

Sc ドープジルコン酸バリウムにおける紫外線誘起 ESR 測定

山地皓大^A, 秋元郁子^A, 永井正也^B, 奥山勇治^C, 松岡秀人^D
和歌山大シス工^A, 阪大基礎工^B, 宮崎大環工セ^C, 北教大^D

UV light-induced ESR in scandium-doped barium zirconate solid electrolytes

K. Yamaji^A, I. Akimoto^A, M. Nagai^B, Y. Okuyama^C, H. Matsuoka^D
Wakayama Univ.^A, Osaka Univ.^B, Univ. of Miyazaki^C, Hokkaido Univ. Edu.^D

Electron spin resonance spectroscopy (ESR) was applied on scandium-doped barium zirconate ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$), a promising solid electrolyte for fuel cells. We found that the ESR signal intensity increases upon UV irradiation and that echo detection can be applied to this system to reveal hyperfine interaction (HFI) buried in the broad spectrum. The origin of the observed two ESR signals was attributed to reduced Zr^{3+} and F-center in oxygen vacancy, respectively, by spectral analysis. Electron-spin-echo-envelop-modulation (ESEEM) spectrum identified HFI with the doped trivalent cation Sc at a distance of more than a third-neighbor in the sintered sample ($M=\text{Sc}$ and $x=0.2$).

1. はじめに

燃料電池は水素と酸素の化学反応から電気エネルギーを得る次世代型のエネルギー源であり、家庭用燃料電池などへの実用化が進んでいる。その核となる技術は固体電解質内部のイオン伝導であり、伝導性向上にはイオン伝導経路の実験的解明が必須である。

図1(a)に示すようなペロブスカイト構造をとるジルコン酸バリウム (BaZrO_3 , BZO と略記, $E_g=4.8$ eV) 系の物質群は、プロトン伝導度が高い固体電解質と注目されている [1]。BZOにドープされた3価カチオン M^{3+} は Zr^{4+} と置換し、電荷補償のため酸素欠陥が生成される。加水によりその欠陥にOH基が入り、高温下で水素がホッピング移動してプロトン伝導が生じる (図1(b))。ドープイオン種と濃度により酸素欠損を経由するプロトン伝導経路が変わる可能性が指摘されており [2]、欠陥配置を明らかにする必要性に迫られている。さらに最近、紫外線照射することによりストークスシフトの大きな発光が生じることが報告され、ス

ペクトルのエネルギー解析から欠陥構造に関する議論がされている [3]。

本研究では、 Sc^{3+} ドープのBZOにおいて、プロトン伝導に重要な役割を果たす酸素欠損の欠陥構造を調べる目的で、90 K以下の低温での紫外線照射で生じる常磁性中心を電子スピン共鳴 (ESR) 法により調べた。

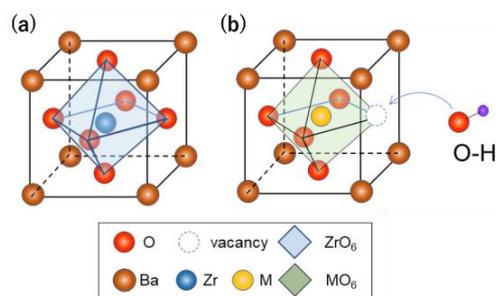


図 1 (a) BZO のペロブスカイト構造。(b) 3 価カチオン M^{3+} がドープされた BZO の酸素欠陥と加水時の OH のイメージ。

2. 実験方法

Sc ドープ量の異なる BZO 無加水焼結体ペレット ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$) : BZSc50 ($x=0.5$), BZSc20 ($x=0.2$) の 2 種類について、Xバン

ドESR装置 (Bruker, ELEXSYS, E680) を用いて、90 K以下でCW法とPulse法でESR測定した。pulse法では、2つのマイクロ波パルスでエコー信号を取得した。パルス間隔を延ばして測定したとき、信号強度は周辺の核スピンの影響により変調しながら減衰し (ESEEM法)、CW法ではスペクトル分解できない欠陥周辺に位置する核スピンの相互作用を観測できた。紫外線照射には、Hg-Xeショートアークランプ (Thorlabs, SLS402) の300~500nm波長帯を用いた。

なお、CW-ESRスペクトルは磁場変調測定により一次微分形で観測され、pulse-ESRスペクトルは直接検波なので微分形ではない形状で観測される。

3. 結果と考察

3.1 CW-ESR

図2にBZSc50 (a)、BZSc20 (b)で80~90 Kで測定した紫外線照射前 (黒線)、照射後 (赤線) のCW-ESRスペクトルを示す。紫外線照射により、両試料に共通して、破線で示した339.0 mT付近に信号が現れた (成分Bとする)。また、BZSc20では352.4 mTを中心とする信号 (成分Aとする) が僅かに確認できた。

BZSc50においてさらに温度を低下させると、10 Kで成分Bの信号強度が強くなるとともに、広い磁場範囲に顕著なバックグラウンド信号を観測した (図3 黒線)。スペクトル形状とg値から、この信号は原料に混入している Mn^{2+} ($3d^5$, $S=5/2$) に由来する[4]ものと考えられる。

紫外線照射開始から、これらの信号強度は徐々に増大した。図4(a)に10KでのBZSc50、(b)に80 KでのBZSc20における、各成分の信号強度の光照射後の時間変化を、推定した漸近値で規格化して示す。点線は近似した指数関数を表す。(a)、(b)で成分Bの増加時定数は、10 KのBZSc50は38 min、80 KのBZSc20は20 minであり、低温で高濃

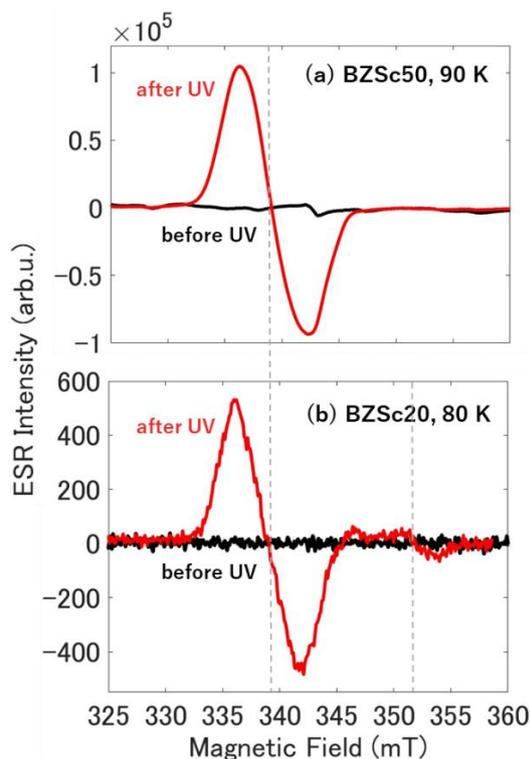


図 2 紫外線照射前後の CW-ESR スペクトル。(a) BZSc50, 90 K。(b) BZSc20, 80 K。

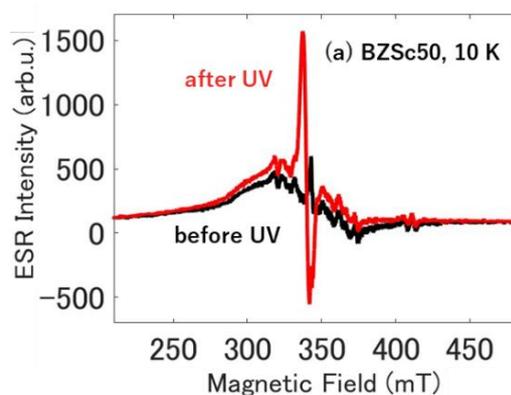


図 3 BZSc50の10 Kにおける紫外線照射前後の CW-ESRスペクトル。

度の方がゆっくり増加することがわかった。また、BZSc20では成分Aの時定数は14 minで、成分Bの約0.7倍で速く変化した。BZSc50で観測された Mn^{2+} の信号は成分Bより速く時定数16 minで変化し、BZSc20の成分Aに類似する変化を示した。

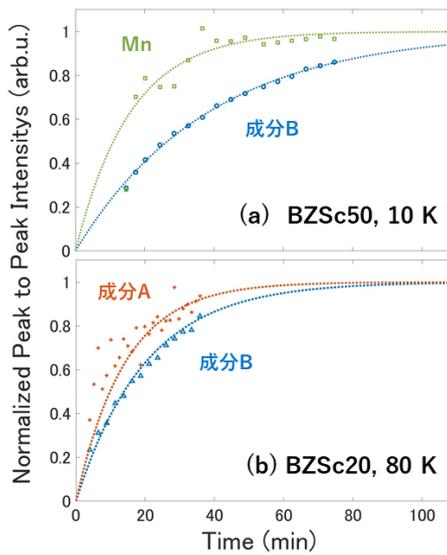


図 4 各成分の規格化した信号強度の時間依存性。(a) BZSc20, 10 K。ただし Mn については 325.0 mT での信号強度を選んだ。(b) BZSc20, 80 K。

3.2 Pulse-ESR

図 5(a), (b)に 10 K における BZSc50 と BZSc20 の紫外線照射前後の 2-pulse エコー スペクトルを広範囲で示す。(a), (b)共に照射前のスペクトルは、CW と同様に Mn^{2+} によるものと考えられ、BZSc20 にも僅かに

現れた。図 5(c), (d)に、紫外線照射前後の差分スペクトルを拡大して示す。線幅と相対強度は異なるものの、どちらの試料でも 339.0 mT (成分 B) と 353.4 mT (成分 A) を中心とするスペクトルが観測された。

図 5(d)の破線は、異方性のある g 値、[1.9415 1.9543 1.985] と [2.0070 2.0318 2.054] でシミュレーションしたスペクトルで、それぞれ BZSc20 の成分 A, B を再現している。ZrO₂ における先行研究[4]との比較から、成分 A は Zr^{4+} が電子捕獲し還元された Zr^{3+} の 4d¹ 電子由来の信号、成分 B は酸素欠陥に電子が捕獲されてできた F 中心由来の信号と推定できる。BZSc50 で成分 A すなわち Zr^{3+} の信号が少ないのは、 Sc^{3+} が多く Zr^{4+} が還元して電荷補償する必要がないためと考えられる。

図 6(a), (b)に、それぞれの 2-pulse ESEEM 信号を示す。いずれも変調されながら数 μs で減衰した。時定数はスピンメモリ時間 T_m とみなせ、ドーパ濃度が低い方が長く、また成分 A, B の間では、 $T_m^A > T_m^B$ であった。図 6(c), (d)に図 6(a), (b)の変調成分をフーリ

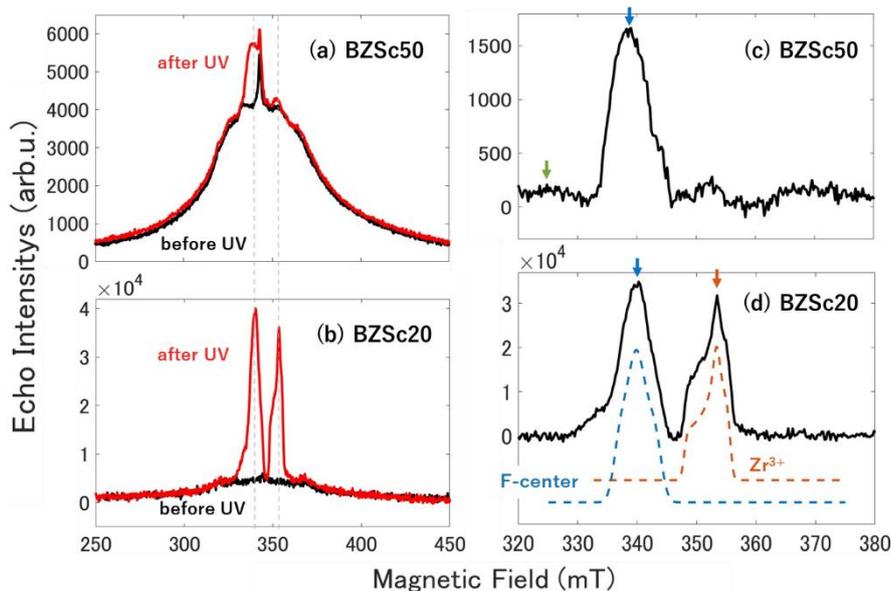


図 5 (a), (b)10K における 2-puls エコー スペクトル ($\pi/2=16$ ns, $\tau=200$ ns)。ただし、(a)の未照射時のスペクトルは 203 K でのものである。(c), (d)それぞれ (a), (b)における紫外線照射前後の差分スペクトル。(d)の破線はスペクトルシミュレーション。

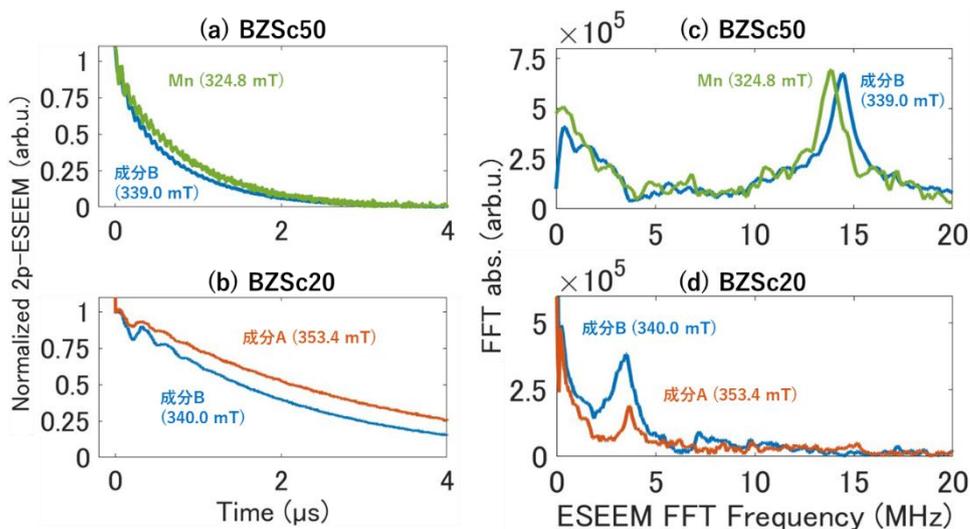


図 6 (a), (b)10 Kにおける BZSc50 と BZSc20 の 2-pulse ESEEM 信号。(c), (d)それぞれ(a), (b)をフーリエ変換した ESEEM スペクトル。

エ変換した ESEEM スペクトルを示す。BZSc50 (c)で 14.4 MHz 付近に得られたピークは、測定磁場強度の比の分だけシフトした ^1H の核ゼーマン周波数に相当する。これは、バックグラウンド信号における Mn^{2+} と ^1H 原子の相互作用を観測したと考えられる。

一方で、BZSc20 (d)の成分 A と B において現われた 3.5 MHz 付近のピークは、 ^{45}Sc 核スピン ($I=7/2$, N.A.=100 %) の核ゼーマン周波数 ν_n に相当するものであり、 $2\nu_n=7.0$ MHz 付近にもピークが得られた。これはスピンハミルトニアンにおいて核ゼーマン項に比べ超微細相互作用が弱い (弱結合) 状況を示しており、F 中心の電子から第 3 ~ 4 近接 (5.7Å 程度) 以上離れた Sc^{3+} との相互作用を主に観測したとみなせる。BZSc50 で同様のピークが見えていないのは、Sc が高濃度であることや Mn や H の存在により、より近接した強結合下の信号を見ている可能性がある。

4. まとめ

ドーパント濃度の異なる BZSc の紫外線照射下での ESR 測定を低温で行った。2 成分のスペクトルを観測し、それらは Zr^{3+} 由来

の成分と F 中心由来の成分であることが分かった。それらの信号強度は、照射開始から徐々に増加するが、成分ごとに応答速度が異なることを見いだした。さらに、2-pulse ESEEM スペクトルから、特に BZSc20 では、F 中心の電子は Sc 核スピンと弱結合下で相互作用していることが分かった。今後は、各試料のパラメータを決定し、比較検討していきたい。

謝辞

本研究は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号 JPMXP1223MS1046) の支援を受け自然科学研究機構 分子科学研究所で実施された。

参考文献

- [1] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, and M. S. Islam, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4370-4387 (2010).
- [2] Y. Yamazaki, A. Kuwabara, J. Hyodo, Y. Okuyama, C. A. J. Fisher, S. M. Haile, *Chem. Mater.* 32, 7292-7300 (2020).
- [3] H. Takehara, M. Nagai, M. Ashida, Y. Okuyama, and Y. Kani, *J. Phys. Chem. C* 127, 968-976 (2023).
- [4] Joseph Matta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 4975-4980(1999).