

# NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> と NH<sub>4</sub>OH の 2 種類の沈澱剤を用いた プロトン伝導体 BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 微粒子の作製

## Synthesis of Proton Conductors, BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, Through Two Steps of Precipitation Method Using Two Precipitates of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>OH

名川 裕介\*<sup>1</sup>、豊栖 創\*<sup>2</sup>、乾 祐太\*<sup>2</sup>、村井啓一郎\*<sup>1,2</sup>

Yusuke Nagawa \*<sup>1</sup>, Sou Toyosu \*<sup>2</sup>, Yuta Inui \*<sup>2</sup>, Kei-ichiro Murai \*<sup>1,2</sup>

森賀 俊広\*<sup>1,2</sup>、松田 マリック隆磨\*<sup>3</sup>、森 昌史\*<sup>3</sup>

Toshihiro Moriga \*<sup>1,2</sup>, Ryuma Malik Matsuda \*<sup>3</sup>, Masashi Mori \*<sup>3</sup>

\*<sup>1</sup> 国立大学法人徳島大学大学院創成科学研究科理工学専攻応用化学システムコース

Applied Chemistry Course, Department of Science and Technology, Graduate School of Science and Technology for Innovation, Tokushima University

\*<sup>2</sup> 国立大学法人徳島大学理工学部理工学専攻応用化学システムコース

Applied Chemistry Course, Department of Science and Technology, Faculty of Science and Technology, Tokushima University

\*<sup>3</sup> 一般財団法人電力中央研究所エネルギートランスフォーメーション研究本部エネルギー化学研究部門

Energy Chemistry Division, Energy Transformation Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

**概要：**2種類の沈澱剤を用いた沈澱法により BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.20) 微粒子の合成を行った。BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 合成時、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (pH=7.90) を沈澱剤として用いた場合、Zr<sup>4+</sup> イオンが濾液中に残存していた。一方、NH<sub>4</sub>OH (pH=10.17) を沈澱剤として用いた場合には、Ba<sup>2+</sup> イオンが残存した。Y<sup>3+</sup> イオンは両沈澱剤に対して濾液中に残存しなかった。NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> を先に出発原料水溶液に加えた後、NH<sub>4</sub>OH を加え pH 値を 9.72 にすることにより、ほぼ完全に原料は沈澱した。得られた沈澱物を 1200℃、5 時間で焼成した結果、ペロブスカイト単相が得られた。本手法を用いた BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.15, 0.20) の合成についても、微量の BaCO<sub>3</sub> が観察されるものの、ほぼ単相であることを確認した。

**Abstract :** BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.20) perovskites were synthesized through the two steps of precipitation method using two precipitates of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>OH. For the preparation of BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, when NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (pH=7.90) was used as a precipitate, Zr<sup>4+</sup> ions were remained in the filtrate. On the other hand, when NH<sub>4</sub>OH (pH=10.17) was used, Ba<sup>2+</sup> ions remained. Y<sup>3+</sup> ions did not remain in both precipitates. After NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> was added in the starting raw solution, its pH values were controlled by mixing NH<sub>4</sub>OH. All the ions were not monitored at pH = 9.72. After firing this precipitate at 1200℃ for 5 hours, it was observed that the sample showed a perovskite single phase. For the preparation of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0, 0.05, 0.15, 0.20), it was confirmed under the appropriate pH condition that the samples showed almost the single phase although a very small amount of BaCO<sub>3</sub> remained.

**Key Words :** BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.20), Precipitation method, Ammonium hydrogen carbonate, Ammonia, Control of pH

## 1. はじめに

電解質にプロトン伝導性材料を用いたプロトン伝導性セラミック燃料電池 (Proton Ceramic Fuel Cell, PCFC) の研究が盛んに行われている<sup>1), 2)</sup>。プロトンは酸化物イオンと比べてイオン半径が小さいため、電解質中の移動に要する活性化エネルギーが小さい。このため、PCFC は 450 ~ 600℃ の温度での作動が期待されている<sup>3), 4)</sup>。また、発電

時に空気極で水蒸気が生じるため、燃料極側に供給される燃料の希釈が起らない利点がある<sup>5)</sup>。

PCFC 用電解質候補材として、BaZrO<sub>3</sub> 系ペロブスカイトがある。BaZrO<sub>3</sub> 系材料は PCFC の想定される発電温度域において CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O が含まれる雰囲気でも良好な化学的安定性を示し<sup>6)</sup>、高いプロトン伝導度を有することが知られている<sup>7)</sup>。高いプロトン伝導は、BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (以下 BZY) のように、Zr<sup>4+</sup> に対し Y<sup>3+</sup> のような低原子価金

属イオンとの置換による酸化物イオン空孔の生成と、その生成した空孔への水分子導入によって可能となる<sup>8)</sup>。

電解質として用いるためには緻密な状態であることが求められるが、BZYに代表されるBaZrO<sub>3</sub>系材料は難焼結性であるため、緻密化するためには1700~1800℃の熱処理が必要となる<sup>9)</sup>。しかし、このような高温下においてはAサイトのBa成分の蒸発に伴って、Bサイト金属由来の不純物相の析出を誘発し、これがプロトン伝導度を低下させる要因となる可能性がある<sup>8),10)</sup>。このため、より低温で焼結できれば、BaZrO<sub>3</sub>系材料の本来の特徴である良好な化学的安定性と高いプロトン伝導度を維持できると考えられる<sup>5)</sup>。そのために、出来る限り良好な焼結性が得られる微粒子の合成が重要となる。

BaZrO<sub>3</sub>系材料の微粒子合成法については幾つかの報告がある。Boschiniらは、BaZrO<sub>3</sub>のマイクロサイズの球状粒子を沈澱法で合成している<sup>11)</sup>。Dongらは水熱法により、約15atm、24時間の保持条件でオートクレーブ処理し、BaZrO<sub>3</sub>のマイクロおよびナノサイズの中空球体を合成した<sup>12)</sup>。他にも、シュウ酸塩やクエン酸塩を用いたゾルゲル法による合成<sup>13)</sup>や原料としてZr-トリエタノールアミン(TEOA)を用いた水熱反応による合成例がある<sup>14)</sup>。

本研究では、有機溶媒を用いず、空气中で簡便な方法によりBaZrO<sub>3</sub>系ペロブスカイト材料単相からなる微粒子を得ることを目的に、沈澱法の一つであるナノ粒子成長法<sup>15),16)</sup>を用いてBaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.20、以下BZY-X (X = 100 × x, 0 ≤ X ≤ 20)と記す)の液相合成を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 合成方法

BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.20)の中央組成(x=0.10)であるBZY-10の沈澱法による合成を行った。出発原料であるBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.0%、関東化学)、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (99.0%、関東化学)、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99%、関東化学)を秤量し、その濃度が2~7 × 10<sup>-2</sup> mol/Lとなるように水溶液をそれぞれ作製した。正確な濃度は誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-AES, SPS3520UV、(株)日立ハイテクサイエンス)により決定した。濃度を決定したこれら3種類の水溶液中の金属イオンがBa<sup>2+</sup>:Zr<sup>4+</sup>:Y<sup>3+</sup>=1.000:0.900:0.100になるように量り取り、混合後600rpm、5分間で攪拌して原料水溶液を調整した。次に、沈澱剤としてNH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (96.0%、関東化学)とNH<sub>4</sub>OH (28%、キシダ化学)の水溶液(それぞれ2.11、14.8mol/L)を、スポイトにより1滴ずつ原料水溶液に滴下し沈澱を生成させた。沈澱生成後の原料水溶液のpH

は、ガラス電極式水素イオン濃度指示計(IM-22P、東亜ディーケーケー(株))を用いて測定した。次に、マントルヒーターを用いて600rpmで攪拌しながら、沈澱物を含んだ原料水溶液を90℃まで加熱し、45分間保持した。その後、室温まで自然放冷し、減圧濾過後、得られた沈澱物を蒸留水で数回洗浄した。この時、濾液中の原料残存量をICP-AESにより測定した。なお、ICP-AESの一般的な金属イオンの定量下限は数ppbであるが<sup>17)</sup>、今回の測定ではその濃度が0.02~20ppmの範囲になるよう測定溶液を蒸留水にて正確に薄め、濃度を決定した。本論文で示す原料残存量の割合は、出発原料の物質量を100%として示している。

この沈澱物を自然乾燥させ、アルミナ乳鉢を用いて15分間解砕した後、600℃まで加熱し、2時間仮焼した。そして、仮焼後の試料を空气中で1000~1300℃の温度条件で、5時間焼成した。昇温速度は全て2℃/minの条件を用いた。

またBZY-10で適正化した合成条件を用いてBaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0, 0.05, 0.15, 0.20)の試料も合成し、その有効性を確認した。

### 2.2 評価方法

得られた試料は、CuKα線によるX線回折(XRD)装置(SmartLab/RA/DX、(株)リガク)により結晶構造を同定した。また、得られたXRDピーク値から最小二乗法を用いてペロブスカイト試料の格子定数を算出した。さらに、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM、日立ハイテク製S-4700)により試料粉末を観察した。

## 3. 結果・考察

### 3.1 BZY-10の合成に対する適正沈澱条件

沈澱法においては、沈澱させる金属イオンの溶解度に合わせた沈澱剤の選択が不可欠である。BZYの構成金属元素のうちBa<sup>2+</sup>イオンはBaCO<sub>3</sub>として沈澱しやすいため、炭酸イオンを含む沈澱剤を用いることでBa<sup>2+</sup>イオンを沈澱できる可能性がある(BaCO<sub>3</sub>の溶解度積: 5.1 × 10<sup>-9</sup> (mol/L)<sup>2)</sup><sup>18)</sup>。

BZYの構成金属イオンであるZr<sup>4+</sup>イオン、Y<sup>3+</sup>イオンに関して、その水酸化物であるZr(OH)<sub>4</sub>の溶解度積が1.0 × 10<sup>-52</sup> (mol/L)<sup>5)</sup>、Y(OH)<sub>3</sub>の溶解度積が1.0 × 10<sup>-25</sup> (mol/L)<sup>4)</sup><sup>18)</sup>と報告されている。従って、この実験で用いた原料水溶液の濃度に対して沈澱剤添加後のpHが7以上で塩基性を示すのであれば、それらはZr(OH)<sub>4</sub>、Y(OH)<sub>3</sub>として沈澱するはずである<sup>19)</sup>。

表1 用いた沈澱剤の量および沈澱剤添加後の原料水溶液のpH (用いた沈澱剤の倍率は、原料の全金属イオン量を基準としている)

Table 1 Amount of precipitants used and pH of the resultant aqueous solution. (The precipitant multipliers listed are based on the amount of the total metal ions of raw materials.)

precipitant		pH
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>		
10 times		7.90
NH <sub>4</sub> OH		
10 times		10.17
precipitant added earlier	precipitant added later	
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> OH	
10 times	10 times	9.12
5 times	10 times	9.36
1 times	10 times	9.72
0.5 times	10 times	9.88

Uehara らは沈澱法にて ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ホタル石型固溶体を作製する際に、NH<sub>4</sub>OH 水溶液を沈澱剤として利用している<sup>20), 21)</sup>。しかし、Ba(OH)<sub>2</sub> の溶解度積は 3 × 10<sup>-4</sup> (mol/L)<sup>3</sup> であり、炭酸イオンが存在しない場合強塩基性水溶液中でないで沈澱が生じない<sup>19)</sup>。実際、高い塩基性の NaOH を沈澱剤として使用すると Ba(OH)<sub>2</sub> は沈澱するが、Na<sup>+</sup> イオンが BZY 中に残存することが懸念される<sup>2)</sup>。この Na<sup>+</sup> イオンを沈澱物から完全に除去することは容易ではなく、Na<sup>+</sup> イオンが BZY の電解質としての焼結性やプロトン伝導性に影響を与える可能性がある。

故に合成粉末に沈澱剤のイオンが残存しないように pH を高めつつ、且つ沈澱剤に炭酸イオンが含まれることが適した沈澱条件になる。そこで、本実験では、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> と NH<sub>4</sub>OH を沈澱剤として用い、BZY-10 の微粒子合成に対して適切な沈澱剤に必要な条件を探索した。

Table 1 に用いた沈澱剤の量および沈澱剤添加後の原料水溶液の pH を示す。Table 1 に示した沈澱剤の倍率(量)は、原料である全金属イオン量を基準としている。pH の高い NH<sub>4</sub>OH を NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> より先に原料水溶液に加えると、濾液中の Ba<sup>2+</sup> イオン残存量が多いことが分かった。例えば、pH=9.72 に制御する際、先に NH<sub>4</sub>OH を加えた場合は Ba<sup>2+</sup> の 0.205%、後に NH<sub>4</sub>OH を加えた場合は Ba<sup>2+</sup> の 0.0849% が濾液中に残存した。故に、本研究では NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> を原料水溶液に先に滴下し、その後 NH<sub>4</sub>OH を滴下して、BZY-10 の合成を行った。

Fig. 1 に沈澱剤 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> と NH<sub>4</sub>OH の添加量比と沈澱剤添加後の原料水溶液の pH の関係を示す。なお横軸は、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> と NH<sub>4</sub>OH の混合した総量の物質質量 (n<sub>NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub></sub> (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> の物質質量) + n<sub>NH<sub>4</sub>OH</sub> (NH<sub>4</sub>OH の物質質量)) に対

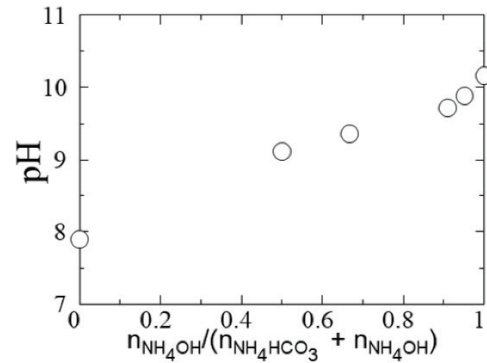


図1 沈澱剤NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>とNH<sub>4</sub>OHの添加量比と沈澱剤添加後の原料水溶液のpHの関係

Fig. 1 Relationship between ratio of the amount of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>OH added as precipitants and pH of the resultant aqueous solution.

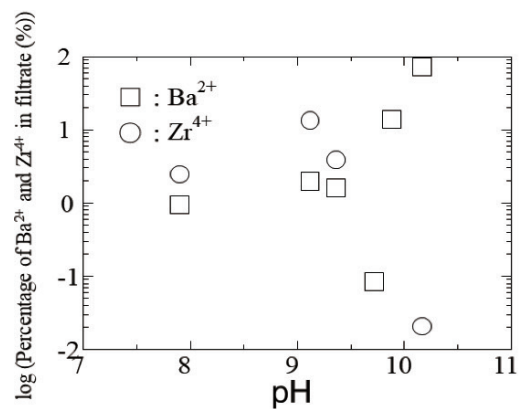


図2 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>とNH<sub>4</sub>OHを所定量沈澱剤として添加した後の原料水溶液のpHと濾液中の金属イオン残存量；Y<sup>3+</sup>はいずれの条件でも検出されない、○は濾液中のBa<sup>2+</sup>の残存量、□はZr<sup>4+</sup>の残存量を示す

Fig. 2 pH of aqueous solution and residual metal ions in filtrate after addition of predetermined amounts of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>OH as precipitants ; Y<sup>3+</sup> was not detected in any conditions. ○ represents the residual amount of Ba<sup>2+</sup> in the filtrate and □ represents that of Zr<sup>4+</sup>.

する NH<sub>4</sub>OH の物質質量 (n<sub>NH<sub>4</sub>OH</sub>) の比である。NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> のみの原料水溶液の pH は 7.90、NH<sub>4</sub>OH のみの原料水溶液の pH は 10.17 であり、その間の pH は、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> と NH<sub>4</sub>OH の加える割合に対してほぼ直線的に変化した。

Fig. 2 に BZY-10 の合成のために、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> と NH<sub>4</sub>OH を所定量沈澱剤として添加した後の原料水溶液の pH と濾液中の金属イオン残存量を示す。また、Table 2 に pH と原料残存量の結果をまとめる。まず、原料水溶液の pH と濾液中の Ba<sup>2+</sup> イオン残存量の関係に着目すると、沈澱剤として、NH<sub>4</sub>OH のみを用いた原料水溶液 (pH=10.17) では Ba<sup>2+</sup> イオンは 72.1% が濾液中に残存したが、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> を用いた水溶液 (pH=7.90~9.88) では、残存量が大幅に減少し、特に pH=9.72 では 0.0849% とほぼ濾液中に

残存しない結果が得られた。

次に原料水溶液の pH と濾液中の  $Zr^{4+}$  イオンについては、pH が高くなるほど残存量は減少し、pH=9.72 では ICP-AES 分析の検出限界以下であることが分かった。一方で pH=9.12 では pH=7.90 と比べ、 $Zr^{4+}$  イオンの残存量が増加している。これは、pH が 9 以上で炭酸イオンが過剰に原料水溶液内に存在すると塩基性炭酸ジルコニウムとして存在することが考えられる<sup>22)</sup>。 $Y^{3+}$  イオンについては本実験の pH 条件範囲内では濾液中に検出されなかったため、本実験の範囲内であれば、どの pH 条件下でも完全に沈澱していると考えられる。

以上の結果から、BZY-10 の合成の際には、 $NH_4HCO_3$  と  $NH_4OH$  を加えて原料水溶液を pH=9.72 付近にすることで全ての金属元素を十分に沈澱することができ、仕込み組成の金属比と同じ組成の沈澱物が得られることが明らか

表 2 原料水溶液の pH に対する BZY-10 の濾液中の金属イオン残存量

Table 2 Percentage of metal ions remaining in the filtrate for BZY-10 with a parameter of pH of the aqueous solution.

pH	Ba <sup>2+</sup> in filtrate(%)	Zr <sup>4+</sup> in filtrate(%)
7.90	0.963	2.49
9.12	2.00	13.5
9.36	1.60	3.90
9.72	0.0849	ND
9.88	13.9	ND
10.17	72.1	0.0208

となった。

### 3.2 BZY-10 の単一相合成の検討

Fig. 3 (a) に pH=9.72 で沈澱させ、焼成温度を 1000 ~ 1300 °C で変化させた BZY-10 試料の XRD パターンの全体図、(b) に最強回折ピークにあたるペロブスカイト構造の (110) ピークの拡大図、(c) にペロブスカイト構造の (100) ピークを基準とした不純物相のピークの拡大図を示す。また、Fig. 3 の結果より計算した BZY-10 の格子定数を Fig. 4 に示す。1200 °C、5 時間で焼成した試料では不純物相が観測されず、ペロブスカイト構造を有する BZY-10

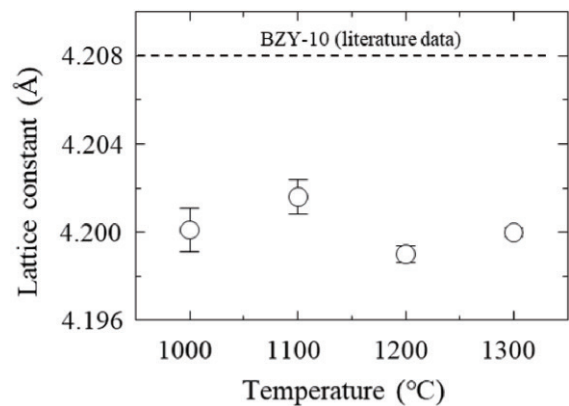


図 4 各温度で焼成した BZY-10 の格子定数。これらの BZY-10 は、 $NH_4OH$  と  $NH_4HCO_3$  水溶液を用いて pH=9.72 で合成した (破線は文献<sup>23)</sup> の結果)

Fig. 4 Lattice constants for BZY-10 at selected firing temperatures. All the BZY-10 were synthesized using the  $NH_4OH$  and  $NH_4HCO_3$  solutions to adjust at pH=9.72. (Dashed lines are results from the literature<sup>23)</sup>).

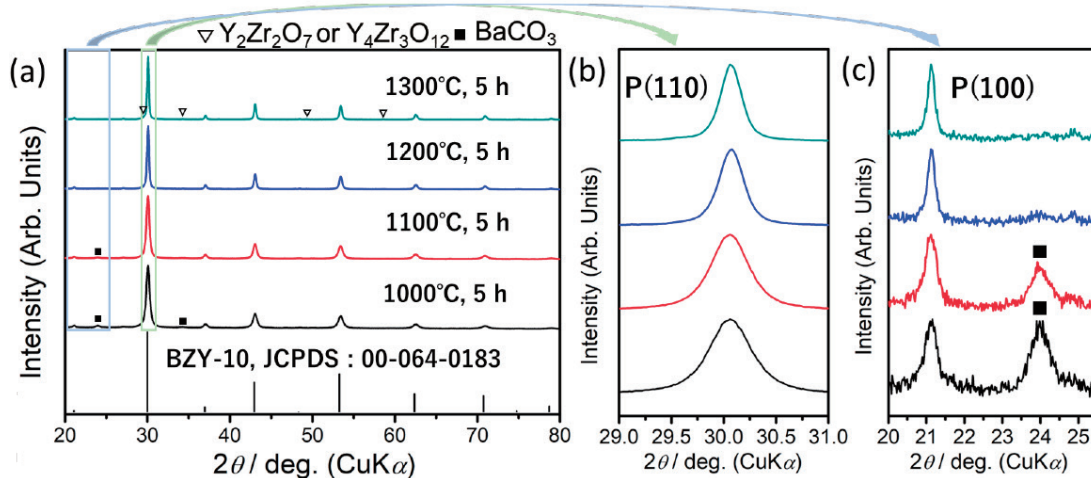


図 3 (a) pH=9.72 で沈澱させ、各温度で焼成した BZY-10 の XRD パターン (b) ペロブスカイト構造の (110) ピークの拡大図 (図中では P(110) と表記)、(c) ペロブスカイト構造の (100) ピークを基準とした不純物相のピークの拡大図 (図中では P(100) と表記)

Fig. 3 (a) Overall view of XRD patterns of BZY-10 fired at selected temperatures when synthesized under the precipitated condition at pH=9.72. (b) Enlarged view of (110) peak of the perovskite structure (indicated as P(110) in the figure), (c) Enlarged view of the peak of the impurity phase with respect to (100) peak of the perovskite structure (indicated as P(100) in the figure).

(BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>) の回折パターン (JCPDS card No. 00-064-0183, a=4.20837 (7) Å)<sup>23)</sup> とよく一致した。しかし、本実験で合成した BZY-10 の格子定数の結果は、文献値 (Fig. 4 破線) よりも小さいことが分かった。これは、焼成温度および焼成雰囲気下の違いが異なることが原因と考えられる。実際、BZY-10 の焼成温度の違いによって、ペロブスカイト型構造のピークがシフトしたという報告がある<sup>24), 25)</sup>。また、いずれにしても、BZY-10 を pH=9.72 で合成し、1200℃、5 時間で焼成することで、ペロブスカイト単相が得られることが分かった。それゆえ、BZY-0 ~ 20 は、pH=9.72 の条件で合成した。

しかし、1000℃、1100℃で焼成した試料の XRD パターンの結果では BaCO<sub>3</sub> の不純物ピークが出現した。また、1300℃で焼成した試料の XRD パターンに現れた不純物のピークは、ホタル石型構造を基本とした Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>26)</sup> (JCPDS card No. 01-081-8080) あるいは Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub><sup>27)</sup> (JCPDS card No. 01-077-0743) であると考えられる。BaCO<sub>3</sub> のピークが出現した要因として、1100℃以下での焼成では、ペロブスカイト型 BZY-10 は定比組成よりも A サイトが欠損した不定比組成を有する方が安定であり、欠損分の Ba が析出したと考えられる。山崎によれば、BZY-20 においては、Ba 欠損量が増加するほど格子定数が減少するとの報告がある。この報告は、Fig. 4 で文献値よりも小さく現れた格子定数の傾向と一致し、今回作製した BZY-10 に Ba 欠損が存在することを支持する<sup>8)</sup>。また、1300℃で焼成するとペロブスカイト構造内にある Ba が蒸発することによって、A サイトの Ba 欠損量が大きくなり、ペロブスカイト構造に収まりきれない B サイト構成金属である

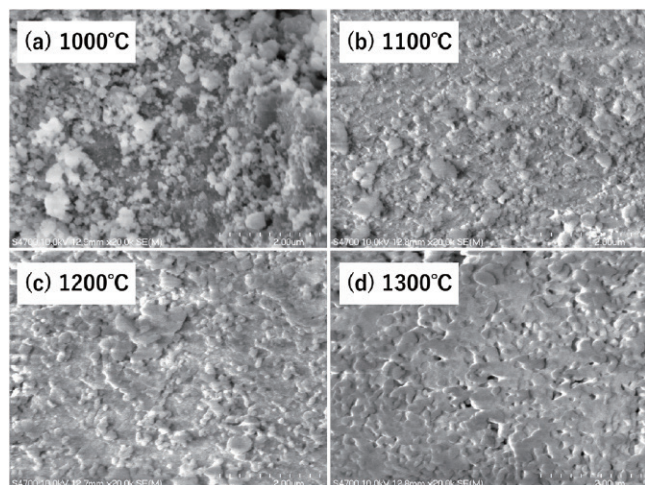


図5 各温度で焼成したBZY-10粉末のSEM写真、焼成温度：(a) 1000℃、(b) 1100℃、(c) 1200℃、(d) 1300℃。  
Fig. 5 SEM micrographs of BZY-10 powder at fired (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200℃, and (d) 1300℃.

Zr および Y が Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> あるいは Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> として析出したものと考えられる。

### 3.3 1000 ~ 1300℃で焼成後のBZY-10の粒子径

Fig. 5 に焼成温度を変化させた BZY-10 粒子の SEM 観察結果を示す。1000℃で焼成した試料 (Fig. 5 (a)) では、1300℃で焼成した試料 (Fig. 5 (d)) と比べて微細な粒子が観察された。SEM 写真から、1000 ~ 1300℃での粒子 100 個の粒径を測定し、平均粒子径を算出したところ、それぞれ 0.121, 0.136, 0.166, 0.274 μm であった。このことから、焼成温度の上昇と共に粒成長が促進されることがわかる。

### 3.4 BZY-0 ~ 20 の濾液中の原料残存量および 1200℃ 5 時間焼成後の XRD 測定結果

Table 3 に BZY-0 ~ 20 の濾液中の原料残存量およびその際生じた沈澱物の組成を示す。なお、Zr<sup>4+</sup> イオンおよび Y<sup>3+</sup> イオンは 5 種類全ての濾液中で検出されなかった。また、濾液中の Ba<sup>2+</sup> イオンは最大でも BZY-0 で検出された 0.86% 程度であり、この結果から計算される組成は Ba<sub>0.991</sub>ZY-0 と表せることからほぼ定比であると考えられ、BZY-0 ~ 20 の合成に対して pH = 9.72 に制御することで、十分に原料物質を沈澱できることが明らかとなった。

Fig. 6 (a) に焼成条件を 1200℃、5 時間とした BZY-0 ~ 20 試料の XRD パターンの全体図、(b) に最強回折ピークにあたるペロブスカイト構造の (110) ピークの拡大図、(c) にペロブスカイト構造の (100) ピークを基準とした不純物相のピークの拡大図を示す。BZY-10 を除き BZY-0 ~ 20 で BaCO<sub>3</sub> のピークが検出された。Table 3 の結果と組み合わせると、B サイト元素である Zr<sup>4+</sup> イオンや Y<sup>3+</sup>

表3 原料水溶液のpHを9.72としたときのBZY-0 ~ 20の濾液中のBa<sup>2+</sup>イオン量と沈澱物の組成

Table 3 Results of the amount of Ba<sup>2+</sup> ions remaining in the filtrate of BZY-0 to 20 precipitated at pH=9.72 and the calculated composition of the resultant precipitate.

x	Ba <sup>2+</sup> in filtrate(%)	Calculated composition
0	0.857	Ba <sub>0.991</sub> ZrO <sub>3-δ</sub>
0.05	0.236	Ba <sub>0.998</sub> Zr <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>
0.10	0.0849	Ba <sub>0.999</sub> Zr <sub>0.90</sub> Y <sub>0.10</sub> O <sub>3-δ</sub>
0.15	0.297	Ba <sub>0.997</sub> Zr <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>
0.20	0.271	Ba <sub>0.997</sub> Zr <sub>0.80</sub> Y <sub>0.20</sub> O <sub>3-δ</sub>

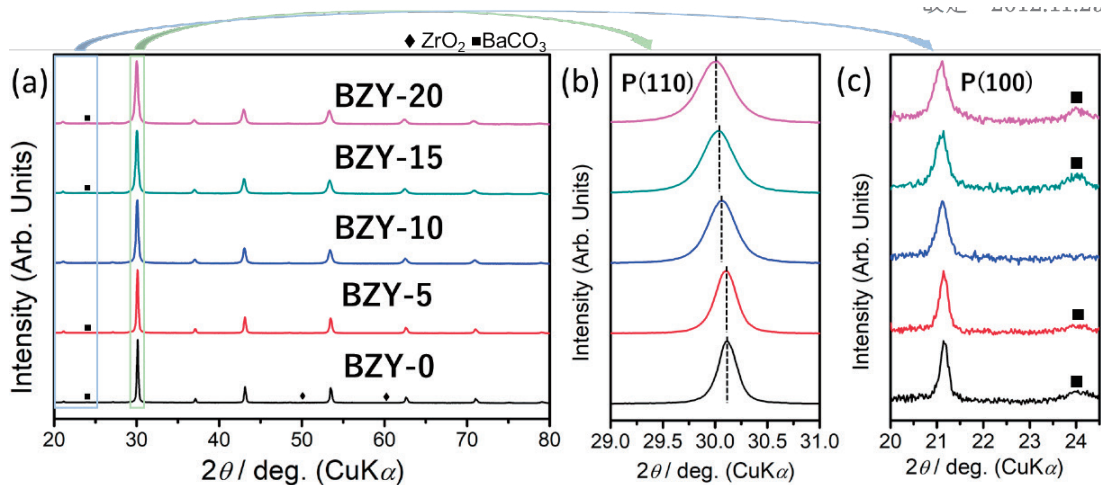


図6 (a) pH=9.72で沈澱させ1200℃5時間で焼成したBZY-0～20のXRDパターン (b)ペロブスカイト構造の(110)ピークの拡大図(破線はピークの中央を示す) (c)ペロブスカイト構造の(100)ピークを基準とした不純物BaCO<sub>3</sub>のピークの拡大図  
 Fig. 6 (a) Overall view of XRD patterns of BZY-0 to 20 precipitated at pH=9.72 and then fired at 1200 °C for 5h. (b) Enlarged view of the strongest peak of (110) of the perovskite structure, indicated as P(110) in the figure. (Dashed line indicates the center of the peak) (c) Enlarged view of the peak of BaCO<sub>3</sub> as an impurity with respect to (100) peak of the perovskite structure (indicated as P(100) in the figure).

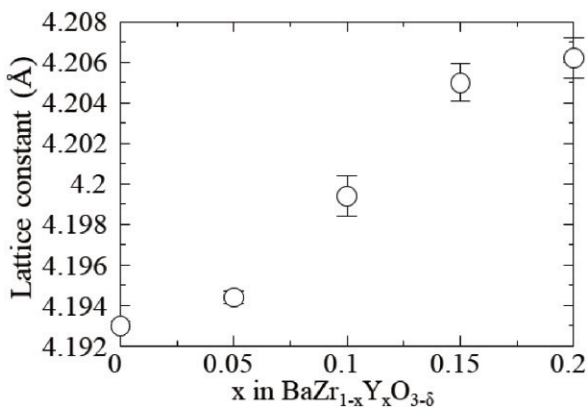


図7 pH=9.72で沈澱させ1200℃で焼成したBZY-0～20の格子定数  
 Fig. 7 Lattice constants for BZY-0 to 20 precipitated at pH=9.72 and then fired at 1200 °C.

イオンが濾液中およびこれらを含む不純物相が基本的に確認されていないにもかかわらず、AサイトのBa<sup>2+</sup>イオンが濾液中に残存し、XRDでも不純物相としてBaCO<sub>3</sub>のピークが検出された。このことから、Aサイトを占めるBaが一部欠損したBZYが主相として存在していると考えられる。また、Fig. 6 (b) より、Yのドーブ量が増加するにつれて、BZYの(110)のピーク位置が低角度側へシフトしていること、Fig. 7においてYドーブ量xが増加するにつれて、格子定数が一次的に増加していることから、BサイトであるZr<sup>4+</sup>サイト(0.72Å、6配位)にY<sup>3+</sup>(0.90Å、6配位)<sup>28)</sup>が置換されていると考えられる。

## 4. おわりに

本研究では、沈澱法によるBa(Zr,Y)O<sub>3</sub>の微粒子合成を検討した。NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>とNH<sub>4</sub>OHの両方を適切な割合で沈澱剤として用いることで、ほぼ仕込み組成の沈澱物を得ることができた。この沈澱物を1200℃、5時間焼成することによりペロブスカイト単相が合成できた。今後、より組成制御の精度を高めるためには、pHの最適化が必要と考えられる。

BaZrO<sub>3</sub>系のペロブスカイトでは、プロトン伝導性を高めるため、Y以外にも種々の希土類元素(Rare earth metals, RE)を複数添加したBa(Zr,Ce,RE)O<sub>3</sub>のような複雑な組成も知られている。本研究で用いた手法を用いることにより、沈澱法による微粒子作製の際、これまでNaOH等の強塩基を沈澱剤として用いる必要があったアルカリ土類金属を含む系に対して、NaOHを沈澱剤として用いずに全ての金属イオンを沈澱させることができると考えられる。

### 参考文献

- 1) L. Bi, E. Fabbri, Z.Q. Sun, E. Traversa : Sinteractivity, proton conductivity and chemical stability of BaZr<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> for solid oxide fuel cells (SOFCs), *Solid State Ionics*, **196**, 59-64 (2011)
- 2) Z.M. Zhong : Stability and conductivity study of the BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> systems, *Solid State Ionics*, **178**, 213-220 (2007)
- 3) L. Bi, E. Fabbri, Z.Q. Sun, E. Traversa : Sinterac-

- tive anodic powders improve densification and electrochemical properties of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte films for anode-supported solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1352-1357 (2011)
- 4) D. Han, N. Hatada, T. Uda : Chemical Expansion of Yttrium-Doped Barium Zirconate and Correlation with Proton Concentration and Conductivity, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3745-3753 (2016)
  - 5) L. Bi, S.P. Shafi, E.H. Da'as, E. Traversa : Tailoring the Cathode-Electrolyte Interface with Nanoparticles for Boosting the Solid Oxide Fuel Cell Performance of Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes, *Small*, **14**, 1801231 (2018)
  - 6) S.P. Shafi, L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa : Y and Ni Co-Doped  $\text{BaZrO}_3$  as a Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Exhibiting Superior Power Performance, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1498-F1503 (2015)
  - 7) D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo : High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition, *Nat. Mater.*, **9**, 846-852 (2010)
  - 8) 山崎仁丈 : プロトン伝導性金属酸化物 $\text{BaZrO}_3$ における置換元素Yの役割とBa欠損の影響、*まてりあ*, **54**, 343-346 (2015)
  - 9) G. S. Reddy, R. Bauri : Size-controlled growth of spherical nanoparticles of Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  perovskite, *Appl. Phys. A*, **122**, 428 (2016)
  - 10) S. Nikodemski, J. Tong, R O'Hayre : Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics, *Solid State Ionics*, **253**, 201-210 (2013)
  - 11) F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen : Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate  $\text{BaZrO}_3$  by precipitation in aqueous basic solution below 100 °C, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1457-1462 (2009)
  - 12) Z. Dong, T. Ye, Y. Zhao, J. Yu, F. Wang, L. Zhang, S. Wang, S. Guo : Perovskite  $\text{BaZrO}_3$  hollow micro- and nanospheres : controllable fabrication, photoluminescence and adsorption of reactive dyes, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5978-5984 (2011)
  - 13) B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, A. Rulmont : Importance of soft solution processing for advanced  $\text{BaZrO}_3$  material, *J. Inorg. Mater.*, **3**, 1185-1187 (2001)
  - 14) K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, M. Nakaya, A. Muramatsu : Hydrothermal synthesis of  $\text{BaZrO}_3$  fine particles controlled in size and shape and fluorescence behavior by europium doping, *New J. Chem.*, **38**, 3548-3555 (2014)
  - 15) E. Suda, B. Pacaud, Y. Montardi, M. Mori, M. Ozawa, Y. Takeda : Low-temperature Sinterable  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  Powder Synthesized through Newly-devised Heat-treatment in the Coprecipitation Process, *J. Electrochem.*, **71**, 866-872 (2003)
  - 16) T. Moriga, T. Kunimoto, Y. Sakanaka, T. Yoshida, K. Murai, M. Mori, E. Suda : Low-temperature and rapid solid-state synthesis of YAG : Ce powders using oxides with narrow particle size distribution, *phys. stat. sol.*, (c), **3**, 2713-2716 (2006)
  - 17) 「ICP-AESの定量感度 - 株式会社UBE科学分析センター」 [https://www.ube.co.jp/usal/documents/i339\\_143.htm](https://www.ube.co.jp/usal/documents/i339_143.htm)
  - 18) 日本化学会著、「化学便覧 基礎編改訂2版」、p.802、丸善株式会社発行、東京都中央区日本橋二丁目3番10号、1975年発行
  - 19) 池上隆康 : イットリアの物理と化学、*Lime & Gypsum*, **251**, 291 (1994)
  - 20) T. Uehara, K. Koto, F. Kanamaru, H. Horiuchi : Stability and antiphase domain structure of the pyrochlore solid solution in the  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system, *Solid State Ionics*, **23**, 137-143 (1987)
  - 21) S. L. Dole, R. W. Scheidecker, L. E. Shiers, M. F. Berard, O. Hunter, Jr : Technique for preparing highly-sinterable oxide powders, *Mater Sci Eng.*, **32**, 277-281 (1987)
  - 22) 「塩基性炭酸ジルコニウム SDS」 [https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalProperties/CB3372391\\_JP.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalProperties/CB3372391_JP.htm)
  - 23) Mather, G., Inst. De Ceramica y Vidrio, CSIC, Madrid, Spain : Antures, I., Dept. of Materials and Ceramic Engineering, CICECO, Univ. of Aveiro, Portugal : Fagg, D., Nanotechnology Research Division, Centre of Mechanical Technology and Automation, Univ. of Aveiro, Portugal. Private Communication (2012)
  - 24) D. Han, T. Uda : The best composition of an Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  electrolyte: selection criteria from transport properties, microstructure, and phase

- behavior, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18571–18582 (2018)
- 25) A. K. Azad, C. Savaniu, S. Tao, S. Duval, P. Holtapels, R. M. Ibberson, J. T. S. Irvine : Structural origins of the differing grain conductivity values in  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  and indication of novel approach to counter defect association, *J. Mater. Chem.*, **18** 3414–3418 (2008)
- 26) Mandal, B. P., Krishna, P. S. R., Tyagi, A. K : Order-disorder transition in the  $\text{Nd}_{(2-y)}\text{Y}_{(y)}\text{Zr}_2\text{O}_7$  system : Probed by x-ray diffraction and Raman spectroscopy, *J. Solid State Chem.*, **41** 183 (2010)
- 27) Y. Suzuki : Phase transition temperature of fluorite-type  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  solid solutions containing 8–44mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, **81**, 211 (1995)
- 28) R. D. Shannon : Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)