

SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-δ}の構造相転移を利用したプロトン導入反応の促進

兵頭 潤次^A、山崎 仁丈^{A,B,C}

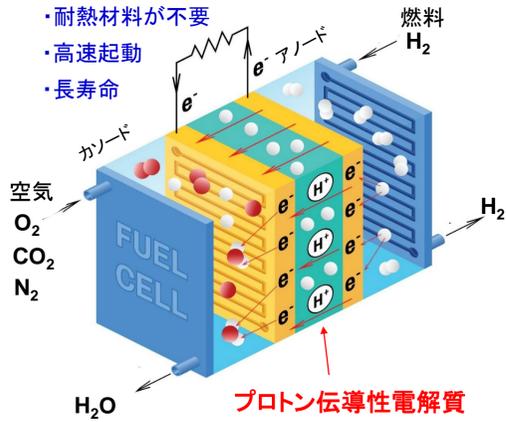
^A九大稲盛フロンティア研究センター、^B九大院材工、^Cエネルギー研究教育機構

緒言

固体酸化物形燃料電池の中温作動化

中温作動(300~450°C)

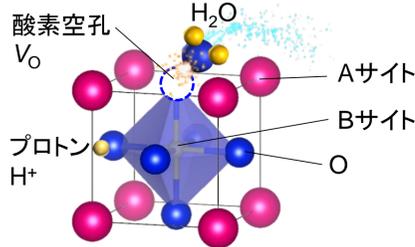
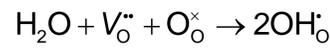
- 白金触媒が不要
- 耐熱材料が不要
- 高速起動
- 長寿命



プロトン伝導性電解質

ペロブスカイト酸化物のプロトン伝導発現機構

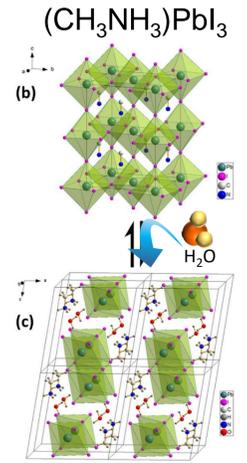
水和反応



ペロブスカイト酸化物 (ABO₃)

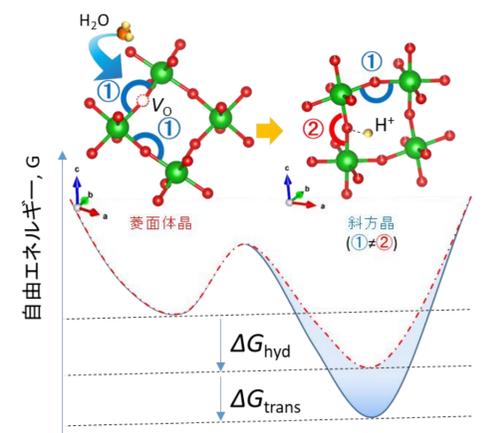
酸素空孔と水分子の反応によりプロトンを導入

無機-有機ペロブスカイト^[1]



水分子を格子に取り込むことで構造相転移

本研究の狙い

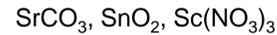


構造相転移を利用して水和反応を促進できないか？

実験方法

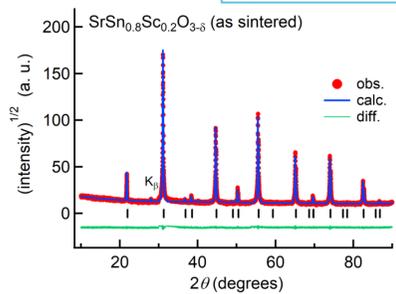
試料合成^[2]

固相反応法



1600 °C, 24h
Dry air

Space group: R-3c
a: 5.71475(4) Å
c: 13.9993(4) Å
R_{wp}: 9.29%, GOF: 1.62



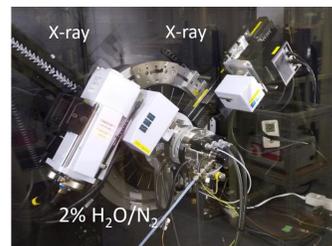
結晶構造解析結果^[2]

構造相転移計測

高温X線回折法

測定温度: 40~900 °C
雰囲気: wet N₂ (p_{H2O} = 0.02 atm)

湿潤ガス流通下における結晶構造をその場観測



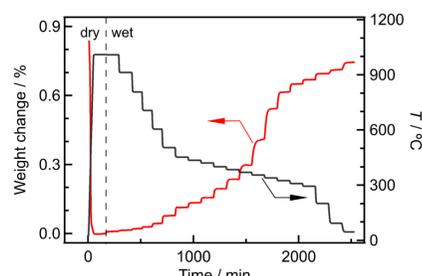
高温X線回折装置

プロトン濃度計測

熱重量分析法

測定温度: 50~1000 °C
雰囲気: wet Ar (p_{H2O} = 0.02 atm)

乾燥雰囲気→湿潤雰囲気の重量変化量からプロトン濃度を算出

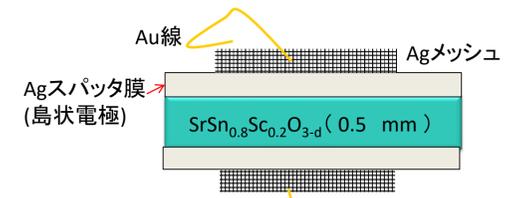


熱重量分析実験結果

プロトン伝導度測定

交流インピーダンス測定法

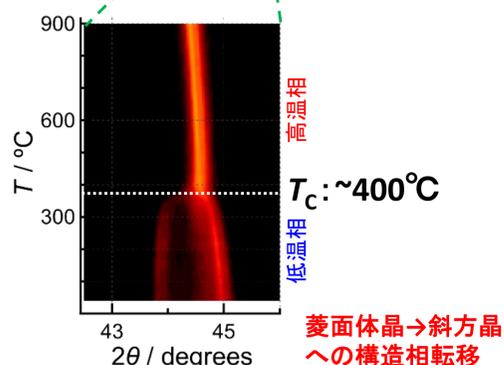
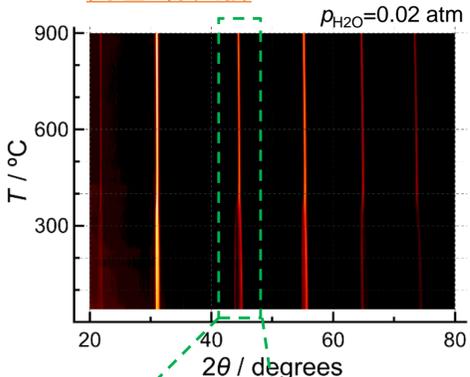
周波数: 0.1Hz~8MHz
交流振幅: 50mV
測定温度: 32~478 °C
雰囲気: wet Ar (p_{H2O} = 0.02 atm)
*600 °Cから降温測定



電気化学測定セルの模式図

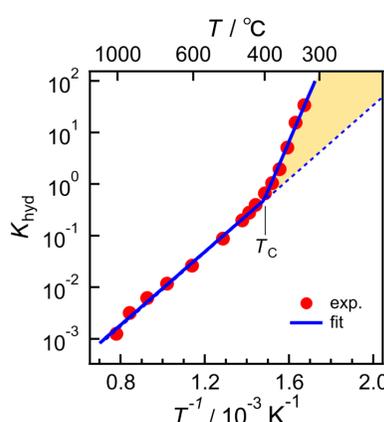
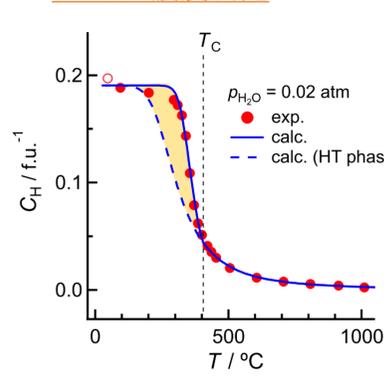
結果および考察

高温X線回折



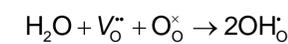
菱面体晶→斜方晶への構造相転移

プロトン濃度測定



T_cより低温において、高温における水和熱力学から予想されるプロトン導入量(左図点線)よりもプロトン濃度が増加

水和反応



平衡定数

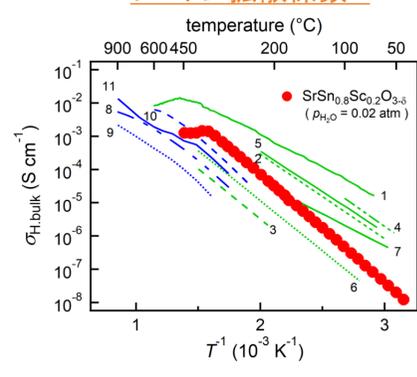
$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^{\bullet}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}][\text{O}_\text{O}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{hyd}} - T\Delta S_{\text{hyd}}}{RT}\right)$$

結晶相	ΔH _{hyd} (kJ/mol)	ΔS _{hyd} (J/K mol)
高温相	-68	-107
低温相	-196	-298

構造相転移前後でΔH_{hyd}, ΔS_{hyd}ともにネガティブに変化

構造相転移によるプロトン導入促進!

プロトン拡散係数^[1]



- 1: BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ}
- 2: BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}
- 3: BaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-δ}
- 4: BaSn_{0.5}Y_{0.5}O_{3-δ}
- 5: BaCa_{0.39}Nb_{0.61}O_{3-δ}
- 6: SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}
- 7: SrTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-δ}
- 8: La_{0.9}Ba_{0.1}YbO_{3-δ}
- 9: La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-δ}
- 10: La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-δ}
- 11: La_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3-δ}

Nernst-Einstein式

$$D_{\text{H}} = \frac{RT}{F^2 C_{\text{H}}} \sigma_{\text{H}}$$

C_H: キャリア濃度
D_H: 拡散係数

Arrhenius式

$$D_{\text{H}} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Q: 見かけの活性化エネルギー

結晶相	Q (kJ/mol)	D ₀ (cm ² /s)
高温相	40	8x10 ⁻⁴
低温相	66	5x10 ⁻²

構造相転移による拡散活性化エネルギーの増加

構造相転移によるH⁺の安定化を示唆

結論

- SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-δ}は、温度低下に伴い菱面体晶から斜方晶へと約400°Cで構造相転移し、これが材料へのプロトン導入を促進することが分かった。
- 構造相転移により、結晶内により安定なプロトンサイトを形成したことがプロトン導入促進に寄与したと考えられる。

謝辞

Financial support

- Q-PIT young researcher supporting program
- JST CREST (JPMJCR18J3)

References

- [1] A. M. A. Leguy et al., *Chem. Mater.*, (27), 3397–3407, (2015).
- [2] J. Hyodo et al., *ACS Energy Lett.*, 6 (8), 2985–2992, (2021).