

# 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 :

氏 名 : 星野 健太

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

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<sub>o</sub>-Sc、次いでSc-V<sub>o</sub>-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。ScO<sub>6</sub>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<sub>o</sub>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<sub>o</sub>-ScおよびSc-V<sub>o</sub>-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<sub>o</sub>-Zrがほとんど存在しないこと、およびSc-V<sub>o</sub>-ScおよびSc-V<sub>o</sub>-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<sub>o</sub>-Zrの配置を取らないこと、および酸素空孔のうちSc-V<sub>o</sub>-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にて制御した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、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によって計算された酸素空孔分布を参照すると、Y-V<sub>O</sub>、Zr-V<sub>O</sub>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の二酸化炭素に対する化学的安定性をpCO<sub>2</sub>=0.98 atmという極めて高濃度の条件で耐久試験を行い評価した。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BaZrO<sub>3</sub>相の分解(BaCO<sub>3</sub>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。本研究によって水和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和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。