解 説

リン酸ランタン系セラミックスのプロトン導電性

雨澤 浩史

京都大学大学院人間・環境学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町.

Protonic Conduction in LaPO₄-based Ceramics

Koji Amezawa

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.

Received December 9, 1998

SYNOPSIS

Significant protonic conduction has been found at high temperature in LaPO₄-based ceramics, in which protons are considered to dissolve as defects in the presence of hydrogen-containing gases. This report describes electrolyte properties of 5mol% Sr-substituted LaPO₄. In air, this material can be regarded as a pure protonic conductor at 600°C when $P_{H_2O} > 1\text{kPa}$, and at 700°C when $P_{H_2O} > 3\text{kPa}$. At high temperature, low P_{H_2O} , and high P_{O_2} , the material shows mixed conduction by protons and electron holes. The contribution of electron hole conduction to the total conductivity becomes significant as temperature increases, P_{O_2} increases, and P_{H_2O} decreases, although protonic conduction is still dominant even at 900°C in wet air.

KEY WORDS

protonic conduction, LaPO₄, thermoelectric power

1 緒 言

固体におけるプロトン導電性については、モリブドリン酸水和物やウラニルリン酸水和物等の水和物、 β -アルミナのNH₄⁺あるいはH₃O⁺置換体、H₃PO₄等のオキシ酸塩をはじめ、構造上プロトンを含む物質において広く研究がなされてきた^{1,2)}. これらの固体電解質は、低温において良好なプロトン導電性を示すものの、300°C以上の温度では分解しプロトンを放出してしまうため、高温では安定に使用することができない。これに対し、1981年岩原等の報告したSrCeO₃系に端を発し、400~1000°Cといった高温においてもプロトン導電性を示す酸化物、リン酸塩、硫酸塩が報告されてきた¹⁻⁷⁾. これらのプロトン導電性セラミックスは、元来構造上プロトンを含まないものの、結晶中の格子欠陥と雰囲気中の水素源ガス(水素、水蒸気等)との平衡によって生じる格子間プロトンを介してプロトン伝導が発現する。高温においてプロトン導電性を示すこのような固体電解質は、燃料電池、水素センサー、電気化学水素分離システムの電解質材料としてその応用が期待されている⁸⁾. 本稿では、高温においてプロトン導電性を示すLaPO₄系セラミックスの電解質特性に関する研究について紹介する。

2 LaPO₄系セラミックスの導電率

Norby等は、Laの一部をSrあるいはCaで置換したLaPO₄系セラミックスの導電率を測定し、高温におけるプロトン導電性について報告した⁴⁾. リン酸塩系における高温プロトン導電性は、LaPO₄系以外にも、アルカリリン酸塩やBa₃(PO₄)₂系においても報告されている^{5,6)}. La_{0.95}Sr_{0.05}PO_{4- α} の乾燥及び湿潤空気雰囲気中における導電率をFig.1に示す⁴⁾. Fig.1には比較のため、代表的な酸化物系高温プロトン導電体であるSrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3- α} 及びCaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3- α} の湿潤雰囲気中における導電率も示した^{3,10)}.

次章で詳述する通り、乾燥空気中においてLa_{0.95}Sr_{0.05}PO_{4- α} はp型の電子導電性を示す。これは、Sr²⁺がLa³⁺のサイトを置換することにより生じた酸素欠損と雰囲気中の酸素との以下の様な平衡によりホールが生成されるためと考えられる。

ここで $V_o^{\bullet\bullet}$ は結晶中の酸素欠損を表す。リン酸塩における酸素欠損の形態についてはこれまでのところ十分に理解されていないが、例えば、オルトリン酸イオン(PO₄³⁻)が酸素を共有す

Fig.1 Conductivities of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-x}$ in dry air ($\times$), $P_{\text{H}_2\text{O}}=2.5$ kPa in air ($\bullet$), and $P_{\text{O}_2}=2.5$ kPa in air ($\circ$). The solid and dotted lines show conductivities of $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ and $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ in wet air, respectively.

ることにより生じるピロリン酸イオン($\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$)やメタリン酸イオン(PO_3^-)が酸素欠損として存在していると考えられる。

600~1000°Cの湿潤空気中において、導電率が飛躍的に向上し、また導電率にH/D同位体効果が見られることから、 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-x}$ におけるプロトン導電性が示唆される。これは、湿潤雰囲気中において、

の平衡により、ホールが消費されると同時にプロトンが結晶中に取り込まれるためと考えられる。このようなプロトンの導電機構は酸化物系高温プロトン導電体においてよく知られている。

雰囲気中の水素源との平衡によって生じる格子間プロトンを経してプロトン伝導が発現する高温プロトン導電体は一般に混合導電性を示す。これは、プロトン伝導に加え、ホール伝導あるいは酸素欠損を介した酸化物イオン伝導が共存するためである。酸化物系高温プロトン導電体を例にとると、 SrCeO_3 系、 CaZrO_3 系ではプロトンとホール、 BaCeO_3 系ではプロトンと酸化物イオンによる混合導電性を示すことが知られている⁹⁻¹¹⁾。しかし、燃料電池や水素センサーの電解質材料としての応用を考えれば、このような混合導電性は望ましくなく、作動条件下においてプロトンの輸率が1であることが要求される。

3 LaPO_4 系セラミックスの電解質特性

前章で述べた導電率測定の結果より、 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-x}$ では、600~1000°C、湿潤空気中においてプロトンが導電に寄与していることが示唆される。筆者等は、 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-x}$ のプロトン伝導及びその電解質特性について熱起電力測定を用いさらに詳細に検討した^{12,13)}。熱起電力は、次のような $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-x}$ を電解質として用いた非等温電気化学セルにおいて測定される起電力の、温度差に対する勾配として与えられる。

$$(T)\text{Pt}|\text{wet gas}(P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{O}_2})||\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-x}||\text{wet gas}(P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{O}_2})|\text{Pt}(T+\Delta T)$$

ここで $P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{O}_2}$ は両電極において等しい。

電解質が純粋なプロトン導電体である場合、この非等温電気化学セルにおける電極反応は、それぞれ

であり、熱起電力は非平衡熱力学を用いれば、次式のように与えられる¹²⁻¹⁴⁾。

$$\varepsilon = \frac{1}{F} \left\{ \frac{1}{2} S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{R}{2} \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} + \frac{1}{4} S_{\text{O}_2}^0 + \frac{R}{4} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^0} - S_{\text{H}^+}^* - S_{e(\text{Pt})}^* \right\} \quad (1)$$

ここで F はファラデー定数、 S_i はガス i のエントロピー、 $S_{\text{H}^+}^*$ は電解質におけるプロトンの輸送エントロピー、 $S_{e(\text{Pt})}^*$ は白金電極における電子の輸送エントロピーであり、添字 0 は基準状態を表す。(1)式によれば、電解質が純粋なプロトン導電体と見なせる場合、熱起電力は水蒸気分圧、酸素分圧の対数に対し、それぞれ $-R/2F, R/4F$ の勾配をもった依存性を示すことがわかる。電解質においてプロトン以外の導電種による伝導の寄与がある場合、すなわちプロトンの輸率が1でない場合、熱起電力はこのような分圧依存性を示さない¹³⁾。

Fig.2(a), (b) に 600°C における熱起電力の水蒸気分圧及び酸素分圧依存性の測定結果を示す。Fig.2(a) では、1kPa 以上の水蒸気分圧領域において熱起電力が $-R/2F$ の勾配を持つ分圧依存性を示している。このことから 600°C、湿潤空気雰囲気中において $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-x}$ がプロトン導電性を有することが確認され、また 1kPa 以上の水蒸気分圧領域においてこの電解質におけるプロトンの輸率が1であることを示している。Fig.2(b) に示した $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.3\text{kPa}$ での熱起電力の酸素分圧依存性の測定結果においても、熱起電力は(1)式より予測される分圧依存性を示しており、この結論を裏付けている。Fig.2(a) の低水蒸気分圧領域では、(1)式で表される水蒸気分圧依存性からのずれが見られる。これは電解質がプロトンと他の導電種による混合導電性を示しているためである。

電解質における導電種がプロトンと酸化物イオンである場合、熱起電力は次式のように表すことができる。

$$\varepsilon = \frac{1}{F} \left\{ \frac{t_{H^+}}{2} S_{H_2O}^0 - \frac{t_{H^+} R}{2} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} + \frac{1}{4} S_{O_2}^0 + \frac{R}{4} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} - t_{H^+} S_{H^+}^* - t_{O^{2-}} S_{O^{2-}}^* - S_{e(Pt)}^* \right\} \quad (2)$$

ここで t_i は、電解質における導電種 i の輸率を表す。一方、電解質における導電種がプロトンとホールである場合、熱起電力は次式のように与えられる。

$$\varepsilon = \frac{1}{F} \left\{ \frac{t_{H^+}}{2} S_{H_2O}^0 - \frac{t_{H^+} R}{2} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} + \frac{t_{H^+}}{4} S_{O_2}^0 + \frac{t_{H^+} R}{4} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} - t_{H^+} S_{H^+}^* - t_h S_h^* - S_{e(Pt)}^* \right\} \quad (3)$$

平衡式 [I], [II] および電気的中性条件を考えれば、電解質における各導電種の濃度は、酸素欠損が支配的な欠陥である場合、(4)-(6) 式のように表せる。

$$[V_o^{**}] = \frac{1}{2} [Sr_{La}'] \quad (4)$$

$$[H_i^*] = K_2 \left(\frac{[Sr_{La}']}{2} \right)^{1/2} (P_{H_2O})^{1/2} \quad (5)$$

$$[h^*] = \left(\frac{K_1 [Sr_{La}']}{2} \right) (P_{O_2})^{1/4} \quad (6)$$

ここで K_1, K_2 はそれぞれ平衡 [I], [II] の平衡定数である。一方、格子間プロトンが支配的な欠陥である場合、(7)-(9) 式のように表せる。

$$[H_i^*] = [Sr_{La}'] \quad (7)$$

$$[V_o^{**}] = \left(\frac{[Sr_{La}']}{K_2} \right)^2 (P_{H_2O})^{-1} \quad (8)$$

$$[h^*] = \left(\frac{K_1 [Sr_{La}']}{K_2} \right) (P_{H_2O})^{-1/2} (P_{O_2})^{1/4} \quad (9)$$

各導電種の移動度および平衡 [I], [II] の平衡定数が温度のみの関数とすれば、一定温度における各導電種による導電率はそれぞれの濃度のみ依存する。従って (4)-(9) 式から、ホール伝導の導電率への寄与が無視できる程小さい場合、プロトンの輸率は水蒸気分圧には依存するが、酸素分圧には依存しないことがわかる。これに対し、ホール伝導による寄与が無視できない場合、プロトンの輸率は水蒸気分圧、酸素分圧の双方に依存する。以上を踏まえ、一定の温度、水蒸気分圧下での熱起電力について考えれば、ホール伝導による寄与が無視できる場合、(2) 式より熱起電力は酸素分圧の対数に対し、 $R/4F$ の勾配をもった依存性を示すことがわかる。これに対し、ホール伝導による寄与がある場合、(3) 式より熱起電力はこの $R/4F$ の勾配からずれ、この傾向は酸素分圧が高くなるにつれて顕著になる。

700°C、湿潤空気雰囲気における $La_{0.95}Sr_{0.05}PO_{4-\alpha}$ の熱起電力の水蒸気分圧依存性の測定結果を Fig.3(a) に示す。熱起電力は

600°C において得られた結果と似た水蒸気分圧依存性を示し、3kPa 以上の水蒸気分圧領域においてプロトンの輸率が1であることがわかる。熱起電力の水蒸気分圧依存性より混合導電性が示される $P_{H_2O}=1.5\text{kPa}$ において熱起電力の酸素分圧依存性を測定した結果が Fig.3(b) である。Fig.3(b) では、低酸素分圧領域において純粋なプロトン導電体を示す分圧依存性を示しているが、高酸素分圧領域においてはこの依存性からのずれが見られる。既述の通り、ホール伝導による寄与がある場合のみこのような $R/4F$ の勾配からのずれが観測されることから、混合導電性を示す条件下での $La_{0.95}Sr_{0.05}PO_{4-\alpha}$ における導電種は、主としてプロトンとホールであることがわかる。

Fig.4(a), (b) に 900°C における熱起電力の水蒸気分圧および酸素分圧依存性を示す。測定を行った水蒸気分圧、酸素分圧下では、600°C, 700°C において見られたような $-R/2F$ の勾配をもつ水蒸気分圧依存性および $R/4F$ の勾配をもつ酸素分圧依存性は見られず、電解質はプロトンとホールによる混合導電性を示していることが示唆される。

平衡 [I], [II] の平衡定数および各導電種の移動度が温度のみに依存し、かつ電解質においてプロトンとホールのみが導電に寄与すると仮定すれば、プロトンの輸率は (5)-(7), (9) 式よ

Fig.2 Thermoelectric power of $La_{0.95}Sr_{0.05}PO_{4-\alpha}$ at 600°C as a function of (a) water vapor partial pressure at $P_{O_2}=21\text{ kPa}$ and (b) oxygen partial pressure at $P_{H_2O}=4.3\text{ kPa}$. The solid lines represent the theoretical slope predicted by eq. (1).

り次式のように表せる.

$$t_{H^+} = \frac{1}{1 + A(P_{H_2O})^{-1/2}(P_{H_2O})^{1/4}} \quad (10)$$

ここで A は平衡定数と移動度によって決まる定数である. $S_{H^+}^* = 112 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_h^* = 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とし, 熱起電力の水蒸気分圧および酸素分圧依存性を(3), (10)式を用いて計算した結果を Fig.3, 4 に点線で示す. 計算結果は実験結果の傾向と非常に良く一致し, この結果より高温での $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-\alpha}$ における導電種がプロトンおよびホールであることが確認された. しかし, 混合導電性を示す条件下においてもこの電解質のプロトン導電性は支配的であり, $P_{O_2} = 21 \text{ kPa}$, $P_{H_2O} = 2.5 \text{ kPa}$ でのプロトンの輸率は, 導電率及び熱起電力測定の結果より, 600°C では 1, 700°C では 0.96, 800°C では 0.90, 900°C では 0.73 と見積もられる. 代表的な酸化物系高温プロトン導電体である $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ や $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ における同じ条件下でのプロトンの輸率が 800°C で 0.4, 900°C で 0.3 程度であるのに比べると, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-\alpha}$ におけるプロトンの輸率は高温においても大きい.

Fig.3 Thermoelectric power of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-\alpha}$ at 700°C as a function of (a) water vapor partial pressure at $P_{O_2} = 21 \text{ kPa}$ and (b) oxygen partial pressure at $P_{H_2O} = 1.5 \text{ kPa}$. The solid lines represent the theoretical slope predicted by eq. (1).

4 結 言

$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-\alpha}$ は, $600\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度領域においてプロトン導電性を示し, 特に, $600\sim 700^\circ\text{C}$ の湿潤空気雰囲気中ではほぼ純粋なプロトン導電体とみなせる. 高温, 低水蒸気分圧, 高酸素分圧においては, ホール伝導の寄与により混合導電性を示す. ホール伝導による寄与は高温, 低水蒸気分圧, 高酸素分圧になるにつれ大きくなる. しかし, プロトンの輸率は高温においても, 酸化物系と比べて非常に大きく, 900°C , 湿潤空気雰囲気中においても 0.73 である. このように, リン酸塩系セラミックスは高温での使用が可能なプロトン導電体として大きな可能性を有しており, 今後さらに高導電率を有する材料の開発が期待される.

謝 辞

本研究に対し研究助成並びに発表の機会を頂いた粉体粉末冶金協会関係各位にお礼申し上げます. 本稿をまとめるあたり, 資料提供及び御助言を頂いたオスロ大学 T. Norby 教授に厚く感謝致します. また, 研究に御協力, 御助言を頂いた京都大学大学院人間・環境学研究科山本直一教授, 同エネルギー科学研究科伊藤靖彦教授, 富井洋一助教授, ノルウェー工科大 S. Kjelstrup 教授, 大阪府立産業技術総合研究所の宮本

Fig.4 Thermoelectric power of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{PO}_{4-\alpha}$ at 900°C as a function of (a) water vapor partial pressure at $P_{O_2} = 21 \text{ kPa}$ and (b) oxygen partial pressure at $P_{H_2O} = 0.26 \text{ kPa}$.

大樹氏, 西川義人氏に感謝の意を表します.

文 献

- 1) K.-D.Kreuer: "Proton conductivity: Materials and applications", Chem. Mater., 8(1996)610-641.
- 2) P.Colomban: "Proton Conductors", Cambridge University Press, (1992).
- 3) H.Iwahara, T.Esaka, H.Uchida and N.Maeda: "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production", Solid State Ionics, 3/4(1981)359-363.
- 4) T.Norby and N.Christiansen: "Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO_4 ", Solid State Ionics, 77(1995)240-243.
- 5) 藁科かおり, 志村哲生, 松本広重, 岩原弘育: " $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ を母体とした焼結体の高温における導電挙動", 1996 年電気化学秋季大会講演要旨集, (1996)2F05.
- 6) B.-E.Mellander and B.Zhu: "High temperature protonic conduction in phosphate-based salts", Solid State Ionics, 61 (1993)105-110.
- 7) B.Heed, B.Zhu, B.E.Mellander and A.Lunden: "Proton conductivity in fuel cells with solid sulphate electrolytes", Solid State Ionics, 46(1991)121-125.
- 8) H.Iwahara: "Technological challenges in the application of proton conducting ceramics", Solid State Ionics, 77(1995)289-298.
- 9) H.Uchida, N.Maeda and H.Iwahara: "Relation between proton and hole conduction in SrCeO_3 -based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures", Solid State Ionics, 11(1983)117-124.
- 10) N.Kurita, N.Fukatsu, K.Ito and T.Ohashi: "Protonic conduction domain of indium-doped calcium zirconate", J. Electrochem. Soc., (1995)1552-1559.
- 11) N.Taniguchi, K.Hatoh, J.Niikura, T.Gamo and H.Iwahara: "Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures", Solid State Ionics, 53-56(1992) 998-1003.
- 12) K.Amezawa and S.K. Ratkje: "Thermoelectric power measurements of proton conducting Sr-doped LaPO_4 ", 電気化学及び工業物理化学, 64(1996)688-689.
- 13) K.Amezawa, S.Kjelstrup, T.Norby and Y.Ito: "Protonic and native conduction in Sr-substituted LaPO_4 studied by thermoelectric power measurements", J. Electrochem. Soc., 145(1998)3313-3319.
- 14) K.S.Førland, T.Førland and S.K.Ratkje: "Irreversible Thermodynamics; Theory and Applications", Wiley, Chichester, (1994).