

アクセプター置換ジルコン酸バリウムにおける水和反応と局所構造

星野, 健太

<https://hdl.handle.net/2324/4475093>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

アクセプター置換ジルコン酸バリウムにおける
水和反応と局所構造

九州大学大学院工学府

材料物性工学専攻

星野 健太

目次

第 1 章 緒言	1
1.1 緒言	1
1.1.1 固体酸化物形燃料電池の電解質材料と動作温度	1
1.1.2 中温度域におけるプロトン伝導性酸化物の伝導度	2
1.2 アクセプター置換ジルコン酸バリウムの基礎物性	3
1.2.1 ジルコン酸バリウム酸化物の結晶構造	3
1.2.2 アクセプター元素置換による酸素空孔の形成	3
1.2.3 アクセプター置換ジルコン酸バリウム系の擬三元系状態図	5
1.2.4 高温における格子膨張	6
1.2.5 酸素空孔を介した水和反応	7
1.2.6 水和エネルギーと塩基度	9
1.2.7 プロトン伝導とプロントラップ	11
1.2.8 水和エネルギーと会合エネルギーの関係	11
1.2.9 プロトン伝導性酸化物の化学的安定性と熱力学	15
1.3 水和反応と構造変化	16
1.3.1 水和反応に伴う局所構造変化	17
1.3.1.1 第一原理計算を用いた局所構造の評価	17
1.3.1.2 核磁気共鳴法を用いたカチオン・プロトンの局所構造の同定	19
1.3.1.3 X線吸収分光法を用いた局所構造の同定	21
1.3.2 水和反応に伴う化学膨張	23
1.3.2.1 第一原理計算を用いた化学膨張の予測	26
1.3.2.2 膨張率測定を用いた化学膨張評価	26

1.3.2.3	高温 X 線回折法を用いた化学膨張評価	27
1.4	X 線吸収分光法の測定原理	29
1.4.1	X 線吸収端近傍構造(XANES)	32
1.4.2	広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)	34
1.5	本研究の目的	35
第 2 章	スカンジウム置換ジルコン酸バリウムにおける水和反応と局所構造	43
2.1	緒言	43
2.2	実験方法	44
2.2.1	試料合成	44
2.2.2	誘導結合プラズマ発光分光分析を用いた化学組成の同定	45
2.2.3	熱重量分析を用いたプロトン濃度の評価	45
2.2.4	その場高温 X 線回折法を用いた結晶構造の解析	45
2.2.5	その場 X 線吸収分光法を用いた局所構造の評価	46
2.3	結果および考察	47
2.3.1	高温における格子膨張	47
2.3.2	プロトン濃度の温度依存性と水和反応	55
2.3.3	水和反応に伴う化学膨張	58
2.3.4	水和反応に寄与する酸素空孔の局所構造	60
2.4	結言	77
2.5	付録	79
2.5.1	レプリカ交換モンテカルロ法による酸素空孔分配の解析	79
2.5.2	第一原理計算を用いた酸素空孔の形成エネルギー評価	86
2.5.3	第一原理計算を用いた X 線吸収端近傍構造スペクトルの計算	90

第 3 章 イットリウム置換ジルコン酸バリウムにおける水和反応と局所構造	95
3.1 緒言	95
3.2 実験方法	95
3.2.1 試料合成	95
3.2.2 走査型電子顕微鏡を用いた粒子径評価	96
3.2.3 熱重量分析を用いたプロトン濃度の評価	97
3.2.4 その場高温 X 線回折法を用いた結晶構造の解析	97
3.2.5 その場 X 線吸収分光法を用いた局所構造の評価	97
3.3 結果および考察	99
3.3.1 高温における格子膨張	99
3.3.2 プロトン濃度の温度依存性と水和反応	109
3.3.3 水和反応に伴う局所構造変化	113
3.3.4 水和反応に伴う化学膨張	120
3.3.5 水和反応に伴う化学膨張とプロントラップの関係	127
3.4 結言	129
第 4 章 高濃度スカンジウム置換ジルコン酸バリウムの二酸化炭素に対する化学的安定性	131
4.1 緒言	131
4.2 実験方法	131
4.2.1 試料合成	131
4.2.2 熱重量分析によるプロトン濃度評価	132
4.2.3 その場高温 X 線回折法を用いた結晶構造の評価	132
4.3 結果および考察	133

4.3.1	プロトン濃度の評価	133
4.3.2	二酸化炭素耐性加速試験と化学的安定性	135
4.4	結言	140
4.5	付録 交流インピーダンス測定によるプロトン伝導度評価	141
第 5 章	スカンジウムおよびイットリウム置換が水和反応、局所構造および化学的安定性に及ぼす影響	143
5.1	緒言	143
5.2	考察	143
5.2.1	高温における格子膨張	143
5.2.2	水和反応の熱力学	143
5.2.3	水和反応に伴う化学膨張	146
5.2.4	酸素空孔の局所構造と水和反応サイト	149
5.2.5	二酸化炭素に対する化学的安定性	151
5.3	結言	152
第 6 章	総括	154
	謝辞	157

第 1 章 緒言

1.1 緒言

1.1.1 固体酸化物形燃料電池の電解質材料と動作温度

近年、化石燃料に替わる新たな持続可能エネルギーキャリアとして水素エネルギーが注目されている。この水素が持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして変換できる電気化学デバイスのひとつが燃料電池である。燃料電池は水素と酸素から水が生成する化学反応($\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$)の自由エネルギー変化を利用したもので、アノード、カソード、電解質の 3 つの要素で構成される。このうち電解質材料はイオン伝導を担うため、高いイオン伝導度が要求される。燃料電池の電解質として応用するため、通常、面積抵抗を $0.15 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ 以下に抑えることが要求され、これは $15 \text{ } \mu\text{m}$ 厚の電解質の場合、目的の温度域においてイオン導電率が 0.01 S cm^{-1} を超える必要がある¹。動作温度が $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ の高温である燃料電池には、電解質として酸素イオン伝導性固体や熔融炭酸塩が用いられ、前者は固体酸化物形燃料電池(SOFC)、後者は熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)と呼ばれる。これらは、起動までの時間を要する、電池材料が高温に耐え得る必要があるなどの不利な点はあるものの、発電効率の高さや触媒が不要である点などにおいて有利であり、住宅などの設置型として市販されている。一方、室温から 200°C で動作する低温動作型の燃料電池には、リン酸形燃料電池(PAFC)と固体高分子形燃料電池 (PEFC)がある。早い起動が可能である点で有利であり車載用として利用されているが、発電効率が低く貴金属触媒を要する点において不利である²。

このように燃料電池には電解質材料によって長所・短所が存在し、これらはトレードオフの関係にあるといえる。高温動作型と低温動作型の長所を同時に活かせるような

中温度域動作型の燃料電池(IT-SOFC)開発が期待されている。その候補の 1 つが、SOFC の電解質に酸素イオン伝導体ではなく固体プロトン伝導体を用いたプロトン伝導型の固体酸化物形燃料電池である。

1.1.2 中温度域におけるプロトン伝導性酸化物の伝導度

プロトン伝導体におけるプロトン伝導度 σ_H は、ファラデー定数 F 、プロトン濃度 C_H 、プロトン移動度 μ_H を用いて、下式(1.1)のように表される。

$$\sigma_H = FC_H\mu_H \quad (1.1)$$

この式から、より大きなプロトン伝導度を有する材料を設計する上で、材料中のプロトン濃度および移動度という 2 つの因子が重要であることが理解できる。

近年開発された高濃度プロトンおよびスカンジウムを置換したジルコン酸バリウム (heavily proton- and Sc-doped barium zirconate: HSBZ) は、396°C で 0.01 S cm^{-1} という高いプロトン伝導度および二酸化炭素耐性を示すことから、カソード極が大気暴露される SOFC の電解質として期待されている³。本材料の高プロトン伝導性発現の鍵は、Sc 高濃度置換により、単位格子あたり 0.55 という高いプロトン濃度を達成した点にある。また、DFT-Kinetic Monte Carlo 法を用いて高プロトン濃度の達成により 40%Y 置換ジルコン酸バリウムにおけるバルクプロトン伝導度が向上すると予測されている⁴。これらのプロトン濃度を規定する反応が酸化物の水和反応である。

1.2 アクセプター置換ジルコン酸バリウムの基礎物性

1.2.1 ジルコン酸バリウムの結晶構造

1980年代初頭に Iwahara らによって発見されて以来^{5,6}、プロトン伝導性固体酸化物は 350–600°C の中温度領域において利用可能な SOFC の電解質などの電気化学デバイスとして応用が期待されている。特に、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造を有するジルコン酸バリウム($BaZrO_3$ 、図 1-1)は、 Zr^{4+} サイトを 3 価のアクセプター元素 M^{3+} によって部分的に置換すると、この中温度領域で化学的安定性を持ったまま高いプロトン伝導度を示すようになり^{3,7-12}、有力な電解質候補材料として注目されている。本酸化物は室温から高温の広い温度領域において立方晶ペロブスカイト構造(空間群 $Pm\bar{3}m$)を有し、 Zr^{4+} とイオン半径の異なるドーパント Sc^{3+} および Y^{3+} を導入しても立方晶を維持する。

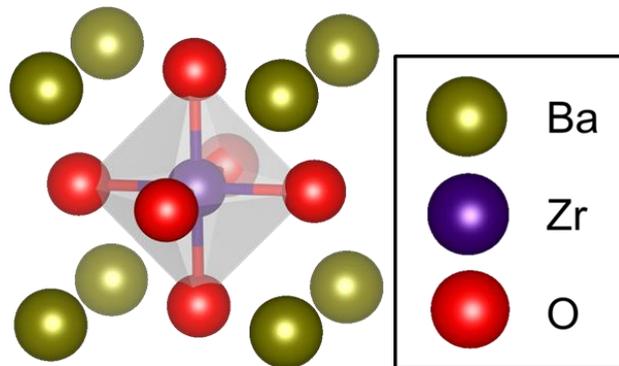
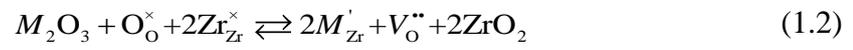


図 1-1. ジルコン酸バリウム $BaZrO_3$ の結晶構造. 立方晶ペロブスカイト構造を有する. 結晶構造は VESTA により描画した¹³.

1.2.2 アクセプター元素置換による酸素空孔の形成

希土類 M 置換ジルコン酸バリウム($BaZr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$)について、 Zr^{4+} サイトに相対的に価数の小さい M^{3+} を置換元素として導入と、電気的中性条件を満たすため、酸化物中に酸素空孔(V_O)が導入される。この反応は Kröger-Vink 標記を用いて、下の欠陥反応

式によって表される(式(1.2))。



この酸素空孔が酸化物にプロトンを導入するために必要不可欠である(1.2.5節にて後述する)。

1.2.3 アクセプター置換ジルコン酸バリウムの擬三元系状態図

プロトンを材料中に多く取り込むためには、水和反応サイトとなる酸素空孔をより多く形成させる必要があり、 Zr^{4+} サイトに対して低価数のアクセプター元素を多量に固溶させることが要求される。アクセプター M^{3+} で置換した $BaZrO_3$ の平衡組織は $BaO-ZrO_2-MO_{1.5}$ 擬三元系状態図によって理解できる。このような平衡状態図は、 $1500-1600^{\circ}C$ で焼結した酸化物を、X線回折法を用いて相の同定することで明らかにされている。 $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ において、Zr サイトに対する固溶限 x は Sc で約 0.58 程度¹⁴、Y で約 0.3-0.4 程度¹⁵⁻¹⁷ である(図 1-2、1-3)。これは、欠陥反応式から予測される最大プロトン濃度は、Sc をアクセプターとして選択した方が Y の場合よりも大きいことを意味する。

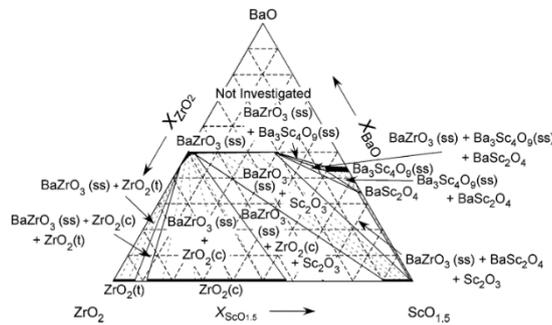


図 1-2. $BaO-ZrO_2-ScO_{1.5}$ 擬三元系状態図¹⁴。

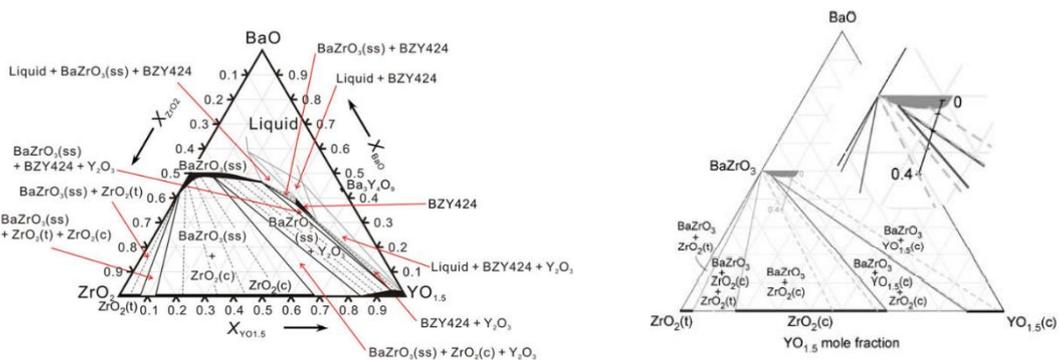


図 1-3. $BaO-ZrO_2-YO_{1.5}$ 擬三元系状態図(左: Imashuku ら¹⁶、右: Yamazaki ら¹⁵ によるもの)。

1.2.4 高温における格子膨張

脱水状態、すなわちプロトンを含まないプロトン伝導性酸化物の結晶格子は、温度に対して線形的に膨張する。立方晶を考えると、格子定数 a の温度依存性は温度 T の関数 $a(T)$ として以下のように表すことができる。

$$a(T) = a' + AT \quad (1.3)$$

ここで a' および A は、それぞれ $T=0$ における格子定数 a および温度変化に対する線膨張率を表す定数である。線熱膨張係数 $\alpha(\text{K}^{-1})$ は、 $\alpha = \frac{da(T)}{a'dT}$ で定義され、上式(1.4)を組み合わせると以下のように書き表される¹⁸。

$$\alpha = \frac{A}{a'} \quad (1.4)$$

同様に格子体積 V の温度依存性 $V(T)$ から、体積膨張係数 α_v は以下のように決定される。

$$\begin{aligned} \alpha_v &= \frac{dV(T)}{VdT} \\ &= 3\alpha \end{aligned} \quad (1.5)$$

また、 $\alpha_v = 3\alpha$ は立方晶 (格子定数 $a=b=c$) の場合にのみ成立する。

このように熱膨張は温度による格子振動に起因し、一次元の線膨張係数 α や三次元の体積膨張係数 α_v で表される。本論文では、水和反応による化学膨張率および化学膨張係数(1.3.2 節)における取り扱いを統一的に表現するために、線熱膨張係数を用いる。なお、 BaZrO_3 系で高温 X 線回折法によって観測されている線熱膨張係数は、 $\alpha = (8-10) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度である^{9,18-20}。

1.2.5 酸素空孔を介した水和反応

プロトン伝導性酸化物材料では、水蒸気雰囲気下において、元素置換により導入された酸素空孔が OH 基で充填される水和反応(式(1.6)、図 1-4)が起こる。この反応によって酸化物内部にプロトンが OH 基として導入されることで、プロトン伝導性が発現する。^{8,9,21}

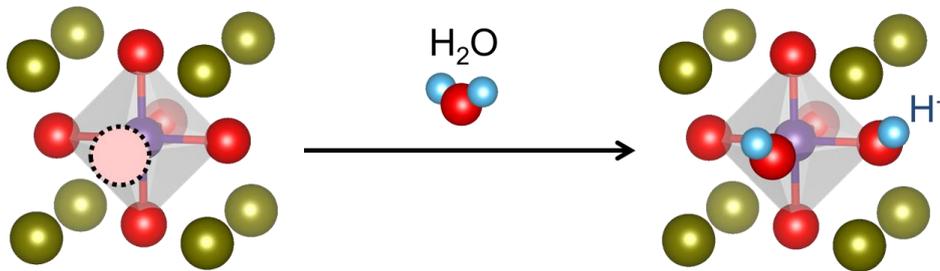


図 1-4. 酸素空孔を介した水和(プロトン導入)反応の模式図. 結晶構造は VESTA¹³ により描画した.

これらの欠陥反応式から理解できるように、元素置換による酸素空孔の導入が本材料のプロトン伝導性を発現させる水和反応に重要な要素である。水和反応は、B サイトカチオンの配位数の 5 配位から 6 配位への変化、ペロブスカイト構造への格子間プロトンの導入を伴うため、水和によって結晶格子が膨張する(化学膨張)ことが知られている^{18-20,22-26}(詳細は 1.3 節)。

酸素空孔を反応サイトとして水和反応(式(1.6))が進行することが、プロトン導入に必要な不可欠である。水和反応の平衡定数 K_{hyd} は以下の通り書き表される^{21,27,28}。

$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{OH}_\text{O}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}][\text{O}_\text{O}^{\times}]} \quad (1.7)$$

$[i]$ は化学種 i のモル濃度を意味する。 $[\text{OH}_0^\bullet]$ は実験的に決定されたプロトン濃度、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ は水蒸気分圧である。 $[V_{\text{O},\text{active}}^{\bullet\bullet}]$ は下式(1.8)のように水和反応に対して寄与する酸素空孔と寄与しない酸素空孔が存在する場合、前者の濃度である。

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [V_{\text{O},\text{active}}^{\bullet\bullet}] + [V_{\text{O},\text{inactive}}^{\bullet\bullet}] \quad (1.8)$$

$[V_{\text{O},\text{inactive}}^{\bullet\bullet}]$ は水和しない酸素空孔の濃度を表す。これらの点欠陥を対象に系の電気的中性条件を考慮すると、以下のように表される。

$$2([V_{\text{O},\text{active}}^{\bullet\bullet}] + [V_{\text{O},\text{inactive}}^{\bullet\bullet}]) + [\text{OH}_0^\bullet] = [M_{\text{Zr}}'] \quad (1.9)$$

なお、ここでは、ホール濃度 $p \approx 0$ と仮定している。

さらに単位ペロブスカイト中の酸素サイト数は3であるため、下式が成立する。

$$[V_{\text{O},\text{active}}^{\bullet\bullet}] + [V_{\text{O},\text{inactive}}^{\bullet\bullet}] + [\text{O}_0^\times] + [\text{OH}_0^\bullet] = 3 \quad (1.10)$$

式 (1.7)–(1.10)を用いて、水和反応しない酸素空孔を考慮した水和反応の平衡定数 K_{hyd} は以下のように表される^{21,28,29}。

$$\begin{aligned} K_{\text{hyd}} &= \frac{4[\text{OH}_0^\bullet]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}(6 - [M_{\text{Zr}}'] - [\text{OH}_0^\bullet])([M_{\text{Zr}}'] - [\text{OH}_0^\bullet] - 2[V_{\text{O},\text{inactive}}^{\bullet\bullet}])} \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{hyd}}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{hyd}}}{R}\right) \end{aligned} \quad (1.11)$$

ΔH_{hyd} および ΔS_{hyd} は水和反応のエントロピーおよびエンタルピーを表す。水和反応の熱力学は上式に基づき、 $\ln K_{\text{hyd}}$ を温度の逆数に対してプロットすること (van't Hoff の関係式) で評価できる。

1.2.6 水和エネルギーと塩基度

水和のエンタルピー ΔH_{hyd} およびエントロピー ΔS_{hyd} は、ホストとドーパントの化学的性質に強く依存する。ペロブスカイト系の化合物では、 $\text{BaZrO}_3^{3,7,21,30-33}$ 、 $\text{BaCeO}_3^{7,34-36}$ 、 $\text{BaSnO}_3^{37,38}$ 、 $\text{BaTiO}_3^{7,39}$ 、 $\text{BaFeO}_3^{40,41}$ 、 $\text{Ba}(\text{Nb}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})\text{O}_3^7$ 、 $\text{SrCeO}_3^{7,42,43}$ 、 $\text{SrZrO}_3^{7,43}$ 、 SrTiO_3^7 、 SrHfO_3^7 、 $\text{LaYbO}_3^{28,29,44}$ 、 $\text{LaScO}_3^{28,45}$ 、 $\text{LaYO}_3^{28,44}$ 、 $\text{LaInO}_3^{28,44}$ および LaAlO_3^{28} を母相とする系において、水和反応挙動は組成によって大きく異なることがわかる(図 1-5a-c)。水和に関する熱力学パラメーターは、ホスト-ドーパントの組み合わせによって、 ΔH_{hyd} が $-(22-164)$ kJ mol⁻¹、 ΔS_{hyd} が $-(39-167)$ J mol⁻¹ K⁻¹ の範囲で変化した。また、 ΔH_{hyd} と ΔS_{hyd} の間には相関関係が示唆されており、 ΔH_{hyd} が負に大きい値を示すほど、 ΔS_{hyd} も負に大きい値を示す傾向がある(図 1-5d)⁹。

ペロブスカイト酸化物中のプロトン安定性に寄与する因子として、酸素イオンの塩基性が提案されている^{7,9,31,34}。塩基性は、酸素イオンとプロトンとの相互作用の強さを表すパラメーターである。酸素イオンの塩基性を見積もるための因子として、酸素イオンに結合しているカチオンの電子陰性度が提案されている⁹。*B* サイトカチオンの電子陰性度が小さいほど、水和エンタルピーは負の値を示す傾向があることが、チタン酸塩(1.54)、ニオブ酸塩(1.6)、スズ酸塩(1.96)、ジルコン酸塩(1.33)、セリウム酸塩(1.12)において示されている⁹。カッコ内はポーリングの電気陰性度を表す。ペロブスカイト中の塩基度を表すパラメーターは他にも提案されている。一つは *A* サイトカチオンの電子陰性度と *B* サイトカチオンの電子陰性度の差 $\Delta\chi_{\text{B-A}}$ であり、もう一つはイオンの電子陰性度である。ここで、 Z_i はカチオンの電荷、 r_i は Shannon のイオン半径⁴⁶ であり、 Z_i/r_i^2 の加重平均で表される。前者は 40 組成の水和データの傾向から提案されており¹⁰、後者は、11 種の母相ペロブスカイト(BaPrO_3 , BaCeO_3 , BaZrO_3 , LaErO_3 , LaYbO_3 , SrZrO_3 , CaZrO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , LaScO_3 , BaSnO_3)を含む 13 種の組成から、700 K での水和エネルギー(ΔG_{hyd})の傾向を示す記述子として提案されている⁴⁰(図 1-5e およ

び f)。 $\Delta\chi_{B-A}$ および Z_i/r_i^2 の増加に伴い、両パラメーターはより大きい ΔH_{hyd} および $\Delta G_{\text{hyd}}(700\text{ K})$ を示すことがわかった。一方、第一原理計算を用いた研究では、水和エネルギーは水素親和性(酸素イオンの塩基性)だけでなく、酸素空孔の酸素親和性にも相関があることが報告されている(1.2.8 節で詳述)⁴⁷。

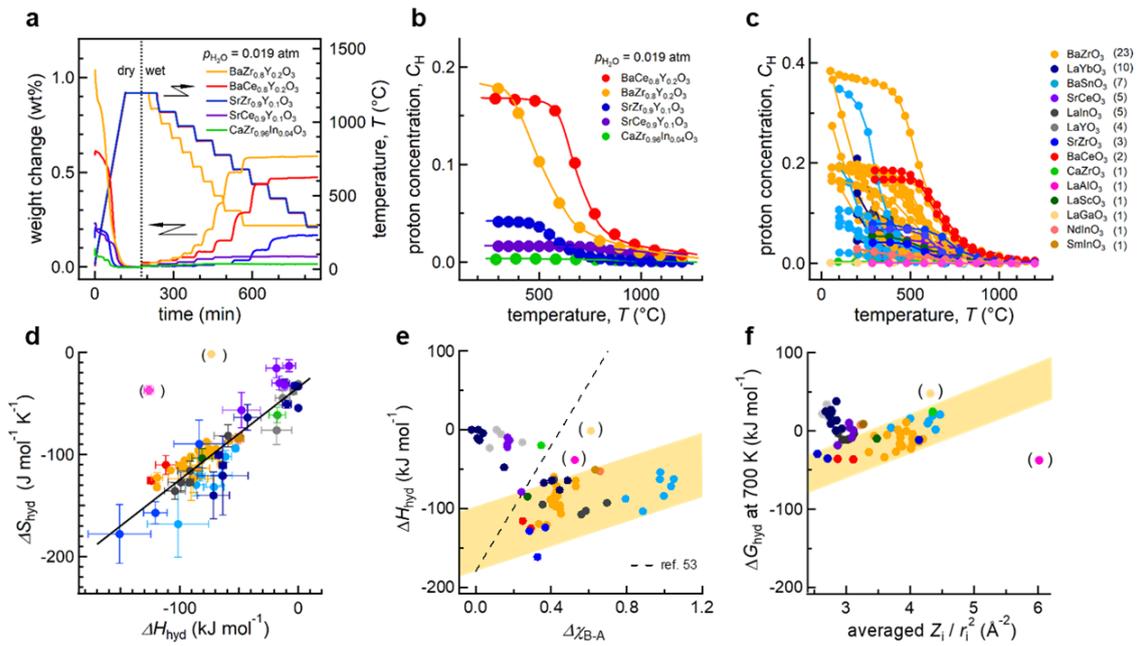


図 1-5. ペロブスカイト酸化物における水和挙動。(a) 熱重量分析によるプロトン濃度測定結果、(b), (c) プロトン濃度と温度の関係、(d) 水和のエンタルピーおよびエントロピーの相関、(e) 水和エンタルピーの A および B サイトカチオンの電気陰性度の差分に対する関係、および(f) 700 K におけるギブズ自由エネルギーの Z_i/r_i^2 に対する関係。

1.2.7 プロトン伝導とプロントラップ

低温領域ではプロトン伝導度(あるいは拡散係数)のアレニウスプロットは、高温からの直線関係から外れ、著しく低下する。その要因は、プロトンがドーパントに捕捉されるプロントラップ現象として知られている¹²。低温域のアレニウスプロットにおける見かけの活性化エネルギーは、プロトン拡散の活性化エネルギー E_a とドーパント-プロトンの会合エネルギー E_{as} の和で表される。Y置換BaZrO₃において、トラップされたプロトンとトラップフリープロトンの存在が、化学結合状態の違いとして確認されている^{12,48}。

1.2.8 水和エネルギーと会合エネルギーの関係

水和反応のエネルギーは、反応の始状態と終状態のエネルギー差で決まる。水和反応エネルギー E_{hyd} は、ドーパントと隣接する酸素イオンの親和性を表す $E_{O.dopant}$ 、ホストZrに隣接するプロトンの親和性 $E_{H.host}$ およびドーパント-プロトンの会合エネルギー E_{as} を用いて $E_{hyd} = E_{O.dopant} + 2E_{H.host} + 2E_{as}$ で表される(図1-6)⁴⁷。酸素空孔-ドーパント間、あるいはプロトン-ドーパント間の相互作用(いずれも欠陥の会合として知られる^{12,49})の大きさが水和反応およびプロトン伝導を決める重要な因子となる。

Yamazakiら⁴⁷の計算した水和エネルギーは、図1-7aに見られるように、プロトン-ドーパント結合エネルギーとトレードオフの関係を示す。プロトン拡散のための活性化エネルギー E_a 、前指数項 D_0 、プロントラップに関与しないドーパント原子の濃度 $C_{M.free}$ 、エントロピーに関する定数 A と水和エントロピーは、近似的には、ドーパントの種類とドーパント-プロトン距離に依存しない。理想的な高速プロトン伝導性酸化物は、プロトン濃度と拡散係数を同時に最大化するために、より負に大きな水和エネルギーを持ち、より小さな会合エネルギーを持つ材料である。このような材料は、図1-7aの水和エネルギーと会合エネルギーのプロットにおいて右下に位置することが望まれる。水和エネルギーが大きくなると、結合エネルギーも大きくなるため、結果として、プロトン濃度とプロ

トン拡散係数はトレードオフの関係になる。また、水和エネルギーおよび付随する欠陥の会合エネルギーはドーパントのイオン半径に対して火山型の傾向を示すが、In で外れ値を示すことが知られている(図 1-7b)。図 1-8 に示すように、酸素イオンとの親和性 $E_{O.dopant}$ を考慮することで、In も含め、中温度域におけるプロトン伝導度を予測することが可能になり、 $E_{O.dopant}$ がプロトン伝導度の予測因子であることが明らかにされた。

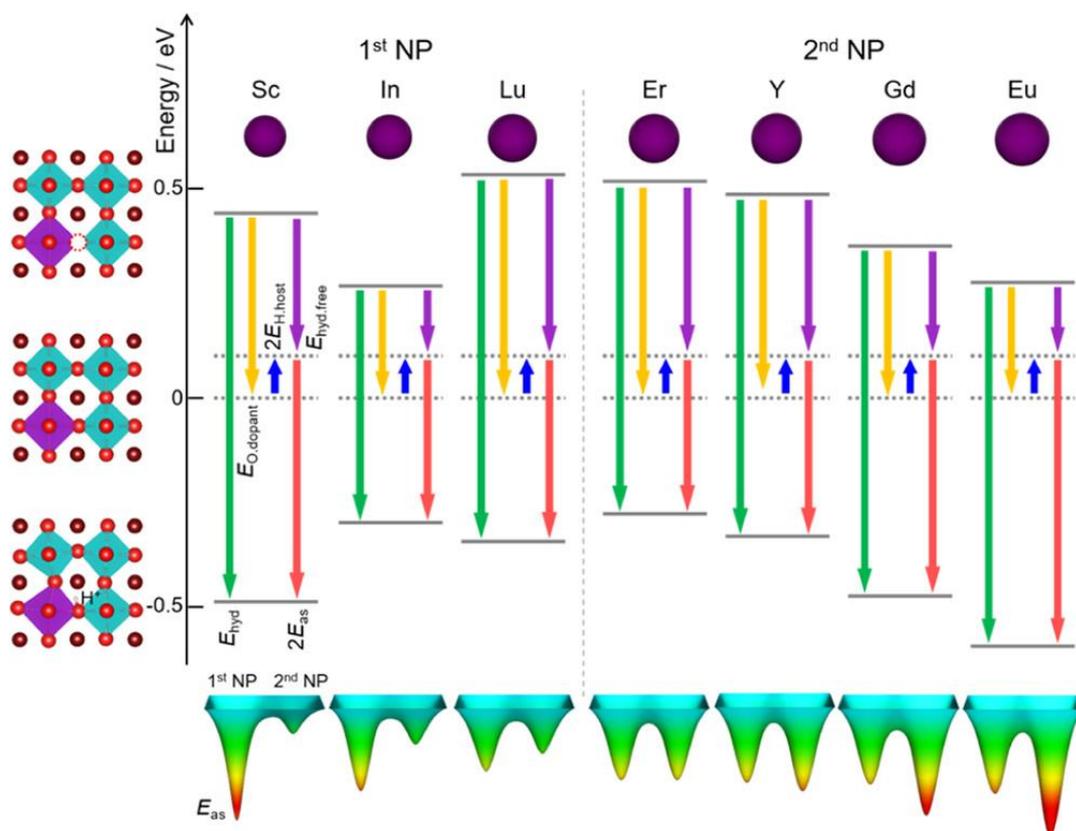


図 1-6. 第一原理計算により算出した BaZrO₃におけるエネルギー図。

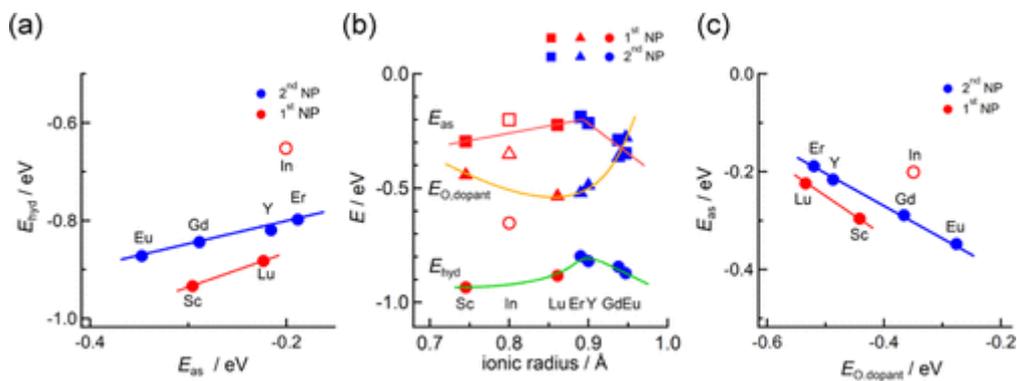


図 1-7. (a)水和エネルギーとプロトンドーパント会合エネルギー、(b)欠陥会合および水和反応のエネルギーとイオン半径、および(c)会合エネルギーと酸素ドーパント会合エネルギーの関係⁴⁷。

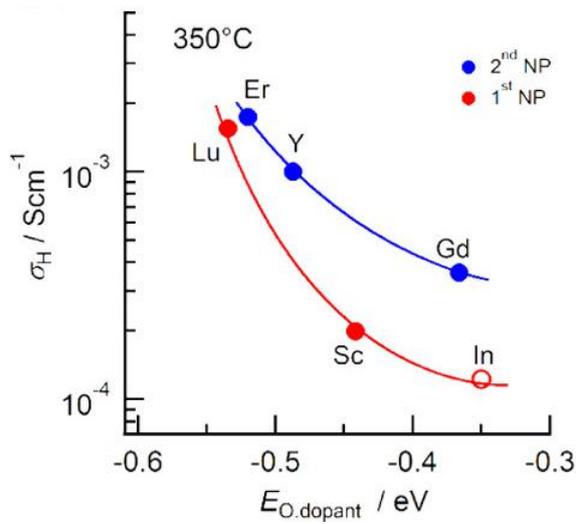
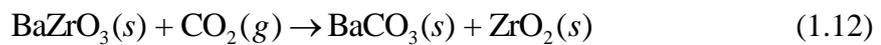


図 1-8. アクセプター置換 BaZrO_3 におけるプロトン伝導度 σ_H と酸素親和性 $E_{O.dopant}$ の関係⁴⁷. 赤および青のプロットは、それぞれプロトンの最安定位置がドーパントの第 1 および第 2 近接であることを示す.

1.2.9 プロトン伝導性酸化物の化学的安定性と熱力学

SOFC の実用条件下では、正極側に導入する酸素源として空気を想定している。ここで問題となるのが、構成材料が空気中の二酸化炭素 CO_2 と反応することで、炭酸バリウム BaCO_3 などの不純物相が生成し、材料が分解することである。 BaZrO_3 が気相中の二酸化炭素 CO_2 と反応して BaCO_3 に分解する反応式は以下のように表される。



この反応の自由エネルギー変化 ΔG を考慮すると⁵⁰、大気中の二酸化炭素分圧条件 ($p_{\text{CO}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ atm}$) では約 300°C より低温で BaZrO_3 が分解して BaCO_3 が生成してしまう可能性がある(図 1-9)。また、燃料電池動作条件では二酸化炭素分圧が高くなることも想定され、二酸化炭素に対するより高い化学的安定性が求められる。

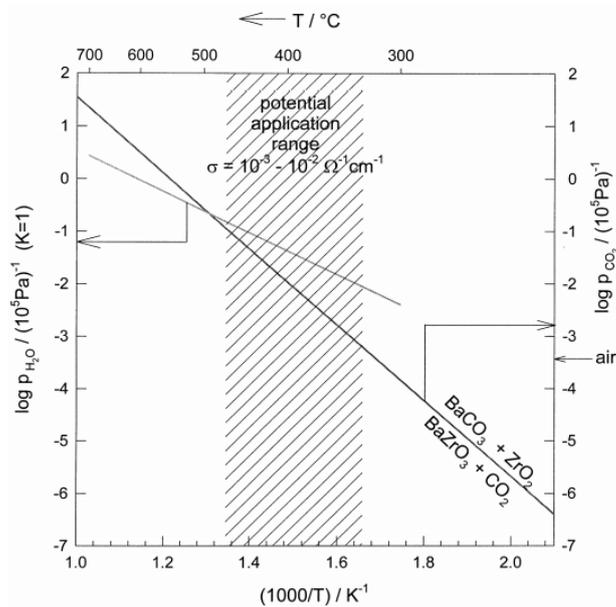


図 1-9. 二酸化炭素分圧に対する BaZrO_3 の化学的安定性^{7,50}.

1.3 水和反応と構造変化

水和反応の成否は、酸化物にプロトン伝導性を誘起するために最も重要である。しかし水和反応が起こるか、もしくはどの程度進行するかという特性は、母相やドーパントの種類によって異なり³¹、反応が起こり得る材料を決定付ける化学的因子の詳細は明らかになっていない。水和反応の成否(程度)の違いは、従来、構成するカチオンの電気陰性度の差や構造歪みによって説明されてきた¹⁰。特に BaZrO_3 において、Zr サイトの 10% を Sc, Y, In, Gd で置換すると、水和エンタルピーが -119 kJmol^{-1} から -66 kJmol^{-1} へと変化する³¹。この水和量の違いは、ドーパントのサイズ差に起因する結晶の歪み(立方晶からのずれ)で定性的に説明されている。これは、水和反応に利用される酸素空孔の性質が添加元素によって異なることを示唆するものである。アクセプター置換 BaZrO_3 における第一原理計算では、酸素空孔が配位するドーパント種に応じて、ドーパントに隣接する酸素空孔の酸素親和性およびドーパントとプロトンの会合エネルギーが異なることに起因して水和反応エネルギーが変化すると指摘されている⁴⁷。これらの報告は、ドーパント周囲の局所的な配位環境を制御することで、プロトン導入反応を制御できることを示している。式(1.1)から予測できる通り、高プロトン濃度化がプロトン伝導度の向上に重要であるが、アクセプター置換 BaZrO_3 において、どのような結晶構造あるいは酸素空孔の局所構造が水和反応に寄与しているのかわかっていない。そのため、どのような配位環境を設計すれば高濃度プロトン導入を達成できるか不明であり、更なる新規材料を創出する上での障壁となっている。

1.3.1 水和反応に伴う局所構造変化

1.2.2 節で述べた通り、低価数アクセプター元素の導入は、水和反応サイトとなる酸素空孔を形成するために必要不可欠である。ペロブスカイト型構造を有するプロトン伝導性酸化物中の酸素空孔($V_O^{\bullet\bullet}$)およびプロトン(OH_O^+)はいずれも相対的に正の電荷を持つ点欠陥である。そのため、相対的に負の電荷を持つ低価数の置換元素 $M(M'_{Zr})$ と電氣的相互作用が生じる。このことから、 B サイト元素および酸素空孔の局所構造・配置が水和反応およびプロトン伝導性に大きな影響を及ぼすことが予測される。水和反応サイトである酸素空孔について考えると、酸素サイトは2個の B サイト元素と結合しているため、ドーパント導入によって酸素空孔に隣接する B サイトカチオンがドーパントおよびホスト元素 Zr の 2 種類になることで、 $M-V_O-M$ 、 $M-V_O-Zr$ および $Zr-V_O-Zr$ の 3 通りが考えられる。水和反応による巨視的(長周期的)な構造変化は X 線回折法などによって捉えられる一方、水和反応サイトとなる酸素空孔の同定やドーパントとの相互作用に関する実験は評価が困難な場合が多く、現状、不明な点が多い。

1.3.1.1 第一原理計算を用いた局所構造の評価

第一原理計算は、化合物の原子および構造から、その形成エネルギーなどを非経験的に算出できる計算手法である。本手法を用いることで元素置換した $BaZrO_3$ における酸素空孔の形成エネルギーおよびプロトンサイトにおけるエネルギー変化を評価できる。また、これらのエネルギー差分は式(1.6)の反応エネルギーに相当するため、水和反応のエネルギー(エンタルピー)を見積もることが可能である。 $BaZrO_3$ における計算は、Al, Sc, Ga, Y, In, Lu および酸素空孔が配置された $2 \times 2 \times 2$ から $4 \times 4 \times 4$ のスーパーセルにおいて行われている。

アクセプター元素置換 BaZrO_3 に存在する 3 種類の酸素空孔配置 $M\text{-Vo-M}$ 、 $M\text{-Vo-Zr}$ および Zr-Vo-Zr は、酸素空孔がドーパント M に近いほど安定性が高いことが第一原理計算で示されている。3×3×3 スーパーセルにドーパント $M=\text{Al, Sc, Ga, Y, In, Lu}$ を 2 個、酸素空孔を 1 個導入した第一原理計算では、ドーパントに隣接する酸素空孔 ($M\text{-Vo-M}$) が、 Zr-Vo-Zr より約 0.4–1.6 eV 安定であることが確認されている⁵¹。Sc 置換 BaZrO_3 については、2×2×2 スーパーセルにおいて 2 個の Sc と、1 個の酸素空孔を全ての組み合わせの配置に対して第一原理計算が行われており、 Sc-Vo-Sc を基準 (0 eV) とし、形成エネルギーは Sc-Vo-Zr (0.4–0.6 eV)、 Zr-Vo-Zr (0.8–1.0 eV) と、ドーパントに近い順に安定である傾向が報告されている⁵²。これらの結果はいずれも、正に帯電した酸素空孔が負の電荷を持つアクセプター元素近傍で安定化することを示している。

Takahashi らの報告⁵³では、7 種類の配置に限定された 4×4×4 スーパーセルの計算ではあるが、 Zr-Vo-Zr の水和反応エンタルピーは、 Sc-Vo-Sc および Sc-Vo-Zr (–(0.51–0.82) eV) と比較して (–(0.79–1.13) eV) と最も負に大きく、優先的に水和反応サイトとなることが示唆された。また系内の 4 個の酸素空孔を 25%、50%、75%、100% と段階的に水和させると、 Sc-Vo-Sc の水和反応エンタルピーの絶対値が 0.1 eV 程度小さくなった。このことから、 Sc-Vo-Sc は他の局所構造の酸素空孔が水和した後にのみ水和反応に寄与する(最後に水和する)というモデルが提案されている。彼らの計算結果は Zr-Vo-Zr が優先的に水和反応サイトとなることを意味するが、実際の系にどの局所構造が存在し、水和反応サイトがどの局所構造であるかを保証するものではない。

水和反応を取り扱う第一原理計算において困難な点は、有限温度のエネルギー計算が難しい点と、20–60% という高濃度ドーパント系における配置数爆発の 2 点である。第一原理計算を用いたエネルギー計算は、格子振動を無視した絶対零度における計算値であり、水和反応を生じる有限温度におけるエネルギー計算はできない。さらに、

水和に用いられた酸素空孔を第一原理計算により特定するには、脱水時および水和時の最安定構造を探索する必要があるが、これには膨大な数の組み合わせに対してエネルギー計算を行う必要がある。先行研究⁵³を例にすると、 $4 \times 4 \times 4$ の単位格子に8個のSc、4個の酸素空孔を導入したスーパーセルにおけるカチオン、酸素空孔およびプロトンが取りうる配置の組み合わせ総数は ${}_{64}C_8 \times {}_{192}C_4 \times {}_{768}C_8 \approx 7 \times 10^{35}$ 通りである。水和反応に使われる酸素空孔を特定するには、膨大な計算コストを払ってこれらの全配置を第一原理計算し最安定配置を探索する必要があるため、現実的な時間で行うことは極めて難しい。

1.3.1.2 核磁気共鳴法を用いたカチオン・プロトンの局所構造の同定

核磁気共鳴法(NMR)は、原子核に静磁場を与えることで起こる共鳴現象を利用した分光法である。対象とする原子核近傍の化学結合種に起因する化学シフトが観測されるため、局所的な結合情報を得られるのが特徴である。NMR測定を用いたプロトン伝導性酸化物における局所構造は20–30 at% Y置換BaZrO₃試料で⁸⁹Yおよび¹H核種について、5–40 at% Sc置換BaZrO₃試料で⁴⁵Sc、¹⁸O、および¹H核種について行われている。

Blancらは、 $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルでの第一原理計算、¹Hおよび⁸⁹Yの2次元NMRを組み合わせることでY置換BaZrO₃におけるドーパントYおよびプロトンの結合状態を評価した⁴⁸。その結果、NMRにて2種類のY-H間の結合状態が観測され、それぞれ2原子間の距離が近い配置(2.3 Å)および遠い配置(3.9 Å)に帰属された。これらのスペクトルはプロトンの状態が2種類存在することを示し、Yに近いプロトンは遠いものより 24 kJ mol^{-1} ほど安定であることを第一原理計算で見出した。これは拡散係数のフィッティングから得られるプロトンの会合エネルギー(29 kJ mol^{-1})と近く¹²、2種類のトラップ状態が存在することを示している。

Buannic らは、水和および脱水した 5–30 at% Sc 置換 BaZrO₃ の ⁴⁵Sc 核種に関する NMR(⁴⁵Sc-NMR)、¹⁷O 核種に関する NMR(¹⁷O-NMR)および ¹H 核種に関する NMR(¹H-NMR)を用いた局所構造観測を室温において行っている⁵⁴。⁴⁵Sc-NMR の結果から、脱水した Sc 置換 BaZrO₃ において 5 配位の Sc が生成することを報告している。さらに ¹⁷O-NMR 測定により、脱水した 30 at% Sc 置換 BaZrO₃ における Sc-O-Sc の存在比は、カチオンおよび酸素空孔をランダム配置した際に予想される値(9%)より少ないことを示している。このことは、Sc に隣接した酸素空孔が Zr に隣接するものと比較して容易に生成することを示している。¹H-NMR では 2 種類のプロトンサイトが存在し、Sc に隣接したプロトンが多いことが観測された。しかし、どの局所構造が水和反応によって補填されたかは、明らかとなっていない。

Oikawa と Takamura は、⁴⁵Sc-NMR と ¹H-NMR を組み合わせることにより、水和量を制御した Sc 置換 BaZrO₃ の局所構造観測を室温にて行っている⁵⁵。熱重量分析を組み合わせることで酸化物中のプロトン量を規定し、プロトンおよび酸素空孔が占有するサイトの定量を試みている。この報告では、酸素空孔が Sc に隣接しやすいこと、一方で全ての酸素空孔が Sc に配位しているわけではないことを実験的に明らかにしている。ここでは直接 Zr に関する情報を測定してはおらず、Sc の NMR 測定で観測された ScO₅、ScO₅OH および ScO₆ に帰属されるピークの面積比から、Zr-V_O および Zr-OH の濃度が計算されている。試料全体のプロトン濃度は *ex situ* で決定されているため、Sc-V_O および Sc-OH を定量することで、残った酸素空孔サイトを Zr に隣接する酸素空孔量として算出している。

Buzlukov らは 20–40 at% Sc 置換 BaZrO₃ を対象に、300–600 K における高温 ¹H-NMR 測定を、室温・加湿 Ar 中で保存した試料を用いて行っている⁵⁶。ドーパント濃度を上昇させることにより、¹H-NMR スペクトルにおいて 3 つの配位環境にあるピークが検出されている。この報告では Sc-OH-Sc および Sc-OH-Zr 環境下に存在するプロ

トンが低温度域において大多数を占めており、Zr-OH-Zr 濃度は小さいことを報告している。本報告においては室温で水和させた試料の ex situ 評価のみであり、酸素空孔を生成するサイトに関する検討はなされていない。

このように Sc および Y 置換 BaZrO₃ に関する NMR を用いた先行研究では、ドーパント近傍にプロトンが配位しやすいこと(プロントラップ)、さらに Sc 系では脱水時に Sc に隣接した酸素空孔が多いことが定性的にわかっている。一方、その場観測が困難であること、¹H、¹⁷O および ⁴⁵Sc 以外の核種では測定感度が不十分であり(Zr の感度は Sc に比べて約 32 倍低い⁵⁷⁾、酸素サイトの両隣のカチオンを同時に観測することが難しい点がこの手法の問題となっている。水和する酸素空孔が Sc-Vo-Sc、Sc-Vo-Zr、Zr-Vo-Zr のうちいずれであるかを知るには、Sc および Zr の双方から配位数変化を定量観測しなければならない。

1.3.1.3 X 線吸収分光法を用いた局所構造の同定

X 線吸収分光法は試料中の特定元素によって吸収された X 線スペクトルから材料の局所構造を観測することが可能な手法である。X 線吸収スペクトルは吸収元素の周辺情報を含むため、元素種ごとに配位数や結合長といった局所構造を観測できる点がこの手法の特徴である。本論文でもこの手法を用いており、詳細な原理は 1.4 節で述べる。既報の XAS 測定は 10–15 at% Y 置換 BaZrO₃ 試料の Y および Zr の K 吸収端について、10 at% M 置換 BaZrO₃(M: Ga, In Sc, Gd, Y)試料で Zr の K 吸収端について、2–30 at% Ce 置換 BaZrO₃ 試料で Y および Ce の K 吸収端について行われた。

Longo らは BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} について H₂O/O₂ 雰囲気における in situ XAS 測定を行い、Y K 吸収端の EXAFS 解析を用いた報告がされている⁵⁸⁾。Y-O 結合における Debye-Waller 因子の増加が報告され、Y に隣接する酸素にプロトンが配位する可能性を指摘している。しかし、この報告はドーパントのみの情報に限られており、水和反

応ではなく温度変化に伴う局所構造変化を対象としたものである。

その他の報告は、この Longo らの報告を参考とし、高温での局所構造情報ではなく Debye-Waller 因子の影響が小さい室温または 25 K の低温域にて局所構造観察がなされている。BaZr_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (M: Y, In, Gd)⁵⁹、BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (M: Y, In)⁵⁹、BaZr_{1-x}In_xO_{3-δ}⁶⁰、BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}⁶¹ に関して、組成・水和反応の有無を材料パラメーターとして、EXAFS 解析が行われた。6–15 at% のドーパント導入に伴って、B サイト-酸素の配位数が 6 から最大 5.6 程度まで減少すること、B サイト原子-酸素間結合の Debye-Waller 因子が大きくなる (Zr-O で $3\text{--}5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ 、Y-O で $5\text{--}6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$) 傾向がわかっている。また、XAS の特徴である元素選択性に関して、ホスト・ドーパントによる局所構造の違いはイオン半径の差による B-O 結合長の差異 (Zr-O: 2.1 Å、Y-O: 2.2 Å、In-O: 2.1 Å、Ce-O: 2.3 Å、いずれもドーパント濃度、水和の影響を受けない) が観測されている。いずれも配位数という水和反応によって変化する構造因子の水和反応前後の変化には着目されていない。このように、現状、プロトン伝導性酸化物の水和反応に寄与する酸素空孔の局所構造変化が水和反応条件を制御した *in situ* で観測された例はない。これは、水和反応が進行する高温域においては、熱振動によるひずみの増大、すなわち Debye-Waller 因子の増加により EXAFS 解析による局所構造観察が困難であることに由来する。そのため、水和反応前後での配位数変化は直接捉えられておらず、どのような酸素空孔サイトが水和反応に関与するかという点は明らかとなっていない。

1.3.2 水和反応に伴う化学膨張

プロトン伝導性酸化物の水和反応は酸素空孔という原子の空域(点欠陥)を OH 基によって補填する反応である。そのため、水和反応によって格子サイズの変化が起こることが予測され、結晶サイズの変化には、ドーパントの導入による格子の歪み、酸素空孔の補填、プロトンの導入サイトが関係する(図 1-10、1-11)。実際に、結晶格子が膨張する化学膨張を引き起こすことが広く知られている^{18-20,22-26}。単一 SOFC セル¹⁹の製造プロセスにおいて、微細な亀裂の進展および SOFC システムの急速な加熱および冷却による破壊を防ぐため、プロトン伝導性電解質の水和反応による化学膨張挙動を理解することが重要である。

この化学膨張をプロトン濃度に対して定量するために用いられる指標が、(線)化学膨張率 ϵ_{hyd} および(線)化学膨張係数 β_{hyd} である(ϵ_{hyd} および β_{hyd} を体積膨張率および体積膨張係数で扱う文献もあるが、本論文では線膨張率および線膨張係数を扱う)。水和反応に伴う化学膨張率 ϵ_{hyd} は、脱水時の格子面間隔(格子定数) a_0 および水和時の格子定数 a_1 を用いて以下の式(1.13)で表される。

$$\epsilon_{\text{hyd}} = (a_1 - a_0) / a_0 \quad (1.13)$$

さらに、単位プロトンあたりの化学膨張率 ϵ_{hyd} 、すなわち化学膨張係数 β_{hyd} は、プロトン濃度 $[\text{OH}_0^*]$ を用いて、下式(1.14)のように決定される。

$$\beta_{\text{hyd}} = \frac{\partial}{\partial [\text{OH}_0^*]} \epsilon_{\text{hyd}} \quad (1.14)$$

プロトン導入が平衡に達した条件において、化学膨張率あるいは化学膨張係数の

プロトン濃度依存性は、定量的に明らかにされていない。多くの報告では、プロトン濃度を測定せずに、もしくは平衡条件を確認せずに、乾燥雰囲気と加湿雰囲気の両方で、膨張率測定もしくは高温 X 線回折法 (HT-XRD) によって格子定数の温度依存性を定量している^{18-20,22-26}。化学膨張は、水和反応に関連する欠陥の局所構造を反映している。水和挙動に影響を与える欠陥は、酸素空孔、プロトンおよびドーパントである。酸素空孔-ドーパント間、あるいはプロトン-ドーパント間の相互作用 (いずれも欠陥の会合として知られる^{12,49}) が存在しない場合、プロトン濃度に対して β_{hyd} は 0.02 mol^{-1} 程度で一定である。しかし、Y 置換 BaZrO_3 では、酸素空孔とプロトンの両方がランダムに分布しているわけではなく、欠陥同士の会合が起こることが示唆された^{12,48,49,62,63}。第一原理計算によると、酸素空孔は Y ドーパントの近傍に好んで存在することがわかった⁶³。このような欠陥-ドーパントの会合は低温になるほど顕著になることから^{12,48,62}、 β_{hyd} が温度依存性を示す可能性が指摘されている¹⁸。

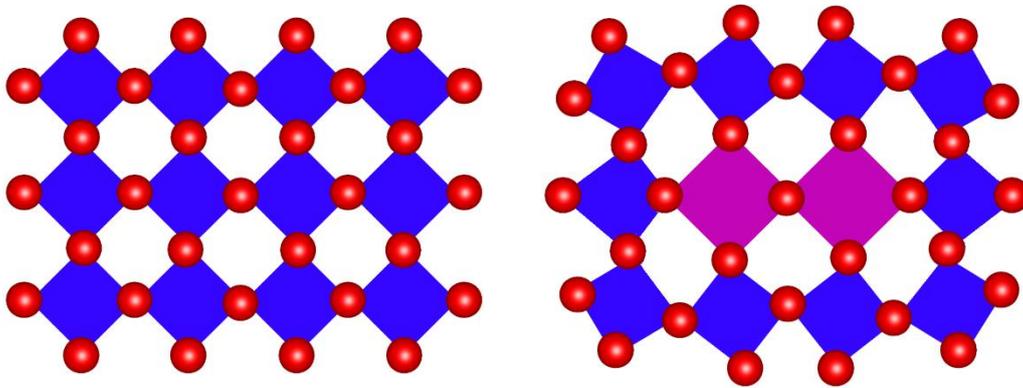


図 1-10. ドーパント元素置換による局所的な歪みの導入模式図. ドーパント多面体(紫色)のサイズが Zr 多面体(青色)より大きいときの歪み(膨張)を模式的に示した. ただし酸素空孔の形成は考慮していない.

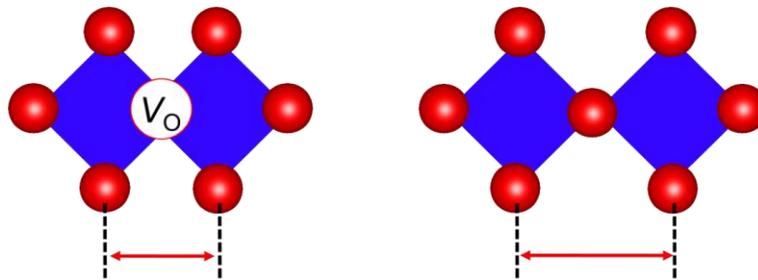


図 1-11. 酸素空孔充填による局所的な膨張の模式図.

1.3.2.1 第一原理計算を用いた化学膨張の予測

第一原理計算によって、酸素空孔およびプロトンが BaZrO_3 結晶中に導入されるときの結晶サイズの膨張率 β_V および β_H が評価されている⁶⁴。これらの計算結果をもとに水和反応に伴う線化学膨張係数 β_{hyd} が以下の式に従って算出されている。

$$\beta_{\text{hyd}} = \beta_H - \frac{1}{2} \beta_V \quad (1.15)$$

β_{hyd} は 12.5 at% Sc 置換 BaZrO_3 の場合 0.044–0.050 mol^{-1} 、12.5 at% Y 置換 BaZrO_3 の場合 0.037–0.063 mol^{-1} と見積もられた。この値は水和反応後のプロトンの位置によって変化しており、プロントラップ現象が格子の化学膨張係数変化にも影響している可能性を示唆している。

1.3.2.2 膨張率測定を用いた化学膨張評価

膨張率測定(dilatometry)は、酸化物バルク体の熱および化学膨張による体積変化を線方向の変位から観測可能な手法であり、棒状試料の長さの変化 $\Delta l = (l_1 - l_0)$ から式 (1.13) に基づいて化学膨張率 ϵ_{hyd} および化学膨張係数 β_{hyd} を決定できる。5–15 at% Y 置換 BaZrO_3 において、この手法で膨張率測定が行われ、線膨張係数は 0.0057–0.027 mol^{-1} と決定されている^{9,65}。この値は、棒状試料を利用するという測定手法の特性上、水和反応が非平衡でありプロトン濃度を規定できないことに留意する必要がある。また熱および化学膨張に伴う結晶サイズの変化は次節の高温 XRD 法によっても測定される。

1.3.2.3 高温 X 線回折法を用いた化学膨張評価

水和反応に伴う結晶格子の膨張・収縮を観測する手法として、高温 X 線回折法 (HT-XRD)がある。Han らは、室温から 1000°C の範囲における HT-XRD によって、置換元素の異なる BaZrO₃ の水和および脱水和時における格子定数を測定している²⁵。彼らは置換元素として 13 種類の希土類元素を用いて測定を行った。このうち 4 価をとる Pr および Tb 置換 BaZrO₃ 以外では、脱水和時と比較して水和時における格子膨張が観測された。このときの格子の化学膨張率は、イオン半径⁴⁶などの違いから置換元素種によって異なる値を示す。しかし、この膨張挙動の違いとプロトン濃度(水和量)の関係には言及されておらず、プロトンの導入が格子に与える影響は具体的には明らかになっていない。また 2–25 at% の Y 置換 BaZrO₃ の化学膨張率 ϵ_{hyd} はプロトン濃度に対して直線的に変化し、化学膨張係数 β_{hyd} は 0.02 mol⁻¹ 程度で一定であることが報告されているが^{18,19}、このプロトン濃度は Y 置換濃度を変化させたことによるものである(図 1-12)。ドーパント濃度変化によってプロトン濃度を変化させることは、プロトン導入による化学膨張を、ホスト(Zr⁴⁺; 0.72 Å)とドーパント(Sc³⁺; 0.745 Å、Y³⁺; 0.90 Å)のカチオン間のイオン半径⁴⁶の差分による効果と分離不可能にしている。水和反応が格子の化学膨張に及ぼす影響を評価するためには、プロトン導入の効果とドーパント導入による効果と分離する必要がある。

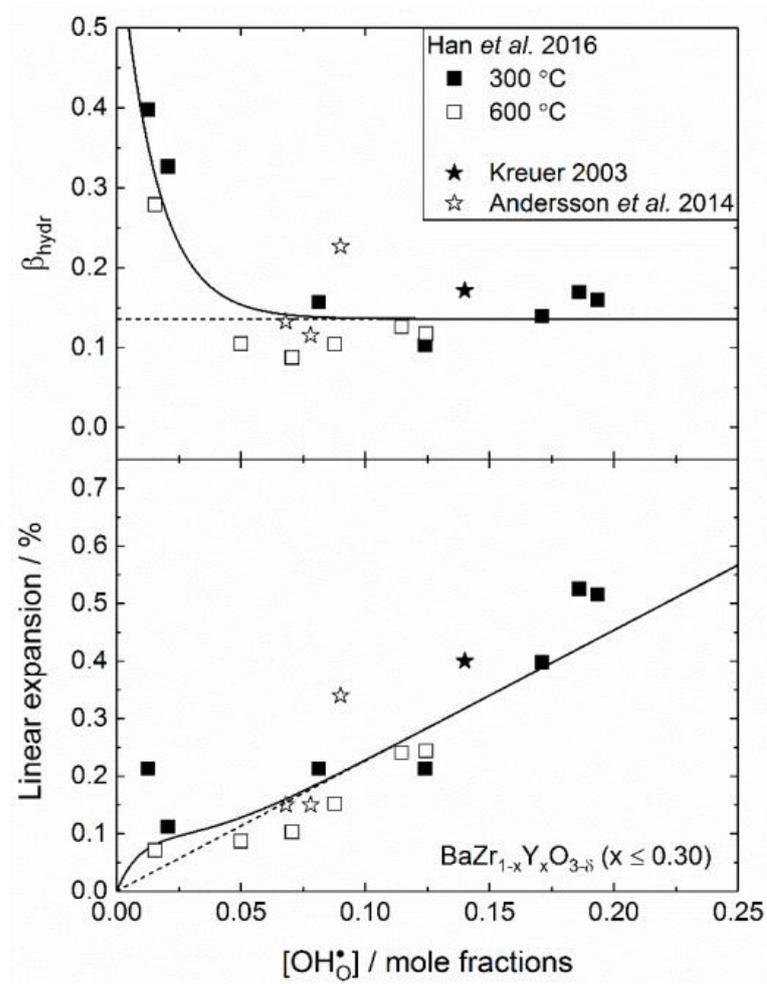


図 1-12. 2–25 at% の Y 置換 BaZrO₃ における化学膨張係数(上)および化学膨張率(下)のプロトン濃度変化依存性.¹⁸ 低 Y 濃度領域を除き、プロトン濃度増加に対して化学膨張係数は一定、化学膨張率は直線的に増加する。

1.4 X線吸収分光法の測定原理^{66,67}

X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy; XAS)は、高エネルギーのX線を目的の物質に照射し、透過させたときの吸収スペクトル μt (μ :線吸収係数、 t :試料の厚み)から、物質中のある元素についての電子構造や局所構造に関する情報を元素選択的に得るための手法である。図 1-13 に示すように、試料を透過する前後のイオンチャンバーで測定した電流値 I_0 , I_1 をもとにスペクトルを以下の Lambert-Beer 則(透過度 $T = \frac{I_1}{I_0} \exp(-\mu t)$)を用いて求める。イオンチャンバー内には不活性ガスが充填されており、X線によってイオン化され生成したイオンを集め電流値として信号を得ることができる。イオンチャンバー内のガス組成はエネルギー領域によって適当なものを用いる。吸収するX線エネルギー領域の違いから元素を区別して構造情報が得られること、測定系の設計(in situ での温度・ガス雰囲気制御などの反応条件下)が容易であることが、この手法の大きな特徴である。

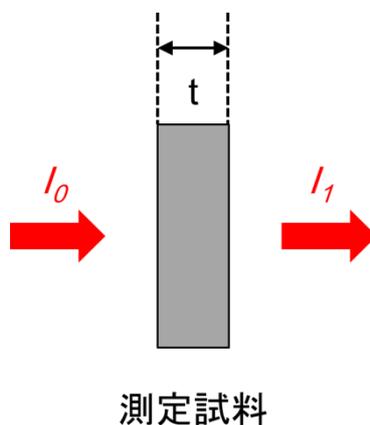


図 1-13. 透過法による XAS のスペクトル測定模式図. 試料に対して入射した X 線強度 I_0 および透過した X 線強度 I_1 から X 線吸収を観測する.

X線の吸収スペクトルの一例として、 BaZrO_3 におけるZr K吸収端のものを図 1-14 に、吸収スペクトルとエネルギー準位の関係を図 1-15 に示す。エネルギー吸収が起きてから 50 eV 程度の領域(X線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES))のスペクトルは、電子が低エネルギー準位から内殻の高エネルギー準位に遷移する現象(内殻遷移)を反映している。内殻電子のエネルギー準位は電子の結合状態および結合軌道の対称性(点群)によって変化するため、価数・ d 電子数・対称性といった電子構造についての情報が得られる。50 eV より大きいエネルギー領域(広域 X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS))では、X線吸収が起こると内殻電子が核の束縛を離れ、光電子として飛び出す。吸収原子の近傍に存在する他の原子によって光電子が散乱され、平面波干渉によって微細構造(EXAFS 振動)が生じる。この振動からフーリエ変換解析によって原子の配位数・原子間距離・局所的なひずみ(Debye-Waller 因子)の情報が得られる。

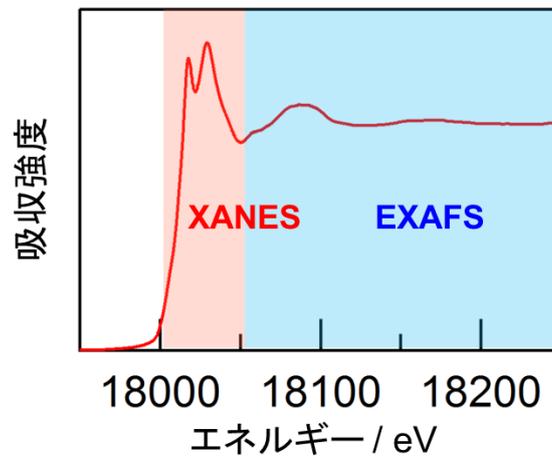


図 1-14. X 線吸収スペクトルの概略図(BaZrO₃ の Zr K 吸収端).

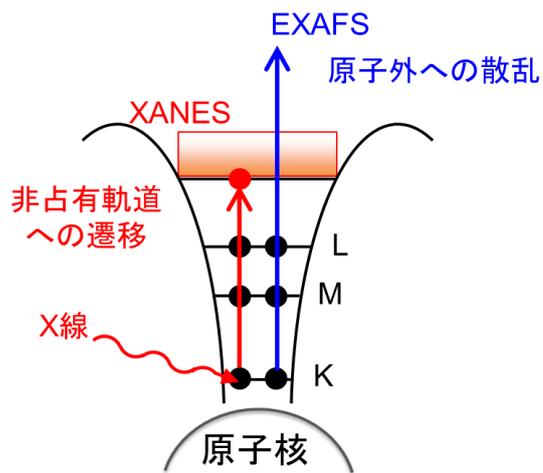


図 1-15. 光電子の励起と XANES、EXAFS の概略図. 吸収したエネルギーに対応する非占有軌道への遷移(XANES)または原子外への散乱(EXAFS)がスペクトルとして観測される.

1.4.1 X線吸収端近傍構造(XANES)

XANES 領域のスペクトルは、低エネルギー準位の電子が内殻の高エネルギー準位に遷移することに起因して観測されるため、対象とする吸収原子の電子軌道状態をおよそ反映している。本論文で対象とした Sc、Y および Zr の電子配置はそれぞれ Sc で $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ 、Y で $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ および Zr で $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$ である。K 吸収端は主に $1s$ 軌道から $4p(\text{Sc})$ または $5p(\text{Y および Zr})$ 軌道への内殻遷移を観測している。一方、 s 軌道から d 軌道への遷移は禁制遷移であるためエネルギー吸収は起こらず、本来はスペクトルとしては観測されないものである。しかし遷移金属元素の d 軌道が酸素の $2p$ 軌道と $p-d$ 混成軌道を形成して p 軌道性を持つことで、主たるエネルギー遷移($s \rightarrow p$) より低いエネルギー位置に d 軌道への遷移による吸収ピークが観測される。これが pre-edge ピークである。この pre-edge ピークのエネルギー幅は内殻準位幅に相当する。Sc および Y の d 電子数は 1 で等しく、Zr についても 1 増えるのみである。 d 電子数が不変、あるいは 1 程度の差であるなら、pre-edge 領域のスペクトルは、 d 電子数および電子構造の対称性よりも、吸収端の自然幅(図 1-16)の影響を強く受ける⁶⁶。自然幅は電子の遷移エネルギーの広がりであり、不確定性原理によって電子の遷移確率に揺らぎが生じることによって生じる。第 4 周期に属する Sc ではこの幅が 0.86 eV と狭いため鋭い pre-edge ピークとなって観測される一方、第 5 周期に属する Y および Zr ではこの幅が 3.52 eV および 3.84 eV と広く、pre-edge 領域のエネルギー幅が広がり、ピークのような明瞭な形状を示さない⁶⁸。このことから、 $4d$ 遷移金属である Sc と $5d$ 遷移金属である Y および Zr の XANES スペクトル分解能および感度の違いを生み出すことがわかる。

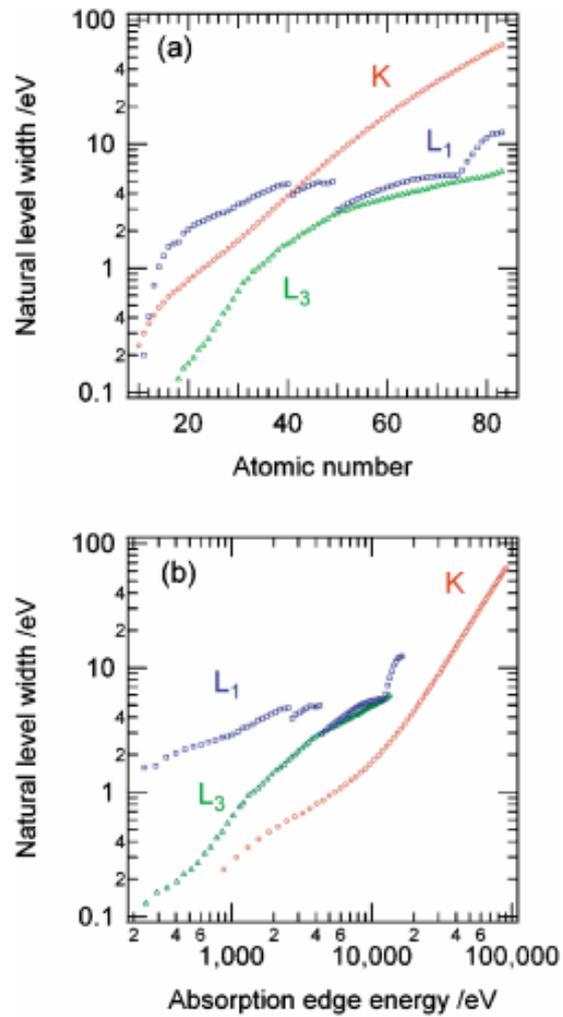


図 1-16. X 線吸収エネルギー幅の(a)原子番号依存性および(b)吸収エネルギー帯依存性^{66,68}. K 吸収端の吸収エネルギー幅は原子番号および吸収端エネルギーのいずれに対しても単調に増加する. これは原子番号が大きい原子ほど、X 線吸収スペクトルがブロードになることを示す.

1.4.2 広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)

X 線吸収スペクトルからバックグラウンドを取り除き抽出した EXAFS 振動は、その発生原理から正弦波の重ね合わせで表現される。この EXAFS 関数 $\chi(k)$ は、以下の EXAFS の基本公式によって表される。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i r_i + \phi_i(k_i)] \quad (1.16)$$

S_0 は減衰項、 N は配位数、 F は後方散乱強度、 k は波数、 r は中心原子から散乱原子までの原子間距離、 σ^2 は Debye-Waller 因子、 ϕ は位相のずれをそれぞれ表す。これらのパラメーターを用いてフィッティングすることで、原子間距離、配位数、および Debye-Waller 因子という局所構造情報を得ることができる。

EXAFS 解析によって得られる配位数は、室温で通常 10% 程度以上の誤差が見られる、さらに高温では、熱振動の影響で原子位置が揺らぐことで、EXAFS 振動の強度が弱くなり、さらに大きな誤差を含むことになる。そのため、水和反応に伴う酸素空孔配位数の変化という希薄な変化は原理的に困難である。本論文で取り扱う配位数情報は、主に XANES 領域から得られる電子構造・配位数の情報に基づいて議論する。

1.5 本研究の目的

プロトン伝導性酸化物材料を特徴付ける水和反応に関して、材料中における点欠陥(主にドーパント、酸素空孔およびプロトン)の配置による構造変化が重要な因子であることが明らかになりつつある。特に、酸素空孔がどのような環境に存在しているかということが重要な因子である可能性が第一原理計算にて指摘され、カチオンと酸素空孔の局所配置が水和反応発現の重要因子である可能性が高い。そこで本研究では、Sc および Y 置換 BaZrO₃ における水和反応挙動を観測しながらその場構造観測を行い、酸素空孔の局所構造が水和反応に及ぼす影響を調査した。

第2章では、Sc 置換 BaZrO₃ の水和反応過程にホスト・ドーパント元素をそれぞれ観測可能な in situ XAS を用いて、B サイト周りの電子構造変化を観測し、水和反応に寄与する酸素空孔の局所構造分布を実験的に示す。

第3章では、Y 置換 BaZrO₃ の水和反応過程に in situ HT-XRD を用いて、異なる水蒸気分圧下における格子膨張変化を観測し、プロトン濃度に対する依存性を示す。また、格子膨張率変化の挙動を点欠陥の局所構造によって説明する。

第4章では、高濃度の Sc およびプロトンを導入した BaZrO₃(HSBZ、60Sc)において、空気中に含まれる CO₂ のおよそ 2450 倍に相当する 98% CO₂ ガス流通雰囲気において二酸化炭素耐性加速試験を行い、in situ HT-XRD によって 60Sc 相の化学的安定性を評価する。

第5章では、ドーパント Sc および Y による元素置換が、BaZrO₃ の水和反応、格子の化学膨張、酸素空孔の局所構造変化および二酸化炭素に対する化学的安定性に及ぼす影響を比較・評価する。

第6章では、本研究における総括を行う。

参考文献(第 1 章)

- (1) Steele, B. C. H.; Heinzl, A. Materials for Fuel-Cell Technologies. *Nature* **2001**, *414* (November), 345.
- (2) 池田宏之助. 燃料電池のすべて; 日本実業出版社, 2001.
- (3) Hyodo, J.; Kitabayashi, K.; Hoshino, K.; Okuyama, Y.; Yamazaki, Y. Fast and Stable Proton Conduction in Heavily Scandium-Doped Barium Zirconate at Intermediate Temperatures. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000213. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.202000213>.
- (4) Draber, F. M.; Ader, C.; Arnold, J. P.; Eisele, S.; Grieshammer, S.; Yamaguchi, S.; Martin, M. Nanoscale Percolation in Doped BaZrO₃ for High Proton Mobility. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (3), 338–346. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0561-7>.
- (5) Iwahara, H.; Esaka, T.; Uchida, H.; Maeda, N. PROTON CONDUCTION IN SINTERED OXIDES AND ITS APPLICATION. *Solid State Ionics* **1981**, *3–4*, 359–363.
- (6) Iwahara, H.; Uchida, H.; Tanaka, S. HIGH TEMPERATURE TYPE PROTON CONDUCTOR BASED ON SrCeO₃ AND ITS APPLICATION TO SOLID ELECTROLYTE FUEL CELLS. *Solid State Ionics* **1983**, *9–10*, 1021–1025.
- (7) Kreuer, K. D. Aspects of the Formation and Mobility of Protonic Charge Carriers and the Stability of Perovskite-Type Oxides. *Solid State Ionics* **1999**, *125* (1), 285–302. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00188-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00188-5).
- (8) Norby, T. Solid-State Protonic Conductors: Principles, Properties, Progress and Prospects. *Solid State Ionics* **1999**, *125* (1–4), 1–11. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00152-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00152-6).
- (9) Kreuer, K.-D. PROTON-CONDUCTING OXIDES. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33* (2), 333–359. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825>.
- (10) Norby, T.; Widerøe, M.; Glöckner, R.; Larring, Y. Hydrogen in Oxides. *Dalt. Trans.* **2004**, 3012–3018.
- (11) Fabbri, E.; Pergolesi, D.; Traversa, E. Materials Challenges toward Proton-Conducting Oxide Fuel Cells : A Critical Review. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4355–4369. <https://doi.org/10.1039/b902343g>.
- (12) Yamazaki, Y.; Blanc, F.; Okuyama, Y.; Buannic, L.; Lucio-Vega, J. C.; Grey, C. P.; Haile, S. M. Proton Trapping in Yttrium-Doped Barium Zirconate. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (7), 647–651. <https://doi.org/10.1038/nmat3638>.
- (13) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

- (14) Imashuku, S.; Uda, T.; Ichitsubo, T.; Matsubara, E.; Awakura, Y. A Pseudoternary Phase Diagram of the BaO-ZrO₂-ScO_{1.5} System at 1600°C and Solubility of Scandia into Barium Zirconate. *J. Phase Equilibria Diffus.* **2007**, *28* (6), 517–522. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9202-y>.
- (15) Yamazaki, Y.; Hernandez-Sanchez, R.; Haile, S. M. Cation Non-Stoichiometry in Yttrium-Doped Barium Zirconate: Phase Behavior, Microstructure, and Proton Conductivity. *J. Mater. Chem.* **2010**, No. 37, 8158–8166. <https://doi.org/10.1039/C0JM02013C>.
- (16) Imashuku, S.; Uda, T.; Nose, Y.; Awakura, Y. To Journal of Phase Equilibria and Diffusion Phase Relationship of the BaO-ZrO₂-YO_{1.5} System at 1500 and 1600 °C. *J. Phase Equilibria Diffus.* **2010**, *31* (4), 348–356. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9736-2>.
- (17) Oyama, Y.; Kojima, A.; Li, X.; Cervera, R. B.; Tanaka, K.; Yamaguchi, S. Phase Relation in the BaO-ZrO₂-YO_{1.5} System: Presence of Separate BaZrO₃ Phases and Complexity in Phase Formation. *Solid State Ionics* **2011**, *197* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.06.006>.
- (18) Løken, A.; Ricote, S.; Wachowski, S. Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes. *Crystals* **2018**, *8* (9). <https://doi.org/10.3390/cryst8090365>.
- (19) Han, D.; Hatada, N.; Uda, T.; Koc, R. Chemical Expansion of Yttrium-Doped Barium Zirconate and Correlation with Proton Concentration and Conductivity. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (11), 3745–3753. <https://doi.org/10.1111/jace.14377>.
- (20) Andersson, A. K. E.; Selbach, S. M.; Knee, C. S.; Grande, T. Chemical Expansion Due to Hydration of Proton-Conducting Perovskite Oxide Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97* (8), 2654–2661. <https://doi.org/10.1111/jace.12990>.
- (21) Yamazaki, Y.; Babilo, P.; Haile, S. M. Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate : A Thermodynamic Analysis of Water Uptake. *Chem. Mater.* **2008**, *125* (2), 6352–6357.
- (22) Kinyanjui, F. G.; Norberg, S. T.; Ahmed, I.; Eriksson, S. G.; Hull, S. In-Situ Conductivity and Hydration Studies of Proton Conductors Using Neutron Powder Diffraction. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 312–316. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.05.018>.
- (23) Hiraiwa, C.; Han, D.; Kuramitsu, A.; Kuwabara, A.; Takeuchi, H.; Majima, M.; Uda, T. Chemical Expansion and Change in Lattice Constant of Y-Doped BaZrO₃ by Hydration/Dehydration Reaction and Final Heat-Treating Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96* (3), 879–884.

- <https://doi.org/10.1111/jace.12172>.
- (24) Han, D.; Shinoda, K.; Uda, T. Dopant Site Occupancy and Chemical Expansion in Rare Earth-Doped Barium Zirconate. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97* (2), 643–650. <https://doi.org/10.1111/jace.12681>.
- (25) Han, D.; Shinoda, K.; Sato, S.; Majima, M.; Uda, T. Correlation between Electroconductive and Structural Properties of Proton Conductive Acceptor-Doped Barium Zirconate. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1243–1250. <https://doi.org/10.1039/C4TA05701E>.
- (26) Bjørheim, T. S.; Løken, A.; Haugsrud, R. On the Relationship between Chemical Expansion and Hydration Thermodynamics of Proton Conducting Perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (16), 5917–5924. <https://doi.org/10.1039/c5ta10090a>.
- (27) Okuyama, Y.; Kozai, T.; Sakai, T.; Matsuka, M.; Matsumoto, H. Proton Transport Properties of La_{0.9}M_{0.1}YbO_{3-δ} (M = Ba, Sr, Ca, Mg). *Electrochim. Acta* **2013**, *95*, 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.156>.
- (28) Okuyama, Y.; Kozai, T.; Ikeda, S.; Matsuka, M.; Sakai, T.; Matsumoto, H. Incorporation and Conduction of Proton in Sr-Doped LaMO₃ (M=Al, Sc, In, Yb, Y). *Electrochim. Acta* **2014**, *125*, 443–449.
- (29) Okuyama, Y.; Kozai, T.; Sakai, T.; Matsuka, M.; Matsumoto, H. Proton Transport Properties of La_{0.9}M_{0.1}YbO_{3-δ} (M = Ba, Sr, Ca, Mg). *Electrochim. Acta* **2013**, *95*, 54–59.
- (30) Schober, T.; Bohn, H. G. Water Vapor Solubility and Electrochemical Characterization of the High Temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}. *Solid State Ionics* **2000**, *127*, 351–360.
- (31) Kreuer, K. D.; Adams, S.; Munch, W.; Fuchs, A.; Klock, U.; Maier, J. Proton Conducting Alkaline Earth Zirconates and Titanates for High Drain Electrochemical Applications. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 295–306.
- (32) Kjølseth, C.; Wang, L. Y.; Haugsrud, R.; Norby, T. Determination of the Enthalpy of Hydration of Oxygen Vacancies in Y-Doped BaZrO₃ and BaCeO₃ by TG-DSC. *Solid State Ionics* **2010**, *181* (39–40), 1740–1745. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.005>.
- (33) Yamazaki, Y.; Yang, C.; Haile, S. M. Unraveling the Defect Chemistry and Proton Uptake of Yttrium-Doped Barium Zirconate. *Scr. Mater.* **2011**, *65* (2), 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.12.034>.
- (34) Kreuer, K. D.; Dippel, T.; Baikov, Y. M.; Maier, J. Water Solubility, Proton and Oxygen Diffusion in Acceptor Doped BaCeO₃: A Single Crystal Analysis. *Solid State Ionics* **1996**, *86–88* (PART 1), 613–620.

- [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00221-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00221-4).
- (35) Ricote, S.; Bonanos, N.; Caboche, G. Water Vapour Solubility and Conductivity Study of the Proton Conductor $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* **2009**, *180* (14–16), 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.016>.
- (36) Oishi, M.; Akoshima, S.; Yashiro, K.; Sato, K.; Mizusaki, J.; Kawada, T. Defect Structure Analysis of B-Site Doped Perovskite-Type Proton Conducting Oxide BaCeO_3 Part 1: The Defect Concentration of $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Y and Yb). *Solid State Ionics* **2009**, *180* (2–3), 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.12.025>.
- (37) Wang, Y.; Chesnaud, A.; Bevillon, E.; Yang, J.; Dezanneau, G. Synthesis, Structure and Protonic Conduction of $\text{BaSn}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, in and Gd). *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (13), 7688–7695. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.105>.
- (38) Wang, Y.; Chesnaud, A.; Bevillon, E.; Dezanneau, G. Properties of Y-Doped BaSnO_3 Proton Conductors. *Solid State Ionics* **2012**, *214*, 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.045>.
- (39) Bjørheim, T. S.; Rahman, S. M. H.; Eriksson, S. G.; Knee, C. S.; Haugsrud, R. Hydration Thermodynamics of the Proton Conducting Oxygen-Deficient Perovskite Series $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ with M = in or Sc. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (6), 2858–2865. <https://doi.org/10.1021/ic503006u>.
- (40) Zohourian, R.; Merkle, R.; Maier, J. Proton Uptake into the Protonic Cathode Material $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and Comparison to Protonic Electrolyte Materials. *Solid State Ionics* **2017**, *299*, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.09.012>.
- (41) Zohourian, R.; Merkle, R.; Raimondi, G.; Maier, J. Mixed-Conducting Perovskites as Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Understanding the Trends in Proton Uptake. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (35), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801241>.
- (42) Yajima, T.; Iwahara, H. Studies on Proton Behavior in Doped Perovskite-Type Oxides: (II) Dependence of Equilibrium Hydrogen Concentration and Mobility on Dopant Content in Yb-Doped SrCeO_3 . *Solid State Ionics* **1992**, *53–56*, 983–988. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90280-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90280-3).
- (43) Okuyama, Y.; Isa, K.; Lee, Y. S.; Sakai, T.; Matsumoto, H. Incorporation and Conduction of Proton in $\text{SrCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* **2015**, *275*, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.010>.
- (44) Okuyama, Y.; Ikeda, S.; Sakai, T.; Matsumoto, H. Incorporation of a Proton into

- La_{0.9}Sr_{0.1}(Yb_{1-x}M_x)O_{3-δ} (M = Y, In). *Solid State Ionics* **2014**, 262, 865–869. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.044>.
- (45) Farlenkov, A. S.; Putilov, L. P.; Ananyev, M. V.; Antonova, E. P.; Eremin, V. A.; Stroeveva, A. Y.; Sherstobitova, E. A.; Voronin, V. I.; Berger, I. F.; Tsidilkovski, V. I.; et al. Water Uptake, Ionic and Hole Transport in La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-δ}. *Solid State Ionics* **2017**, 306, 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.013>.
- (46) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.
- (47) Yamazaki, Y.; Kuwabara, A.; Hyodo, J.; Okuyama, Y.; Fisher, C. A. J.; Haile, S. M. Oxygen Affinity: The Missing Link between Hydration and Proton-Dopant Association Energies That Determine Proton Conductivities in Doped Barium Zirconates. *Chem. Mater.* **2020**, 32, 7292.
- (48) Blanc, F.; Sperrin, L.; Lee, D.; Dervişoğlu, R.; Yamazaki, Y.; Haile, S. M.; Paëpe, G. De; Grey, C. P. Dynamic Nuclear Polarization NMR of Low- γ Nuclei: Structural Insights into Hydrated Yttrium-Doped BaZrO₃. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5 (14), 2431–2436. <https://doi.org/10.1021/jz5007669>.
- (49) Kilner, J. A.; Waters, C. D. The Effects of Dopant Cation-Oxygen Vacancy Complexes on the Anion Transport Properties of Non-Stoichiometric Fluorite Oxides. *Solid State Ionics* **1982**, 6 (3), 253–259. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90046-7).
- (50) Barin, I. *Thermochemical Data of Pure Substances*; VCH, 1995. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>.
- (51) Takahashi, H.; Yashima, I.; Amezawa, K.; Eguchi, K.; Matsumoto, H.; Takamura, H.; Yamaguchi, S. First-Principles Calculations for the Energetics of the Hydration Reaction of Acceptor-Doped BaZrO₃. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1518–1526. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03907>.
- (52) Buannic, L.; Sperrin, L.; Dervişoğlu, R.; Blanc, F.; Grey, C. P. Proton Distribution in Sc-Doped BaZrO₃: A Solid State NMR and First Principle Calculations Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20 (6), 4317–4328. <https://doi.org/10.1039/c7cp08523k>.
- (53) Takahashi, H.; Oikawa, I.; Takamura, H. Atomistic Insight into the Correlation among Oxygen Vacancies, Protonic Defects, and the Acceptor Dopants in Sc-Doped BaZrO₃ Using First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (12), 6501–6507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11742>.
- (54) Buannic, L.; Blanc, F.; Hung, I.; Gan, Z.; Grey, C. P. Probing the Local

- Structures and Protonic Conduction Pathways in Scandium Substituted BaZrO₃ by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2010**, *20*, 6322–6332. <https://doi.org/10.1039/c0jm00155d>.
- (55) Oikawa, I.; Takamura, H. Correlation among Oxygen Vacancies, Protonic Defects, and the Acceptor Dopant in Sc-Doped BaZrO₃ Studied by ⁴⁵Sc Nuclear Magnetic Resonance. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6660–6667. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02441>.
- (56) Buzlukov, A. L.; Arapova, I. Y.; Verkhovskii, S. V.; Leonidov, I. A.; Leonidova, O. N.; Gerashenko, A. P.; Stepanov, A. P.; Kozhevnikov, V. L. Hydrogen Dynamics Features in BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-x/2}(OH)_y: High-Temperature ¹H NMR Studies. *J Solid State Electrochem* **2016**, *20*, 609–617. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-3086-2>.
- (57) Bernstein, M. A.; King, K. F.; Zhou, X. J. *Handbook of MRI Pulse Sequences*; Elsevier Academic Press, 2004.
- (58) Longo, A.; Giannici, F.; Balerna, A.; Ingrao, C.; Deganello, F.; Martorana, A. Local Environment of Yttrium in Y-Doped Barium Cerate Compounds. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (24), 5782–5788. <https://doi.org/10.1021/cm0615018>.
- (59) Giannici, F.; Longo, A.; Deganello, F.; Balerna, A.; Arico, A. S.; Martorana, A. Local Environment of Barium, Cerium and Yttrium in BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} Ceramic Protonic Conductors. *Solid State Ionics* **2007**, *178* (7–10), 587–591. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.015>.
- (60) Giannici, F.; Longo, A.; Balerna, A.; Kreuer, K.-D.; Martorana, A. Proton Dynamics in In:BaZrO₃: Insights on the Atomic and Electronic Structure from X-Ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (13), 2641–2649. <https://doi.org/10.1021/cm803379n>.
- (61) Giannici, F.; Shirpour, M.; Longo, A.; Martorana, A.; Merkle, R.; Maier, J. Long-Range and Short-Range Structure of Proton-Conducting Y:BaZrO₃. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (11), 2994–3002. <https://doi.org/10.1021/cm200682d>.
- (62) Toyoura, K.; Meng, W.; Han, D.; Uda, T. Preferential Proton Conduction along a Three-Dimensional Dopant Network in Yttrium-Doped Barium Zirconate: A First-Principles Study. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (45), 22721–22730. <https://doi.org/10.1039/c8ta08283a>.
- (63) Kasamatsu, S.; Sugino, O.; Ogawa, T.; Kuwabara, A. Dopant Arrangements in Y-Doped BaZrO₃ under Processing Conditions and Their Impact on Proton Conduction: A Large-Scale First-Principles Thermodynamics Study. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 12674–12686.

- (64) Jedvik, E.; Lindman, A.; Benediktsson, M. P.; Wahnström, G. Size and Shape of Oxygen Vacancies and Protons in Acceptor-Doped Barium Zirconate. *Solid State Ionics* **2015**, *275*, 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.02.017>.
- (65) Tsidilkovski, V.; Kuzmin, A.; Putilov, L.; Balakireva, V. H/D Isotope Effect for Hydrogen Solubility in BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}: Chemical Expansion Studies. *Solid State Ionics* **2017**, *301*, 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.028>.
- (66) 山本孝. 4d,5d遷移金属のXANESスペクトルによる化学状態分析. 放射光 **2012**, *25* (1), 3–11.
- (67) 日本XAFS研究会. *XAFSの応用と基礎*, 講談社, 2017.
- (68) Krause, M. O.; Oliver, J. H. Natural Widths of Atomic K and L Levels, K α X-Ray Lines and Several KLL Auger Lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8* (2), 329–338.

第 2 章 スカンジウム置換ジルコン酸バリウムにおける水和反応と局所構造

2.1 緒言

本章では、Sc 置換 BaZrO_3 に存在し得る Sc-Vo-Sc、Sc-Vo-Zr および Zr-Vo-Zr のうち、水和反応サイトとなる酸素空孔の局所構造を特定することを目的とした。この目的を達成するため、酸素空孔の存在割合および水和に対する寄与を、レプリカ交換モンテカルロサンプリング(RXMC)、第一原理計算、in situ XAS および TGA を組み合わせて評価した。レプリカ交換法は、確率関数を用いて、構造モデルを事前に仮定することなく、膨大な配置数から統計熱力学的な安定構造を効率的にサンプリングする手法である。本手法を用いた酸素空孔の安定配置計算は Y 置換 BaZrO_3 で開発されており¹、これを Sc 置換 BaZrO_3 へと適用した(付録 2.5.1)。水和反応前に存在する酸素空孔の分布割合を、227–2227 °C の温度範囲で算出することで、水和前の酸素空孔分布を定量した。実験による配位数変化の評価には、in situ XAS を適用し、X 線吸収微細構造(XANES)領域の電子構造解析によって B サイトの配位数を評価した。加えて、in situ XAS 実験時と同一条件の TGA 評価を行い、プロトン濃度を定量することで、水和反応に用いられた酸素空孔を定量した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料合成

$\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4$, 以下 0Sc、20Sc、40Sc)試料はそれぞれ化学溶液法によって合成した。出発原料として、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (純度 99.9%、和光純薬製)、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (純度 99.0%、関東化学製)、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (純度 99.9%、高純度化学製)を用いた。 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶水量 m 、 n は熱重量分析 (TGA; STA Jupiter 449 C, Netzsch 製)により、熱分解反応を考えることにより、それぞれ 1.83 および 3.17 と決定された。これらの出発原料を必要な物質量となるよう秤量し、蒸留水に溶解させた。その後、キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸 (EDTA; 純度 99.0%、同仁化学製)およびクエン酸(純度 99.5%、和光純薬製)をそれぞれ金属カチオンの 1.5 mol 倍となるよう投入し、アンモニア水溶液(28%、キシダ化学製) によって $\text{pH}=10$ として、これらを溶解させた。ホットプレート上での加熱によって溶媒を蒸発させたゲル化した前駆体を得た。前駆体粉末を空气中で 900°C 、15 h の条件で加熱し、仮焼体を得た。この粉末を容積 45 ml の容器を用いた遊星ボールミルによりエタノール中で、ジルコニア製ボール(96.4% ZrO_2 , 3.2% MgO , Fritsch 製)を媒体として 300 rpm、2 h の条件で湿式粉砕した。粉末を円盤型に一軸成形し、300 MPa で静水圧プレスにより等方的に加圧した後、乾燥空気 100 ml min^{-1} 雰囲気下にて、 1600°C 、30 h(0Sc、20Sc)または 24 h(40Sc)の条件で焼結した。この緻密体をメノー乳鉢で粉砕した。さらに遊星ボールミルを用いてエタノール中で、ジルコニア製ボールを粉砕媒体として 300 rpm、2 h の条件で湿式粉砕した。得られた粉末を熱重量分析(TGA)および X 線吸収分光法(XAS)の測定用試料とした。

2.2.2 誘導結合プラズマ発光分光分析を用いた化学組成の同定

誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)は、SPS-3520UV(日立ハイテク社製)を用いて行った。表 2-1 に ICP-OES によるカチオン組成分析結果を示した。作製した 20Sc の組成は $\text{Ba}_{1.00}\text{Zr}_{0.80}\text{Sc}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ と決定され、Ba 欠損など水和反応に影響する仕込み組成からのずれ²が生じていないことがわかった。このときの完全脱水状態における酸素空孔濃度は、欠陥反応式(1.2)から 0.1、理論最大プロトン濃度は式(1.6)から 0.2 と予測される。

2.2.3 熱重量分析を用いたプロトン濃度の評価

プロトン濃度を決定するため、TGA により重量変化を測定した。ガス・温度条件として、乾燥 Ar、1000°C で 2.5 h 保持し完全に脱水させた。続いて、ガス雰囲気を加湿 Ar ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023, 0.008 \text{ atm}$) に切り替えた。その後、温度を 100°C 刻みで下げ、室温までの各温度で水和反応時の変化を捉えた。高温乾燥条件下におけるプロトン濃度が 0 であると仮定し、水蒸気導入後の重量増分から式(1.6)を用いて各温度におけるプロトン濃度を算出した。また、後述の in situ XAS と同一の温度・水蒸気分圧 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) におけるプロトン濃度の定量を行い、XAS 測定時の水和反応が平衡状態に達していることを確認した。

2.2.4 その場高温 X 線回折法を用いた結晶構造の解析

in situ 粉末 XRD (D8 Discover、Bruker AXS) は、加熱チャンバー (XRK-900、Anton Paar) を用いて行った。光源には Cu-K α 線を用いた。ガス雰囲気は、TGA と同一の $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (0.023、0.008 atm) に加湿した N₂ を流速 100 ml min⁻¹ に制御した。また脱水状態の標準測定として、真空条件 (~10⁻⁴ atm) での測定を同様に行った。回折パターンは、100–900°C の範囲温度範囲で、50°C 刻みで測定した。各温度に到達後、60

min 保持した後、回折パターンを 2θ が $18\text{--}80^\circ$ の範囲で測定した。リートベルト解析はソフトウェア TOPAS 5 (Bruker AXS) を用いて行った。

2.2.5 その場 X 線吸収分光法を用いた局所構造の評価

水和反応中のその場 X 線吸収分光法 (in situ XAS) 測定は、透過法にて 20Sc の Sc K 吸収端および 0–40Sc の Zr K 吸収端で、SAGA-LS の BL11 および BL07 にて行った。in situ XAS 測定および TGA には同一の試料を用いた。0–40Sc の吸収スペクトルは、加湿 ($p\text{H}_2\text{O}=0.023\text{ atm}$) および乾燥 He 雰囲気中で測定を行った。温度は、乾燥 He 下で 800°C まで昇温・測定した後、 600°C まで冷却し、加湿 ($p\text{H}_2\text{O} = 0.023\text{ atm}$) または乾燥 He 下で 200°C 刻みの室温までの各温度において、水和反応が進行するように 60 min の保持後に測定した。X 線エネルギーは窒化ホウ素 BN と混合した Sc_2O_3 ペレットおよび Zr 金属箔を Sc K 吸収端および Zr K 吸収端用の標準試料に用いて校正した。

2.3 結果および考察

2.3.1 高温における格子膨張

作製した 0–40 at% Sc 置換ジルコン酸バリウム³の室温における XRD パターンを図 2-1 に、リートベルト解析により得られた構造パラメーターを表 2-2 に示す。いずれの回折パターンも第 2 相を含まない立方晶 $Pm-3m$ の単一相に帰属された。このときの格子定数 a の Sc 濃度に対する依存性を文献値とともに図 2-2 に示す。6 配位 Sc のイオン半径(0.745 Å)は Zr(0.72 Å)よりも大きいにもかかわらず³、乾燥条件下での格子定数は Sc 濃度に対して直線的に減少している。配位数の小さいイオンはよりイオン半径が小さくなるため³、この結果は RXMC(2.5 付録参照)における、Sc-Vo(5 配位 Sc)が Zr-Vo よりも優先的に形成されるという計算結果と一致する。対照的に、加湿した試料では、格子定数は Sc 濃度の増加に伴って直線的に増加し、プロトン導入による格子膨張する傾向を示している⁴⁻⁶。これは、酸素空孔を OH 基で埋めると、Sc の配位数、すなわちイオン半径と格子が大きくなること、および格子間に入ったプロトンが格子を膨張させることが一因である。外れ値を除いて⁷、Sc 置換ジルコン酸バリウムの格子定数の報告値^{4,6,8,9}は、この格子定数の範囲に収まっている。これは、格子のサイズがプロトン導入の程度、つまり乾燥条件下で存在する酸素空孔を埋める OH 基の量を反映していることに対応する。

図 2-3 に加湿($p_{H_2O}=0.023, 0.008 \text{ atm}$)および真空乾燥雰囲気³で測定した in situ HT-XRD パターンを、図 2-4 にリートベルト解析によって得られた格子定数の温度依存性を示す。乾燥雰囲気での格子定数は、完全脱水が達成されていない低温におけるわずかな膨張を除き、温度に対して直線的に増加した。このとき 600–900°C の高温域の外挿によって算出した線熱膨張係数は $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、アクセプター置換ジルコン酸バリウムにおける報告値 $(8.0\text{--}10.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と一致していた¹⁰⁻¹³。一方で、加湿雰囲気における格子定数は乾燥雰囲気のものと比較して、水和の影響によって膨

張していた。これは既存のアクセプター置換ジルコン酸バリウムで報告されている傾向と同様に、水和反応に伴って格子が化学膨張している挙動を捉えたものである。

表 2-1. ICP-OESによる20Scのカチオン組成分析結果.

	Ba	Zr	Sc
質量比 / mass%	50.3 ± 0.1	26.7 ± 0.1	3.2
モル比	1.000 ± 0.002	0.800 ± 0.003	0.20

表 2-2. Sc 置換ジルコン酸バリウムの室温における構造パラメーター.

BaZrO₃ dry

元素	ワイクフ位置	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0127(1)
Zr	1 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0027(2)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.0149(4)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.194(3)$ Å, $R_{wp} = 7.13\%$, $R_{exp} = 5.35\%$, $S = 1.33$.

BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-δ} dry

元素	ワイクフ位置	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0154(2)
Zr	1 <i>a</i>	0.8	0	0	0	0.0083(2)
Sc	1 <i>a</i>	0.2	= <i>x</i> (Zr)	= <i>y</i> (Zr)	= <i>z</i> (Zr)	= <i>U</i> (Zr)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.0096(8)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.186(3)$ Å, $R_{wp} = 10.39\%$, $R_{exp} = 7.50\%$, $S = 1.39$.

BaZr_{0.6}Sc_{0.4}O_{3-δ} dry

元素	ワイクフ位置	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0162(1)
Zr	1 <i>a</i>	0.6	0	0	0	0.0098(2)
Sc	1 <i>a</i>	0.4	= <i>x</i> (Zr)	= <i>y</i> (Zr)	= <i>z</i> (Zr)	= <i>U</i> (Zr)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.0037(4)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.179(3)$ Å, $R_{wp} = 8.39\%$, $R_{exp} = 4.94\%$, $S = 1.69$.

BaZrO₃ wet

元素	ワイクフ位置	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0127(1)
Zr	1 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0027(2)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.0149(4)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.194(3)$ Å, $R_{wp} = 8.63\%$, $R_{exp} = 10.21\%$, $S = 1.18$.

BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-δ} wet (C_H=0.144)

元素	ワイクフ位置	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0177(2)
Zr	1 <i>a</i>	0.8	0	0	0	0.0091(2)
Sc	1 <i>a</i>	0.2	= <i>x</i> (Zr)	= <i>y</i> (Zr)	= <i>z</i> (Zr)	= <i>U</i> (Zr)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.0149(8)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.197(3)$ Å, $R_{wp} = 10.41\%$, $R_{exp} = 7.60\%$, $S = 1.37$.

BaZr_{0.6}Sc_{0.4}O_{3-δ} wet (C_H=0.38)

元素	ワイクフ位置	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0162(1)
Zr	1 <i>a</i>	0.6	0	0	0	0.0060(2)
Sc	1 <i>a</i>	0.4	= <i>x</i> (Zr)	= <i>y</i> (Zr)	= <i>z</i> (Zr)	= <i>U</i> (Zr)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.0030(4)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.208(3)$ Å, $R_{wp} = 8.43\%$, $R_{exp} = 4.97\%$, $S = 1.69$.

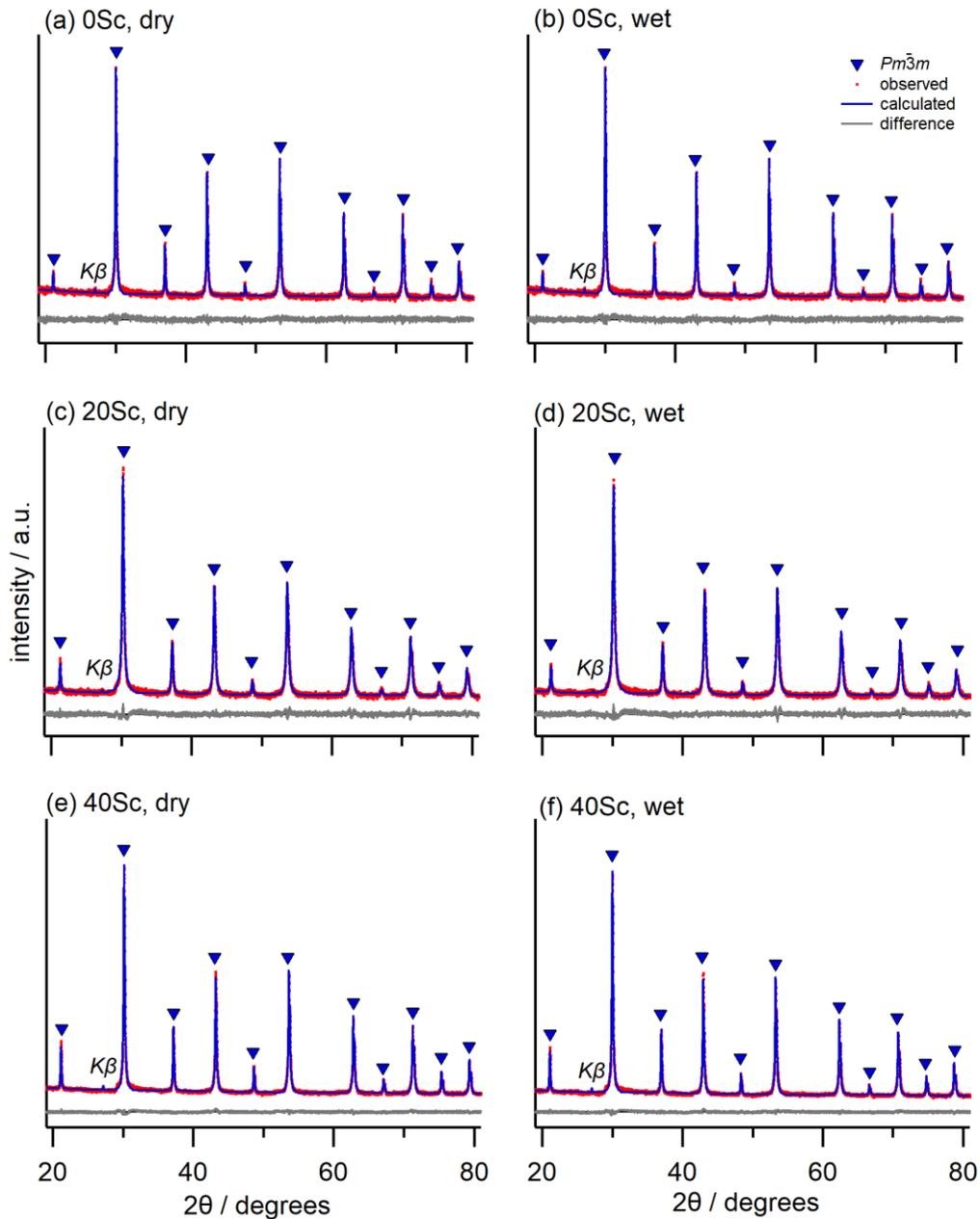


図 2-1. 0–40 at% Sc 置換ジルコン酸バリウムにおける室温の X 線回折パターン. それぞれ Sc 濃度(a, b) 0% (c, d) 20% および(e, f) 40% において、乾燥および加湿雰囲気での熱処理後の測定結果を示した. $2\theta=27^\circ$ 付近のピークは、主ピークの $K\beta$ 回折に起因する.

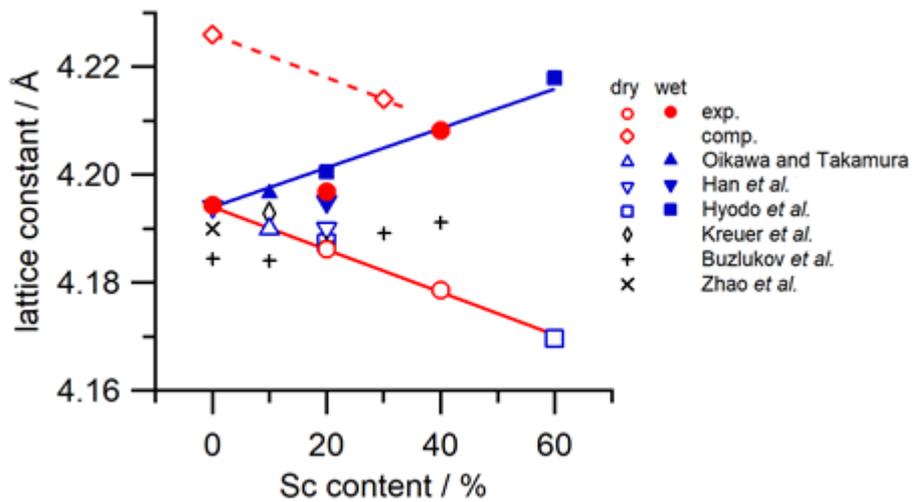


図 2-2. Sc 置換 BaZrO₃ における格子定数の Sc 濃度依存性. 図中 comp. は第一原理計算による格子定数計算の結果(付録 2.5.1、図 S2-4)であり、電子勾配の近似(GGA-PBE)に起因して、実験値と比較して約 0.03 Å ほどわずかに大きな値を示した. 青および黒のプロットは文献値を表す⁴⁻⁹.

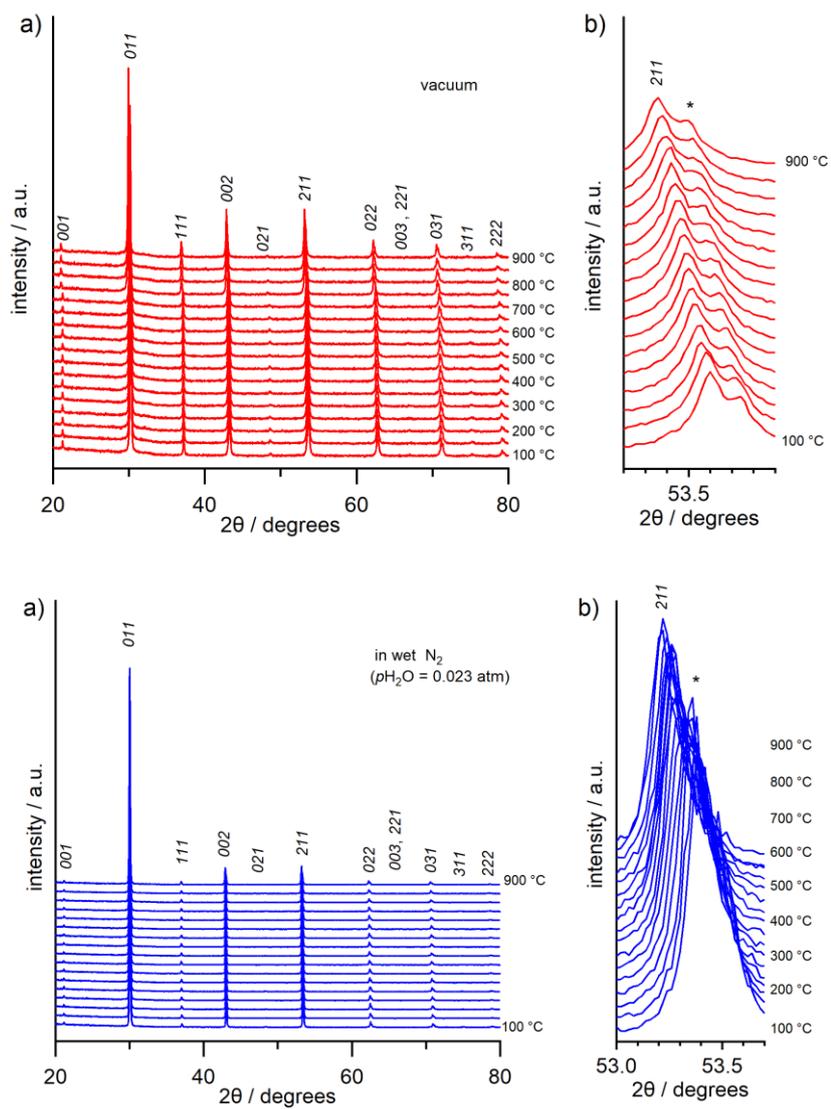


図 2-3. 乾燥(上)および加湿(下)雰囲気における 20Sc の XRD パターンの温度依存性. *印は Cu-K α 2 線の 2 1 1 反射面に対応するピークを表す.

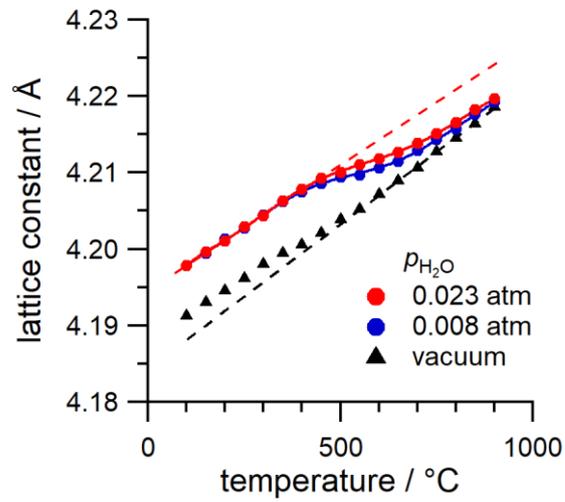


図 2-4. 20Sc における格子定数の温度依存性. 黒破線は真空条件下における測定の高温度域(600–900°C)からの直線外挿を、赤破線はプロトン濃度が最大に近い 250°C以下の低温領域からの外挿を示す.

2.3.2 プロトン濃度の温度依存性と水和反応

TGA を用いて 0–40 at% Sc 置換 BaZrO₃ の水和反応を観測した。式(1.2)から予測されるように、水和反応は 20%および 40%Sc 置換 BaZrO₃ では観測されたが、アクセプター置換していない BaZrO₃ では生じなかった(図 2.5–2.7)。用いた試料の水和反応は従来知られている水和反応と同様、低温・高水蒸気分圧・高 Sc 濃度ほどプロトンが導入されやすい傾向を示した^{9,14}。また 100 °C 以下の重量増分は水和反応よりも表面への水分子の吸着の影響によるものと考えられる¹⁵。この表面吸着の影響が見られる値を除くと、20Sc の最大プロトン濃度は 0.144 であり、式(1.2)および(1.6)から予測される理論最大値 0.2 には達しなかった。これは酸素空孔のうち 72 %が水和反応によって補填され、残りの空孔は水和反応によって消費されないことを意味する。このような不完全な水和反応は Sc および他のアクセプター置換ジルコン酸バリウムでも報告されている^{16,17}。

酸化物における水和反応の熱力学は、van't Hoff の式を用いて評価できる^{15–17}。

$$\ln K_w = \ln \left\{ \frac{4[\text{OH}'_o]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}(6 - [\text{Sc}'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}'_o])([\text{Sc}'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}'_o] - 2[V_{\text{O}, \text{inactive}}^{\bullet\bullet}])} \right\},$$

$$= -\frac{\Delta H_w}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_w}{R}$$

ΔH_w および ΔS_w は水和反応のエントロピーおよびエンタルピーを表し、 $[i]$ は化学種 i の濃度を意味する。ここで、水和反応に使われない酸素空孔 $V_{\text{O}, \text{inactive}}^{\bullet\bullet}$ を平衡反応の考慮に入れている^{16,17}。得られた van't Hoff プロットを図 2-8(b)に示した。20Sc および 40Sc では 500 °C 以上の温度域で直線関係が得られ、ほとんど単一の熱活性化過程が反応を支配していることを示した。エンタルピーおよびエントロピーは 20Sc および 40Sc でそれぞれ $\Delta H_w = -87 \text{ kJmol}^{-1}$ と $\Delta S_w = -94 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $\Delta H_w = -112 \text{ kJmol}^{-1}$ と $\Delta S_w = -118 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ と決定され、10–59 at% Sc 置換 BaZrO₃ の報告値と近い値を示した^{6,9}。

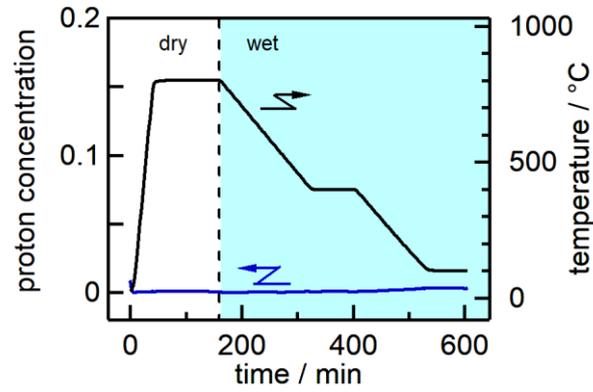


図 2-5. 無置換 BaZrO₃ におけるプロトン濃度変化.

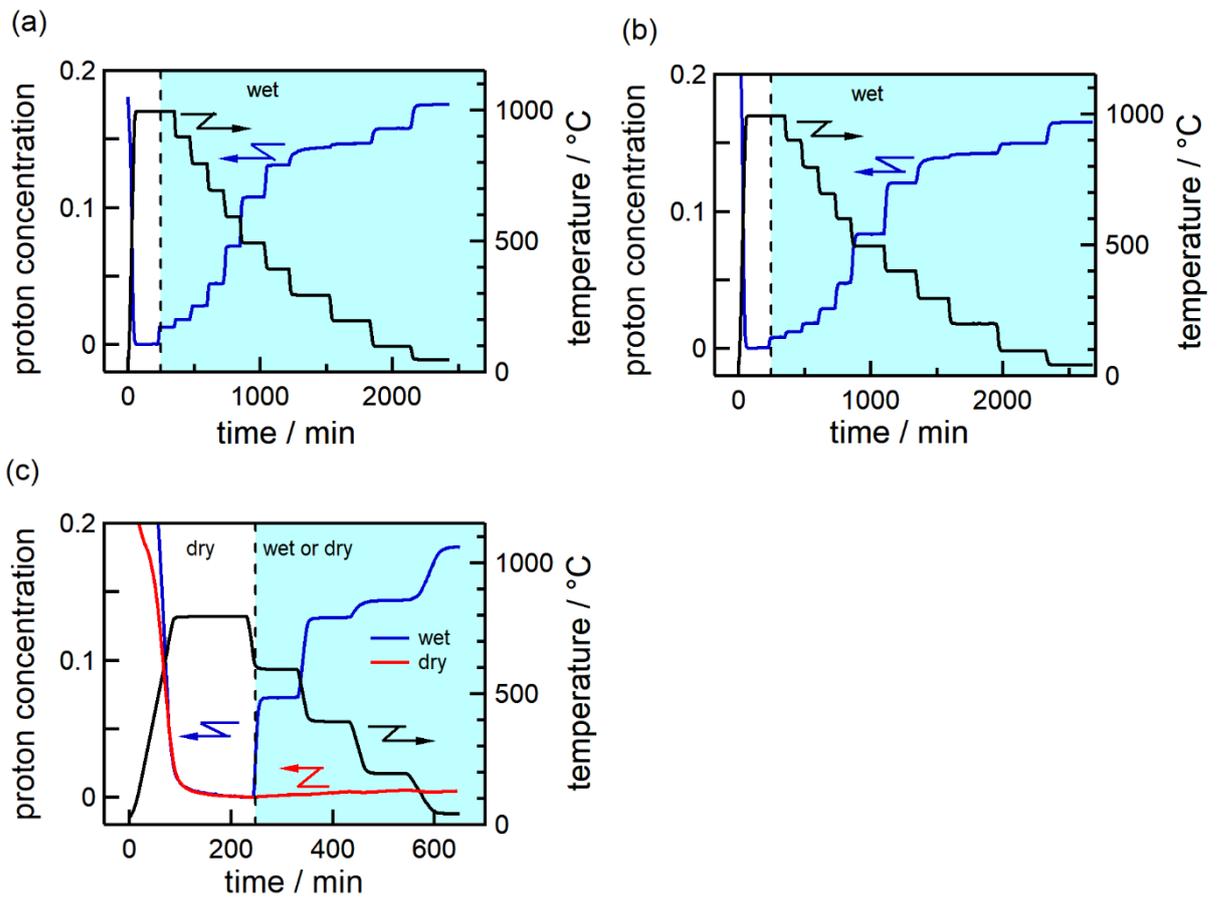


図 2-6. 20Sc におけるプロトン濃度変化. (a) $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023$ atm、(b) $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.008$ atm における重量変化および(c) in situ XAS 測定条件と同一の水蒸気分圧・温度における重量変化.

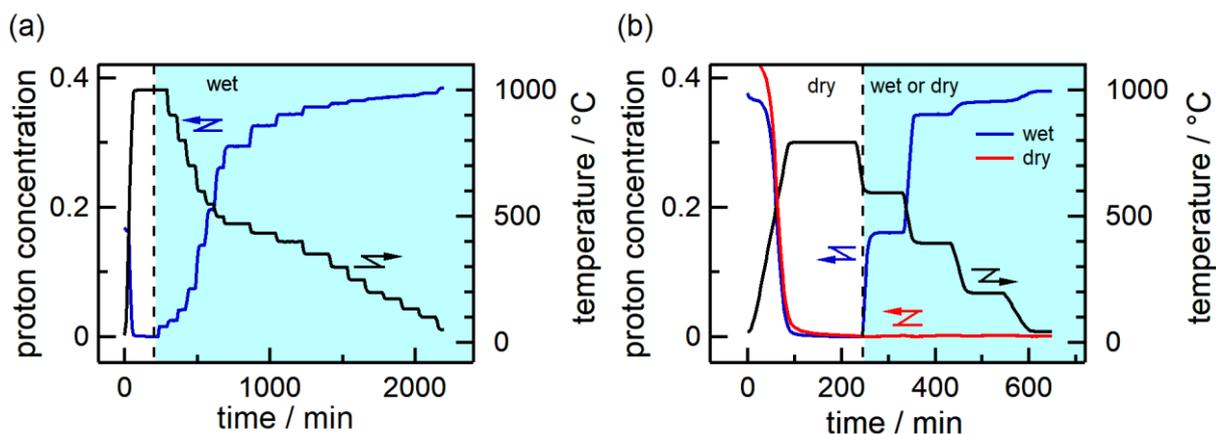


図 2-7. 40Sc におけるプロトン濃度変化の観測結果. (a) $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023$ atm における重量変化および(b) in situ XAS 測定条件と同一の水蒸気分圧・温度における重量変化.

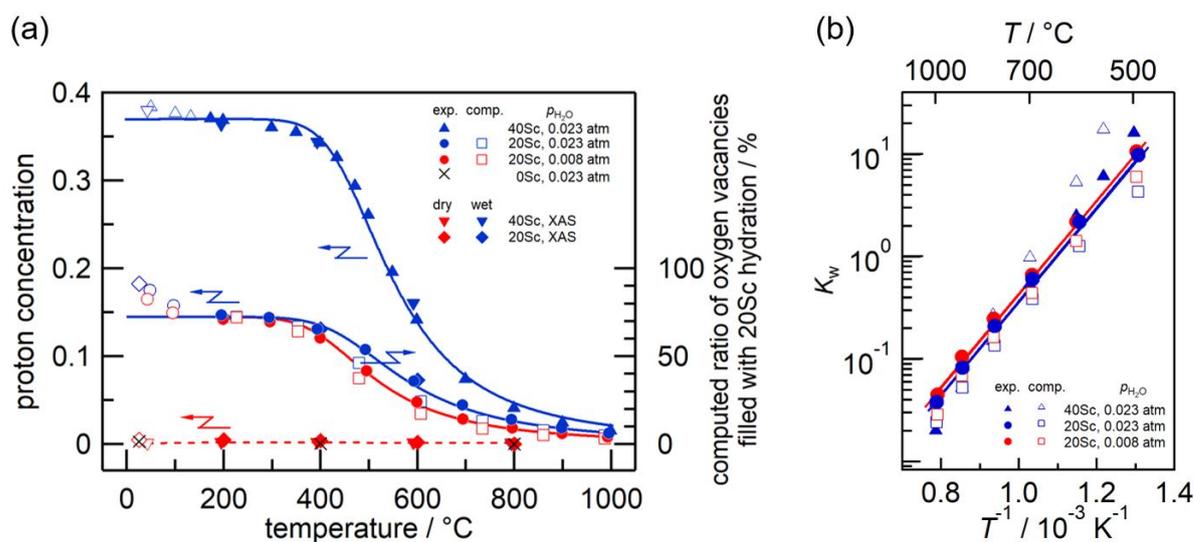


図 2-8. Sc 置換 BaZrO_3 における(a)プロトン濃度の温度依存性および(b)水和反応の平衡定数 K_w の van't Hoff プロット. 図中 comp. は DFT-RXMC 法により求めた酸素空孔分布をもとに算出した値を示す(付録 2.5.1、図 S2-3 参照).

2.3.3 水和反応に伴う化学膨張

図 2-4 に示した HT-XRD の結果を用いて、真空乾燥雰囲気中で観測された温度による格子膨張を差し引いた水和反応による化学格子膨張を見積もった。乾燥測定における高温からの外挿値を完全脱水状態の格子定数とみなし、水和反応による格子の化学膨張率 ϵ_{hyd} を式(1.13)に基づいて算出した。化学膨張率のプロトン濃度依存性(図 2-9)は非線形性を示し、プロトン導入量が多い領域(低温)では単位量プロトンあたりの膨張率の増加(化学膨張係数)が小さく、一定の値に近づいていくことがわかった。一方で、高温のプロトン濃度が低い領域では傾きが急峻であり、酸素空孔とプロトンが共存する領域では水和反応による化学膨張が大きいことが明らかになった。同様のプロトン濃度依存性は Y 置換 BaZrO_3 においても観測された。実際に式(1.14)から計算された化学膨張係数 β_{hyd} の温度依存性を図 2-10 に示す。

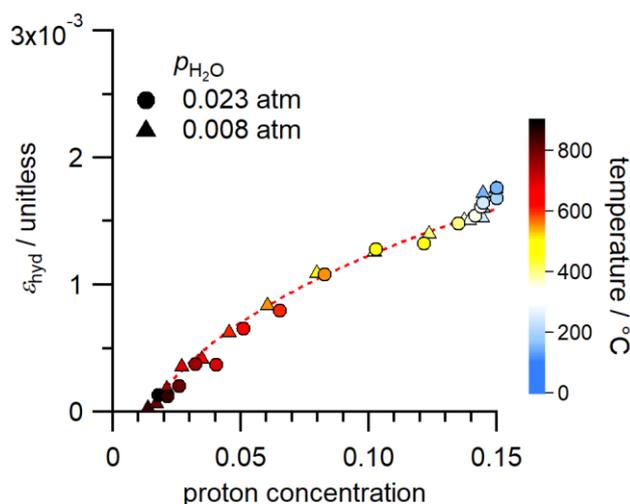


図 2-9. 20Sc における化学膨張率 ϵ_{hyd} のプロトン濃度依存性.

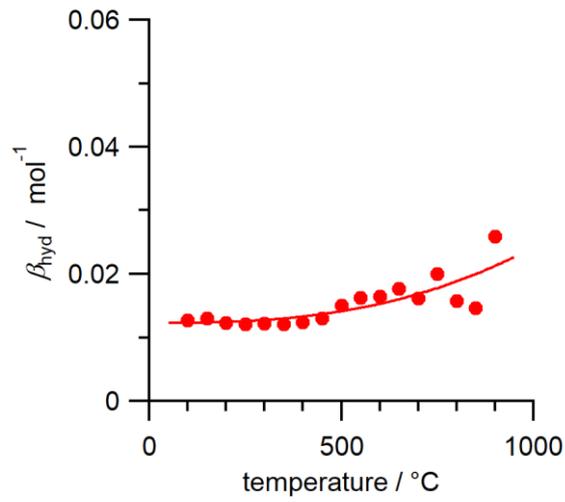


図 2-10. 20Sc における化学膨張係数 β_{hyd} の温度依存性. 室温から 500°C の範囲では化学膨張係数が 0.012–0.014 mol⁻¹ 程度と小さくほぼ横ばいで、高温で徐々に大きくなり、900°C では 0.028 mol⁻¹ であった.

2.3.4 水和反応に寄与する酸素空孔の局所構造

図 2-11 に乾燥および加湿雰囲気中で測定した 20Sc の Sc および Zr K 吸収端における XANES スペクトルを示す。Sc の XANES スペクトルにおいて、4490 及び 4492 eV 付近の pre-edge 領域に 2 つのピークが観測された。これは Sc3d-O2p_π 混成軌道への励起に対応する。第一原理計算による再現スペクトル(付録 2.5.3)を参照すると、前者が ScO₅ に対応し、後者が ScO₆ に対応すると帰属された。ScO₅ および ScO₆ のピークが共存していることは、RXMC の計算結果(付録 2.5.1)、および室温で脱水した 10–30Sc における ex situ ⁴⁵Sc NMR の結果と一致している¹⁸。乾燥雰囲気における測定で、配位数が大きく変わらないと考えられるにもかかわらず、高温で ScO₅ ピーク強度がより大きくなったことは、温度によって状態密度の広がりが大きくなることで pre-edge 領域における励起確率が高くなったことを表している。また、Zr K 吸収端について、18005 eV の pre-edge 領域の X 線吸収は、禁制遷移である Zr1s から Zr3d-O2p_π 混成軌道への励起に対応し、18018 eV および 18030 eV に見られる post-edge ピークは、許容遷移である Zr1s から Zr5p_σ 軌道への励起に対応している。温度の上昇とともに pre-edge ピークの強度はわずかに増加し、post-edge ピークの強度はわずかに減少した。これは高温において Zr3d-O2p_π 混成軌道が部分的に空軌道となり、Zr1s から混成軌道への励起がより起こりやすくなることに起因すると考えられる。また図 2-11 の各スペクトルの吸収端エネルギーを図 2-12 に示す。Sc および Zr の K 吸収端エネルギーはそれぞれ 4502 eV および 18010 eV であり、水蒸気分圧条件および温度によって変化しなかった。これは全ての実験条件において、電子の双極子遷移が起こっておらず、Sc および Zr の酸化状態(価数)が不変であることを意味する。

図 2-13a および 2-13b は、ScO₅ と ScO₆ に対応する pre-edge XANES ピークの水和反応および温度変化に伴う面積変化を示したものである。乾燥状態と加湿状態をそれぞれ白抜きおよび塗りつぶしたプロットで示している。両者の差(塗り潰された領域)は

スペクトルの温度による効果を排除したものであり、水和反応に伴って Sc 隣接する酸素空孔が OH 基で満たされるときの Sc 配位数変化に対応する。4490 eV (ScO₅, 図 2-13a) では Sc の pre-edge の面積が減少し、4492 eV (ScO₆, 図 2-13b) では面積が増加した。

Sc ドーパントとは対照的に、0Sc、20Sc および 40Sc 試料における水和反応および温度変化に伴う宿主 Zr サイト周辺の局所環境の変化は極めて小さい(図 2-11b および d、図 2-15 および 2-16)。このことは、Sc サイトに隣接する酸素空孔が、Sc 置換ジルコン酸バリウム の主な水和反応サイトであることを定性的に反映している。ここで Zr-V_O の変化に対応するピーク面積変化量を見積もるため、異なる量の酸素空孔を含む 0Sc(図 2-14)、20Sc(図 2-11b)、および 40Sc(図 2-15)の Zr K 吸収端 XANES スペクトルで pre-edge 面積を比較した(図 2-16)。これは、元素置換による酸素空孔の生成が起これない無置換 BaZrO₃ のスペクトルを[V_O]=0(全ての Zr が 6 配位)の標準として用いて、pre-edge 領域における配位数変化に対する XANES の感度を定量した。600 °C と 800 °C において、Sc 置換量が増加するにつれて、すなわち V_O が増加して[Zr-V_O]が増大するとともに、pre-edge 面積が増加した。Sc 濃度変化に伴う pre-edge 面積の変化を図 2-17 に示す。このときの面積変化量を Zr-V_O 配位数変化に対する pre-edge 面積変化の基準とし、600 °C 加湿雰囲気下における pre-edge 面積から、水和反応に伴う Zr-V_O 配位数の変化を見積もった。図 2-18b では、各温度での乾燥状態から加湿状態へ変えたときの pre-edge 面積の変化を y 軸に示し、Zr 濃度で規格化した[Zr-V_O]に対してプロットした。Zr 配位数の減少に伴って Zr K 吸収端の pre-edge 面積が増加することがわかっていることから(図 2-17)、600 °C における pre-edge 面積が水和反応に伴って負の値を示すことは、Zr サイトに隣接する酸素空孔が OH 基で満たされていることを意味している。この結果から、Sc-V_O-Zr が部分的に水和に寄与していることが示唆された。

酸素空孔の局所配置と水和反応に伴う変化は、M-V_O で表される 1 配位の情報とし

て観測されており、本研究の 20Sc についてもこの形で比較することで、水和反応の主サイトが Sc-V₀-Sc であることを支持できる。先行研究の結果と比較すると、10 at% Sc 置換 BaZrO₃ において ex situ NMR により観測された Sc-V₀ および Zr-V₀ いずれにおいても水和反応が生じているという結果と一致する⁴。先行研究においては水和反応に伴う Zr 配位環境の変化は直接観測されていないが、5 配位および 6 配位に帰属される Sc を定量することで、系内には Zr-V₀ が存在し、水和反応により消費され Zr-OH が形成されていることが示された⁴。本研究においても Sc-V₀-Zr の存在および、これらの水和反応への寄与を RXMC による酸素空孔分布と 600°C の in situ XAS を組み合わせることで定量した。これは、系内に存在する酸素空孔種に関して先行研究との矛盾はない。しかし、Sc-V₀ および Zr-V₀ の量比は NMR による結果と大きく異なる。図 2-20a には先行研究および本研究において観測された Sc 置換 BaZrO₃ における Sc-V₀ および Zr-V₀ 濃度を水和の程度に対して図示している。測定試料における Sc 濃度が異なるため、横軸はドーパント濃度で規格化した。NMR の結果においては、Sc-V₀ と Zr-V₀ の存在比はいずれの水和量においても概ね 1:1 であるが、本研究の結果では Sc-V₀ の存在比が多くなっている。この差が観測された理由の 1 つに、ドーパント濃度の違いによって酸素空孔の分布が変わっている可能性が考えられる。RXMC 計算で求めた Y 置換 BaZrO₃ の 872°C における酸素空孔配置を参照すると¹、Y 濃度が高濃度となる 15–30 at% の試料と比較して、7 at% の低 Y 濃度時には Zr-V₀ 割合が多くなる(図 2-20b)。Sc 系でも同様の傾向を示すと仮定すると、10 at% Sc という比較的 low ドーパント濃度の試料で行われた先行研究は、プロトン導入前の酸素空孔が多く存在する高温領域で Sc-V₀ が少なくなり、本研究では多く観測された Sc-V₀ が Zr-V₀ と同量程度しか観測されなかったと考えられる。また、NMR は室温測定であったのに対し、本研究ではその場観察で行った点も異なる理由の 1 つと考えられる。酸素空孔の配位環境は大きな温度依存性を持っているため(図 S2-3)、室温における ex situ 測定において観測さ

れるScおよびZrに配位する酸素空孔濃度は、測定試料がどのような温度履歴で水和されたかが大きく依存する。先行研究において最も酸素空孔濃度が大きくなる $C_H \approx 0$ では 900°Cで脱水和している。900°Cでは、Zr- V_O の存在比が大きくなり始めることから(図 2-20c)、この状態が測定試料で凍結されると Zr- V_O の存在比を過大に評価する可能性がある。

脱水状態で酸素空孔がどのような存在比で分布しているかを考慮することで、実際にその配置で水和反応が起こっているかどうかを見積もることができる。Sc- V_O -Sc が主な水和反応サイトであるという本研究の結果は、第一原理計算により提案された Sc- V_O -Sc は完全水和時にのみ水和に寄与しはじめるという結果とは異なる¹⁹。Sc- V_O -Sc は比較的安定な酸素空孔であるため、水和が進行した場合に水和すると提案されている。本研究により、40%の酸素空孔が水和する 600°Cにおいて、水和に寄与した酸素空孔の約 72%が Sc- V_O -Sc と見積もられ、完全水和していない条件でも多数派であることが示唆された。Takahashi らの第一原理計算で本結果を予測できなかった原因は、有限温度における酸素空孔配置を考慮できなかったためである。第一原理計算の結果は絶対零度における酸素空孔の安定性であり、有限温度における酸素空孔の分布を直接示すものではない。そのため、Sc、酸素空孔およびプロトンがある特定の配置で分布すると仮定する必要があり、先行研究においては Zr- V_O -Zr が系内に存在することを想定している。この点が RXMC の計算結果との差を生じている。これは、高濃度のドーパントを置換したプロトン伝導体では、有限温度における酸素空孔の分布を考慮することの重要性を示す結果である。

全ての結果から、水和反応前に存在する酸素空孔が実際にどのように水和反応に寄与するかを議論する。ScO₅ および ScO₆ に起因する pre-edge ピークは、それぞれ水和反応に伴って直線的に減少および増加しており、Scに隣接する $V_O(\text{Sc-}V_O)$ が OH 基で埋まり、ScO₆ 八面体が形成されることを示している。乾燥および加湿雰囲気下での

XRD 測定によって得られた格子定数が Sc 置換によって収縮および膨張したことは、いずれも上記の Sc K 吸収端の XANES 測定結果を裏付けるものである。熱重量分析測定において、水和反応に用いられた酸素空孔は最大で約 72% である。ここで RXMC 計算を参照すると(付録 2.5.1 図 S2-3)、水和反応を観測した 1000°C 以下では酸素空孔のうち Sc-Vo-Sc が 60–70% の多数を占め、次いで Sc-Vo-Zr が多く存在、Zr-Vo-Zr はほとんど存在しないことがわかる。

RXMC によって算出された酸素空孔分配の情報を用いて、水和反応する酸素空孔局所構造が 1 種類であると仮定して、水和反応の平衡定数 K_w を計算したものが図 2-19 である。図の白抜き三角および丸のプロットが、それぞれ Sc-Vo-Zr および Sc-Vo-Sc のみが水和反応すると考えたときの平衡定数を示す。実験的に得られた K_w はこれらの中に位置しており、Sc-Vo-Sc のみが水和反応するモデルにより近かった。このことは、水和反応に寄与する主な酸素空孔が Sc-Vo-Sc であり、かつ Sc-Vo-Zr も水和反応に寄与することを示唆している。

RXMC の計算結果と、熱重量分析および in situ XAS の結果を総括したものが図 2-21 である。最大水和量(空孔のうち 72%)を達成するには Sc-Vo-Zr 配置のみでは足りず、この配置が水和に利用される主要な酸素空孔ではないことを示している。ここで水和反応後の局所配置(図中の塗り潰された領域、プロトンを導入した RXMC により算出)に着目すると、高温では Sc-Vo-Zr が水和した Sc-OH-Zr 構造が支配的であるが、サイト割合の制限から、Sc-Vo-Zr 配置がなくなると、Sc-Vo-Sc 配置が水和反応に使われ始める(Sc-OH-Sc になる)ことがわかる。最終的な水和サイトの割合としては Sc-Vo-Sc サイトが多数派であると予測される。RXMC、XRD、TGA および in situ XAS の結果から、Sc-Vo-Sc が Sc 置換 BaZrO₃ の主な水和反応サイトであることが支持された。

本研究では、Sc に隣接する局所構造 Sc-Vo-Sc および Sc-Vo-Zr が存在し、これらの

酸素空孔にプロトンが導入されて配位数変化が起こっていることが明らかになった。600°Cにおける in situ XAS の結果より、この温度で水和反応に用いられた Sc-Vo-Zr は全酸素空孔の約 30%程度であり、Sc-Vo-Sc よりも先に水和反応に用いられていることが示唆された。この結果は、Sc-Vo-Sc が最後に水和反応サイトとなるという第一原理計算の結果と一致する¹⁹。また、RXMC による酸素空孔分布を組み合わせると、最終的な水和反応サイトは Sc-Vo-Sc が最多であると予測され、プロトンがドーパント近傍に存在しやすいという NMR による実験結果^{20,21}とも一致した。本実験の結果は、Zr-Vo-Zr がほとんど存在しないこと、水和反応サイトとして Sc-Vo-Zr が先に消費され、Sc-Vo-Sc が最も多いという傾向を、Sc および Zr の両サイトからその場観測することで初めて定量的に観測したものである。

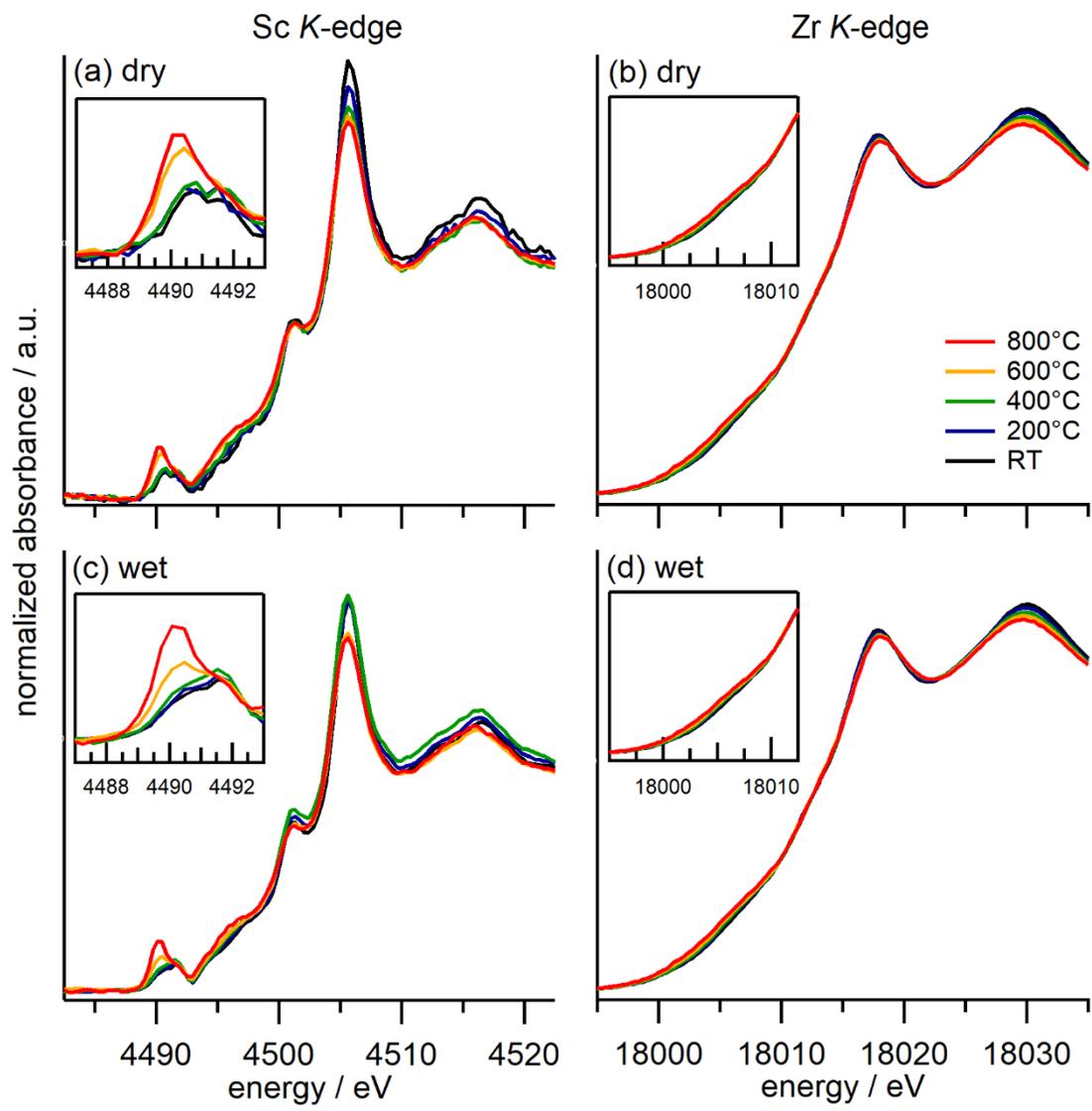


図 2-11. 20Sc における Sc および Zr K 端の XANES スペクトル. (a), (b)乾燥雰囲気および(c), (d)加湿雰囲気($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023 \text{ atm}$)における測定結果.

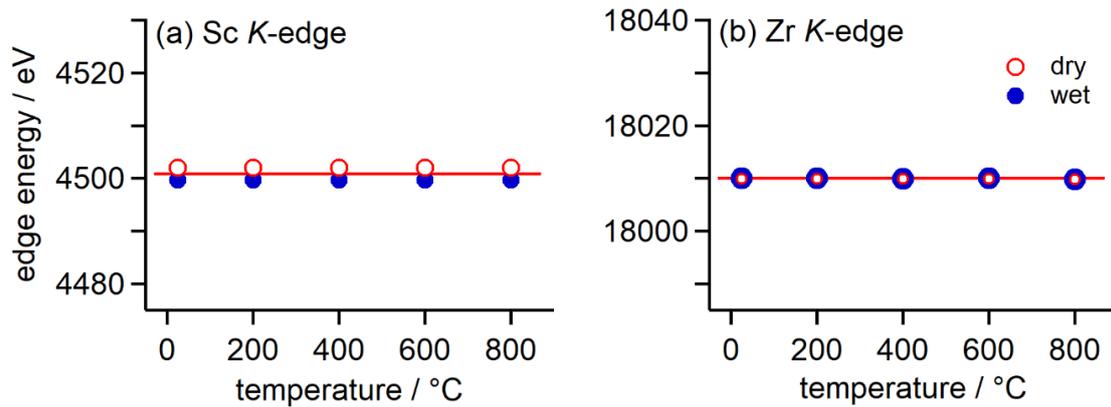


図 2-12. ^{20}Sc の(a) Sc および(b) Zr K 端における吸収端エネルギー. いずれも測定雰囲気・温度に依存せず一定の値(4502 eV、18100 eV)であった.

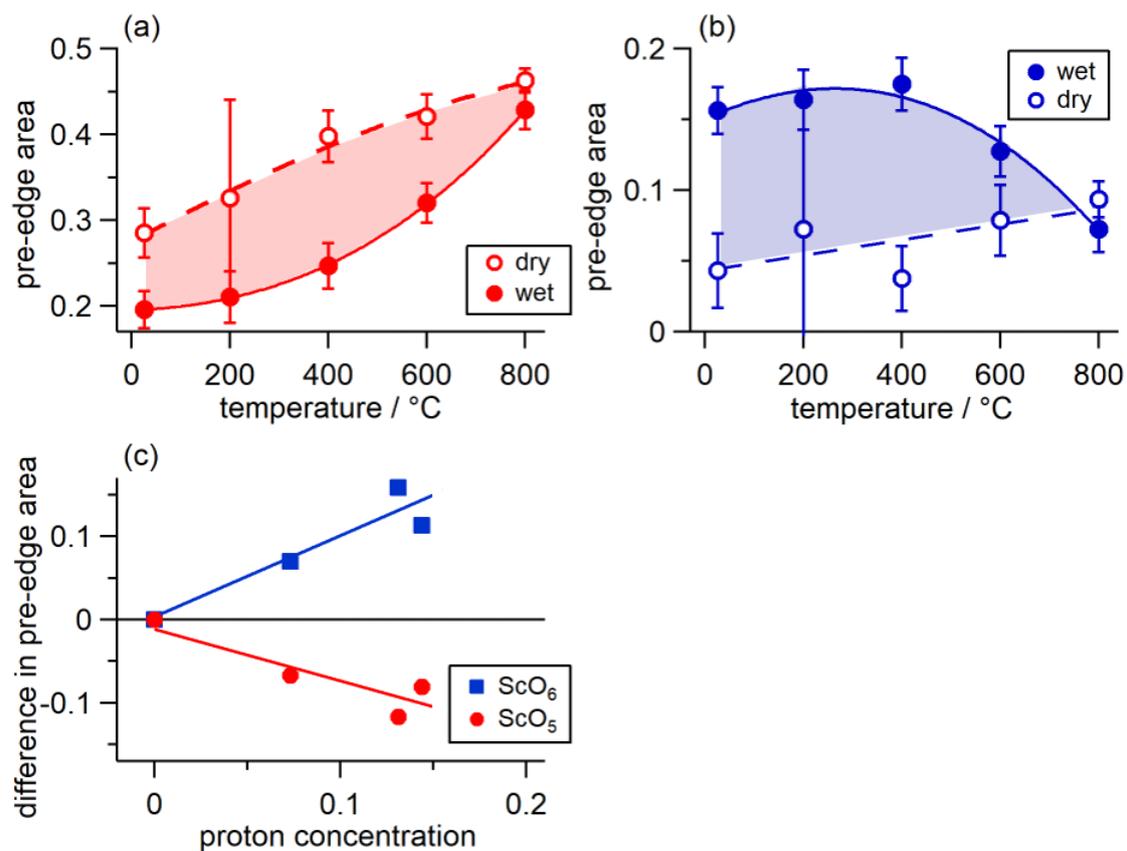


図 2-13. 20Sc における pre-edge ピーク解析結果(a) 4490 eV (5 配位 Sc)、(b) 4492 eV (6 配位 Sc)のピーク面積および(c)プロトン導入による効果のプロトン濃度に対するプロット。

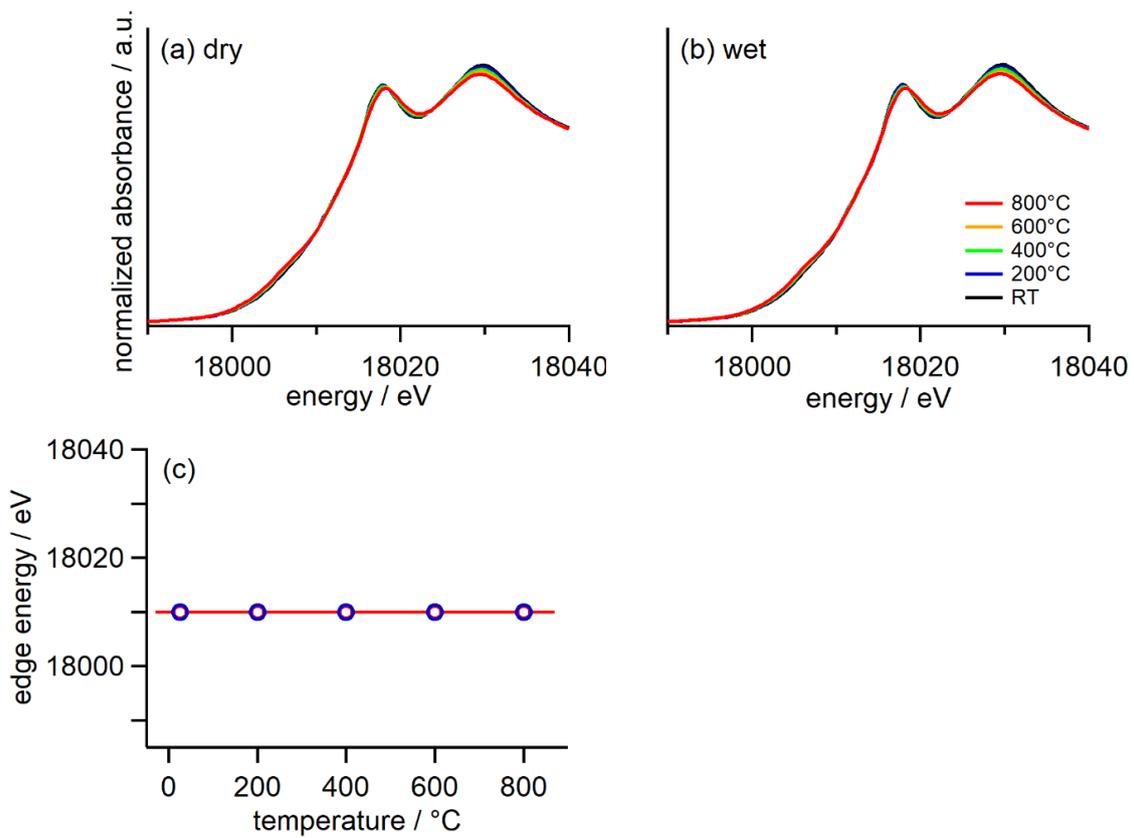


図 2-14. 0Sc の Zr K 端における (a) 乾燥および(b) 加湿条件での XANES スペクトルおよび(c)吸収端エネルギー. いずれも水蒸気分圧による変化は観測されなかった.

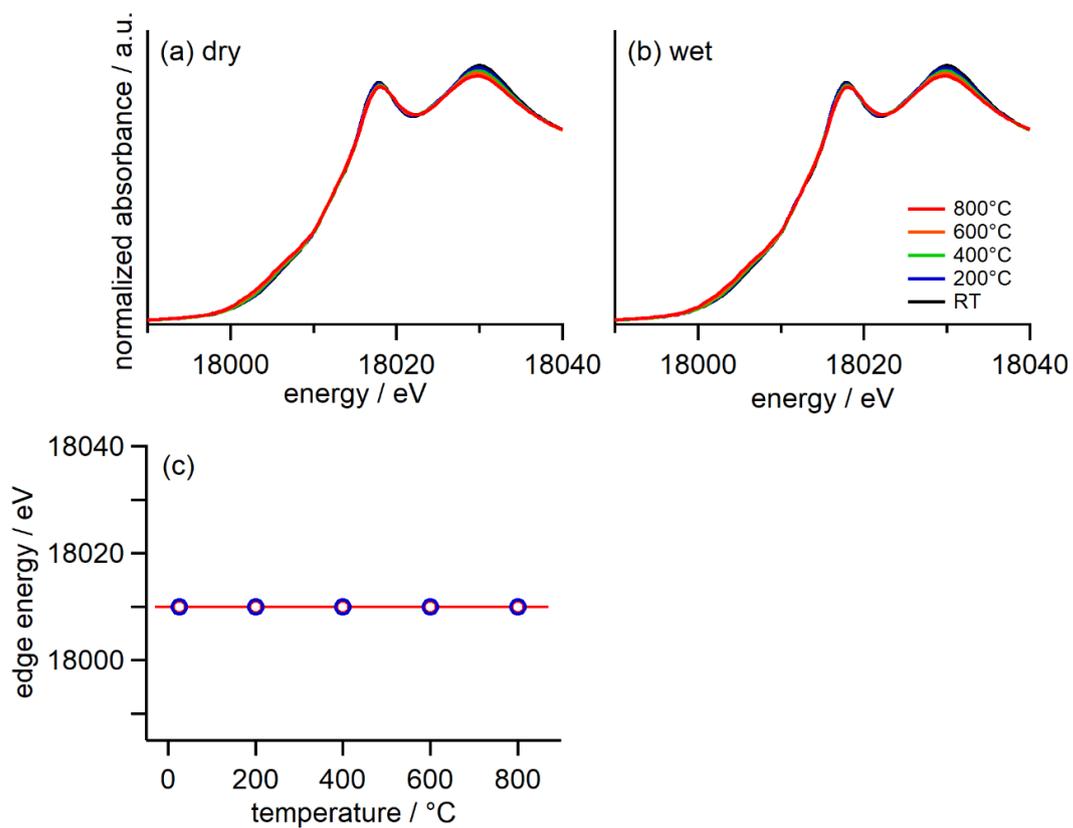


図 2-15. 40Sc の Zr K 端における (a) 乾燥および(b) 加湿条件での XANES スペクトルおよび(c)吸収端エネルギー。

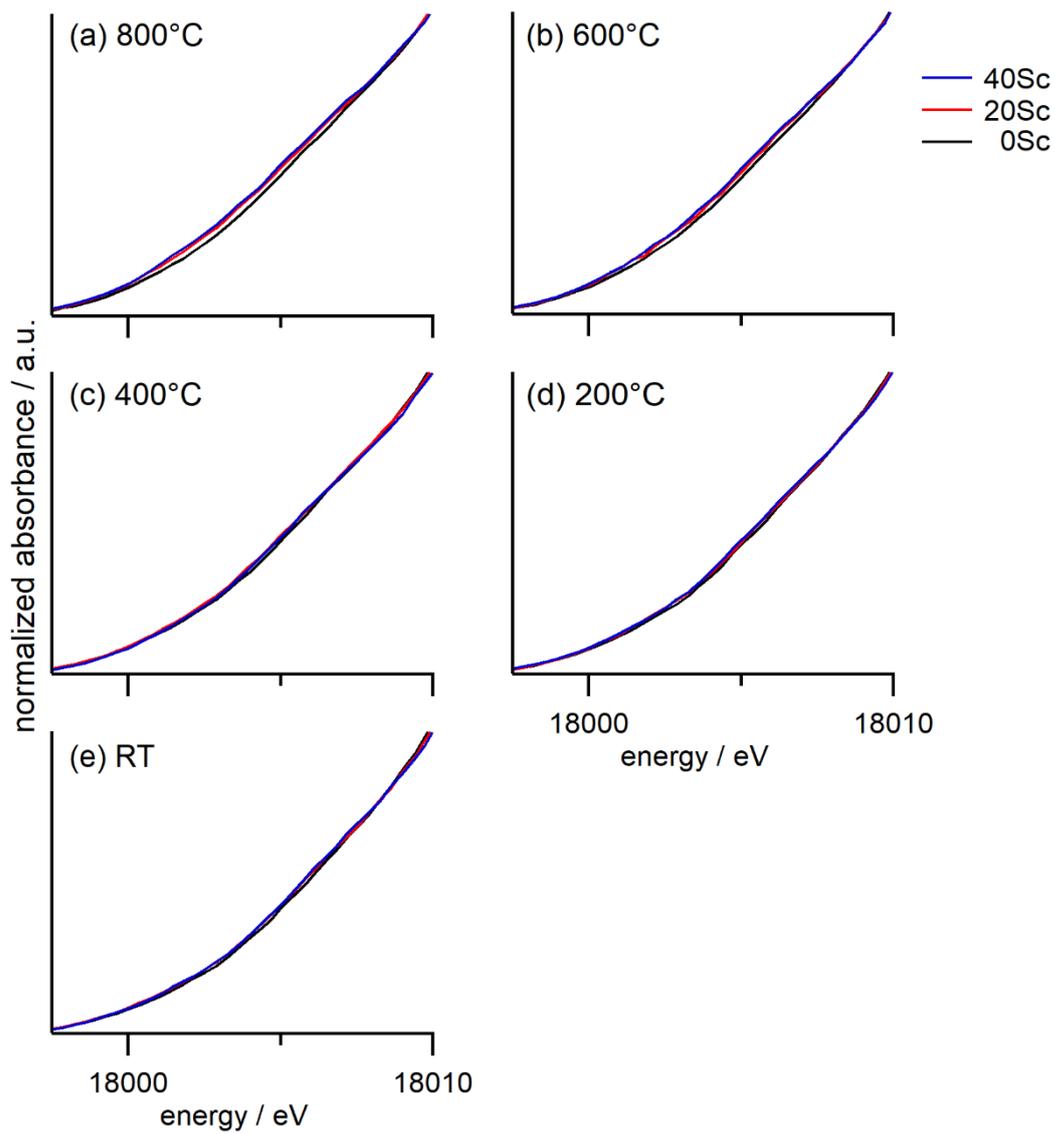


図 2-16. 乾燥条件における0–40 at% Sc 置換 BaZrO₃ の Zr K 端 XANES スペクトル。

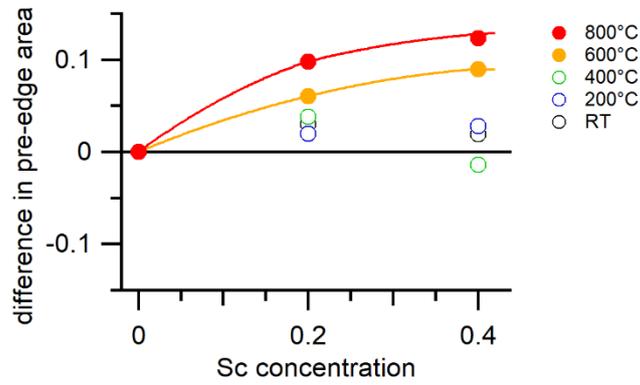


図 2-17. Sc 濃度変化に伴う pre-edge 面積の乾燥条件における変化. 有意な変化の見られる 600°C および 800°C において、欠陥反応式から見積もられる酸素空孔濃度をもとに、配位数変化に対する面積変化の検量線とした.

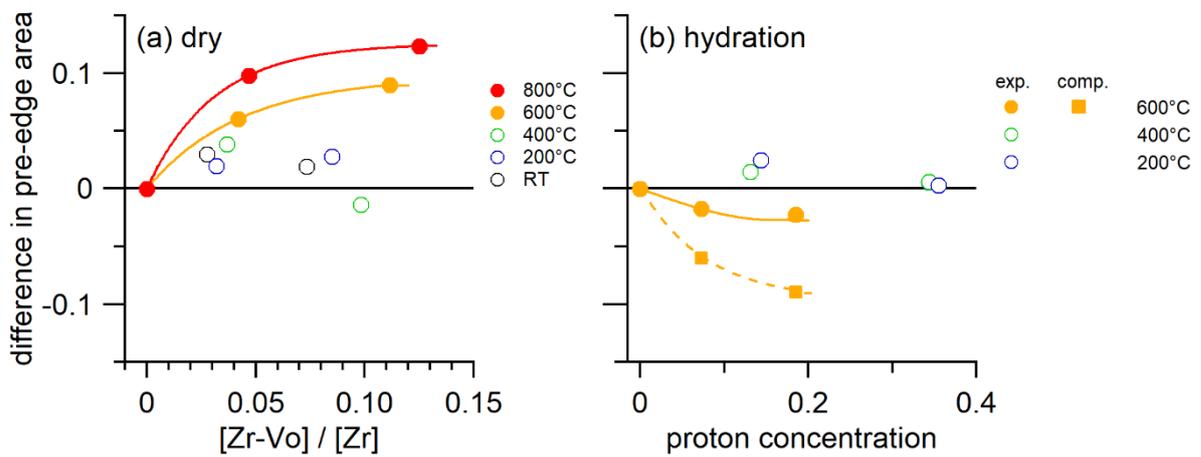


図 2-18. Zr pre-edge 面積の (a) Sc 濃度変化に伴う 乾燥条件における変化 (b)水和反応に伴う変化. 白抜きのプロットは、低温において有意な面積変化が見られなかった領域を、(b)中の点線は、全ての水和反応が Sc-Vo-Zr で起こった際の予測値を示す. 水和反応の進行に伴う pre-edge 面積の減少は、Zr 配位数が増加したことに対応する.

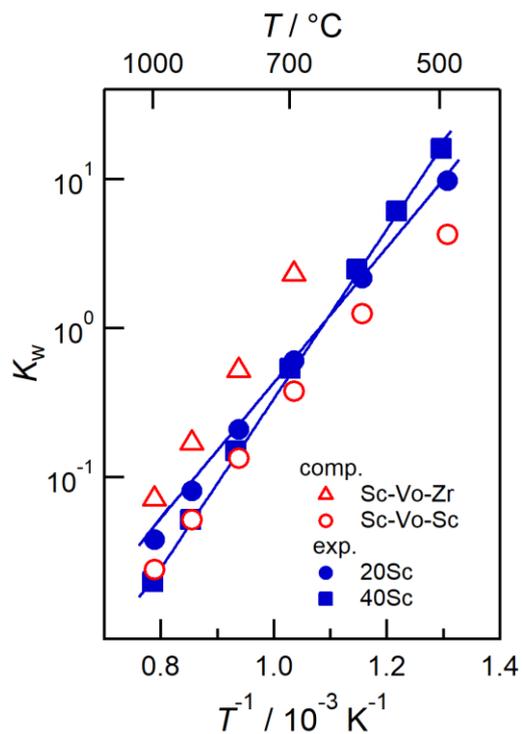


図 2-19. 単一の酸素空孔のみで水和反応が進行すると仮定した際の 20Sc における水和反応平衡定数 K_w の Van't Hoff プロット. 水和のエンタルピーおよびエントロピーは 500–1000°C (Sc-Vo-Sc)もしくは 700–1000°C (Sc-Vo-Zr)で算出された.

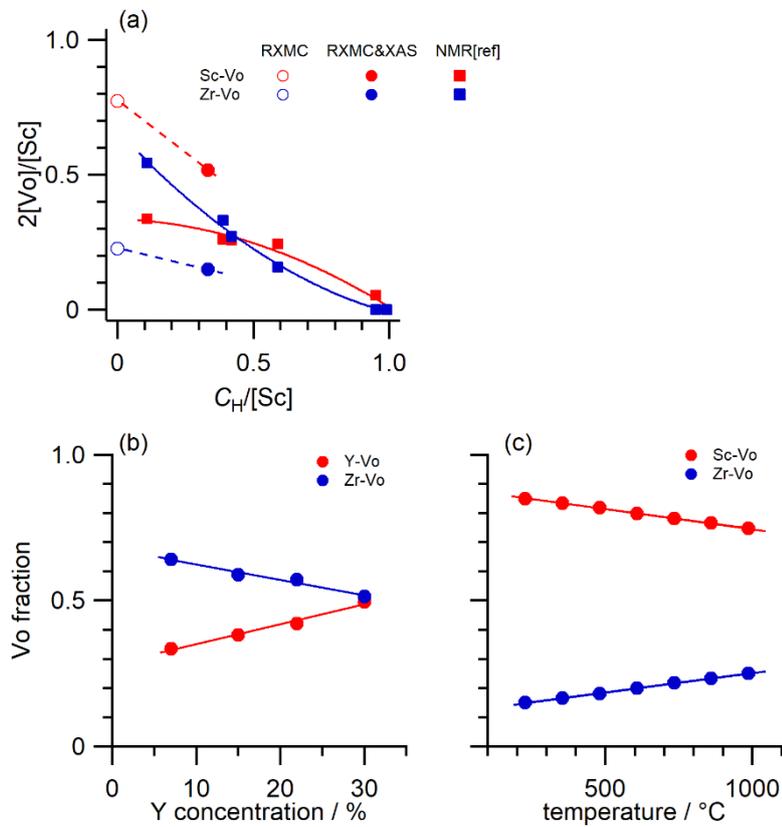


図 2-20. 酸素空孔分配の比較. (a) 水和した 10%⁴ および 20% Sc 置換 BaZrO₃ における酸素空孔分配. (b) Y 置換 BaZrO₃ の 872°C における Y-V_O および Zr-V_O 存在比の Y 濃度依存性¹. (c) Sc 置換 BaZrO₃ の脱水条件における RXMC で求めた Sc-V_O および Zr-V_O 存在比の温度依存性(図 S2-3 および S2-5 によりプロット).

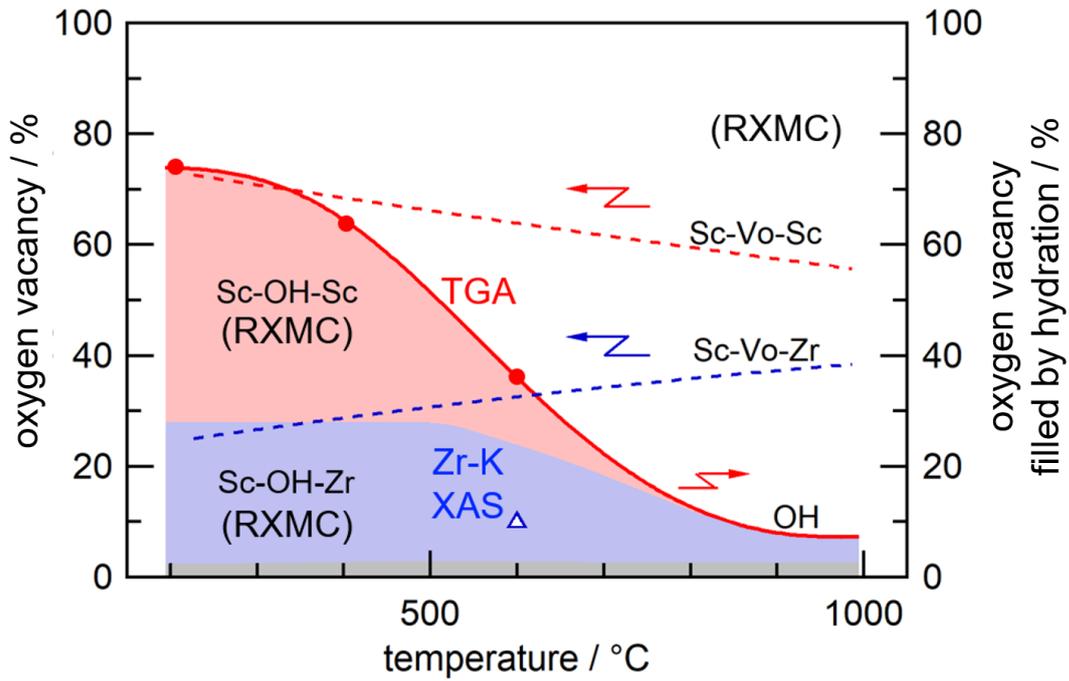


図 2-21. 20Sc における RXMC による酸素空孔分布および実験的に決定したプロトン濃度の酸素空孔当量の温度依存性および XANES スペクトルから見積もられる変化の概略図. 図 2-17、2-18 における検量線を基に、600°C における Zr-Vo の水和反応による配位数変化を Zr K 吸収端 XANES スペクトルから見積もった(白抜き青三角).

2.4 結言

本章では $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の水和反応に寄与する酸素空孔の局所構造を、その場 X 線吸収分光法(in situ XAS)および熱重量分析(TGA)を組み合わせることで、Sc および Zr 周りに関する電子・局所構造(XANES)の変化から観測した。in situ XAS 実験は、 800°C から室温までの乾燥および加湿雰囲気下において行い、熱重量分析を用いて同一条件下におけるプロトン濃度を決定した。

Sc K 吸収端の XANES スペクトルでは、*pre-edge* 領域に 2 つの特徴的なピークが観測された。ピーク解析により、低エネルギー側のピークは 5 配位 Sc に、高エネルギー側のピークは 6 配位 Sc に帰属された。プロトン濃度の増大に伴って 5 配位に帰属されたピークの面積が直線的に減少し、一方 6 配位に帰属されたピークの面積は増大した。これは、in situ XAS によって水和反応に伴う局所構造変化を捉えることに成功したことを示しており、その反応サイトは Sc-Vo-Sc もしくは Sc-Vo-Zr という Sc に隣接した酸素空孔であることがわかった。

一方、Zr K 吸収端の XANES スペクトルでは、ブロードなピークが観測され、乾燥雰囲気下におけるピーク強度は、Sc 濃度の増加に伴い増大した。これは、Sc 置換に伴い Zr の隣に酸素空孔が導入されたことを示している。この領域に関して、酸素空孔濃度が既知である乾燥雰囲気における 0–40 at% Sc 置換 BaZrO_3 におけるピーク面積を基準として、水和反応に伴う配位数変化を見積もった。その結果、 600°C において、水和反応に伴ったピーク面積の減少が観測され、これは、Zr の隣に存在する酸素空孔が水和によって充填されたことを捉えたことを示している。レプリカ交換モンテカルロ法で算出した酸素空孔分配において Sc-Vo-Sc および Sc-Vo-Zr が大部分を占めることを考慮すると、この温度において水和反応に用いられた Sc-Vo-Zr は全酸素空孔の約 30% 程度であることが示唆された。

TGA および in situ XAS を用いることで、Sc 置換ジルコン酸バリウムにおいて、水和

反応に寄与する酸素空孔が **Sc-V_o-Sc** および **Sc-V_o-Zr** であることが明らかになった。

2.5 付録

2.5.1 レプリカ交換モンテカルロ法による酸素空孔分配の解析

30 at% Sc 置換 BaZrO₃ における酸素空孔分布解析として、227–2227°Cの範囲で、第一原理計算を組み合わせたレプリカ交換モンテカルロ法(RXMC)による計算が行われた。

3×3×3 の BaZrO₃ スーパーセルの Zr のうち 8 個を Sc で置換し、4 個の V_O を導入したモデルで計算を行った。RXMC では第一原理計算によるエネルギー E の計算を組み合わせている。メトロポリスモンテカルロ法では、スーパーセルの初期配置を決め、この配置でのエネルギー E を計算する。これに対して、Zr_{Zr}^x/Sc_{Zr}^y もしくは V_O^{••}/O_O[×] の組み合わせをランダムに選択し、2 つの点欠陥を交換したときのエネルギー E' を第一原理計算によって決定することで、下式で表される確率 P で構造を採択する。

$$P = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right\},$$

k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ΔE は交換におけるエネルギー差(= $E-E'$)を表す。この式は E' が初期配置のエネルギー E より低い場合には必ず採択することを、高い場合は乱数により確率 $\exp(-\Delta E/k_B T)$ で採択することを意味する。この確率関数を用いて、統計熱力学的な安定構造を適切にサンプリングすることが可能になる。この方法で生成された物理量は、十分な計算を行うことでこの温度 T における熱力学的な期待値に収束する。この収束は低温において極小値に陥ることで遅くなるという問題がある。これに対して、レプリカ交換法として、2 つのレプリカ間で以下の式の確率に従い温度を交換することで対処している。

$$P = \min\{1, \exp[(\beta_i - \beta_j)(E_i - E_j)]\}.$$

ここで、 i, j は 2 つの配置、 β は逆温度の項($1/k_B T$)、 E はエネルギーを表す。この式は、高温では温度を比較的頻繁に交換することで大域的な探索を、低温では局所的な最適化を行うことに対応する。また並列でレプリカを用いているので、同時に温度依存性の計算も行うことが可能である。

実験条件を模擬した酸素空孔分布を評価する上で問題となるのが配置の数である。2600 通りの配置サンプルそれぞれのカチオン配置を凍結させ、酸素/酸素空孔対のみ

の交換によって RXMC サンプルングを行うことで、固定されたカチオン配置における酸素空孔分布の算出ができる。しかし、これは 2600 回の独立した第一原理計算-RXMC に相当し、約 5000 万回という現実的に実行不可能な計算回数を要する。そこで RXMC によって生成されたサンプルの配置を模擬することによる計算が試みられた。ここで用いた計算モデルは、小さいスーパーセルサイズ内で完全に無秩序な配置を近似的に表現できる special quasirandom (SQS) モデル^{22,23}である。本来の SQS と異なり、1300 個の RXMC サンプルの 2、3、4 体相関関数(カチオン同士の第 1、2、3 近接原子の配位数)の平均値を用いて代表構造を抽出している。図 S2-1 は、本モデルが構造を模擬できるか確認するために行った計算結果として、SQS を用いた場合および用いない場合のカチオン対の存在比を表す。この結果から、このモデルがカチオン配置をよく模擬できていることを確認し、1593°C のカチオン配置に固定し、酸素空孔分布評価に用いた。

エネルギー計算に用いた第一原理計算は VASP²⁴⁻²⁷にて PAW 法を用いて^{28,29} GGA-PBE による近似とともに行われた。³⁰ ここでカットオフエネルギーは 400 eV に設定された。この計算を、1593°C において固定したカチオン配置で、227–2227 °C の温度域で行った。

図 S2-2 は(a) -273 °C、(b) 227 °C、(c) 714 °C および(d) 1347 °C における酸素空孔の占有確率を図的に示したものである。赤丸の大きさが酸素空孔の占有確率を表す。低温では酸素空孔が Sc に隣接しやすいのに対し、高温では比較的広いサイトに分布している。これを Sc-Vo-Sc、Sc-Vo-Zr および Zr-Vo-Zr の分配として、温度に対してプロットしたものが図 S2-3 である。この計算過程で、カチオン配置を固定した場合および固定しない場合の格子定数を算出したものが図 S2-4 である。この格子定数には熱振動の効果(熱膨張)は含まれておらず、カチオンおよび酸素空孔配置のみが反映されている。全温度の平均値は 4.214 および 4.215 Å であり、これが計算によって算出された格子定数として図 2-2 に示されている。

さらに、水和反応サイトの局所環境を評価するために、カチオン配置を上記のモデルと同じく酸素空孔が 4 個存在する(完全脱水)状態の 1593°C のものに固定し、酸素空

孔を 3、2、1、0 個と減らし、対応する量のプロトン(OH 基)を 2、4、6、8 個と導入して、各プロトン濃度(25%、50%、75%、100%)で同様のモンテカルロ計算を行った。このときの水和反応サイトの割合を示したものが図 2-21 の塗り潰された領域である。

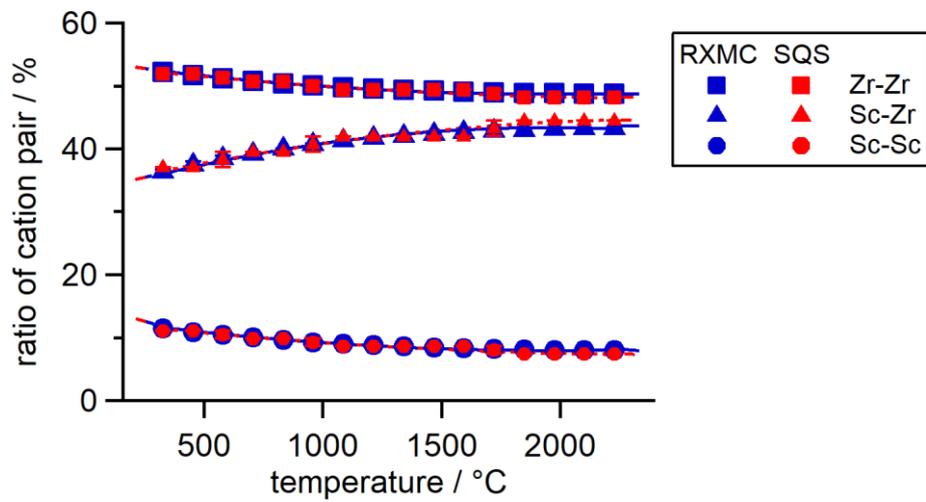


図 S2-1. カチオンペア存在比の温度依存性. Zr-Zr、Sc-Zr および Sc-Sc の存在比は SQS を用いた場合でも再現できていることを確認した. この存在比は温度によって大きく変化せず、ほとんどランダムな配置に近い割合であった.

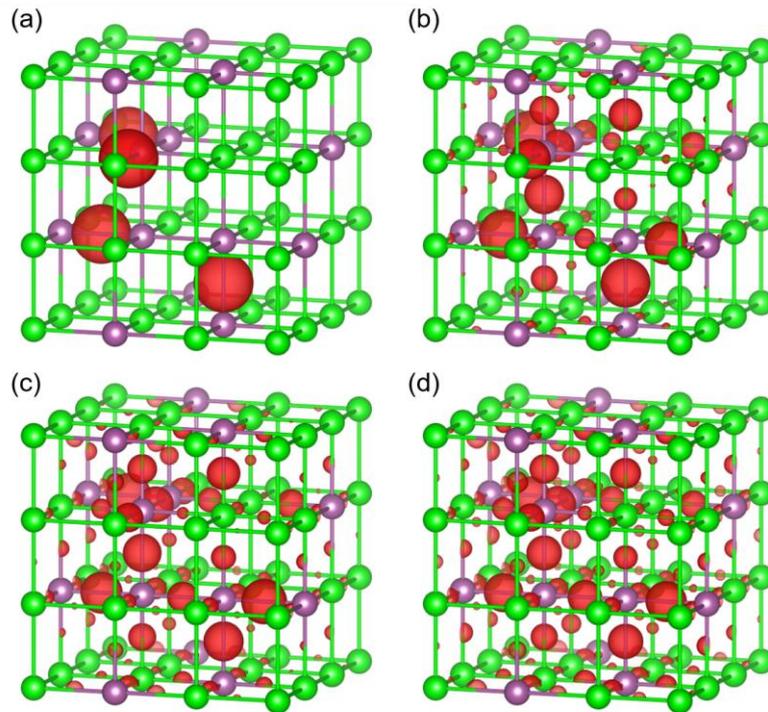


図 S2-2. 第一原理計算-RXMC で求めた(a) $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(b) $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(c) $714\text{ }^{\circ}\text{C}$ および (d) $1347\text{ }^{\circ}\text{C}$ における酸素空孔の占有確率. 赤い領域が酸素空孔の存在確率に対応する. 紫および緑の球が Sc および Zr 原子を表す. カチオン配置は $1593\text{ }^{\circ}\text{C}$ のものに固定されており、Sc-Sc、Sc-Zr および Zr-Zr の比は 0.09、0.42 および 0.49 である. その他の原子は視認性を高めるために省略されている. 構造模式図は VESTA³¹ により描画した.

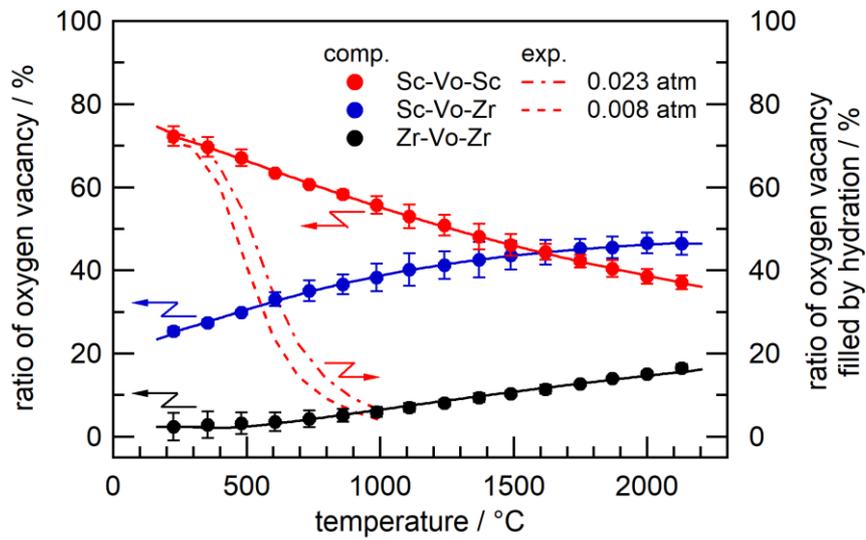


図 S2-3. RXMC によって模擬された酸素空孔局所環境の存在割合. 図中破線は TGA 実験により観測された水和量に対応する酸素空孔量を表す.

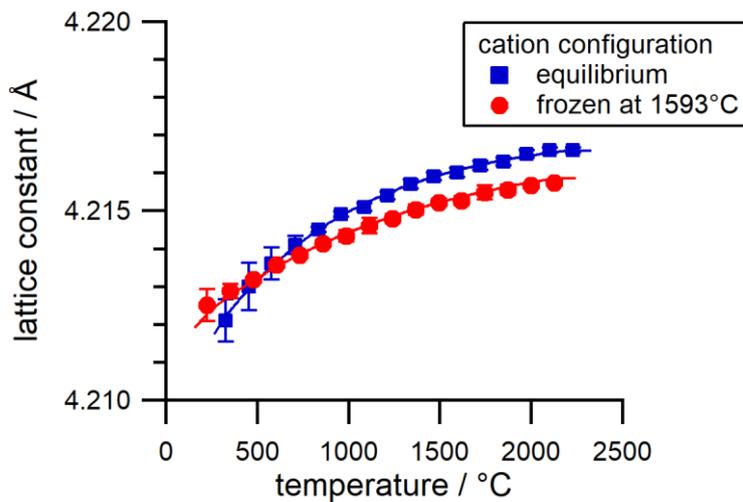


図 S2-4. 第一原理計算-RXMC により算出された 29.6% Sc 置換 BaZrO_3 の格子定数温度依存性. 青および赤のプロットはカチオン配置を動かした計算および 1593 °C における配置に固定した計算の結果をそれぞれ表す. 平均値はそれぞれ 4.214 および 4.215 Å であった. この値が図 2-2 に計算結果として示されているものである.

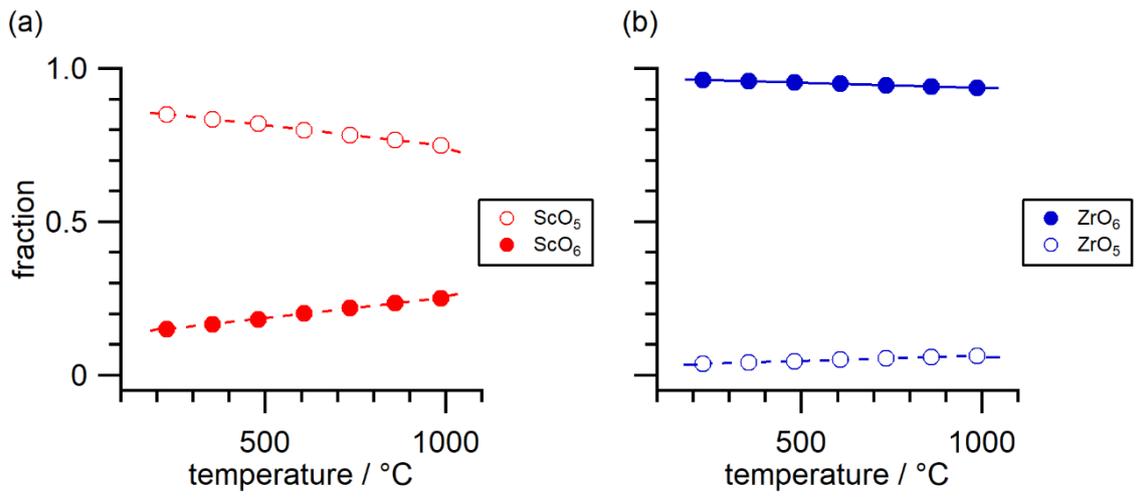


図 S2-5. RXMC 計算によって求めた(a) Sc および(b) Zr の 5 配位および 6 配位カチオンの存在比. 図 S2-3 の結果を基にプロットした.

2.5.2 第一原理計算を用いた酸素空孔の形成エネルギー評価

酸素空孔の局所配置に応じた安定性を詳細に評価するために、Sc 置換 BaZrO₃ においてどのような酸素空孔および置換元素の局所配置が安定構造であるか、第一原理計算によるエネルギー状態計算に基づいて桑原らにより確認されている³²。3×3×3 のスーパーセルに 2 個の Sc と 1 個の酸素空孔を配置した際のエネルギーを第一原理計算により評価し、Sc 原子 2 個と正孔 2 個を導入したときのエネルギーを 0 eV としたとき、その状態とのエネルギー差を計算することで酸素空孔形成エネルギーが算出された。このときスーパーセル中に含まれる総原子数は Ba: 27 個、Zr: 25 個、Sc: 2 個、O: 80 個である。置換元素、酸素空孔を配置するときの全ての場合の数は、2 個の Sc が <100>方位、<110>方位、<111>方位に隣り合う場合でそれぞれ 14 通り、18 通り、10 通り存在し、これら計 42 通り全ての場合で計算を行った。この時の計算に用いられた置換元素濃度は 7.4 at%(Sc: 2 個 / 全 B サイト: 27 個中)である。このとき計算を行ったカチオンおよび酸素空孔配置の例を代表的に図 S2-6 に示した。

酸素空孔の局所配置変化による形成エネルギー解析結果を図 S2-7 に示す。図中の番号は図 S2-6 と対応している。横軸はセル中に導入された 2 個の Sc 原子それぞれから酸素空孔までの距離の平均値である。解析結果は全て 0 K での計算結果であるため、エントロピーの効果は考慮されず、全ての配置において酸素空孔形成エネルギーは 0 eV 以上であった。また、酸素空孔と置換元素である Sc の距離が近いほど酸素空孔形成エネルギーが小さく、酸素空孔は置換元素である Sc 近傍で安定構造を取る傾向にあることが分かった。この傾向は相対的に正電荷を有する酸素空孔($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) と、負電荷を有する Sc($\text{Sc}_{\text{Zr}}^{\prime}$)のクーロン相互作用による安定化として定性的に理解できる。

さらに詳細に見てみると、酸素空孔形成エネルギーはおおよそ 0, 0.4, 0.6, 0.8 eV の 4

つの状態をとるものに分類される。エネルギー的に最も安定な構造を有するのは、Sc が<100>方位に隣接し、酸素空孔が隣接する 2 つの Sc 間に挟まれている状態 (Sc-V_o-Sc)であることが分かった。また、Sc が<100>方位に隣接し、酸素空孔が Sc に隣接するが挟まれていない配置(図中 b1, b2)は最も安定な状態と比較しておよそ 0.4 eV 程度エネルギー状態の高い状態であった。

Sc が隣接しない配置に関しては、2 個の Sc が<110>にある場合、<111>にある場合の、それぞれにおいて最も安定である配置では形成エネルギーがいずれの場合もおおよそ 0.4 eV と Sc-V_o-Sc 構造と比較しておよそ 0.4 eV 程度大きいことが明らかとなった。また、<110>および<111>に Sc が位置している場合のいずれにおいても酸素空孔が Sc に隣接している構造が最も安定であった。これらのことから、BZS における酸素空孔は Sc に隣接した配置が安定であることが計算科学の観点から示されている。

すべての Sc 配置パターンに関して、2 個の Zr 間に存在する酸素空孔は全モデル中最も形成エネルギーが大きい傾向にあり(図 S2-7 中黄ハイライト部)、いずれも 0.6–0.8 eV 程度であり、再安定構造と比較して極めて大きい値であった。よって酸素空孔の配置として Zr-V_o-Zr 構造は不安定であり、存在しにくいことが分かった。これらの結果から、水和条件前のプロトンが存在しない状態では Sc と隣接した酸素空孔(Sc-V_o-Sc または Sc-V_o-Zr)が優先的に存在しているという RXMC 計算の結果と合致する。

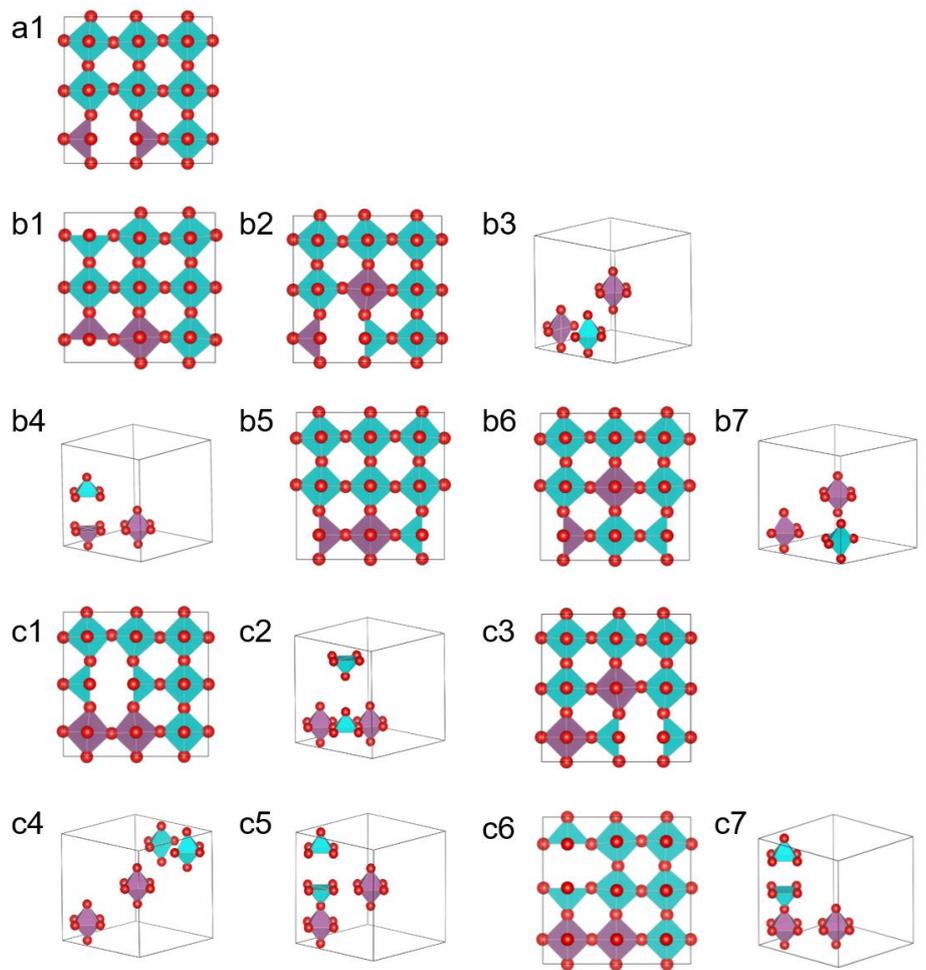


図 S2-6. $3 \times 3 \times 3$ スーパーセル中の酸素空孔配置.番号は図 S2-7 と対応している. 紫および青の多面体は ScO_6 (ScO_5)および ZrO_6 (ZrO_5)を表す. a-c の記号は、酸素空孔がそれぞれ (a) Sc-Vo-Sc、(b) Sc-Vo-Zr および (c) Zr-Vo-Zr の配置であるものである. 構造模式図は VESTA³¹ により描画された.

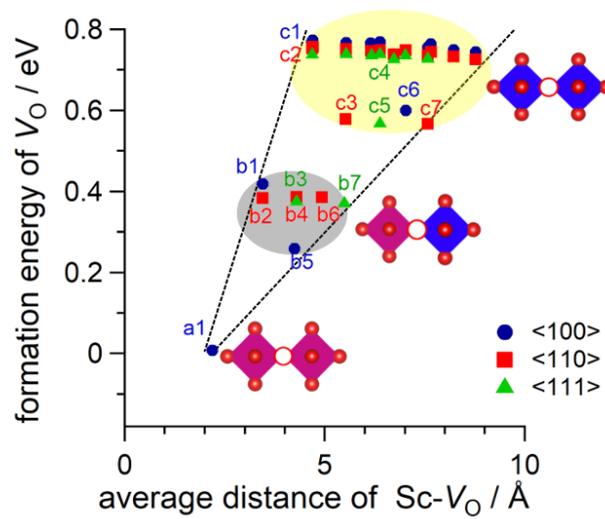


図 S2-7. 局所欠陥モデルと第一原理計算による形成エネルギー評価³². 計算は $3 \times 3 \times 3$ のスーパーセル中に Sc 原子 2 個および酸素空孔 1 個を導入して行われた. これは *B* サイトに占める Sc 濃度 7.4 at% に相当する. 紫の正方形は Sc 八面体を、青の正方形は Zr 八面体を模式的に示している.

2.5.3 第一原理計算を用いた X 線吸収端近傍構造スペクトルの計算

水和反応前後における XANES スペクトルの違いを明らかにするため、第一原理計算により Sc 置換 BaZrO₃ の脱水時(5 配位)および水和時(6 配位)の Sc K 吸収端および Zr K 吸収端における理論スペクトルが計算された。計算の構造モデルとして、単位格子 3×3×3 のスーパーセルを用いた。計算にはコード CASTEP を用いて、Perdew-Burke-Ernzerhof による一般化勾配近似(GGA-PBE)のもと計算した。平面波ポテンシャルのカットオフエネルギーは 340 eV とし、3×3×3 のスーパーセルを波数空間の Γ 点サンプリングに用いた。第一ブリルアンゾーンを逆格子空間の単位格子とした。なお理論スペクトル計算において、近似におけるエネルギー補正項(+ U)は考慮されていない。

サイト置換のモデルとして、Sc 原子 2 個をスーパーセル中の B サイトに導入した。これは、スーパーセル中に 27 個存在する B サイトのうち 7.4 at% に相当する。すなわち、計算に用いたスーパーセル中に含まれる総原子数は Ba: 27 個、Zr: 25 個、Sc: 2 個、O: 81 個であり、実験に用いた 20 at% よりも低濃度である。この構造において、すべての B サイトは 6 配位構造を有する。さらに 5 配位の原子に起因するスペクトルの計算を行うため、1 個の酸素空孔を導入したスーパーセルにおいても計算を行っており、この場合にセル中に含まれる酸素の総数は 80 個である。

セル中の原子配置は(a)Sc 原子が<100>方向に隣接し、酸素空孔が存在しない場合、(b)Sc 原子が<100>方向に隣接し、酸素空孔が 2 個の Sc 間に存在する場合、(c)Sc 原子が<111>方向に位置し、酸素空孔が存在しない場合、および(d)Sc 原子が<111>方向に位置し、酸素空孔が片方の Sc に隣接して存在する場合、の計 4 通りの構造モデルが用いられている。

図 S2-8 および図 S2-9 に計算された XANES スペクトルを示す。Sc および Zr K 吸収端ともに 5 配位として存在しているときには理論的な $1s \rightarrow 4p$ (Sc)または $1s \rightarrow 5p$

(Zr)遷移エネルギーより低エネルギー側の *pre-edge* 領域に特徴的なエネルギー吸収挙動が観測されることがわかった。Sc について、5 配位の場合には吸収端の 10 eV 程度低エネルギー側に鋭いピークが得られた。このピークは Sc に隣接するカチオン種が Zr, Sc のいずれの場合においても変化しなかった。水和反応が進行し、Sc が 6 配位となる場合には、5 配位の場合に見られたピークの 2 eV 程度大きいエネルギー位置に強度が低くブロードなピークが見られることがわかった。これらの傾向は同じ 3d 遷移元素である Ti の K 吸収端で多種の酸化物における実験で観測されている傾向とも類似していることから³³、Sc の配位数変化を *pre-edge* 領域の XANES スペクトルから定量できる可能性が示唆されている。

一方、Zr については、5 配位の場合に *pre-edge* 領域から吸収端付近において 20 eV 程度の範囲でなだらかなエネルギー吸収量の広がりが見られたのに対して、6 配位に関してはその傾向が観測されなかった。これらの傾向は Giannici らの In 置換 BaZrO₃ における実験および理論計算による報告³⁴ と一致している。このことから、Sc 置換 BaZrO₃ の Zr 周りについても Sc 周りと同様に、XANES スペクトルの *pre-edge* 領域の解析によって配位数変化を評価できることが示唆された。

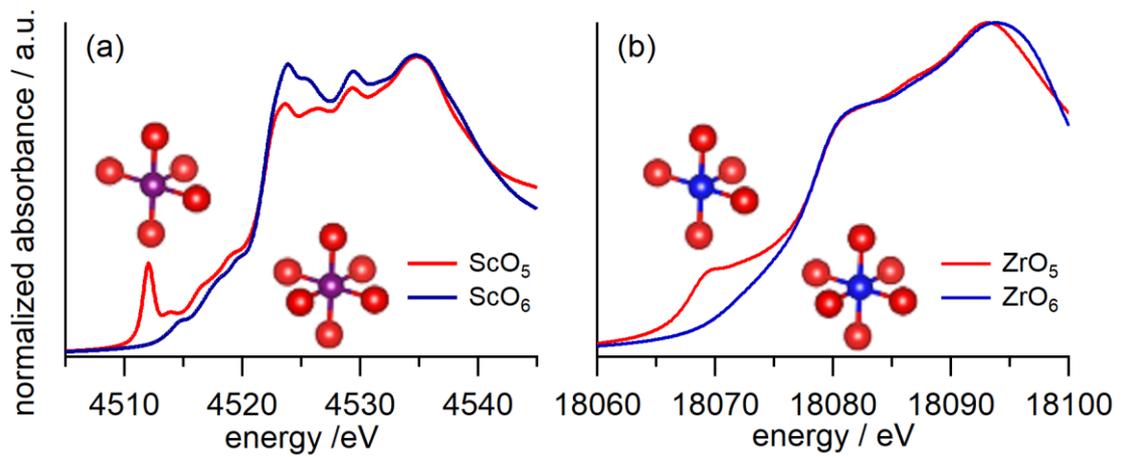


図 S2-8. 第一原理計算によってシミュレーションされた(a) Sc および(b) Zr K 吸収端における XANES スペクトル.

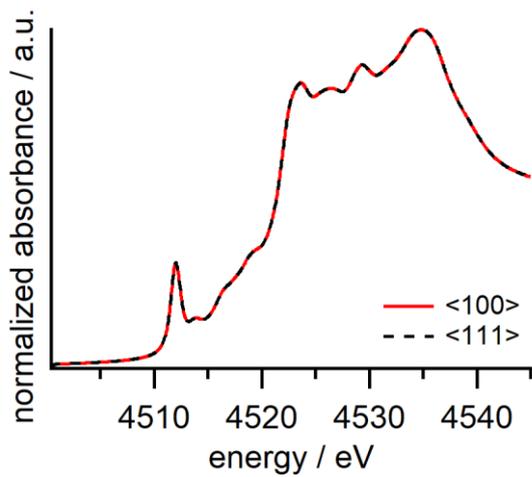


図 S2-9. 第一原理計算によってシミュレーションされた Sc K 吸収端における XANES スペクトルの Sc 配置依存性. <111>は図 S2-8 と同じスペクトルである. Sc 配置による差は見られなかった.

参考文献(第 2 章)

- 1 S. Kasamatsu, O. Sugino, T. Ogawa and A. Kuwabara, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 12674–12686.
- 2 Y. Yamazaki, C. Yang and S. M. Haile, *Scr. Mater.*, 2011, **65**, 102–107.
- 3 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **A32**, 751–767.
- 4 I. Oikawa and H. Takamura, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 6660–6667.
- 5 D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1243–1250.
- 6 J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama and Y. Yamazaki, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 2000213.
- 7 A. L. Buzlukov, I. Y. Arapova, S. V. Verkhovskii, I. A. Leonidov, O. N. Leonidova, A. P. Gerashenko, A. P. Stepanov and V. L. Kozhevnikov, *J Solid State Electrochem*, 2016, **20**, 609–617.
- 8 Y. Zhao and D. J. Weidner, *Phys. Chem. Miner.*, 1991, **18**, 294–301.
- 9 K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock and J. Maier, *Solid State Ionics*, 2001, **145**, 295–306.
- 10 K.-D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**, 333–359.
- 11 A. K. E. Andersson, S. M. Selbach, C. S. Knee and T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 2654–2661.
- 12 D. Han, N. Hatada, T. Uda and R. Koc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**, 3745–3753.
- 13 A. Løken, S. Ricote and S. Wachowski, *Crystals*, , DOI:10.3390/cryst8090365.
- 14 T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner and Y. Larring, *Dalt. Trans.*, 2004, 3012–3018.
- 15 Y. Yamazaki, P. Babilo and S. M. Haile, *Chem. Mater.*, 2008, **125**, 6352–6357.
- 16 Y. Okuyama, T. Kozai, T. Sakai, M. Matsuka and H. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, 2013, **95**, 54–59.
- 17 Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakai and H. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, 2014, **125**, 443–449.
- 18 L. Buannic, L. Sperrin, R. Dervişoğlu, F. Blanc and C. P. Grey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 4317–4328.
- 19 H. Takahashi, I. Oikawa and H. Takamura, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 6501–6507.
- 20 L. Buannic, F. Blanc, I. Hung, Z. Gan and C. P. Grey, *J. Mater. Chem. A*, 2010, **20**, 6322–6332.
- 21 F. Blanc, L. Sperrin, D. Lee, R. Dervişoğlu, Y. Yamazaki, S. M. Haile, G. De

- Paëpe and C. P. Grey, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2431–2436.
- 22 A. Van De Walle, P. Tiwary, M. De Jong, D. L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L. Q. Chen and Z. K. Liu, *Calphad*, 2013, **42**, 13–18.
- 23 A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**, 353.
- 24 T. Takahashi and H. Iwahara, *Energy Convers.*, 1971, **11**, 105–111.
- 25 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 558–561.
- 26 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 27 G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- 28 P. E. Bloechl, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953–17979.
- 29 D. Joubert, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 30 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 31 K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272–1276.
- 32 桑原彰秀, 志賀元紀, クレイグフィッシャー and 森分博紀, in *日本金属学会 第161回講演大会*, 2017.
- 33 F. Farges, J. Gordon E. Brown and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 1809–1819.
- 34 F. Giannici, A. Longo, A. Balerna, K.-D. Kreuer and A. Martorana, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2641–2649.

第 3 章 イットリウム置換ジルコン酸バリウムにおける水和反応と局所構造

3.1 緒言

本章では、20 at% Y 置換ジルコン酸バリウム(20Y)において、プロトン濃度変化に伴う格子の化学膨張挙動を、その場高温 X 線回折法(in situ HT-XRD)によって、ドーパント組成を変化させることなく、異なる温度および水蒸気分圧で水和させることによって明らかにした。このときのプロトン濃度を熱重量分析によって定量することで、構造変化をプロトン濃度変化と対応させて評価した。さらに Y および Zr 周りにおける局所構造変化をその場 X 線吸収分光法(in situ XAS)によって観測することで、水和反応時の酸素空孔環境を考察した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料合成

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (以下 20Y)試料はそれぞれ化学溶液法によって合成した。出発原料として、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (純度 99.9%、和光純薬製)、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (純度 99.0%、関東化学製)、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (純度 99.9%、高純度化学製)を用いた。 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶水量 m 、 n は熱重量分析により、それぞれ 1.83 および 5.53 と決定された。これらの金属硝酸塩を出発原料とし、第 2 章と同様の手順で 1600°C 、30 h の条件で焼結し、粉砕することで測定用の粉体試料を得た。

3.2.2 走査型電子顕微鏡を用いた粒子径評価

水和反応は固気界面の反応であるため、平衡に達する時間には試料の微視的な形状が影響する。本論文ではモルフォロジー観察として、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて粉末試料の粒子径分布を観測した。測定には SU3500(日立ハイテクノロジー社)を用いて、加速電圧 5 kV の電子線で観察を行い、二次電子像を取得した。図 3-1a に示す像が得られた。300 個の粒子径を計測し、これらがガウス分布に従うものとして算出した最頻粒子径は $0.39 \pm 0.02 \mu\text{m}$ であった(図 3-1b)。

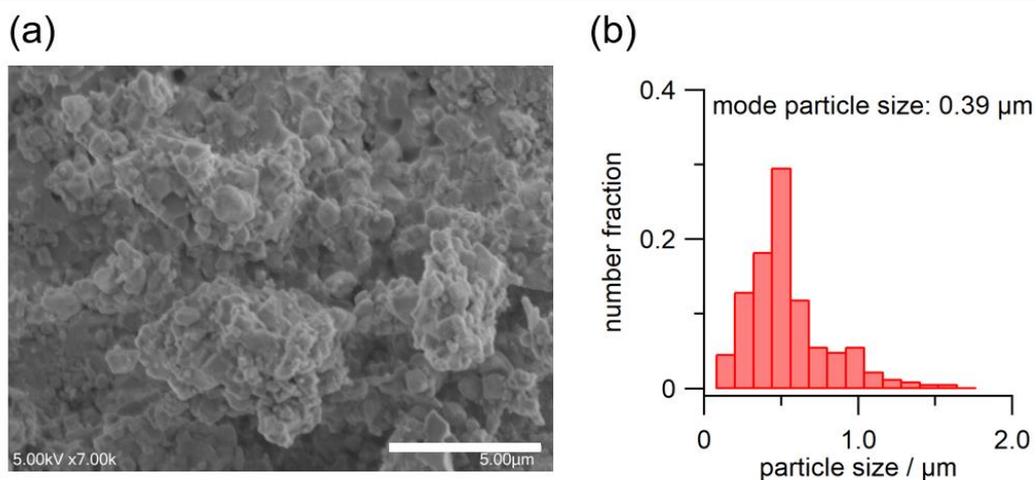


図 3-1. 20Y 粉末試料の(a)SEM 像および(b)粒子径分布. 粒子径分布は(a)の SEM 像粒子から算出した. ガウス分布を仮定して算出した最頻粒子径は $0.39 \pm 0.02 \mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.23 \pm 0.03 \mu\text{m}$ であった.

3.2.3 熱重量分析を用いたプロトン濃度の評価

プロトン濃度を決定するため、TGAにより重量変化を測定した。ガス・温度条件として、乾燥 Ar、1300°C で 2.5 h 保持し完全に脱水させた。続いて、ガス雰囲気を加湿 Ar ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023, 0.008 \text{ atm}$) に切り替えた。その後、温度を段階的に下げ、室温までの各温度で水和反応時の変化を捉えた。高温乾燥条件下におけるプロトン濃度が 0 であると仮定し、水蒸気導入後の重量増分から式(1.6)を用いて各温度におけるプロトン濃度を算出した。また、後述の in situ XAS と同一の温度・水蒸気分圧 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) におけるプロトン濃度の定量を行い、XAS 測定時の水和反応が平衡状態に達していることを確認した。

3.2.4 その場高温 X 線回折法を用いた結晶構造の解析

in situ 粉末 XRD (D8 Discover、Bruker AXS) は、加熱チャンバー (XRK-900、Anton Paar) を用いて行った。光源には Cu-K α 線を用いた。ガス雰囲気は、TGA と同一の $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (0.023, 0.008 atm) に加湿した N₂ を流速 100 ml min⁻¹ に制御した。また脱水状態の標準測定として、真空条件 (~10⁻⁴ atm) での測定を同様に行った。回折パターンは、100–900°C の範囲温度範囲で、50°C 刻みで測定した。各温度に到達後、60 min 保持した後、回折パターンを 2θ が 18–80° の範囲で測定した。リートベルト解析はソフトウェア TOPAS 5 (Bruker AXS) を用いて行った。

3.2.5 その場 X 線吸収分光法を用いた局所構造の評価

水和反応中のその場 X 線吸収分光法 (in situ XAS) 測定は、透過法にて Y K 吸収端および Zr K 吸収端で、SAGA-LS の BL07 にて行った。in situ XAS 測定および TGA には同一の試料を用いた。20Y の吸収スペクトルは、加湿 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) および乾燥 He 雰囲気での測定を行った。温度は、乾燥 He 下で 800°C まで昇温・測定した

後、600°Cまで冷却し、加湿 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) または乾燥 He 下で 200°C 刻みの室温までの各温度において、水和反応が進行するように 60 min の保持後に測定した。X線エネルギーは窒化ホウ素 BN と混合した Y_2O_3 ペレットおよび Zr 金属箔を Y K 吸収端および Zr K 吸収端用の標準試料に用いて校正した。EXAFS 解析は Demeter Package のソフトウェア Artemis¹ を用いて、波数空間 k が 3.0–8.0 \AA^{-1} の範囲で行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 高温における格子膨張

図 3-2 に室温における作製後の粉末 20Y における XRD パターンを示す。リートベルト解析によって相は単一の立方晶 $Pm\bar{3}m$ に帰属され、第 2 相の存在は確認されなかった。次に真空ポンプによる乾燥雰囲気、および加湿 N_2 雰囲気における XRD パターンの温度変化を図 3-3 に示す。いずれも単一の立方晶 $Pm\bar{3}m$ に帰属され、高温では熱膨張によって傾向が見られ、加えて加湿雰囲気では水和反応に伴う格子の化学膨張が観測された。同様にガス・温度雰囲気を制御した HT-XRD 測定結果のリートベルト解析によって得られた解析パラメーターを表 3-1 から 3-3 に、格子定数 a の温度依存性を、加湿($p_{H_2O}=0.023, 0.008 \text{ atm}$)および真空条件について図 3-4 に示す。真空乾燥雰囲気での格子定数は、完全脱水が達成されていない低温領域のわずかな膨張(黒プロットの直線からの乖離)を除き、温度に対して直線的に増加した。このとき 600–900°C の高温域の外挿によって算出した線熱膨張係数は $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、アクセプター置換 $BaZrO_3$ における報告値 $(8.0\text{--}10.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と一致していた²⁻⁵。

表 3-1. 20Y の真空乾燥雰囲気下における格子定数の温度依存性.

温度	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
a (Å)	4.22377(6)	4.22544(4)	4.22722(6)	4.22887(6)	4.23048(4)	4.23221(6)	4.23380(6)	4.23551(7)
V (Å ³)	75.353(3)	75.442(3)	75.538(3)	75.626(3)	75.713(3)	75.805(3)	75.891(3)	75.961(4)
Z	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba								
g	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0
B_{eq} (Å ²)	0.93(8)	1.12(9)	1.26(9)	1.33(9)	1.57(10)	1.57(11)	1.69(10)	2.14(12)
Zr/Y								
g	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2
x	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	0.02(9)	0.00(9)	0.00(9)	0.03(10)	0.00(10)	0.02(11)	0.02(10)	0.01(12)
O								
g	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	2.0(2)	1.9(2)	2.1(2)	2.2(2)	2.1(2)	2.5(3)	2.7(3)	3.0(3)
R_{wp} (%)	6.63	6.60	6.60	6.66	6.75	6.80	6.51	6.76
R_{exp} (%)	5.17	5.17	5.16	5.16	5.17	5.18	5.18	5.18
S	1.28	1.28	1.28	1.29	1.31	1.31	1.26	1.30

表 3-1. 続き.

温度	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
a (Å)	4.23668(7)	4.23835(6)	4.24003(7)	4.24186(7)	4.24375(7)	4.24576(7)	4.24778(7)	4.24984(7)	4.25182(7)
V (Å ³)	76.046(4)	76.136(3)	76.227(4)	76.325(4)	76.427(4)	76.534(4)	76.645(4)	76.757(4)	76.864(4)
Z	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B_{eq} (Å ²)	1.84(11)	2.28(13)	2.40(13)	2.69(14)	2.67(14)	2.96(15)	2.90(14)	2.88(15)	3.49(15)
Zr/Y									
g	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2
x	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	0.03(11)	0.02(12)	0.02(12)	0.03(12)	0.20(13)	0.03(13)	0.29(13)	0.48(13)	0.17(13)
O									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	2.8(3)	2.7(3)	3.0(3)	2.9(3)	3.4(3)	3.8(3)	3.6(3)	4.6(3)	3.6(3)
R_{wp} (%)	6.64	6.68	6.69	6.62	6.72	6.76	6.69	6.82	6.81
R_{exp} (%)	5.19	5.19	5.20	5.20	5.21	5.22	5.23	5.24	5.25
S	1.28	1.29	1.28	1.27	1.29	1.30	1.28	1.30	1.30

表 3-2. 20Y の $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.008 \text{ atm}$ 加湿雰囲気下における格子定数の温度依存性.

温度	30°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
C_H	0.124	0.124	0.124	0.123	0.120	0.116	0.105	0.093	0.076
a (Å)	4.22787(6)	4.23011(6)	4.23211(6)	4.23347(7)	4.23574(6)	4.23736(6)	4.23890(6)	4.24006(6)	4.24105(6)
V (Å ³)	75.573(3)	75.693(3)	75.800(3)	75.873(4)	75.996(3)	76.083(3)	76.166(3)	76.228(3)	76.282(3)
Z	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B_{eq} (Å ²)	0.95(11)	1.15(11)	1.17(11)	1.34(8)	1.27(11)	1.36(11)	1.54(12)	1.55(12)	1.80(12)
Zr/Y									
g	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2
x	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	0.00(11)	0.00(11)	0.00(11)	0.00(12)	0.00(11)	0.00(11)	0.00(11)	0.00(12)	0.00(12)
O									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	0.7(2)	1.4(2)	1.5(2)	1.3(3)	1.3(3)	1.6(3)	1.7(2)	1.8(3)	1.6(3)
R_{wp} (%)	6.02	6.13	6.38	6.58	6.61	6.36	6.41	6.57	6.31
R_{exp} (%)	4.33	4.84	4.91	4.97	5.00	4.90	4.88	4.92	4.90
S	1.39	1.27	1.30	1.32	1.32	1.30	1.31	1.33	1.29

表 3-2. 続き.

温度	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
C_H	0.059	0.046	0.033	0.026	0.020	0.016	0.013	0.011	0.009
a (Å)	4.24206(5)	4.24310(6)	4.24423(6)	4.24533(6)	4.24694(6)	4.24850(6)	4.25033(6)	4.25236(6)	4.25411(6)
V (Å ³)	76.336(3)	76.392(3)	76.453(3)	76.513(3)	76.600(3)	76.684(3)	76.784(3)	76.893(3)	76.989(3)
Z	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B_{eq} (Å ²)	1.89(12)	1.92(13)	2.20(14)	1.96(13)	2.09(13)	2.22(13)	2.32(14)	2.18(13)	2.57(13)
Zr/Y									
g	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2
x	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	0.00(12)	0.00(12)	0.00(12)	0.00(12)	0.00(12)	0.02(13)	0.03(13)	0.03(12)	0.02(13)
O									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	1.5(2)	1.9(2)	2.1(3)	1.7(3)	1.9(3)	2.3(3)	1.8(3)	2.3(3)	3.1(3)
R_{wp}	6.26	6.40	6.23	6.22	6.27	6.27	6.36	6.24	6.39
R_{exp}	4.94	4.96	4.96	4.95	4.97	4.98	4.99	5.00	5.04
S	1.27	1.29	1.26	1.26	1.26	1.26	1.28	1.25	1.27

表 3-3. 20Y の $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023 \text{ atm}$ 加湿雰囲気下における格子定数の温度依存性.

温度	30°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
C_H	0.135	0.135	0.135	0.133	0.130	0.124	0.115	0.103	0.091
a (Å)	4.22800(5)	4.23041(4)	4.23204(5)	4.23397(5)	4.23582(5)	4.23789(5)	4.23934(5)	4.24105(5)	4.24257(5)
V (Å ³)	75.580(2)	75.709(2)	75.797(3)	75.900(3)	76.000(3)	76.111(3)	76.189(3)	76.281(3)	76.364(3)
Z	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B_{eq} (Å ²)	1.39(16)	0.87(8)	0.89(8)	1.03(8)	0.98(8)	1.25(9)	1.20(9)	1.37(9)	1.59(10)
Zr/Y									
g	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2
x	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	0(20)	0.00(8)	0.01(8)	0.01(9)	0.02(9)	0.00(9)	0.01(9)	0.01(9)	0.01(10)
O									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	1.2(3)	1.5(2)	1.8(2)	1.4(2)	1.9(2)	1.9(2)	1.9(2)	1.9(2)	1.9(2)
R_{wp} (%)	5.94	5.76	5.83	5.83	5.94	6.10	5.96	5.96	6.08
R_{exp} (%)	4.42	4.04	4.06	4.07	4.08	4.08	4.09	4.10	4.11
S	1.34	1.42	1.44	1.43	1.46	1.49	1.46	1.45	1.48

表 3-3. 続き.

温度	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
C_H	0.077	0.064	0.052	0.041	0.032	0.024	0.019	0.015	0.013
a (Å)	4.24363(4.24496(5)	4.24585(5)	4.24689(5)	4.24808(5)	4.24946(4)	4.25110(5)	4.25273(5)	4.25438(5)
V (Å ³)	76.421(3)	76.493(3)	76.541(3)	76.597(3)	76.662(3)	76.737(2)	76.825(3)	76.913(3)	77.003(3)
Z	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B_{eq} (Å ²)	1.70(10)	1.88(11)	1.89(11)	2.02(11)	2.07(11)	2.41(12)	2.38(12)	2.45(12)	2.43(12)
Zr/Y									
g	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2	0.8/0.2
x	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	0.01(10)	0.03(10)	0.01(10)	0.01(10)	0.00(10)	0.00(11)	0.02(11)	0.00(11)	0.01(11)
O									
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
B_{eq} (Å ²)	2.2(2)	2.1(2)	2.5(2)	2.6(2)	3.1(2)	2.5(2)	2.8(2)	2.9(3)	3.2(3)
R_{wp} (%)	5.98	5.99	6.07	5.89	5.80	5.76	5.85	5.82	5.91
R_{exp} (%)	4.12	4.12	4.13	4.14	4.15	4.16	4.17	4.18	4.19
S	1.45	1.45	1.47	1.42	1.40	1.39	1.40	1.39	1.41

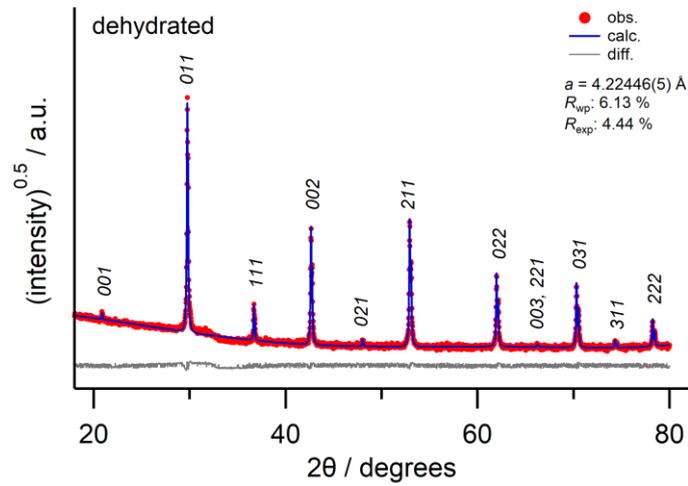


図 3-2. 室温における作製後の 20Y 粉末の XRD パターン.

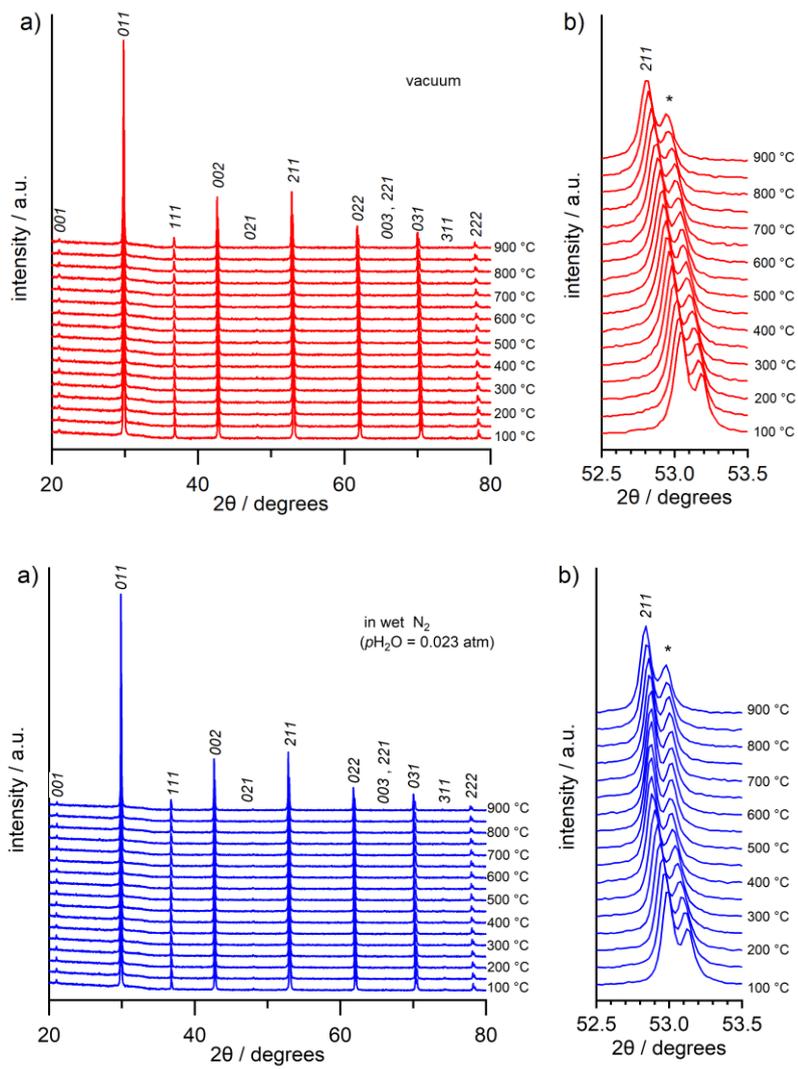


図 3-3. 乾燥(上)および加湿(下)雰囲気における 20Y の XRD パターンの温度依存性. *印は Cu-K α 2 線の 2 1 1 反射面に対応するピークを表す.

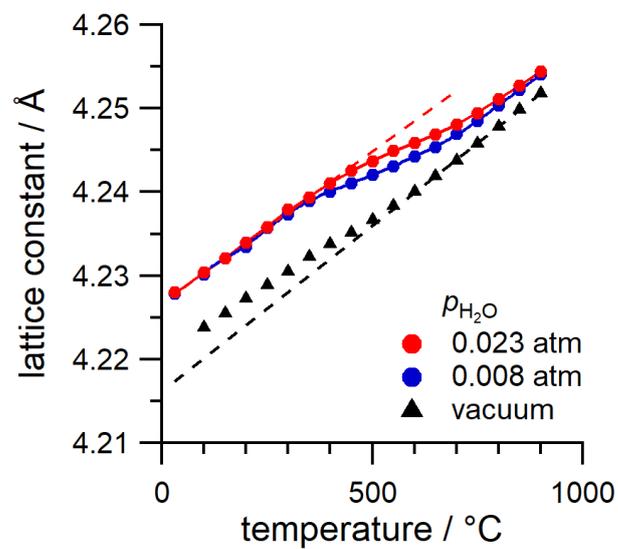


図 3-4. リートベルト解析により得られた格子定数の温度依存性. 黒破線は真空条件下における測定の高温度域(600–900°C)からの直線外挿を、赤破線はプロトン濃度が最大に近い低温における直線領域からの外挿を示す.

3.3.2 プロトン濃度の温度依存性と水和反応

TGA を用いて 20 at% Y 置換ジルコン酸バリウムの水和反応を観測した。測定データを図 3-5 に、プロトン濃度の温度に対する関係を図 3-6 に示す。式(1.2)から予測される水和反応が生じ、従来知られている水和反応と同様、低温・高水蒸気分圧ほどプロトンが導入されやすい傾向を示した^{6,7}。また 100 °C 以下の重量増分は水和反応よりも表面への水分子の吸着の影響によるものと考えられる⁸。この表面吸着の影響が見られる値を除くと、最大プロトン濃度は 0.135 程度であり、式(1.2)および(1.6)から予測される理論最大値 0.2 には達しなかった。この不完全な水和反応において、水和反応に寄与しない酸素空孔濃度を 0.03 と仮定して 2.3.2 節と同様に van't Hoff の関係式を導出した(図 3-7)。500 °C 以上の温度域で直線関係が得られ、ほとんど単一の熱活性化過程が反応を支配していることを示した。エンタルピーおよびエントロピーはそれぞれ $\Delta H_w = -82 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\Delta S_w = -97 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と決定され、文献値^{6,8-10}と類似した値を示した。

また、TGA で見られた重量増加の時間変化から、HT-XRD 測定を行った各温度で水和反応の平衡に達するまでの時間を見積もった。図 3-8 に $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.008 \text{ atm}$ の 305 °C における例を示す。赤線は時間 t に対して $[\text{OH}'_0]_{T, p_{\text{H}_2\text{O}}} = [\text{OH}'_0]_{\text{equilibrium}, T, p_{\text{H}_2\text{O}}} + A \exp(mt)$ ($[\text{OH}'_0]_{\text{equilibrium}, T, p_{\text{H}_2\text{O}}}$ は平衡プロトン濃度、 A および m は定数)でフィッティングした値を示す。測定したプロトン濃度が $[\text{OH}'_0]_{\text{equilibrium}, T, p_{\text{H}_2\text{O}}} \pm 0.0005$ に初めて到達した時間を平衡に達するまでに要する時間とした。表 3-4 は水蒸気分圧 0.008 および 0.023 atm において水和反応が平衡に達するまでに必要な最低時間を、図 3-5 の TGA 測定結果から見積もったものであり、各温度に到達してから最大濃度に初めて到達した時間を示している。これらの時間はいずれも in situ HT-XRD 測定での保持時間である 60 min より短く、測定が各温度での平衡条件下で行われたことを示す結果である。

表 3-4. 水蒸気分圧 0.008 および 0.023 atm において水和反応が平衡に達するまでに必要な最低時間.

温度 (°C)	平衡に達するまでの時間 (min)	
	0.023 atm	0.008 atm
900	5	5
850	10 [†]	10 [†]
800	10	10
750	10 [†]	10 [†]
700	10	10
650	10 [†]	10 [†]
600	10	10
550	30 [†]	30 [†]
500	30	30
450	30 [†]	30 [†]
400	30	25
350	40 [†]	45 [†]
300	40	45
250	*	*
200	*	*
150	*	*
100	*	*

[†]平衡に達するまでに必要な最低時間として、50°C低い温度における値を示した.

*目的温度に達した段階で水和反応の平衡を達成していた点を示す.

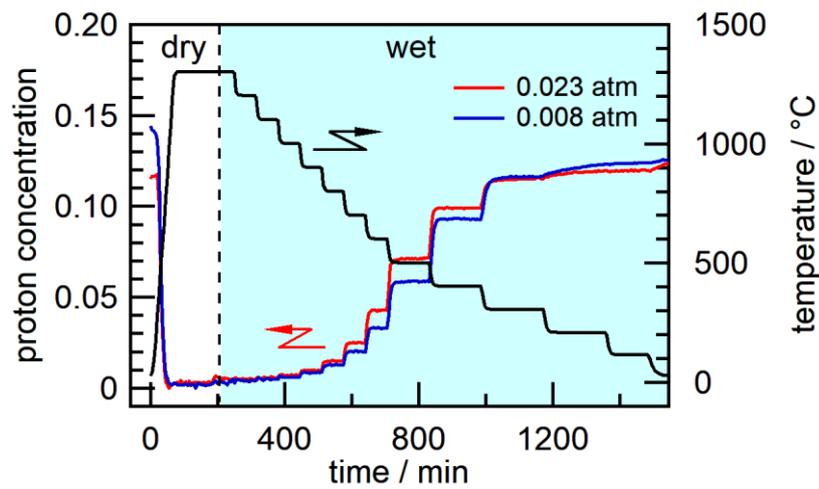


図 3-5. 20Y におけるプロトン濃度変化.

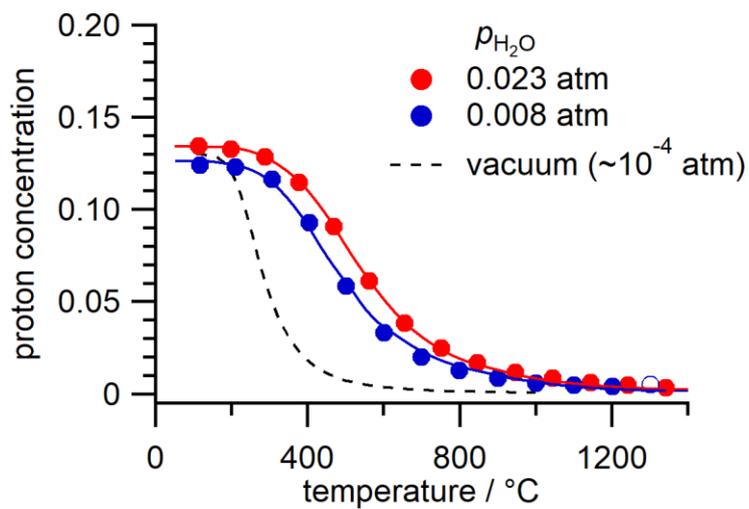


図 3-6. 温度に対するプロトン濃度の関係. ポンプ真空の値は、加湿条件で決定した水和反応のエンタルピーおよびエントロピー $\Delta H_w = -82 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\Delta S_w = -97 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ から、全圧が水蒸気分圧に等しいと仮定して算出した.

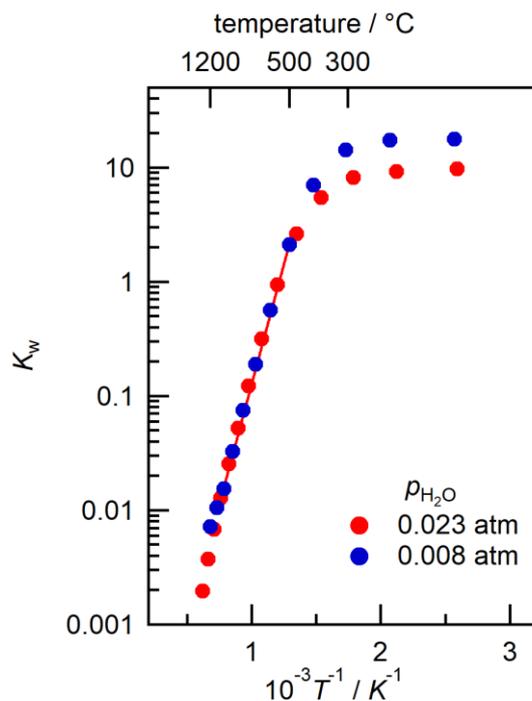


図 3-7. 20Y における水和反応の平衡定数 K_w の van't Hoff プロット. 低温での直線からのずれは水和反応が最大濃度まで近づいたこと、あるいは異なる水和反応の熱活性が出現したことを意味する.

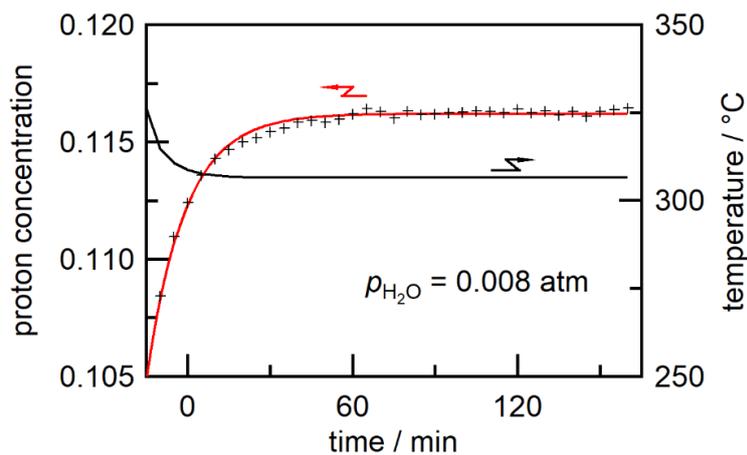


図 3-8. 水蒸気分圧 0.008 atm、305 °C においてプロトン濃度が平衡に達するまでの保持時間. 赤線は時間 t に対して $[\text{OH}'_0]_{T, \rho_{\text{H}_2\text{O}}} = [\text{OH}'_0]_{\text{equilibrium}, T, \rho_{\text{H}_2\text{O}}} + A \exp(mt)$ ($[\text{OH}'_0]_{\text{equilibrium}, T, \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$ は平衡プロトン濃度、 A および m は定数) でフィッティングした値を示す.

3.3.3 水和反応に伴う局所構造変化

図 3-9 に乾燥および加湿($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023 \text{ atm}$)雰囲気において観測された Y および Zr K 吸収端 XANES スペクトルを示す(ただし、同じ測定条件を規定するために 800°C のスペクトルはいずれも乾燥雰囲気で測定した)。これらのスペクトルはいずれも高温で pre-edge 領域の吸光度がわずかに大きくなっているが、水蒸気分圧による差異は Y および Zr のいずれにおいても観測されなかった。また、このときの吸収端エネルギーも温度および水蒸気分圧に依存せず一定であった(図 3-10)。

図 3-11 に Y および Zr K 吸収端における EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。Y および Zr それぞれで $1.7\text{--}1.8 \text{ \AA}$ 付近に第 1 近接 Y-O または Zr-O に起因するピークが、 $3.0\text{--}3.2 \text{ \AA}$ 付近に第 2 近接 Y-Ba または Zr-Ba に起因するピークが観測された。これらのピーク位置は温度および水蒸気分圧によって変化しなかったが、高温になるほど強度が小さくなった。この結果は水和反応によってこれらの結合長が変化しないこと、高温で熱振動による歪み(原子位置のゆらぎ)が大きくなることをそれぞれ意味する。このスペクトルを EXAFS 解析することで得られた Y および Zr からの第 1 近接原子までの距離 $R1$ および第 2 近接までの距離 $R2$ の温度依存性を図 3-12 に示す。Zr-O 以外の結合長は HT-XRD によって得られた格子定数から見積もられる平均的な結合長(黒線)と比較すると大きい傾向が見られており、イオン半径の異なる Y ドープメント導入による局所的な歪みを反映していると考えられる。一方で乾燥条件および加湿条件の差、すなわち水和反応による結合長の変化はやはり観測されず、水和反応による局所構造変化は検出不可能なほど小さいことが示唆された。ここで、図 3-13 に RXMC 計算¹¹に基づく Y- V_{O} および Zr- V_{O} 存在比の温度依存性を示す。図に示した概ね $200\text{--}1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で Y- V_{O} および Zr- V_{O} の存在比は 40% および 60% 程度と同程度であり、 V_{O} から見たカチオンの配位数が Y と Zr で近いことを意味する。

以上の XANES スペクトル観測、EXAFS 解析および RXMC で算出した酸素空孔分配の結果をまとめると、脱水状態で同程度存在していた Y- V_O および Zr- V_O が、水和反応に伴って一様に消費されたものと考えられる。

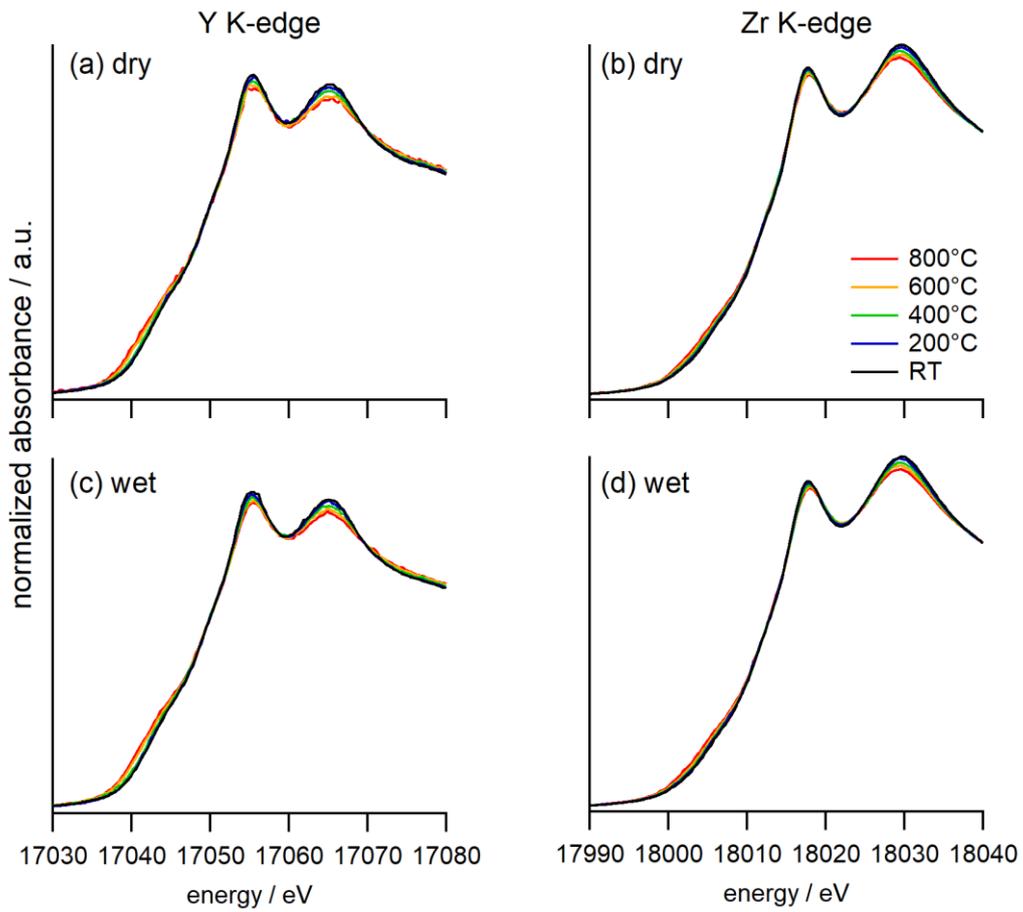


図 3-9. 20Y における Y および Zr K 吸収端の XANES スペクトル. (a), (b)乾燥雰囲気および(c), (d)加湿雰囲気($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023 \text{ atm}$)における測定結果.

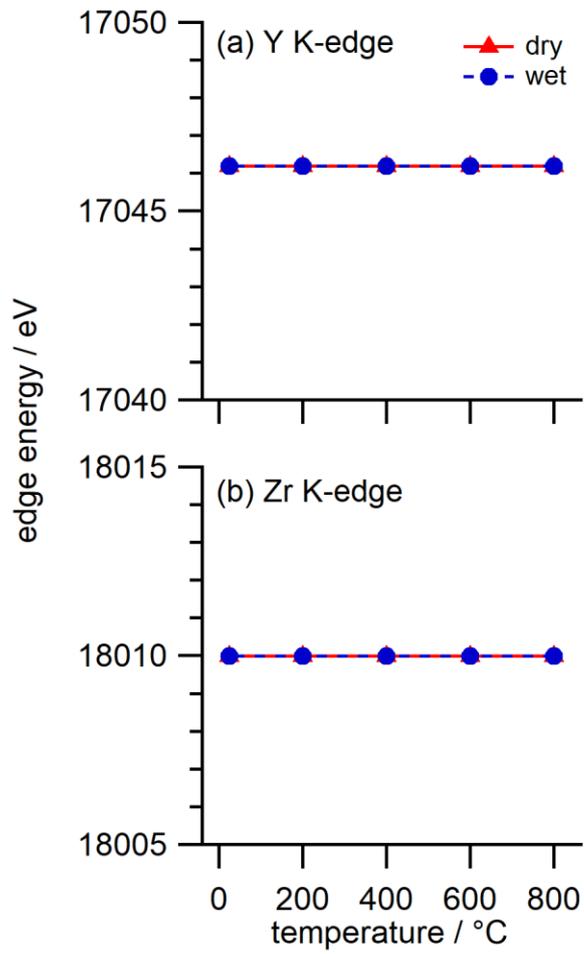


図3-10. 20Yの(a) Yおよび(b) Zr K端における吸収端エネルギー. いずれも測定雰囲気・温度に依存せず一定の値(17046 eV、18010 eV)であった.

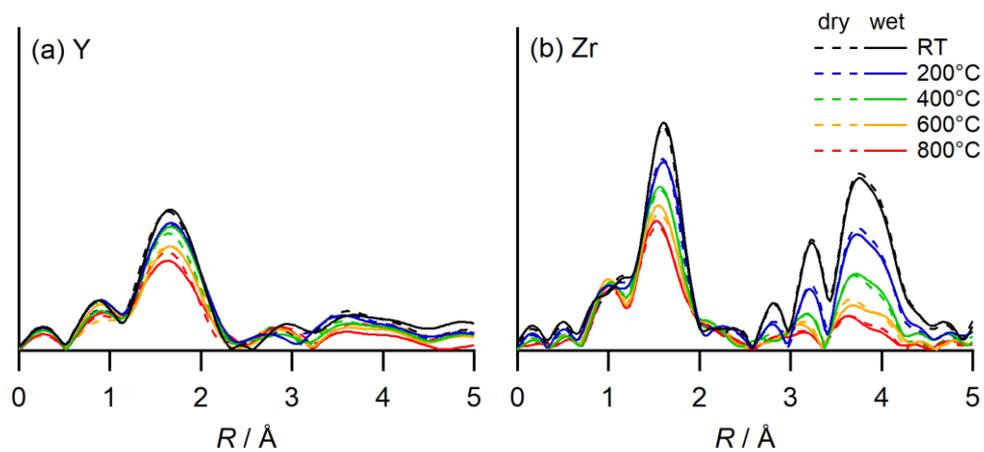


図 3-11. (a) Y および(b) Zr K 端における EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数. 乾燥雰囲気および加湿雰囲気($p\text{H}_2\text{O}=0.023 \text{ atm}$)での差は観測されなかった.

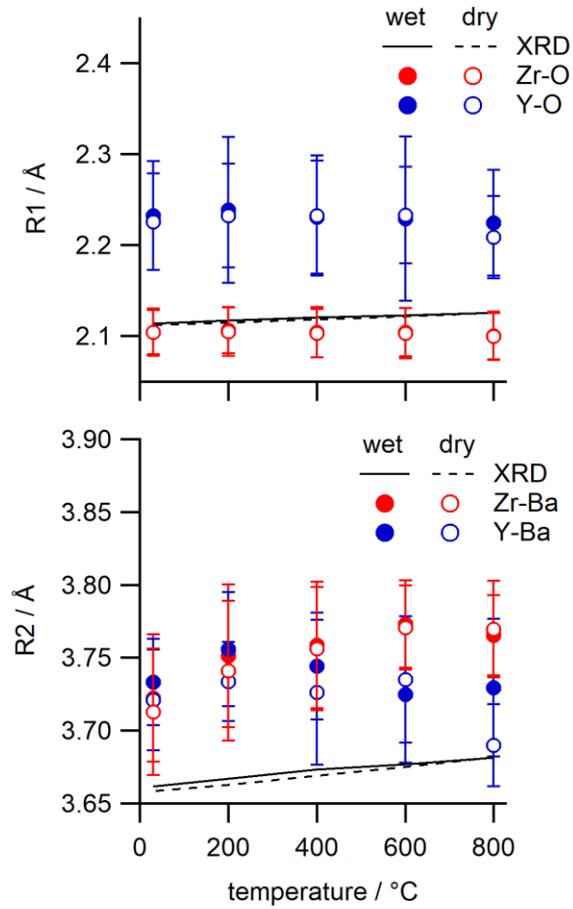


図 3-12. EXAFS 解析によって得られた第 1 近接(B-O)および第 2 近接(B-Ba)距離の温度依存性. 黒線は HT-XRD によって得られた格子定数から見積もられる平均的な結合長を表す.

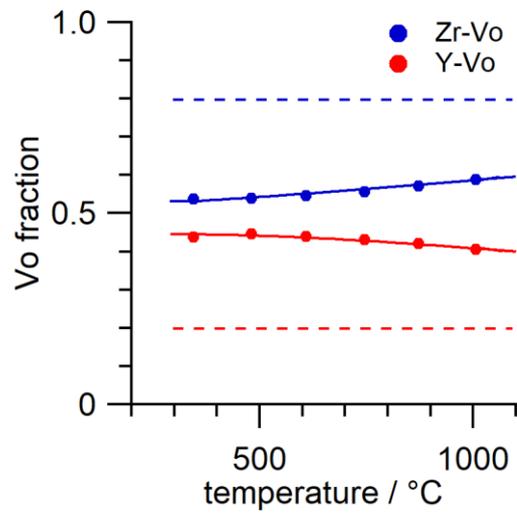


図 3-13. RXMC によって得られた酸素空孔分布の温度依存性. 文献¹¹をもとに作成した. 破線はカチオンおよび酸素空孔が幾何学的に無秩序な状態で分配された時の割合を示す. これは *B* サイトのホスト・ドーパントのカチオン組成比(80:20)と同値である.

3.3.4 水和反応に伴う化学膨張

図 3-4 に示した HT-XRD の結果を用いて、真空乾燥雰囲気中で観測された温度による格子膨張を差し引いた水和反応による化学格子膨張を見積もった。乾燥測定における高温からの外挿値を完全脱水状態の格子定数とみなし、水和反応による格子の化学膨張率 ε_{hyd} を式(1.13)に基づいて算出した。結果を表 3-5 に報告値と比較して、図 3-14 および 3-15 に温度およびプロトン濃度依存性を示す。このときの化学膨張率のプロトン濃度依存性は非線形性を示し、プロトン導入量が多い領域(低温)では単位量プロトンあたりの膨張率の増加(化学膨張係数)が小さく、一定の値に近づいていくことがわかった。一方で、高温のプロトン濃度が低い領域では傾きが急峻であり、酸素空孔とプロトンが共存する領域では水和反応による化学膨張が大きいことが明らかになった。実際に式(1.14)から計算された化学膨張係数 β_{hyd} の温度依存性を図 3-16 に示す。室温から 400°C の範囲では化学膨張係数が 0.02 mol⁻¹ 程度と小さく、ほぼ同じ値を示した。対照的に、500°C 付近から高温側では化学膨張係数が急激に増大し、900°C では 0.051 mol⁻¹ であった。

点欠陥同士の相互作用による影響がないと仮定すると、化学膨張は欠陥(プロトン)導入量に対して線形となるため⁵、観測された化学膨張率のプロトン濃度に対する非線形性は酸素空孔、ドーパントおよびプロトンという点欠陥同士の相互作用が化学膨張に関与していることを示している。同時に、プロトン導入に伴う格子変形の非線形性には機械的な変形が影響している可能性があり、ヤング率などの弾性係数で説明される機械的な弾性変形を考慮する必要がある。ヤング率 $E(\text{GPa})$ の温度依存性は無置換 BaZrO₃ において高温ほど小さくなることが報告されており、絶対温度 $T(\text{K})$ を用いて $E(T) = 216.439 - 1.05 \times 10^{-2}T - 1.040 \times 10^{-5}T^2$ で表される¹²。材料にプロトンを取り込んだときの応力のみで結晶格子が膨張し、欠陥どうしの相互作用がないと仮定すると、応力 σ はプロトン濃度の増加に伴って直線的に増加し、下式で表される。

$$\sigma = b[\text{OH}_0^*] \quad (3.1)$$

ここで b はプロトン 1 モルあたりによって生じる応力を示す定数である。弾性変形域を考えた場合、この応力は $E(T)$ を比例係数として下式で書き表される。

$$\sigma = E(T)\varepsilon \quad (3.2)$$

ヤング率の非線形性が図 3-15 に見られる化学膨張率の非線形性に影響している可能性を検討するために、無置換 BaZrO_3 のヤング率の温度依存性を用いて、プロトン導入による応力のみ起因する膨張率(歪み) ε を推定した。式(3.1)および(3.2)から、等方的な機械的ひずみは以下のように表される。

$$\varepsilon = \frac{b[\text{OH}_0^*](T)}{E(T)} \quad (3.3)$$

ここで 900°C 、 $p\text{H}_2\text{O}=0.023 \text{ atm}$ における実験値 $[\text{OH}_0^*]=0.013$ および $\varepsilon_{\text{hyd}}=6.09 \times 10^{-4}$ 、ヤング率 $E(900^\circ\text{C})=190 \text{ GPa}^{12}$ を基準として代入すると、 $b=10 \text{ GPa}$ と決定された。この値を固定し、測定した全温度で算出した機械的な歪み ε を図 3-15 中の破線で示す。この破線の傾きは、観測された ε_{hyd} の非線形性と比較すると、十分無視できるほど直線的に変化した。このことから、プロトン導入に伴う化学膨張率の非線形性は機械的特性の非線形性では説明できず、点欠陥どうしの相互作用の影響が大きいことが示唆された。

表 3-5. Y 置換ジルコン酸バリウムにおける格子膨張率 ϵ_{hyd} .

Y /at%	温度 /°C	プロトン濃度 (pH ₂ O / atm)		ϵ_{hyd} /10 ⁻³		手法	年	著者	Ref.
20	100	0.124 (0.008)	0.135 (0.023)	2.4	2.4				
	150	0.124 [†] (0.008)	0.135 [†] (0.023)	2.4	2.3				
	200	0.123 (0.008)	0.133 (0.023)	2.2	2.3				
	250	0.120 [†] (0.008)	0.130 [†] (0.023)	2.3	2.3				
	300	0.116 (0.008)	0.124 (0.023)	2.2	2.3				
	350	0.105 [†] (0.008)	0.115 [†] (0.023)	2.1	2.2				
	400	0.093 (0.008)	0.103 (0.023)	1.9	2.1				
	450	0.076 [†] (0.008)	0.091 [†] (0.023)	1.7	2.0	HT-XRD			
	500	0.059 (0.008)	0.077 (0.023)	1.4	1.8	combined with	2020	Hoshino et al.	This work
	550	0.046 [†] (0.008)	0.064 [†] (0.023)	1.2	1.7	TGA			
	600	0.033 (0.008)	0.052 (0.023)	1.0	1.4				
	650	0.026 [†] (0.008)	0.041 [†] (0.023)	0.8	1.2				
	700	0.020 (0.008)	0.032 (0.023)	0.7	1.0				
	750	0.016 [†] (0.008)	0.024 [†] (0.023)	0.6	0.8				
800	0.013 (0.008)	0.019 (0.023)	0.6	0.8					
850	0.011 [†] (0.008)	0.015 [†] (0.023)	0.6	0.7					
900	0.009 (0.008)	0.013 (0.023)	0.5	0.6					
2	300	0.018 (0.031)		0.7		HT-XRD			
	600	0.008 (0.031)		0.5		Karl Fischer titration ^a	2016	Han et al.	4
5	30	0.08 (N. A. ^b)		1.5		HT-XRD TGA	2014	Andersson et al.	3
5	300	0.024 (0.031)		1.0		HT-XRD			
	600	0.015 (0.031)		0.5		Karl Fischer titration ^a	2016	Han et al.	4
5	600	0.019–0.034 (0.006–0.036)		0.25–0.45					
	700	0.012–0.022 (0.006–0.026)		0.12–0.20		Dilatometry ^c	2017	Tsidilkovski et al.	13
	800	0.008–0.017 (0.006–0.029)		0.08–0.15					

表 3-5. 続き.

Y /at%	温度 /°C	プロトン濃度 (pH ₂ O / atm)	ϵ_{hyd} /10 ⁻³	手法	年	著者	Ref.
10	30	0.10 (N. A. ^b)	1.5	HT-XRD TGA ^b	2014	Andersson et al.	³
10	300	0.080 (0.031)	1.6	Karl Fischer titration ^b	2016	Han et al.	⁴
	600	0.050 (0.031)	0.9				
	600	0.029–0.057 (0.006–0.036)	0.20–0.40				
10	700	0.018–0.035 (0.006–0.026)	0.10–0.20	Dilatometry ^c	2017	Tsidilkovski et al.	¹³
	800	0.012–0.028 (0.006–0.029)	0.07–0.12				
15	30	0.15 (0.023)	4.1	Dilatometry HT-XRD TGA ^d	2003	Kreuer	²
15	300	0.125 (0.031)	2.0	Karl Fischer titration ^a	2016	Han et al.	⁴
	600	0.071 (0.031)	1.0				

表 3-5. 続き.

Y /at%	温度 /°C	プロトン濃度 (pH ₂ O / atm)	ϵ_{hyd} /10 ⁻³	手法	年	著者	Ref.
20	30	0.104 (N. A. ^b)	3.4	HT-XRD TGA ^b	2014	Andersson et al.	3
20	300	0.170 (0.031)	4.8	HT-XRD Karl Fischer titration ^a	2015	Han et al.	14
20	300 600	0.170 (0.031) 0.088 (0.031)	4.1 1.5	HT-XRD Karl Fischer titration ^b	2016	Han et al.	4
25	300 600	0.185 (0.031) 0.124 (0.031)	5.0 2.5	HT-XRD Karl Fischer titration ^a	2016	Han et al.	4
30	300 600	0.195 (0.031) 0.114 (0.031)	5.3 2.5	HT-XRD Karl Fischer titration ^a	2016	Han et al.	4

†本研究で決定した水和エンタルピーとエントロピーに基づいて計算した値. ^a プロトン濃度は、HT-XRD で使用した粉末試料ではなく、棒状試料を用いて ex situ の滴定法で決定された. ^b プロトン濃度は、水蒸気分圧制御下では確認されていない. ^c Kreuer によって報告された水和エンタルピーとエントロピーを用いてプロトン濃度を推定している. ^d プロトン濃度は、各温度での膨張測定及び HT-XRD 条件では確認されていない.

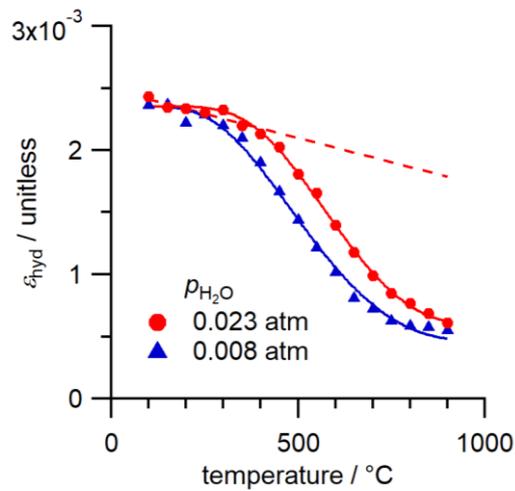


図 3-14. 20Y における化学膨張率 ϵ_{hyd} の温度依存性. 赤破線は図 3-4 に赤破線で示された、低温のプロトン濃度が最大である領域からの外挿から計算された.

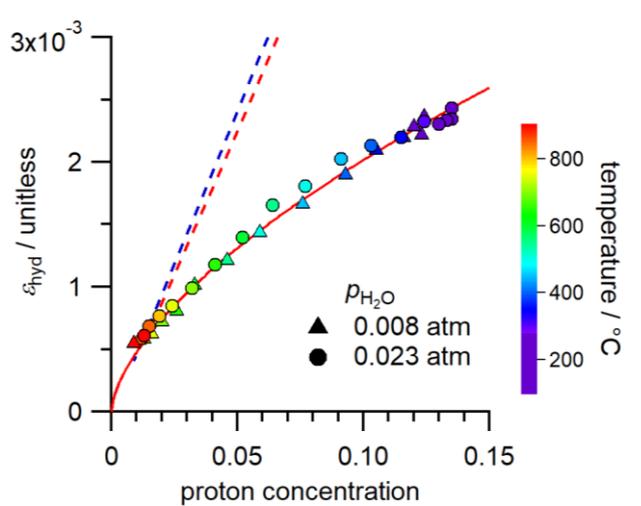


図 3-15. 20Y における化学膨張率 ϵ_{hyd} のプロトン濃度依存性. 青および赤破線は、水蒸気分圧 0.008 atm および 0.023 atm において機械的応力を仮定して算出されたひずみを示す.

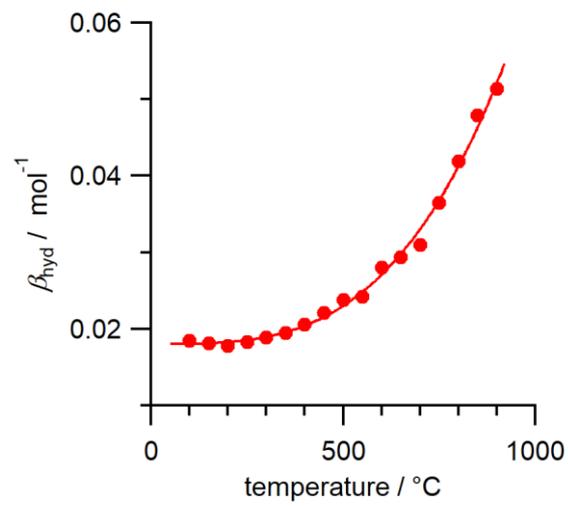


図 3-16. 20Y における化学膨張係数 β_{hyd} の温度依存性.

3.3.5 水和反応に伴う化学膨張とプロントラップの関係

化学膨張係数の温度依存性は、プロントラップモデルに基づくプロトンの分布と相関がある。前述のように、20Y 中のプロトンは、低温では Y の周囲にトラップされている¹⁵。トラップされたプロトンの割合が報告値¹⁵と等しいと仮定すると、図 3-16 に示すように、トラップされたプロトンの割合に対する β_{hyd} が計算できる。400 °C以下の領域に着目すると、破線で示すように、トラップされたプロトンに対しての緩やかな減少傾向が見られた。この領域では酸素空孔が形成されていないため、トラップされたプロトンの導入による化学膨張が大きいことを示唆している。このときの外挿線から得られた β_{hyd} の切片は 0.024 mol^{-1} であった。この領域での β_{hyd} の変化は 33%に相当し、12.5 at% Y 置換 BaZrO₃ における第一原理計算で得られたトラップされたプロトンとトラップされていないプロトンの差¹⁶とよく一致している。破線からのずれは、高温でトラップされていないプロトンが支配的であるときに顕著になる。これは、酸素空孔の形成が化学膨張に寄与し始めたためと考えられる。空孔の形成あるいは消失による効果が化学膨張に最も大きく影響しているという第一原理計算の報告を考慮すると¹⁷、高温でのずれが大きくなるという観測結果は、形成された酸素空孔の割合が多いということに一致する傾向である。この化学膨張係数の変化は、水和反応が起こる酸素空孔サイトがどこにあるかというより、酸素空孔がどれだけ存在しているか、もしくはプロトンがトラップサイトに存在するかで決まると考えられる。

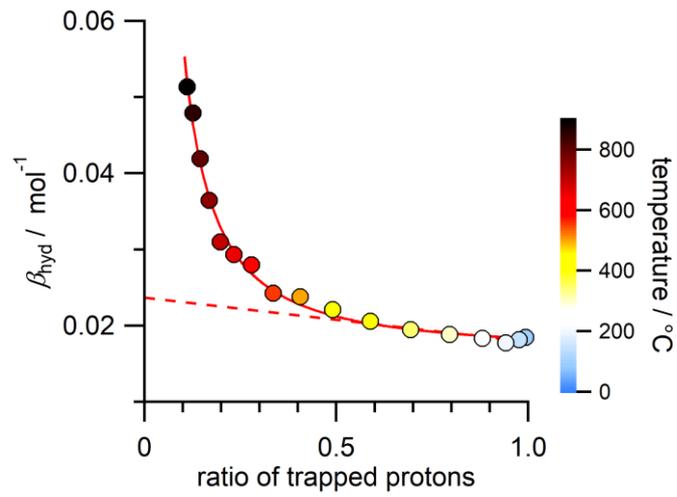


図 3-16. 20Y における化学膨張係数 β_{hyd} とトラップされたプロトン量の関係. 横軸のトラップされたプロトン量は、全プロトン濃度に占めるトラップされたプロトン濃度の比を表しており、温度に対して報告値¹⁵と同じ分布であると仮定して決定した.

3.4 結言

本章では 20 at% Y 置換ジルコン酸バリウムにおいて、平衡状態における線膨張係数のプロトン濃度依存性を、異なる水蒸気分圧下における熱重量分析測定とその場高温 X 線回折法を組み合わせ測定した。水和反応時の化学膨張率がプロトン濃度に対して非線形の依存性を示すことを見出し、高温においてプロトン導入に伴う結晶格子の化学膨張がより大きいことがわかった。化学膨張率のプロトン濃度に対する非線形性は、プロトン濃度の比較的低い高温域で、プロトン-ドーパント-酸素空孔という欠陥どうしの相互作用に起因しているものと考えられる。さらに Y および Zr 周りにおける局所構造変化をその場 X 線吸収分光法によって観測した結果、Y および Zr 周りで水和反応による局所構造変化は観測されず、Y-V_o および Zr-V_o が均一に水和反応によって消費されていることが示唆された。

参考文献(第 3 章)

- 1 B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 2005, **12**, 537–541.
- 2 K.-D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**, 333–359.
- 3 A. K. E. Andersson, S. M. Selbach, C. S. Knee and T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 2654–2661.
- 4 D. Han, N. Hatada, T. Uda and R. Koc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**, 3745–3753.
- 5 A. Løken, S. Ricote and S. Wachowski, *Crystals*, , DOI:10.3390/cryst8090365.
- 6 K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock and J. Maier, *Solid State Ionics*, 2001, **145**, 295–306.
- 7 T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner and Y. Larring, *Dalt. Trans.*, 2004, 3012–3018.
- 8 Y. Yamazaki, P. Babilo and S. M. Haile, *Chem. Mater.*, 2008, **125**, 6352–6357.
- 9 T. Schober and H. G. Bohn, *Solid State Ionics*, 2000, **127**, 351–360.
- 10 C. Kjølseth, L. Y. Wang, R. Haugrud and T. Norby, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 1740–1745.
- 11 S. Kasamatsu, O. Sugino, T. Ogawa and A. Kuwabara, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 12674–12686.
- 12 Y. Liu, W. Zhang, B. Wang, L. Sun, F. Li, Z. Xue, G. Zhou, B. Liu and H. Nian, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 16475–16482.
- 13 V. Tsidilkovski, A. Kuzmin, L. Putilov and V. Balakireva, *Solid State Ionics*, 2017, **301**, 170–175.
- 14 D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1243–1250.
- 15 Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey and S. M. Haile, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 647–651.
- 16 E. Jedvik, A. Lindman, M. P. Benediktsson and G. Wahnström, *Solid State Ionics*, 2015, **275**, 2–8.
- 17 T. S. Bjørheim, A. Løken and R. Haugrud, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 5917–5924.

第 4 章 高濃度スカンジウム置換ジルコン酸バリウムの二酸化炭素に対する化学的安定性

4.1 緒言

SOFC の実用条件下では、正極側に導入する酸素源として空気を想定しており、構成材料の CO₂ による分解・炭酸バリウム BaCO₃ などの不純物相の生成が大きな問題となる。本章では、60 at% という高濃度の Sc で置換したジルコン酸バリウムの CO₂ に対する化学的安定性を、400°C というプロトン伝導型 SOFC の実用動作が想定される温度において、大気中の約 2450 倍に相当する 98% という高濃度 CO₂ 雰囲気での加速耐久試験を、その場 HT-XRD を用いて構造観測することで行った。

4.2 実験方法

4.2.1 試料合成

BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ}(60Sc) 試料は化学溶液法によって合成した。出発原料として、Ba(NO₃)₂ (純度 99.9%、和光純薬製)、ZrO(NO₃)₂·*m*H₂O (純度 99.0%、関東化学製)、Sc(NO₃)₃·*n*H₂O (純度 99.9%、高純度化学製)を用いた。ZrO(NO₃)₂·*m*H₂O および Sc(NO₃)₃·*n*H₂O の結晶水量 *m*、*n* は熱重量分析 (TGA; STA Jupiter 449 C, Netzsch 製)により、熱分解反応を考えることにより、それぞれ 1.83 および 3.17 と決定された。これらの金属硝酸塩を出発原料とし、第 2 章と同様の手順で 1600°C、24 h の条件で焼結し、粉砕することで測定用の粉体試料を得た。プロトン伝導度測定(付録 4.5)および熱重量分析(TGA)の比較用として、20Sc 試料も同様に作製した。得られた粉末を TGA および in situ HT-XRD の測定用試料とした。

4.2.2 熱重量分析によるプロトン濃度評価

プロトン濃度を決定するため、TGA により重量変化を測定した。ガス・温度条件として、乾燥 Ar、1000°C で 1 h 保持し脱水させた。続いて、ガス雰囲気を加湿 Ar ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) に切り替えた。その後、温度を段階的に下げ、室温までの各温度で水和反応時の変化を捉えた。高温乾燥条件下におけるプロトン濃度が 0 であると仮定し、水蒸気導入後の重量増分から式(1.6)を用いて各温度におけるプロトン濃度を算出した。

4.2.3 その場高温 X 線回折法による結晶構造の評価

in situ HT-XRD (D8 Discover、Bruker AXS) は、加熱チャンバー (XRK-900、Anton Paar) を用いて行った。光源には Cu-K α 線を用いた。ガス雰囲気は、加湿した N₂ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) を流速 100 ml min⁻¹ に制御しながら室温から 400°C に加熱昇温し、水和反応の平衡状態を担保するために温度を 400°C に 5 h 保持した。その後、ガス雰囲気を加湿した CO₂ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02 \text{ atm}$, $p_{\text{CO}_2} = 0.98 \text{ atm}$) 流速 100 ml min⁻¹ に切り替え、240 h 保持しながら 30 min 間隔で XRD 測定を行った。これは大気中の CO₂ 濃度の約 2450 倍に相当する。回折パターンは 2θ が 18–80° の範囲で測定した。リートベルト解析はソフトウェア TOPAS 5 (Bruker AXS) を用いて行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 プロトン濃度の評価

図 4-1 に TGA により測定したプロトン濃度を示す。プロトン濃度が低温でより増大し、400°C 付近において本試料における最大プロトン濃度 0.55 に達したことを確認した。また、van't Hoffプロットから算出した熱力学パラメーターを表 4-1 に示す。水和反応のエンタルピーは $-121 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、20Scにおける値 $-96 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と比較して水和反応が起こりやすいことを表している。

表 4-1. 60Sc および 20Sc における水和反応のエンタルピー ΔH およびエントロピー ΔS .

Sc (at%)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm)	ΔH_{hyd} (kJ mol $^{-1}$)	ΔS_{hyd} (J mol $^{-1}$ K $^{-1}$)
60	0.02	-121 ± 2^a	-117 ± 2^a
20	0.02	-104 ± 1^a	-96 ± 1^a

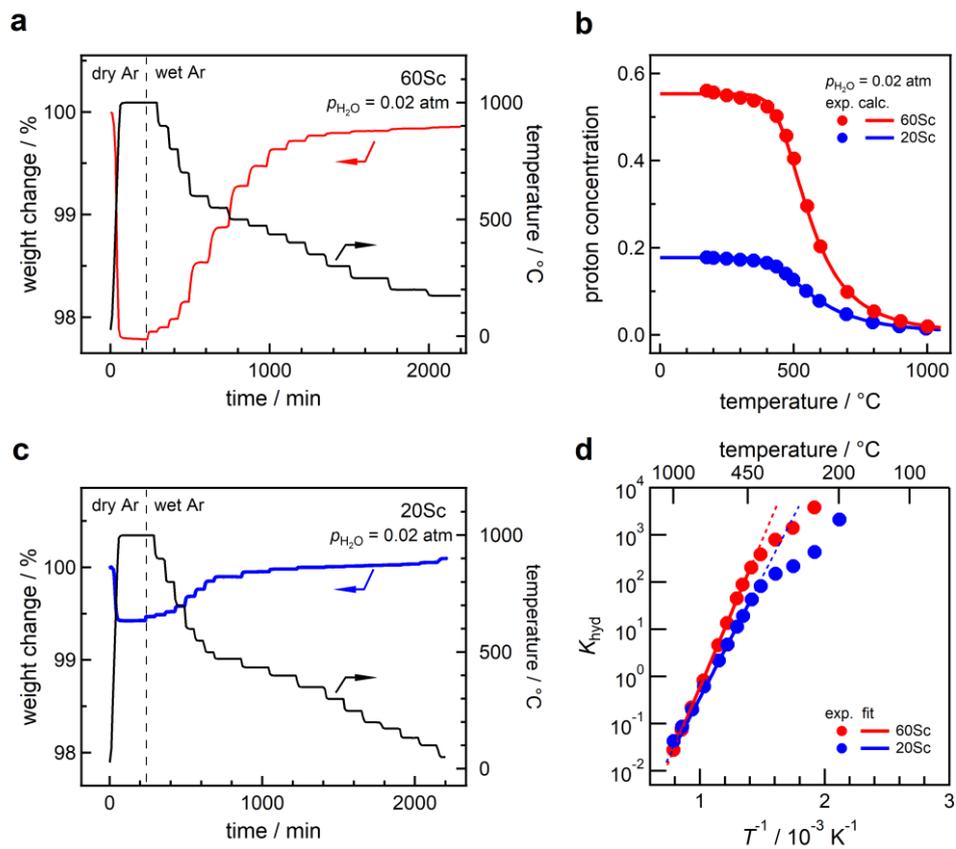


図 4-1. 60Sc および 20Sc におけるプロトン濃度測定結果および水和反応の平衡定数 K の van't Hoff プロット.

4.3.2 二酸化炭素耐性加速試験と化学的安定性

実験に用いた Sc 置換ジルコン酸バリウムは、ICP-OES によってカチオンの化学組成が $\text{Ba}_{1.01}\text{Zr}_{0.410}\text{Sc}_{0.590}\text{O}_3$ であると決定された。これは、定比組成と比較して、Ba 組成がわずかに過剰である。室温で測定した XRD 結果を、TGA による脱水処理後および水和反応後のそれぞれについて、表 4-2 および図 4-2 に示す。回折ピークは水和反応によって低角側へとシフトし、プロトン導入に伴う格子膨張が観測された。リートベルト解析によって得られた格子定数 a はそれぞれ $a = 4.16959(3) \text{ \AA}$ および $a = 4.21790(4) \text{ \AA}$ であった。

図 4-3 に(a)400°C における XRD パターンおよび(b)リートベルト解析によって得られた BaCO_3 の重量比、および(c)60Sc の格子定数の変化を示す。(a)の回折パターンにおけるピークは立方晶 $Pm\bar{3}m$ の 60Sc および 0.5 wt% の BaCO_3 に帰属され、各反射面に対応するピーク強度は 240 h の間一定であった。このときの耐久試験開始前後の回折パターンを抜粋したものが図 4-4 である。これらの結果は、大気中における二酸化炭素分圧の約 2450 倍に相当する $p\text{CO}_2=0.98 \text{ atm}$ という過激な測定雰囲気においても、60Sc 相が極めて安定であることを示す。 $2\theta=24^\circ$ 付近に存在する BaCO_3 に由来するピークは加速耐久試験の開始以前から存在しており、図 4-3(b)が示す通り 240 h の耐久試験を通じてその存在比は変化していなかった。この結果は、60Sc は CO_2 雰囲気による影響を受けて相が分解することなく、過剰組成である Ba が初期組成 BaCO_3 として存在していたことを反映していると考えられる。これらの結果より、本実験に用いた 60Sc が 98% という高濃度の CO_2 に対する高い化学的安定性を 240 h という長時間有することが確認された。これは大気中の CO_2 濃度に換算して約 67 年以上の曝露に相当する。

表 4-2. 60Sc の室温における構造パラメーター.

BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ} (脱水処理後)

原子	サイト	占有率	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0118(3)
Zr	1 <i>a</i>	0.4	0	0	0	0.0100(4)
Sc	1 <i>a</i>	0.6	= <i>x</i> (Zr)	= <i>y</i> (Zr)	= <i>z</i> (Zr)	= <i>U</i> (Zr)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.030(1)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.16959(3)$ Å, $R_{wp} = 8.78\%$, $R_{exp} = 5.07\%$, GOF (= R_{wp}/R_{exp}): 1.73.

BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ} (水和後, $C_H = 0.55$)

原子	サイト	占有率	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Ba	1 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0232(3)
Zr	1 <i>a</i>	0.4	0	0	0	0.0098(4)
Sc	1 <i>a</i>	0.6	= <i>x</i> (Zr)	= <i>y</i> (Zr)	= <i>z</i> (Zr)	= <i>U</i> (Zr)
O	3 <i>d</i>	1	0.5	0	0	0.011 (1)

空間群: $Pm\bar{3}m$ (立方晶), $a = 4.21790(4)$ Å, $R_{wp} = 9.55\%$, $R_{exp} = 5.07\%$, GOF (= R_{wp}/R_{exp}): 1.88.

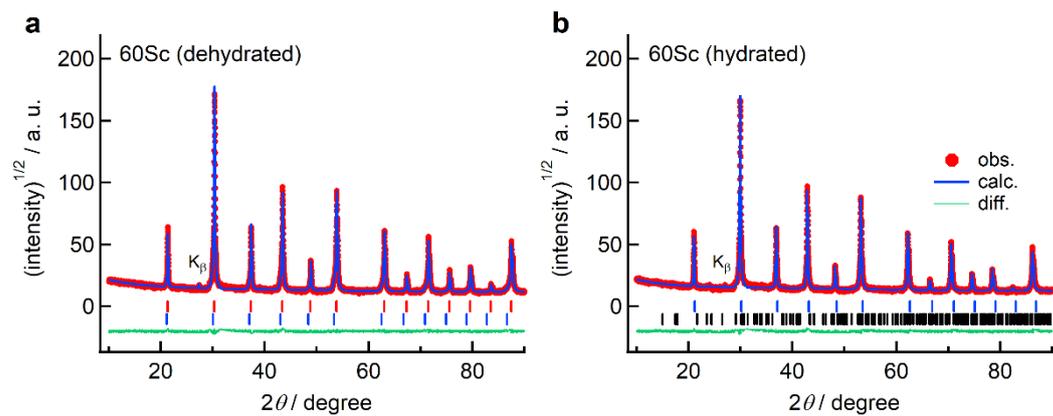


図 4-2. (a)脱水および(b)水和反応後の 60Sc における XRD パターン. 図中 $K\beta$ 表記は主ピーク(反射面: 1 1 0)に対応する Cu- $K\beta$ 線由来の回折ピークを表す.

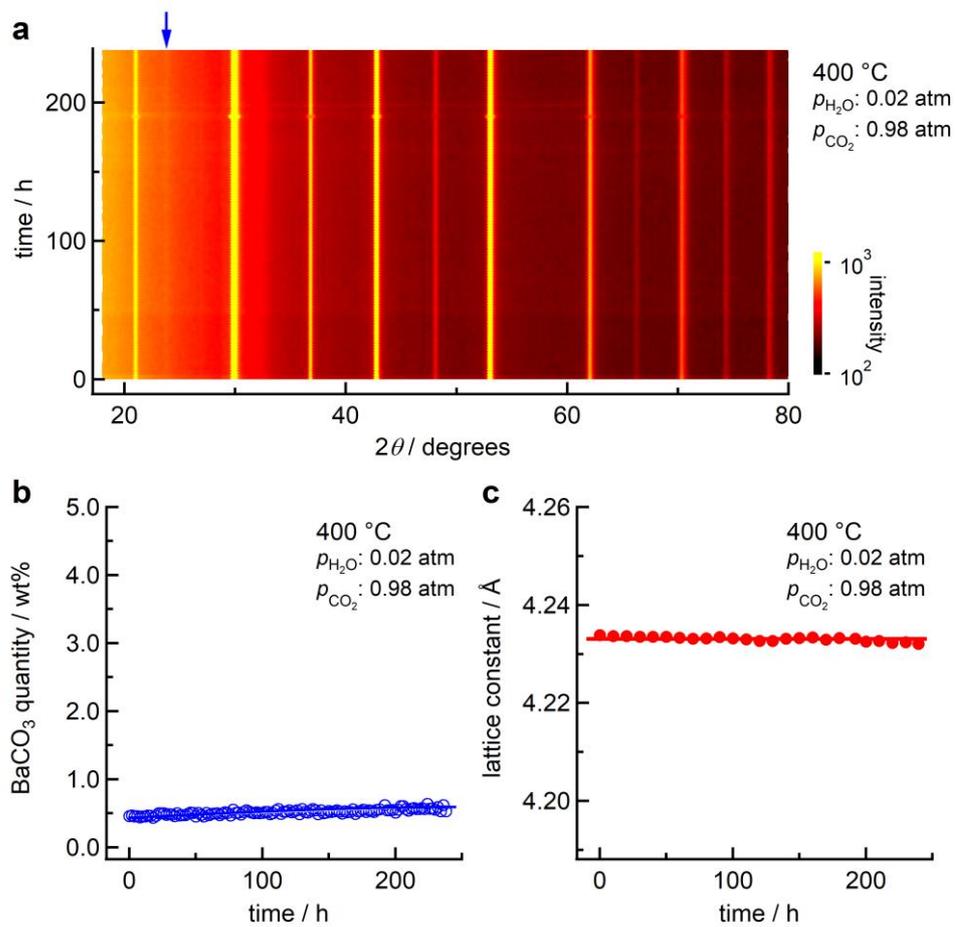


図 4-3. 400 °C 加速耐久試験における 60Sc 試料の(a) XRD パターン、(b) BaCO₃ 重量比および(c) 60Sc 相の格子定数の経時変化.

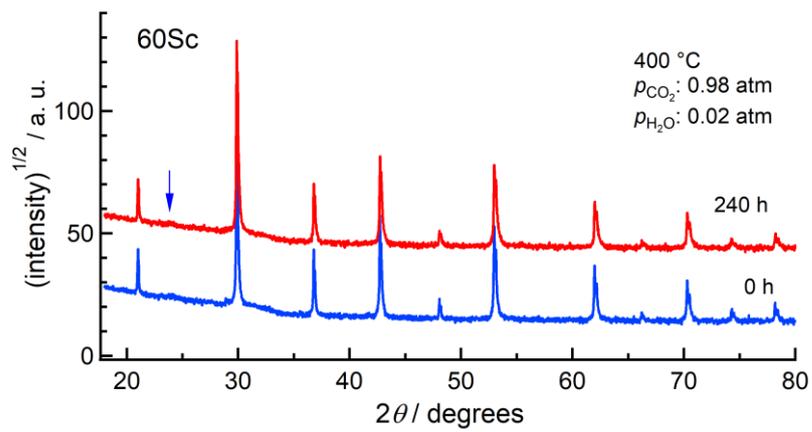


図 4-4. 400 °C 加速耐久試験前後における 60Sc 試料の XRD パターン. 青色の矢印は BaCO_3 の主ピーク位置を示す.

4.4 結言

本章では、60 at%という高濃度の Sc で置換したジルコン酸バリウム₂の CO₂ に対する化学的安定性を、400°C というプロトン伝導型 SOFC の実用動作が想定される温度において、加湿した CO₂ 雰囲気₂に制御したその場 HT-XRD を用いて構造観測することで評価した。その結果、用いた 60 at% Sc 置換ジルコン酸バリウム粉末試料が 240 h という長時間にわたって、98%という高い CO₂ 濃度雰囲気₂下で、極めて高い相安定性を有することが明らかとなった。

4.5 付録 交流インピーダンス測定によるプロトン伝導度評価

焼結により得られた 60Sc 緻密体に Ag を電極として用いて、水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02 \text{ atm}$ の Ar 雰囲気および 2.4 atm の高圧水蒸気雰囲気下において交流インピーダンス法によりプロトン伝導度 σ_{H} を測定した。測定により得られたプロトン伝導度のアレニウスプロットが図 S4-1 である。ここで比較として 20Sc および 20Y¹ の値を示している。プロトン伝導度は 396°C という低温においても SOFC の実用化に必要とされる 0.01 S cm^{-1} を有し、高い CO_2 耐性のみならず、高いプロトン伝導性をもつ材料であることが確認された。この高いプロトン伝導度には、高濃度 Sc 置換に伴う高プロトン濃度化が重要な役割を果たしており、Sc 系において高濃度ドーパント置換が伝導度向上に有効であることを示した。

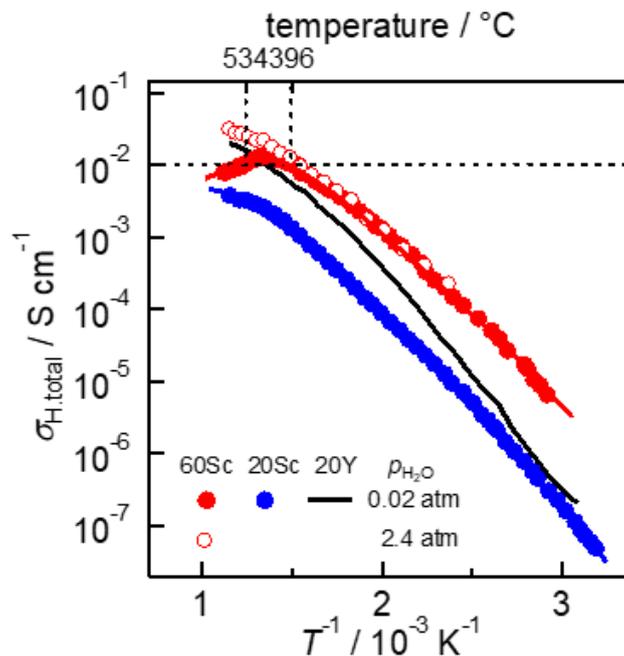


図 S4-1. 60Sc および 20Sc におけるプロトン伝導度のアレニウスプロット. 20Y は文献値を示す¹.

参考文献(第 4 章)

- 1 Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey and S. M. Haile, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 647–651.

第 5 章 スカンジウムおよびイットリウム置換が水和反応、局所構造および化学的安定性に及ぼす影響

5.1 緒言

本章では、第 2 章から第 4 章において観測した 20 at% Sc または 20 at% Y 置換 BaZrO₃(20Sc、20Y)の水和反応に伴う構造変化を比較し、Sc および Y による置換が BaZrO₃の水和反応、局所構造および化学的安定性におよぼす影響を考察する。

5.2 考察

5.2.1 高温における格子膨張

HT-XRD によって観測された乾燥雰囲気における線熱膨張係数 α は 20Sc および 20Y でそれぞれ $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ および $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、水和反応の影響を除いた温度による格子サイズの変化はドーパント種 Sc および Y によって大きな影響を受けなかった。

5.2.2 水和反応の熱力学

本論文で用いた 20 at% Y および Sc 置換ジルコン酸バリウムにおけるプロトン濃度の最大値は、表面吸着の影響のない 200°C 以上で、0.135 および 0.144 であり、理論最大値より小さかった。いずれも水和反応に寄与しない酸素空孔が存在していたことに対応する。

水和反応に寄与しない酸素空孔濃度を考慮した平衡定数 K_w の逆温度依存性 (van't Hoff プロット)を図 5-1 に示す。いずれの試料も 500–1000°C の温度域で水蒸気分圧に依存せず直線関係を示し、単一のエンタルピー ΔH_w およびエントロピー ΔS_w で表され、それぞれ 20Y で $-82 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-97 \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、20Sc で $-87 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-94 \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。このことは熱活性過程がそれぞれほぼ単一であることを表し、20Sc の方がわずかに水和しやすいことを示す。文献との比較を表 5-1 に示す。

表 5-1. Sc および Y 置換ジルコン酸バリウムにおける水和反応のエンタルピー ΔH およびエントロピー ΔS .

置換元素	温度 /°C	pH ₂ O / atm	ΔH / kJmol ⁻¹	ΔS / J(mol·K) ⁻¹	年	著者	Ref.
20Y	500–1000	0.008, 0.023	-82±4	-97±4	2020	this work	
20Sc	500–1000	0.008, 0.023	-87±2	-94±2	2020	this work	
40Sc	500–1000	0.023	-112±2	-118±2	2020	this work	
10Sc	500–900	0.023	-119.4	-124.9	2001	Kreuer <i>et al.</i>	1
20Sc	450–1000	0.02	-104±1	-96±1	2020	Hyodo <i>et al.</i>	2
59Sc	450–1000	0.02	-121±2	-117±2	2020	Hyodo <i>et al.</i>	2
10Y	500–800	0.005–0.04	-74±3	-87±10	2000	Schober and Bohn	3
2Y	600–800	0.023	-80.9	-94.4	2001	Kreuer <i>et al.</i>	1
5Y	500–800	0.023	-79.5	-93.5	2001	Kreuer <i>et al.</i>	1
10Y	500–900	0.023	-79.4	-88.8	2001	Kreuer <i>et al.</i>	1
15Y	500–900	0.023	-83.4	-92.1	2001	Kreuer <i>et al.</i>	1
20Y	550–900	0.023	-93.3	-103.2	2001	Kreuer <i>et al.</i>	1
10Y	300–900	0.1–1	-81±4	NA	2010	Kjølseth <i>et al.</i>	4

20Sc における ΔH_w は Sc 系の文献値と比較して負にやや小さく、水和反応が起こりにくいことを示している。このことは、焼結などのプロセス条件に起因して酸素空孔配置が変わり、未反応の酸素空孔が生じたことで水和反応の熱活性化過程が報告されているものと変わっている可能性を示唆している。

一方 20Y の ΔH_w はほぼ一致しており、水和反応に寄与しない酸素空孔が存在しても類似の熱活性化過程で表されることが示唆された。

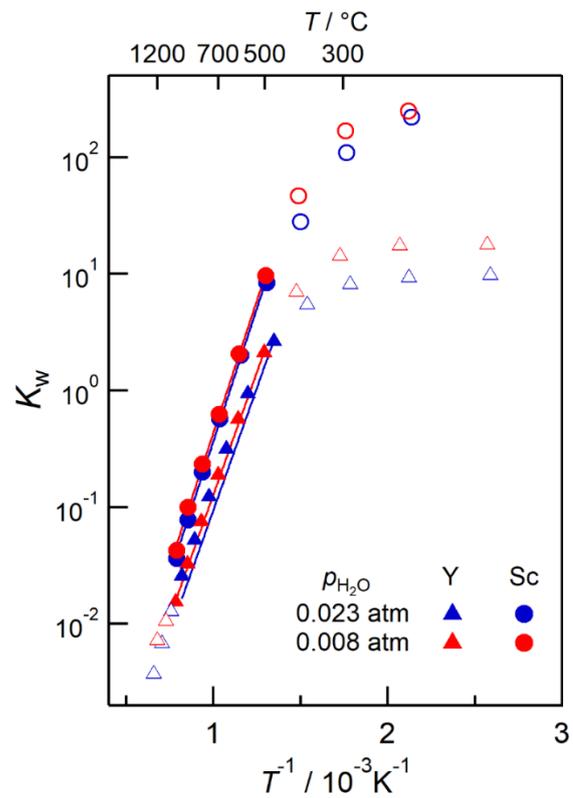


図 5-1. 水和反応の平衡定数 K_w のVan't Hoff プロット. 白抜きシンボルは直線からの解離が起こった領域を示し、電子欠陥の寄与あるいは異なる水和反応過程の存在を示唆する.

5.2.3 水和反応に伴う化学膨張

加湿および乾燥雰囲気における in situ HT-XRD により得られた格子定数を図 5-2 に、この結果を用いて式(1.13)にもとづいて算出した、水和反応による化学膨張率 ϵ_{hyd} のプロトン濃度依存性を、20Sc および 20Y について図 5-3 に示す。20Y および 20Sc いずれもプロトン濃度が増大するのに伴って、非線形的に膨張した。このときの ϵ_{hyd} はいずれのプロトン濃度または温度で比較しても 20Y のほうが 20Sc より大きい結果であり、Han らの 300°C における結果と一致する傾向であった⁵。また、20Y において、 $\epsilon_{\text{hyd}}=0$ まで外挿した曲線は原点(プロトン濃度 $C_{\text{H}}=0$)を通るのに対して、20Sc では $\epsilon_{\text{hyd}}=0$ となる点は $C_{\text{H}}=0.013$ 付近である。この領域は、20Sc では低プロトン濃度域において、ヒドロキシ基によって酸素空孔が補填される効果による膨張($-\beta_{\text{V}}$)が、プロトンが格子間に導入されることに伴う格子の収縮(β_{H})がつり合っているためと考えられる⁶(式(1.15)参照)。

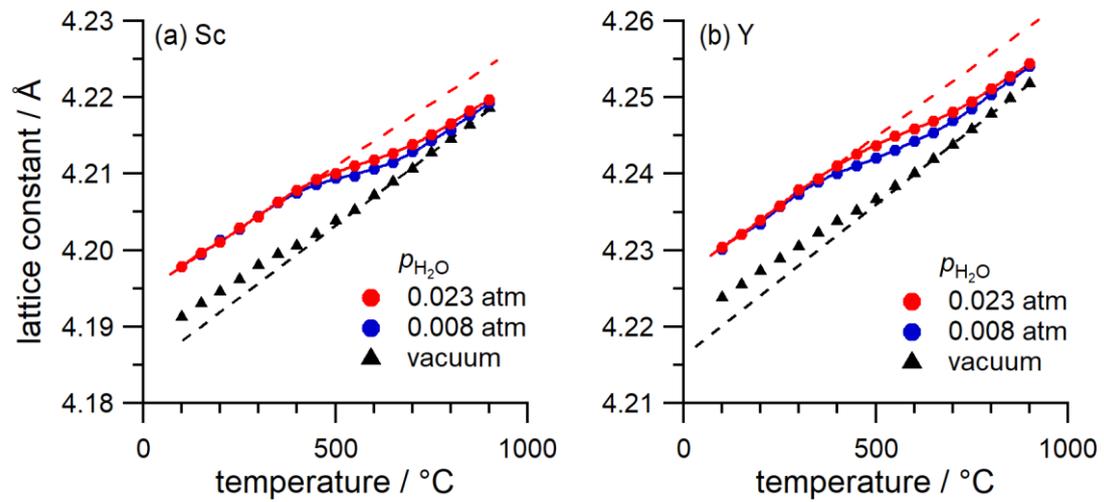


図 5-2. (a)20Sc および(b)20Y における格子定数の乾燥および加湿雰囲気における温度依存性.

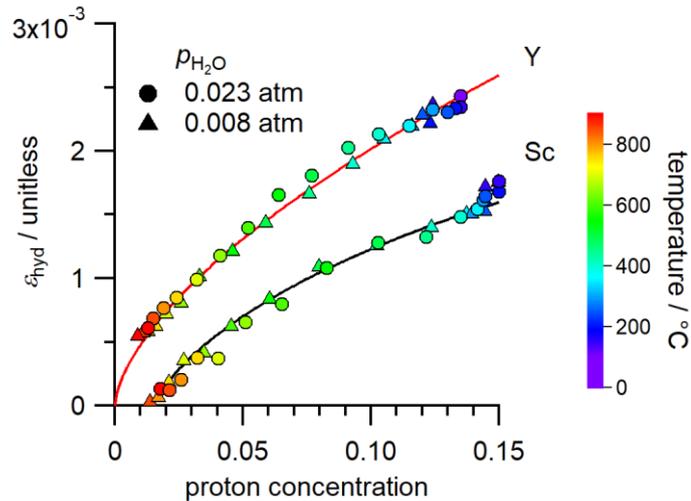


図 5-3. 20Sc および 20Y における化学膨張率 ϵ_{hyd} のプロトン濃度依存性. 黒および赤の実線で示された曲線は、それぞれ 20Sc および 20Y の化学膨張を指数関数でフィッティングした結果を示す.

20Sc および 20Y において式(1.14)から算出した化学膨張係数 β_{hyd} の温度依存性を図 5-4 に示す。いずれも低温側で小さかった化学膨張係数が高温側で急激に大きくなるという傾向は一致しているが、全ての温度域で 20Y の方が大きな値・高温での傾きの大きな立ち上がりを示した。3.3.5 節で論じた通り、プロトンのトラップまたはトラップフリーという状態が化学膨張に影響していると考えたとき、温度変化に伴う Y および Sc の β_{hyd} の変化量の違いは、トラップされていないサイトにプロトンが導入されたときの β_{hyd} とトラップサイトにプロトンが導入されたときの β_{hyd} との差分が Y の方がより大きい⁶ ことで説明可能である。

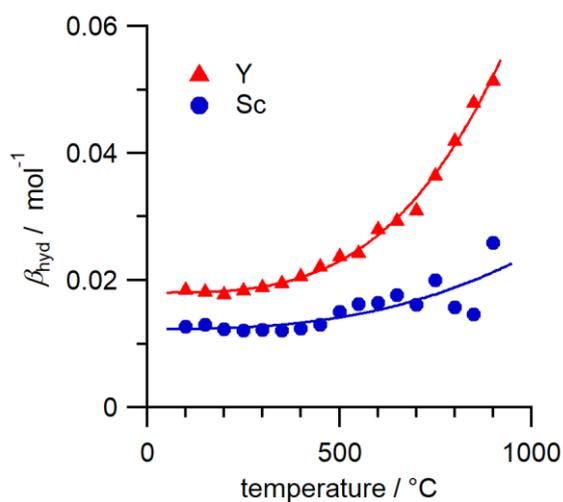


図 5-4. 20Sc および 20Y における化学膨張係数 β_{hyd} の温度依存性.

5.2.4 酸素空孔の局所構造と水和反応サイト

第2章で20Scの水和反応サイトがSc- V_O -ScおよびSc- V_O -ZrというSc近傍であったこと、第3章で20Yの水和反応サイトがY近傍およびZr近傍いずれにも分布していることを示した。図5-5にレプリカ交換モンテカルロ法による結果⁷から算出した20Scおよび20Yにおける酸素空孔の配位環境の割合を示す。この図より、水和反応前の状態としての酸素空孔配置がドーパントの種類によって大きく変わることが読み取れ、ドーパントがScのときではSc- V_O が極端に多く、YのときではY- V_O とZr- V_O が同程度存在していた。このような初期空孔配置の違いが、XASによって観測された局所構造変化がScおよびYで異なっており、Y置換BaZrO₃においてドーパントYおよびホストZr周りで起こった変化が平均化され小さく、観測できなかったと考えられる。このような空孔の安定性のドーパント種による違いは第一原理計算によっても傾向が見られた。図5-6に示した酸素空孔の形成エネルギーは、Sc置換BaZrO₃におけるSc- V_O -ZrとZr- V_O -Zrに隔たりがあったのに対して、Y置換BaZrO₃におけるY- V_O -ZrとZr- V_O -Zrでは連続的に変化しており境界が不明瞭であった。この結果も、Y置換BaZrO₃の酸素空孔がSc置換のものに比較して均一に分布していることを支持した。

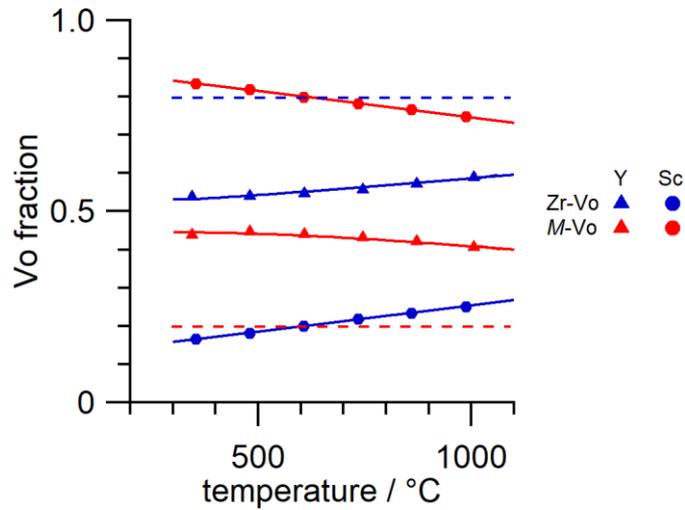


図 5-5. 20Sc および 20Y における酸素空孔の配位環境. レプリカ交換モンテカルロ法による結果⁷から算出した. 破線はカチオンおよび酸素空孔が幾何学的に無秩序な状態で分配された時の割合を示す. これは *B* サイトのホスト・ドーパントのカチオン組成比(80:20)と同値である.

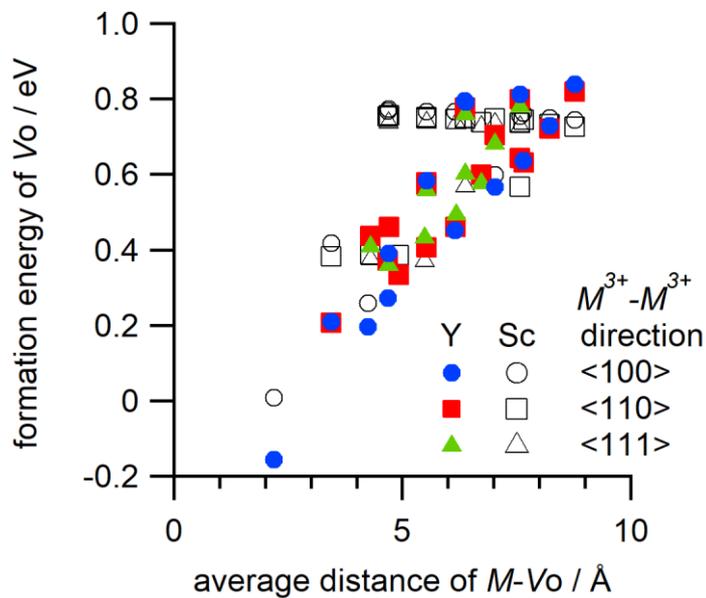


図 5-6. 第一原理計算を用いて算出した酸素空孔形成エネルギーの局所配置⁸.

5.2.5 二酸化炭素に対する化学的安定性

60Scは過剰組成であるBaが初期組成BaCO₃として存在していたものの、98%CO₂雰囲気(pCO₂=0.98 atm)による影響でBaZrO₃相が分解することはなく、高い化学的安定性を示した。一方で、既報の10 at% Y置換BaZrO₃の550–750°C、pCO₂=1 atmにおける耐久試験では、保持時間10 hおよび20 hの条件でBaCO₃への分解が起こり、そのX線回折強度は保持時間が長くなるほど増大した(図5-7)⁹。彼らの報告およびBaZrO₃のCO₂による分解反応の熱力学データ¹⁰によると、Y置換量の増大に伴ってCO₂耐性が低下することが示されている。同程度の二酸化炭素分圧で行われた本論文の60ScについてのCO₂耐久試験結果と比較すると、高濃度ドーパント導入時にはSc置換BaZrO₃の方がY置換BaZrO₃よりもCO₂に対する化学的安定性が高いと予測される。

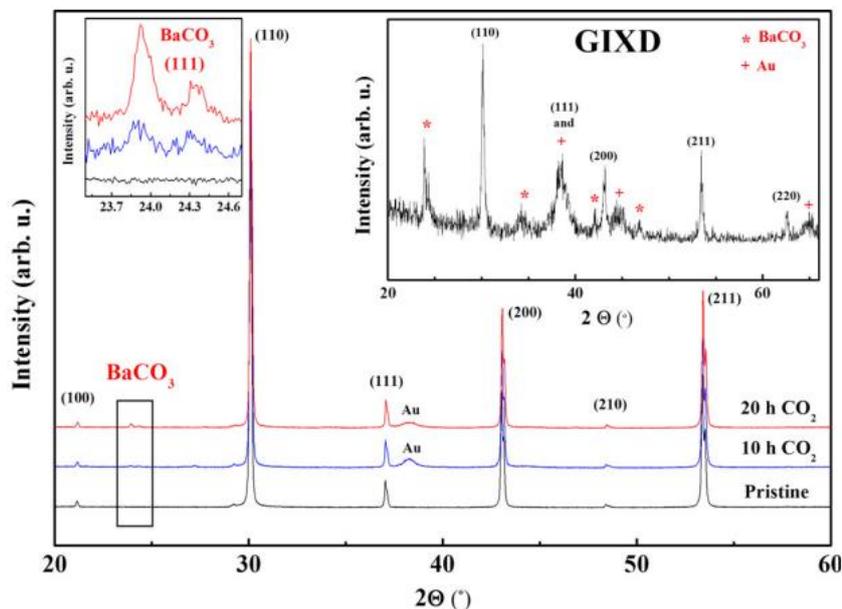


図 5-7. 10 at% Y 置換 BaZrO₃ における 10 h および 20 h CO₂ 耐久試験後の XRD パターン⁹。

5.3 結言

本章では、20 at% Sc または 20 at% Y 置換 BaZrO_3 (20Sc、20Y)の水和反応に伴う構造変化を比較し、Sc および Y による置換が BaZrO_3 の水和反応、局所構造および化学的安定性に及ぼす影響を考察した。

水和反応サイトは、20Sc の場合にはドーパント近傍に多く分布し、20Y の場合にはドーパント近傍およびホスト Zr 近傍に比較的広く分布していることが示唆された。これは、水和反応前の酸素空孔初期配置の影響を受けており、特に Sc 置換 BaZrO_3 において優先的に消費されやすいと予測されていた Zr-VO-Zr が存在しにくいことが大きく影響していると考えられる。

本研究で初めて確かめられた 60Sc の二酸化炭素に対する高い化学的安定性は、従来高いプロトン伝導度を有する材料として盛んに研究されてきた 20Y よりも優れている可能性があり、高濃度 Sc 置換ジルコン酸バリウム of 電解質材料としての相平衡論的な優位性が示唆された。

参考文献(第 5 章)

- 1 K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 295.
- 2 J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, Y. Yamazaki, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000213.
- 3 T. Schober, H. G. Bohn, *Solid State Ionics* **2000**, *127*, 351.
- 4 C. Kjøseth, L. Y. Wang, R. Haugrud, T. Norby, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1740.
- 5 D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima, T. Uda, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1243.
- 6 E. Jedvik, A. Lindman, M. P. Benediktsson, G. Wahnström, *Solid State Ionics* **2015**, *275*, 2.
- 7 S. Kasamatsu, O. Sugino, T. Ogawa, A. Kuwabara, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 12674.
- 8 桑原彰秀, 志賀元紀, クレイグフィッシャー, 森分博紀, 日本金属学会第161回講演大会.
- 9 R. Sažinas, C. Bernuy-López, M. A. Einarsrud, T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99*, 3685.
- 10 I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, **1995**.

第6章 総括

本論文では、スカンジウム(Sc)およびイットリウム(Y)置換ジルコン酸バリウムの水和反応に伴う構造変化を明らかにするため、その場高温 X 線回折法(in situ HT-XRD)を用いて結晶構造を、その場 X 線吸収分光法(in situ XAS)を用いて B サイトカチオン周りの局所構造を、いずれも温度・水蒸気分圧を規定しながら観測した。

第2章では、Sc 置換ジルコン酸バリウムの水和反応に着目し、水和反応サイトとなる酸素空孔の局所構造の多くが Sc-V_o-Sc、次いで Sc-V_o-Zr であることを明らかにした。Sc K 吸収端の XANES スペクトルでは、pre-edge 領域に特徴的なピークが観測された。ピーク解析により、このピークは 5 配位 Sc および 6 配位 Sc にそれぞれ帰属される 2 種類のものに分離された。ScO₆ 八面体では水和反応の進行に伴って 5 配位から 6 配位への配位数変化が起こったことが明らかとなった。一方、Zr K 吸収端の XANES スペクトルでは、Sc K 吸収端の pre-edge 領域に見られたようなピークの出現は観測されなかったものの、5 配位 Zr の増加に伴い吸光度のわずかな増大が確認された。この変化から水和反応に伴う Zr 配位数変化を見積もった結果、600°C において Zr-V_o が部分的に水和反応に利用されていることが明らかになった。Sc および Zr K 吸収端の XANES スペクトル変化は、Sc に隣接する酸素空孔 Sc-V_o-Sc および Sc-V_o-Zr における水和反応を示唆するものであった。これらの結果から Sc 置換ジルコン酸バリウムの局所構造変化を理解するため、第一原理計算を組み合わせたレプリカ交換モンテカルロ法(RXMC)にて算出された酸素空孔分布の温度依存性を考慮した。RXMC によって、1000°C 以下の温度領域では Zr-V_o-Zr がほとんど存在しないこと、および Sc-V_o-Sc および Sc-V_o-Zr が水和反応を担っていることが示唆されており、実験において観測された Sc および Zr の局所構造変化と一致する結果であった。本研究で用いた

20Sc 試料における XAS スペクトルの実験結果は酸素空孔が Zr-V_o-Zr の配置を取らないこと、および酸素空孔のうち Sc-V_o-Sc 配置が約 70%を占める多数派であるために、主な水和反応サイトとなることの 2 点によって説明可能であることが分かった。

第 3 章では、20% Y 置換ジルコン酸バリウム⁽¹⁾の水和反応に着目し、水和反応に伴う結晶の化学膨張率が、プロトン濃度に対して非線形の依存性を示すことを明らかにした。異なる水蒸気分圧雰囲気⁽²⁾に制御した in situ HT-XRD において、観測された格子定数変化には温度に対する熱膨張の効果および水和反応による化学膨張の効果が確認された。高温脱水雰囲気における外挿から、線熱膨張率を決定した。この熱膨張による変化を除いた化学膨張率を算出すると、温度およびプロトン濃度に対して非線形の依存性を示した。この非線形性は、低温でプロトンが支配的となって存在するのに対して、高温ではプロトン、酸素空孔およびドーパントが相互作用することで生じていることが示唆された。in situ XAS 測定において Y および Zr K 吸収端の XANES スペクトルでは、20% Y 置換ジルコン酸バリウム⁽¹⁾の pre-edge 領域に見られたような変化は観測されなかった。また、EXAFS 解析を行ったところ、ドーパントのイオン半径の違いに伴う局所的な歪みが観測されたものの、脱水状態と水和状態での結合長の違いは観測されなかった。この結果を踏まえて RXMC⁽³⁾によって計算された酸素空孔分布を参照すると、Y-V_o、Zr-V_o の存在比が同程度であり、これらの酸素空孔の水和反応への寄与が平均的であることが示唆された。

第 4 章では、60% Sc 置換ジルコン酸バリウム⁽¹⁾の二酸化炭素に対する化学的安定性を pCO₂=0.98 atm という極めて高濃度の二酸化炭素曝露条件での耐久試験により評価した。その結果、本材料が燃料電池動作条件下で懸念されるペロブスカイト BaZrO₃ 相の分解(BaCO₃ の生成)に対して極めて高い耐性を有することが確認された。

第 5 章では、水和反応、局所構造および二酸化炭素に対する安定性を、ドーパント Sc および Y において比較した。

以上、本研究ではドーパントに Sc および Y を選択し、局所構造の観点からプロトン伝導性酸化物であるジルコン酸バリウムの水和反応、格子の熱および化学膨張、化学的安定性という基礎物性を評価した。本研究によって水合反応に伴う特徴的な局所構造変化が明らかとなり、プロトン伝導性酸化物における水合反応の起源と局所構造とを関連付けるための指針となることが期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々に御指導・御協力をいただきましたことをここに御礼を申し上げます。

多大なる御指導・御鞭撻を賜り、研究者としての心構えをご教示くださいました九州大学エネルギー研究教育機構教授 山崎仁丈先生に深く感謝いたします。

本論文の作成に際して、副査として数多くのご助言を賜りました九州大学工学研究院教授 石原達己先生、九州大学大学院工学研究院教授 林克郎先生、九州大学エネルギー研究教育機構教授 多田朋史先生に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行および本論文の執筆に際し、数多くのご指導と御助言を賜りましたほか、研究室での生活を充実したものとくださった九州大学稲盛フロンティア研究センター特任助教 兵頭潤次先生に感謝を申し上げます。

本論文の執筆および解析手法に関してご指導いただきました京都大学大学院人間・環境学研究科特任助教 山本健太郎先生に感謝を申し上げます。

第一原理計算に関するご指導を賜りました日本ファインセラミックスセンター主任研究員 桑原彰秀先生に感謝を申し上げます。

放射光施設での実験に際して数多くのご指導を賜りましたあいちシンクロトン光センター 岡島敏浩先生、佐賀県立九州シンクロトン光研究センター 瀬戸山寛之先生に感謝致します。

大規模並列計算に関するご指導を賜りました山形大学理学部助教 笠松秀輔先生に感謝致します。

酸化物合成および電気化学測定に関するご指導を賜りました宮崎大学工学教育研究部准教授 奥山勇治先生に感謝致します。

研究室生活をあらゆる方向から支えて下さった事務補佐員 廣滋康世さん、テクニカルスタッフ 吉竹美由貴さんに深く感謝致します。

研究活動において互いに充実した議論を頂いた研究室メンバーの皆さん、OB、OGの皆さんに御礼申し上げます。

最後に、遠く離れた福岡の地での研究活動に御理解を頂き、無償のご支援を賜りました愛知県の両親に心から感謝を申し上げます。

令和3年1月8日

星野 健太