

製造プロセスにおける $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイト 電解質の相安定性に関する検討

Phase Stability of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Electrolyte during the Fabrication Process

松田 マリック隆磨^{*1}、小林 駿^{*1}、森 昌史^{*1}、奥山 勇治^{*2}
Ryuma Malik Matsuda^{*1}, Shun Kobayashi^{*1}, Masashi Mori^{*1}, Yuji Okuyama^{*2}

^{*1}一般財団法人電力中央研究所 エネルギー変換研究本部

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

^{*2}国立大学法人宮崎大学 工学教育研究部 環境・エネルギー工学研究センター

Research Center for Sustainable Energy & Environmental Engineering Faculty of Engineering, University of Miyazaki

概要：高いプロトン伝導性を有する $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイトは、プロトン伝導セラミック燃料電池 (PCFC) の電解質として期待されている。本研究では、固相法と液相法で合成された試料粉末を用い、PCFC 製造プロセスでの焼成条件や PCFC 動作温度である 600°C でのペロブスカイト相の安定性を検討した。固相法で合成した試料は 2 相のペロブスカイトであったが、燃料極構成成分の原料である NiO を添加して 1500°C で焼成すると、 Yb_2O_3 が析出したものの単一組成のペロブスカイトとなった。一方、液相法で合成されたペロブスカイト粉末を 1400°C 以下で焼成した試料は単相であったが、 1500°C で 5 h 以上、或いは 1600°C で 2 h 以上焼成することで Yb_2O_3 が析出した。また、 Yb_2O_3 が析出した試料では Yb 成分が偏析しており、試料を 600°C で熱処理すると、偏析した Yb 成分の分布状態が変化した。さらに、液相法で合成後、 1500°C で焼成した試料を室温かつ大気中で長期保管すると、大気中の水蒸気と CO_2 による影響で格子定数が変化するとともに BaCO_3 が生成し、焼成条件や保管条件がペロブスカイトの相安定性に影響することが示唆された。

Abstract : $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite is expected as an electrolyte in Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs) because it has high protonic conductivity. The phase stability of this perovskite has been discussed during a fabrication process and at an operating temperature of 600°C . Although samples synthesized by the solid-state technique showed double phases of perovskites, it was found that the single perovskite phase with Yb_2O_3 was obtained by firing at 1500°C with NiO , which is used as a component of the fuel electrode. The samples synthesized by the liquid phase technique with firing at temperatures of 1400°C or below showed the single perovskite phase. However, after firing at 1500°C for more than 5 h or 1600°C for more than 2 h, Yb_2O_3 was contained in the samples. The distribution of the segregated Yb components in the samples, where Yb_2O_3 was observed, changed by thermal aging at 600°C . The variation in the lattice constant and the formation of BaCO_3 were observed after long-term storage of the samples synthesized by the liquid-phase technique and fired at 1500°C , under room temperature and atmospheric conditions. The firing conditions and storage conditions were suggested to affect the phase stability of the perovskite.

Key Words : Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs), $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, Perovskite, Phase Stability, Firing

1. はじめに

プロトン伝導セラミック燃料電池 (Protonic Ceramic Fuel Cell, PCFC) は、発電時に生成する水蒸気で燃料が希

釈されないため、高い発電効率が期待されている。PCFC の電解質の一つとして希土類元素 (Rare Earth element, RE) を置換した $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{RE})\text{O}_{3-\delta}$ 系ペロブスカイト (δ : 酸素欠損量) がある。特に、B サイトを Y で置換した $\text{Ba}(\text{Zr},$

Y) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトは、600℃においてその他の希土類元素を置換したBa(Zr, RE) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトと比較して最も高いプロトン伝導性を示すことが知られている^{1)~3)}。しかし、PCFCの製造プロセスにおいて、燃料極構成成分であるNiOがBa(Zr, Y) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトと反応しやすく、高電気抵抗化合物であるBaY₂NiO₅を形成することが報告されている^{4), 5)}。

一方、Ba(Zr, RE) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトのBサイトに置換する希土類元素をYbにすることで、高電気抵抗化合物の形成が抑制可能である⁴⁾。Ba(Zr, Yb) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトは、置換元素をYとしたBa(Zr, Y) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトとほぼ同等のプロトン伝導性^{4), 5)}を示し、PCFC用電解質として有望である。しかし、Yより原子番号が大きなYbは拡散しにくく、単一組成のBa(Zr, Yb) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトの合成が難しくなることが懸念される。また、試料合成後においても、ペロブスカイト形プロトン伝導体は室温に放置することで水和するため^{6), 7)}、試料合成の再現性確認の障害となっている。Ba(Zr, Yb) $O_{3-\delta}$ 系ペロブスカイトの高いプロトン伝導性を安定して発現するためには、PCFCの製造プロセスや動作環境において所望する組成のペロブスカイト相⁸⁾を維持すること、即ち、相安定性が求められるが、前述したように合成の難しさや再現性確保の観点から公開されている関連情報は限られている。

そこで本研究では、BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトについて、合成条件、PCFC製造プロセスを想定した焼成条件、PCFC動作温度および保管条件がBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトの相安定性に与える影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

本研究では合成法として、電解質粉末の合成に一般的に採用されている固相法と液相法を用いた。固相法は液相法で合成した粉末より粒径が大きく、粒径分布が広い等の原因から品質は劣るものの、安価で量産しやすい特徴を有する。一方、液相法は微粒子の合成に適しているが、組成調整と量産が難しく、高価になる傾向がある。

固相法による場合では、出発原料としてBaCO₃ (99.9%、富士フィルム和光純薬株式会社製)、ZrO₂ (東ソー株式会社製) および Yb₂O₃ (99.9%、富士フィルム和光純薬株式会社製) の粉末を用い、BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}組成になるよう秤量し、回転式ボールミルにより、エタノールを溶媒として混合した。得られた合成前の試料を室温で乾燥させ、大気中で1000℃、10hで仮焼した後、試料混合状態の均一性向上のため、仮焼後の試料を再度、回転式ボールミルにて

エタノール中で混合し、室温で乾燥させた。仮焼後の試料を1200-1600℃の温度範囲で焼成した。また、Ybの置換量と生成相の関係を調べるため、BaZr_{1-x}Yb_xO_{3-δ}の組成について0.10 ≤ x ≤ 0.45の範囲で合成した。

また、液相法によって合成された有限会社日下レアメタル研究所製のBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイト粉末 (最終焼成条件: 1200℃、6h) を1300-1600℃の温度範囲で最長20h焼成した。

次に、PCFC製造プロセスおよび動作温度におけるBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトの相安定性を検討するため、固相法および液相法で合成された粉末にアルミナ乳鉢を用いて燃料極構成成分であるNiO (住友金属鉱山株式会社製) 粉末1wt.%を混合した。NiOの添加量を1wt.%としたのは、PCFC製造プロセスにおいて、電解質と燃料極を1500℃で共焼結した際、燃料極に含まれるNiOから1wt.%程度のNiがBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトに固溶するためである⁹⁾。NiOを添加した試料を1500℃で焼成後、電解質と燃料極との共焼結後の降温過程を想定し、1200-1400℃の温度範囲で熱処理した。同様に1500℃で焼成後、PCFC動作温度600℃で2000h保持した。比較のため、NiOを添加していない試料も同様に1500℃で焼成後、600℃で2000h保持した。尚、本論文では、試料粉末を直径20mmのペレット状に約4MPaで一軸加圧成型した後、昇温速度100℃/h、降温速度300℃/hとして大気中で加熱処理した。但し、電気炉は冷却機能を有していないため、降温時は1000℃付近から炉冷状態である。

さらに、保管条件による相安定性への影響を調べるため、液相法で合成された粉末にNiOを添加した試料を1500℃で焼成後、室温かつ大気中で保管した。比較のため、NiOを添加していない試料も同様に1500℃で焼成後、室温かつ大気中で保管した。

2.2 評価方法

試料の結晶相を同定するため、合成後の粉末およびペレット状で焼成した試料をアルミナ乳鉢により解砕した粉末を供し、CuKα線を用いたX線回折 (X-ray Diffraction, XRD) 装置 (RINT-TTRIII、株式会社リガク) を使用した。XRD測定はステップスキャンで、ステップ幅0.02°、スキャンスピード0.02°/sとした。得られた回折ピークの内、積分強度の大きな10個程度の回折ピークの角度を用い、最小二乗法により、ペロブスカイト相の格子定数を算出した。また、2θ = 20-120°の回折ピークを用いてRIETAN-FP¹⁰⁾により、リートベルト解析を行った。リートベルト解析によって得られる信頼性の尺度R因子 (R_{wp}: R-weighted pattern) と精密化の尺度S値 (Goodness-of-fit)

について、 R 因子 ≤ 20 かつ S 値 ≤ 2 になるよう精密化を行い、結晶相を推定した。尚、本論文ではペロブスカイト相以外の相が無く、ペロブスカイト相が1つの場合を単相のペロブスカイトとし、ペロブスカイト相以外の相が有り、ペロブスカイト相が1つの場合を単一組成のペロブスカイトと記載した。

試料の微構造や元素分布を確認するため、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA, JXA-8530F, 日本電子株式会社製) を用いて、ペレット状の試料の断面観察と元素分布を測定した。試料は予め、樹脂包埋し、断面を湿式研磨後、カーボン蒸着によって導電処理を行った。

3. 結果および考察

3.1 試料相の合成法による影響

図1に (a) 固相法及び (b) 液相法で合成された試料の XRD パターンを示す。尚、各試料の焼成条件はそれぞれ 1200°C 、10h および 1200°C 、6h である。また、液相法試料の結果は有限会社日下レアメタル研究所で焼成された粉末の XRD パターンである。固相法で合成した試料は、 $2\theta = 60\text{--}64^\circ$ に2つの回折ピークが見られ、既報¹¹⁾の通り、組成の異なる2相のペロブスカイトが混在して

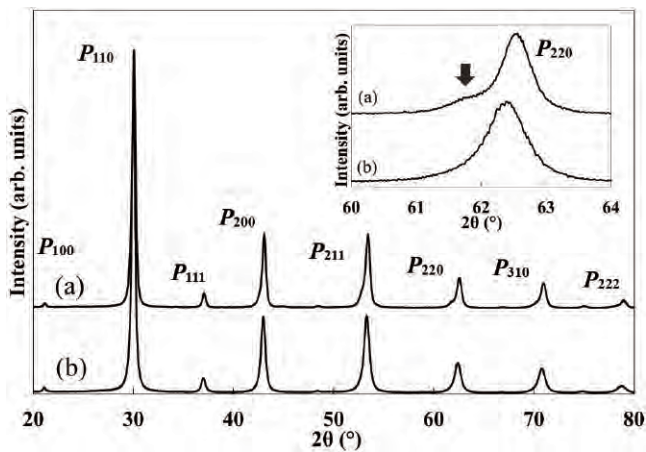


図1 各合成法で合成された試料のXRDパターン、図中は $2\theta = 60\text{--}64^\circ$ のXRDパターン；(a)固相法で合成した粉末 (1200°C 、10h焼成)、(b)液相法で合成された粉末 (1200°C 、6h焼成)。Pはペロブスカイトの回折ピーク、下付きの数値はミラー指数、矢印は2つ目のペロブスカイトの回折ピークと想定される位置を示す

Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized by (a) the solid-state technique, with completion by firing at 1200°C for 10h and (b) the liquid phase technique, with completion by firing at 1200°C for 6h. P represents the peak of perovskite. The subscripts represent Miller indices. Insert shows the enlarge view of $2\theta = 60\text{--}64^\circ$ in Figure 1. The possible second diffraction peak of the sample synthesized by the solid-state technique is indicated by a black arrow.

いる可能性がある。一方、液相法試料では、リートベルト解析より、立方晶系ペロブスカイト (空間群 $Fm\bar{3}m$, No.225) の結晶構造を有し、 R 因子 5.37、 S 値 1.44 を示した。これらの数値から液相法で合成された試料が単相の $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイトであると判断した。また、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ の組成について、液相法では $x \leq 0.5$ の範囲でペロブスカイト単相の合成が可能と報告されているが¹²⁾、本実験条件における固相法では $\text{BaZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ の組成以外では単相のペロブスカイトは合成できなかった。

3.2 液相法で合成された試料の相安定性

3.2.1 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイトの単相領域

表1に液相法で合成された試料の焼成条件と結晶相の関係を示す。 1200 、 1300 、 1400°C の焼成温度において、保持時間を2–20hとした条件では単相のペロブスカイトであった。一方、 1500°C 、2hの条件では単相であったが、 1500°C で保持時間を5、20hとした条件、および 1600°C の条件では試料中に Yb_2O_3 が観察され、単相のペロブスカイトとならなかった。この理由として、ペロブスカイト中のBa成分の蒸気圧が大きい¹³⁾ ことから、高温焼成によりペロブスカイトのBa成分が蒸発した結果、ペロブスカイトのBサイト元素が過剰となることでYb成分がペロブスカイト中から抜け、 Yb_2O_3 として析出したことが挙げられる。

表1 液相法で合成された試料の焼成条件と結晶相の関係；○はペロブスカイト単相、●は Yb_2O_3 とペロブスカイト相が検出されたことを表す

Table 1 Crystal phases of samples synthesized by the liquid phase technique with various firing conditions. The open and closed circles represent that single perovskite phase appeared and Yb_2O_3 phase appeared in the perovskite phase, respectively.

		Firing temperature ($^\circ\text{C}$)				
		1200	1300	1400	1500	1600
Holding time (h)	2h				○	
	5h		○		●	●
	20h				●	

3.2.2 焼成条件が試料の格子定数に与える影響

図2に液相法で合成された試料の各焼成条件と格子定数の関係を示す。 1500°C までは焼成温度の増加に従い、格子定数が増加する傾向が見られ、特に 1300°C 以上で格子定数が顕著に増加していた。この要因として以下の2つが挙げられる。1つ目の要因は、Ba成分の蒸発によってAサイト欠損が形成されたことである。 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイトは、+4価のZrイオンを+3価のYbイオンで置換しており、ペロブスカイト構造中に酸素空孔 (+2 価) が

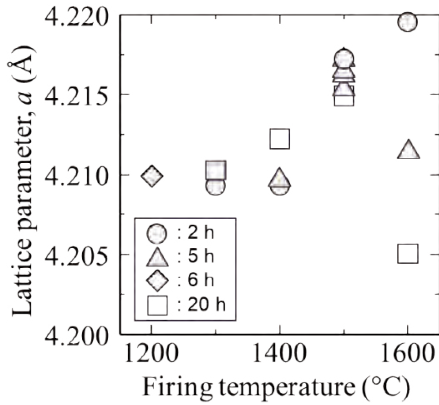


図2 液相法で合成された試料の焼成条件と格子定数の関係
Fig. 2 Lattice constants of samples synthesized by the liquid phase technique as functions of firing temperatures and holding times.

存在することで、電気的中性を補償している。1300℃付近から $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイト中の Ba 成分が蒸発し、A サイト欠損型ペロブスカイトを形成することで酸素空孔の形成が促進されると考えられる¹⁴⁾。ペロブスカイト構造では、酸素空孔を取り囲む正イオンの反発により格子定数が大きくなる^{15), 16)} 傾向を示す場合があり、A サイト欠損により格子定数が増加したことが推測される。2つ目の要因は、 Zr^{4+} (0.72 Å) よりもイオン半径の大きな Yb^{3+} (0.868 Å) が完全にペロブスカイト中に固溶しておらず、焼成温度とともに固溶量が増加していったことが考えられる。一方、1600℃で焼成した試料では焼成時間とともに格子定数が減少していることから、Ba 成分が顕著に蒸発することで結晶が収縮したこと、Yb の B サイトへの置換量が減少したこと、結晶性の向上によって欠陥やひずみが緩和されたことなどが示唆される。

さらに、1500℃、5 h の条件で焼成した複数の試料の格子定数に着目すると、 $a = 4.2154(4) \sim 4.2173(6)$ Å の幅を有していた。この要因として、焼成した電気炉内の温度分布による Ba 成分の蒸発量の違い、保管雰囲気中の水と量の違い、3.4節で後述するように室温かつ大気中における試料の保管状況による水蒸気や CO_2 との反応および水蒸気の吸収に伴う A サイト欠損量の増加が挙げられる。尚、水蒸気によって水和が生じた場合は酸素空孔中にヒドロキシ基 (-OH) が取り込まれ、格子定数が増加する傾向にあると報告¹⁷⁾ されている。

3.3 製造プロセスおよび PCFC 動作環境における試料相の安定性

3.3.1 NiO を添加した試料の相安定性

燃料極と電解質の共焼結を想定し、NiO を添加した試

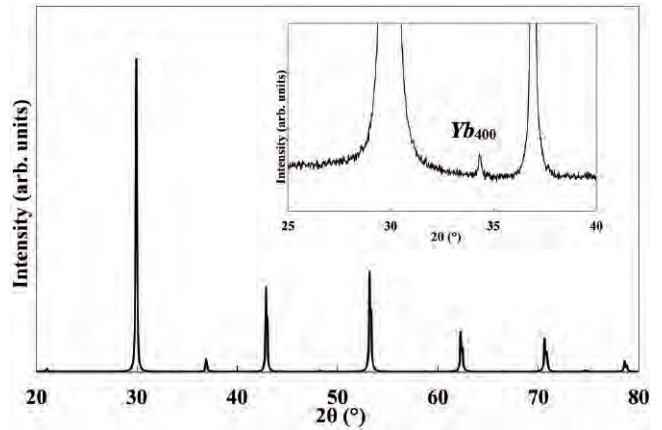


図3 液相法で合成された粉末にNiOを添加して1500℃、2h焼成した試料のXRDパターン、図中は $2\theta = 25\text{--}40^\circ$ のXRDパターン。Ybは Yb_2O_3 の回折ピーク、下付きの数字はミラー指数
Fig. 3 XRD pattern of sample synthesized by the liquid phase technique after firing at 1500℃ for 2h with NiO. Insert shows the enlarge view of $2\theta = 25\text{--}40^\circ$ in Figure 3. Yb represents the peak of Yb_2O_3 . The subscript represents the Miller index.

料について検討した。図3に、液相法で合成された粉末にNiOを添加し、1500℃、2h焼成した試料のXRDパターンを示す。XRDパターンの $2\theta = 25\text{--}40^\circ$ の範囲において、 Yb_2O_3 の400面の回折ピークが確認された。また、3.3.4節で述べる特性X線の検出強度の比較からNiOを添加した試料はNiO未添加の試料に比べて40%程、Yb成分の析出量が多かった。XRDパターンと特性X線の検出強度結果から、Ba成分の蒸発による影響だけでなく、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイトのBサイトの Yb^{3+} の一部が Ni^{2+} に置き換わり、 Yb_2O_3 として析出したことが示唆される。

3.3.2 合成法とNiO添加が試料相に与える影響

図4に1500℃で焼成した試料のXRDパターンを示す。(a)は固相法で合成、(b)は液相法で合成、(c)は固相法で合成後にNiOを添加、(d)は液相法で合成後にNiOを添加した試料の結果である。固相法で合成した粉末を1500℃で焼成した試料のXRDパターンには、図1の1200℃で焼成した試料において $2\theta = 60\text{--}64^\circ$ で確認された2つの回折ピークは見られず、1500℃で焼成することで単一組成に近づくことがわかった。

また、液相法で合成された粉末にNiOを添加して焼成した試料は、リートベルト解析より、NiO未添加の試料と同じ立方晶系ペロブスカイト(空間群 $Fm\bar{3}m$, No.225)の結晶構造を有し、 R 因子7.59、 S 値2.00を示した。これらの数値から液相法で合成された粉末にNiOを添加して焼成した試料が単一組成のペロブスカイトであると判断

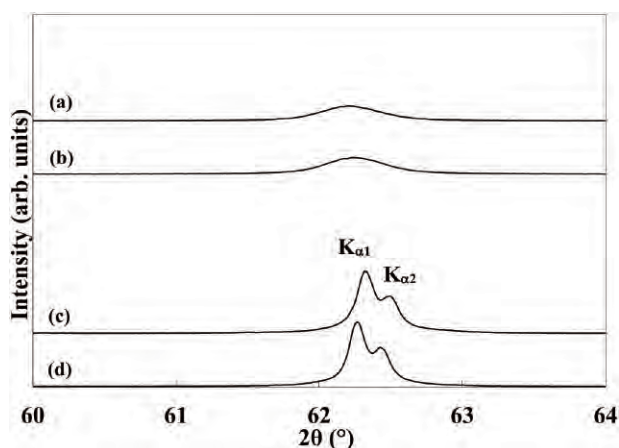


図4 各合成法で合成された試料のXRDパターン；(a)固相法で合成した粉末を1500°C、5hで焼成、(b)液相法で合成された粉末を1500°C、2hで焼成、(c)は固相法で合成した粉末にNiOを添加して1500°C、2hで焼成、(d)は液相法で合成された粉末にNiOを添加して1500°C、2hで焼成

Fig. 4 XRD patterns of samples synthesized by (a) the solid-state technique after firing at 1500°C for 5h, (b) the liquid phase technique after 1500°C for 2h, (c) the solid-state technique after firing at 1500°C for 2h with NiO and (d) the liquid phase technique after 1500°C for 2h with NiO.

した。

固相法および液相法で合成された粉末にNiOを添加すると、NiOを添加しない場合と比べて回折ピークが鋭くなり、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の分裂も見られた。これらは、試料の結晶性が良くなったことを示す。さらに、固相法の試料は液相法の試料と同様に、NiOを添加することでも、図1の $2\theta = 60-64^\circ$ で確認された2つの回折ピークが見られないことから、単一組成のペロブスカイトになったと判断した。PCFCの製造プロセスの観点では、3.2.1節で述べたような高温焼成によるBa成分の蒸発等、不要な組成変化を防ぐことが望ましい。このため、単相とはならないものの、Ba成分が蒸発しにくい1300°C未満の温度で焼成した固相法試料を用い、燃料極との共焼結時にNi成分がペロブスカイト中に拡散および固溶することによって単一組成が得られることは工業的に重要であると言える。

さらに、固相法および液相法で合成された粉末にNiOを添加して焼成した試料の格子定数を求めたところ、それぞれ $a = 4.2104(2) \text{ \AA}$ 、 $a = 4.2139(2) \text{ \AA}$ であった。液相法で合成された試料の格子定数を図2と比較すると、NiOの添加によって格子定数が減少していることを確認した。このことは、 Zr^{4+} (0.72 Å) や Yb^{3+} (0.868 Å) よりも小さいイオン半径を有する Ni^{2+} (0.69 Å) がBサイトに置換されていることを示唆している。尚、上述したイオン半径はすべて配位数が6の場合である。

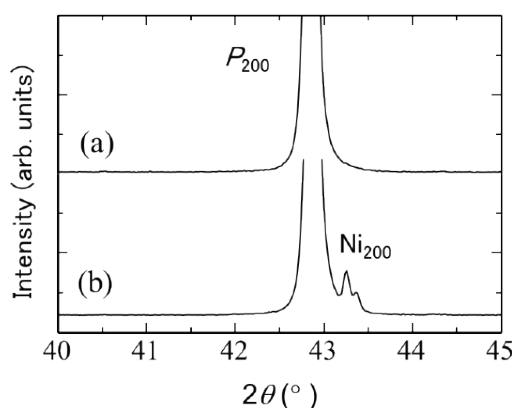


図5 相法で合成された粉末にNiOを添加して焼成した試料のXRDパターン；(a)1500°C、5h焼成、(b)500°C、5h焼成後に1200°C、20h熱処理。P及びNiは、それぞれペロブスカイト及びNiOの回折ピークを示す。下付きの数値はミラー指数を示す

Fig. 5 XRD patterns of samples synthesized by the liquid phase technique (a) after firing at 1500°C for 5h with NiO, (b) after firing at 1500°C for 5h with NiO and aging at 1200°C for 20h. P and Ni represents the peaks of perovskite and NiO, respectively. The subscripts represent the Miller index.

3.3.3 NiO 添加試料の製造プロセス中の熱処理の影響

燃料極と電解質との共焼結後の降温過程を想定し、この温度範囲(1200-1400°C)での熱処理がNiO添加試料の相に与える影響を調べた。図5に、液相法で合成された粉末にNiOを添加して(a)1500°C、5h焼成および(b)1500°C、5h焼成後に1200°C、20h熱処理した試料のXRDパターンを示す。1200°Cで熱処理した試料については、NiOの回折ピークが検出された。一般に温度が低いほど固溶限量が少ないことから、高温での焼成により固溶していた Ni^{2+} が、より低い温度での熱処理により、NiOとして析出したことが考えられる。一方、1300-1400°Cで熱処理した試料については、NiOの回折ピークは検出されなかった。この要因として、1300°C以上では $Ba(Zr, Yb, Ni)O_{3-\delta}$ 相が、より安定であることが挙げられる。以上のことから、燃料極と電解質の共焼結後、ペロブスカイトに固溶した Ni^{2+} が1200°C以下でNiOとして析出する可能性が示唆された。

3.3.4 PCFC 動作温度が試料相に与える影響

図6に、液相法で合成された粉末を(a、b)1500°C、5h焼成した試料および(c、d)1500°C、5hで焼成後にPCFCの動作温度である600°Cで2000h熱処理した試料の反射電子像とYbの分布像を示す。図6(b)および(d)では、Yb成分が偏析している状態が見られた。3.3.1節で述べたように、Yb成分が偏析した箇所では Yb_2O_3 が存在すると考えられる。次に、図6(b)と(d)を比較する

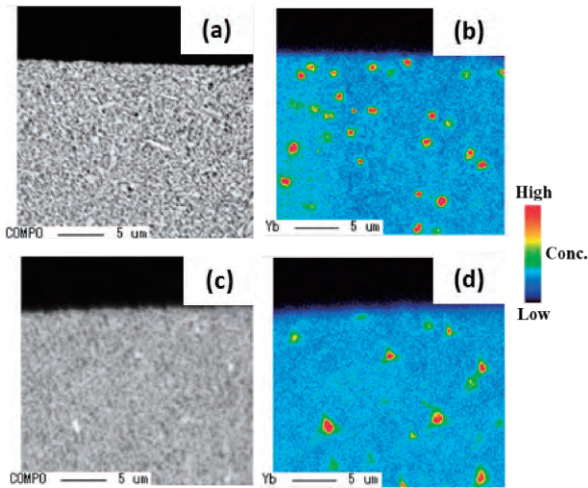


図6 液相法で合成された粉末を1500℃、5h焼成した試料の反射電子像(a)とYbの分布像(b)、および同条件で合成および焼成後に600℃、2000h熱処理した試料の反射電子像(c)とYbの分布像(d)

Fig. 6 Backscattered electron image micrograph (a) and Yb elemental mapping image by EPMA (b) for the sample synthesized by the liquid phase technique after firing at 1500 °C for 5h. Backscattered electron image micrograph (c) and Yb elemental mapping image by EPMA (d) for the sample synthesized by the liquid phase technique after firing at 1500 °C for 5h and thermally aged at 600 °C for 2000h.

と、図6(d)の方がYb成分の偏析箇所の数が少なくなっていた。図中の試料断面全体における特性X線の検出強度を比較した結果、Yb成分の濃度は図6(b)が9.2wt.%、図6(d)が8.5wt.%であった。これらの結果から、PCFCの動作温度である600℃で2000h熱処理することで、Yb成分の偏析が促進されたことを示唆している。

図7に、液相法で合成された粉末にNiOを添加して、前述と同様に(a、b)1500℃、5h焼成した試料および(c、d)NiOを添加して1500℃、5h焼成後に600℃、2000h熱処理した試料の反射電子像とYbの分布像を示す。図6と図7の反射電子像を比較すると、図7の方が緻密な状態であった。BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトは難焼結性のため緻密化しにくい、NiOをBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトに添加したことで、ペロブスカイトの緻密化が促進された¹⁸⁾と考えられる。また、NiOを添加した場合は、Yb成分は主に試料表面の粒界に偏析しており、後述する特性X線の検出強度で比較するとNiOを添加しない場合よりも40%程、Yb成分の偏析量が多かった。これは、3.3.1節で述べたように、Ni²⁺がBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトのBサイトに置換してYb³⁺がペロブスカイトから抜けたことによると考えられるが、詳細なメカニズムについては今後の検討課題である。さらに、図7(b)と(d)を比較すると、図7(d)の方が、Yb成分が試料内部に

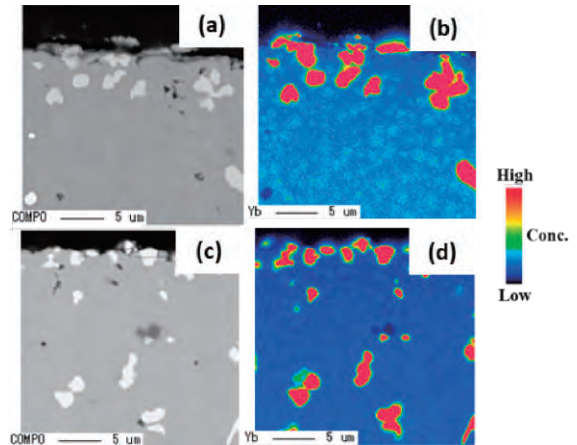


図7 液相法で合成された粉末にNiOを添加して1500℃、5h焼成した試料の反射電子像(a)とYbの分布像(b)、および同条件で合成および焼成後に600℃、2000h熱処理した試料の反射電子像(c)とYbの分布像(d)

Fig. 7 Backscattered electron image micrograph (a) and Yb elemental mapping image by EPMA (b) for the samples synthesized by the liquid phase technique after firing at 1500 °C for 5h with NiO. Backscattered electron image micrograph (c) and Yb elemental mapping image by EPMA (d) for the sample synthesized by the liquid phase technique after firing at 1500 °C for 5h with NiO and thermally aged at 600 °C for 2000h.

偏析していた。また、図中の試料断面全体における特性X線の検出強度を分析した結果、Yb成分の濃度は図7(b)が12.1wt.%、図7(d)が12.4wt.%であった。即ち、PCFCの動作温度である600℃で2000h熱処理することで、NiO添加試料の表面に偏析していたYb成分が、試料内部に拡散した可能性が考えられる。図6と図7から、NiOの添加に因らず、Yb成分が熱処理によって偏析の促進および拡散を生じるなど、Yb成分の分布が変化することが分かった。Yb成分の偏析は、Yb置換量の減少と抵抗増加によってBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトが有するプロトン伝導性を阻害するだけでなく、熱膨張の不均一性やペロブスカイトと偏析箇所の境界での応力集中などによってPCFCの製造時や発電時に熱応力が発生しやすくなり、PCFCの機械的強度を低下させる要因となりえる。このため、高いプロトン伝導性を安定して発現させるには、焼成条件を最適化することで予めYb成分が偏析しないBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトとすることが望ましい。燃料極と電解質の共焼結後の電解質表面にYb成分が偏析する場合は、Yb比を調整した電解質から表面に偏析した一部のYb成分を研磨などで除去することが一つの方法として挙げられる。

3.4 試料相の保管による影響

図8に、液相法で合成された粉末を1500℃で2h焼成し、室温で(a)数日および(b)数か月保管した試料の

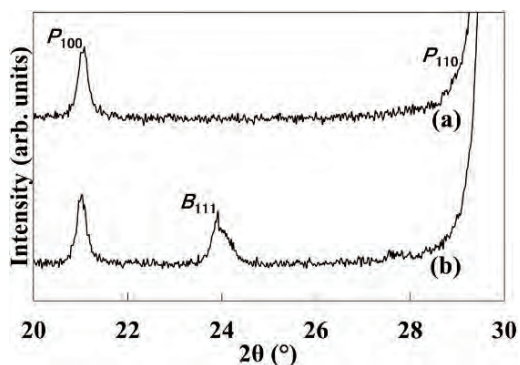


図8 液相法で合成された粉末を1500℃、2h焼成した試料のXRDパターン；数日保管後(a)、数か月保管後(b) Pはペロブスカイトの回折ピーク、BはBaCO₃の回折ピーク、下付きの数値はミラー指数

Fig. 8 XRD patterns of samples synthesized by the liquid phase technique after firing at 1500°C for 2 h; (a) several days later, (b) several months later. P and B represent the peaks of perovskite and BaCO₃, respectively. The subscripts represent Miller indices.

XRDパターンを示す。ここでは保管による影響を捉えやすくするため、ペレット状の試料を数日保管、ペレットをアルミナ乳鉢で解砕して得られた粉末状の試料を数か月保管した。XRDパターンから、数か月保管後の試料にはBaCO₃の回折ピークが見られた。この理由として、ペロブスカイトが時間経過とともに大気中のCO₂と反応し、BaCO₃が生成した可能性が挙げられる。また、数日保管後の試料の格子定数は $a = 4.2161(9) \text{ \AA}$ 、数か月保管後の試料の格子定数は $a = 4.2186(4) \text{ \AA}$ であり、試料を長期保管することで $a = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ 程度の格子定数の増加が見られた。この理由として、3.2.2節で述べたように室温かつ大気中で試料が水和したことで格子定数が増加したか、水和したことやCO₂と反応したことでBaCO₃を生成し、試料がAサイト欠損型ペロブスカイトとなって格子定数が増加した可能性が挙げられる。

図9に、液相法で合成された粉末にNiOを添加して、前述と同様に1500℃、5h焼成後、室温で(a)数日および(b)数か月保管した試料のXRDパターンを示す。ここでも前述と同様にペレット状の試料を数日保管、ペレットをアルミナ乳鉢で解砕して得られた粉末状の試料を数か月保管した。XRDパターンから、数か月保管後の試料にはBaCO₃の回折ピークが見られた。図8および図9から、NiOの添加に因らず、試料を室温かつ大気中で長期保管することでBaCO₃が出現することが分かった。数か月保管した試料は粉末であるため比表面積が大きく、大気中のガス成分との反応性に富むことから、大気中で保管した場合の試料相へ与える影響を加速した結果と考えられる。以上の結果から、実際の製造プロセスを経て1500℃で焼成し

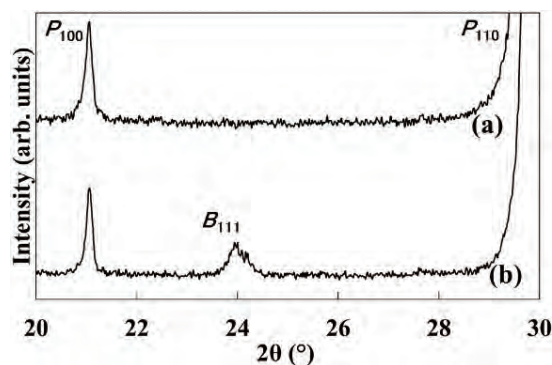


図9 液相法で合成された粉末にNiOを添加して1500℃、5h焼成した試料のXRDパターン；数日保管後(a)、数か月保管後(b) Pはペロブスカイトの回折ピーク、BはBaCO₃の回折ピーク、下付きの数値はミラー指数

Fig. 9 XRD patterns of samples synthesized by the liquid phase technique after firing at 1500°C for 5h with NiO; (a) several days later, (b) several months later. P and B represent the peaks of perovskite and BaCO₃, respectively. The subscripts represent Miller indices.

た製品を室温かつ大気中で長期保管する場合にも、大気に含まれる水蒸気やCO₂によって試料中にBaCO₃が徐々に生成することが示唆される。

4. おわりに

本研究では、固相法および液相法で合成されたBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトのPCFC製造プロセスおよび動作温度での相安定性を検討した。固相法により1200℃で合成したペロブスカイト試料は単相ではなかったが、燃料極成分であるNiOを添加して1500℃で焼成することでYb₂O₃が析出したものの単一組成のペロブスカイトが確認された。このことから、PCFC製造プロセスを経ることで単一組成のペロブスカイトが得られることが示唆された。一方、液相法により1200℃で合成されたペロブスカイト試料は単相のBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトであった。しかし、燃料極との共焼結条件である1500℃、5hで焼成した試料にはYb成分が偏析しており、PCFC動作温度である600℃で2000h熱処理することで、偏析したYb成分の分布が変化することが示された。また、NiOの添加に因らず、1500℃で焼成後、室温かつ大気中で長期保管した試料にはBaCO₃が生成しており、保管条件がBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトの相安定性に影響することが示唆された。これらの現象は、BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ペロブスカイトが有するプロトン伝導性やPCFCの機械的強度へ影響を与える可能性がある。さらに、所望のプロトン伝導性を安定して発現させるには、PCFC製造プロセスで得られる単一組成のペロブスカイトを適切に保管管理する

ことが望ましい。

謝辞

本発表は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発、JPNP20003）の結果得られたものです。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) K. Bae, D. Y. Jang, H. J. Choi, D. Kim, J. Hong, B. Kim, J. Lee, J. Son and J. H. Shim : Demonstrating the potential of yttrium-doped barium zirconate electrolyte for high-performance fuel cells, *Nat. Commun.*, **8**, 14553 (2017)
- 2) P. Babilo, T. Uda and S. M. Haile : Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity, *J. Mater. Res.*, **22**, 5 (2007)
- 3) K. Park, Y. Seo, K. Kim, S. Song, B. Park, J. Park : Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells, *J. Alloys Compd.*, **639**, 5, 435-444 (2015)
- 4) T. Kuroha, Y. Niina, M. Shudo, G. Sakai, N. Matsunaga, T. Goto, K. Yamauchi, Y. Mikami, and Y. Okuyama : "Optimum dopant of barium zirconate electrolyte for manufacturing of protonic ceramic fuel cells, *J. Power Sources*, **506**, 230134 (2021)
- 5) Y. Li, S. Guo and D. Han : Doping strategies towards acceptor-doped barium zirconate compatible with nickel oxide anode substrate subjected to high temperature co-sintering, *Int. J. Hydrog. Energy*, **48-44**, 16875-16884 (2023)
- 6) D. Han, N. Hatada and T. Uda : Chemical Expansion of Yttrium-Doped Barium Zirconate and Correlation with Proton Concentration and Conductivity, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99-11**, 3745-3753 (2016)
- 7) 高村 仁 : 水と反応に着目したペロブスカイト型プロトン伝導体の開発、セラミックス、**57-11**, 725-729 (2022)
- 8) D. Han, N. Hatada and T. Uda : Microstructure, Proton Concentration and Proton Conductivity of Barium Zirconate Doped with Ho, Er, Tm and Yb, *J. Electrochem. Soc.*, **163-6**, F470-F476 (2016)
- 9) Y. Mikami, Y. Sekitani, K. Yamauchi, T. Kuroha and

Y. Okuyama : Effect of Transition Element Dissolution on Ytterbium-Doped Barium-Zirconate-Based Protonic Ceramic Fuel Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, **7-3**, 1136-1148 (2024)

- 10) F. Izumi and K. Momma : Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007)
- 11) 篠田弘造、宇田哲也、韓 東麟 : 異常分散効果を利用したX線回折によるプロトン伝導性バリウムジルコネート格子中におけるドーパントのサイト分布決定、SPRING-8 重点産業利用課題成果報告書 (2010)
- 12) I. Ahmed, C. S. Knee, S. Eriksson, E. Ahlberg, M. Karlsson, A. Matic and L. Börjesson : Proton Conduction in Perovskite Oxide $\text{BaZr}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Prepared by Wet Chemical Synthesis Route, *J. Electrochem. Soc.* **155-11**, 97-102 (2008)
- 13) N. S. Jacobson : Thermodynamic Properties of Some Metal Oxide-Zirconia Systems Conference, NASA Technical Memorandum 102351 (1989)
- 14) A. Belotti, Y. Wang, A. Curcio, J. Liu, E. Quattrocchi, S. Pepe, F. Ciucci : The influence of A-site deficiency on the electrochemical properties of $(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode, *Int. J. Hydrog. Energy*, **47-2**, 1229-1240 (2022)
- 15) M. Mori, Y. Hiei, N. M. Sammes and G. A. Tompsett : Thermal Expansion Behaviors and Mechanisms for Ca-or Sr-Doped Lanthanum Manganite Perovskites Under Oxidizing Atmospheres, *J. Electrochem. Soc.*, **147-4**, 1295-1302 (2000)
- 16) M. Mori and Y. Hiei : Thermal Expansion Behavior of Titanium-Doped $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 11, 2573-78 (2001)
- 17) D. Han, K. Goto, M. Majima and T. Uda : Proton Conductive $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: Influence of NiO Sintering Additive on Crystal Structure, Hydration Behavior, and Conduction Properties, *ChemSusChem*, **14-2**, 614-623 (2021)
- 18) C. Yoo, D. Yun, J. Joo and J. Yu : The effects of NiO addition on the structure and transport properties of proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Alloys Compd.*, **621**, 263-267 (2015)