

(様式第5号)

その場 X 線吸収分光法を用いた
熱化学燃料製造触媒の局所構造直接観察
Direct observation of local structure using *in situ* X-ray absorption spectroscopy
for thermochemical fuel production catalysts

山本健太郎¹、兵頭潤次¹、星野健太²
Kentaro Yamamoto, Junji Hyodo, Kenta Hoshino

¹九州大学 稲盛フロンティア研究センター、²九州大学工学部・物質科学工学科
NAMORI Frontier Research Center, Kyushu University,
Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

熱化学水分解触媒である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の熱化学二酸化炭素還元反応時における電子・局所構造変化を明らかにするために、温度・ガス雰囲気制御下での X 線吸収分光測定（*in situ* XAS 測定）を行った。その結果、熱化学二酸化炭素還元時に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 中で Mn の酸化が起こっていることが明らかとなった。

(English)

Electronic and local structures of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ during thermochemical carbon dioxide reduction reaction were investigated using *in situ* X-ray absorption spectroscopy. The *in situ* XAS showed that manganese cation in the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ structure was oxidized during thermochemical CO_2 reduction reaction.

2. 背景と目的

持続可能なエネルギーで充足できる社会の構築は人類共通の目標である。世界のエネルギー消費量は現在約 13 テラワット、2050 年には 40 テラワットを超えると試算されている。持続可能なエネルギー循環システムの構築を考えた際、断続的だが 600 テラワットという莫大な太陽光をいかに効率よく貯蔵・利用するかが大きな課題となっている。太陽エネルギーを貯蔵する方法として、太陽光熱化学燃料製造が挙げられる。太陽光熱化学燃料製造では、太陽光の熱エネルギーと金属酸化物の酸素空孔を利用して水や二酸化炭素から水素、合成ガスおよびメタンを製造することができる。金属酸化物としてはペロブスカイト構造の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.4$) [1]などが用いられる。熱化学燃料製造能には金属酸化物の電子・局所構造が大きく影響していると考えられているが、その関係性は明らかになっておらず、高性能な材料を設計する指針が確立していないのが現状である。

2015/7/16-17 に BL11 において、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ に対して、高温・大気雰囲気および高温・還元雰囲気制御下（*in situ*）での Mn K-edge の X 線吸収分光（XAS）測定を行ったところ、酸素空孔の生成・消滅に伴い、Mn の電子構造が変化していることが明らかとなった。このことから、熱化学二酸化炭素還元中においても Mn の電子構造が変化していると予想される。本課題の狙いは熱化学二酸化炭素還元中における $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn の電子構造変化を高温・ガス雰囲気制御下での X 線吸収分光法

(*in situ* XAS) を用いて直接観察することである。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ はゾルゲル法により調製した。調製した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ を MgO と混合してペレット化し、温度・ガス雰囲気制御下で XAS 測定可能なセル (*in situ* セル) 内に設置した。XAS 測定中の温度は 800°C 、ガス雰囲気は還元雰囲気および二酸化炭素雰囲気 ($50\% \text{CO}_2/\text{He}$) に調整した。測定系内の酸素分圧 ($p\text{O}_2$) を見積もるために *in situ* セルのガス出口に酸素センサーを設置した。前回の実験 (2015/7/16-17 実施) を行った際に測定系内の $p\text{O}_2$ を 10^{-15}atm のオーダーまで下げるといった課題が得られた。これを実現するために還元雰囲気ガスとして $10 \text{ppm H}_2/\text{He}$ を用いた。XAS 測定は佐賀県立九州シンクロトン光研究センター BL07 にて、Mn の K-edge エネルギー領域について行った。

4. 実験結果と考察

図 1 に 800°C での還元雰囲気および二酸化炭素雰囲気下において得られた $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn K-edge の XANES スペクトルを示す。酸素センサーにより還元雰囲気における $p\text{O}_2$ は $7.2 \times 10^{-15} \text{atm}$ であることが確認できた。ガス雰囲気を還元雰囲気 ($p\text{O}_2 = 7.2 \times 10^{-15} \text{atm}$) から二酸化炭素雰囲気 ($50\% \text{CO}_2/\text{He}$) に変えると XANES スペクトルが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは還元雰囲気時に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 中に形成した酸素空孔によって二酸化炭素を還元され、酸素空孔が消滅 (Mn が酸化) したためであると考えられる。

図 2 に 800°C での還元雰囲気および二酸化炭素雰囲気下における $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn K-edge の EXAFS 振動から得られた動径構造関数を示す。いずれのガス雰囲気においても $R = 1.6 \text{Å}$ あたりに第一近接の Mn-O 由来のピークが確認された。ガス雰囲気を還元雰囲気 ($p\text{O}_2 = 7.2 \times 10^{-15} \text{atm}$) から二酸化炭素雰囲気 ($50\% \text{CO}_2/\text{He}$) に変えると、Mn-O 距離が短くなっていることがわかる。これは Mn が酸化することによって Mn と O の静電引力が大きくなったためであると考えられる。この結果は XANES において観測されたエネルギーシフトの結果と一致する。

以上から熱化学二酸化炭素還元ではペロブスカイト構造中の B サイトカチオンの Mn が系の電荷補償を担っており、それに伴い局所構造も変化することが明らかになった。B サイトカチオンの酸化還元をいかに制御するかが、特性向上にとって重要であると考えられる。

5. 今後の課題

in situ XAS により熱化学二酸化炭素還元時における $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 中の Mn 周りの電子・局所構造変化を捉えることができた。しかし、今回得られた EXAFS 振動はカーブフィッティングによる定量的な解析に耐えられるデータではなかった。したがって今後は熱化学二酸化炭素還元反応中のサンプルをクエンチし、局所構造変化を凍結したサンプルで EXAFS 解析を行う必要がある。

6. 参考文献

[1] C.K. Yang, Y. Yamazaki*, A. Aydin, and S.M. Haile*, Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganites for thermochemical water splitting, *J. Mater. Chem. A* 2(2014) 13612-13623.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

熱化学二酸化炭素還元、ペロブスカイト酸化物、*in situ* XAS

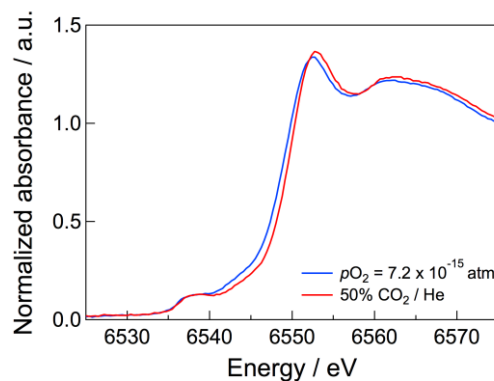


図 1 温度・ガス雰囲気制御下における $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の XANES スペクトル

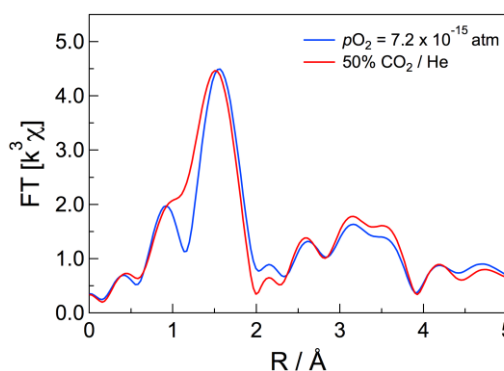


図 2 温度・ガス雰囲気制御下における $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn K-edge の動径構造関数

