

(様式第5号)

## その場 X 線吸収分光法を用いた水和・脱水和時における プロトン伝導性酸化物の局所構造直接観察

Direct observation of local structure change for proton-conducting oxides under gas and temperature controlled condition using *in-situ* X-ray absorption spectroscopy

兵頭潤次<sup>1</sup>、星野健太<sup>2</sup>、石橋健太郎<sup>2</sup>

Junji Hyodo, Kenta Hoshino, Kentaro Ishibashi

<sup>1</sup>九州大学 稲盛フロンティア研究センター

<sup>2</sup>九州大学大学院工学府・材料物性工学専攻

INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University,

Department of Materials Physics and Chemistry, Graduate School of 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）
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

固体酸化物型燃料電池用プロトン伝導性電解質である  $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  のプロトン導入（水和）反応における電子・局所構造変化を明らかにするために、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  および  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  に関して X 線吸収分光測定（XAS 測定）を行った。*in situ* 測定を行うことで温度変化に伴う B サイト周りの局所構造変化がプロトン伝導体特有の挙動を示すことが明らかとなった。

#### (English)

Electronic and local structure of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  were investigated using X-ray absorption spectroscopy (XAS). *In situ* XAS observed that the local structure change around zirconium site of doped  $\text{BaZrO}_3$  is characteristic to proton conductor.

### 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、600 テラワットという莫大だが断続的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。

持続可能なエネルギー循環システムの一例に、太陽光熱化学燃料製造と燃料電池の組み合わせが挙げられる。太陽光熱化学燃料製造では、太陽光と水や二酸化炭素から水素、合成ガスおよびメタンが製造できる。この太陽燃料を燃料電池に供給することで夜間でも高効率に太陽エネルギーを利用して発電できる。まさに持続可能なエネルギー循環システムである。主要コンポーネントは  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [1-4] 金属酸化物である。金属酸化物の局所構造がプロトン伝導特性を決定づけていることが我々の最新の研究成果から少しずつわかってきたが [1, 5]、局所構造と機能発現の関係についての研究はバルク情報についても世界的に端緒についたばかりである。

本測定の狙いは、ペロブスカイト構造を持つ希土類添加ジルコン酸バリウム ( $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  および  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) にその場 X 線吸収分光法 (*in situ* XAS) を適用し、雰囲気制御下における Zr 周りの局所構造変化を直接観察することによって、局所構造変化がプロトン導入に及ぼす効果を解明する

ことである。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料はゾルーゲル法により作製した。サンプルを 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 測定は佐賀県立九州シンクロトン光研究センターの BL07 にて、Zr, Y K-edge のエネルギー領域について行った。*In situ* 測定中の温度・ガス雰囲気は 800°C での He 雰囲気および、600°C-室温での H<sub>2</sub>O/He (*p*H<sub>2</sub>O = 0.023 atm) 雰囲気または He 雰囲気に制御した。*p*H<sub>2</sub>O の調整は水を入れたバブラーを恒温槽に入れ、飽和水蒸気圧を制御することで行った。

### 4. 実験結果と考察

図 1 に EXAFS 解析により得られた第 1 近接である Zr-O の原子間距離を、図 2 に第 2 近接である Zr-Ba の原子間距離を室温の格子定数による値からの膨張率で示す。なお、図中にはプロトン伝導を示さないペロブスカイト酸化物 LaGa<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> についても示している(BL11 にて測定)。BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> において Zr から近接原子までの距離は第 1 近接では一定であるのに対し、第 2 近接では長周期構造に見られる熱膨張とは対照的な変化を示した。この挙動は LaGa<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> では観測されず、プロトン伝導性酸化物に特徴的な局所構造変化であると考えられる。この結果により、局所構造変化がプロトン伝導体としての特性に大きく関わっている可能性が示された。

### 5. 今後の課題

今回行った BaZrO<sub>3</sub> 系酸化物の *in situ* XAS 測定によって、酸化物中の局所構造変化は水和反応によって起こるものではないものの、同じペロブスカイト型構造を有するプロトン伝導性を示さない酸化物と比較して特異的な挙動を示すことが明らかとなった。今後は他のドーパント種ごとにおける局所構造変化挙動を調べることで水和反応の起源を明らかにする必要がある。

### 6. 参考文献

- [1] Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, and S.M. Haile, Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate, *Nature Materials*, 12 (2013), 647-651.
- [2] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S.M. Haile, Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure and proton conductivities, *J. Mater. Chem.*, 20(2010), 8158-8166.
- [3] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S.M. Haile, High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate, *Chem. Mater.*, 21(2009), 2755-2762.
- [4] Y. Yamazaki, P. Babilo and S.M. Haile, Defect chemistry of yttrium-doped barium zirconate: A thermodynamic analysis of water uptake, *Chem. Mater.*, 20(2008), 6352-6357.
- [5] F. Blanc, L. Sperrin, D. Lee, Y. Yamazaki, S.M. Haile, G.D. Paëpe and C.P. Grey, Dynamic nuclear polarization NMR of low gamma nuclei: structural insights in hydrated yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. Lett.* 5(2014) 2431-2436.

### 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) プロトン伝導性酸化物、X 線吸収分光法

### 9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2016 年度実施課題は 2018 年度末が期限となります。)) 長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

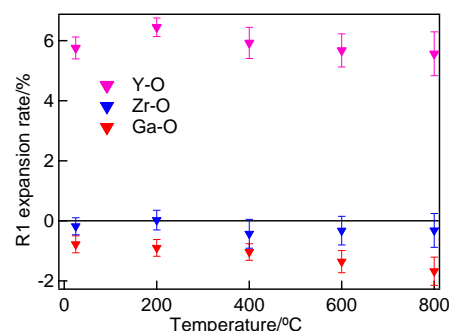


図 1. EXAFS 解析による第 1 近接原子間距離

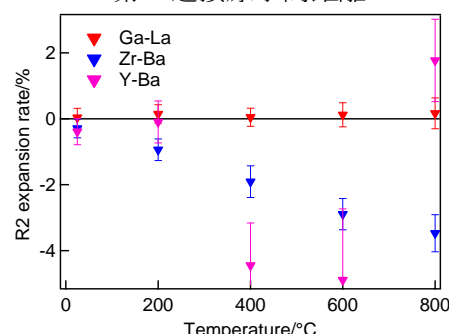


図 2. EXAFS 解析による第 2 近接原子間距離

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期:

2018 年 3 月)