

(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 change for proton-conducting oxides under gas
and temperature controlled condition using *in-situ* X-ray absorption spectroscopy

兵頭潤次¹、星野健太^{1,2}

Junji Hyodo, 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）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 $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 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、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2$) に関して乾燥雰囲気下において 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、温度変化に伴う Zr および Y 周りの電子・局所構造変化を観測した。これらの変化は加湿雰囲気下におけるものと一致し、水蒸気分圧には依存しないことが明らかとなった。

(English)

The electronic and local structure of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2$) were investigated using X-ray absorption spectroscopy (XAS). It was found that the electronic and local structure changed around yttrium and zirconium. Since the obtained electronic structure and local structure were similar to those in wet condition, it was concluded that they were only due to the temperature, not to the water partial pressure.

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。持続可能なエネルギー循環システムの構築を考えた際、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いたばかりである。

本測定の狙いは、すでに水和条件下での測定を行っているイットリウム(Y)添加ジルコン酸バリウム ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2$)) 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 Y および Zr 周りの局所構造変化を直接観察し、水蒸気分圧の変化が局所構造に与える影響を解明

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)

試料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 BL07 にて、Y, Zr 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 から室温までにおいて He 雰囲気中に制御した。

4. 実験結果と考察

図 1 に、EXAFS 振動を解析して得られた Zr 周りの第 1 近接原子から第 3 近接原子までの原子間距離を示す。縦軸は室温での XRD 結果からの差異を示している。以前行った wet 条件下における測定と比較したところ、dry 時と wet 時で局所構造変化に違いは見られなかった。また、図 2 に Y 周りの第 1 近接原子から第 3 近接原子までの原子間距離を示す。図 1 と同様に、dry 時と wet 時で違いは見られなかった。このことから、水和反応が生じる場合と生じない場合で挙動の変化は無いと考えられる。

5. 今後の課題

in situ XAS 測定によって、この酸化物系で起こる電子構造変化は温度によるものであり、水和反応条件には依存しないことが明らかとなった。今後はこの変化を説明できるモデルを構築するため、ドーパント種の異なる試料においても電子構造変化挙動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 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、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 (2017 年度実施課題は 2019 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)

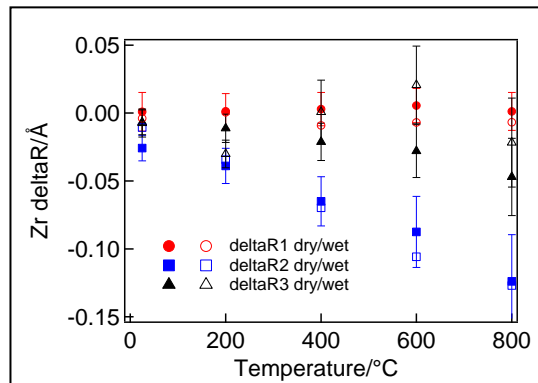


図.1 Zr から見た第 1 近接から第 3 近接原子の原子間距離

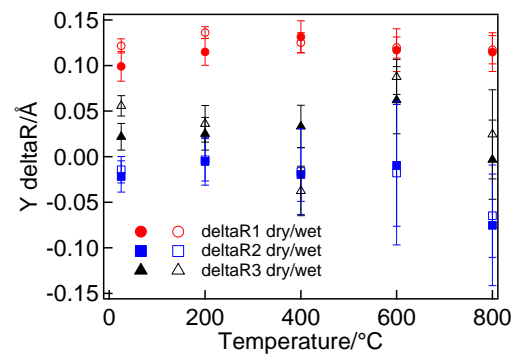


図.2 Y から見た第 1 近接から第 3 近接原子の原子間距離