

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：53203

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760604

研究課題名(和文)プロトン伝導性酸化物のナノ結晶相安定化機構の解明

研究課題名(英文)Formation and stabilization mechanism of a nano crystalline phase of Y doped BaZrO₃ formed at high temperature

研究代表者

尾山 由紀子(Oyama, Yukiko)

富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：00345373

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：プロトン伝導性酸化物で期待の高いYをドーブしたBaZrO₃について、1600℃での長時間の熱処理後も安定に存在するナノ結晶相に注目し、この相を利用したプロトン伝導性の向上の可能性に向けて、ナノ結晶相の生成過程の解明を目指した。ナノ結晶相が液相からの凝固組織であることを様々な組成の試料合成から確認し、また1600℃から800℃までの冷却時間を変化させた試料を固相反応法で合成した。冷却時間によって液相からのBaOの揮発による組成変動とドーパントの固溶量変化が見られた。液相との共存が予想されない組成であっても局所的な濃度の不均一さから生じる液相の影響を受けることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Y doped BaZrO₃ (BZ) is one of the candidate materials for the proton conductive oxide with a superior chemical stability in addition to the highest conductivity. The formation mechanism of the nano crystalline phase of Y doped BaZrO₃ phase was investigated for improving the grain boundary property which is the one of the problems to be overcome for application of the material. Because the nano crystalline phase which formed after long time 1600 degree C sintering process would be formed from the liquid phase as target phase, the different cooling period from 1600 to 800 degree C after 10h sintering at 1600 degree C was set for the sample preparation. The effect of the cooling period was shown in the composition change due to the BaO evaporation and dopant concentration in the BaZrO₃ phase. The effect of liquid phase from the local inhomogeneous composition was also observed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

キーワード：プロトン伝導性酸化物 ナノ結晶

1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導性酸化物は 500 を超える高温における水素利用技術には欠くことのできない重要な材料である。特に中低温作動のプロトン伝導性氧化物型燃料電池の電解質材料または電極材料として、様々な酸化物材料の検討が進められてきた。その中でも Ba を A サイトに有するペロブスカイト型酸化物はプロトン伝導性の高さから注目の高い材料の一つである。プロトン伝導性から考えれば BaCeO₃ が最も優れているといわれているが、その化学的安定性(炭酸塩および水酸化物の生成に伴う分解)の観点からは、BaZrO₃ が実用化の材料として注目され、検討が重ねられてきた。しかしながらこの材料の欠点は焼結率の悪さ、粒界抵抗の高さ、そして、報告者によって伝導特性にばらつきがみられる点にある。伝導特性の改善が見られなければこの材料の実用化は厳しいと言わざるを得ない。この一因は粒界にあると指摘されている。そのため、焼結率を向上させ、スムーズな粒界を持ち、粒界に偏析の無い試料合成に注力が注がれ、報告がされてきた。

我々はこれまで化学的安定性の議論を材料の相関係の解明に基づいて行うため、希土類を添加した BaZrO₃ を対象とし、相平衡、相関係について検討を進めていた。その中で、BaO-ZrO₂-YO_{1.5}(=1/2Y₂O₃)の擬三元系の平衡状態図を提案し、BaO リッチな組成に 1300 程度の三元共晶点が存在することであり、一般的な焼結温度では BaZrO₃ 相が液相と平衡する可能性を示唆していた。

またこの状態図から、従来報告されていた焼結率の改善例は、液相の積極的生成や利用が、ポイントとなっていると推定され、粒界粒界抵抗の低減および伝導特性の改善につながっていると考えられたが、詳細な検討は十分行われていなかった。

液相の関与する相については、BaO-ZrO₂-YO_{1.5}(=1/2Y₂O₃)系における相平衡の解明の研究の中で、1600 で最長 600 時間の熱処理を行った Ba:Zr:Y 系の材料について、10nm 程度のナノ結晶相と超格子構造が存在することを確認していた。

ナノ結晶が 600h もの長時間の熱処理後にも確認されたことから、生成した液相が冷却する過程で凝固した結晶相であると考えることが、妥当であると考えられた。しかしながら、提案した先の状態図に基づくと、液相の存在量がそれほど多くないあるいは、液相との共存が見られないはずの組成であっても、ナノ結晶相の生成が見られていたことから、ナノ結晶相の生成過程の解明が当該プロトン伝導性酸化物材料の特性の改善につながると考えた。

2. 研究の目的

BaO-ZrO₂-YO_{1.5} 系のプロトン伝導性酸化物について、高温の熱処理過程を経て安定に存在するナノ結晶相による特性向上をめざ

し、ナノ結晶相の生成過程を解明することを目的とする。

ナノ結晶相の生成メカニズムの解明、ナノ結晶相生成条件の最適化および高温安定化ナノ結晶相によるプロトン伝導性酸化物の合成を行いその特性評価を行うものとする。

3. 研究の方法

対象とする組成は BaO-ZrO₂-YO_{1.5} 系の中で、以前にナノ結晶相や超格子構造の確認された BaZrO₃(II)相(BZ(II)相, BaZrO₃ 相のうち、Y の固溶量が大きく、格子定数が大きい)、結晶構造が同じ(ペロブスカイト相)である相について、BZ(II)相近傍で、わずかに液相の共存が予想される組成 (Ba₉Zr_{6-2x}Y_{3+5x}O_{27-d}, x=0,1/3, 2/3,1) について、ナノ結晶相の生成を TEM による微細構造解析により確認した。この観察には sol-gel 法を用いた合成法により作製し、1600 で焼成したものをを用いた。

また、ナノ結晶相の生成を狙って、液相が共存すると考えられる組成を中心に 6 点の組成を選択し、試料を合成した。(図 1 A~F)

いずれの試料も固相反応法により、BaCO₃, ZrO₂, Y₂O₃ を原料として合成した。なお、均一混合と結晶粒のナノ結晶化による影響を検討するため、遊星型ボールミルによる粉碎・混合を実施した。遊星型ボールミルによる粉碎はジルコニウム製のポットとボールを使用した。

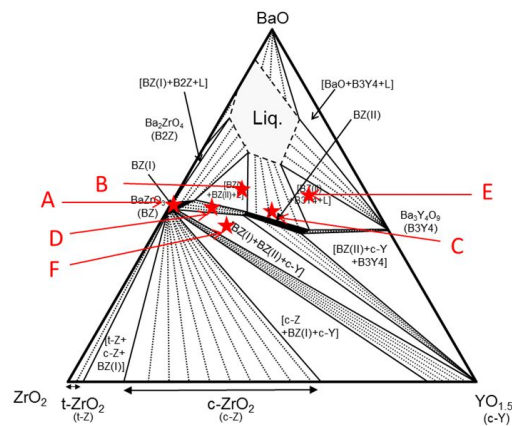


図 1 BaO-ZrO₂-YO_{1.5} 系 1600 の等温断面図と合成試料の組成 (A~F)。

混合した原料粉末は 1250 10h 大気中で仮焼後、1600 で 10 時間、大気中で本焼を実施した。本焼の冷却過程において、1600 から 800 の間の冷却時間を 1.5h, 6h, 30h の 3 種類に変化させて試料を合成した。1.5h は炉冷条件とほぼ一致しており、そのほかの条件は炉冷よりも十分時間をかけて冷却した条件であった。液相は 1300 以上で存在すると考えられており、その温度範囲をカバーする温度域のみ冷却速度を制御した。

得られた資料については試料の相および組織観察(粉末 XRD, SEM, EPMA, TEM)成分分析(EPMA, EDS, ICP-MS)を実施した。また、生成相の構造解析のため、顕微ラマンによる測定を実施した。

4. 研究成果

(1) BZ(II)単相領域における

$\text{Ba}_9\text{Zr}_{6-2x}\text{Y}_{3+5x}\text{O}_{27-d}$ の試料の TEM 観察を行った結果、いずれの試料からも数 nm のナノ結晶相がペロブスカイトの基本構造の相とペロブスカイト構造を基本とした超格子構造が確認された。観察されたナノ結晶相の 1 例を図 2 に示す。ナノ結晶相が特定の組成で生成するのではなく、液相の共存により生成することが示唆された。

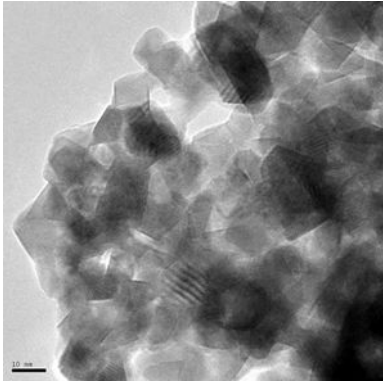


図 2 $x=1/3$ で観察されたナノ結晶相の TEM 像

(2) 液相共存しない試料

Ba:Zr:Y=50:45:5(モル比)で合成した試料 A について、状態図上は BaZrO_3 相(BZ(I)相)の単相領域であるにもかかわらず、格子定数が大きく、Y の固溶量が大きい同じ結晶構造(ペロブスカイト相)の BaZrO_3 (II)相(BZ(II)相)の共存が、いずれの冷却時間の試料についても確認された(図 2)。2 つの BaZrO_3 相の格子定数は BZ(I)相については、ほぼ同程度であったが、いずれも冷却時間とともにわずかながら格子定数が増加する傾向が見られた。(表 1)

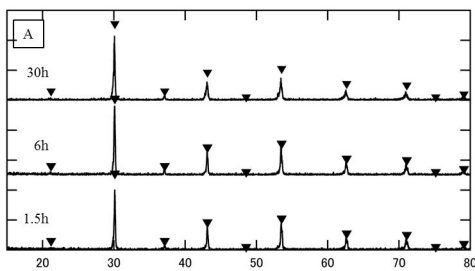


図 3 試料 A(Ba:Zr:Y=50:45:5) の粉末 XRD 結果 (θ : 2θ ; BaZrO_3)

表 1 BaZrO_3 相 (BZ(I)および BZ(II)) の格子定数

Sample	BZ(I)/nm	BZ(II)/nm
A(1.5h)	0.4194	0.4208
A(6h)	0.4195	0.4213
A(30h)	0.4196	0.4217
D(30h)	0.4196	0.4207
F(30h)	0.4196	0.4231

また、ICP-MS による組成分析は冷却時間が長くなることで、Ba が相対的に減少する傾向が確認された。顕微ラマン測定では 1.5h の冷却時間のものについて炭酸バリウムの共存を確認した。6h, 30h では炭酸バリウムははっきりと確認できなかった。この組成は液相の共存も状態図上は想定されていないが、冷却時間の間に局所的な組成の不均一性から生成した液相を介した BaO の蒸発が起こり、BZ(II)相に相当する高濃度の Y を有する固相の生成やその他 BaO 活量の高い相が生成したのではないかと推察される。また、1.5h の冷却時間では、比較的早い冷却により、局所的に BaO 活量が高い凝固組織が得られたために、 BaCO_3 が表面に形成されたのではないかと考えている。試料 A の 1.5h および 6h の冷却時間試料について直流 2 端子法で 400 から 800 で実施した導電率測定では、いずれの試料も報告されている値よりも 1~2 桁ほど低い導電率の値であった。積極的な粒界改善策をとっていない固相反応試料のため、低い伝導度となっていると考えられる。本研究の試料では、冷却時間が長い試料の導電率が低くなる傾向が見られた。これは、先の生成相との関係より、不均一な液相を介して生成したと考えられる BZ(II)相などが粒界等に存在することが引き起こしていると考えられる。このことから液相を介して生成する相形成の理解とその制御が導電率の改善に重要であることが示唆された。

そのほか液相と共存しない試料 D と F は 30h 冷却後の試料はほぼ形状を保持しており、液相による破損等は見られなかった。また XRD による検討の結果、状態図から予想される相が確認された。顕微ラマン測定からは試料 A と試料 C で観察されるピークの両方が観察されており、BZ(I)と BZ(II)の共存の様子が確認できた。F では Y_2O_3 に対応するピークがラマン測定からも確認され、状態図との対応が確認された。格子定数は A,D,F の 30 h について、BZ(I)はほぼ同程度であるが、BZ(II)については異なっている。これは、BZ(II)の組成範囲が広いことから、格子定数変化も BZ(I)に比べ大きいことに対応し、試料によって共存する BZ(II)相の組成が大きく異なることに対応する。BZ(II)については、固溶量と格子定数の関係について詳細な構造解析を進めているがまだ明らかにならず、今後、この結果との対応を検討する。

固相が共存しないとされる試料においても BaCO_3 相の形成など、局所的な液相生成の影響が考えられる結果枯れられており、TEM 観察、およびラマン分光測定結果をもとにした微細構造の解明を進めていく。

(3) 液相共存組成の試料

液相との共存が想定されていた試料である B,C, E, はいずれも焼結後、液相の凝固収縮に伴う体積変化のために大きな割れが発生

していた。相は状態図から予想されるものとほぼ一致したが、 $Ba_3Y_4O_9$ など、 BaO - Y_2O_3 系の化合物の生成がみられた。また、XRD では確認できなかった炭酸バリウムが顕微ラマン測定では共存することを確認した。これは、液相からの冷却過程で、 BaO 活量の高い Ba 化合物相の生成が起こり、大気中での冷却の後、大気との反応により炭酸塩を形成したと考える。

液相と BZ(II) が共存する領域の組成を有する $Ba:Zr:Y = 50:25:25$ の試料 C について冷却時間による BZ(II) 相の格子定数変化をみると、(表 2) 冷却時間とともに格子定数が小さくなる傾向が確認された。固溶量と詳細な構造との対応がまだ解明できてはいないが、ベガード側に従い、ドーパント濃度と格子定数が比例すると考えられるとするならば、炉冷程度の冷却では過剰にドーパントを取り込む構造を作り、長時間の冷却では十分に緩和が起こり、平衡組成になっているのではないかと推定される。このことは、炉冷程度の冷却ではひずみの多い構造を有すると考えられ、また、微細領域での組成のばらつきが大きい可能性がある。このことが、伝導特性に与える影響については、試料が非常にもろく測定には至らなかったため不明である。

ナノ結晶相の形成に重要な役割を果たすと推定される液相からの相形成過程に注目し、 BaO - ZrO_2 - $YO_{1.5}$ 系における冷却時間が与える形成相の観察および導電率への影響について調査した結果、液相からの BaO の蒸発および相形成過程に必要な十分な時間が確保されることにより、 Ba 濃度の低下、生成相内の Y の固溶量の変化が観察された。

液相が関与した試料では焼結後、液相の凝固収縮によると思われる破損がみられ、伝導特性の評価ができなかった。超高压プレスなどにより室温で固化体の形成ができれば、試料の伝導特性について評価できると期待でき、今後検討を進めていきたい。また、ナノ結晶相の TEM による観察は現在継続して実施しており、より詳細なナノ結晶相の状態や形成過程を明らかにしていく。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

Y. Oyama, T. Tsurui, T. Tsuchiya, and S.

Yamaguchi, Crystal Chemistry of Heavily Y-doped $BaZrO_3$ with ordered superlattice structure, The 16th International conference on Solid State Proton Conductor, 2012 年 09 月 10 日 ~ 2012 年 09 月 14 日, Grenoble, France

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾山 由紀子 (OYAMA, Yukiko)

富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：00345373