

酸素貯蔵材料 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1\sim 1$) の 3d 遷移金属の電子状態観察Electronic structure of Mn ion in oxygen storage material, $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

大石昌嗣^a, 藤代 史^b, 山岸 弘奈^c, 渡辺 巖^c, 太田 俊明^c
Masatsugu Oishi^a, Fumito Fujishiro^b, Hirona Yamagishi^c, Toshiaki Ohta^c

^a徳島大学大学院社会産業理工学研究部, ^b高知大学理工学部
^c立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University,

^bFaculty of Science and Technology, Kochi University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ooishi.masatsugu@tokushima-u.ac.jp

酸素貯蔵物質(Oxygen storage materials, OSMs)である $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は、ペロブスカイト構造中の 2 種類の金属カチオンの酸化還元反応により可逆的な酸素放出・貯蔵特性を示すため、触媒作用や物質変換等への応用が期待されている。その金属カチオンの電子状態を理解するために、軟 X 線による L 端 X-ray absorption spectroscopy (XAS) による電子状態解析を行った。 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の Mn L_{III} と L_{II} 端 XAS スペクトルより、Fe と Mn 濃度違いによる Mn の価数変化はない事が示唆された。しかし、Mn 濃度の減少 (Fe 濃度の増加) に伴い、Mn L_{III} 端 XAS スペクトル形状が変化する様子が確認され、これは Mn と Fe 濃度違いにより Mn の局所構造が変化することを示唆している。

B-site mixed perovskite-type oxide, $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, which is an oxygen storage material (OSM), exhibits reversible oxygen release and storage characteristics by the redox reaction of two kinds of metal cations. Hence, it is expected to be applied to catalysis and material conversion devices. We evaluated the electronic states of Mn ions in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ by Mn L-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS). Mn L_{III} and L_{II} XAS spectra peaks stayed mostly unchanged independent on the Mn concentrations, which implied unchanged valence state of Mn ions. While, Mn L_{III} XAS spectra shape changed, which depended on the Mn concentrations. It was found that local structure around Mn ion change depending on the Mn ion concentration, while the valence state of Mn ion is unchanged.

Keywords: Oxygen storage materials, B-site mixed perovskite-type oxide, Mn K-XAS

背景と研究目的

酸素貯蔵物質(OSMs)として最も有名なのが CeO_2 と ZrO_2 の固溶体材料 CZ である。CZ は、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ の酸化還元反応に伴って酸素を貯蔵及び放出する。OSMs は自動車排気ガス浄化用触媒のみならず、酸素の酸化還元反応を用いる固体酸化物燃料電池や金属空気電池の電極材料、そして水の電気分解用電解質材料、などとして多方面で注目されており、OSMs の更なる高性能化に向けた研究が盛んに進められている。

OSMs の更なる性能向上を目指した新規材料開発として、我々はペロブスカイト型酸化物に注目している。^[1] ペロブスカイト構造酸化物は、その組成に関する自由度極めて大きいことが特徴であり、多様な元素の組み合わせによりペロブスカイト構造が構成できる。ペロブスカイト構造酸化物 ABO_3 は、B サイトイオンと酸素イオンが共有結合しており、A サイトイオンはイオン結合により構造を作っている。強く結合している B サイトイオンと酸素イオンの状態が ABO_3 の電子構造を決定しており、ペロブスカイト型酸化物の基本的物性を決めている。

B サイト元素の価数変化によっては、電荷中性を保つために酸素が放出される。大石らは、ペロブスカイト型酸化物 LaCrO_3 材料において、B サイトに異なる元素を混合すると、高温における酸素の脱離量が増加することを報告している^[2]。本研究対象である $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ においても、単純な $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ や $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ペロブスカイト構造酸化物とは異なり、B サイト混合系における特異的な価数変

化を示す可能性がある。我々は、FeとMnの混合比量を変えた $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を合成し、硬X線によるMnとFe K 端X-ray absorption fine structure (XAFS)測定を行った。すると、MnとFeの混合比に関わらず、Fe K 端XAFSスペクトルの変化は確認されなかったのに対して、Mn K 端XAFSスペクトルは、Mn濃度の増加とともに吸収端が高Photon energy側にシフトした。つまり、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ において、Fe-O多面体の対称性は変化しないが、Mn濃度の増加と共にMn-O多面体の対称性が変化する、もしくはMnが酸化（電子状態変化）することを示唆した。Mn K 端XAFSスペクトルは、結晶構造変化に敏感であることから、Mn K 端XAFSによりMnの電子構造を評価することが困難である。軟X線を用いたMn L 端XASスペクトルは、より内殻の電子状態を観察することから、電子状態の評価に適応できるのではないかと考え、本研究では $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ のMn L 端XAS測定を行った。

実験

$\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$)と $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ は液相（ペッチーニ）法にて作製した。得られた試料はXRDで構造解析を行い、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は立方晶系空間群 $Pm\bar{3}m$ (no.221)のペロブスカイト型構造、そして $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ は、六方晶系空間群 $P6_3/mmc$ (no.194)の単相試料であることを確認した。Mnの L 吸収端のXAS測定を、立命館大学SRセンター BL-11にて部分電子収量(partial electron yield, PEY), 全電子収量(total electron yield, TEY), 部分蛍光収量(partial fluorescence yield, IPFY), 及び逆部分蛍光収量(inverse partial fluorescence yield, IPFY)の測定モードにて行った。

結果、および、考察：

図1にMn L 端XASスペクトルを示す。図1(a)と(b)に示したPEYとTEYモードの結果より、 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ のMn L 端スペクトルは MnO_2 のピーク位置と一致しており、4価の状態であることが示唆された。 Mn^{4+} 状態では、 L_{III} 端はスピン多重度と結晶場効果により643.1 eVのメインピークと640.6 eVのサブピーク、そして653.4 eVに L_{II} 端ピークを示す。 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ では、 L_{III} と L_{II} 端共に、顕著なピークシフトは確認できなかった。これは、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ のBサイトのMn濃度が変化しても、Mnの価数は変化しないことを示している。

一方で、Mn濃度の減少（Fe濃度の増加）に伴い、 L_{III} 端のメインピークとサブピークの間の谷部が減る様子が確認された。また、Mn濃度が薄いSFM020とSFM010では、 L_{III} 端のメインピークが低Photon energy側へシフトした。これは、Mn濃度の減少（Fe濃度の増加）に伴い、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ のMnの局所構造が変化するためであると考えられる。

IPFYモードでは、隣接する酸素イオンの K 端エネルギー(543.1 eV)がMn L_{III} 吸収端に近い(638.7 eV)ことから、Mn L_{III} 端スペクトルが自己吸収の影響を受ける。^[3] そのため、酸素の蛍光X線を測定するIPFYモードで行ったMn L 端XASの結果を図1(c)に示す。IPFYモードにおいても、 L_{III} と L_{II} 端のピーク位置は変化しておらず、表面とバルク共にMnの価数は変わらないと考えられる。

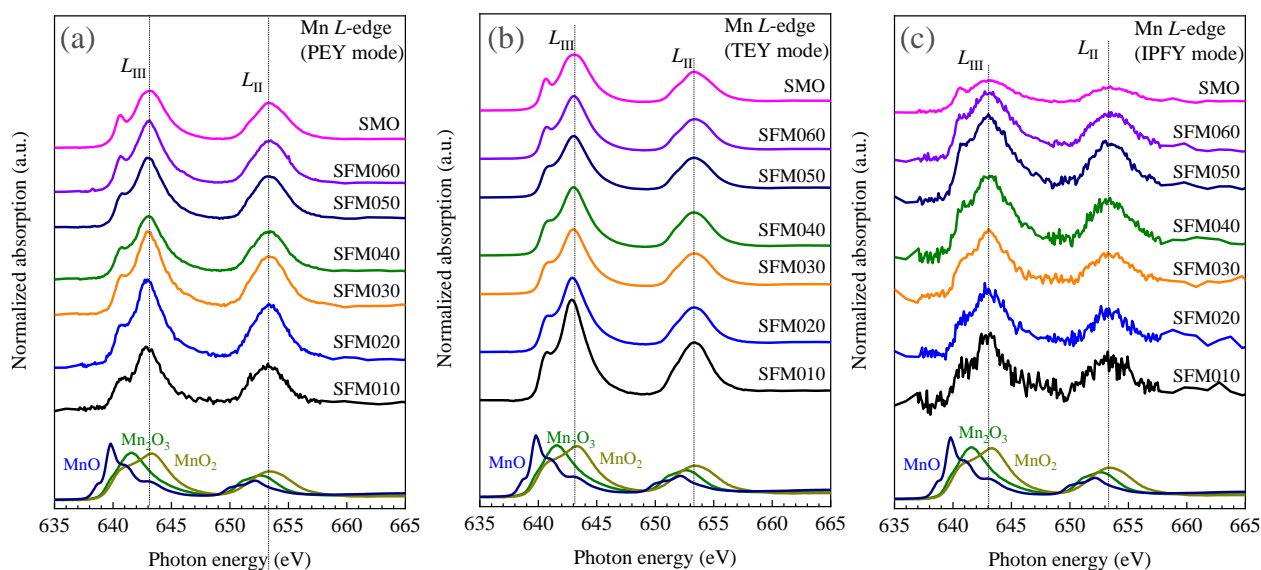


Figure 1. Mn L -edge XAS spectra in (a) PEY mode, (b) TEY mode, and (c) IPFY mode. SFM010, SFM020, SFM030, SFM040, SFM050, SFM060, SMO are $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-d}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 1$).

以上の事から、硬 X 線を用いた Mn K 端 XAFS スペクトルによる吸収端シフトは、Mn の価数変化ではなく、局所構造変化による結果であると考えられる。SrFe_{1-x}Mn_xO_{3-δ} のでは、Mn 濃度違いにより、Fe 周りに比べて Mn 周りの局所構造が変化することが示された。

参考文献

- [1] F. Fujishiro, M. Izaki, T. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 101, 1696 (2018).
- [2] M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, *J. Solid State Chem.*, 181, 3177, (2008).
- [3] Y. Tamenori, M. Morita, T. Nakamura, *J. Synchrotron. Radiat.* 18, 747 (2011).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は Solid State Ionics にて成果公開予定である。