

(様式第5号)

X線吸収分光法を用いた熱化学水分解触媒 およびプロトン伝導性酸化物の局所構造その場観察 Local structure observation using in situ X-ray absorption spectroscopy for thermochemical water splitting catalysts and proton-conducting oxides

山本健太郎¹、山崎仁丈¹、星野健太²
Kentaro Yamamoto, Yoshihiro Yamazaki, 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）

熱化学水分解触媒である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 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 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の水分解水素製造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、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。その結果、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ に関しては酸素空孔形成時に Mn の還元が起こっていることが明らかとなった。また $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ に関しては脱水時に Y 周りの局所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 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were investigated using X-ray absorption spectroscopy under controlling gas and temperature (*in situ* XAS). The *in situ* XAS observed that manganese cation of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ structure was reduced when oxygen defect generates in the structure. Also, the *in situ* XAS observed that dehydration reaction causes the local structure change around Yttrium of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

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として、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いたばかりであり、物質・エネルギー変換反応が起きる表面近傍の局所構造に至ってはほとんどわかっていない状況である。

本課題の狙いは、熱化学水分解触媒として我々が開発した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ [1]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 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [2, 4]にガス温度雰囲気制御下での X 線吸収分光法 (*in situ* XAS) を適用し、水分解水素製造およびプロトン導入 (水和) 反応における局所構造変化をその場観察することである。

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 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ を MgO と混合してペレット化し、図1に示す温度・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 測定中の温度は 800°C 、ガス雰囲気は空気中および還元雰囲気に調整した。還元雰囲気時に系内の酸素分圧 ($p\text{O}_2$) を調整するために水を入れたバブラーを恒温槽内に設置し、バブラーを通して *in situ*セル内に $1\text{ ppm H}_2/\text{He}$ ガスを流した (図2)。また系内の $p\text{O}_2$ を見積もるために *in situ*セルのガス出口に酸素センサーを設置した (図3)。XAS 測定は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター BL07にて、Mnの K-edge エネルギー領域について行った。

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 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ペレット化し、図1の *in situ*セル内に設置した。XAS 測定は BL07にて、Y 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 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p\text{H}_2\text{O} = 0.1\text{ atm}$) 雰囲気制御した。

4. 実験結果と考察

図4に 800°C での大気および還元雰囲気 ($p\text{O}_2 = 7.9 \times 10^{-13}\text{ atm}$) の雰囲気下において得られた $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn K-edge の XANES スペクトルを示す。大気から $p\text{O}_2 = 7.9 \times 10^{-13}\text{ atm}$ に減少させた際、XANES スペクトルが低エネルギー側にシフトしたことから、酸素空孔の形成時に Mn の還元が起こっているが確かめられた。今回は大気中と還元雰囲気との比較を行ったが、熱化学水分解反応中においても同様に Mn が酸素空孔の生成・消滅時の系の電荷補償を担っていると考えられる。したがって、ペロブスカイト構造中の B サイトカチオンの酸化還元をいかに制御するかが、熱化学燃料製造触媒の特性向上にとって重要であるかが明らかとなった。

図5に温度・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 Y K-edge の EXAFS 振動から得られた動径構造関数を示す。水和した初期状態から 800°C 、He に雰囲気を変えると、第1近接である Y-O 由来のピーク強度の減少が見られた。その後、 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($p\text{H}_2\text{O} = 0.1\text{ atm}$) 雰囲気下で冷却すると、Y-O 由来のピーク強度は増大し、室温において初期状態とほぼ同じ大きさとなった。ピーク強度の減少は Y 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、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は水和することで局所構造の歪みを緩和していると考えられる。

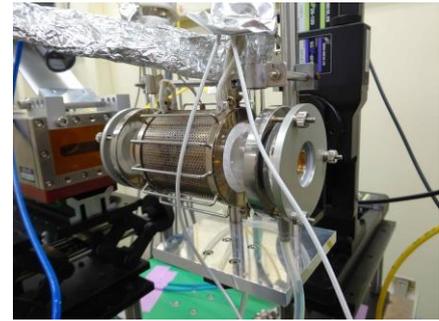


図1 *In situ* セル



図2 恒温槽

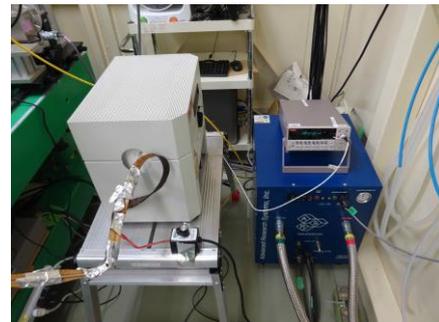


図3 酸素センサー

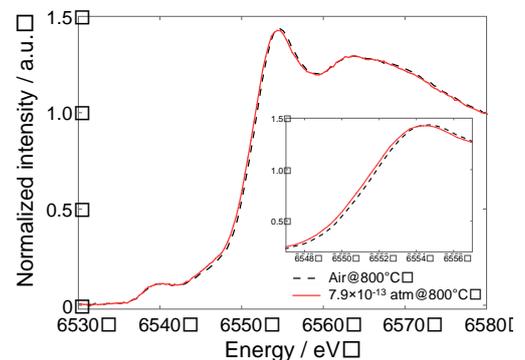


図4 温度・ガス雰囲気制御下における $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ の XANES スペクトル

5. 今後の課題

熱化学燃料製造触媒の *in situ* XAS の実験では系内の酸素分圧に実作動条件である 10^{-15} atm のオーダーまで下げることができなかった。これは配管からのリークが原因であると考えられる。したがって、今回の達成できた酸素分圧をもとに H_2 の濃度を検討し、リークが少なくなるように配管構造を最適化する。

プロトン伝導性酸化物の *in situ* XAS の実験では水和反応による Y 周りの局所構造変化を捉えることができた。今後は Zr 周りの局所構造変化も観測し、元素による違いがあるかどうかを検討する必要がある。

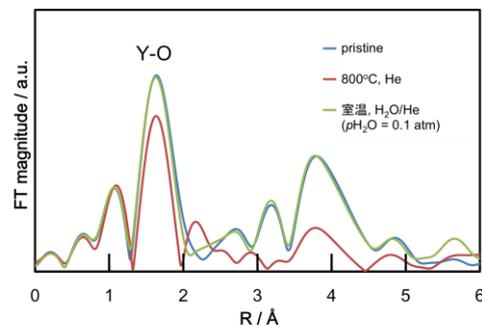


図 5 温度・ガス雰囲気制御下における $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ の動径構造関数

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 $BaZrO_3$, *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)

- [1] 山本健太郎, 瀬戸山寛之, 奥山勇治, 岡本敏浩, 山崎仁丈, “熱化学水分解における $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ 酸化還元反応の評価”, 第 11 回固体イオニクスセミナー, 2015. 8. 30, 伊豆 (ポスター発表)

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、プロトン伝導性酸化物、*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)