

EXAFS 法による燃料電池の電解質として用いる
プロトン伝導セラミックスの局所結晶構造解析
Local Structural Analysis of Proton Conductive Ceramics
for Application as Electrolyte in Fuel Cells by EXAFS

韓 東麟^{a,b}, 陳 希木^a, 植野 雄大^a, 鎮目 邦彦^a, 畑田 直行^a, 真嶋 正利^c, 宇田 哲也^a
Donglin Han^{a,b}, Ximu Chen^a, Katsuhiko Ueno^a, Kunihiko Shizume^a, Naoyuki Hatada^a,
Masatoshi Majima^c, Tetsuya Uda^a

^a 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, ^b 蘇州大学(中国)・エネルギー学院

^c 住友電気工業株式会社

^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Japan

^b College of Energy, Soochow University, China

^c Sumitomo Electric Industries, Ltd., Japan

EXAFS 法を用いて、水和反応を通じて電荷担体であるプロトンを導入することで、Y をドーブした BaZrO₃ の局所の構造変化を測定した。その結果、水和することによって、Y と隣接する酸化物イオン (Y-O1) の距離変化は Zr-O1 より大きいことが分かった。それは、プロトンは Y の近傍に優先的に配置することが示唆される。さらに、水和した BZY20 において、Y と隣接する Zr/Y の距離は Y-O1 と Zr-O1 の距離の和よりも長いと、BZY20 に Y-O-Y という配列が支配的に存在している可能性が高い。

キーワード： プロトン伝導体、BaZrO₃、ペロブスカイト型結晶構造、EXAFS

背景と研究目的：

Y をドーブした BaZrO₃ (BZY) は 450°C の加湿水素雰囲気中において、0.01 S/cm の高いプロトン伝導度を示す[1]一方、二酸化炭素や水蒸気に優れた化学安定性を有するため、プロトン伝導セラミック型燃料電池 (PCFC) の電解質として期待される。特に、PCFC の動作温度は中温域 (400–700°C) であり、安価なステンレスを構造材料、複合酸化物を触媒として応用できるため、燃料電池の作製コストを低下することができる。したがって、PCFC は次世代のエネルギー供給装置として大きく注目されている。PCFC の電解質として応用するために、BZY のプロトン伝導度、輸率などの性能をさらに向上することは重要な課題である。一方、BZY 中に導入されたプロトンは、結晶構造中の酸化物イオンの近傍に配置し、酸化物イオン間にホッピングすることによって、プロトン伝導が発現する。したがって、プロトン伝導のメカニズムの理解、及びプロトン伝導特性の向上には、詳細な結晶構造を解明することが非常に重要である。

これまで、X 線や中性子回折などの実験手法を用いて BZY の long-range の結晶構造を報告した研究がたくさんある。一方、プロトンは BZY 中に移動する場合、隣接する酸化物イオン及び陽イオンから大きな影響も受けている。すなわち、隣接するイオン種や結晶構造のサイトによって、酸化物にプロトンの安定性や移動度などが変化する。よって、BZY 中のプロトンの挙動を解明するために、イオン種やサイト別の局所の構造情報を把握することが重要である。そこで、本研究では、EXAFS 法を用いて、BZY の構成元素である Ba, Zr, Y の周囲の局所結晶構造を解析する。また、BZY より優れた新規な電解質候補の探索は、当研究分野のもう一つの重要な課題である。しかし、適切な開発指針が未だ確立されていない。そこで、第一歩として、本研究では、BZY の立方晶ペロブスカイトというシンプルな結晶構造に着目し、プロトンの導入有無によって、対象元素の配位圏のパラメーターの変化から、新しいプロトン伝導型電解質の発見まで導く開発指針の検討を行ってみたい。

実験：

本研究に、三種類の組成を持つ試料を使った：BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZY10), BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} (BZY15) 及び BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20)。試料の合成方法は固相反応法であった。合成した後、1600°C の酸素雰囲気下で 24 時間の熱処理により焼結された。その後、一部の試料を 300°C の Ar-5% H₂O 雰囲気下で水和させることでプロトンの導入を行った。また、一部の試料を 1000°C の乾燥 Ar 雰囲気下保持することで脱水させた。これにより得られた試料を粉末まで粉砕して、窒化ホウ素を用いて希釈した後、円盤状の試料に一軸成形した。

EXAFS 実験は、SPring-8 の BL14B2 ビームラインを利用して実施された。試料をホルダーに装着した後、クライオスタットを用いて 10 K 程度まで冷却した。その後、Si (311) の分光結晶を利用して、Ba-K, Zr-K, Y-K 端の EXAFS スペクトルを採集した。データ解析は Artemis ソフトを用いて行われた。

結果および考察：

Ba-K, Zr-K, 及び Y-K 端の EXAFS スペクトルの解析により求められた各配位圏の距離 (R)、配位数 (N)、及び Debye-Waller 因子 (σ^2) をそれぞれ表 1、2、3 にまとめる。例として、水和した BZY20 のスペクトルの解析結果を図 1 に示す。フィッティングする際に、Y から第一隣接する酸化物イオンサイト (Y-O1)、第二隣接する Ba サイト (Y-Ba)、第三隣接する Zr/Y サイト (Y-Zr/Y)、及び第四隣接する酸化物イオンサイト (Y-O2) という四つの配位圏を考慮した。図 1 に示すように、メインピークはその四つの配位圏にそれぞれ対応することが分かった。

表 1. Ba-K 端 EXAFS スペクトルの解析結果

		BZY10		BZY15		BZY20	
		Dehydrated	Hydrated	Dehydrated	Hydrated	Dehydrated	Hydrated
1 st shell	R / Å	2.9498	2.9553	2.9509	2.9564	2.9730	2.9793
Ba-O1	N	13.25(146)	13.63(150)	13.33(147)	14.06(155)	12.90(142)	14.00(154)
	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	0.0109	0.0113	0.0130	0.0145	0.0164	0.0097
2 nd shell	R / Å	3.6320	3.6333	3.6356	3.6410	3.6441	3.6372
Ba-Zr / Y	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	0.0037	0.0036	0.0041	0.0040	0.0049	0.0031
3 rd shell	R / Å	4.1757	4.1875	4.1818	4.1997	4.2043	4.1869
Y-Zr / Y	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	0.0064	0.0057	0.0068	0.0058	0.0074	0.0051
4 th shell	R / Å	5.2720	5.2661	5.2931	5.3373	5.2611	5.3064
Y-O2	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	0.0142	0.0118	0.0133	0.0168	0.0244	0.0218

表 2. Zr-K 端 EXAFS スペクトルの解析結果

		BZY10		BZY15		BZY20	
		Dehydrated	Hydrated	Dehydrated	Hydrated	Dehydrated	Hydrated
1 st shell	$R / \text{\AA}$	2.1195	2.1231	2.1214	2.1259	2.1261	2.1271
Zr-O1	N	6.34 (70)	6.41 (71)	6.25 (69)	6.34 (70)	6.43 (70)	6.44 (71)
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0033	0.0035	0.0032	0.0036	0.0039	0.0043
2 nd shell	$R / \text{\AA}$	3.6503	3.6537	3.6362	3.6410	3.6467	3.6517
Zr-Ba	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0026	0.0026	0.0034	0.0036	0.0045	0.0049
3 rd shell	$R / \text{\AA}$	4.6277	4.6007	4.2146	4.2119	4.1986	4.1943
Zr-Zr / Y	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0301	0.0308	0.0203	0.0193	0.0175	0.0165
4 th shell	$R / \text{\AA}$	4.5504	4.5480	4.8451	4.8338	4.8003	4.7822
Zr-O2	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0099	0.0100	0.0279	0.0273	0.0256	0.0247

表 3. Y-K 端 EXAFS スペクトルの解析結果

		BZY10		BZY15		BZY20	
		Dehydrated	Hydrated	Dehydrated	Hydrated	Dehydrated	Hydrated
1 st shell	$R / \text{\AA}$	2.2192	2.2208	2.2210	2.2397	2.2344	2.2421
Y-O1	N	6.17 (68)	6.55 (72)	6.66 (73)	7.19 (79)	6.09 (67)	7.01 (77)
	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0068	0.0056	0.0071	0.0074	0.0076	0.0070
2 nd shell	$R / \text{\AA}$	3.6629	3.6419	3.6714	3.6599	3.6717	3.6552
Y-Ba	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0074	0.0043	0.0084	0.0072	0.0090	0.0074
3 rd shell	$R / \text{\AA}$	4.2456	4.2851	4.2467	4.2700	4.2640	4.3980
Y-Zr / Y	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0013	0.0021	0.0014	0.0020	0.0012	0.0048
4 th shell	$R / \text{\AA}$	4.6595	4.6928	4.6585	4.6828	4.6834	4.7081
Y-O2	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.0046	0.0055	0.0045	0.0043	0.0042	0.0042

表 3 に示すように、脱水した BZY20 の Y-O1 の距離は 2.2344 Å であり、水和した BZY の Y-O1 距離は 2.2421 Å であった。したがって、水和することによって、Y-O1 の距離は 0.0077 Å 長くなった。また、水和することによって、BZY15 の Y-O1 距離は 0.0187 Å 長くなった。一方、水和した後、BZY15 及び BZY20 の Zr-O1 距離はそれぞれ 0.0045 及び 0.0010 Å であり、Y-O1 の距離変化より小さいことが分かった。それは、導入したプロトンは Y に隣接する酸化物イオンに配置しやすい、すなわち、Y によりトラップされやすいことが示唆される。一方、水和することによって、BZY15 と BZY20 の Ba-O1 の距離はそれぞれ 0.0055 及び 0.0063 Å 長くなった。また、Ba, Y, Zr の第一隣接する酸化物イオンの配位数を評価した結果、水和することによって、配位数が高くなった傾向があることが確認できた。それは、水和すると、一部の酸素空孔が酸化物イオンにより埋められたことが原因であると考えられる。

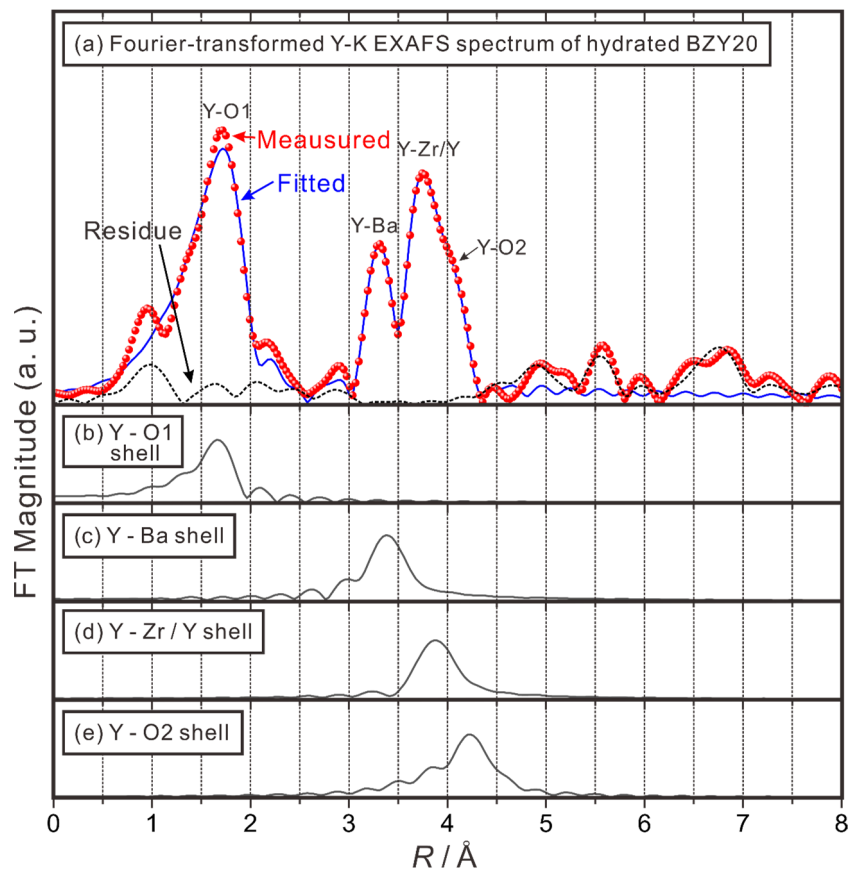


図 1. (a) 水和した BZY20 のフーリエ変換スペクトル (赤丸)、フィッティングした結果 (青い実線)、両者の差 (黒い点線)、及び Y から (b) 第一隣接する酸化物イオン (Y-O1)、(c) 第二隣接する Ba (Y-Ba)、(d) 第三隣接する Zr/Y (Y-Zr/Y)、及び (e) 第四隣接する酸化物イオン (Y-O2) の配位圏のそれぞれのフィッティング結果。

さらに、水和することによって、Zr-Zr/Y と Y-Zr/Y は異なる挙動を示していることが確認された。表 2 から分かるように、水和すると、Zr-O1 距離が長くなったことにも関わらず、Zr-Zr/Y の距離が短くなった。それは、O1-Zr-O1 の角度が小さくなったことが示唆される。一方、表 3 に示すように、水和すると、Y-O1 と Y-Zr/Y の距離はともに長くなった。特に、脱水した BZY20 の Y-Zr/Y の距離は 4.2640 Å であるが、水和した後、4.3980 Å になった。水和した BZY20 の Zr-O1 と Y-O1 の距離はそれぞれ 2.1271 Å 及び 2.2390 Å であることを鑑みて、もし Y-O1-Zr という配列が支配的に存在すれば、Y-Zr/Y の距離は長くても 4.3661 Å であり、4.3980 Å より短い。したがって、BZY20 において、Y-O1-Y という配列は支配的存在する可能性が高いと考えられる。BZY10 及び BZY15 の Y-Zr/Y の距離も水和に伴って長くなったが、BZY20 に起こった Y-Zr/Y の距離変化ほど顕著ではなかった。詳細な原因がまだ不明であるが、これから解明していきたいと考える。

参考文献：

- [1] D. Han, T. Uda, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 18571.