

異常分散効果を利用した X 線回折によるプロトン伝導性
バリウムジルコネート格子中におけるドーパントのサイト分布決定
**Determination of Cation Site Occupancy of Dopant
in Proton Conducting Barium Zirconate by Powder X-ray Diffraction
Utilizing Anomalous Dispersion Effect**

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

^a 東北大学多元物質科学研究所, ^b 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
^a Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
^b Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Y K 吸収端近傍のエネルギー領域における Y 原子散乱因子の異常分散効果を利用し、プロトン伝導体である Y ドープ BaZrO₃ 系複合酸化物の結晶格子中におけるドーパントのサイト分布評価を行った。その結果、Ba_{0.9}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} に 2 種類のペロブスカイト相が共存していることが分かった。そのうち、ひとつは Y-poor 組成であって全ての Y が Ba サイトに入り、もうひとつは Y-rich 組成かつ Y が Ba と Zr 両サイトに分配されるということが解明された。

キーワード： プロトン伝導体、バリウムジルコネート、イットリウム、サイト分配性、異常分散効果

背景と研究目的：

ペロブスカイト構造(ABO₃)を有すバリウムジルコネート(BaZrO₃)に希土類元素をドープすれば、加湿雰囲気下ではプロトン伝導性が発現する。特に、イットリウム(Y)をドープすることにより、450°C で 10⁻² Scm⁻¹ の高いプロトン伝導率が生じる[1]ため、プロトン伝導型燃料電池の電解質として期待されている。一方、緻密な BaZrO₃ 電解質の作製には、1600°C の高温焼結が必要である。この高温下では、一部の BaO が蒸発して生じる Ba 欠損が、伝導率の障害となる恐れがある。Yamazaki らの研究[2]により、Ba 欠損の生成に伴い Y の一部が Ba サイトに入ることで、プロトンの導入に必要な酸素空孔が消費されることが伝導率低下の原因と考えた。一方、Azad ら[3]は伝導率低下の要因として、2 つのペロブスカイト相への分離であると提唱した。そこで、本研究では、Ba 欠損を有す試料(Ba_{0.9}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ})を高エネルギー放射光で測定し、回折パターンの解析を通じて、該当試料の組織及びドーパントイオンのサイト分配性を考察した。

実験：

試料は固相反応法により作製した。BaCO₃, ZrO₂ と Y₂O₃ を出発原料として混合し、24 時間のボールミリングを行った後、1000°C で 10 時間の熱処理を行った。その後、さらに 10 時間のボールミリングと 1300°C で 10 時間の熱処理を行った上で試料をペレット状に成形し、4°C/min の昇温速度で焼結温度の 1600°C まで昇温し、24 時間保持した後、室温まで炉冷した。最後に、もう一度 1600°C まで昇温し、24 時間保持した後、室温にクエンチした。この試料を内径 0.3mm のリンデマンガラス製キャピラリーに充填し、BL19B2 のビームラインに設置されたデバイ-シェラカメラを利用し、粉末 X 線回折を行った。

図 1 に示すように、異常分散項を考慮しない場合、Zr(IV)と Y(III)陽イオンの散乱因子の差が小さく、CuKα 等の特性 X 線を用いた通常の粉末 X 線回折では、これら陽イオンのサイト分布定量は困難であった。一方、図 2 から分かるように、入射 X 線エネルギーが Y K 吸収端近傍の領域、特に吸収端の低エネルギー側では、原子散乱因子の異常分散項実部 $f'(E)$ の差が大きくなり、Zr(IV)と Y(III)陽イオンをより明確に識別できる上に、Zr と比較して Y の $f'(E)$ 値のエネルギー依存変化が大きくなることを利用して、それらのサイト分布を正確に評価できる。本実験では、試料に入射する X 線のエネルギーを Y K 吸収端より 25 eV, 139 eV 低い 17.023 keV, 16.898 keV と設

定し、粉末X線回折を行った。これらのX線エネルギーはNIST標準CeO₂を用いてそれぞれ17.026 keVと16.908 keVと校正された。

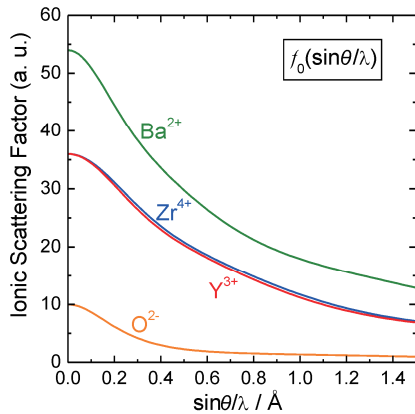


図1. YドープBaZrO₃における各イオンの散乱因子 ($f_0(\sin\theta/\lambda)$)

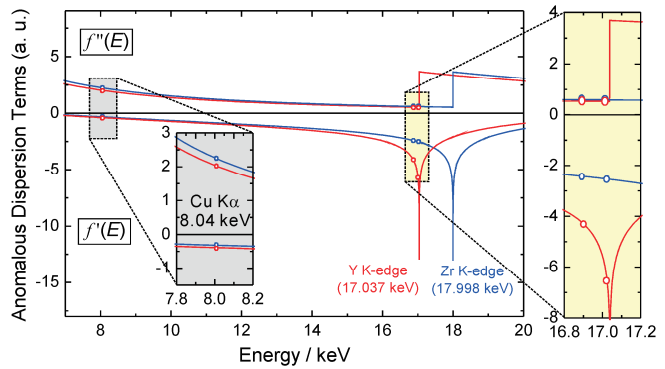


図2. ZrとYの原子散乱因子の異常分散項の実数部 ($f''(E)$) 及び虚数部 ($f'(E)$)

結果および考察：

図3に示すように、回折パターンに現れる各回折線の高角度側には、必ずショルダーが観測された。また、同じ試料に対してTEM-EDX測定を行った結果、この粉末試料がBa_{0.74}Zr_{0.55}Y_{0.45}O_{3-δ}およびBa_{0.87}Zr_{0.96}Y_{0.04}O_{3-δ}と組成の異なる粒子を含むことを確認した。以上の結果より、Ba_{0.9}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}においては2種の異なるペロブスカイト相の共存が示された。

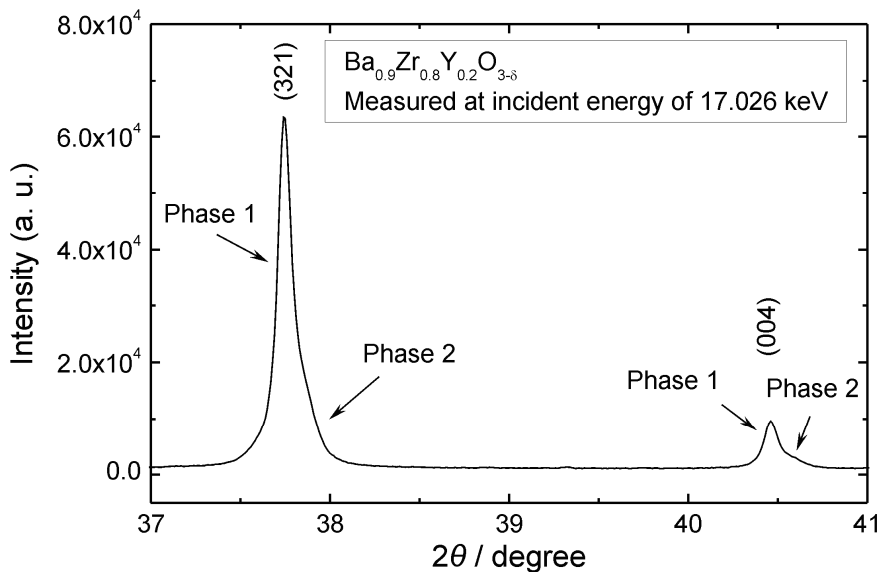


図3. 17.026 keVの入射X線エネルギーで測定したBa_{0.9}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}の回折パターン

次に、Bruker AXS製解析ソフトTOPASを用いてリートベルト解析を行い、組成が異なるこれら二種類の結晶相における陽イオンのサイト分布評価を行った。入射X線エネルギー17.026 keVで測定した回折パターンのフィッティングプロファイルを図4に示す。この場合では、 R_{wp} が7.45%であった。また、17.026および16.898 keVにおいて得られた回折パターンのリートベルト解析結果を表1にまとめた。平均組成Ba_{0.87}Zr_{0.96}Y_{0.04}O_{3-δ}のペロブスカイト相では、Y組成は少ないながら、全てのYがBaサイトに入ることが分かった。一方、平均組成Ba_{0.74}Zr_{0.55}Y_{0.45}O_{3-δ}のペロブスカイト相では、YはBaとZr両サイトに分配することが明らかとなった。

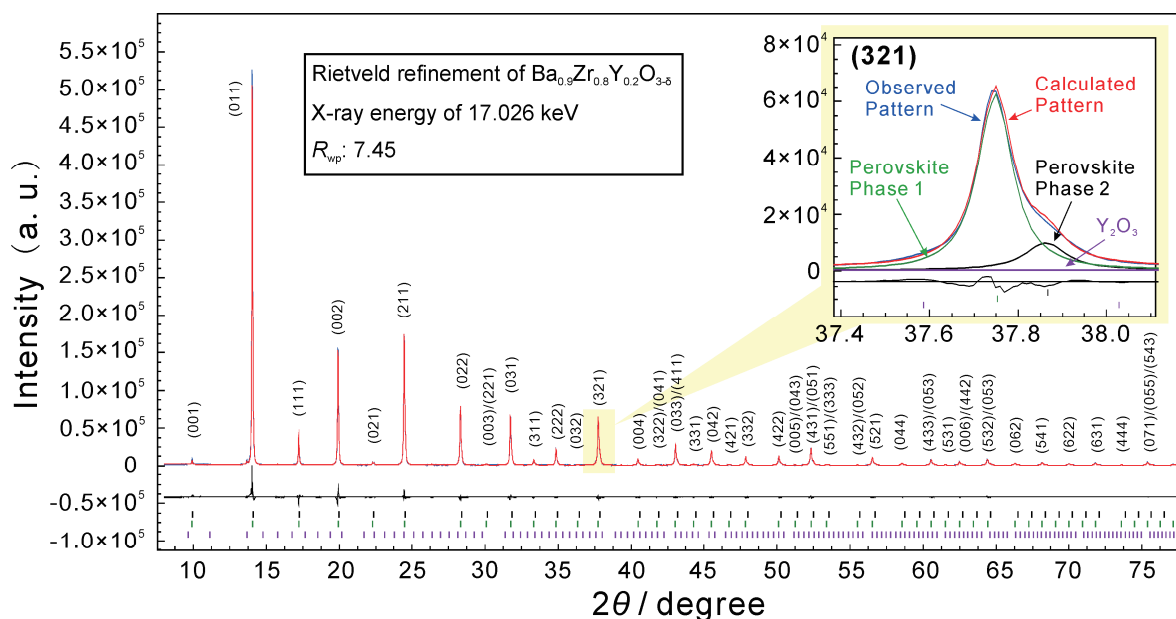


図 4. 仕込組成 $\text{Ba}_{0.9}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 試料のリートベルト解析プロファイル

表 1. Y の K 吸収端近傍のエネルギーを有す X 線で測定した $\text{Ba}_{0.9}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 回折パターンのリートベルト解析結果

Energy / keV	R_{wp}	Phase Composition	Site Occupancy			
			A-site		B-site	
			Ba	Y	Zr	Y
17.026	7.45	$\text{Ba}_{0.87}\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$	0.91	0.04	1.00	0.00
		$\text{Ba}_{0.74}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$	0.80	0.08	0.59	0.41
16.908	6.98	$\text{Ba}_{0.87}\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$	0.91	0.04	1.00	0.00
		$\text{Ba}_{0.74}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$	0.82	0.10	0.61	0.39

今後の課題：

過去の文献[4]との整合性を考えると、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ において二つのペロブスカイト相が共存していたのは、 1600°C での焼結処理時にその温度における平衡状態となっていなかったことが原因である可能性がある。この可能性を考察するために、今回試料の焼結プロセス条件を変更し、予め処理温度である 1600°C に保持しておいた電気炉内に試料を投入して 24 時間熱処理した後、室温までクエンチする。そうして得られた試料に対し、もう一度本実験と同条件の放射光利用 X 線回折実験を実施したいと考えている。

参考文献：

- [1] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, *Chem. Mater.* **21** 2755 (2009).
- [2] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, *J. Mater. Chem.* **20** 8158 (2010).
- [3] A.K. Azad, C. Savaniu, S. Tao, S. Duval, et al., *J. Mater. Chem.* **18** 3414 (2008).
- [4] S. Imashuku, T. Uda, Y. Awakura, *Electrochem. Solid St.* **10** B175 (2007).