

S20014

酸素貯蔵材料 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0\sim 0.6$) の Fe の電子状態観察Electronic structure of Fe 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、触媒や物質変換材料への応用が期待されている。B サイトに混合した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 Fe L_{III} と L_{II} 端スペクトルは、Fe と Mn の混合量に依存せずほぼ変化しなかったことから、Fe の価数は変化しないと考えられる一方、表面敏感な全電子収量モードでは、Fe 濃度が大きい試料 ($x = 0.1, 0.2$) は、Fe L_{III} と L_{II} 端のスペクトルピークが僅かにシフトしており、これは Fe の局所構造が B サイトに混合する Fe(Mn) の量によって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 catalysts and material conversion devices. We evaluated the electronic states of Fe ions in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ by Fe L -edge X-ray absorption spectroscopy (XAS). The spectra are almost unchanged, but by looking at closely the main peak at the L_{III} and L_{II} -edges, the peak energy slightly shifts toward the higher photon energy, i.e. close to the peak energy of $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ phase ($x = 0$), with a decrease in Mn contents. Although the samples with low Mn contents ($x = 0.1, 0.2$) have a cubic perovskite structure like Mn-rich samples, the peak changes observed in the L -edge spectra suggest that the local structure is partially similar to that of the oxide ion vacancy-ordered $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ phase.

Keywords: Oxygen storage materials, B-site mixed perovskite-type oxide, Fe L -XAS

背景と研究目的

酸素貯蔵物質(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として最も有名なものが 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放出及び貯蔵する。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] この酸化物は、その組成に関する自由度が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多様な特性を示す。ペロブスカイト構造酸化物 ABO_3 は、B サイトイオンと酸化物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。B サイトイオンと酸化物イオンの電子状態がこの材料系の基本的物性を決めており、ペロブスカイト酸化物からの酸素脱離放出反応は、B サイト元素の価数変化によって電荷中性が保たれるため、その電子状態を理解することは OSMs の材料開発に重要である。

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ことで、Cr が高温で還元されやすくなり、B サイト混合 LaCrO_3 材料の酸素脱離量が増加することを大石らは報告し

た^[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サイト混合により優れた酸素脱離放出挙動を示すことを期待して評価を行っている. 我々は, FeとMnの混合比を変えた $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を合成し, 硬X線によるMnとFe K端X-ray absorption fine structure (XAFS)測定を行ったところ, 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側にシフトしたことから, Mnの局所的な電子状態と構造が変化したことが示唆された. 一方で, Mn L端XASからは, Mnの価数状態の変化は確認されなかった. ヨウ素滴定の結果からは, FeとMnの価数はMn濃度に依存せず一定であった. つまり, Mn L端XASは電子状態をより直接反映することが分かった. そこで, 本申請では, Feの電子状態について観察するために, Fe L端XASの測定を行ったので, その結果を報告する.

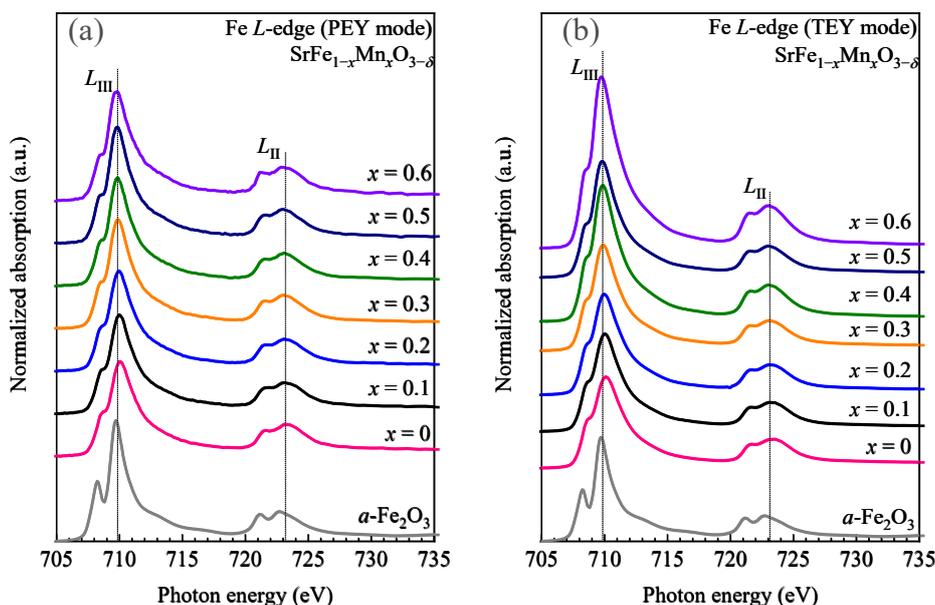
実験

$\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$)を液相 (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, $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1\sim 0.6$) 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 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($x = 0$) は斜方晶 $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($Cmmm$, no. 65)の単相試料であることを確認した. Fe L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, PFY), 及び逆部分蛍光収量(inverse partial fluorescence yield, IPFY)の各測定モードにて行った.

結果、および、考察：

図1にFe L端XASスペクトルを示す. 図1(a)と(b)に示したPEYとTEYモードでは, スペクトルがほとんど変化していないが, L_{III} および L_{II} 端のメインピークをよく見ると, Mn含有量の減少に伴い, スペクトルピークが高Photon energy側にシフトしており, $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ 相 ($x = 0$) のピークエネルギーは $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\sim 0.6$)よりも高Photon energy側にシフトしている. Mn含有量が少ない試料 ($x = 0.1, 0.2$) は, Mnリッチ試料と同じ結晶構造である立方晶ペロブスカイトであるが, L端スペクトルで観測されるピークの変化から, 表面の局所構造が酸化物イオンの空孔秩序を持つ $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ 相と部分的に類似していることが示唆された.

PFYモードのスペクトル(図1(c))では, L_{III} 端の吸収強度と L_{II} 端の吸収強度比が小さくなった. これは, PFYモードでは, 隣接する酸化物イオンのK端エネルギー (543.1 eV) の影響を受けて, Fe L端スペクトルが自己吸収の影響を受けたことを示している.^[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Fe L端XASの結果を図1(d)に示す. IPFYモードでは L_{III} 吸収端のスペクトルの歪みが小さくなっていった.



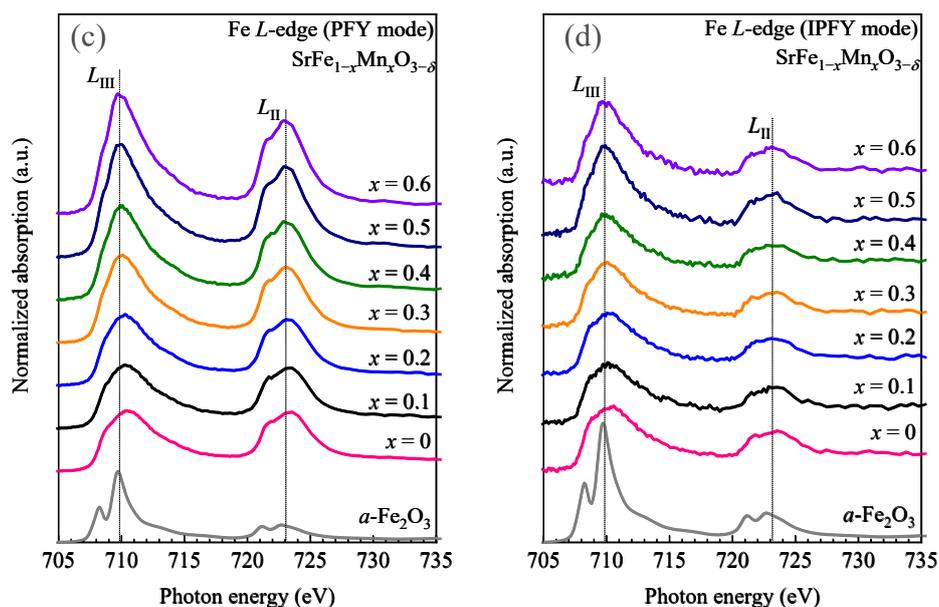


Figure 1. Fe L -edge XAS spectra for $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.6$). Reference spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are in TEY mode.

また、 L_{III} および L_{II} 端のピークエネルギーはほとんど変化していないことから、バルクの Fe イオンの電子状態は Mn 含有量の変化にかかわらず変化しないことが示された。このことは、既報の Fe K 端 XAS の結果と一致しているが^[4]、IPFY モードの低 Mn 濃度の試料では、Fe イオン周辺の局所的な構造変化に起因するわずかなシフトも観察された。

参考文献

- [1] F. Fujishiro, M. Izaki, T. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1696.
- [2] M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3177.
- [3] Y. Tamenori, M. Morita, T. Nakamura, *J. Synchrotron. Radiat.* 18 (2011) 747.
- [4] F. Fujishiro, N. Oshima, N. Kamioka, T. Sakuragi, M. Oishi, *J. Solid State Chem.* 283 (2020) 121152.

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 International Journal of Modern Physics B にて成果公開予定である。