

解 説

X線回折と熱分析による
 $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ の状態図の作成と
新たなプロトン伝導体の探索

杉本 隆之^a, 橋本 拓也^b

^a 日本大学大学院 総合基礎科学研究科

^b 日本大学文理学部 物理生命システム科学科

(受取日: 2012年2月24日, 受理日: 2012年3月23日)

**Preparation of Phase Diagram of $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$
by X-ray Diffraction and Thermal Analyses
for Exploration of New Proton Conductor**

Takayuki Sugimoto^a and Takuya Hashimoto^b

^a Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University

^b College of Humanities and Sciences, Nihon University

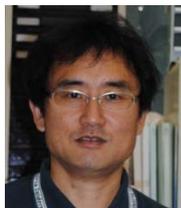
(Received Feb. 24, 2012; Accepted Mar. 23, 2012)

In order to develop new proton conductor, phase diagram of $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ with high reliability has been established by combination of results of X-ray diffraction measurements at various temperatures and thermal analyses. The variation of crystal structures revealed by X-ray diffraction measurements at various temperatures agreed with phase boundary observed by DSC and dilatometry. The two phase coexistence region according to the first order phase transition was clarified from the variation of X-ray diffraction peak intensity of tetragonal and body-centered orthorhombic phases. Among $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$, the highest conductivity was observed in $Ba_{0.6}Sr_{0.4}ZrO_3$, indicating that $Ba_{0.6}Sr_{0.4}ZrO_3$ was promising as mother phase of proton conducting oxide. $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ showed higher proton conductivity than so far reported $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ prepared with the same solution mixing method.

Keywords: proton conductor, X-ray diffraction, phase transition, thermal analysis, phase diagram



杉本 隆之
Takayuki Sugimoto
E-mail: sugimoto@phys.chs.nihon-u.ac.jp



橋本 拓也
Takuya Hashimoto
E-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

燃料電池は燃焼プロセスを経ず、水素と酸素から直接発電するクリーンエネルギー源である。この内、固体酸化物型燃料電池は作動温度が高いため発電効率が高く、排熱の利用が可能であり、燃料の炭化水素を燃料電池内部で水素に改質でき改質装置フリーで燃料からの直接発電が可能とのメリットがある。しかし現在のところ、作動温度が 800°C~1000°C と高温に過ぎるため、他の構成材料との反応や長期安定性の懸念、迅速起動が難しいなど問題点が多い。燃料—例えばメタン—の改質には 600°C で十分であるため、500°C~600°C で作動する燃料電池が開発できれば上記の問題点が解決し、燃料電池の普及が加速することが期待できる。

固体酸化物型燃料電池の作動温度は固体電解質の作動温度でほぼ決まるため、現在主として電解質に使用されている酸化物イオン伝導体の代わりに、軽く低温でも移動しやすいプロトンをキャリアとする伝導体—プロトン伝導体—を使用することが検討されている。プロトン伝導体内、500°C~600°C の使用が可能なのは酸化物に限定され、一例としてペロブスカイト構造をとる BaCeO₃、SrCeO₃ の Ce サイトや BaZrO₃、SrZrO₃ の Zr サイトに 3 価の希土類イオンを部分置換した物質が知られている。しかしながら BaCeO₃ は改質反応で発生する CO₂ と化学反応し、分解し易いという問題がある。¹⁾ BaZrO₃ は BaCeO₃ に比べると CO₂ に対する耐性が高いため、²⁾ 我々は BaZrO₃、SrZrO₃ に注目した。

BaZrO₃ は CO₂ への耐性以外のメリットとして、室温から 1200°C まで構造相転移が存在しないことがあげられる。しかしながらプロトン伝導率が SrZrO₃ より低く、^{3,4)} 平均熱膨張率が $7.13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁵⁾ と電極材料として使用されている物質の熱膨張率との差が大きい。また高密度焼結体の合成が難しい。SrZrO₃ はプロトン伝導率が BaZrO₃ より高く、^{3,4)} 室温から 1000K の平均熱膨張率は $9.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁵⁾ と電極材料の熱膨張率と近い値を示し高密度焼結体の合成も容易であるが、室温から 1200°C で 3 種類の構造相転移があり⁶⁾ 燃料電池の機械的破壊の原因となる事が懸念される。そこで我々は BaZrO₃ の Ba サイトに Sr を部分置換した Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ が、両者の長所を持つ事を期待、Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ を実際に作製し、結晶構造や構造相転移の評価を行い状態図の作成を試みた。

Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ の状態図については B. J. Kennedy らによる報告がある。⁷⁾ この状態図は放射光 X 線回折測定の結果から結晶構造の変化を判定して作成したものである。Sr の量の増加によって対称性は低下し、Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ の立方晶相の領域が狭くなっていくことを報告している。しかしこの状態図は測定点が少ないため、相転移温度の正確性に疑問がある。また体心斜方晶から正方晶への 1 次相転移に関しては 2 相共存領域が存在する可能性があるが、測定点が少ないため本領域の存在については報告されていない。我々は詳細な X 線回折を実施するとともに熱分析を併用し、正確な状態図の作成を試みた。^{8,9)}

またプロトン伝導率を向上させるために Zr サイトに 3+ の希土類イオンを部分置換し、酸素欠損を導入した BaZr_{1-x}M_xO_{3-δ}、SrZr_{1-x}M_xO_{3-δ} (M = 希土類) が検討されている。Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ は BaZrO₃ や SrZrO₃ よりプロトン伝導体の母材料として優れている可能性があるが、本物質および希土類イオンを置換した材料のプロトン伝導については報告がない。そこで Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ の電気伝導を評価し、本研究で得られた状態図も考慮しながら母体材料の組成最適化を行った。また最適化した組成を持つ試料について、Zr サイトに希土類を部分置

換した試料を合成して伝導特性を評価、より優れたプロトン伝導体の開発を試みた。¹⁰⁾

2. 実験方法

試料作製は溶液合成法の一つ、ペッチーニ法によって行った。ペッチーニ法では原料物質を化学量論比で秤量し、BaCO₃ をクエン酸、SrCO₃ を希硝酸、ZrOCl₂ · 8H₂O を純水、Y₂O₃ を硝酸と過酸化水素水の混合液で溶かし、溶液を混合する。混合溶液にクエン酸、エチレングリコールを加えて加熱し、得られた前駆体を 800 °C、室温中 10 時間で仮焼きを行った。得られた粉末をペレット成型した後、1300°C で 10 時間、さらに Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ では 1500 °C、Ba_{1-x}Sr_xZr_{1-y}Y_yO_{3-δ} では 1600°C で空气中 10 時間の焼成を行った。

試料が単相であるかの確認および結晶構造評価には X 線回折測定 (RINT-2500VHF (Rigaku Co., Ltd.)), 試料の相転移挙動及び熱膨張を DSC (DSC8270 (Rigaku Co., Ltd.)) 及び熱膨張測定 (TMA8310 (Rigaku Co., Ltd.)), 試料の形態評価のため SEM 測定 (JCM-5700 (JEOL Co., Ltd.)), 伝導率を評価するために直流 4 端子法による電気伝導測定を高温・水蒸気分圧を制御したガス下で行った。

3. 単相 Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ 焼結体の合成と室温結晶構造

ペッチーニ法で作製した Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ の室温 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。

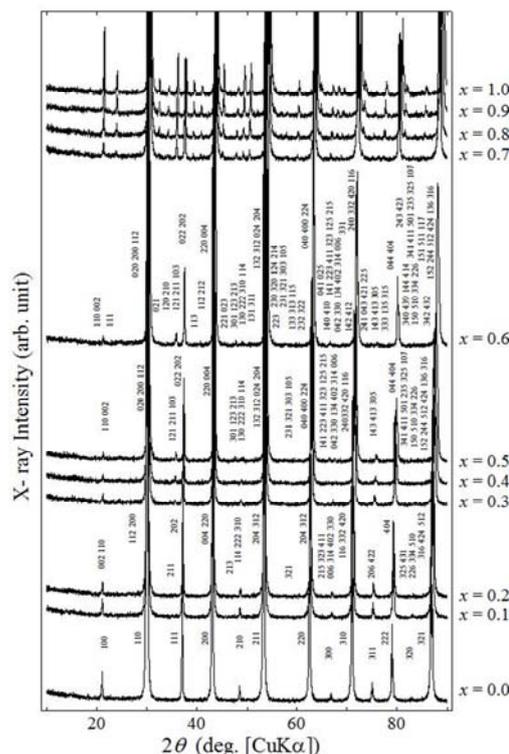


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ at room temperature. All peaks can be indexed as *Pm3̄m* ($x = 0.0, 0.1$), *I4/mcm* ($x = 0.2-0.4$), *Ibmm* ($x = 0.5$) and *Pbnm* ($x = 0.6-1.0$).

$x = 0.0, 0.1$ は立方晶, $x = 0.2-0.4$ は正方晶, $x = 0.5$ は体心斜方晶, $x = 0.6-1.0$ は単純斜方晶で全てのピークに指数付けをすることができ、単相試料である事を確認した。Sr 置換量の増加で結晶構造は立方晶(*Pm3̄m*), 正方晶(*I4/mcm*), 体

心斜方晶(*Ibmm*), 単純斜方晶(*Pbnm*)と対称性が低下する傾向を示した。この結晶構造の同定は Fig.2 の $2\theta = 31^\circ \sim 37.5^\circ$ と $70.5^\circ \sim 73.5^\circ$ の X 線回折ピークを用いて実施した。

$2\theta = 31^\circ \sim 37.5^\circ$ では $x = 0.0$ と 0.1 では観測されなかった正方晶の 211 ピークが $x = 0.2$ で観測され、 $2\theta = 70.5^\circ \sim 73.5^\circ$ で現れるピーク形状も $x = 0.1$ と 0.2 で異なっていることより $x = 0.1$ と 0.2 の間に立方晶から正方晶への相境界が存在することが示された。 $2\theta = 70.5^\circ \sim 73.5^\circ$ では $x = 0.4$ と 0.5 でもピークの形状が異なることが観測され、この間に正方晶から体心斜方晶への相境界があることが判った。 $x = 0.6$ 以上では $2\theta = 31^\circ \sim 37.5^\circ$ に $h+k+l =$ 奇数のピークが出現した。これは体心格子から単純格子への相転移が $x = 0.5$ と 0.6 の間に存在していることを示している。これらの結果は B. J. Kennedy らの結果⁷⁾と一致した。

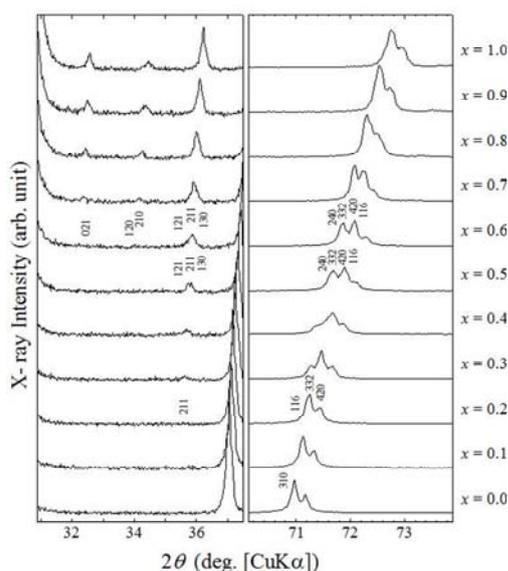


Fig.2 X-ray diffraction peaks of $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ at room temperature in 2θ ranges of $31^\circ \sim 37.5^\circ$ and $70.5^\circ \sim 73.5^\circ$.

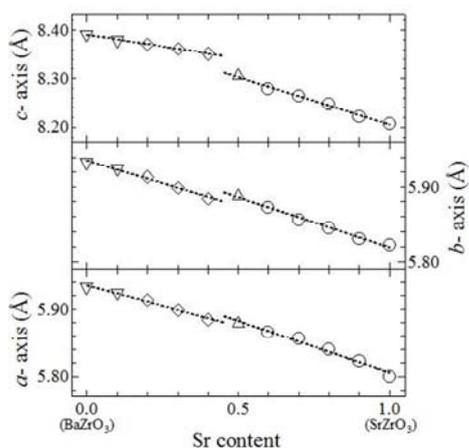


Fig.3 Relationship between lattice parameters and Sr content. ∇ : Cubic, \diamond : Tetragonal, \triangle : Body-centered orthorhombic and \circ : Primitive orthorhombic. $\sqrt{2}a$ of cubic phase was depicted in *a*-axis and *b*-axis, whereas $2a$ was plotted in *c*-axis.

観測されたピークのブラッグ角より格子定数を算出した結果を Fig.3 に示す。立方晶では $\sqrt{2}a$ を、*a*, *b* 軸, $2a$ を *c* 軸に記した。これは斜方晶, 正方晶, 立方晶への変化を同一軸上

で描くためである。 $x = 0.0 \sim 0.4$ および $x = 0.5 \sim 1.0$ で Vegard 則に従う直線的な変化が観測され、Ba と Sr が理想溶液的に均一に置換していることが示唆された。 $x = 0.4$ と 0.5 の間で *a*, *b*, *c* 軸の変化に不連続が観測され、これは正方晶から体心斜方晶への構造変化が一次相転移であることに対応する。立方晶から正方晶, 体心斜方晶から単純斜方晶への相転移では格子定数変化に不連続は観測されなかったことより、これらの相転移の次数は二次であることが示唆された。

各々の試料の焼結特性の評価のため、得られた試料の質量と体積を測定し密度を計算した。これを格子定数と式量から算出した理想密度で割って焼結密度を算出した。焼結密度の組成依存性を Fig.4 に示す。Ba 組成が多い試料 ($x = 0.0 \sim 0.2$) の焼結密度は 80 % 以下と電解質としては不足である。しかしながら Sr を 30 % 固溶させるだけで焼結特性が向上し、 $x = 0.3 \sim 1.0$ の焼結密度の平均は 91% となった。SEM 測定の結果から Sr を部分置換する事によって空孔が減少すること、および $x = 0.4$ 以上で焼結体を構成する粒子に facet が確認でき、Sr 置換によって結晶成長に伴う粒成長が促進され、高密度な試料が得られた事がわかった。今後のプロセスの工夫により固体酸化物型燃料電池の電解質として十分な密度を持つ試料が得られることが期待できる。

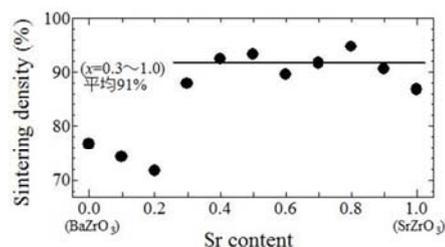


Fig.4 Relationship between sintering density and Sr content of $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$.

4. $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ の相転移・熱膨張挙動の評価

$Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ の相転移挙動を評価するために DSC 測定を行った。 $x = 1.0 \sim 0.7$ の DSC カーブを Fig.5 に示す。 $SrZrO_3$ では $768^\circ C$, $841^\circ C$, $1011^\circ C$ に構造相転移に伴う DSC シグナルが観測された。昇温ばかりでなく降温での測定も実施したところ⁶⁾, $841^\circ C$ のシグナルのみにヒステリシスが観測され、 $768^\circ C$ と $1101^\circ C$ のシグナルは二次相転移、 $841^\circ C$ のシグナルは一次相転移に対応することが判った。

いずれの相転移も Sr 置換に伴い、低温側にシフトすること、一次相転移におけるエンタルピー変化、 ΔH , 二次相転移での比熱の飛び、 ΔC_p , の減少によりシグナルが小さくなることが観測された。DSC では $x = 0.7$ の低温側の二次相転移および $x = 0.6$ 以下の試料の相転移に伴うシグナルを観測することはできなかった。これは Sr 置換量の増大に伴い ΔH および ΔC_p が小さくなるため、 $x = 0.6$ 以下では相転移挙動を観測することができなかったものと考えられる。そこで $x = 0.7$ 以下の試料については、熱膨張測定による相転移挙動の評価を試みた。

Fig. 6 に $x = 0.0 \sim 0.5$, Fig.7 に $x = 0.6, 0.7$, Fig.8 に $x = 0.8 \sim 1.0$ の線熱膨張挙動および熱膨張係数を示す。 $BaZrO_3$ は $-120^\circ C \sim 500^\circ C$ まで相転移が観測されなかった。 $x = 0.1 \sim 0.3$ では熱膨張挙動に傾きの変化、熱膨張係数にベースラインシフトが矢印の温度で観測され、二次相転移の存在が示された。 $x = 0.4 \sim 0.6$ では熱膨張係数の温度依存性に、二次相転移によるベースラインシフト以外に一次相転移によるピークが非常に微小ではあるが観測された。これらの相転移が観測

ピークの解析と同様に行った。

Fig.10 に $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{ZrO}_3$ の低温 X 線回折測定の結果を示す。 -150°C から -50°C までは体心斜方晶, 30°C から 100°C を正方晶で指数付けする事ができた。 0°C のパターンに関してはピークの形状などから体心斜方晶と正方晶の混相になっている事が確認できた。以上より $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{ZrO}_3$ は $-50^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ で体心斜方晶から正方晶への一次相転移, $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ で正方晶から立方晶への二次相転移があることが判明し, **Fig.6** に示す熱膨張測定の結果と一致した。

他の組成についても高温および低温 X 線回折を実施したところ, 熱分析の結果と良好な対応を示した。詳細は原著論文に譲る。⁸⁾

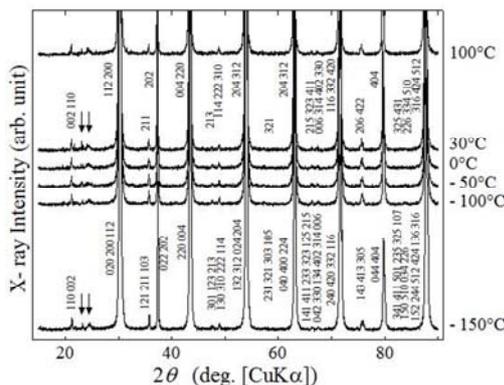


Fig.10 Temperature dependence of X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{ZrO}_3$ between -150°C and 100°C . The arrow represents unknown peak. Patterns at $-150^\circ\text{C}\sim -50^\circ\text{C}$, 0°C and $30^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ can be indexed as body centered orthorhombic, mixed phase (body centered orthorhombic and tetragonal) and tetragonal, respectively.

6. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ の 2 相共存領域

X 線回折より $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ には低温側から単純斜方晶, 体心斜方晶, 正方晶, 立方晶の 4 相が存在することが判明した。また熱分析の結果から Sr 置換量の増大に伴い相転移温度が上昇すること, 単純斜方晶から体心斜方晶および正方晶から立方晶は二次相転移, 体心斜方晶から正方晶へは一次相転移であることが判った。一次相転移であれば相転移速度が遅ければヒステリシスおよび 2 相共存領域が観測されるはずである。この確認のため, 測定温度間隔を十分小さくした温度可変 X 線回折測定を実施した。

Fig.11 に $2\theta = 72^\circ$ 付近における SrZrO_3 の高温 X 線回折ピークを示す。一次相転移温度付近 ($800^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$) を温度間隔 10°C , 昇温および降温の両過程で測定した。昇温過程では X 線回折ピークより $800^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ は体心斜方晶, $860^\circ\text{C}\sim 870^\circ\text{C}$ は体心斜方晶と正方晶の混相, $880^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ は正方晶であることが確認できた。降温過程では $900^\circ\text{C}\sim 870^\circ\text{C}$ は正方晶, $860^\circ\text{C}\sim 840^\circ\text{C}$ は正方晶と体心斜方晶の混相, $830^\circ\text{C}\sim 810^\circ\text{C}$ は体心斜方晶であることが確認され, 昇温過程, 降温過程で混相の温度領域が異なるヒステリシスが観測され, 本相転移が 1 次相転移であることが確認された。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ ($x = 0.6\sim 1.0$) の 2 相共存領域の検出のためには, 測定温度間隔を 4°C とする温度可変 X 線回折測定を実施した。**Fig.12** に $2\theta = 72^\circ$ 付近の SrZrO_3 のピーク強度の変化を示す。温度の上昇に伴い, 体心斜方晶の 240, 332 ピークの強度が低下, 正方晶の 116, 332, 420 ピークの強度が増

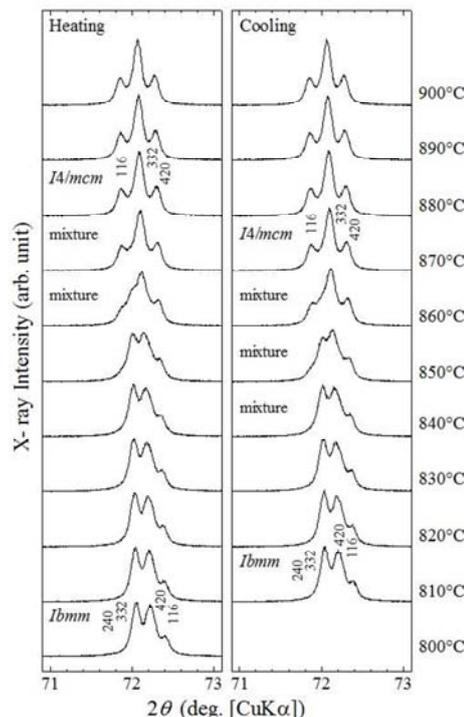


Fig.11 Temperature dependence X-ray diffraction peaks of SrZrO_3 during heating and cooling procedure.

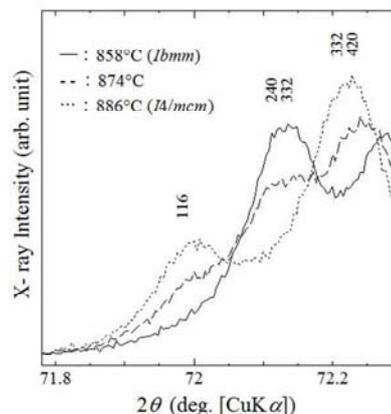


Fig.12 Variation of X-ray diffraction peaks of SrZrO_3 . 116, 332 and 420 peaks can be indexed as tetragonal. 240 and 332 peaks can be assigned as body-centered orthorhombic.

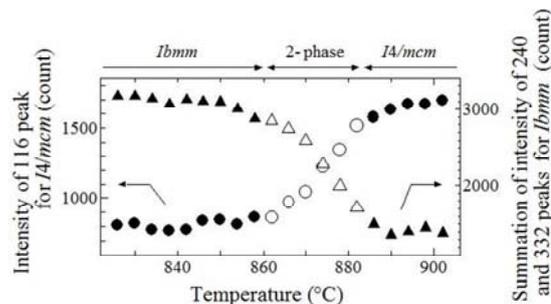


Fig.13 Temperature dependence of peak intensity of *Ibm* and *I4/mcm* phases of SrZrO_3 .

大した。体心斜方晶の 240, 332 ピークと正方晶の 116 ピークの重なりは小さいため、両者の強度比が体心斜方晶と正方晶の量の比率に対応しているとみなすことができる。

Fig.13 に正方晶の 116 ピーク強度と体心斜方晶の 240, 332 ピーク強度の合計の温度依存性を示す。正方晶は 862 °C から検出され 880 °C でピーク強度は一定となる。また、体心斜方晶のピークの強度は 862 °C から低下、880 °C で観測されなくなった。862 °C~880 °C では両者の共存が観測され、本温度領域が SrZrO₃ の体心斜方晶と正方晶の 2 相共存領域であると判った。

観測された 2 相共存温度は DSC で観測された 1 次相転移温度 (**Fig.5**), 841 °C と比較して 20 °C ほど高温にシフトしているが、これは DSC 測定での試料量より X 線回折測定での試料量が大きく、一次相転移完了までに必要な時間が長かったためと考えられる。

Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ (x = 0.5~0.9) についても同様の測定を行ったところ、いずれの試料でも 2 相共存領域が観測され、その温度は Sr 置換量増大に伴い低温にシフト、DSC や熱膨張測定の結果と合致した。詳細は原著論文を参照されたい⁹⁾。

7. Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ の状態図

熱分析による相転移挙動の評価、温度可変 X 線回折測定による結晶構造の温度依存性、さらに一次相転移の 2 相共存領域の評価によって得られた情報から作成した状態図を **Fig.14** に示す。熱分析によって得られた相境界と X 線回折測定から得られた結晶構造の温度変化が一致している事が確認でき、本状態図は信頼性が高いことがわかる。これまで報告されている状態図⁷⁾と結晶構造や相転移温度が異なる点が多数あるが、これは既報では状態図の作成にあたり放射光 X 線回折測定のみを用い、しかも測定点が少なかったためと考えられる。

また本研究で得られた状態図では、相転移温度は組成に対してほぼ直線的に変化しており、これは理想溶体あるいは正則溶体的に Ba と Sr が均一固溶していることを示していると考えられる。

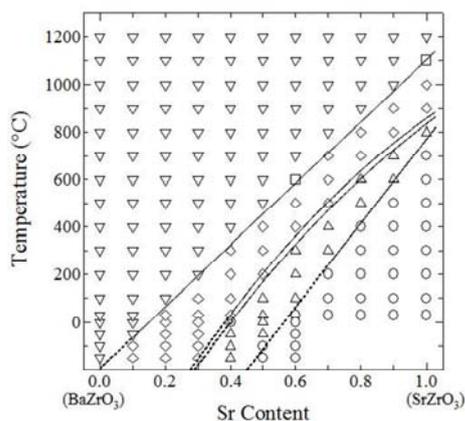


Fig.14 Phase diagram of Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ proposed in this study. Each symbol depicted as following represents crystal structure analyzed by high temperature X-ray diffraction; ○: Pbnm, △: Ibbm, ◇: I4/mcm, ▽: Pm3m, □: the mixture of I4/mcm and Pm3m, ◎: the mixture of Ibbm and I4/mcm. Solid lines and dotted ones represent phase boundary measured by thermal analyses and those proposed from the result of X-ray diffraction measurements, respectively.

8. Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ の全伝導率

Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ が固体酸化物型燃料電池の固体電解質として応用できる母体材料であるかを確認するために、全伝導率を測定した。**Fig.15** に Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ の dry air 中での伝導率を示す。

BaZrO₃ は最も低い伝導率を示した。Sr の置換により伝導率は高くなり、x = 0.4 で最高の伝導率を示した。この伝導率の向上は **Fig. 4** に示す通り、x = 0.3 以上で焼結密度が向上する結果と対応している。また、x = 0.4 以上置換すると全伝導率は徐々に低下する傾向を示した。この原因としては Sr を置換した事による結晶構造の対称性の低下が考えられる。

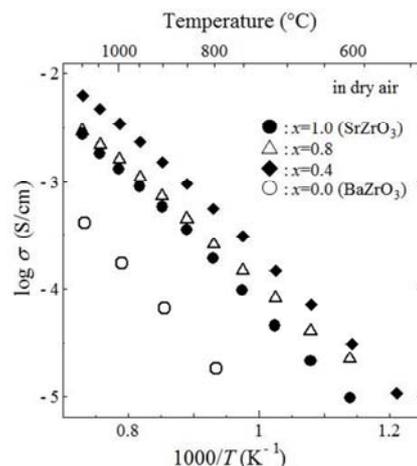


Fig.15 Total conductivity of Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ in dry air.

9. Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr_{1-y}Y_yO_{3-δ} のプロトン伝導率の評価

Ba_{0.6}Sr_{0.4}ZrO₃ は **Fig.14** に示すように室温~600 °C で正方晶から立方晶への二次相転移しかなく、昇温時に機械的な破壊の原因となり得る不連続な体積変化がない。また中低温作動型燃料電池の運転温度と考えられる 500 °C~600 °C では立方晶が保持されている。さらに焼結密度は 92% と固体電解質としては十分な強度を保っている。従って Ba_{0.6}Sr_{0.4}ZrO₃ が固体電解質の母相として最も有望であると判断できる。

以上より、Ba_{0.6}Sr_{0.4}ZrO₃ を母体材料として Zr サイトに Y を部分置換した Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr_{1-y}Y_yO_{3-δ} を作製し、本物質が電解質材料に適しているかを評価した。X 線回折測定の結果から室温では y = 0.125 まで正方晶の単相試料であり、Y が固溶している事が確認された。また Y を置換しても焼結特性や多結晶体としての組織には影響がないことが密度測定および走査型二次電子顕微鏡観察の結果から明らかになった。さらに熱膨張測定の結果から、Ba_{0.6}Sr_{0.4}ZrO₃ に存在した二次相転移の温度は Y の置換量の増加によってわずかに上昇するものの、中低温作動燃料電池として運転温度と想定される 500 °C~600 °C には相転移は存在しないことが判った。

本研究で高いプロトン伝導率を示した Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} の加湿室素中の伝導率を、これまで報告されているプロトン伝導体 BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} や SrZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} のプロトン伝導率と比較した結果を **Fig.16** に示す。(a)~(c) など Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} のプロトン伝導率よりも高い伝導率を示す試料もあるが、これらは、焼成温度が 1800 °C と Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} の焼成温度よりも高く¹²⁾ Ba の揮発の可能性があったり、焼成時にサンプルを BaCO₃ と BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} の粉末中で焼成する¹¹⁾ など特殊な条件で合成したりしたものであり、合成された試料が単相か否か疑問がある。(d) の BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}

は我々と同様のペチーニ法で合成されている。¹³⁾ (d)と比較すると、本研究で提案された $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ はより高い伝導率を示しており、新たな高機能固体電解質としての可能性が期待できる。

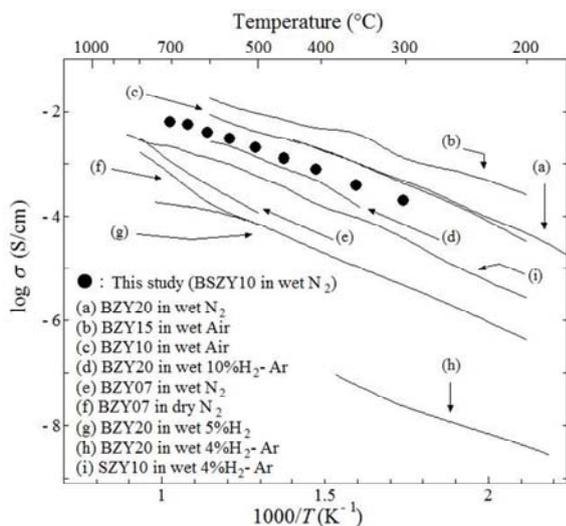


Fig.16 Conductivity of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ measured in this study and the reported ones of $\text{BaZr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{SrZr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$. ●: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ in wet N_2 in this study, (a) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in wet N_2 ¹¹⁾, (b) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ in wet Air¹²⁾, (c) $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.21}\text{O}_{3-\delta}$ in wet Air¹²⁾, (d) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in wet 10% H_2 -Ar¹³⁾, (e) $\text{BaZr}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ in wet N_2 ¹⁴⁾, (f) $\text{BaZr}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ in dry N_2 ¹⁴⁾, (g) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in wet 5% H_2 ¹⁵⁾, (h) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in wet 4% H_2 ¹⁶⁾ and (i) $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ in wet 4% H_2 -Ar¹⁷⁾.

10. 総 括

プロトン伝導体としての母相として BaZrO_3 と SrZrO_3 の両方のメリットを持つ事が期待される $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ をペチーニ法によって合成し、X線回折測定及び熱分析を用いて信頼性の高い状態図を作成する事に成功した。 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{ZrO}_3$ は室温から 600 °C までの間に二次相転移が一つあるのみであり、焼結特性も良好であるため、プロトン伝導体としての母相として最も適している事が示された。

本物質の Zr サイトに Y を置換した $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Zr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ は $y = 0.125$ まで正方晶単相であり、焼結特性も高く、正方晶から立方晶への相転移温度が若干上昇するのみであり、中温作動用燃料電池として想定されている 500 °C~600 °C では相転移が確認されなかった。 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ の伝導率は同じペチーニ法で作製された $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ よりも高く、本物質がプロトン伝導体として有望であることが示された。

謝 辞

DSC 測定条件の最適化にご協力いただいた日本大学文学部・長谷川真也、清水美沙氏、伝導率測定にあたり議論を戴いた日本大学自然科学研究所・丹羽栄貴博士に感謝する。本研究の一部は日本大学 N 研究プロジェクト「ナノ物質を基盤とする光・量子技術の極限追求」の補助を受けて実施した。

文 献

- 1) H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, and T. Ishihara, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, B77-B80 (2007).
- 2) E. Fabbri, A. D' Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licocchia, and E. Traversa, *Solid State Ionics* **179**, 558-564 (2008).
- 3) H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, *Solid State Ionics* **61**, 65-69 (1993).
- 4) T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, and H. Iwahara, *Solid State Ionics* **51**, 101-107 (1992).
- 5) S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa, T. Matsuda, S. Kobayashi, and M. Uno, *J. Nucl. Mater.* **344**, 61-66 (2005).
- 6) S. Hasegawa, T. Sugimoto, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **181**, 1091-1097 (2010).
- 7) B. J. Kennedy, C. J. Howard, G. J. Thorogood, and J. R. Hester, *J. Solid State Chem.* **161**, 106-112 (2001).
- 8) T. Sugimoto, S. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Thermochimica Acta* **530**, 58-63 (2012).
- 9) T. Sugimoto and T. Hashimoto, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **18**, 022077-1-4 (2011).
- 10) T. Sugimoto and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **206**, 91-96 (2012).
- 11) P. Babilo, T. Uda, and S. M. Haile, *J. Mater. Res.* **22**, 1322-1330 (2007).
- 12) F. Iguchi, N. Sata, T. Tsurui, and H. Yugami, *Solid State Ionics* **178**, 691-695 (2007).
- 13) E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licocchia, and E. Traversa, *Solid State Ionics* **181**, 1043-1051 (2010).
- 14) W. Wang and A. V. Virkar, *J. Power Sources* **142**, 1-9 (2005).
- 15) S. Tao and J. T. S. Irvine, *J. Solid State Chem.* **180**, 3493-3503 (2007).
- 16) T. Schneller and T. Schober, *Solid State Ionics* **164**, 131-136 (2003).
- 17) T. Schober, *Solid State Ionics* **145**, 319-324 (2001).