

Y および Sc 置換ジルコン酸バリウムの水和反応 — その場 X 線吸収分光法からのアプローチ —

星野 健太^{1,2}、山本 健太郎¹、兵頭 潤次¹、瀬戸山 寛之³、岡島 敏浩³、山崎 仁丈^{1,2}

¹九大稲盛センター、²九大院工、³SAGA-LS

【背景および目的】3 価元素で置換したジルコン酸バリウム ($\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-6}$) は高いプロトン伝導性を有するため、中温動作に対応した固体酸化物形燃料電池の電解質として注目されている。ジルコン酸バリウムにおいて ZrO_6 八面体を形成する Zr^{4+} を 3 価元素で置換すると、系の電気的中性を保つため酸素空孔が生成する。この酸化物を水蒸気に曝露した時、水和反応により酸素空孔がヒドロキシ基 (OH) で置換され、プロトン (H^+) が導入される。このため、置換元素が水和反応に大きな影響を与えていることが容易に推測されるが、その起源についてはよくわかっていない。本研究では Y および Sc 置換ジルコン酸バリウムにおける水和反応 (プロトン導入) の起源に迫るため、水和反応に伴う B サイトカチオン (Sc, Y, Zr) 周りの電子・局所構造変化を温度・ガス雰囲気制御下での X 線吸収分光法 (*in situ* XAS) を用いて観測した。

【実験手法】佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター BL07 および BL11 にて、雰囲気制御可能なセル内に試料を設置し、Y, Sc, Zr *K*-edge の透過 XAS 測定を行った。測定中の雰囲気を 800°C において He 雰囲気、600°C-室温において 2% $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ 雰囲気または He 雰囲気に制御した。

【結果および考察】 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ の水和反応前後における X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを観測した所、Sc *K*-edge では水和反応による吸収端エネルギーの変化が観測されたが、Zr *K*-edge では観測されなかった。また Sc *K*-edge において Sc *1s* から Sc *4p* の遷移に由来すると考えられるピークが見られ、その強度は水和反応の進行に伴って増加した。XANES スペクトルの強度は状態密度を反映することから、この変化は水和反応に伴う Sc の配位数の増加を示すものと考えられる。一方、*pre-edge* には Sc *1s* から Sc *3d* (*0 2p* と混成) への遷移に由来すると考えられるピークが見られ、その強度は水和反応の進行に伴って減少し、高エネルギー側へシフトした。これより Sc 置換ジルコン酸バリウム中の ScO_6 八面体に存在する酸素空孔をヒドロキシ基 (OH) が置換した際に *0 2p* と Sc *3d* の混成が弱まったことが示唆される。このように、今回得られた実験結果はいずれも、酸素空孔が ScO_6 八面体に選択的に存在すること、そして水和反応によって Sc 周りの酸素空孔がヒドロキシ基に置換されたことを矛盾なく説明できるものであり、本理解の妥当性を示している。