

(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 for hydrated or dehydrated
proton-conducting oxides using in situ X-ray absorption spectroscopy

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）

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。 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は脱水状態では Zr 周りの局所構造が歪んでおり、水和することによってその歪みが緩和されることが明らかとなった。また、水和反応に伴う $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Zr 周りの電子構造変化は $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ よりも小さいことが明らかとなった。

(English)

Electronic and local structures of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, which is a proton conductive oxide, were investigated using X-ray absorption spectroscopy under controlling gas and temperature (*in situ* XAS). The *in situ* XAS proved that hydration reaction relaxed the local structure distortion around Zr in $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, which was caused by dehydration reaction. Also, the measurement observed that the electronic structure change with hydration around Zr of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ was smaller than that of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

2. 背景と目的

プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池は、水素などが持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するデバイスである。燃料電池の中でエネルギー変換効率が最も高いという利点をもつが、高温作動が必要なため材料コストが高くなることが問題となっている。作動温度を低減させるためには、350°C 付近の中温領域においてイオン伝導度が $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導性酸化物が必要である。しかし、プロトン伝導性酸化物中で起こるプロトン導入（水和）反応の機構が明らかとなっていないため、目標とする材料の設計指針が確立していないのが現状である。

イットリウムを添加したジルコン酸バリウム ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) は中温領域でのプロトン伝導度が現行で最も高いプロトン伝導性酸化物である[1-4]。そ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研究成果から明らかになりつつあるが[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。プロトン伝導度向上のためには水和反応時における局所構造を明らかにする必要がある。

本課題の狙いは、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 Zr 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)

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ はゾルゲル法により作製した。十分に水和したサンプルをペレット化し、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ロン光研究センターの BL07 にて、Zr *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 Zr *K*-edge の XANES スペクトルを示す。脱水状態である 800°C、He 雰囲気下では XANES スペクトルが高エネルギー側にシフトしており、水和状態である室温、 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$)、雰囲気下ではスペクトルが低エネルギー側にシフトしている。 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Zr *K*-edge の XANES スペクトル (図 2, SAGA-LS 課題番号 1507082R にて測定) と比較すると、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ はエネルギー変化が小さく、電子構造変化が小さいことがわかる。 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ では $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ よりも Zr 周りに形成する酸素空孔が少ないため、電子構造の変化が小さくなったと考えられる。

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 Zr *K*-edge の EXAFS 振動から得られた動径構造関数を示す。脱水状態である 800°C、He 雰囲気下では第 1 近接、第 2 近接、第 3 近接である Zr-O, Zr-Ba, Zr-M (M = Zr or Sc) 由来のピーク強度が小さくなっているのに対し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) 雰囲気下では温度を下げるのに伴い、それぞれピーク強度は増大していることがわかる。ピーク強度の減少は Zr 周りの配位数の減少および局所歪みの増大に起因しているため、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は水和することで Zr 周りの局所構造の歪みを緩和していると考えられる。

5. 今後の課題

in situ XAS により水和反応時における $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 中の Zr 周りの電子・局所構造変化を捉えることができた。今後は Sc 周りの電子・局所構造変化を観測し、Y 周りの電子・局所構造変化と比較することで、ドーパントが水和反応時における電子・局所構造変化に与える影響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),

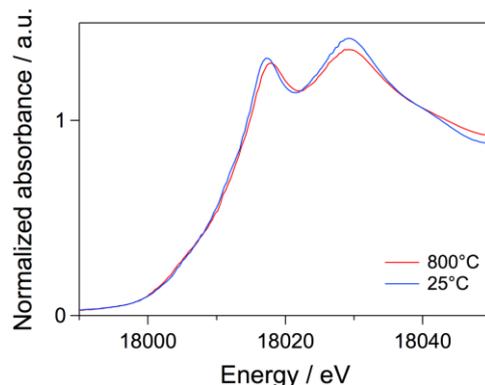


図 1 温度・ガス雰囲気制御下における $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Zr *K*-edge XANES スペクトル

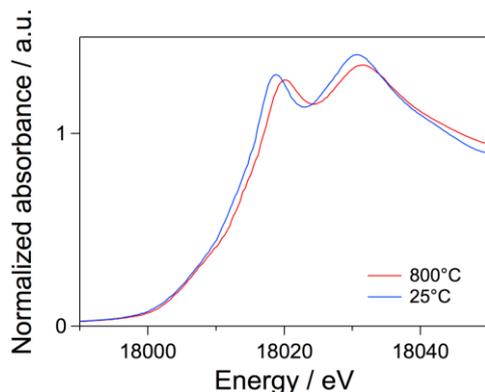


図 2 温度・ガス雰囲気制御下における $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Zr *K*-edge XANES スペクトル

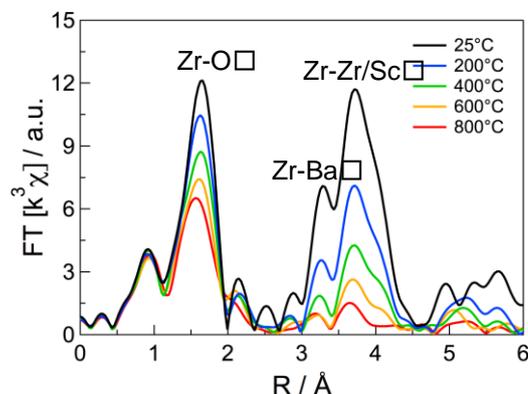


図 3 温度・ガス雰囲気制御下における $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の Zr *K*-edge 動径構造関数

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 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)
プロトン伝導性酸化物、水和反応、*in situ* XAS

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)