

(様式第5号)

プロトン伝導性 $\text{Ba}_{1-y}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-(0.5x+y)}$ の In および Zr K 端 XAFS 解析
In-K edge XAFS of proton-conducting $\text{Ba}_{1-y}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-(0.5x+y)}$

青木芳尚¹・鳥海創²・遠藤大介²

Yoshitaka Aoki, Hajime Toriumi, Daisuke Endo

¹北海道大学工学研究院・²北海道大学総合化学院

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University・²Graduate School of
Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

プロトン伝導性ペロブスカイト $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ を水素過熱すると、同構造ながら大量の酸素欠損を有する酸水素化物を生成する。本研究課題ではこの酸水素化物の In および Zr の K 吸収端 EXAFS を測定し、as-prepared 試料のデータと比較を行ったところ In では両者のスペクトル形状に違いが確認され、一方 Zr においてはほとんど変化が確認されなかった。従って水素処理により In の状態およびその周囲環境が変化することを示唆する結果が得られた。

(English)

The valence state and local coordination environment of In and Zr atoms in a proton-conducting perovskite $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ was examined by means of Extended X-ray fine structure. The In K-edge spectra were drastically changed by H_2 reduction, while the Zr K-edge spectra remained unchanged, indicating that only the oxygen vacancies created only around In atoms.

2. 背景と目的

ペロブスカイト型 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ は水素中 700°C 以上で還元水素化され、多くの酸素欠損を生成すると同時に、ヒドリドイオン(H)を含む同構造の酸水素化物となる可能性が示唆されている。このような③水素化物は、Hの高い還元力から CO_2 還元触媒などへの応用が期待され、活発に検討が行われている。一方で、 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ の還元水素化によって得られる酸水素化物の基礎的物性は不明な点が多い。本研究課題では、還元水素化前後での $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ の In の価数変化、また In および Zr 近傍の配位構造変化を、K 端 EXAFS 解析により明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ 試料 (以降BZI) は固相反応法により合成した。 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ 試料を乾燥水素中で高温で24h加熱することにより、酸水素化物(以降H-BZI)を作製した。得られた粉末試料は適量のBNで希釈することで直径10 mm、厚さ1 mmのペレットに成形し、これを測定に用いた。InおよびZr-K端のEXAFSスペクトルは透過法により室温にて測定した。吸収端の補正には、In箔およびZr箔のスペクトルを参照した。

4. 実験結果と考察

図1にBZIおよびH-BZIのInおよびZr-K端XANESスペクトルを示す。In-K端XANESスペクトルから、H-BZIはBZIに比べて吸収端の位置が低エネルギー側にシフトしており、つまりInが還元され価数が減少していることがわかった。一方Zr-K端XANESスペクトルからは水素処理前後の違いは確認されなかった。このことから $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$ は水素処理により Inのみ還元されることが明らかになった。図2にEXAFS振動をフーリエ変換して得られた動径分布関数を示す。約1.65 Åの位置にある第一配位酸素のピーク強度がInにおいては水素処理により減少しているのに

対し Zr に関してはほとんど変化していないことから、酸素欠損は In の周囲で選択的に生成していることが示唆された。

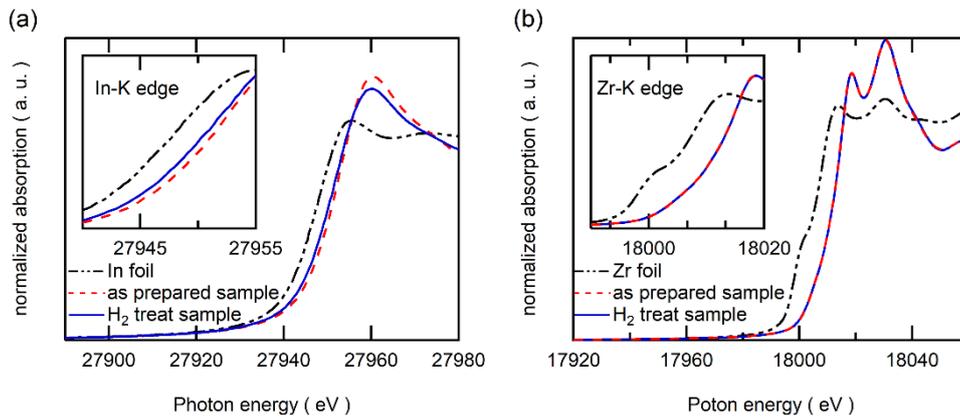


図1 BaZr_{0.5}In_{0.5}O₃ の(a) In-K 端と(b)Zr-K 端の XANES スペクトル: BZI (赤破線) および H-BZI (青実線)。

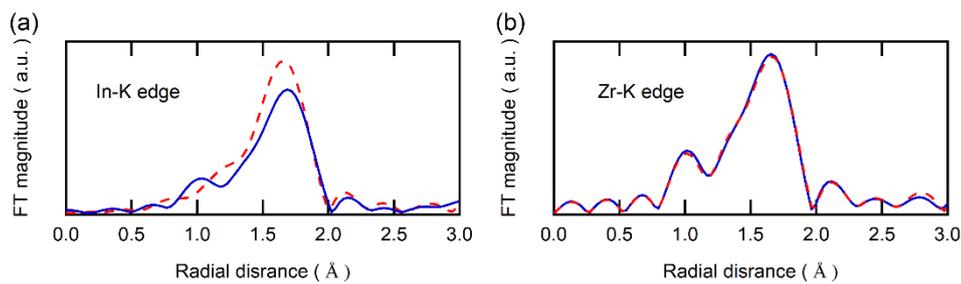


図2 BaZr_{0.5}In_{0.5}O₃ の(a) In-K 端と(b)Zr-K 端の EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径分布関数: BZI (赤破線) および H-BZI (青実線)。

5. 今後の課題

電気化学測定などによる物性評価を実施する。

6. 参考文献

なし。

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)

特願 2021-039946

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)

ペロブスカイト型酸水素化物、X 線吸収分光

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: | 年 | 月) |