

(様式第5号)

新しい複合金属酸化物触媒材料における電子状態と活性 Electronic states and catalytic activity for novel complex transition metal oxides

山田幾也・田中惇・岡崎湧一

Ikuya Yamada, Atsushi Tanaka, Yuichi Okazaki

大阪府立大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

本実験課題では超高压合成法(10万気圧以上・1000℃以上の超高压・高温条件で合成する手法)を用いて合成された新しい四重ペロブスカイト酸化物 $YMn_3Co_4O_{12}$ の Mn, Co の $L_{2,3}$ 吸収スペクトルを収集し、既知化合物 $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ のデータと比較を行ったところ両者のスペクトル形状に違いが確認され、異なる価数状態にあることを示唆する結果が得られた。

(English)

The electronic state of a novel quadruple perovskite oxide $YMn_3Co_4O_{12}$ was examined by means of soft X-ray absorption spectroscopy. The Co and Mn $L_{2,3}$ -edge spectra were different between $YMn_3Co_4O_{12}$ and $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$, indicating different valence states.

2. 背景と目的

四重ペロブスカイト酸化物(図1・結晶構造)は、複数種の遷移金属イオン間の相互作用によって、様々な電子状態(とその変化)や物性・機能を発現する。また、その特徴的な結晶構造に由来して酸素発生反応(水の電気分解の陽極反応, $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)に対して高い触媒活性を示す機能材料としての側面も有する。本研究課題で対象とする新しい四重ペロブスカイト酸化物 $YMn_3Co_4O_{12}$ は、価数可変の遷移金属イオン(Mn, Co)が複数含まれるため、電子状態(価数分布状態)は明らかではない。そこで、軟X線吸収分光法により Mn・Co の価数状態を調べ、既知物質との違いを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)

$YMn_3Co_4O_{12}$ 試料は超高压・高温条件で合成した。インジウム板に粉末試料を押しつけて固定し、BL12において全電子収量法により Mn・Co の $L_{2,3}$ 端の吸収スペクトルを室温で測定した。参照試料として $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ を合成し、同様に吸収スペクトルを測定した。

4. 実験結果と考察

図2に得られたX線吸収スペクトルを示す。 $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ における Mn・Co の価数は4価・2価であることが明らかとなっており、それを反映したスペクトル形状を示した。一方、 $YMn_3Co_4O_{12}$ におけるスペクトル形状は $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ とは異なっており、価数状態が違うことを示唆している。結

晶構造解析・磁化などのデータと合わせて考察を行い、 $Mn^{3+} \cdot Co^{3+}$ の価数状態にあると判断した。

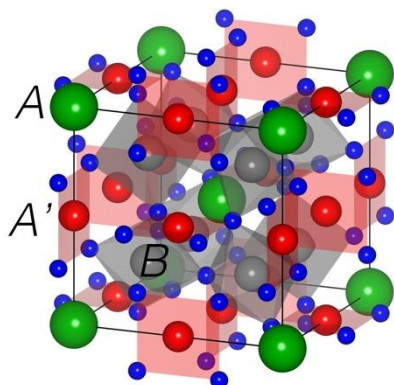


図1 四重ペロブスカイト酸化物 $AA'B_4O_{12}$ の結晶構造の模式図。

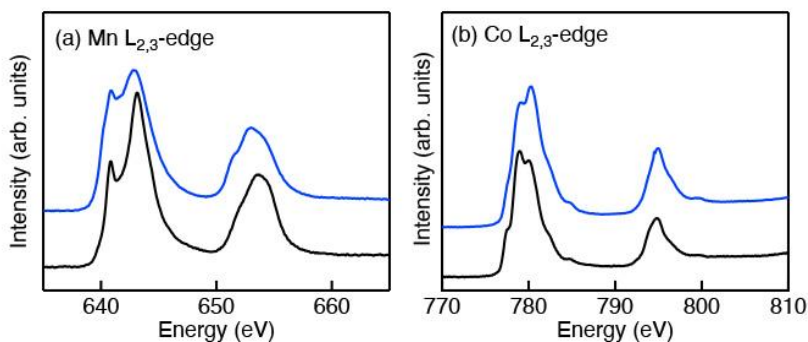


図2 (a) Mn $L_{2,3}$ 端と (b) Co $L_{2,3}$ 端の X 線吸収スペクトル: $YMn_3Co_4O_{12}$ (青)と $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (黒)。

5. 今後の課題

理論計算による検証を実施し、関連化合物の合成とキャラクター化を実施する。

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)

なし。

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)

四重ペロブスカイト、超高压合成、軟 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。

トライアル利用のため本項は該当しない