

(様式第5号)

ガス・温度雰囲気制御下における熱化学水分解触媒および
プロトン伝導性酸化物の局所構造変化の直接観察
Direct observation of local structure change for thermochemical fuel production
catalysts and proton-conducting oxides under gas and temperature controlled
condition

山本健太郎¹、星野健太²

Kentaro Yamamoto, 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
INAMORI 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）

熱化学燃料製造材料である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ および固体酸化物型燃料電池用プロトン伝導性電解質である $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の二酸化炭素還元およびプロトン導入（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、X線吸収分光測定（XAS測定）を行った。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ に関しては酸素空孔の減少に伴い、Mnが酸化し、Mn周りの局所歪みが小さくなることが明らかとなった。また $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ に関しては水和反応によってSc周りの電子構造が変化することが明らかとなった。

(English)

Electronic and local structure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were investigated using X-ray absorption spectroscopy (XAS). The XAS observed that manganese cation of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ was oxidized the local distortion around manganese cation became smaller with decreasing the amount of oxygen defect. *In situ* XAS observed that dehydration reaction causes the electronic structure change around scandium of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [1]や $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [2-5]金属酸化物である。金属酸化物の局所構造が物質変換特性や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[2, 6]、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。

熱化学燃料製造材料に関する狙いは、温度・酸素分圧制御下でクエンチ処理した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ [1]のXAS測定を行うことで酸素空孔量に伴うMn周りの電子・局所構造変化を捉えることである。プ

ロトン伝導性電解質に関する狙いはドーパントとしてスカンジウム (Sc) を添加したジルコン酸バリウム ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) にその場 X 線吸収分光法 (*in situ* XAS) を適用し、水和反応時における Sc 周りの局所構造変化を直接観察し、プロトン導入量との関係性を明らかにすることである。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ はゾルーゲル法により調製した。調製した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ に対し、次の 2 つの条件でクエンチ処理を行うことで酸素空孔量の異なる 2 種類のサンプルを作製した。

条件 1 1400°C, 10 ppm O_2/Ar 雰囲気下で 1 h 加熱し、クエンチ (LSM-1400°C と表記)

条件 2 1400°C, 10 ppm O_2/Ar 雰囲気下で 1 h 加熱後、800°C, 50% CO_2/Ar において 2 h 加熱し、クエンチ (LSM-800°C と表記)

XAS 測定は佐賀県立九州シンクロトン光研究センター BL11 にて、Mn の K-edge エネルギー領域について行った。

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ はゾルーゲル法により作製した。十分に水和したサンプルを 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 BL11 にて、Sc K-edge のエネルギー領域について行った。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 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) 雰囲気に制御した。 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 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 2 つのクエンチ条件における $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn K-edge の XANES スペクトルを示す。LSM-800°C は LSM-1400°C に対して、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 1400°C, 10 ppm O_2/Ar 下において形成した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 中の酸素空孔が消滅 (Mn が酸化) したためであると考えられる。図 2 には同サンプルにおける Mn K-edge の EXAFS 振動から得られた動径構造関数を示す。いずれのクエンチ条件においても $R = 1.5 \text{ \AA}$ に第一近接の Mn-O 由来、 3.5 \AA 付近に第二近接の Mn-La/Sr と第三近接の Mn-O-Mn 由来と考えられるピークが確認された。LSM-800°C は LSM-1400°C に比べて、いずれのピーク強度も増加していることがわかる。これは酸素空孔が消滅することによって Mn 周りの局所歪みが小さくなったためだと考えられる。

図 3 に温度・ガス雰囲気制御下における $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Sc K-edge の XANES スペクトルを示す。800°C、He 雰囲気から室温、 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) 雰囲気に温度・ガス雰囲気を変えると Sc 1s から Sc 4p への遷移由来と考えられるピークが増加した。これは水和により Sc の配位数が増加し、状態密度が大きくなったためだと考えられる。一方、Sc 1s から O 2p と混成した Sc 3d への遷移由来と考えられるプレッジのピーク強度は、800°C、He 雰囲気から室温、 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) 雰囲気に温度・ガス雰囲気を変えると減少した。このことから $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は脱水時には Sc 3d と O 2p の軌道の混成が強くなっていると考えられる。以上から $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は水和反応によって Sc 周りの電子構造が大きく変化していることが明らかとなった。

5. 今後の課題

今回の $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の *in situ* XAS 測定では EXAFS 解析に耐えうるスペクトルを得ることができなかった。この原因としては Sc K-edge のエネルギー領域において、今回作製したペレットの厚み、サンプルと希釈剤の比率が適切ではなかったことが考えられる。今後はペレット作製条件を最適化することで、EXAFS 解析に耐えうるデー

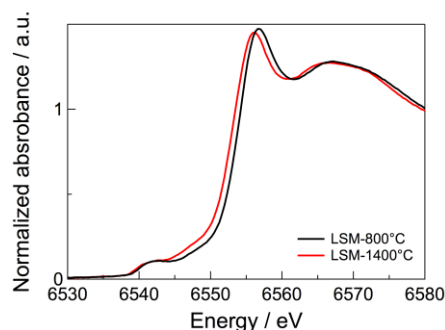


図 1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn K-edge XANES スペクトル

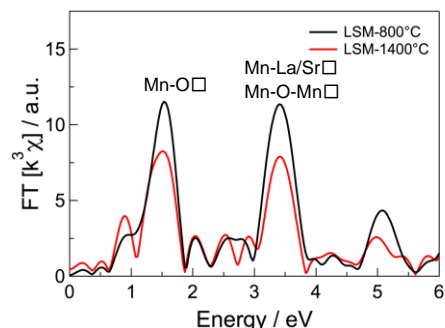


図 2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn K-edge 動径構造関数

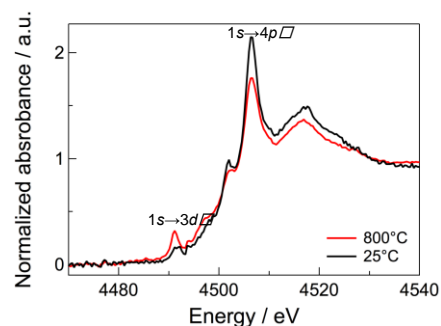


図 3 温度・ガス雰囲気制御下における $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Sc K-edge XANES スペクトル

タの取得を目指す必要がある。

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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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 BaZrO₃, *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)
熱化学二酸化炭素還元、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(2015年度実施課題は2017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。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 2018年 3月)