

(様式第5号)

ガス・温度雰囲気制御下における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 proton-conducting oxides under gas and temperature controlled condition using *in-situ* X-ray absorption spectroscopy

兵頭潤次¹、星野健太²、石橋健太郎²

Junji Hyodo, Kenta Hoshino, Kentaro Ishibashi

¹九州大学稲盛フロンティア研究センター、²九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）

プロトン伝導性酸化物 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 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、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Sc K-edge に関して X 線吸収分光測定（XAS 測定）を行った。また、類似の構造を持ち水和反応を示さない $\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ について Ga K-edge に関して同様の測定を行うことでプロトン導入の起源探索を試みた。*in situ* 測定により、B サイト周りの電子構造変化が異なる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 $\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ was investigated using X-ray absorption spectroscopy (XAS). *In situ* XAS observed that the difference of electronic structure of B-site in $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ could be obtained, indicating the origin of hydration reaction might be related with B-site electronic structure.

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いたばかりである。

本測定狙いは、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 ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) およびプロトン導入反応を示さないマグネシウム添加ガリウム酸ランタン ($\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) 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 Sc, Ga 周りの電子・局所構造変化を直接観察し、局所構造変化に及ぼすプロトン導入の効果と温度変化によ

る効果を分離・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)

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ および $\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ はゾル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 BL11 にて、 Sc 、 Ga 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 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) 雰囲気(wet)または He 雰囲気(dry)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 wet 条件での測定における XANES スペクトルを示す。*Pre-edge* に見られるピークは 4490 eV および 4492 eV の 2 つ存在しており、それぞれ脱水によって酸素空孔の生じた 5 配位の Sc および水和反応によって酸素空孔の補填された 6 配位の Sc に対応すると考えられる。温度が低くなり水和反応が進行するほど 5 配位に由来するピーク強度は弱くなり、6 配位に由来するピークが顕著になっている。この傾向から、水和反応によって $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 中の酸素空孔が消費されプロトンが導入されることと一致する電子構造の変化が起こっていることが明らかとなった。図 2 に同条件での *in situ* 測定により得られた $\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Ga K -edge における XANES スペクトルを示す。 Ga 周りには温度・水蒸気分圧変化に伴う電子構造の変化は見られなかった。以上の結果より、 B サイト周りの電子構造変化が水和反応に重要な役割を担うことが示唆された。

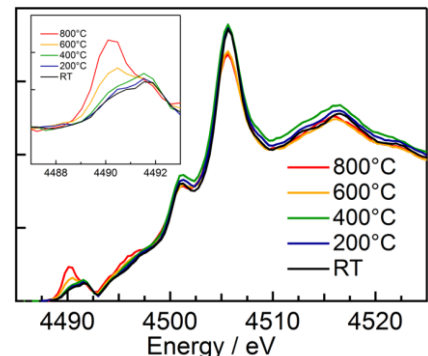


図 1. $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Sc K -edge における XANES スペクトル

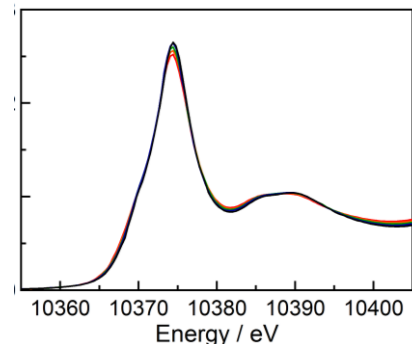


図 2. $\text{LaGa}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Ga K -edge における XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の *in situ* XAS 測定によって、水和反応により $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ で起こる電子構造変化がプロトン伝導性酸化物特有であることが示唆された。今後は、これらの系で EXAFS 領域の局所構造変化を詳細に調べることが求められる。

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_3 , *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。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：

2018年 3月)