

新規な超酸素イオン伝導性酸化物の開発

Development of Novel Super Oxide Ion Conductor

○石原達己、滝田祐作、J.T.S.Irvine*

○ TatsumiISHIHARA, Yusaku TAKITA, and J.T.S. Irvine

大分大学工学部応用化学科、*School of Chemistry, University of St.Andrews

Oita University, Faculty of Engineering, *School of Chemistry, University of St. Andrews

Oxide ion transport property in newly developed LaGaO_3 perovskite oxide was investigated in this study. The estimated diffusion constant of oxide ion by tracer diffusion is well agreed with those estimated from electrical conductivity. Therefore, oxide ion conductivity is dominant in LaGaO_3 based oxide. Effects of transition metal cations in Ga site was further studied and it was found that oxide ion conductivity is increased by doping Co or Ni. The highest maximum power density of $240\text{mW}/\text{cm}^2$ was obtained on the cell using Ni doped LaGaO_3 based oxide. Crystal structure of LaGaO_3 based oxide was investigated with neutron diffraction and oxide ion conductivity was further calculated based on the shell model molecular dynamics. Calculated self diffusion coefficient of oxygen vacancy is compared with the ones obtained by conductivity and tracer diffusion measurements.

1. 研究目的

環境保全および資源・エネルギーの観点からエネルギー変換効率の高いプロセスの開発は重要な意義があり、固体電解質を用いる種々のプロセスが注目されている。なかでも酸素イオン伝導性を有する材料は酸素センサのみでなく、副電極と組み合わせることで、 CO_2 や NO センサといった環境モニタリングで重要な役割を果たすセンサやクリーンで高効率な燃料電池、および空気からの酸素分離など広い応用分野を有する重要な機能材料である。現在までに CeO_2 や ZrO_2 などの蛍石型構造を有する酸化物が酸素イオン伝導性を有することが見い出されており、とくに酸素イオン伝導を示す酸素分圧が広いという点から Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) が使われてきたが、YSZ の酸素イオン伝導は上記した応用分野のいずれに対しても十分ではなく、さらに優れた酸素イオン伝導性を広い酸素分圧で示す材料の開発は重要な意義がある。従来の研究でほとんど検討されていない Ga を B サイトとするペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) について検討を行い、これらの酸化物、特に LaGaO_3 系酸化物が極めて高い酸素イオン伝導性を有することを見出した。そこで、本研究では、この系で、高い酸素イオン伝導性が発現する機構を検討するとともに、さらに、伝導度の向上を目的に添加物の影響を検討した。とくに Ni の添加効果を検討した。

2. 実験方法

電解質はいずれも粉末混合法で作成した。出発原料としておもに、金属酸化物および炭酸塩を用い、 Al_2O_3 乳鉢中でよく混合した後、 1000°C で予備焼成した。得られた粉末は静水圧プレスを用いて圧縮成形した後、 1500°C で焼結した。得られた焼結体は所定の大きさに切断した後、 ^{18}O を用いる拡散速度の測定では表面を 0.25mm のダイヤモンドペーストまで、鏡面仕上げを行った。 ^{18}O の拡散プロファイルは SIMS で測定した。酸素の拡散のシミュレーションは Shell モデルに基づいた分子動力学法を用いて計算した。ポテンシャルには Buckingham 型のポテンシャルを用いた。

伝導度の測定は通常の直流 4 端子法で行い、系の酸素分圧を ZrO_2 系酸化物を用いた酸素センサで測定した。Wagner 法による電荷濃度の分離は図 1 に示すようなセルを用い、気密な Al_2O_3 プレートで作られる空間を電気化学的に酸素をポンピングした際に流

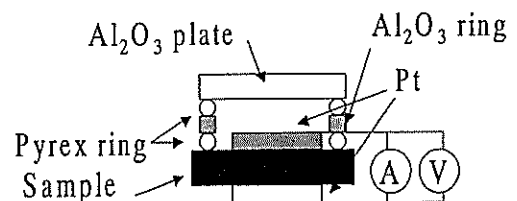


図 1 用いた分極法のセル

Fig.1 Used set-up for polarization method.

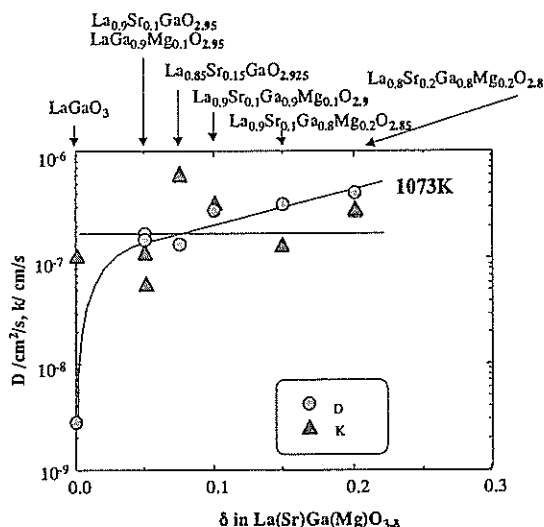


図2 酸素の自己拡散係数と表面交換反応係数の酸素欠陥量依存性

Fig.2 Dependence of self-diffusion coefficient and surface exchange coefficient on oxygen vacancy concentration.

れる電流から Hebb-Wagner 式をあてはめて求めた。燃料電池への応用については作成した電解質を厚さ 0.5mm に研削し、電極として Ni および $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ を塗布した。発電特性は 4 端子法で行い、電流をガルバナスタットで制御した。

3. 研究成果

3. 1. LaGaO₃ 系酸化物の酸素移動特性

LaGaO₃ 系酸化物で優れた酸素イオン伝導が発現する機構の検討を目的に、¹⁸O を用いた拡散速度の検討を行った。図 2 には見積もられた酸素の自己拡散係数および表面交換係数の LaGaO₃ 中の酸素非化学量論性との関係を示した。明らかなように、欠陥量の増加とともに酸素の自己拡散係数はほぼ直線的に増加した。そこで、この系での酸素の拡散は、酸素欠陥を経由する通常のホッピング機構で進行していることは明らかである。一方、表面交換反応係数かかなり、ばらつきが認められるものの、酸素非化学量論量にはほとんど依存しなかった。酸素の交換反応は

$$1/2\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} = \text{O}_\text{O} + 2\text{h}^{\bullet}$$

により表されるので、酸素非化学量論量に依存すると考えられる。しかし、交換反応は酸素欠陥濃度に依存しなかったことから、交換過程では別の過程が反応を律速している。そこで、交換速度と酸素の自己拡散速度に及ぼす酸素分圧の影響を検討した (図 3)。その結果、酸素の自己拡散係数は交換時の酸素分圧には依存せず、ほぼ一定となった。一方、表面

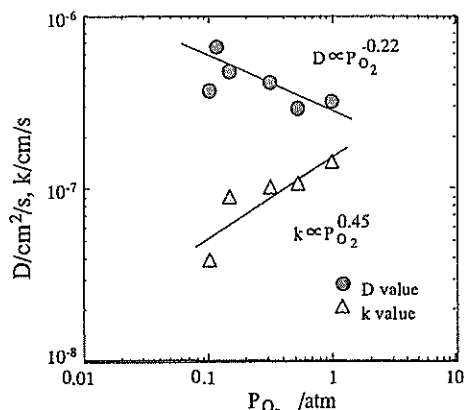


図3 酸素の自己拡散係数と表面交換反応係数の酸素分圧依存性

Fig.3 Dependence of self-diffusion coefficient and surface exchange coefficient on oxygen partial pressure.

交換反応は気相中の酸素濃度に強く影響を受け、酸素濃度の増加とともに約 1/2 の依存性で大きくなった。そこで、LaGaO₃ 系酸化物では気相から表面への吸着過程が律速過程と推定された。これは LaGaO₃ 系酸化物中の自由電荷濃度が低いことを考えると、表面での酸素解離反応は電荷の移動過程が律速していることを示唆している。いずれにせよ、LaGaO₃ 系酸化物中での酸素の移動は主にホッピング伝導により生じるので、見かけ欠陥濃度で補正して酸素イオンの移動度を見積もり、表 1 にまとめた。LaGaO₃ 系酸化物では欠陥濃度は Ce や Zr 系などの他の代表的な酸素イオン伝導体と比べて、ほぼ同じ濃度であり、大きな酸素イオン伝導性は酸素イオンの移動度が大きいことに起因することがわかった。酸素欠陥濃度が大きくなると酸素欠陥は会合し、移動できなくなることを考慮すると、表 1 に示すように酸素イオン伝導度が最も大きくなる欠陥濃度が多い系で、ほぼ同じでなることは興味ある結果である。そこで、よ

表 1 電荷濃度および酸素イオン移動度の比較

Table 1 Comparison of oxygen vacancy concentration and mobility.

	$\frac{D_i}{\text{cm}^2/\text{s}}$	$\frac{E_a}{\text{eV}}$	δ	$\frac{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]}{\text{cm}^{-3}}$	$\frac{\mu}{\text{cm}^2/\text{Vs}}$
Zr _{0.81} Y _{0.19} O ₂	6.2 × 10 ⁸	1.0	0.10	2.95 × 10 ²¹	1.41 × 10 ⁻⁵
Zr _{0.858} Ce _{0.142} O ₂	7.54 × 10 ⁹	1.53	0.142	4.19 × 10 ²¹	1.15 × 10 ⁻⁶
Zr _{0.85} Ce _{0.15} O ₂	1.87 × 10 ⁸	1.22	0.15	4.43 × 10 ²¹	2.69 × 10 ⁻⁶
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O ₂	2.7 × 10 ⁸	0.9	0.05	1.26 × 10 ²¹	1.17 × 10 ⁻⁵
LSGM(9182)	3.24 × 10 ⁷	0.74	0.15	2.52 × 10 ²¹	6.93 × 10 ⁻⁵
LSGM(8282)	4.13 × 10 ⁷	0.63	0.20	3.34 × 10 ²¹	6.62 × 10 ⁻⁵

D_i: Tracer diffusion coefficient, E_a: Activation energy, δ : Oxygen deficiency, $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$: Oxygen vacancy concentration, D: Self diffusion coefficient, μ : mobility

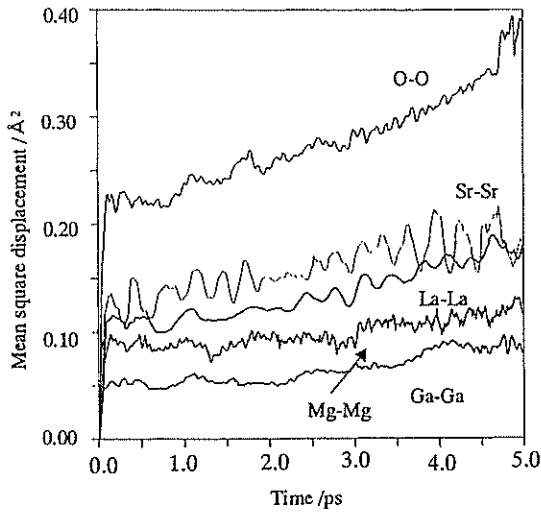


図4 分子動力学での各原子間2乗距離
Fig.4 Calculated mean square displacement of element in LaGaO₃ based oxide.

り大きな酸素イオン伝導度を得るには欠陥濃度を増加させるより、イオンの移動度を増加させることが有効である。

ところで、LaGaO₃系で大きな酸素イオン移動度が発現する機構については不明である。一般的には酸素イオンの移動のし易さは格子中の自由体積の大きさを説明されており、定性的にはLaGaO₃系酸化物は大きな単位格子を有するので、酸素イオンが移動し易いと言うことで、理解されるが、現在までに、定量的な酸素イオン伝導を整理できた報告は無い。そこで、本研究ではまず、酸素イオンの移動の可視化を目的に分子動力学による、酸素イオン移動の経路を検討した。

高温中性子回折実験を行い、結晶構造について詳細な検討を行った。その結果、SrおよびMgを添加したLaGaO₃系酸化物はLaGaO₃では認められない、菱面体晶から立方晶への緩やかな相変化が認められた。そこで、図4に示したモデルではこのような相転移を考慮して、実際の測定結果に基づいて格子を組み立てた。

図4には1200Kにおける5psまでの各原子間距離の2乗距離を示した。明らかなように、La, Sr, Ga, Mgの原子間距離は時間とともにほとんど変化しないのに対し、O-O距離は時間とともに広がるので、酸素が欠陥を介して移動していることがわかる。酔歩理論によるとこの傾きの1/6が酸素の拡散係数に相当する。そこで、最小2乗法で傾きを求めて、酸素の自己拡散係数を求めたところ、計算で求めた酸素の

自己拡散係数は $8.07 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ となった。これは先に示した180を用いて実測した値が、 $7.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ なので、極めて良い一致を示し、酸素の移動の様子が計算で再現できたことを示している。そこで、モデル中での酸素のジャンプの様子を詳細に観察したところ、当所予想された格子中の最も大きな自由体積の部分を酸素は拡散するのではなく、熱振動でできる、ネック部より、少し内側を酸素は拡散することがわかった。LaGaO₃ではイオンサイズの大きいLaと小さいGaからなり、格子中の原子の熱振動は不均一で、この結果、熱振動でできる比較的大きな空間を通過して酸素は拡散することがわかった。そこで、LaGaO₃系酸化物の大きな酸素の移動度はこのような熱振動の不均一性に起因すると考えられる。そこで、今後は大きいカチオンと小さいカチオンから構成される複合酸化物について検討を行うことで、新規な酸素イオン伝導体が開発できる可能性が示唆された。

3.2 .Co添加LaGaO₃系酸化物における電荷分離

従来の検討からCoを添加したLaGaO₃系酸化物は酸素イオン伝導度が向上し、燃料電池へ応用すると低温での出力密度が大きく向上することを見出した。しかし、Coの添加はホール伝導も増加させることがわかった。そこで、分極法を用いてCo添加に伴うイオン伝導と電子的伝導度の変化を検討した。図5には見積もったホール伝導とイオン伝導度から求めたイオン輸率の酸素分圧依存性を示した。Coを添加していないLa_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃では電子伝導は全く認められず、わずかにホール伝導のみが認められた。そこで、広い酸素分圧で輸率はほぼ1であり、燃料電池への応用においてとくに大きな問題はないと考えられる。これに対して、Co添加量の増加とともに、

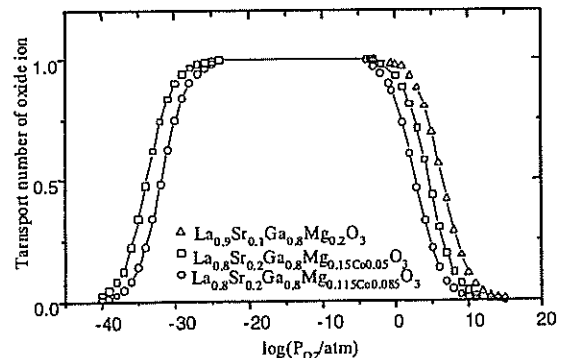


図5 分極法で見積もったイオン輸率の酸素分圧依存性
Fig.5 P_{O₂} dependence of transport number of oxide ion.

ホール伝導は顕著になり、8.5mol%Co添加した試料では空気中のイオン輸率は0.95程度まで、低下した。一方、Coの添加により、低酸素分圧下では電子伝導も発現した。しかし、Co添加量が8.5mol%程度では依然、酸素イオン伝導が支配的であり、燃料電池の電解質へ応用する場合には、厚膜であるならば、大きな効率の低下は生じないものと推定される。一方、薄膜化を行う場合にはこのようなホール伝導は、電池の効率を低下させるので、注意が必要である。今後、得られたデータを用いて、電力密度および効率から最も適したCo添加量を明確にする予定である。

3. 3 .LaGaO₃系酸化物への遷移金属添加効果

現在までに、高い酸素イオン伝導性を有するLa_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃へCoを少量添加すると酸素イオン伝導性が向上することを見出ししている。そこで、本研究では新たに、FeとNiの添加効果を検討し、Niの添加がCo添加と同様に酸素イオン伝導度の向上に有効であることを見出した。そこで、Niの添加効果について更に詳細に検討を行ったところ、Niを7mol%添加した時、最も良好な酸素イオン伝導度を得られることがわかった。そこで、Niを添加したLaGaO₃を電解質とするセルの発電特性を測定し、従来の結果と比較した(図6)。その結果、Niの添加は伝導度の向上に有効であり、従来検討したセルでは最も大きな電力密度を与えることがわかった。600℃においても出力密度は厚さ0.5mmの電解質を用いても240mW/cm²に到達した。そこで、今後、Ni添加した系についても詳細に検討を行う必要が有る。NiはCoより酸化、還元に対して安定なので、SOFCの電解質としては有望であり、今後、その性能を更に詳細に検討する予定である。

4. 今後の課題と発展

本研究により、LaGaO₃系酸化物での酸素イオン伝導が、結晶格子の自由体積より、熱振動に帰因する自由空間を経由する機構であることが明確になった。このような空間を大きく取るためには結晶格子を大きいサイズのイオンと小さいサイズのイオンで構成させることが重要であり、今後は更に優れた酸素イオン伝導の発現を目的に、結晶格子が異なる2つのイオンで構成される複合酸化物について検討を行う予定である。また、LaGaO₃系についてはさらに、Co等の添加についてもシュミレーション検討を行う予定である。一方、添加物効果の検討からNiを添加した系が優れた安定性と大きな酸素イオン伝導の発現が期待された。そこで、Ni添加した系の安定性を更

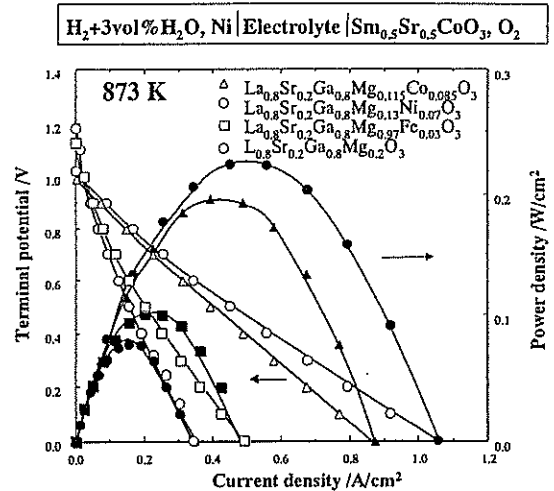


図6 600℃でのLaGaO₃系酸化物燃料電池の発電特性(燃料; H₂, 酸化剤; O₂)
Fig.6 Comparison of power generating characteristics of LaGaO₃ based fuel cell.

に検討するとともに、SOFC への応用を詳細に検討する予定である。

発表論文リスト

- [1] T.Ishihara, T.Shibayama, H. Nishiguchi, and Y. Takita, "Nickel-Gd-doped CeO₂ cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO₃-based perovskite electrolyte", Solid State Ionics, 132, 209-216 (2000)
- [2] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Mixed Electronic-Oxide Ionic Conductivity and Oxygen Permeating Property of Fe, Co, or Ni Doped LaGaO₃ Perovskite Oxide", Solid State Ionics, 135, 631-636 (2000)
- [3] T.Ishihara, H. Arikawa, T. Akbay, H. Nishiguchi, and Y. Takita, "Nonstoichiometric La_{2-x}GeO_{5-δ} Monoclinic Oxide as a New Fast Oxide Ion Conductor", J. Am. Chem. Soc., 123, 203-209 (2001)
- [4] T.Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, and Y. Takita, "Oxide Ion Conductivity in La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Ni_xO₃ Perovskite Oxide and Application for the Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells", J. Materials Science, 36(5) 1051-1182 (2001).
- [5] T.Ishihara, T.Akbay, and Y.Takita, "Shell model molecular dynamics study of doped LaGaO₃", Solid State Ionics, submitted.