

プロトン伝導性セラミック燃料電池の第一原理計算による理論設計

一般財団法人 ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

桑原 彰秀

1. テーマ設定の背景

電解質に酸化物セラミックスを用いる固体酸化燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、酸素 (O_2) と水素 (H_2) から水 (H_2O) が生成する化学反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換する次世代クリーンエネルギー源として注目されている。特に、イオン伝導の媒介種として結晶格子中に溶解したプロトン (H^+) を用いるプロトン伝導性セラミック燃料電池 (Proton-conductive Ceramic Fuel Cell: PCFC) は、水素ガスを供給する燃料極側で燃料ガスの希薄化が起こらないために、高い燃料利用効率を有するという特徴を持ち、カーボンニュートラルに貢献する素形材技術の応用分野として注目されている。

現在、PCFCの固体電解質に適用されるプロトン伝導性酸化物として主要な材料は、ペロブスカイト型構造を有する $BaCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ である¹⁾。しかし、PCFCの実用化を実現する上で、これらの材料には課題がある。 $BaCeO_3$ は長時間大気にさらされると、雰囲気中に含まれる CO_2 と反応して $BaCO_3$ と CeO_2 に分解してしまうという構造安定性の問題がある。 $BaZrO_3$ はプロトン伝導率が不十分であり、さらにホール伝導によるリーク電流の発生により発電効率が低下してしまうという課題を有する。そのため、化学的安定性に優れた高プロトン伝導性酸化物の開発に向けて世界的に研究が行われている。湿潤雰囲気中、400～600℃の作動温度で、プロトン輸率がほぼ1に等しく、かつプロトン伝導率が0.01 S/cmを超える材料開発が目標である。既存の材料においてプロトン伝導率が目標に未達となる要因を解明し、その課題を克服した新材料探索を行う必要がある。

2. 素形材分野との関連性

プロトン伝導性セラミック燃料電池の心臓部である固体電解質では、「アクセプター添加元素の置換固溶と O^{2-} イオン空孔形成」、「 H_2O 雰囲気下での O^{2-} イオン空孔の水和反応」という2つの点欠陥反応を介して、可動プロトンの量を適切に制御することが必要不可欠である (図1)。結晶中の点欠陥量を実験的に定量することは非常に困難であり、理論計算による精確な欠陥定量技術は、セラミック燃料電池という素形材融合分野の発展に必要不可欠である。また、点欠陥というセラミック材料の機能発現の根幹を評価できる本技術は、電気自動車に用いる次世代蓄電池、カーボンニュートラルを推進する可視光応答型光触媒など、新しい機能を有する素形材探索にも適用が可能であり、素形材応用分野の更なる拡大への貢献が期待される。

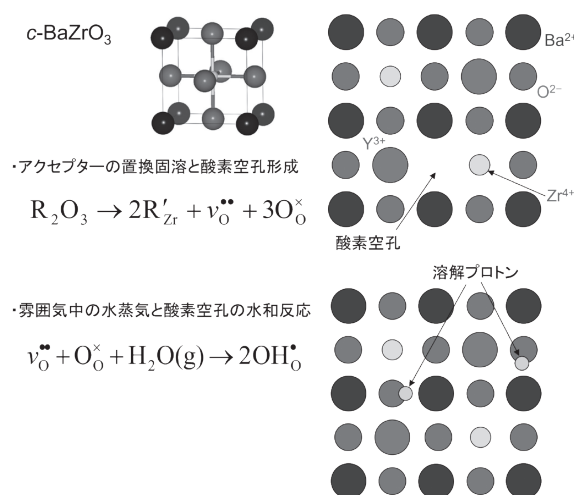


図1 酸化物におけるプロトン溶解反応プロセス。アクセプター添加による O^{2-} イオン空孔 (v_O) の形成と水蒸気雰囲気下での空孔の水和反応。

3. 研究開発の成果

酸化物中に溶解するプロトン (OH_O) はアクセプター添加元素 (M'_{Zr}) の負電荷を補償する正

電荷として結晶格子中に導入される。 M'_{Zr} と OH_O は反対の電荷状態を持っているため、両者の間には引力的なクーロン相互作用が働く。つまり、結晶中で M'_{Zr} と OH_O の距離が短くなると、静電エネルギー的に安定化されて、 OH_O が M'_{Zr} の近傍に束縛される。このような束縛（トラップ）状態のプロトンはPCFCの固体電解質中で正極-負極間を移動しにくくなるため、発電への寄与が低下する。申請者は添加元素ごとにプロトントラップがどのように発生するかについて、第一原理計算による欠陥形成エネルギー計算を通じて解明を試みた。

Sc, In, Lu, Er, Y, Gd, Euの各添加元素とプロトンを含む $BaZrO_3$ の欠陥構造モデルを用いて、そのエネルギーを系統的に計算したところ（図2）、プロトン会合エネルギーは水和エンタルピーと酸化物イオン空孔に対する酸素親和力の競合により決定されることが確認された。会合エネ

ルギーが最も小さくなるY, Lu, Er添加系では酸素親和力が大きく、その結果、会合エネルギーが低下することが明らかとなった。実際に、上記添加元素を20mol%含む $BaZrO_3$ 焼結体のプロトン伝導性を計測した結果、会合エネルギーが小さいLu, Er添加系においてプロトン伝導率が最大となることが確認された²⁾。高精度な第一原理計算を実施することで、素形材の持つ機能特性の精確な予測に成功した。

4. 訴求点

プロトン伝導性固体酸化物におけるプロトンと添加元素の会合エネルギーが、添加元素と酸化物イオン間の酸素親和力で決定されることが第一原理計算により初めて明らかにされた。また、高プロトン導電性材料の開発に際して、第一原理計算による会合エネルギーの予測評価を先に行った結果が、実際のマクロな物性評価結果と合致したことは、今後のプロトン伝導性材料の開発方針に革新をもたらすと思われる。セラミック燃料電池という素形材融合分野の研究開発力で日本が世界をリードする重要な解析技術である。

参考文献

- 1) N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin and P. Tsiakaras, Recent activity in the development of proton conducting oxides for high-temperature applications, RSC Adv., 2016, 6, 73222-73268.
- 2) Y. Yamazaki, A. Kuwabara, J. Hyodo, Y. Okuyama, C. A. J. Fisher, and S. M. Haile, Oxygen Affinity: The Missing Link Enabling Prediction of Proton Conductivities in Doped Barium Zirconates, Chem. Mater. 2020, 32, 7292-7300.

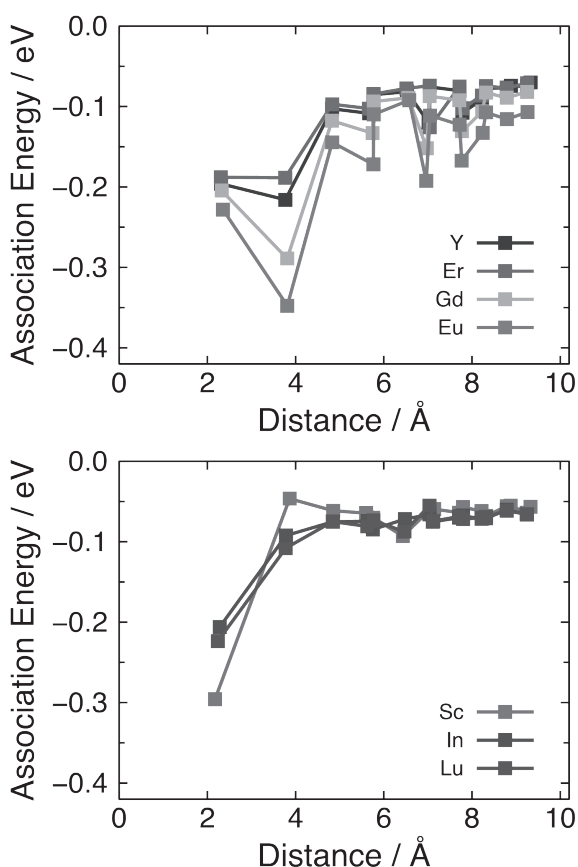


図2 $BaZrO_3$ の Zr^{4+} サイトに置換固溶した添加物 M^{3+} ($M = Sc, In, Lu, Er, Y, Gd, Eu$)とプロトンの会合エネルギー。横軸は添加物とプロトン間の距離。