

複合金属酸化物 Ba-Zn-Nb-In-O の合成と熱重量分析

齋藤 美和* 貝掛 勝也** 安川 雪子**

Synthesis and Thermogravimetry of Metal Compound Oxides Ba-Zn-Nb-In-O

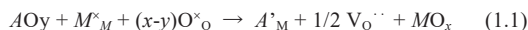
Miwa SAITO* Katsuya KAIKAKE** Yukiko YASUKAWA

1. 緒言

燃料電池は、燃料がもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するエネルギーデバイスである。燃料として水素を用いると排出物は水のみであるため、クリーンな発電装置として普及が進められている。また、電解質の種類によって作動温度が変化し^[1]、高温型の固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) は、主に酸化物イオン伝導性を示す電解質が使われており、他の電解質を使用した燃料電池と比較して高い発電効率 (47 % ~ 70 %) を有している。現行の SOFC では 700 °C ~ 1000 °C と作動温度が高く材料選定に制約が発生するなどの欠点があり、作動温度を 500 °C 以下に下げると酸化物イオン伝導度の低下に伴い発電効率が低下する^[2]。そのため、高い発電効率を保ち 500 °C 以下でも作動する電解質の開発が求められている。そこで、低温域で高いイオン伝導度を示すプロトン伝導を新たなキャリアとして付与することにより、温度低下に伴う酸化物イオン伝導度の減少を補うことができると考えられている。

酸素欠損型プロトン伝導体では、母体 (MO_x) の陽イオン (M) サイトに価数の小さいアクセプター型の添加元素を置換固溶させ (A'_M)、その電荷を補う形で酸素欠損 ($V_O^{\bullet\bullet}$) が形成する (式 (1.1))。

湿潤雰囲気下では $V_O^{\bullet\bullet}$ が結晶中に水分子を取り込むことによりプロトン伝導が発現する (式 (1.2))。



$Ba_2In_2O_5$ はブラウンミラライト型構造をもつ酸化物である。ブラウンミラライト型構造ではペロブスカイト構造から 1/6 の酸素が欠損し、図 1.1^[3] に示すように InO_6 八面体と InO_4 四面体が交互に積層しており、高温では酸素欠陥が無秩序化してペロブスカイト構造の平均構造へと変化する^[4]。 $Ba_2In_2O_5$ は格子中に水分子を取り込むことが可能であり、水分子の取り込みによりプロトン伝導性の酸水酸化物 $BaInO_3H$ へ相変換することが報告されている^[3,5]。また、図 1.2^[3] に示すように室温 ~ 400 °C で内包している水の脱離が起こる。

一方、酸素欠損組成をもつ $Ba(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O_{2.5}$ では湿潤雰囲気下 450 °C 付近において急激に電気伝導度が上昇し、典型的なプロトン伝導体とは異なる電気特性を示すことを発見した^[6]。 $Ba(Zn^{2+}_xNb^{5+}_{1-x})O_{3-\delta}$ ($\delta = (3x-1)/2$) における系統的な高純度試料合成^[7]と酸素欠損量 $\delta = 0 \sim 0.5$ の試料に内包している水の定量と組成分析が行われた^[8]。図 1.3 に示すように室温 ~ 600 °C の範囲において $\delta = 0, 0.1$ では 2 段階、 $\delta = 0.2 \sim 0.5$ では 6 段階の重量減少が確認された。この重量減少は試料に吸着、内包する水の脱離によるものであり、酸素欠損量が増加するとともに重量減少量が増加する挙動が見られることが明らかとなった。

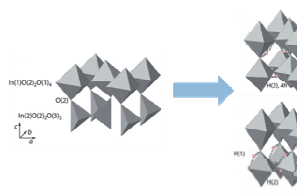


図 1.1. $Ba_2In_2O_5$ の結晶構造^[3]。

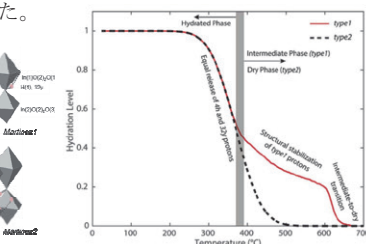


図 1.2. $Ba_2In_2O_5$ の熱挙動^[3]。

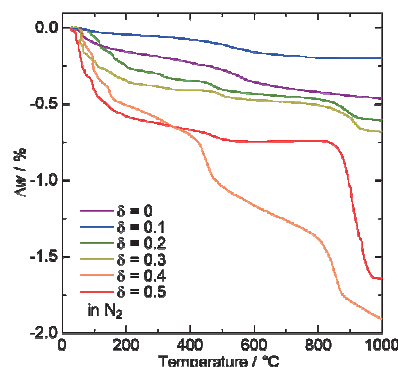


図 1.3. $Ba(Zn_xNb_{1-x})O_{3-\delta}$ の Dy-TG 曲線^[8]。

$Ba_2In_2O_5$ と $Ba(Zn_xNb_{1-x})O_{3-\delta}$ はどちらも水分子を吸着するが、構造の違いにより水の吸着・内包および脱離挙動が異なる可能性が示唆される。両化合物における酸素欠損と水分子との反応性について構造の違いによる影響が明確になれば、プロトン伝導性の向上が期待できると考えた。

本研究では、結晶構造と水分子との反応性の違いを確認するため、 $Ba_2In_2O_5$ と $Ba(Zn_xNb_{1-x})O_{3-\delta}$ の固溶体に相当する複合金属酸化物 $Ba(Zn, Nb)_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ ($Ba-Zn-Nb-In-O$) を合成し、熱天秤 (TG) や四重極質量分析計 (Q-MS) を用いて昇温時の熱挙動を調べた。

*特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**教務技術職員 物質生命化学科

Technical Assistant, Dept. of Material and Life Chemistry

***准教授 電気電子情報工学科 千葉工業大学

Associate Professor, Dept. of Electronics and Computer Engineering, Chiba Institute of Technology

2. 実験操作

試料合成は固相反応法により行った。各種酸化物および炭酸塩原料を秤量し、少量のエタノールを粉碎助剤として加えて分散させながら乳鉢と乳棒で混合・粉碎した。混合粉は 1000 °C、10 時間、大気中で煅焼した。煅焼粉は再度混合・粉碎した後、一軸加压成形および静水圧加压成形によりペレット状に成形した。成形体は 1200 °C、10 時間、大気中または酸素気流中で焼結させた。得られた試料は室温で湿度 0 % のデシケーターに保管し、評価の際は大気中で取り扱った。

X 線回折装置(試料水平型多目的X線回折装置 Ultima IV Protectus, Rigaku 製, ゴニオ半径 185 mm, 半導体素子を用いた高速一次元 X 線検出器 D/teX)を用いて生成物の相同定を行った。X 線源は Cu K α (波長 $\lambda = 1.541836$ Å)、出力は 40 kV、40 mA、長手制限スリット: 10 mm、発散スリット: 1°, 散乱スリット: 1°, 受光スリット: 0.30 mm、測定範囲を $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ とし、 $0.02^\circ/\text{step}$ 、スキャン速度を $5^\circ/\text{min}$ で測定を行った。得られた回折線に対して、ICDD の PDF データベースを参考に結晶構造を仮定し、生成物の相同定を行った。また、結晶構造の仮定を元に指数付けを行い、格子定数計算プログラム CellCalc^[9]を用いて格子定数を算出した。

示差熱天秤 TG-DTA (Thermo Plus TG-8120, Rigaku 製) を用いて試料の熱挙動を調べた。Ba(Zn²⁺_xNb⁵⁺_{1-x})O_{3.δ}における TG 分析では、室温 ~ 600 °C で起こる多段階の重量減少反応が互いに重なることが報告されている^[7]ため、Ba-Zn-Nb-In-O でも同様に重量減少の段階の分離が困難であることが予想される。そこで、重量減少量に応じて昇温速度を制御する「ダイナミック TG (Dy-TG)」^[10]を用いて、窒素雰囲気下で試料の熱挙動を調べた。N₂ 雰囲気中、温度範囲: 室温 ~ 1000 °C、昇温速度: 10 °C/min、降温速度: 50 °C/min、流量: 50 mL/min、質量変化速度値: 0.0001 %/s、試料皿: Al₂O₃ パン、試料重量: 約 170 mg、標準試料: α -Al₂O₃ の条件で測定を行った。

四重極質量分析計 Q-MS (Transpector CPM, INFICON 製) を用いて脱離ガス組成分析を行った。窒素ガスを流量 20 mL/min で流しながら室温 ~ 1000 °C、昇温速度: 5 °C/min で試料を約 0.1 g 入れた石英管を加熱し、発生したガスを Q-MS で測定した。

3. 結果と考察

3.1. 生成物の相同定

Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})⁴⁺_{1-x}In_xO_{3.δ} ($0 \leq x \leq 1.0$) の XRD 図を図 3.1 ~ 3.3 に示す。

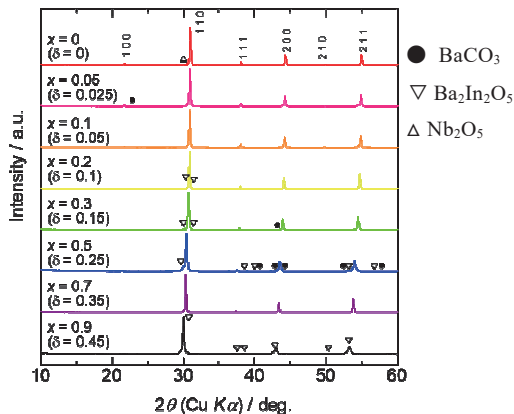


図 3.1. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3.δ} ($0 \leq x \leq 0.9$) の XRD 図。

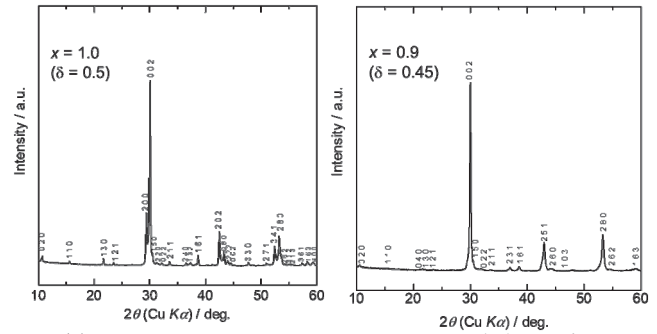


図 3.2. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3.δ} ($x = 0.9$) において斜方晶系ブラウンミラライト構造と仮定し相同定を行った XRD 図。(左)

図 3.3. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3.δ} ($x = 1.0$ (BaIn₂O₅)) の XRD 図。(右)

$0 \leq x \leq 0.7$ 試料では立方晶系ペロブスカイト型構造 (*Pm-3m*(221))^[11]、 $x = 0.9, 1.0$ (Ba₂In₂O₅) では斜方晶系ブラウンミラライト型構造 (*Ibm2* (46))^[12] に基づき指数付けができた。その結果、 $x = 0.1, 0.7, 0.9, 1.0$ では単一相、 $x = 0, 0.05, 0.2, 0.3, 0.5$ では不純物として Ba₂In₂O₅、BaCO₃、Nb₂O₅ を微量含むが単一相に近い試料が得られた。

立方晶系ペロブスカイト型構造で指数付けを行った $0 \leq x \leq 0.7$ 試料について、格子定数を表 3.1、In 置換量と格子定数の関係を図 3.4、斜方晶系ブラウンミラライト型構造で指数付けを行った $x = 0.9, 1.0$ の格子定数を表 3.2 に示す。In 置換量とともに格子定数が増加した。これは、Zn²⁺や Nb⁵⁺より In³⁺の方がイオン半径^[13] (表 3.3) が大きいためであり、In 置換量と格子定数の関係が直線的であることからベガード則^[14] に従い仕込組成通りの生成物が得られたと考えられる。また、結晶構造は $x = 0.7 \sim 0.9$ 付近で立方晶系ペロブスカイト型構造から斜方晶系ブラウンミラライト型構造へ変化していることが示唆された。

酸素欠損量の多い Ba(Zn_{1/2}Nb_{1/2})^{3.5+}_{1-x}In_xO_{3.δ} と Ba(Zn_{2/3}Nb_{1/3})³⁺_{1-x}In_xO_{3.δ} では不純物が多数観測されたため、分析結果の詳細は割愛する。

表 3.1. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3.δ} ($0 \leq x \leq 0.9$) の格子定数と不純物。

酸素欠損量(δ)	In ³⁺ 量(x)	a / Å	不純物
0	0	4.0918(30)	Nb ₂ O ₅
0.025	0.05	4.0964(25)	BaCO ₃
0.05	0.1	4.0997(30)	
0.1	0.2	4.1102(63)	BaCO ₃ , Ba ₂ In ₂ O ₅
0.15	0.3	4.1240(46)	BaCO ₃ , Ba ₂ In ₂ O ₅
0.25	0.5	4.1558(57)	BaCO ₃ , Ba ₂ In ₂ O ₅
0.35	0.7	4.1715(48)	
0.45	0.9	4.1590(843)	Ba ₂ In ₂ O ₅
Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	0	4.0935	

表 3.2. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3.δ} ($x = 0.9, 1.0$) の格子定数。

酸素欠損量(δ)	In ³⁺ 量(x)	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
0.45	0.9	6.0574(620)	16.6997(1219)	5.8496(336)	601.854(831)
0.5	1.0	6.0956(113)	16.7091(364)	5.9637(152)	607.428(232)
Ba ₂ In ₂ O ₅	2.0	6.0956	16.7112	5.9601	607.124

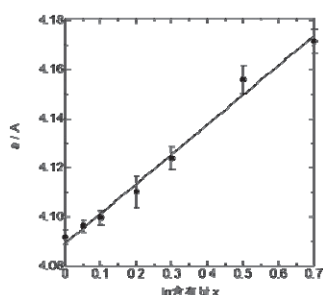


表 3.3. イオン半径^[13].

イオン	配位数	イオン半径 (Å)
In ³⁺	IV	0.76
	VI	0.94
Zn ²⁺	IV	0.74
	VI	0.88
Nb ⁵⁺	IV	0.62

図 3.4. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.7) の In 含有量と格子定数の関係.

3.2. 試料の熱重量・ガス組成分析

0 ≤ x ≤ 1.0 試料の Dy-TG の測定結果を図 3.5 に示す。x = 0.2, 0.3 で 4 段階、x = 0.5 で 2 段階、x = 0.7, 0.9 では 1 段階の重量減少が確認できたが、x = 0, 0.05, 0.1 では全温度範囲で重量がほぼ一定だった。x = 0 は既報^[8]と同じ挙動を示した。x = 1.0 (Ba₂In₂O₅) では 100 °C と 300 °C に 2 段階の重量減少を確認することができたが、1, 2 段階目の重量減少値はそれぞれ 0.01, 0.52 wt% であり、既報^[5]と比べて値が小さかった。Ba(Zn, Nb)O_{3.δ}は室温で大気中に含まれる水と速やかに反応するが、Ba₂In₂O₅の水に対する反応性は低く、結晶中に最大量まで水分子を取り込むことができなかつたと推測される。また、x = 0.3 の組成で 100 °C, 200 °C, 450 °C, 600 °C に 4 段階の重量減少、x = 1.0 (Ba₂In₂O₅) で 100 °C と 300 °C に 2 段階の水の脱離を確認し、x = 0.3 と x = 1.0 (Ba₂In₂O₅)では異なる重量減少挙動を示した。

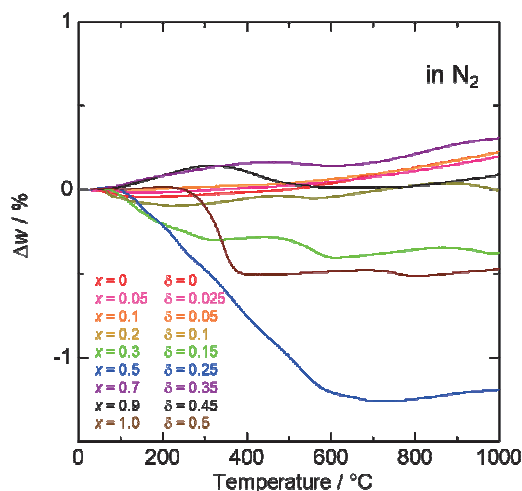


図 3.5. N₂ 雰囲気中における Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1.0) の Dy-TG 曲線.

この試料系では、x = 0 の端組成である Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃が酸素欠損を含まず結晶内に水分子を取り込むことができない。In 置換により酸素欠損を形成して水分子を取り込むことができるようになり、x = 0.2 以上の置換量において内包した水の脱離による重量減少が起こったと考えられる。しかし、前任者の研究^[8]より、Ba(Zn_xNb_{1-x})O_{3.δ}では酸素欠損量が増加するとともに重量減少量が増加すると報告されているが、今回合成した試料の結果では酸素欠損量が増加しても重量減少量が単調に増加しなかった。このことから、今回合成を行った x = 1.0 (Ba₂In₂O₅) は水分子を結晶中にあまり取り込んでおらず、重量減少量が少なくなったと考えられる。また、Ba(Zn_xNb_{1-x})O_{3.δ}と

Ba₂In₂O₅では脱離温度が室温 ~ 600 °C と 300 °C で異なるため水分子の吸着サイトが異なることが示唆された。

試料の昇温時における脱離ガスの定性を行うため、四重極質量分析計 (Q-MS) を用いて重量減少挙動と水の脱離挙動が一致しているかを確認した。Q-MS 測定の結果を図 3.6 に示す。

0.1 ≤ x ≤ 1.0 (Ba₂In₂O₅) 試料において水 (m/z = 18) と微量の炭酸塩または試料表面に化学吸着した二酸化炭素 (m/z = 44) の脱離が検出された。x = 0.1 では 100 °C 付近で 1 段階、x = 0.5 では 600 °C 以下で 2 段階、x = 0.3 では 800 °C 以下 4 段階の水の脱離、x = 1.0 (Ba₂In₂O₅) では 100 °C と 300 °C で 2 段階の水の脱離が確認され、Dy-TG の重量減少挙動と一致した。また、x = 0.3 の組成で 100, 200, 450, 600 °C に 4 段階の重量減少、x = 1.0 (Ba₂In₂O₅) で 100 °C と 300 °C に 2 段階の水の脱離を確認し、x = 0.3 と x = 1.0 (Ba₂In₂O₅) では異なる重量減少挙動が見られた。

これら多段階の水の脱離は吸着形態の違いによるものだと考えられる^[7]。水は大気圧下では 100 °C で蒸発するため、100 °C 付近で検出された水の脱離は試料表面に物理吸着した水分子だと考えられ、100 °C 以上で見られる水の脱離は試料表面に化学吸着した水分子や結晶格子中に内包した分子またはイオン種に由来すると考察した。化学結合の強さを考慮し、200 ~ 300 °C 付近での脱離は水素結合で試料表面に化学吸着していた水の脱離、300 ~ 600 °C で検出された水の脱離は酸化物の分解反応による水の脱離に由来すると考えられる。

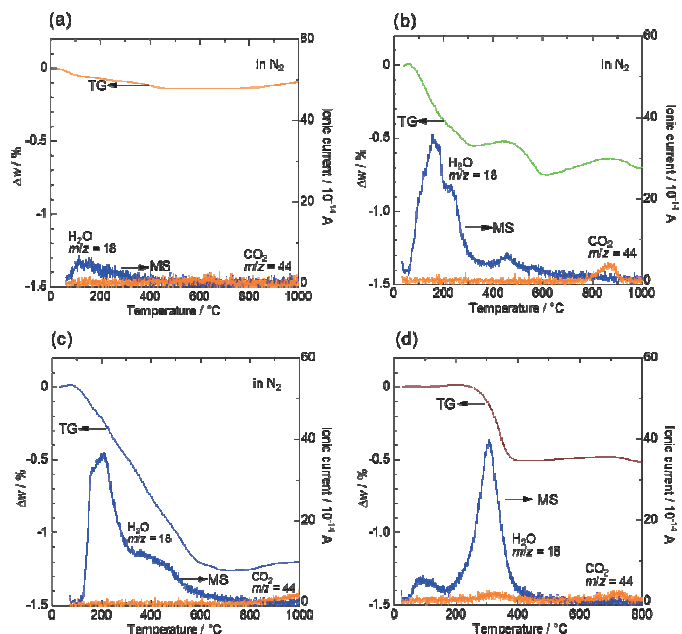


図 3.6. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}In_xO_{3-δ} の Q-MS データ.

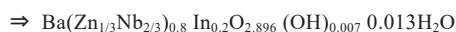
(a) δ = 0.05, x = 0.1, (b) δ = 0.15, x = 0.3, (c) δ = 0.25, x = 0.5, (d) δ = 0.5, x = 1.0

Dy-TG および Q-MS 測定において 600 °C 以下での水の脱離と重量減少挙動が一致することを踏まえ、Dy-TG の重量減少率から詳細な化学組成の決定を試みた。130 ~ 300 °C の脱離を H₂O、300 ~ 600 °C の脱離を OH⁻として、本試料の組成を酸水酸化物 ABO_x(OH)_y·zH₂O と定義し、Zn²⁺、Nb⁵⁺および In³⁺の価数変化がないと仮定して Dy-TG の重量減少率から化学組成を求めた。以下に算出した組成と得られ

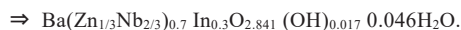
た重量減少率を図 3.7 に示す。

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$

$$x = 0.2 (\delta = 0.1) \rightarrow \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{2.9}$$



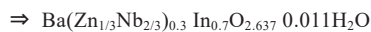
$$x = 0.3 (\delta = 0.15) \rightarrow \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{2.85}$$



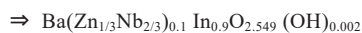
$$x = 0.5 (\delta = 0.25) \rightarrow \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$$



$$x = 0.7 (\delta = 0.35) \rightarrow \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{O}_{2.65}$$



$$x = 0.9 (\delta = 0.45) \rightarrow \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{O}_{2.55}$$



$$x = 1.0 (\delta = 0.5) \rightarrow \text{BaInO}_{2.5}$$

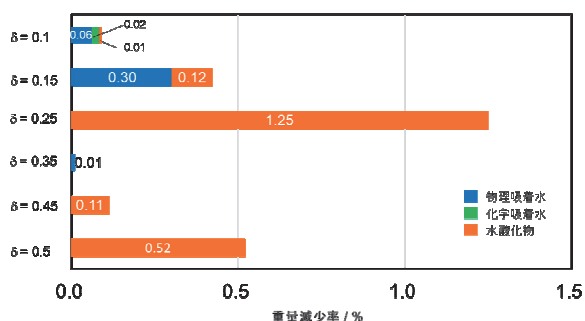
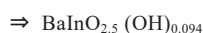


図 3.7. Dy-TG 測定における重量減少率から求めた試料中の水の含有量。

4. 結論

本研究では、 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ と $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ の複合金属酸化物固溶体 Ba-Zn-Nb-In-O を合成し、熱天秤 (TG) や四重極質量分析計 (Q-MS) を用いて熱挙動と脱離ガスを分析した。

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ では広い組成範囲で目的組成通りの試料が得られたが、酸素欠損量の多い $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})^{3.5+}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{Ba}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})^{3+}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ では、不純物の生成量が増加し、目的相を得ることが困難であった。

$(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ 系の Dy-TG の測定結果において、 $x = 0.2$ 以上の置換量で試料の重量減少が見られた。これは、In 置換により酸素欠損を形成して結晶格子中に水分子を取り込むことができるようになり、内包した水の脱離が起こったと考えられる。

$\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ に In を置換すると酸素欠損が生成し、水分子を吸着することが明らかとなったが、In と (Zn, Nb) のモル比が同量またはそれ以上になると水分子の吸着量が減少する傾向が見られた。これは、結晶構造が $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ に近づくことにより、酸素欠損と水分子との反応性が低くなったことによると考えられる。

Dy-TG と Q-MS の測定結果において $x = 0.3$ の組成で 100, 200, 450, 600 °C に 4 段階の重量減少、 $x = 1.0$ ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$) で 100 °C と 300 °C に 2 段階の水の脱離を確認し、 $x = 0.3$ と $x = 1.0$ ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$) では異なる重量減少挙動を示すことが明らかとなった。このことから、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ では異なる水分子の吸着サイトが存在することが示唆された。

今後は、湿度や温度を変えた環境 (水蒸気アニールなど) での水との反応性の検討や、目的相を得ることが困難であった酸素欠損

量の多い試料における合成条件の最適化が課題である。

5. 参考文献

- [1] Y. Ohno *et al.*, NKK 技報 **174**, 12 (2001.8).
- [2] H. Iwai *et al.*, 日本機械学会誌 **111**, 830 (2008.10).
- [3] J. Bielecki *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **4**, 1225 (2016).
- [4] T. Mori *et al.*, *Netsu Sokutei* **23**, 20 (1996).
- [5] N. Kochetova *et al.*, *Solid State Ionics* **8**, 1 (2017).
- [6] M. Saito *et al.*, *Trans. Mater. Research Society of Japan* **35**, 495 (2010).
- [7] M. Saito *et al.*, “Thermogravimetric and desorbed-gas analyses of perovskite-type $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ”, in preparation.
- [8] 新井健司, 齋藤美和, 本橋輝樹, 「ペロブスカイト型 $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ の電気特性」第 33 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (1B17, 静岡県湯河原市, 2017 年 9 月) .
- [9] 三浦 裕行, 日本結晶学会誌, **45**, 145-147 (2003).
- [10] 益田 泰明, リガクジャーナル, **39**, 35 (2008).
- [11] W. Wong-Ng *et al.*, *Powder Diffraction J.* **3** (1988).
- [12] D.H. Gregory, *et al.*, *Solid State Chem.* **107**, 134 (1993).
- [13] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751-767 (1976).
- [14] M. Shiga, 日本金属学会, **17**, 7 (1978).