

**BaZrO₃系プロトン伝導体の無機系添加剤による低温焼結と
電子・局所構造に及ぼす影響**
**Low-Temperature Sintering of BaZrO₃-Based Protonic Conductors
by Inorganic Additives and Their Effects on Electronic and Local
Structures**

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 飯野 準也^a, 赤羽根 重^a, 伊藤 孝憲^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Junya Iino^a, Shigeru Akabane^a, Takanori Itoh^b

^a東京理科大学, ^bAGC セイミケミカル(株)
^aTokyo University of Science, ^bAGC Seimi Chemical Co., Ltd.

固体酸化物形燃料電池の電解質材料として期待されているペロブスカイト型構造を有する BaZrO₃系プロトン伝導体について、ZnO 等の助剤添加および B サイトへの置換が電子・局所構造に及ぼす影響を明らかにするため、X 線吸収微細構造解析を行った。その結果、Zn の添加・置換によらず各構成元素の電子構造に大きな変化は見られなかったが、Zr 周辺の局所構造に影響を及ぼすことが示唆された。

キーワード： BaZrO₃、欠陥構造、X 線吸収微細構造

背景と研究目的：

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、クリーンかつ高効率なエネルギーデバイスとして注目を集めており、水素エネルギー社会の実現に向けた研究・開発が国内外、官民間問わず、精力的に行われている。SOFC の電解質材料として、従来、イットリア安定化ジルコニア(Y₂O₃ 添加 ZrO₂)などの酸化物イオン伝導体が主に研究されてきた。しかし、近年、SOFC の用途の拡大への期待から作動温度の低温化が検討されており、新たな電解質材料として 500~600°C で高いイオン電導性を示すプロトン伝導性セラミックスが着目されている。ペロブスカイト型構造をもつ BaZrO₃系プロトン伝導体—特に、Ba(Zr,Y)O_{3-δ}—は非常に高いプロトン伝導率を示すことから、このような材料の中で最も実用化が期待されているが、通常の焼結方法では焼結温度として 1600°C 程度の高温が必要であること及び結晶粒界におけるプロトン伝導の抵抗が高いことが問題となっている。ここ数年、これらの問題の解決方法として無機酸化物系の添加剤を加えることが検討されており、例えば ZnO を数 mol% から 20 mol% 添加すると結晶粒内の抵抗率を若干増加させるものの、粒界抵抗が顕著に減少し 1400°C 程度においても比較的密度の高い焼結体を得られることが報告されている[1, 2]。また、B サイト(Zr サイト)に Zn を置換しても同様の効果が得られることも明らかとなっている。しかし、これらの無機酸化物系添加剤の効果や置換の影響を局所・電子構造の観点から系統的に精査した例は無い。

そこで本研究では、無機系添加剤および B サイトへの異元素置換より低温焼結を行った Ba(Zr,Y)O_{3-δ}系プロトン伝導体に注目し、その電子・局所構造を明らかにすることを目的とした。そのため、透過法による XAFS 測定を実施し、得られたデータについて XANES・EXAFS 解析を行うことにより、添加・置換元素の電子状態、添加・置換元素周辺の局所構造、添加・置換が母体である Ba(Zr,Y)O_{3-δ}の局所構造に及ぼす影響を検討した。

実験：

測定試料は ZnO 等を x mol% 添加した BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(x=0~15)と y mol% 置換した Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2-y}Zn_y)O_{3-δ} (y=0~0.15)とした。これらの試料は固相法により合成し、粉末 X 線回折測定による相の同定、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)による組成分析を行い、焼結性への影響は走査型電子顕微鏡観察(SEM)により検討した。また、導電特性は交流インピーダンス測定により評価した。

局所・電子構造と導電特性の関係を検討するため、Zn の K 吸収端, Zr の K 吸収端, Y の K 吸収

端等について XAFS 測定(BL14B2)を行った。なお、測定にはチッ化ホウ素を混合したペレットを用い、室温・大気中で透過法により測定を行った。

結果および考察：

得られた試料について X 線回折測定を行った結果、いずれの試料にも結晶性の不純物相は見られなかった。また、ICP により仕込組成どおりに組成が制御されていることが明らかとなった。さらに、SEM 観察から ZnO 等の助剤により焼結性が改善されていること、導電率測定により粒界抵抗が低減されていることが分かった。なお、このような傾向は ZnO 添加体だけでなく、B サイトに Zn を置換した $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Y}, \text{Zn})\text{O}_{3-\delta}$ についても観測された。

Fig.1 に 15 mol%ZnO を添加した $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ と 15 mol% 置換した $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.05}\text{Zn}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$ について Zn の K 吸収端の XANES スペクトルを示す。参照試料である ZnO のスペクトルとの比較から分かるように、これらの試料において Zn は 2 価であると考えられた。また、置換体と添加体でスペクトルの形状が類似していることから、Zn 周辺の配位環境が似ていることが示唆された。このように Zn の電子構造および周辺の局所構造が類似していることが、ZnO 添加と同様に Zn 置換も焼結性の改善・粒界抵抗の低減に効果的であった一因であったことが示唆される。

次に、これらの添加・置換が母構造に及ぼす影響を検討した。Zr および Y の XANES スペクトルから、これらのイオンの電子構造は添加剤・置換に影響されないことが明らかとなった。一例として、15 mol%ZnO を添加した $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ と 15 mol% 置換した $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.05}\text{Zn}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$ について Zr の K 吸収端の EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig. 2 に示す。この図から分かるように、Zr 周辺の局所構造が ZnO 添加体と Zn 置換体で変化があることが示唆された。

以上のことは、ZnO 添加体と Zn 置換体において、Zn 周辺の極近距離の局所・電子構造は類似しているものの、母構造に及ぼす影響が異なっていることを示している。

今後の課題：

今後は、Rietveld 解析により得られる平均構造に関する情報を基にし、EXAFS スペクトルへのフィッティングを行うことで、ZnO 等が BaZrO_3 の局所構造に与える影響をより詳細に検討し、導電特性との相関関係を考察していく。

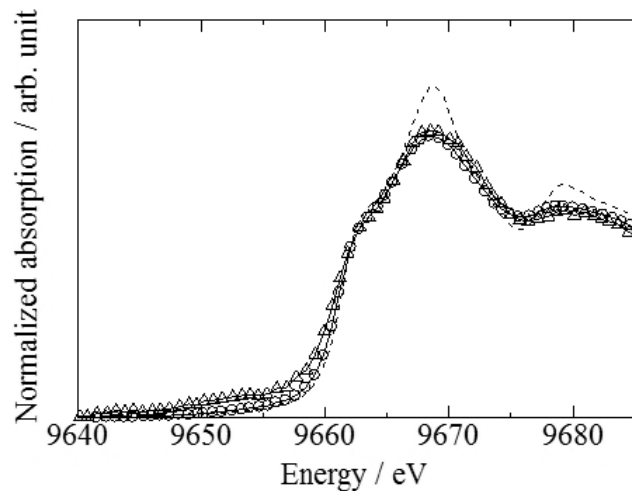


Fig. 1. Zn K-edge XANES spectra of BaZrO_3 -based samples.
Circle: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.05}\text{Zn}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$
Triangle: 15 mol% ZnO-added $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$
Broken line: ZnO (reference)

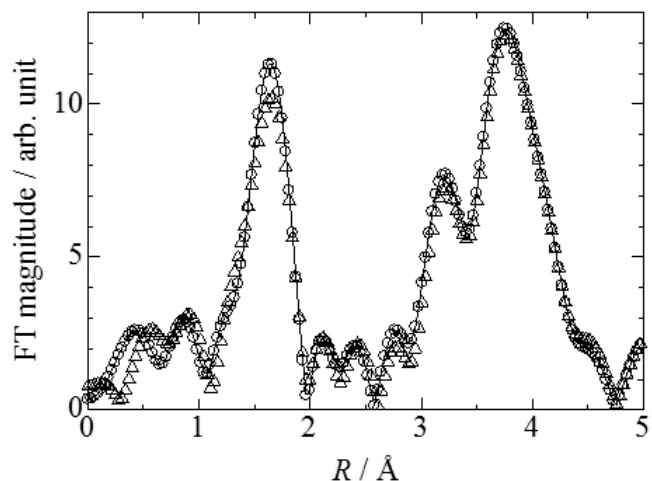


Fig. 2. FT spectra of Zr K-edge EXAFS of BaZrO_3 -based samples.
Circle: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.05}\text{Zn}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$
Triangle: 15 mol% ZnO-added $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$

参考文献：

- [1] P. Babilo and S.M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2362 (2005).
- [2] E. Fabbri, et al., *Advanced Materials*, **24**, 195 (2011).