

プロトン伝導型固体電解質のテラヘルツ分光

THz Spectroscopy for the electrolyte in the Protonic Ceramic fuel cells

阪大院基礎工¹, パナソニック², 宮崎大工³

○竹原 輝¹, 森本 智英¹, 永井 正也¹, 可児 幸宗², 奥山 勇治³

Osaka Univ.¹, Panasonic², Miyazaki Univ.³

○Hikaru Takehara¹, Tomohide Morimoto¹, Masaya Nagai¹, Yukimune Kani², Yuji Okuyama³

E-mail: takehara@laser.mp.es.osaka-u.ac.jp

近年、市販されている固体酸化物燃料電池よりも高効率で低温動作が可能なプロトン伝導型固体酸化物燃料電池の研究開発が精力的に行われている。特にプロトン伝導性を持つ固体電解質として、BaZrO₃系のペロブスカイト酸化物が注目されている。BaZrO₃結晶中の4価のZrのサイトにYなどの3価のカチオンを添加すると、電荷補償のため酸素イオン空孔が生成する。この酸素イオン空孔を介して水蒸気H₂Oが溶解することでプロトンが結晶内に導入される。さらにプロトンはOH結合を介してOサイトをホッピングする形で伝導する。

一般的に、燃料電池材料は数Hzから数MHzの低周波インピーダンス測定によりマクロなイオン伝導[1]について研究されているが有極性液体における赤外分光と同じ解析手法がプロトン伝導体に対して適用できるのではないかと我々は考えている。そこで本研究ではBaZrO₃系のペロブスカイト酸化物にテラヘルツ時間領域透過分光を行い、THz伝導度の温度依存性を評価した。図1にBaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃ (BZY20)のTHz伝導度スペクトルを示す。実験は以前我々が行った加熱装置を用いて常湿下で行った[2]。室温では高周波にあるフォノンの寄与を表す $\propto \omega^2$ を示すが、高温になると低周波側がより増加する傾向を見せた。これはフォノンのソフト化だけでは説明できず、プロトン伝導の際に生じるO-H-Oに起因する運動と考えられる。THz伝導度の温度依存性から評価した活性化エネルギーはBZY20が0.11eVと見積もられ、先行研究の自由なプロトンの活性化エネルギーと近い値をであった。このような運動はプロトンが隣接サイトへホップするミクロな運動と直結しており、プロトン伝導型固体電解質の開発における新しい指標となるミクロな情報をTHz分光により得ることができることを初めて示した。

[1] H. G. Bohn, et al; J. Am. Ceram. Soc.,83 768 (2000).

[2] T. Morimoto et al. IRMMW-THz2018 (2018).

[3] K.C. Liang, et al; Solid State Ionics 61 77 (1993)

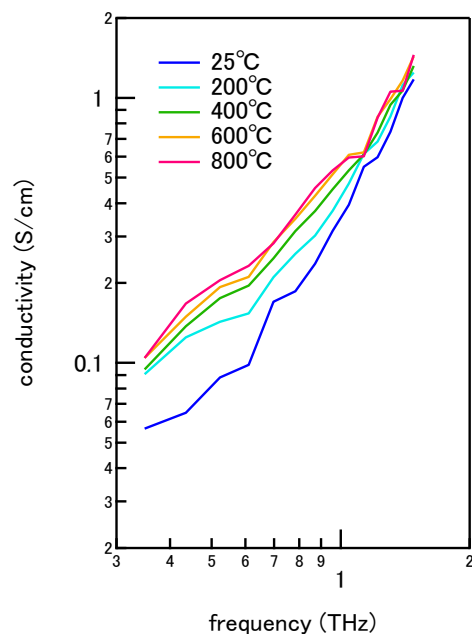


図1：BZY20におけるTHz伝導度の温度依存性。