

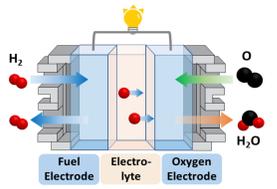
高濃度Sc置換したペロブスカイト型酸化物のプロトン伝導度評価

材料物性工学専攻 辻川 皓太

はじめに

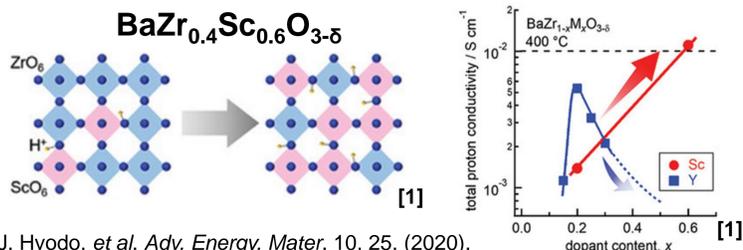
燃料電池の中温動作化

高価な耐熱材料が不要となり、
低コストかつ高耐久化が可能



イオン伝導(σ)が作動温度で 0.01 S cm^{-1} を超える電解質材料が必要不可欠

高濃度Sc³⁺置換による高プロトン伝導性酸化物



[1] J. Hyodo, et al. Adv. Energy Mater. 10, 25, (2020).

ジルコン酸バリウム(BaZrO₃)のZr⁴⁺サイトにSc³⁺を高濃度に添加することで、中温度域(400°C)で高いプロトン伝導性を示した^[1]

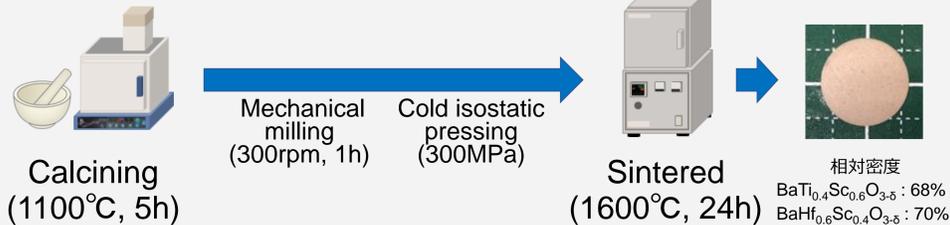
研究目的

Scを固溶限界まで置換したBa系ペロブスカイト型酸化物 (BaM_{1-x}Sc_xO_{3-delta}, M=Ti, Zr, Hf) のプロトン伝導特性を比較・評価する。

実験結果・考察

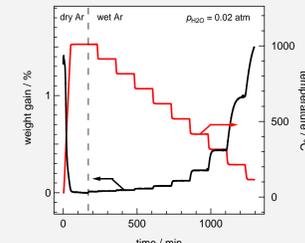
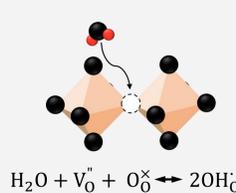
実験内容

合成方法

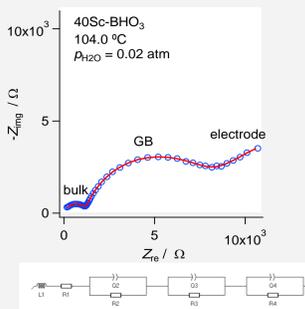
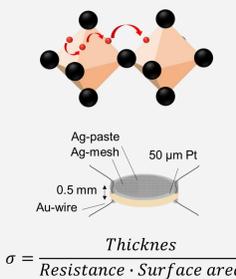
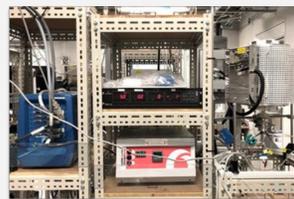


評価手法

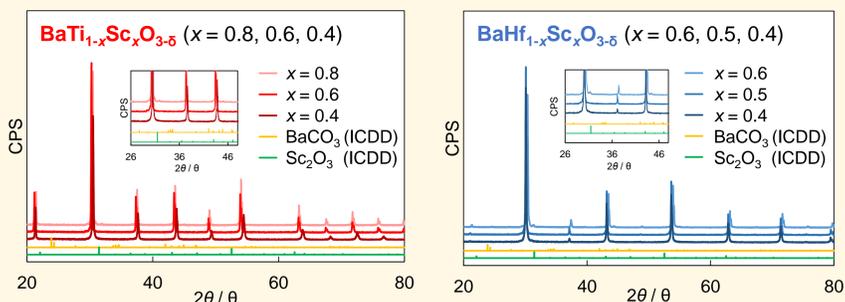
①熱重量分析測定 (プロトン濃度)



②交流インピーダンス測定 (プロトン伝導度)

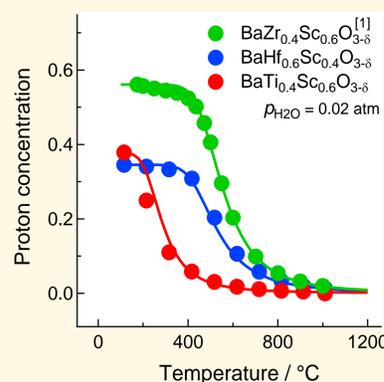


XRD測定

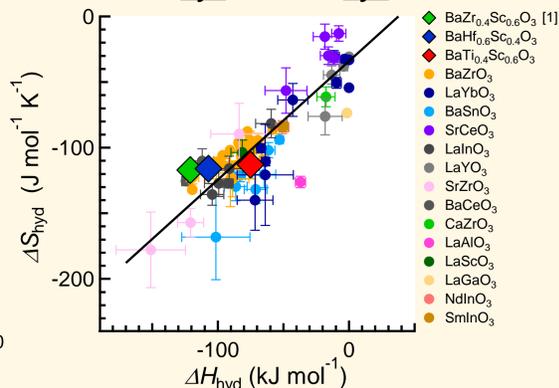


BaTi_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-delta}, BaHf_{0.6}Sc_{0.4}O_{3-delta}のプロトン濃度, プロトン伝導度, プロトン拡散を評価

プロトン濃度



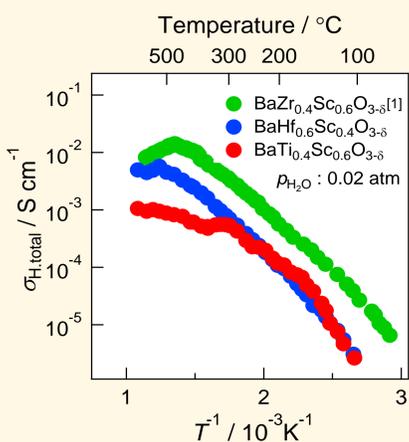
ΔH_{hyd} vs ΔS_{hyd} [2]



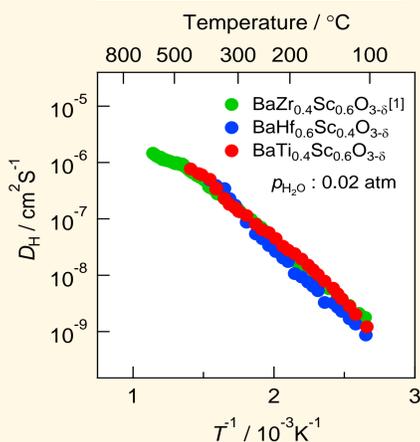
ΔS_{hyd}は一定, ΔH_{hyd}はBサイトカチオン種(Ti, Zr, Hf)により変化

[2] J. Hyodo, K. Tsujikawa, et al. ACS Energy Letters. 6, (2021).

プロトン伝導度



プロトン拡散係数



中温度域(400°C)におけるプロトン伝導度はZr>Hf>Ti
プロトン拡散はBサイトカチオン種(Ti, Zr, Hf)でほぼ一定

M	ΔH _{hyd} / kJ mol ⁻¹	ΔS _{hyd} / J K mol ⁻¹	E _a / kJ mol ⁻¹	σ _{0.bulk} / S K cm ⁻¹	E _{a.D.H.bulk} / cm ² s ⁻¹
Ti	-75	-113	47.3	7.1 × 10 ³	38.8
Zr ^[1]	-121	-117	42.0	1.4 × 10 ⁴	41.4
Hf	-107	-116	41.3	4.4 × 10 ³	41.3

E_{a.D.H.bulk}についてもBサイトのカチオン種(Ti, Zr, Hf)で一定
高濃度Sc³⁺置換組成のプロトン伝導度はΔH_{hyd}が大きく影響

高プロトン伝導材料の探索にはScの高濃度置換だけでなく、
ΔH_{hyd}が負に大きくなるような元素選択が必要であることが明らかとなった

まとめ

- 高濃度Sc³⁺を置換したBa系ペロブスカイト型酸化物 (BaMO₃, M=Ti, Zr, Hf)において、ΔH_{hyd}は中温度域でプロトン伝導度が高い順(Zr>Hf>Ti)に負に大きいことが確認された
- Ba系ペロブスカイト型酸化物への高濃度のSc³⁺置換はプロトン拡散を低下させないため、結晶内のプロトン濃度を増大することで高プロトン伝導材料の開発が可能となることが示された