

(様式第5号)

## ガス・温度雰囲気制御下における熱化学燃料製造触媒および 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 the catalyst of thermochemical fuel production and proton-conducting oxides under gas and temperature controlled condition

兵頭潤次<sup>1</sup>、星野健太<sup>2</sup>

Junji Hyodo, 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）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

固体酸化物型燃料電池用プロトン伝導性電解質である  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  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。*in situ* 測定を行うことで、水和反応および温度変化に伴って Sc 周りの電子構造が変化することが明らかとなった。

#### (English)

Electronic and local structure of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  was investigated using X-ray absorption spectroscopy (XAS). *In situ* XAS observed that the electronic structure change occurs around scandium of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  due to both hydration and temperature change.

### 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、雰囲気制御下における Sc 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）

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  はゾルー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 *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 H<sub>2</sub>O/He (pH<sub>2</sub>O = 0.023 atm) 雰囲気(wet)または He 雰囲気(dry)に制御した。pH<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 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 BaZr<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 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 に本実験と同条件での in situ 測定

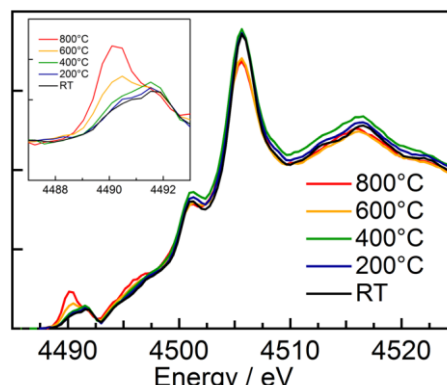


図 1. BaZr<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> の Sc *K*-edge における XANES スペクトル

により得られた BaZr<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> の Zr *K*-edge における XANES スペクトル(BL07 にて測定、課題番号 1604018R)を示す。Zr 周りには水和反応に伴う電子構造の変化は見られず、酸素空孔を介した水和反応が Zr 周りではなく、ドーパントである Sc 周りにおいて選択的に起こっていることが示唆された。

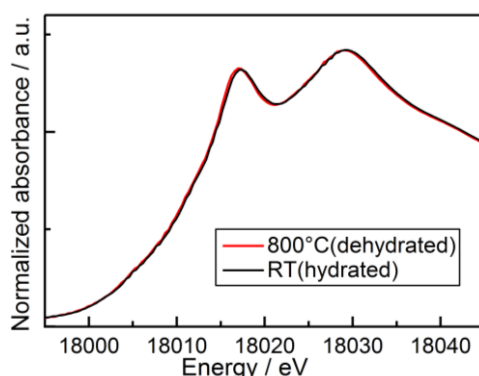


図 2. BaZr<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> の Zr *K*-edge における XANES スペクトル

#### 5. 今後の課題

今回の BaZr<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> Sc *K*-edge における in situ XAS 測定によって、この酸化物で起こる電子構造変化が水和反応によって起こることが示唆された。今後は BaZrO<sub>3</sub> 系と同じペロブスカイト型構造を有する酸化物のうち、ドーパントを導入しても水和反応を示さない系において測定を行い、局所構造変化と水和反応がどのように関係するか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), 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

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)