

DXAFS による混合導電性ペロブスカイト型複合金属酸化物の 酸素脱離挙動解析

○長野智¹⁾、西堀麻衣子¹⁾、内山智貴¹⁾、安慶直樹¹⁾、加藤和男²⁾、寺岡靖剛¹⁾

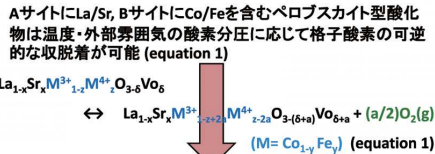
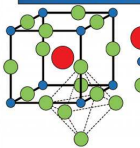
1) 九州大学大学院総合理工学府、2) JASRI

A サイトに La/Sr、B サイトに Co/Fe を含むペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) は、混合導電性を有し、外部雰囲気に応じた B サイトイオンの酸化・還元により、その基本的な結晶構造を維持したまま格子酸素を収脱着する。本研究では、ペロブスカイト型酸化物の昇温過程での酸素脱離挙動と B サイトイオンの還元挙動の相関解明を目的として、エネルギー分散型 X 線吸収スペクトル (DXAFS) 測定と酸素昇温脱離プロファイル (O_2 -TPD) の同時測定を試みた。

La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物は金属硝酸塩とリンゴ酸の混合水溶液を蒸発乾固させ空気中で 1050°C 、5 h 焼成することで調製した。DXAFS 実験は SPring-8・BL28B2 において He 流通下、室温から 700°C まで (昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の条件下で実施した。なお、DXAFS 用試料には 2 次粒径が $38\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末試料約 10 mg を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜に成形して用いた。

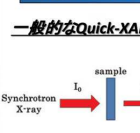
SrFeO_3 では O_2 -TPD スペクトルに 550°C 、 680°C を頂点とする 2 つのピーク (前半 α 酸素、後半 β 酸素) 認められたが、 SrCoO_3 ではブロードなピークとなった。吸収端 E_0 は両者とも酸素脱離に伴い変化しており、特に β 酸素の脱離に伴い大きく減少 (還元に対応) することがわかった。すべての組成において酸素脱離挙動と構造変化の関係が E_0 の変化と良く一致しており、DXAFS による昇温時の酸素脱離にともなう還元挙動のリアルタイム観察に成功したと言える。

研究背景



実験方法

一般的なQuick-XAFS測定



DXAFS測定



本研究で用いるエネルギー分散型X線吸収分光法(DXAFS)とは

＜本研究の目的＞

酸素脱離中のペロブスカイトBサイトイオンの還元挙動をX線吸収分光法によるリアルタイムに追跡

＜検討内容＞

エネルギー分散型X線吸収微細構造(DXAFS)と、昇温脱離(O₂-TPD)のin-situ測定を検討

試料調製

SCF46
(Amorphous Malate Precursor)
... AMP法

1050 °Cで5時間焼成
試料は立方晶系ペロブスカイト型酸化物と確認

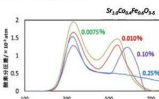
DXAFS測定系構築のための基礎的検討(問題点と解決策)

①希釈のため用いた窒化ホウ素(BN)と試料が高温で反応
→ BNを用いず試料厚さ50μmの薄膜を作製後に前処理を実施

③重量依存性



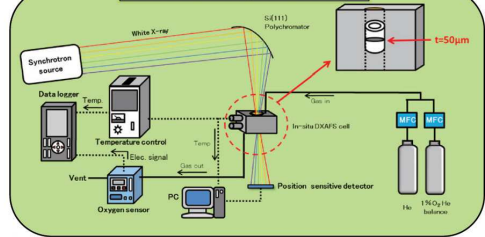
②酸素分圧依存性



DXAFS実験条件

- Spring-8 BL28B2
- 露光時間 334 msec (Fe K-edge), 453 msec (Co K-edge)
- 3°C毎にスペクトルを収集、O₂-TPDとの同時測定
- 100~750°C(10°C/min)測定
- 薄膜作製条件(38μm以下に整粒した試料 10 mgを10 MPaで一軸圧加)

in-situ DXAFS O₂-TPD フロー図



ヨードメトリー測定

- La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}(x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0)により格子酸素量を求め、Bサイトの価数を決定

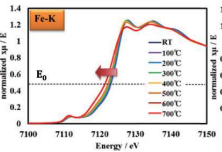
結果・考察

酸素脱離中のBサイトイオンの還元挙動

In-situ Quick-XAFS 測定

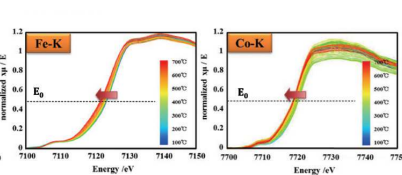
(1) XANESスペクトル

測定条件: 300sec



in-situ O₂-TPD/ DXAFS 測定

(1) XANESスペクトル

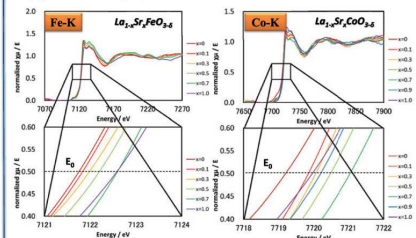


Quick-XAFSとDXAFSともに酸素脱離に伴いE₀が減少
特にβ酸素の脱離に伴いE₀が大きく変化(構造変化に起因)

DXAFSの結果は酸素脱離挙動とE₀の変化がよく一致しており
酸素脱離に伴う還元挙動のリアルタイム測定に成功したといえる

酸素脱離に伴う価数変化の評価

(1) XANESスペクトル



まとめ

- SCF46のFe-K edge, Co-K edgeをconventional-XAFSおよびDXAFSによる動的条件下でのO₂-TPD/ in-situ XAFS 測定を行った。
- La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}を用いてDXAFS測定、ヨードメトリー測定を行い、Bサイトイオンの価数とE₀の検量線を作成した。
- E₀をヨードメトリー測定で得られた格子酸素量からLa_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}のFeイオンの価数変換に成功した。
- 酸素脱離挙動とE₀および価数変化の関係がよく一致しており、DXAFSによる昇温時の酸素脱離に伴う還元挙動のリアルタイム測定に成功したと言える。

謝辞

放射光実験は、九州大学ビームライン(SAGA-LS BL06)および(財)高輝度光科学研究センター(Spring-8 BL28B2)の支援を受け、一般課題(課題番号:2014B1477)で行いました。