

NiO と共焼結したプロトン伝導性バリウムジルコネートの 局所構造解析

Local Structure Analysis of Proton Conductive Barium Zirconate Co-sintered with NiO

宇田 哲也^a, 篠田 弘造^b, 韓 東麟^a
Tetsuya Uda^a, Kozo Shinoda^b, Donglin Han^a

^a 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, ^b 東北大学多元物質科学研究所

^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

^b Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

中温型燃料電池に用いられるイットリウムをドーブした BaZrO₃(BZY)と金属ニッケル(Ni)の複合電極の汎用な作製方法として、予め BZY と Ni の酸化物(NiO)の混合体を共焼結することが必要である。本研究では、Zr-K, Y-K 及び Ni-K の吸収端の XAFS 測定を行うことで、NiO 添加有無によって、BZY の局所構造変化を調べた。結果、1400 °C の大気中で熱処理する場合、Ni は BZY 格子の(0.5, 0, 0)位置を占有し、Ni の周囲に Ba 欠損の環境が生じたことが明らかになった。また、1400 °C の大気中で熱処理した後、600°C の水素下で保持すると、Ni はより低い酸化状態に還元されたことが分かった。

キーワード： ペロブスカイト、プロトン伝導体、バリウムジルコネート、ニッケル、XAFS

背景と研究目的：

イットリウム(Y)をドーブした BaZrO₃ (BZY)は 600°C の加湿雰囲気下において、10⁻² Scm⁻¹ の高いプロトン伝導率が生じるため、中温型燃料電池に用いるプロトン伝導型電解質として期待されている [1, 2]。アノードとして、BZY と金属ニッケル(Ni)により構成する電解質支持型複合電極は有望な候補であるが、このような電極を作製するもっとも汎用な方法は、BZY と NiO の共焼結体を水素雰囲気下で熱処理することで、NiO を Ni まで還元させることである。我々は予備実験として NiO と BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20)の混合体を 1400°C で共焼結し試料を作製した。その後、プロトンは水和反応で導入されると考えた上、得られた試料を 600°C の加湿雰囲気下で水和させた後、水和量の測定を行った。その結果、NiO の添加量が増えるに従って、試料の水和量が減少した。このような現象を説明するために、図 1 に示すように、NiO と BZY20 は反応し、Ni 陽イオンは BZY20 のペロブスカイト構造の(0.5, 0, 0)位置を占有し、また、電気中性条件を満たすために、水和反応に寄与する酸素空孔は酸化物イオンに埋められたという仮説を挙げた。このような仮説を証明するために、XAFS 測定で Ni の周囲のイオン環境の調査を行った。

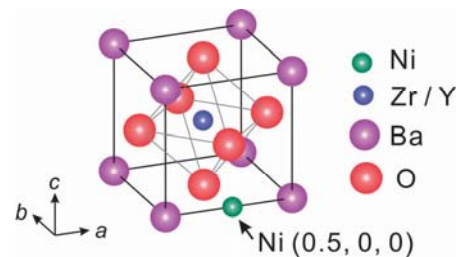


図 1. Y をドーブした BaZrO₃ のペロブスカイト構造($Pm\bar{3}m$)における Ni の固溶位置

実験：

本研究では、1 mol% NiO を添加した BZY20、および NiO 添加無しの BZY20 の二種類の試料を作製した。1 mol% NiO を添加した BZY20 は最後に 1400°C の大気雰囲気下で、24 時間保持した。その一部の試料を 600°C の水素雰囲気下で 48 時間保持した。NiO 添加無しの BZY20 はこの材料の通常な焼結温度である 1600°C [3]で 24 時間保持することで焼結した。これらの試料を粉末まで粉碎し、所定の濃度まで窒化ホウ素(BN)を用いて希釈した後、ペレット状な試料を成形した。その後、クライオスタットを用いて、試料を 8 K まで冷却した後、BL14B2 のビームラインで、Si(111) の分光結晶を利用し、蛍光法で NiO を添加した試料の Ni-K 端の XAFS スペクトルを測定した。

また、透過法で Zr-K, Y-K 端の XAFS スペクトルの測定も行った。その後、Artemis ソフトを用いて、データ解析を行った。

結果および考察：

Zr-K 端の EXAFS スペクトルをフィッティングする場合、五層の配位圏から構成するモデルを用いた：(1) Zr-O1, (2) Zr-Ba, (3) Zr-Zr/Y1, (4) Zr-O2, (4) Zr-Zr/Y2。一方、Y-K 端の EXAFS スペクトルをフィッティングする場合、四層の配位圏から構成するモデルを用いた：(1) Y-O1, (2) Y-Ba, (3) Y-Zr/Y1, (4) Y-O2。フィッティングした結果をそれぞれ表 1 と表 2 にまとめる、Zr および Y から周囲の配位圏の結合距離は NiO の添加有無によらず、大きく変化しなかった。しかし、Zr と比べ、Y の周囲の配位圏の結合距離はより大きくなったことが分かった。これは、Y のイオン半径(0.900 Å)が Zr (0.72 Å)より大きいこと[4] が原因である。

表 1. Zr-K の吸収端で測定した BZY20 及び 1 mol% NiO 添加した BZY20 (BZY20 - 1 mol% NiO) の EXAFS データの解析結果

		BZY20	BZY20 - 1mol% NiO
Zr - O1	$R / \text{\AA}$	2.11	2.11
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0053	0.0054
Zr - Ba	$R / \text{\AA}$	3.67	3.65
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0041	0.0025
Zr - Zr/Y1	$R / \text{\AA}$	4.21	4.21
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0016	0.0021
Zr - O2	$R / \text{\AA}$	4.59	4.57
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0209	0.0177
Zr - Zr/Y2	$R / \text{\AA}$	5.97	5.94
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0035	0.0036

表 2. Y-K の吸収端で測定した BZY20 及び 1 mol% NiO 添加した BZY20 (BZY20 - 1 mol% NiO) の EXAFS データの解析結果

		BZY20	BZY20 - 1mol% NiO
Y - O1	$R / \text{\AA}$	2.22	2.25
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0067	0.0088
Y - Ba	$R / \text{\AA}$	3.69	3.69
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0101	0.0086
Y - Zr/Y1	$R / \text{\AA}$	4.25	4.29
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0009	0.0053
Y - O2	$R / \text{\AA}$	4.70	4.67
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0073	0.0131

図 1 に示す構造により、三層の配位圏のモデル((1) Ni-O, (2) Ni-Ba, (3) Ni-Zr/Y)を用いて、NiO を添加した試料の Ni-K 端の EXAFS フーリエ変換スペクトルをフィッティングした結果を図 2 に示す。フィッティングプロファイルと測定スペクトルはほぼ一致し、1400°C で NiO は BZY20 と反応し、Ni 陽イオンは BZY20 のペロブスカイト結晶構造の(0.5, 0, 0)位置に入ることが解明された。Ni から配位圏の距離、及び配位数を表 3 にまとめる。Ni ともっとも隣接する O と Zr/Y の配位数の測定値は理論値と非常に近いが、Ba の配位数の測定値は顕著に低くなった。よって、Ni は BZY20 の格子に入ることにより、Ni の周りに Ba 欠損の環境が生じたという興味深い推論が得られた。

一方、1400°C の大気雰囲気下で熱処理した 1 mol% NiO を添加した BZY20、及びその後 600°C の水素雰囲気下で熱処理したものの Ni-K の吸収端の XANES スペクトルを図 3 に示す。1400°C 熱処理した場合と比べ、その後 600°C の水素雰囲気下で熱処理した試料の吸収係数の立ち上がりはより低エネルギーへシフトしたことが分かった。これは、BZY20 に入った Ni はより低酸化状態に還元されたことが原因であると考えられる。

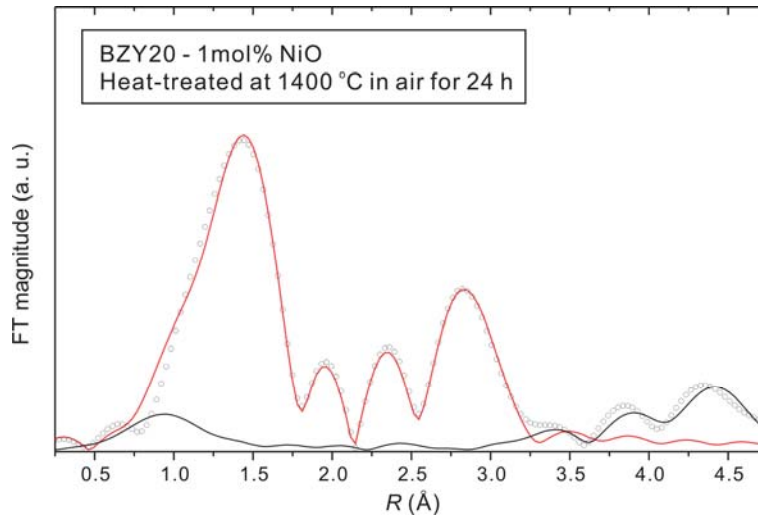


図 2. 1400°C で 24 時間熱処理した BZY20 と 1 mol% NiO の混合体の Ni-K 端 EXAFS フーリエ変換スペクトル(丸いシンボル)、及びフィッティングプロファイル(赤線)、測定スペクトルとフィッティングプロファイルの差 (黒線)

表 3. Ni-K の吸収端で測定した 1 mol% NiO 添加した BZY20(BZY20 - 1 mol% NiO)の EXAFS データの解析結果

	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	Coordination number	
			Measured value	Theoretical value
Ni – O	1.88	0.0031	3.85 ± 0.42	4
Ni – Ba	2.35	0.0076	0.29 ± 0.03	2
Ni – Zr/Y	3.10	0.0093	3.92 ± 0.44	4

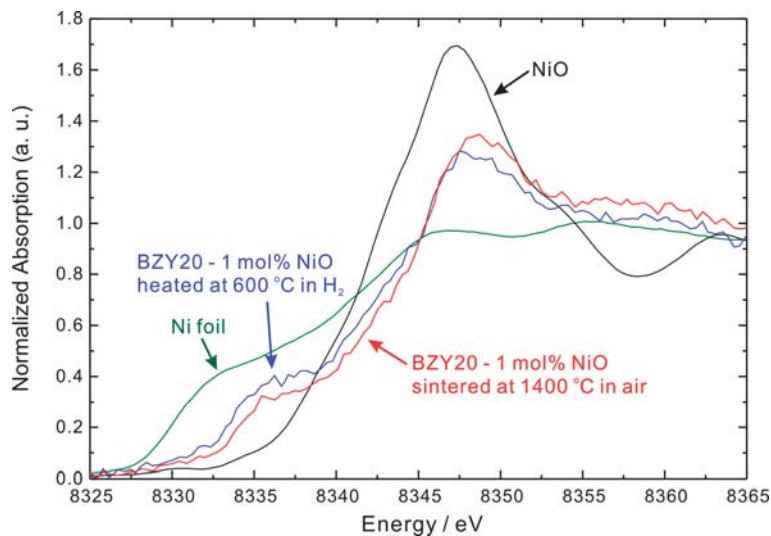


図 3. 1400°C で 24 時間熱処理した BZY20 と 1 mol% NiO の混合体、及びその後 600°C の水素雰囲気下で 48 時間熱処理したものの Ni-K 吸収端 XANES スペクトル。NiO と Ni ホイルは参照として測定を行った。

参考文献：

- [1] Y. Yamazaki, *et al.*, *Chem. Mater.*, **21**, 2755, (2009).
- [2] D. Pergolesi, *et al.*, *Nat. Mater.*, **9**, 846, (2010).
- [3] S. Imashuku, *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, B175, (2007).
- [4] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751, (1976).