

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05276

研究課題名(和文)酸素欠損配列が不規則な複合酸化物固溶体の酸素貯蔵特性に関する研究

研究課題名(英文) Oxygen storage properties of oxide solid solutions with disordered oxide ion vacancies

研究代表者

藤代 史 (Fujishiro, Fumito)

高知大学・教育研究部自然科学系理工学部門・講師

研究者番号：90546269

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：酸素欠損が規則的に並んだ SrFeO_{3-x} のFeサイトへ3d元素(Me)を部分置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-x}$ の合成を試みた結果、ほとんどの系において欠損配列が不規則化した立方晶ペロブスカイト相であることがわかった。中でも、マンガンとコバルトを置換すると、 $x = 0.6$ 程度の大きな固溶限を持つこと、置換する元素種によってBサイトの酸化還元特性、すなわち、酸素吸収放出特性が大きく異なることがわかった。さらに、Aサイト種が酸素吸収放出特性に与える影響を調査した結果、AサイトはBサイトの価数変化に直接関係しないにもかかわらず、脱ガス時の構造歪や相変化を支配していることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素貯蔵物質は、環境・エネルギー分野への応用が期待されている機能性セラミックスの一つで、酸素吸収放出特性の向上に向けた本物質が示す遷移金属イオンの酸化還元特性の理解が望まれている。本研究では、2種類の遷移金属を含む固溶体酸化物を系統的に合成して酸素吸収放出特性を調査し、Bサイトへ混合する元素種によって酸化還元特性が変化すること、また、価数変化には直接関係しないAサイトの元素種が酸素放出における構造歪や相変化を支配していることを明らかにした。これらの知見は、新たな酸素貯蔵物質創製における設計指針の一つとして重要な情報を与える。

研究成果の概要(英文)： $\text{SrFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-x}$ samples were prepared by a substitution of 3d elements into Fe site of SrFeO_3 that has a regularly arranged oxide ion vacancies. The obtained samples were assigned as a cubic perovskite phase with disordered vacancy arrangement. The samples substituted with Mn and Co had a large solubility limit of $x = 0.6$, and the oxygen absorption/desorption properties were significantly changed by the substitution element. In addition, although A-site ions in the perovskite phase could not contribute to the valence change of B-site ions, the A-site element governed the structural distortion and the phase transition when being reduction.

研究分野：固体エネルギー化学

キーワード：酸素貯蔵物質 ペロブスカイト酸化物 熱重量-示差熱分析 X線吸収分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

雰囲気中の酸素分圧の変化や温度変化によって物質の結晶格子中の酸素の出し入れが可能な酸素貯蔵物質(Oxygen Storage Materials: OSMs)は、構成元素である遷移金属イオンが示す酸化還元反応を用いることによって酸素の吸収放出を実現している。この OSMs は自動車の排ガス浄化用触媒の助触媒として実用化されている他、高酸素濃度空気の生成や固体酸化物形燃料電池の正極材料への応用研究も盛んにおこなわれており、環境・エネルギー分野での新たな機能性材料として注目を集めている。このような材料開発にかかる研究分野において、高い酸素吸収放出能や作動雰囲気環境下での化学的安定性などについて、より優れた特性を示す材料の創製が強く望まれている。

新たな OSMs を見出す際、結晶格子中にどのくらいの酸素欠損を保持できるか、言い換えると、数多くの酸素空孔を有した状態でも元の結晶構造を維持できるか否かは、酸素貯蔵能において重要な因子の一つである。研究開発当初は特定サイトにのみ酸素欠損を含む結晶構造(例えば、ブラウンミラライト型構造 $A_2B_2O_5$ など)による酸素貯蔵能の評価が主であったが、我々は、酸素欠損が規則的に配列した単斜晶 $Ba_2Fe_2O_5$ の Fe サイトに In を置換して固溶体を合成し、室温から 1200 の幅広い温度域で酸素欠損配列が不規則な立方晶ペロブスカイト型構造(ABO_3)になることを発見し[F. Fujishiro *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 3034 (2014)]、さらに、本物質が高温下で高い酸化物イオン伝導を示す混合導電体であること、そのイオン伝導特性が酸素欠損配列と深く結び付いていることを明らかにしてきた[F. Fujishiro, *Mater. Chem. Phys.* **153** 5 (2015), F. Fujishiro *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 1866 (2016)]。これらのことは、構造変化を伴わない Fe の価数変化や酸素の出入りが可能であることを示唆しており、また、同一サイト内に存在する 2 種類のカチオンの混合効果が主因であると考えられる。つまり、置換元素の種類やモル濃度を系統的に変化させた種々の固溶体を合成し、その結晶構造変化や酸素貯蔵能について俯瞰的に整理・分類することで、新たな OSMs 創出の可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、Fe を B サイトに有する $SrFeO_{3-\delta}$ および $BaFeO_{3-\delta}$ を母物質として様々な遷移金属元素による異元素置換を試み、新規ペロブスカイト型材料の合成の可否および Fe イオンの価数と酸素貯蔵特性との相関関係の調査を行った。

3. 研究の方法

試料は、組成制御性・均質性に優れた溶液法(ペチーニ法)により合成し、空気中で焼成した。さらに、酸素あるいは窒素雰囲気下で加熱処理することで、酸素を完全に取込んだ状態と放出した状態に対応する試料を準備した。得られた試料の相同定および格子定数の算出のため粉末 X 線回折(XRD)を行い、試料中の遷移金属イオンの価数はヨウ素滴定により決定した。酸素吸収放出挙動は走査型熱重量 - 示差熱分析(TG-DTA)により評価した。試料中の遷移金属イオン周りの局所的な電子状態および原子構造は、X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure: XAFS)法を用いて評価した。また、この局所的な電子状態・原子構造の酸素放出下での変化について、室温から 700 までの範囲で in-situ XAFS 実験を行い調査した。

4. 研究成果

本研究では、主に $SrFeO_{3-\delta}$ の Fe サイトへの 3d 元素(Me)置換による、結晶構造変化(単相試料合成の可否)、遷移金属イオンの平均価数や酸素放出挙動について系統的に調べた($SrFe_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ の合成と評価)。また、ペロブスカイト型構造の骨格を決める A サイト元素の違いが酸素放出特性に与える影響についても明らかにした(A サイトカチオンの影響)。以下に成果の概要を述べる。

(1) SrFe_{1-x}Me_xO_{3-δ} の合成と評価

SrFeO_{3-δ} の Fe サイトへの 3d 元素(Sc-Cu)を置換した SrFe_{1-x}Me_xO_{3-δ} の合成を試みた結果、Mn および Co を除く元素については $x = 0.2\sim 0.3$ 程度がペロブスカイト型構造を形成するための固溶限であり、一部の元素については全率固溶体になるものの B サイトイオンの価数が 3 価であるペロブスカイト型構造とは異なる構造をとることがわかった。他方、Mn ならびに Co を置換した系 (SFM 系、SFC 系) では、 $x=0.1\sim 0.6$ と幅広い組成範囲において B-O 多面体が点共有しているペロブスカイト型構造をとることが判明した。

SFM 系では、ヨウ素滴定及び Fe, Mn の K, L 端の XAFS 測定の結果から、Fe^{3.56+}と Mn⁴⁺の状態が存在していることが示され、また、Fe と Mn の組成比に依らず一定であることがわかった。熱重量測定の結果、Mn 量 x の増加とともに酸素放出量が減少したことから、Mn⁴⁺は還元せず Fe のみが還元されることがわかった (図 1 (左))。また、Mn 量が多い試料は酸素の吸収放出反応の際に結晶構造は変化せず、酸素欠損配列が不規則な立方晶ペロブスカイト型構造を保つのに対し、Mn 量が少ない、即ち、Fe 量が多い試料では低酸素分圧下での加熱処理により、Fe の還元のため Fe³⁺のみを含むブラウンミラライト相 (Sr₂Fe₂O₅)が析出して分解することが判明した (図 1 (右))。

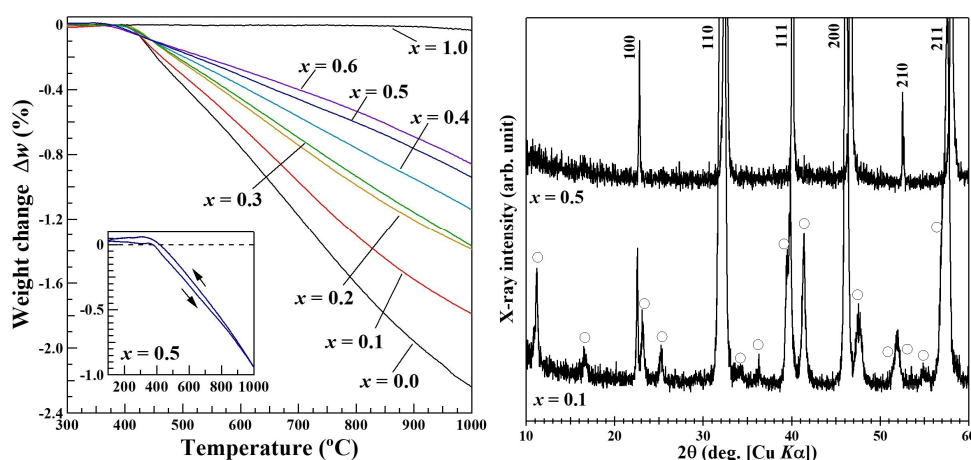


図 1. (左) SFM 系の TG 測定の結果。(右) N₂ 雰囲気加熱した SFM ($x = 0.2, 0.5$) 試料の X 線回折パターン。○印はブラウンミラライト相 (Sr₂Fe₂O₅) の反射ピーク。

SFC 系では、Co 置換により酸素放出が始まる温度が低温化したために、酸素放出量が見かけ上増加して Co 量に対して極大を示した。このことは SFM 系とは異なり、Fe、Co とともに redox 反応に寄与することを示している。ヨウ素滴定、XAFS 測定の結果から、焼成後の B サイトカチオンの価数は組成比に依らず Fe^{3.7+}と Co^{3.3+}として一定であることが示唆された。また、SFC 系では酸素放出によって結晶構造が立方晶ペロブスカイト型構造から直方晶ブラウンミラライト型構造に構造変化し、Fe および Co とともに 3 価まで還元されることがわかった。

酸素放出挙動を示した温度・雰囲気変化と同じ条件下で実施した in-situ XAFS 測定の結果、SFM 系では Fe と Mn の局所構造が同様に変化しており、ペロブスカイト型構造を保ったまま酸素脱離することが示され、これは酸素放出後の X 線回折パターンがペロブスカイト型構造で同定できた結果と一致した。一方で、SFC 系は Co の K 吸収端の EXAFS 振動に特異的な変化が観察され、Co の局所構造変化が Fe とは異なっていた。これは、SFC 系が高温・低酸素分圧下で酸素脱離に伴い Co-O 多面体の局所構造が大きく変化して、SFM 系の場合とは異なるブラウンミラライト型構造へと相転移したためであると考えられる。つまり、もとは同じ骨格構造を持つ SrFeO_{3-δ} 材料系において、B サイトに混合する元素種 Me の違いによって B サイトカチオンの局所的な電子状態・原子構造変化を伴う B-O 多面体の温度変化の様式が異なる。その結果として酸素脱離に伴う結晶構造変化が異なり、酸素放出量も変わることがわかった。

(2) A サイトカチオンの影響

B サイトカチオンに比べて大きなイオン半径をもつ A サイトカチオンが骨格構造に及ぼす影響について注目し、ペロブスカイト型酸化物の A サイトの元素の違いが酸素吸収放出時の構造変化に与える影響を調査した。A サイトの元素以外は B サイトカチオン組成や室温での結晶構造が同じになる系として、 $\text{SrFe}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-6}$ (SFI) と $\text{BaFe}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-6}$ (BFI) に着目した。TG 測定の結果、これらの物質はいずれも空气中 400 以上で可逆的な酸素の放出・吸収挙動を示すが、室温での Fe の価数が大きかった SFI のほうが Fe の redox 反応に起因する酸素放出量変化が大きいことが分かった。また、Fe の K 吸収端の XAFS 測定により、室温において Fe の電子状態が異なっており、SFI の Fe は、BFI の Fe よりも高酸化状態であることが示唆された(図 2)。これは、A サイト元素の違いによる骨格構造変化が、B サイト元素の電子状態に影響を及ぼすことを示していると考えられる。

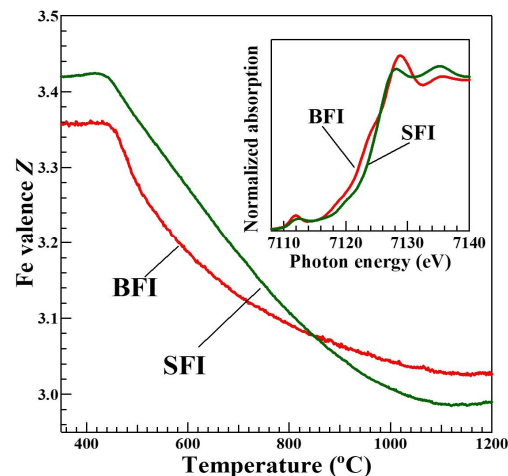


図 2. SFI および BFI の酸素放出に伴う Fe の価数変化。挿入図は、各試料の Fe の K 吸収端の XANES スペクトル。

酸素放出時の Fe の局所的な電子状態・原子構造変化を in-situ XAFS 測定により評価した。その結果、酸素放出に伴う Fe の価数変化および熱膨張による Fe 周りの対称性変化に起因する K 吸収端スペクトルの変化が観測された。また、EXAFS 解析より、SFI 中の Fe-O 多面体の局所構造変化が BFI 中の変化よりも大きく、このことが SFI のみが酸素脱離後にブラウンミラライト型構造へと相変化することを示唆している。このように、A サイト元素種も、B サイトカチオンの電子状態や局所構造変化に強く影響しており、その結果、酸素脱離時の結晶構造変化や酸素吸収放出特性に違いを与えていることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujishiro Fumito, Sasaoka Chinatsu, Shibata Yusuke, Tsuda Kenji, Hashimoto Takuya	4. 巻 102
2. 論文標題 Investigation of the arrangement of oxide ion vacancies and their effect on the crystal structure of BaFe _{0.9} In _{0.1} O ₃ -	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 4427 ~ 4430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.16470	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 -
1. 著者名 Fujishiro Fumito, Oshima Natsumi, Kamioka Nanako, Sakuragi Tokio, Oishi Masatsugu	4. 巻 283
2. 論文標題 Relationship between oxygen desorption and the reduction features of Mn and Fe in perovskite-type SrFe _{1-x} MnxO ₃ -	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121152 ~ 121152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.121152	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 -
1. 著者名 Oishi Masatsugu, Sakuragi Tokio, Ina Toshiaki, Oshima Natsumi, Fujishiro Fumito	4. 巻 294
2. 論文標題 In situ evaluation of the electronic/local structure in B-site mixed perovskite-type oxide SrFe _{0.6} Mn _{0.4} O ₃ -	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121893 ~ 121893
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2020.121893	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 -
1. 著者名 Fumito Fujishiro, Chinatsu Sasaoka, Toshiaki Ina, Tokio Sakuragi, Masatsugu Oishi	4. 巻 -
2. 論文標題 Effects of crystal host structure on oxygen desorption behavior in perovskite-type AeFe _{0.9} In _{0.1} O ₃ - (Ae = Sr, Ba)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c02592	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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 上岡菜奈子、藤代史、大石昌嗣
2. 発表標題 Aサイト置換したSrFeO ₃ - の酸素欠損量と結晶構造および酸素放出特性
3. 学会等名 日本熱測定学会 第55回熱測定討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumito Fujishiro, Natsumi Oshima, Tokio Sakuragi, and Masatsugu Oishi
2. 発表標題 Evaluation of the relationship between oxygen desorption property and electronic/local structure of B site ions in perovskite SrFe _{1-x} Me _x O ₃ - (Me = Mn, Co)
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上岡菜奈子、藤代史、大石昌嗣
2. 発表標題 Sr _{1-x} Y _x FeO ₃ - のFeの価数・局所構造と酸素放出特性の相関関係の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会中国四国支部 第26回ヤングセラミストミーティング in 中四国
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大嶋奈津美、藤代史、土井卓哉、大石昌嗣
2. 発表標題 SrFe _{1-x} Co _x O ₃ - のBサイトカチオンの局所構造、酸素量と酸素吸収放出特性の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大嶋奈津美、藤代史、土井卓哉、桜木時央、大石昌嗣
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸化物SrFe _{1-x} MxO ₃ - (M = Mn, Co)の価数変化と酸素吸収放出特性の相関関係
3. 学会等名 日本熱測定学会 第54回熱測定討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桜木時央、藤代史、大嶋奈津美、伊奈稔哲、大石昌嗣
2. 発表標題 Bサイト混合系ペロブスカイト型酸化物SrFe _{1-x} Me _x O ₃ - (Me=3d遷移金属)のその場XAFSによる酸素放出・貯蔵特性と電子・局所構造
3. 学会等名 電気化学会 第86回大会
4. 発表年 2019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
研究分担者	大石 昌嗣 (Oishi Masatsugu) (30593587)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授 (16101)	

	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
研究協力者	笹岡 千夏 (Sasaoka Chinatsu)		

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
---------	---------