

高プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物材料 Ba-Zr-Y-O 系の結晶構造解析

Analysis on Crystal Structure for High-proton Conducting Material Ba-Zr-Y-O System

銭谷 勇磁^a, 加納 学^a, 鬼頭 俊介^b, 菅原 健人^b, 澤 博^b
Yuji Zenitani^a, Manabu Kanou^a, Shunsuke Kito^b, Kento Sugawara^b, Hiroshi Sawa^b

^a パナソニック株式会社先端研究本部, ^b 名古屋大学
^aPanasonic Corp., ^bNagoya university

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

キーワード： プロトン伝導体、BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}、X線回折、単結晶構造解析

背景と研究目的：

従来のプロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物では、酸素欠損サイトに電気的中性な H₂O が注入され、これが 2 つの H⁺と O²⁻にイオン化し H⁺が酸素サイトをホッピング伝導することで、プロトン伝導性を示していた。我々はエピタキシャル薄膜化技術を用いて単結晶性のプロトン伝導性酸化物薄膜を作成し、独自のプロトン注入方法により、700°C 以下の温度領域において 0.01 S/cm 以上の高いプロトン伝導性を有する酸化物薄膜の開発に成功した。本課題のプロトン伝導性酸化物は世界最高性能のプロトン伝導性を有するが、伝導度と低活性化エネルギーから従来のホッピング伝導によるメカニズムでは無いと推測される。活性化エネルギーが 0.1 eV 以下であるプロトン伝導メカニズムとしては、プロトン(H⁺)が水素結合を介して順次、リレー機構で伝導する Grotthuss 伝導が知られている。この Grotthuss 伝導は伝導媒体中に豊富なプロトンが存在しなければならない。従来のプロトン伝導酸化物においては、結晶内における酸素欠損量の高々 2 倍程度のプロトンしかキャリアとして注入されていないため、ホッピング伝導であると考えられていた。本物質が前述のような固体中での Grotthuss 伝導メカニズムを示す現象であれば、世界初であり、その結晶構造を解析し、伝導メカニズムを解明することは学術的にも非常に意義が高い。特に今後、我が国が精力的に力を入れていく水素エネルギーを用いたクリーンエネルギー分野の発展に必要不可欠であり、本課題を遂行することは重要性が非常に高いと考える。

実験：

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

結果および考察：

プロトン伝導性酸化物薄膜(BaZr_{0.7}Y_{0.3}O_{3-δ} : 以後、BZY と略す)を成長させる基板として MgO 基

板と Si 基板を用いている。両者とも(001)面上に膜を成長させるが、MgO 基板の方が薄膜の成長がよりエピタキシャル性が高いことが分かった(図 1-1 : MgO 基板、図 1-2 : Si 基板)。具体的には、Si 基板上的薄膜では c 軸方向には結晶性が高いが、面内方向には多くのドメインが存在した配向多結晶となっている。この二つの基板の種類と結晶性の差は、成膜物質と結晶の格子定数のミスマッチや界面部分に ZrO₂ 膜が成長していることが示唆され、この薄膜成長には複雑な過程が存在することがわかってきた。

次に、MgO 基板上に成膜した BZY 薄膜と BaZrO₃ 薄膜(以後 BZO 薄膜と略す)の結晶性について比較を行った(図 2-1、: BZY)。高伝導化処理による性能について、現在最も高いプロトン伝導性を示している BZY と、それほど高くない BZO についてその伝導性の違いの原因を突きとめることを目的とした。結果として、BZO 薄膜の結晶性が高いことがわかり、プロトン伝導性が結晶性に依存するのではないことが明らかとなった。

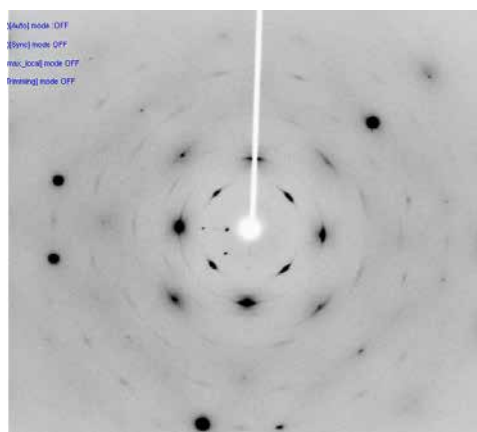
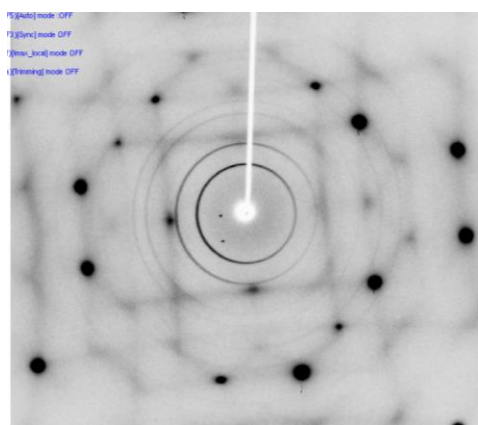


図 1-1. MgO(001)上に成膜した BZY 薄膜

図 1-2. Si(001)上に成膜した BZY 薄膜

プロトン伝導性酸化物薄膜 BZY を MgO(001)および Si 基板(001)上に成膜した試料における X 線回折測定結果。

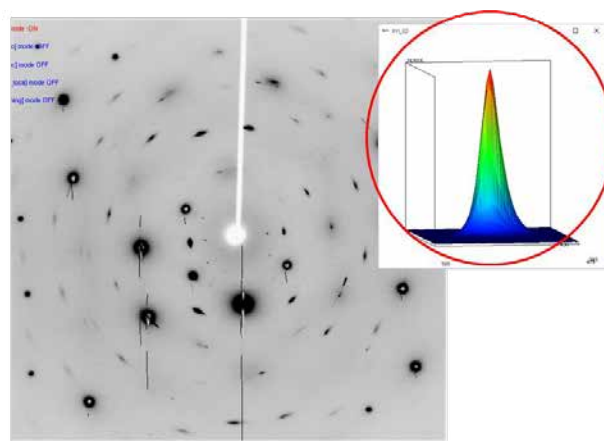
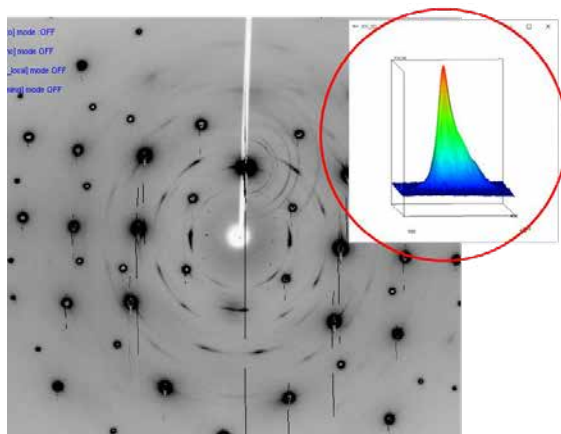


図 2-1. MgO(001)上に成膜した BZY 薄膜

図 2-2. MgO(001)上に成膜した BZO 薄膜

プロトン伝導性酸化物薄膜 BZY を MgO(001)および BZO を MgO(001)上に成膜した試料における X 線回折測定結果。

この二つの試料について、プロトン伝導処理(プロトン注入処理)の前後での薄膜結晶内の変化について実験を行ったが、十分な精度での差を見極めることが出来なかった。二つの理由が考えられ、一つは、注入されたプロトンは酸素欠陥、ドメイン間の界面などに注入されているだけ、もう一つは、注入されたプロトンが表面だけに局在している場合が考えられる。膜厚方向に関するプロトン注入状態については、SIMS での膜厚組成ではプロトンの存在を確認しているが、構造的に、その差を見ることが出来るかどうか未だ不明である。

今後の課題：

今回の測定では単結晶 MgO(100)基板上に成膜した BZY および BZO での X 線回折測定を実施したが、単結晶薄膜の品質が悪く、詳細な解析が困難となった。そのため BZO 単結晶のバルク体を用いた構造解析を予備的に実施した結果、0.02 nm 程度までの構造が明瞭に観測された。また、測定当時は高プロトン伝導性を示すバルク体 BZO 単結晶試料の準備が間に合わなかったが、現在のところ高プロトン伝導性を示す処理方法等を確立しつつある。今後は高品質単結晶試料を用いた構造解析を進め、高プロトン伝導性と結晶構造の因果関係を今後明確にしていく予定である。