

(様式第5号)

酸素空孔形成時における  
熱化学水分解触媒およびプロトン伝導性酸化物の電子構造観察  
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<sup>1</sup>、星野健太<sup>2</sup>  
Kentaro Yamamoto, Kenta Hoshino

<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  $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}$ ) の電子構造を明らかにするために、軟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形成により、O周りの電子構造変化が起こっていることが明らかとなった。 $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  に関してはScドーピングとYドーピングでO周りの電子構造が異なっていることが明らかとなった。

### (English)

Electronic structures of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}$ ) were investigated using soft X-ray absorption spectroscopy (XAS). The XAS proved that the electronic structure around oxygen anion of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  changed with formation of oxygen defect. The XAS observed that the electronic structure around oxygen anion of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  was different from that 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 O K-edge の XAS 測定を行うことで酸素空孔量に伴う O 周りの電子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イットリウム (Y) およびスカンジウム (Sc) を添加したジルコン酸バリウム ( $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ;  $\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}$ ) に O K-edge の XAS 測定を行うことでドーパントによる O 周りの電子構造の違いを捉えることである。

### 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  $\text{O}_2/\text{Ar}$  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  $\text{O}_2/\text{Ar}$  雰囲気下で 1 h 加熱後、800°C, 50%  $\text{CO}_2/\text{Ar}$  において 2 h 加熱し、クエンチ (LSM-800°C と表記)

$\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}$ ) はゾルーゲル法により作製した。

サンプルは図 1 に示すようにカーボンテープ上に塗布し、サンプルホルダーに固定した。XAS 測定は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター BL12 にて、O の K-edge エネルギー領域について行った。

### 4. 実験結果と考察

図 2 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 O K-edge の XANES スペクトルを示す。530 eV, 536 eV, 543 eV 付近に見られるピークはそれぞれ O 1s から Mn 3d-O 2p, La 5d / Sr 4d-O 2p, Mn 4sp-O 2p 混成軌道への遷移に由来するピークと帰属される[7]。1400°C でクエンチしたサンプルは 800°C でクエンチしたサンプルよりも O 1s から Mn 3d-O 2p への遷移に由来するピークの強度が減少している。これは酸素空孔形成により Mn 3d-O 2p の混成が弱くなったためだと考えられる。

図 3 に  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  と  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  の O K-edge の XANES スペクトルを示す。a-e の 5 つのピークが確認され、それぞれ次のように帰属される[8]。

a: O 1s から O 2p-Zr 4d( $t_{2g}$ )への遷移

b: O 1s から O 2p-Ba 5d への遷移

c: O 1s から O 2p-Zr 4d( $e_g$ )への遷移

d: O 1s から O 2p-Ba 6s への遷移

e: O 1s から O 2p-Zr 5sp への遷移

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  に比べて  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  は各ピーク強度が大きいことから、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  中の O は  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  中の O よりも Zr, Ba との軌道の混成が強くなっていることが考えられる。

### 5. 今後の課題

今回の測定では各サンプルの電子構造の大まかな傾向を掴むことはできたが、スペクトルの S/N 比が悪く、十分な解析に耐えられるデータは得られなかった。より詳細な解析をするために、今後はサンプルと検出器の距離の最適化や測定の積算時間の増加などを検討する必要がある。

### 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),



図 1 固定したサンプルの様子

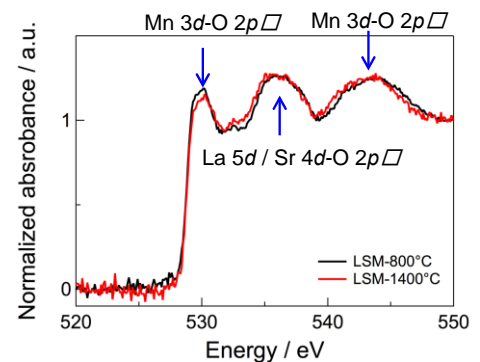


図 2  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  の O K-edge の XANES スペクトル

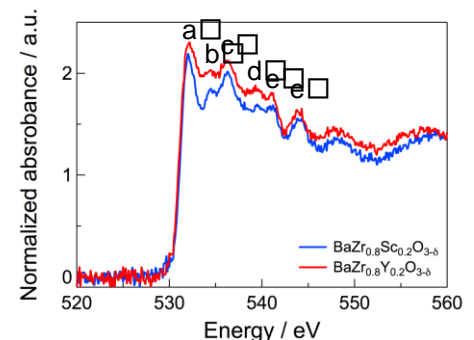


図 3  $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}$ ) の O K-edge の XANES スペクトル

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 BaZrO<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. Lett.* 5(2014) 2431-2436.
- [7] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, Controlled-valence properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> and La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> studied by soft-I-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 46(1992), 4511-4519.
- [8] D.-Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi, Electronic Defect Formation in Fe-Doped BaZrO<sub>3</sub> Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy, *Chem. Mater.*, 26(2014), 927-934.

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)  
熱化学燃料製造触媒、プロトン伝導性酸化物、軟 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)