

(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 electronic and local structure change  
for proton-conducting oxides under gas and temperature controlled condition

兵頭潤次、星野健太  
Junji Hyodo, Kenta Hoshino

九州大学稲盛フロンティア研究センター、九州大学大学院工学府  
Inamori Frontier Research Center, Kyushu University  
Graduate School of Engineering, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）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（トライアル利用を除く）。
- ※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  $\text{BaZr}_{0.65}\text{Lu}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  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、2つの添加元素である Ni K-edge および Lu L-edge に関して X線吸収分光測定（XAS測定）を行った。*in situ* 測定により、Ni および Lu サイト周りで水和反応に伴う電子構造変化はほとんど生じないこと、および Ni が2価と3価の混合原子価を取っていることが示唆された。

### (English)

Electronic and local structure of  $\text{BaZr}_{0.65}\text{Lu}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  was investigated using X-ray absorption spectroscopy (XAS). Both Ni K-edge and Lu L-edge spectra implied that the electronic structures have no change by hydration. We also found that the valence of Ni in  $\text{BaZr}_{0.65}\text{Lu}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  was partially oxidized to +3.

## 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、ドーパントとしてルテチウム(Lu)とニッケル(Ni)を共添加したジルコン酸バリウム ( $\text{BaZr}_{0.65}\text{Lu}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ) 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 Ni および Lu 周りの電子・局所構造変化を直接観察することで、局所構造変化に及ぼすプロトン導入の効果を解明する点にある。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BaZr<sub>0.65</sub>Lu<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> 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、Ni K-edge のおよび Lu L-edge 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(wet)または He 雰囲気(dry)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 wet 条件での測定における Ni K-edge での XANES スペクトルを示す。吸収端のエネルギーは水和反応によって変化せず、Ni の価数変化は水和反応に寄与していないことが示唆された。また、これらの吸収端は 2 価の Ni を含む NiO のものと比較して高エネルギー側にシフトしており、本酸化物における Ni が 2 価と 3 価の混合原子価を取っていることが示唆された。

図 2 に wet 条件での測定における Lu L-edge での XANES スペクトルを示す。吸収端のエネルギーは水和反応によって変化せず、Lu の水和反応による電子構造変化はほとんど起こっていないことが分かった。

### 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 BaZr<sub>0.65</sub>Lu<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> の添加元素で起こる電子構造変化が明らかになった。今後は、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。また、乾燥雰囲気内における電子・局所構造変化および Zr に関する計測を行う予定である。

### 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、水和反応

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(2019 年度実施課題は 2021 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。

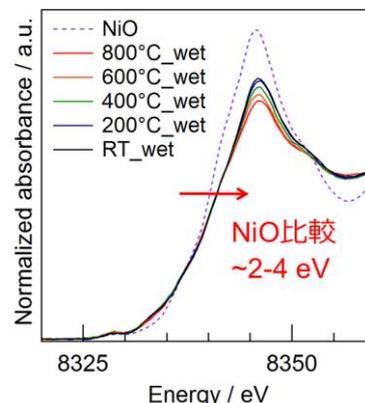


図 1. BaZr<sub>0.65</sub>Lu<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> の Ni K-edge における XANES スペクトル

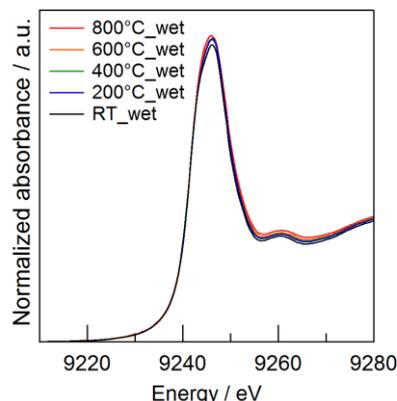


図 2. BaZr<sub>0.65</sub>Lu<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> の Lu L-edge における XANES スペクトル