

【課題番号】 2006A0102

【課題名】 次世代プロトン導電体材料の昇温 XAFS による特性評価の試み

【実験責任者所属機関及び氏名】 新コスモス電機株式会社 前川 亨

【使用ビームライン】 BL01B1

【論文等による成果発表等】 2006 年 9 月、第 9 回 XAFS 討論会（福岡大学）、口頭発表

1. 緒言

我々は、最近、今後の水素利用社会のインフラとして重要となる軽量・小型の固体電解質型水素センサの研究開発に着手しているが、固体電解質として 200~600°C の中温域で良好なプロトン導電性を示す材料の開発が必要となっており、また、併せてガス検知機構の解明も必要となっている。

本研究ではこのような研究開発に資するため、ペロブスカイト型構造を持つ BaZrO_3 化合物をベースとしたプロトン導電体材料の昇温 XAFS 測定による局所構造解析を行い、別途実施する昇温 X 線回折による電子密度、および昇温中性子回折による核密度レベルの結晶構造解析、並びに導電特性評価の結果を相補的に組み合わせ、構造と導電特性などの物性の関係を明らかにすることを目指した。

2. 実験

今回、XAFS 測定の対象としたプロトン導電体材料の試料 ($\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}(\text{+yH}_2\text{O})$)、および $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}(\text{+yD}_2\text{O})$) は、固相反応法で原料粉体を合成し、これを 1000°C 以上の温度で焼結することにより調製した。粉末 X 線回折により、得られた焼結体の表面に不純物相が含まれる部分が認められたので、この表層部分を除去した高純度相のみを粉砕して測定に使用した。

昇温 XAFS 測定には、粉砕した高純度相粉末の所定量を窒化ホウ素 (BN) 粉末に分散してペレットに成形して使用した。XAFS 測定は、ビームライン BL01B1 を利用し、ビームラインに設置された昇温 XAFS 測定用電気炉を利用して実施した。測定は、先ず室温 (298K) および 500°C (773K) の温度で、昇温 XAFS 測定用電気炉に 20°C (293K) の H_2O (または D_2O) 飽和 He ガスを流通した状態で実施した。次に、試料を昇温 XAFS 測定用電気炉中で乾燥 He ガス気流中、700°C (973K) 以上に加熱し、試料より H_2O (または D_2O) をできる限り除去した後、500°C (773K) および室温 (298K) において測定を実施した。Si(111)二結晶分光器で単色化した X 線を用いて、上記 4 種類の条件下において、各々、Zr K 吸収端 (18.000 keV)、および Y K 吸収端 (17.038 keV) の近傍のエネルギー範囲 (吸収端の前、約 350eV、吸収端の後、約 1000eV) のスペクトルを透過法で Quick-XAFS 法によって測定した。また、参照試料として、 BaZrO_3 の Zr K 吸収端、および Y_2O_3 の Y K 吸収端の XAFS スペクトルを室温で測定した。

データ解析は標準的な方法で行い、各々、 $k=2.5-15.3\text{\AA}^{-1}$ の範囲の Zr K-EXAFS 振動、および $k=2.0-13.5\text{\AA}^{-1}$ の範囲の Y K-EXAFS 振動を抽出した。得られた EXAFS 振動に軽元素を強調するように k^3 の重みを掛けてフーリエ変換を行い、Zr 原子、および Y 原子周りの動径構造関数を得た。

3. 結果および考察

図 1、図 2 に各々、 $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}(\text{+yH}_2\text{O})$ 、および $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}(\text{+yD}_2\text{O})$ の各測定条件における Zr 原子、および Y 原子周りの動径構造関数を示す。図 1 左の Zr 原子周りの動径構造関数の比較から、室温 (298 K) ・加湿 → 500°C (773 K) ・加湿 → 高温 H_2O 除去処理 → 500°C (773 K) ・乾燥 → 室温 (298 K) ・乾燥のサイクルにおいて、Zr-O、Zr-Ba、および Zr-(Zr,Y) ピークの強度は、昇温時に大きく減少するものの、ピーク位置はほとんど変化しないことが分かる。一方、図 1 右の Y 原子周りの動径構造関数では、昇温時に Y-O ピークの分布がブロードになり、500°C (773 K) ・加湿 → 高温 H_2O 除去処理 → 500°C (773 K) ・乾燥の過程で、Y-Ba、および Y-(Y,Zr) ピークにも分布の変化が認められる。この変化は、不可逆と考えられ、加湿をせずに室温に戻した状態では、例えば Y-O ピークの分布が短い距離にシフトするなど、初期の室温・加湿の状態とかなり異なる分布を示す。図 2 に示した $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}(\text{+yD}_2\text{O})$ の Zr 原子、及び Y 原子周りの動径構造関数の比較からも上記のサイクルにおいて同様なピーク分布の変化の傾向が見られる。しかし、図 2 の D_2O 体と図 1 の H_2O 体では、特に最近接の Zr-O ピーク、および Y-O ピークの分布に差違が認められる。このことは、 D_2O 体と H_2O 体で、金属周りの局所構造に差違があることを示しており、 D_2O 体と H_2O 体で導電率の値が異なることと金属周りの局所構造との間に密接な関連があることを示唆している。

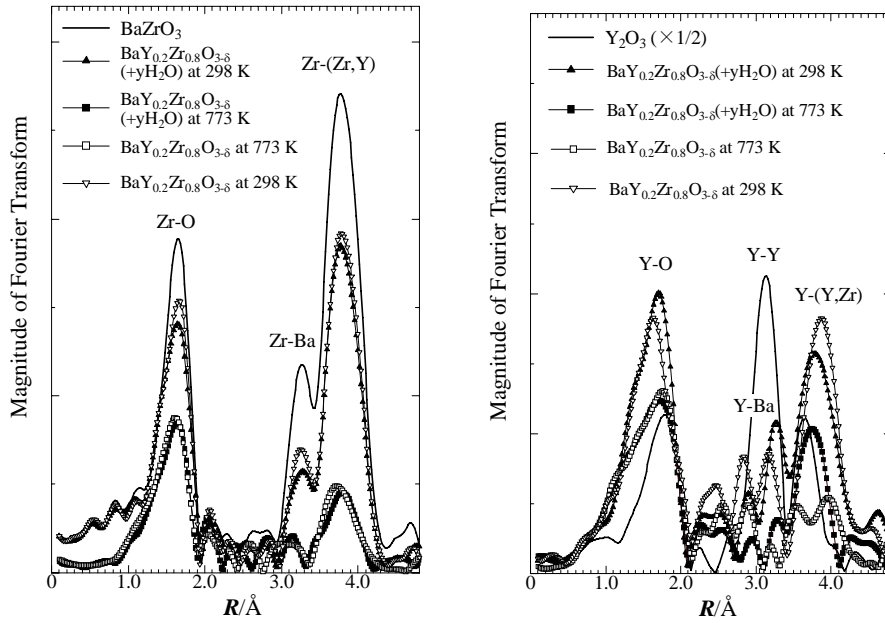


図1. $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-d}(+y\text{H}_2\text{O})$ のZr原子周りの動径構造関数 (左)、およびY原子周りの動径構造関数 (右)

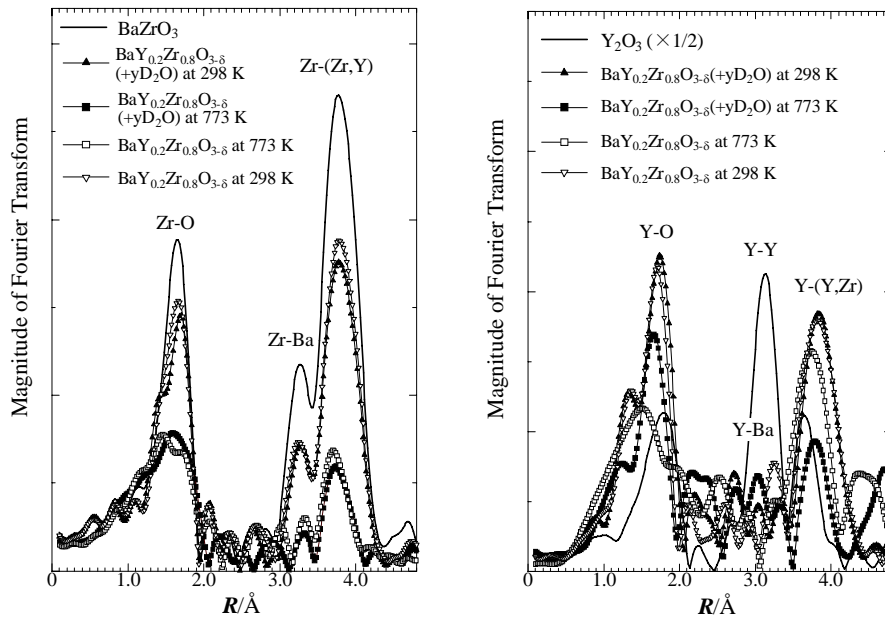


図2. $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-d}(+y\text{D}_2\text{O})$ のZr原子周りの動径構造関数 (左)、およびY原子周りの動径構造関数 (右)

謝辞

今回の XAFS 測定においてご協力・ご助言を賜りました (財) 高輝度光科学研究センター産業利用推進室の西野潤一先生をはじめとするスタッフの方々に書中ながら御礼申し上げます。

参考文献

蔭山博之, 野村勝, 今林秀和, 皆越知世, 前川亨, 第9回XAFS討論会予稿集, 2006年9月, 福岡大学.