

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01694

研究課題名(和文) その場 X 線吸収分光法を用いたプロトン伝導誘起局所構造の解明

研究課題名(英文) Identification of local structure inducing proton conduction by in situ X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

山崎 仁丈 (Yamazaki, Yoshihiro)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：30292246

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000 円

研究成果の概要(和文)：プロトン導入に関与する酸素空孔の局所構造変化を評価するため、酸素イオンが配位するBサイト周囲における水和反応に伴う電子・局所構造変化をその場X線吸収分光法(in-situ XAS)にて評価した。水和反応前後におけるXASスペクトルで最も顕著な変化を生じたのはSc置換ジルコン酸バリウムであり、X線吸収端近傍構造領域において吸収端より低エネルギー側に現れるプレエッジピークに変化が観測された。その結果、Sc置換ジルコン酸バリウムにおいては、Sc-V0-ScおよびSc-V0-Zr配置の酸素空孔が水和反応を担っていることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで困難であった酸化物の水和挙動のその場観察、特に固体に存在する酸素空孔周りの局所構造変化のその場観察に世界で初めて成功した。これにより、酸化物にプロトン伝導を誘起するのに必要不可欠な水和反応と局所構造の関係性が明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：Hydration is the key reaction to incorporate protons by filling the oxygen vacancies, V_o , with hydroxyl groups and activate proton conduction in the perovskite. Probing the local environment of oxygen vacancies that are responsible for hydration is, however, challenging because hydration depends on temperature and water partial pressure, which necessitates in situ observation and calculations of the local environment at high temperatures. It is found that the oxygen vacancies preferably exist in the vicinity of Sc dopant as the Sc-V0-Sc and Sc-V0-Zr environments and the former contributes most to hydration in the perovskite. The Zr-V0-Zr environment is the least abundant among local oxygen vacancy environments in the whole temperature range examined, thus having negligible impact on hydration.

研究分野：材料工学

キーワード：プロトン伝導性酸化物 水和反応

1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導性酸化物は中温度域 (450~600°C) において高いプロトン伝導度と高い化学的安定性を併せ持つため、中温動作固体酸化物形燃料電池の電解質として期待されている。中温動作化によって高価な高温耐熱材料が不必要となり、燃料電池の大幅な低コスト化が見込まれるため、中温動作化に関する研究は本分野の世界的潮流となっている。

中温動作化に必要な電解質性能の一般的指標は、動作温度において 0.01 Scm^{-1} のイオン伝導度を有することである。この目標達成に向けて代表者はこれまで、プロトン伝導性酸化物中のプロトン拡散に着目した研究を行ってきた。プロトン拡散係数がドーパントとプロトンの会合エネルギーで一意的に決まることを見出し、会合エネルギーの小さなドーパント選択による新たな高性能プロトン伝導体開発指針を打ち出した。

プロトンを導入する反応は水和反応と呼ばれ、金属酸化物中の酸素空孔をヒドロキシ基 (-OH) で埋めることでプロトン(H+)が導入される。現在、最も高いプロトン伝導度で知られている3価カチオン置換ジルコン酸バリウム BaZrO_3 において、酸素空孔(Vo)の両隣を占有するのは4価のZrと3価のドーパント(D)のどちらかであり、この組み合わせは3種類 Zr-Vo-Zr、Zr-Vo-D、D-Vo-Dしかない。酸化物の化学組成とドーパントの種類によって酸化物中にプロトンが導入されたりされなかったりするため、上記3種の局所構造が水和反応に大きく影響しているものと考えられる。しかし、そのような関連性はわかっていない。ここでは局所構造と水和反応の関連性を明らかにすることで多量プロトン導入を可能にする局所構造を明らかにし、プロトン濃度を増大させることで、プロトン伝導度を向上させる必要性が出てきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、プロトン濃度増大による高性能プロトン伝導性酸化物設計指針を得るため、プロトン伝導性を有するSc, InおよびY置換ジルコン酸バリウムおよびプロトン伝導性を有しないMg置換ガリウム酸ランタンにその場X線吸収分光法を適用し、酸化物中に存在する酸素空孔周りのカチオン局所構造とプロトン濃度の関係を明らかにすることである。

3. 研究の方法

本研究では、プロトン伝導性を有するSc, InおよびY置換ジルコン酸バリウムおよびプロトン伝導性を有さないMg置換ガリウム酸ランタンを対象として粉末試料を作製、熱重量測定(TGA)、高温その場X線回折(XRD)、およびその場X線吸収分光法(XAS)を適用することで、酸素空孔周りの局所構造とプロトン濃度(導入)の関係を明らかにする。得られた実験結果については、第一原理計算(DFT)結果と比較し、内容を詳細に検討した。

以下に各方法の詳細を示す。

- (1) Sc, InおよびY置換ジルコン酸バリウムおよびMg置換ガリウム酸ランタンの合成
20at%Sc, InおよびY置換ジルコン酸バリウムは化学溶液法にて合成した²。各種金属硝酸塩を用い、焼成温度1600°C、24 h、乾燥空气中で焼結することで、緻密なディスク上サンプルを得た。20 at% Mg置換ガリウム酸ランタンは、固相反応法により合成した。各種金属酸化物を混合し、焼成温度1600°C、12 h 大気中で焼結することで緻密ディスクを得た。上記4種類の緻密体はいずれもペロブスカイト単相であることをXRD測定により確認した。得られたディスクを300rpm, 2hのボールミル粉砕により粉末化し、評価試料とした。
- (2) 熱重量測定によるプロトン濃度計測
項目(1)にて合成した試料のプロトン濃度を計測するため、熱重量分析を行った。乾燥Ar雰囲気下で約800°Cに昇温保持し、脱水させ、 0.023 atm で加湿したAr雰囲気下に切り替えた。この時観測された重量増加量を水和反応により導入されたOH基であると仮定してプロトン濃度を算出した。熱重量分析における熱履歴を(3)その場X線吸収分光法と同一に制御することで、XAS測定時におけるプロトン濃度を定量した。
- (3) その場X線吸収分光法による電子・局所構造評価
合成した材料において酸素空孔が配位するBサイトカチオン(Zr, Sc, Y, In, Ga)における電子・局所構造を評価するため、その場X線吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルは、室温から800°Cの温度範囲、乾燥Heもしくは湿潤He($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023 \text{ atm}$)雰囲気下で取得した。測定は九州シンクロトロン光センターにおけるBL07およびBL11を利用した。
- (4) 高温X線回折法による化学膨張評価

X線吸収分光法から酸素空孔配位環境の情報取得が困難であったY置換ジルコン酸バリウムにおいては、雰囲気制御した高温X線回折法により、プロトン導入に伴う化学膨張特性を評価することで水和反応に寄与する酸素空孔の特徴を評価した。真空下、および湿潤N₂雰囲気($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.023$ atm)においてXRD回折図形を取得し、リートベルト解析により水和反応に伴う格子膨張を定量した。

4. 研究成果

合成した4種類の評価試料において、TGA測定によるプロトン濃度計測を行った。ドーパント種および母相化合物を変化させることによりペロプスカイトへ導入されるプロトン濃度およびその温度依存性は大きく変化した。同一の母相であってもドーパントが異なることで水和挙動は大きく異なることから、ドーパント周囲の局所環境が水和挙動を決定しているものと考えられる。

プロトン導入に関与する酸素空孔を評価するため、酸素イオンが配位するBサイト周囲における水和反応に伴う電子・局所構造変化をその場X線吸収分光法(in-situ XAS)にて評価した。水和反応前後におけるXASスペクトルで最も顕著な変化を生じたのはSc置換ジルコン酸バリウムであり、X線吸収端近傍構造(XANES)領域において吸収端より低エネルギー側に現れるプレッジピークに変化が観測された。一方で、Y、In置換ジルコン酸バリウムおよびMg置換ガリウム酸ランタンにおいては水和前後におけるX線吸収端近傍構造(XANES)領域において顕著な変化は観測されなかった。また、これらの試料において、広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析により配位数や結合距離の変化を解析し、ジルコン酸バリウムにおけるBO₆八面体ひずみの存在や、Mg置換ガリウム酸ランタンにおいては斜方晶-菱面体晶構造相転移に伴うBO₆八面体ひずみの変化は観測されたが、プロトン導入に伴う変化は検出できなかった。

in-situ

XASにおけるXANES領域で水和前後のスペクトル変化が顕著であったSc置換ジルコン酸バリウムの水和反応に着目することで、水和反応サイトとなる酸素空孔の局所構造の多くがSc-Vo-Sc、次いでSc-Vo-Zrであることを明らかにした。Sc K吸収端のXANESスペクトルでは、pre-edge領域に特徴的なピークが観測された。DFT計算による理論X線吸収スペクトルにより、このピークは5配位Scおよび6配位Scにそれぞれ帰属される2種類のものに帰属された。ScO₆八面体では水和反応の進行に伴って5配位から6配位への配位数変化が起こったことが明らかとなった。一方、Zr K吸収端のXANESスペクトルでは、Sc K吸収端のpre-edge領域に見られたようなピークの出現は観測されなかったものの、5配位Zrの増加に伴い吸光度のわずかな増大が確認された。この変化から水和反応に伴うZr配位数変化を見積もった結果、600°CにおいてZr-Voが部分的に水和反応に利用されていることが明らかになった。ScおよびZr K吸収端のXANESスペクトル変化は、Scに隣接する酸素空孔Sc-Vo-ScおよびSc-Vo-Zrにおける水和反応を示唆するものであった。

これらの結果からSc置換ジルコン酸バリウムの局所構造変化を理解するため、第一原理計算を組み合わせたレプリカ交換モンテカルロ法(RXMC)にて算出された酸素空孔分布の温度依存性を考慮した。RXMCによって、1000°C以下の温度領域ではZr-Vo-Zrがほとんど存在しないこと、およびSc-Vo-ScおよびSc-Vo-Zrが水和反応を担っていることが示唆されており、実験において観測されたScおよびZrの局所構造変化と一致する結果であった。本研究で用いた20Sc試料におけるXASスペクトルの実験結果は酸素空孔がZr-Vo-Zrの配置を取らないこと、および酸素空孔のうちSc-Vo-Sc配置が約70%を占める多数派であるために、主な水和反応サイトとなることの2点によって説明可能であることが分かった。

XAS測定にて酸素空孔の局所構造変化に対し十分な感度が得られなかった20%

Y置換ジルコン酸バリウムに着目し、水和反応に伴う結晶の化学膨張率が、プロトン濃度に対して非線形の依存性を示すことを明らかにした³。異なる水蒸気分圧雰囲気により制御したin situ HT XRDにおいて、観測された格子定数変化には温度に対する熱膨張の効果および水和反応による化学膨張の効果が確認された。高温脱水雰囲気における外挿から、熱膨張率を決定した。この熱膨張による変化を除いた化学膨張率を算出すると、温度およびプロトン濃度に対して非線形の依存性を示した。プロトン導入に伴う結晶格子の膨張は、酸素空孔の消失およびプロトン欠陥の導入により生じる。これらの欠陥の材料内分布が完全ランダムである仮定すると、プロトン濃度に対して線形膨張を示すと考えられることから、観測された非線形性は、酸素空孔、プロトン、ドーパントがランダム配置を取らず、プロトン、酸素空孔およびドーパントが相互作用によりあるサイトへ偏って分布していることが示唆された。この結果を踏まえてRXMCによ

って計算された酸素空孔分布を参照すると⁴、Y-V_o、Zr-V_o の存在比が同程度であり、これら酸素空孔の水和反応への寄与が平均的であることが示唆された。

また、プロトンを高濃度に添加するという観点で実験を進めていき、ジルコン酸バリウム (BaZrO₃) にスカンジウムを60パーセントという極めて高い濃度で添加することで、400度の中温度で動作する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) に用いられるプロトン (H⁺) 伝導性電解質を開発することに成功した。SOFCに用いる電解質材料は、結晶粒内と粒界を含んだ全プロトン伝導度が0.01ジーメンズ毎センチメートルを超え、かつ燃料電池動作環境に含まれる水素、酸素、二酸化炭素、水蒸気に対して安定でなければならないが、このような材料はこれまで見いだされていなかった。ジルコン酸バリウム (BaZrO₃) にスカンジウムを60パーセントという極めて高い濃度で添加することで、燃料電池動作の目標温度である400度において結晶粒内と粒界を含んだ全プロトン伝導度が0.01ジーメンズ毎センチメートルを超えることを初めて見いだした。さらに、その高いプロトン伝導性は400度において200時間維持され、400度、98パーセントという高濃度の二酸化炭素雰囲気下においても240時間以上安定であることが実証された⁵。

さらに、第一原理計算を組み合わせることで、300~600°Cの中温度域で動作する固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のプロトン(H⁺)伝導性電解質における伝導度を決定する新規パラメータを見出し、アクセプター置換ジルコン酸バリウムにおけるプロトン伝導度の予測に成功した⁶。

引用文献

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, *Nat. Mater.*, 12 (2013), 647-651.
2. Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S.M. Haile, High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate, *Chemistry of Materials*, 21(2009), 2755-2762.
3. K. Hoshino, J. Hyodo, Y. Yamazaki*, Non-linear behavior for chemical expansion in yttrium-doped barium zirconate upon hydration, *Chem. Lett.*, 50(2021), 899-902.
4. S. Kasamatsu*, O. Sugino, T. Ogawa, A. Kuwabara, Dopant arrangements in Y-doped BaZrO₃ under processing conditions and their impact on proton conduction: a large-scale first-principles thermodynamics study, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020), 12674-12686.
5. J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, Y. Yamazaki*, Fast and stable proton conduction in heavily scandium-doped polycrystalline barium zirconate at intermediate temperatures, *Adv. Energy Mater.*, 10(2020) 2000213.
6. Y. Yamazaki*, A. Kuwabara, J. Hyodo, Y. Okuyama, C.A.J. Fisher, S.M. Haile, Oxygen affinity: the missing link enabling prediction of proton conductivities in doped barium zirconates, *Chemistry of Materials*, 32(2020) 7292-7300.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Yamazaki, A. Kuwabara, J. Hyodo, Y. Okuyama, C.A.J. Fisher, S.M. Haile	4. 巻 32
2. 論文標題 Oxygen Affinity: The Missing Link Enabling Prediction of Proton Conductivities in Doped Barium Zirconates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7292-7300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c01869	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, Y. Yamazaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Fast and stable proton conduction in heavily scandium-doped polycrystalline barium zirconate at intermediate temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2000213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.202000213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 K. Hoshino, J. Hyodo, Y. Yamazaki	4. 巻 50
2. 論文標題 Non-linear behavior for chemical expansion in yttrium-doped barium zirconate upon hydration	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 899-902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200942	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 山崎 仁文
2. 発表標題 中温領域におけるプロトン伝導度の最大化
3. 学会等名 第76回固体イオニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野健太, 兵頭潤次, 山本健太郎, 桑原彰秀, 瀬戸山寛之, 岡島敏浩, 山崎仁丈
2. 発表標題 高温その場X線吸収分光法によるY置換ジルコン酸バリウムの構造解析
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北林康喜, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 Sc置換ジルコン酸バリウムのプロトン濃度が会合エネルギーに及ぼす影響
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北林康喜, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 高濃度Sc置換したジルコン酸バリウムにおけるプロトン伝導
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北林康喜, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 Sc置換ジルコン酸バリウムのプロトン伝導度に対する置換元素濃度の影響
3. 学会等名 2019年度合同学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野健太, 兵頭潤次, 山本健太郎, 桑原彰秀, 瀬戸山寛之, 岡島敏浩, 山崎仁丈
2. 発表標題 次世代燃料電池電解質におけるプロトン伝導の起源解明
3. 学会等名 九州大学エネルギーウィーク2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Bando, J. Hyodo, Y. Yamazaki
2. 発表標題 Rate-limiting Factor of Oxygen Evolution Reaction for Strontium Titanate Photocatalyst
3. 学会等名 5th Solid-state Chemistry & Ionics workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Tani, J. Hyodo, Y. Yamazaki
2. 発表標題 Order parameter and symmetry breaking: impact on oxygen diffusivity in Mg-doped LaGaO ₃
3. 学会等名 5th Solid-state Chemistry & Ionics workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Hoshino, J. Hyodo, K. Yamamoto, A. Kuwabara, H. Setoyama, T. Okajima, Y. Yamazaki
2. 発表標題 Active Hydration Site in Sc-doped Barium Zirconate
3. 学会等名 5th Solid-state Chemistry & Ionics workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Yamazaki
2. 発表標題 Enhanced photocatalytic activity of strontium titanate by oxygen nonstoichiometry
3. 学会等名 The 120th meeting of American Ceramics Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 星野健太, 兵頭潤次, 山本健太郎, 桑原彰秀, 瀬戸山寛之, 岡島敏浩, 山崎仁丈
2. 発表標題 Sc置換ジルコン酸バリウムの水和反応に寄与する酸素空孔局所環境
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 星野健太, 兵頭潤次, 山本健太郎, 桑原彰秀, 瀬戸山寛之, 岡島敏浩, 山崎仁丈
2. 発表標題 Sc置換ジルコン酸バリウムにおける酸素空孔配置と水和反応活性の関係: その場X線吸収分光法および第一原理計算
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会(物理化学)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石橋健太郎, 星野健太, 兵頭潤次, 岡島敏浩, 山崎仁丈
2. 発表標題 in situ XASおよびXRDを用いたマグネシウム置換ガリウム酸ランタンの構造評価
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会(電気化学)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田仁裕也, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 マグネシウム置換ガリウム酸ランタンにおける弱い一次相転移と酸素イオン伝導
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会(電気化学)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 板東芳朗, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 チタン酸ストロンチウム光触媒を用いた光酸素生成反応における律速因子の検討
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会(電気化学)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Hoshino, K. Yamamoto, J. Hyodo, A. Kuwabara, H. Setoyama, T. Okajima, Y. Yamazaki,
2. 発表標題 Insights into BaZr _{0.8} Sc _{0.2} O ₃ - Hydration Revealed by In-situ X-ray Absorption Spectroscopy and Ab initio Calculation
3. 学会等名 平成30年度合同学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Tani, J. Hyodo, Y. Yamazaki
2. 発表標題 Weakly first-order phase transition and its impact on oxygen ion conductivity in Mg-doped lanthanum gallate
3. 学会等名 平成30年度合同学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石橋健太郎, 星野健太, 兵頭潤次, 岡島敏浩, 山崎仁丈
2. 発表標題 マグネシウム置換ガリウム酸ランタンにおける相転移と局所構造の関係
3. 学会等名 平成30年度合同学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 板東芳朗, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 チタン酸ストロンチウム 粉末を用いた光酸素生成 速度の波長および光量依存性
3. 学会等名 平成30年度合同学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------