研 究

アラゴナイト型 NdBO_3 における高温プロトン伝導雨澤 浩史^{☆1}, 近藤 秀伶^{☆2}, 富井 洋一^{☆3}, 山本 直一^{☆4}^{☆1} 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.^{☆2} 京都大学総合人間学部, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町.^{☆3} 京都大学大学院エネルギー科学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.^{☆4} 京都大学大学院理学研究科, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町.High Temperature Protonic Conduction in Aragonite-Type NdBO_3 Koji Amezawa^{☆1}, Hidesato Kondo^{☆2}, Yoichi Tomii^{☆3} and Naoichi Yamamoto^{☆4}^{☆1} Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.^{☆2} Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.^{☆3} Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.^{☆4} Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502.

Received March 22, 2004

SYNOPSIS

Electrical conduction in undoped and Ca-doped NdBO_3 with the orthorhombic aragonite-type structure was investigated by using conductivity measurements under 0.4~5 kPa of $p(\text{H}_2\text{O})$ and 0.01~100 kPa of $p(\text{O}_2)$ at 500~925 °C. From humidity dependence and H/D isotope effect of the conductivity, it was found that NdBO_3 became a protonic conductor under wet conditions by partially substituting Ca for Nd. The conductivities of 1mol% Ca-doped NdBO_3 were $10^{-5.4} \sim 10^{-4.1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ under wet condition at 500~925 °C. As temperature increased, electron holes became to contribute to the conduction, although protons were estimated as dominant charge carriers under the conditions employed. The $p(\text{H}_2\text{O})$ and $p(\text{O}_2)$ dependence of the conductivity were discussed in terms of defect equilibrium. Conductivity behaviors as well as conductivity values of Ca-doped NdBO_3 were rather similar to those of the Sr-doped LaBO_3 with the same crystal structure.

KEY WORDS

neodymium orthoborate, aragonite-type, protonic conduction, defect structure

1 緒 言

500~1000 °Cの比較的高い温度域においてプロトン伝導性を示すいわゆる高温型プロトン伝導体は、燃料電池や水素(水蒸気)センサー、水素ポンプなど電気化学水素デバイス用電解質としての応用が期待されている材料である¹⁻³⁾。筆者等はこれまで、この高温型プロトン伝導体として、リン酸塩を母体とした材料に着目して研究を行ってきた。その結果、オルトリン酸塩 LnPO_4 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Y), オキシリン酸塩 $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$, ポリリン酸塩 LaP_3O_9 など一連の希土類リン酸塩において、希土類イオンの一部をSr, Caなどの2価カチオンで置換し、かつ湿潤雰囲気中で用いることにより、高温プロトン伝導性が発現することを報告した^{4,5,7)}。

希土類リン酸塩におけるプロトン伝導の発現については、2価カチオンMを添加した希土類オルトリン酸塩 LnPO_4 の場合、以下のような欠陥構造モデルに基づく機構が提案されている^{4,5,7)}。

ここで各欠陥の記述はKröger-Vinkの表記法に従っている。(1)式は2価カチオンが希土類サイトに置換固溶することにより、酸素欠損としてピロリン酸基が生成されることを表している。一方(2)式は、(1)式に従って生成されたピロリン酸基と雰囲気中の水蒸気との平衡により、リン酸水素基の形でプロトンが結晶中に導入されることを表している。希土類オルトリン酸塩における高温プロトン伝導は、この欠陥プロトンが結晶中でリン酸水素基を形成しながら移動することにより発現すると考えられる。

(1), (2)式に示された酸素欠損としての縮合リン酸イオンを介したプロトン伝導の発現機構を仮定すれば、同様の縮合現象が起こりえるホウ酸塩、ケイ酸塩といった他のオキシ酸塩

も高温型プロトン伝導体として期待できる。このような着想から、筆者等は希土類オルトホウ酸塩LaBO₃の電気伝導について検討し、Laの一部をSrで置換し、かつ湿潤雰囲気におくことにより、プロトン伝導性が発現することを見出した¹⁰⁾。しかしながらホウ酸塩におけるプロトン伝導に関する報告例はほとんどなく¹¹⁾、その詳細については不明な点が多い。以上の経緯を踏まえ本研究では、ホウ酸塩におけるプロトン伝導について理解を深めることを目的とし、既報のLaBO₃と同じアラゴナイト型構造をもつNdBO₃の電気伝導特性について検討した。

2 実験方法

アラゴナイト型NdBO₃ならびにCa添加NdBO₃はNd₂O₃、B₂O₃、CaCO₃を原料とし、1000℃、3時間仮焼きすることにより得た。Caの添加量は全金属イオン(Nd, Ca)量に対し1mol%とし、またNdとCaの総量はBの量に等しくなるように調整した。アラゴナイト型NdBO₃ならびにCa添加NdBO₃の原料

粉末を冷間等方圧プレスにより392 MPaで加圧成形した後、1200℃で5h焼成し焼結体を作製した。得られた焼結体については、X線回折(XRD)による相同定ならびに密度測定を行った。またアラゴナイト型NdBO₃の熱的安定性については、示差熱分析(DTA)を用いて検討した。

導電率測定には、焼結体をさらに3×3×40mmに切削加工した角柱状試料を用いた。測定は温度500～925℃、水蒸気(H₂OあるいはD₂O)分圧0.4～5kPa、酸素分圧0.01～100kPaの条件下で行った。測定の詳細については既報と同様である⁵⁻¹⁰⁾。なお導電率測定に用いた無添加および1mol%Ca添加NdBO₃焼結体の密度は3.91および5.04 g/cm³であり、それぞれ理論密度の68%, 87%であった。

3 実験結果および考察

3.1 アラゴナイト型NdBO₃の合成ならびにその熱的安定性

Fig.1(c)に、1000℃、3h仮焼きを行った無添加NdBO₃のXRDパターンを示す。得られた回折線は全てアラゴナイト型NdBO₃(空間群: Pnam, PDF #12-756, Fig.1(a))に帰属された。アラゴナイト型NdBO₃は高温において相変態を起こすことが知られている。しかしながらその変態温度は文献によって1175℃から1300℃と定かではない^{12,13)}。そこで本研究ではDTAによりアラゴナイト型NdBO₃の熱的安定性について検討した。結果をFig.2に示す。室温から1350℃までの昇温過程において1225℃で吸熱ピークが観測された。Fig.1(c)のアラゴナイト型NdBO₃をさらに1200, 1300℃において熱処理して得られた試料のXRDパターンをFig.1(d), (e)に示す。1200℃で熱処理した試料では相状態に変化が見られないのに対し、1300℃で熱処理した試料ではNdBO₃の高温相(空間群: P2₁/m, PDF #13-488, Fig.1(b))が単相で得られた。以上の結果から、アラゴナイト型NdBO₃は1225℃以下の温度範囲では安定に

Fig.1 X-ray diffraction patterns of undoped NdBO₃ prepared at (c) 1000℃, (d) 1200℃, and (e) 1300℃, and of (f) 1 mol% Ca-doped NdBO₃ prepared at 1200℃. The PDF data of NdBO₃ with the aragonite phase (#12-756) and the high temperature phase (#13-488) are given by (a) and (b).

Fig.2 DTA curve of aragonite-type NdBO₃ up to 1350℃.

存在し得ると考えられる。そこで導電率測定に用いた NdBO_3 焼結体の作製には、相変態の影響を受けない 1200°C を焼結温度として用いた。

Fig.1(f) に 1200°C 焼成後の 1mol%Ca 添加 NdBO_3 の XRD パターンを示す。無添加の試料の場合と同様、全ての回折線がアラゴナイト型 NdBO_3 に帰属された。このことから添加した Ca は、少なくとも 1mol% 程度であれば、 NdBO_3 中に固溶し、またアラゴナイト相の熱的安定性にもほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

3.2 アラゴナイト型 NdBO_3 におけるプロトン伝導性

無添加ならびに 1mol%Ca 添加 NdBO_3 焼結体を用い、湿潤 ($p(\text{H}_2\text{O})=4.2\text{kPa}$)、乾燥雰囲気下において行った導電率測定の結果を Fig.3 に示す。 NdBO_3 焼結体の導電率は Ca を添加することにより約一〜二桁向上した。また、無添加 NdBO_3 の導電率が雰囲気中の湿度にほとんど依存しないのに対し、1mol%Ca 添加 NdBO_3 は乾燥雰囲気下よりも湿潤雰囲気下において約半〜一桁高い導電率を示した。このような湿度に対する導電率の挙動は、外部雰囲気中の水蒸気と試料との平衡によって伝導プロトンが導入される高温型プロトン伝導体によく見ら

れるものである。すなわち以上の結果は、 NdBO_3 が Ca を添加することによりプロトン伝導性を示すようになることを示唆している。

Ca 添加 NdBO_3 焼結体におけるプロトン伝導性について確認するために、酸素分圧を一定に保ち、重水による湿潤雰囲気下において同様の導電率測定を行った。Fig.3 にその結果を $\times$ で示す。測定を行った全ての温度において、重水よりも軽水による湿潤雰囲気下においてより高い導電率が観測された。このように導電率の同位体効果が明瞭に観測されたことから、Ca 添加 NdBO_3 焼結体がプロトン伝導性を示すことが確認された。Fig.4 に軽水・重水湿潤雰囲気下における導電率の比を示す。この結果より、軽水および重水湿潤雰囲気下における導電率の比はおよそ 1.25 ~ 1.45、特に 750°C ($1000 \cdot T^{-1} = 0.978$) 以下の温度域においては 1.40 ~ 1.45 と高い値を示していることがわかる。これは単純なプロトンによるホッピング伝導を仮定した場合の古典的な運動論から予測される H と D の重量比に基づく理論値 $\sqrt{2}$ に近い値である。この結果から、Ca 添加 NdBO_3 ではプロトンが支配的な導電種であり、またプロトン伝導が Grotthuss 機構によるものであることが示された。

なお Fig.3 には、同じアラゴナイト型構造をもつ既報の Sr 添加 LaBO_3 の湿潤、乾燥雰囲気下における導電率を参考までに示した¹⁰⁾。本研究で検討した Ca 添加 NdBO_3 は、導電率の点では $500 \sim 925^\circ\text{C}$ で $10^{-5.4} \sim 10^{-4.1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と Sr 添加 LaBO_3 に比べるとやや劣るものの、非常に類似した電気伝導特性を示すことがわかった。

3.3 Ca 添加 NdBO_3 の導電率の $p(\text{H}_2\text{O})$, $p(\text{O}_2)$ 依存性

1mol%Ca 添加 NdBO_3 の導電率を種々の水蒸気分圧において測定した結果を Fig.5(a) に示す。測定を行った全ての温度において、水蒸気分圧が増加するに伴って導電率も増加する傾向が見られた。これは、外部雰囲気中の水蒸気と試料との平衡によって伝導プロトンが導入されることを表している。

Fig.3 Conductivities of undoped and 1mol% Ca-doped NdBO_3 under wet ($p(\text{H}_2\text{O})$ or $p(\text{D}_2\text{O})=4.2\text{kPa}$) and dry conditions at $p(\text{O}_2)=1\text{kPa}$. The solid and dotted lines represent conductivities of 1mol% Sr-doped LaBO_3 under wet and dry conditions, respectively¹⁰⁾.

Fig.4 Isotope effect on conductivity of 1mol%Ca-doped NdBO_3 under $p(\text{H}_2\text{O})$ or $p(\text{D}_2\text{O})=4.2\text{kPa}$ and $p(\text{O}_2)=1\text{kPa}$.

同じ1mol%Ca添加NdBO₃の導電率を酸素分圧に対して測定した結果をFig.5(b)に示す. 500~700℃では, 導電率は酸素分圧にほとんど依存せず一定の値を示した. 一方700℃以上の温度では, 導電率はわずかではあるが酸素分圧に依存し, 酸素分圧の増加と共に導電率も増加する傾向が見られた. また, この酸素分圧依存性は高温になるほどより顕著になった.

Fig.5 Conductivities of 1mol% Ca-doped NdBO₃ as a function of (a) $p(\text{H}_2\text{O})$ at $p(\text{O}_2)=1$ kPa, and (b) $p(\text{O}_2)$ at $p(\text{H}_2\text{O})=0.48$ kPa. $\triangle$: 900°C, $\diamond$: 850°C, $\square$: 800°C, $\circ$: 750°C, ∇ : 700°C, $\blacktriangle$: 650°C, $\blacklozenge$: 600°C, $\blacksquare$: 550°C, and $\bullet$: 500°C.

以上の導電率の酸素分圧依存性は, 高温になるにつれてプロトン伝導に加えホール伝導による寄与が現れることを示唆している.

3.4 Ca添加NdBO₃における欠陥構造

本研究で検討したアラゴナイト型Ca添加NdBO₃の電気伝導特性は, 既報の2価カチオンを添加したモナザイト型LnPO₄ (Ln=La, Pr, Nd, Sm) と非常に類似している. このことから, アラゴナイト型Ca添加NdBO₃におけるプロトン伝導は, 2価カチオンを添加したモナザイト型LnPO₄と類似した機構で生じていると推測される. すなわちアラゴナイト型NdBO₃においても, CaがNdサイトに置換固溶することにより何らかの形で酸素欠損が導入され, さらにその酸素欠損と雰囲気中の水蒸気との平衡によってプロトンが結晶中に導入されると考えられる. アラゴナイト型NdBO₃におけるこれらの欠陥が具体的にどのような形で存在しているかは今のところ不明である. そこで本論文では, (1), (2) 式で示された2価カチオン添加LnPO₄の欠陥構造を基に, アラゴナイト型Ca添加NdBO₃に対して以下のような欠陥構造を仮定する.

ここでは便宜上, Caを添加することにより生じる酸素欠損を $(\text{B}_2\text{O}_5)_{2\text{BO}_3}^{\bullet\bullet}$ で, 酸素欠損と雰囲気中の水蒸気との平衡によって結晶中に導入されるプロトンを $(\text{HBO}_3)_{\text{BO}_3}^{\bullet}$ で表すものとする. また(3)式に従って生成した酸素欠損は, 希土類オルトリン酸塩の場合と同様, 雰囲気中の酸素と以下のような平衡を示すものと考えられる^{4,5,7)}.

存在する欠陥が(3)~(5)式に現れる欠陥のみとすれば, 各欠陥濃度は以下の電気的中性条件を満たす.

$$2[(\text{B}_2\text{O}_5)_{2\text{BO}_3}^{\bullet\bullet}] + [(\text{HBO}_3)_{\text{BO}_3}^{\bullet}] + [\text{h}^{\bullet}] = [\text{Ca}_{\text{Nd}}] = \text{const.} \quad (6)$$

一般にイオン伝導が支配的な材料においては, ホールのような電子欠陥の濃度は非常に小さいと考えられる. 従って(4)~(6)式より, 酸素欠損が支配的な欠陥である場合, 各欠陥濃度は以下のように表すことができる.

$$[(\text{HBO}_3)_{\text{BO}_3}^{\bullet}] = K_4 \left\{ [\text{Ca}_{\text{Nd}}] / 2 \right\}^{1/2} \{ p(\text{H}_2\text{O}) \}^{1/2} \quad (7)$$

$$[(\text{B}_2\text{O}_5)_{2\text{BO}_3}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ca}_{\text{Nd}}] / 2 \quad (8)$$

$$[\text{h}^{\bullet}] = K_5 \left\{ [\text{Ca}_{\text{Nd}}] / 2 \right\}^{1/2} \{ p(\text{O}_2) \}^{1/4} \quad (9)$$

ここで K_4 および K_5 はそれぞれ(4)および(5)式で表される欠

陥平衡の平衡定数である。同様に、プロトンが支配的な欠陥である場合、各欠陥濃度は以下のように表すことができる。

$$\left[(\text{HBO}_3)_{\text{BO}_3}^{\cdot} \right] = [\text{Ca}_{\text{Nd}}^{\cdot}] \quad (10)$$

$$\left[(\text{B}_2\text{O}_5)_{2\text{BO}_3}^{\cdot\cdot} \right] = [\text{Ca}_{\text{Nd}}^{\cdot}]^2 K_4^{-2} \{p(\text{H}_2\text{O})\}^{-1} \quad (11)$$

$$[h^{\cdot}] = [\text{Ca}_{\text{Nd}}^{\cdot}] K_4^{-1} K_5 \{p(\text{H}_2\text{O})\}^{-1/2} \{p(\text{O}_2)\}^{1/4} \quad (12)$$

Fig.5(a)から、温度が低いとき、導電率は水蒸気分圧の1/2乗にほぼ比例していることがわかる。このような関係は、(7)式で表される欠陥プロトンの濃度の分圧依存性と良く対応している。すなわちこの温度条件下では、プロトン伝導が支配的で、かつ酸素欠損が支配的な欠陥であることを示していると考えられる。また温度が高くなるにつれて、導電率の水蒸気分圧依存性は小さくなる傾向が見られた。これは、Ca添加NdBO₃におけるプロトン輸率が温度の上昇と共に小さくなることによると考えられる。

一方Fig.5(b)から、温度が低いとき、導電率は酸素分圧にはほとんど依存しないが、温度が高くなるにつれて、酸素分圧の増加に伴い導電率も増加することがわかる。高温において見られる酸素分圧依存性は、既述の通りホール伝導による寄与と考えられる。しかしながらその分圧依存性は、(9)式あるいは(12)式から予測される勾配である1/4よりもはるかに小さい値であった。このことから、1mol%Ca添加NdBO₃は高温においてホール伝導を示すものの、その全導電率への寄与は非常に小さいと考えられる。

Fig.4に示した通り、軽水ならびに重水湿潤雰囲気における1mol%Ca添加NdBO₃の導電率の比は、低温ではほぼ1.4と非常に高い値を示した。しかしながら高温になるにつれて、同位体効果は明確に見られるものの、その導電率比の値がわずかに低下した。これは、測定を行った全温度域においてプロトン伝導が支配的ではあるものの、温度が上がるにつれて、他の導電種による寄与が無視できなくなることと表していると考えられる。本節において(3)～(5)式の欠陥平衡を仮定して得られた結論は、この同位体効果の結果から得られた結論と非常に良く一致している。このように、Ca添加に伴って生じる酸素欠損と雰囲気中の水蒸気、酸素との平衡によって生じるプロトン、ホールを導電種として仮定することにより、1mol%Ca添加NdBO₃の導電率の $p(\text{H}_2\text{O})$ 、 $p(\text{O}_2)$ 依存性を定性的にはあるが説明し得ることがわかった。Ca添加NdBO₃における酸素欠損や欠陥プロトンが具体的にどのような形で存在しているかについては現在検討中であり、詳細が分かり次第追って報告する予定である。

4 結 論

アラゴナイト型構造をもつ希土類オルトホウ酸塩NdBO₃の電気伝導特性について検討した。その結果、Ndの一部をCaで置換し、かつ湿潤雰囲気におくことにより、NdBO₃がプロト

ン伝導性を示すようになることを明らかにした。またCa添加NdBO₃は、高温になるにつれてホール伝導を示すようになるものの、実験を行った500～925℃、 $p(\text{H}_2\text{O})=0.4\sim5\text{kPa}$ 、 $p(\text{O}_2)=0.01\sim100\text{kPa}$ の条件下においてはプロトンが支配的な導電種であると考えられた。また導電率の $p(\text{H}_2\text{O})$ ならびに $p(\text{O}_2)$ 依存性より、同材料におけるプロトン伝導は、Ca添加によって生じる酸素欠損と雰囲気中の水蒸気との平衡によって導入される欠陥プロトンによるものであることが示唆された。

文 献

- 1) H.Iwahara, T.Shimura and H.Matsumoto: "Protonic Conduction in Oxides at Elevated Temperatures and Their Possible Applications", *Electrochemistry*, 68(2000)154-161.
- 2) T.Norby: "Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects", *Solid State Ionics*, 125(2000)1-11.
- 3) T.Norby and N.Christiansen: "Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO₄", *Solid State Ionics*, 77(1995)240-243.
- 4) K.Amezawa, S.Kjelstrup, T.Norby and Y.Ito: "Protonic and Native Conduction in Sr-Substituted LaPO₄ Studied by Thermoelectric Power Measurements", *J. Electrochem. Soc.*, 145(1999)3313-3319.
- 5) K.Amezawa, H.Maekawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "Protonic conduction and defect structures in Sr-doped LaPO₄", *Solid State Ionics*, 145(2001)233-240.
- 6) K.Amezawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in Ca-doped YPO₄", *Solid State Ionics*, 162-163(2003)175-180.
- 7) N.Kitamura, K.Amezawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "Protonic conduction in rare earth orthophosphates with the monazite structure", *Solid State Ionics*, 162-163(2003)161-165.
- 8) K.Amezawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in La₇P₃O₁₈", *Solid State Ionics*, in press.
- 9) K.Amezawa, Y.Kitajima, Y.Tomii, and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in LaP₃O₉", *J. Am. Ceram. Soc.*, to be submitted.
- 10) K.Amezawa, N.Takahashi, N.Kitamura, Y.Tomii and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in LaBO₃ with the Aragonite-type structure", *Solid State Ionics*, in press.
- 11) T.Shimura, S.Fujimoto and H.Iwahara: "Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures", *Solid State Ionics*, 143(2001)117.
- 12) M.Leskela and L.Niinistö: "Inorganic Complex Compounds I", *Handbook on the Physical Chemistry of Rare Earths*, ed. by K.A.Gschneidner, Jr. and L.Eyring, Elsevier, Amsterdam, 8 (1986)203-334.
- 13) S.Lemanceau, G.Bertrand-Chadeyron, R.Mahiou, M.El-Ghozzi, J.C.Cousseins, P.Conflant and R.N.Vannier: "Synthesis and Characterization of H-LnBO₃ Orthoborates (Ln=La, Nd, Sm, and Eu)", *J. Solid State Chem.*, 148(1999)229-235.