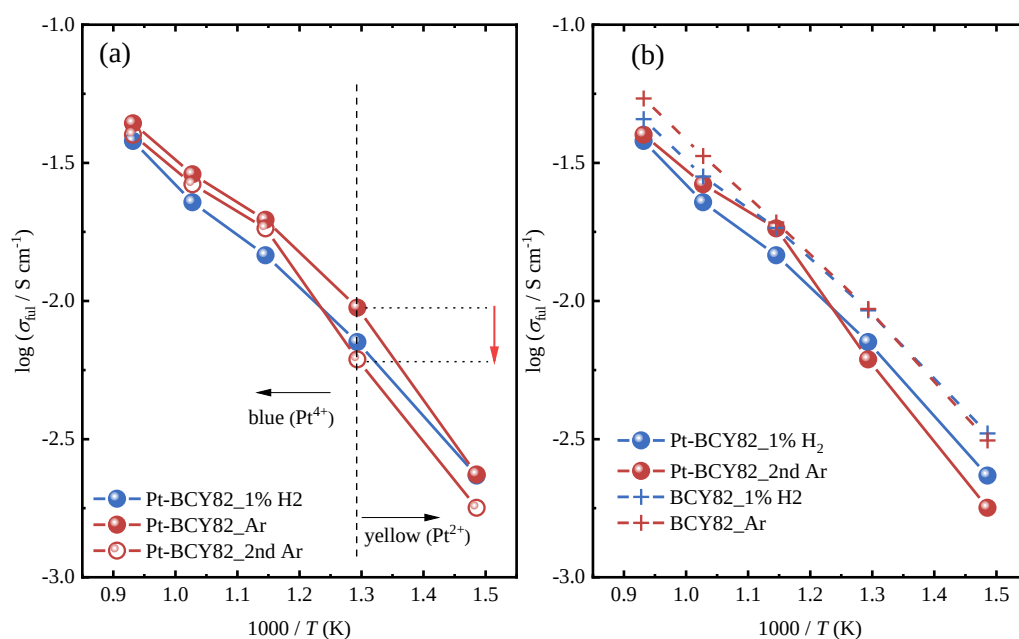


Figure 6-16 Pt-BCY82 の温度に対する電気伝導度(a)Pt-SCY9b との比較(b)SCY95 との比較

### 6-3-6 電極・電解質界面での電子のやり取りを考慮した電極反応の考察

本章のこれまでの議論から、Ce や Yb などの容易に還元される元素が電解質中に多く含まれることが金属/固体電解質界面で、電解質側のプロトン濃度の低下を防ぐとの知見を得た。

この知見を、電気化学セルの電極/電解質界面に応用した場合を考える。薄膜プロトン伝導性酸化物を電解質に用いたセルの場合、還元雰囲気側電極には電解質とのコンポジットの形態で Ni を用いることが電気化学セル構築の主流となっている[18–20]。Ni の仕事関数は Pt よりも小さいため、仕事関数は変わらず  $\phi_{\text{metal}} < \phi_{\text{oxide}}$  であり、金属酸化物界面では Figure 4-2 (a)に示したように金属から酸化物側に電子が移動する。

Figure 6-17 に電解質に(a)Ce を含まない場合と(b)Ce を含む場合の電極/電解質界面のプロトンの存在を示した模式図を示す。開回路状態で電極から移動してくる電子を(a)では  $\text{H}^+$  が直接受け取るか、またはホールが受け取ることで欠陥平衡式に従い電荷が消失するが、(b)では  $\text{Ce}^{4+}$  が受け取りプロトンが保持される。さらに Figure 6-13 で Ce 量の増加による伝導度の増加に上限が見られなかったことから、 $\text{M}_M^{\text{X}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}_M^{\text{II}}$  のように電子を 2 つ、あるいはそれ以上受け取ることができる元素の添加が界面での高抵抗層の形成を防ぐためには有効であると考えられる。

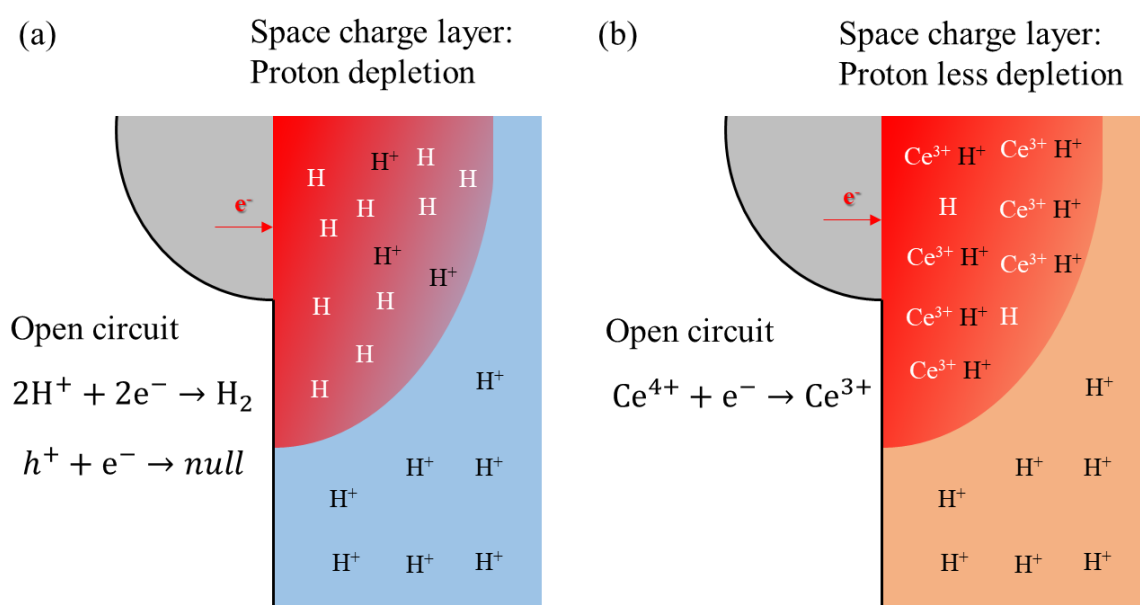


Figure 6-17 に電解質に(a)Ce を含まない場合と(b)Ce を含む場合の電極/電解質界面のプロトンの存在を示した模式図

## 6-4 結論

本章では  $A^{2+}B^{4+}O_3$  型のペロブスカイト構造を持つプロトン伝導性酸化物に白金が固溶した試料を調製し、白金の固溶・析出によって生じる電気伝導度の変化と組成との関係性を調査した。

白金の析出によって変化する伝導度は、酸化物の組成の中に含まれる容易に還元される元素(Ce, Yb)の量によって決定されることを示した。つまり  $0.5\text{vol}\%\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  では、Ce 量が多いほど白金固溶時と比べて白金析出時に伝導度が増加する傾向が得られた。

A サイトに Ba を用いた Pt-BCY82 では青色試料が得られ、固溶白金によって伝導度が低下しなかった。1% $\text{H}_2$  では残存固溶白金による伝導度の低下が生じず、白金からの電子を Ce が受け取り、電荷補償によりプロトン濃度が増大し、本来よりも高い電気伝導度を示す正のナノイオニクスの発現が予想されたが、白金を添加していない BCY82 よりも高い電気伝導度は示さなかった。

白金分散試料における調査から得られた知見を金属電極を形成するような電気化学セルの構成に適用したときに、電解質中に容易に還元される Ce のような元素の割合を増やすことで、界面近傍でのプロトンやホール濃度の低下を防ぐことができ、界面での電圧損失を防ぐ有効な手段となり得ることを示した。

## 参考文献

1. Leonard K, Okuyama Y, Takamura Y, et al (2018) Efficient intermediate-temperature steam electrolysis with Y:  $\text{SrZrO}_3$ – $\text{SrCeO}_3$  and Y:  $\text{BaZrO}_3$ – $\text{BaCeO}_3$  proton conducting perovskites. J Mater Chem A 19113–19124
2. Leonard K, Lee Y-S, Okuyama Y, et al (2017) Influence of dopant levels on the hydration properties of SZCY and BZCY proton conducting ceramics for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 42:3926–3937
3. Shirpour M, Merkle R, Lin CT, Maier J (2012) Nonlinear electrical grain boundary properties in proton conducting Y-BaZrO<sub>3</sub> supporting the space charge depletion model. Phys Chem Chem Phys 14:730–740
4. Chen CT, Danel CE, Kim S (2011) On the origin of the blocking effect of grain-boundaries on proton transport in yttrium-doped barium zirconates. J Mater Chem 21:5435–5442
5. Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R, Haile SM (2009) High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate. Chem Mater 21:2755–2762
6. Shirpour M, Rahmati B, Sigle W, et al (2012) Dopant segregation and space charge effects

- in proton-conducting BaZrO<sub>3</sub> perovskites. *J Phys Chem C* 116:2453–2461
7. Dilley NR, Freeman EJ, Bauer ED, Maple MB (1998) Intermediate valence in the filled skutterudite compound YbFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Phys Rev B*. 58:6287–6290
  8. Qureshi NM, Arrieta U, Baudet C, et al (2008) Physical properties of skutterudites Yb<sub>x</sub>M<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, M=Fe, Co, Rh, Ir. *Eur Phys J B*. 536:531–536
  9. Schnelle W, Leithe-Jasper A, Schmidt M, et al (2005) Itinerant iron magnetism in filled skutterudites CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and YbFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>: Stable divalent state of ytterbium. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 72:4–7
  10. Bendjeriou-Sedjerari B, Loricourt J, Goeuriot D, Goeuriot P (2011) Sintering of BaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> perovskites: Role of substitutions by yttrium or ytterbium. *J Alloys Compd* 509:6175–6183
  11. Yang L, Zuo C, Wang S, et al (2008) A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors. *Adv Mater* 20:3280–3283
  12. Iwahara H (1992) Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications. *Solid State Ionics* 52:99–104
  13. Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Sano M (2002) A Solid Oxide Fuel Cell Using Y-Doped BaCeO<sub>3</sub> with Pd-Loaded FeO Anode and Ba<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> Cathode at Low Temperatures. *J Electrochem Soc* 149:A1503
  14. Wang Y, Wang H, Liu T, et al (2013) Improving the chemical stability of BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte by Cl doping for proton-conducting solid oxide fuel cell. *Electrochem commun* 28:87–90
  15. Zhao F, Wang S, Dixon L, Chen F (2011) Novel BaCe<sub>0.7</sub>In<sub>0.2</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> proton conductor as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 196:7500–7504
  16. Bonanos N (2001) Oxide-based protonic conductors: Point defects and transport properties. *Solid State Ionics* 145:265–274
  17. Bonanos N, Poulsen FW (1999) Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates. *J Mater Chem* 9:431–434
  18. Almasi J, Csonge L, Galambos B (2010) Our experience with chemosterilized antigen-extracted autolyzed allografts (AAA) in a series of elective foot and ankle procedures. *Bratislava Med J* 111:219–221
  19. Humphreys J, Lan R, Du D, et al (2018) Promotion effect of proton-conducting oxide BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> on the catalytic activity of Ni towards ammonia synthesis from hydrogen and nitrogen. *Int J Hydrogen Energy* 43:17726–17736
  20. Patki NS, Manerbino A, Way JD, Ricote S (2018) Galvanic hydrogen pumping performance of copper electrodes fabricated by electroless plating on a BaZr<sub>0.9-x</sub>Ce<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> proton-conducting ceramic membrane. *Solid State Ionics* 317:256–262

## 第7章 総括

本研究では、当研究室でこれまで培ってきた白金を固溶・析出を可逆的に制御可能なプロトン伝導性酸化物の調製技術を活かし、そのメカニズムの解明および応用を目指した。

第1章では、社会的背景や、科学的な基礎原理を述べ、界面やナノイオニクスに関する近年の研究を引用し、本研究の意義・目的を述べた。

第2章では、実験装置を示し、原理とともに実験方法を述べた。

第3章では本研究で用いる。プロトン伝導性酸化物のイオン・電子の輸率、すなわち、各伝導種の伝導度の割合を調べた。プロトン伝導性酸化物は、ガス雰囲気や温度に依存してプロトンのほかに酸化物イオン、電子、正孔を伝導する。白金との界面におけるプロトン伝導性酸化物の性質を議論するためには、まず、白金を含まない材料の固有の性質を知る必要があり、上記の伝導種の輸率をガス濃淡電池の手法により決定した。SCYb、SZYともに800℃以下では、プロトンが80%以上の輸率を持つことを明らかにした。

第4章では、白金の存在状態によるイオン伝導機構の変化や、白金の粒子の析出により生じる金属/酸化物ヘテロ界面におけるナノイオニクス効果のメカニズムの検討を目的とした。組成の選定には電流遮断実験における過電圧の報告を参考にした。SZYについては、白金ナノ粒子を分散させることによって1000℃においてイオン伝導度が低下すること、その原因として白金との界面においてプロトン伝導性酸化物相が負に帯電することが既に報告されているが、本章における実験では、400℃ - 800℃の温度領域においても同様の挙動が現れることを明らかにした。第2章の輸率測定の結果からは、この温度領域における主要なイオン伝導種はプロトンであると同定されていることから、前記のイオン伝導度の低下がプロトン伝導度の低下によるものであると結論し、プロトン伝導相が負に帯電することによってプロトン濃度が減少すると考察した。一方、SCYbの場合には、白金ナノ粒子を分散させてもプロトン伝導度があまり変化しないことを実験的に明らかにした。この傾向は、白金電極の活性がSCYbに対しては非常に高いのに対してSZYに対しては非常に低いという実験結果と一致した。これらの結果より、SCYbが白金との界面において負に帯電しないという仮説を提起した。

第 5 章では第 4 章で生じた SZY および SCYb プロトン伝導性酸化物の白金界面における帯電に関する仮説の正しさを調べるために UPS による仕事関数の測定を行った。どちらの仕事関数も 6.2–6.5 eV 程度と見積もられ、白金の仕事関数 5.6 eV より大きく、ヘテロ界面では電子が白金から酸化物側に移動し負に帯電することを明らかにした。すなわち前章の仮説は誤っており、SZY および SCYb のどちらの組成も白金との界面では負に帯電する。ここで  $ACeO_3$  系ペロブスカイト構造酸化物中の Ce が水素中で 3 価に還元されるモデルが提案されている。前章において SCYb のプロトン伝導度が白金との界面で下がらないことの原因について、構成元素の Ce が負電荷を受け取ることにより、プロトン濃度の低下を抑制するという説明に帰着した。

第 6 章では白金ナノ粒子の分散が異なる組成のプロトン伝導性酸化物に与える影響を調べた。SCYb と SZY の中間組成について調べ、白金ナノ粒子の分散が与える影響が Ce/Zr 比に対して連続的に変化することを突き止めた。この結果は、電解質に対する白金の電極活性の傾向をよく説明し、Ce 含有量が多いほど負電荷を受け取る効果でプロトン濃度低下を抑制すると結論し、金属電極への活性の観点からは、Ce/Zr 比を高めることが有効であるという指針を示した。

以上に示したように、本研究では白金/酸化物ヘテロ界面に着目し、知見を収集した。本研究は 2007 年に電気伝導度の低下を引き起こす負のナノイオニクス効果が発見されたことに端を発する。基礎原理の解明に向け、知見を重ね研究に邁進してきた。本研究において、白金の析出に対する電気伝導度の応答が Pt-SZY とは全く異なる Pt-SCYb を発見したことは、ナノイオニクス現象の根底にあるヘテロ界面で生じる電氣的物性変化の正しい理解への大きな一歩であったように思う。また、酸化物側が負に帯電しても Ce の還元による局所的なアクセプター濃度の増加が電気伝導度の増加を引き起こす仮説は正のナノイオニクス効果発現への新たなアプローチとなり得るであろう。本研究で培った界面や Ce 系の物性に関わる知見が、今後の研究に活かされ、人々の生活を豊かにする一助となることを切に願う。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導ご協力を賜った多くの方にこの場で感謝の意を示します。研究内容に関するご指導だけでなく、研究者としてのあり方をご指導いただいた九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所(WPI I<sup>2</sup>CNER) 松本広重教授に感謝いたします。また九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻 伊藤衡平教授並びに九州大学工学府物質創造工学専攻 林克郎教授には博士論文の完成に際し、貴重なご意見をいただきましたこと感謝申し上げます。

博士研究員の Dr. Kwati Leonard, Dr. Lee Youngsung 両氏には実験に関して多くの有益な助言をいただき感謝しております。また工学部化学工学部門 寺山友規助教には、共通機器の使用に関して大変お世話になりました。

また、秘書の善恵美子さんならびに奥村ジュナさんそして黨瑞穂さん、テクニカルスタッフの嶋村直美さん、市丸亮さん、松平峰雄さんには備品の発注などの面で研究室生活支えていただき感謝いたします。TEM 測定をしていただいた WPI I<sup>2</sup>CNER Dr. Edalati Kaveh 氏に感謝いたします。他専攻の学生である私に研究設備を提供してくださり、装置についてご指導下さりました山内美穂教授と、また UPS 測定の支援をしてくださった吉丸翔太郎さんに御礼申し上げます。DFT に関して九州大学総合理工学府物質理工学専攻 藤崎貴也氏からは多くの支援をいただきましたこと感謝いたします。U. C. Berkley からの交換留学生の Ms. Aileen Luo には有益な意見をいただいたことを感謝します。

先輩方、スタッフの方々、後輩、友人、家族の支えにより、研究活動が充実したと同時に、私生活の面でも大変充実した学生生活を送ることができました。また、九州大学独自の奨学金・授業料免除制度を活用させていただくことで、経済的困窮なく研究生活を送ることができました。深く感謝申し上げます。

研究生生活で関わった全ての方に深く感謝の意を表して、これを謝辞とさせていただきます。