

(様式第 5 号)

高原子価鉄を含むペロブスカイト酸化物触媒における リガンドホール状態の解明

Elucidation of the Ligand Hole State in Perovskite Oxide Catalysts Contains High-valent Iron

和知慶樹 山本昌尚 相原健司

Keiju Wachi, Masanao Yamamoto, Takeshi Aihara

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所

Materials and Structure Laboratory, Institute of Integrated Research,
Institute of Science Tokyo

- ※ 1 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)。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 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

本課題研究では、効率的なアルカン選択酸化触媒の開発を目的とし、高原子価鉄を含むペロブスカイト酸化物中のリガンドホール状態を O K-edge XAFS 測定によって明らかにした。 $A_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ (A は希土類金属) の組成をもつペロブスカイト酸化物では、プレエッジ領域に現れる、リガンドホール由来のピーク強度が A の種類によって変化した。したがって、希土類金属の違いによって酸素まわりの電子状態が変化し、アルカン酸化活性に変化を与えることが示唆された。

In this study, we aimed to develop efficient catalysts for selective oxidation of alkane and investigated the ligand hole states in perovskite oxides containing high-valent iron using O K-edge XAFS measurements. In the spectra of perovskite oxides with the composition $A_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ (A = rare earth metal), the peak derived from ligand holes were observed in the pre-edge region. The intensity varies depending on the type of rare earth metal. This indicates that the selection of rare earth metals causes variations in the electronic states around oxygen, influencing alkane oxidation activity.

2. 背景と目的

選択酸化反応は化学工業プロセスの 3 割を占める重要な反応である。高原子価鉄 (例えば IV 価) を含む鉄系ペロブスカイト酸化物触媒 $SrFeO_{3-\delta}$ や $BaFeO_{3-\delta}$ 、 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ はアルカンの C-H 結合活性化に高い活性を示すことが報告されている (文献 1,2)。 $SrFeO_{3-\delta}$ のように、金属イオンの価数が通常よりも高い一部の酸化物では、酸素イオン周囲の電子がわずかに金属側へと移動し、酸素イオン周囲に電子が不足した領域 (リガンドホール) が形成されることが報告されている (文献 3)。したがって、リガンドホールとアルカン酸化の触媒活性には密な相関があると考えられる。本研究課題では、 $A_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 触媒 (A はランタノイド金属) の O-K 端 XAFS を測定し、リガンドホール状態の相関を見出すことを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$A_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (A = La, Nd, Sm, Dy, Er) の組成を有するペロブスカイト酸化物ナノ粒子をゾル-ゲル法によって合成した (文献4)。カーボンテープを用いて、合成したナノ粒子粉末を試料ホルダーに固定した (図1)。BL12のXPS/NEXAFS測定装置を用いて、真空条件下で各サンプルのO-K端XAFSを試料電流測定法により測定した。測定範囲は515–590 eVで、step幅は0.1 eV sec⁻¹とした。測定データの

解析にはAthenaソフトを用いた。



図1. ナノ粒子粉末の試料ホルダーへの固定

4. 実験結果と考察

$A_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ サンプルの O-K 端 XAFS 測定結果を図 2 に示す。すべてのサンプルにおいて類似したスペクトル形状が得られたが、各吸収帯のピーク強度はランタノイド金属 A によって変化した。530 eV 手前、530–534 eV、534–539 eV における吸収ピークはそれぞれ O 1s から O 2p (リガンドホール)、O 2p と Fe 3d の混成軌道、O 2p と A 5d または Sr 4d の混成軌道への電子励起に由来する (文献 5)。O 2p と Fe 3d の混成軌道への励起では、La, Nd, Sm では 2 本のピークが観察された一方で、Dy, Er では 3 本のピークが観察された。また、図 2 の挿入図に示す通り、リガンドホールに由来するプレエッジピークの強度は、A の原子番号が大きくなるにつれて減少した。

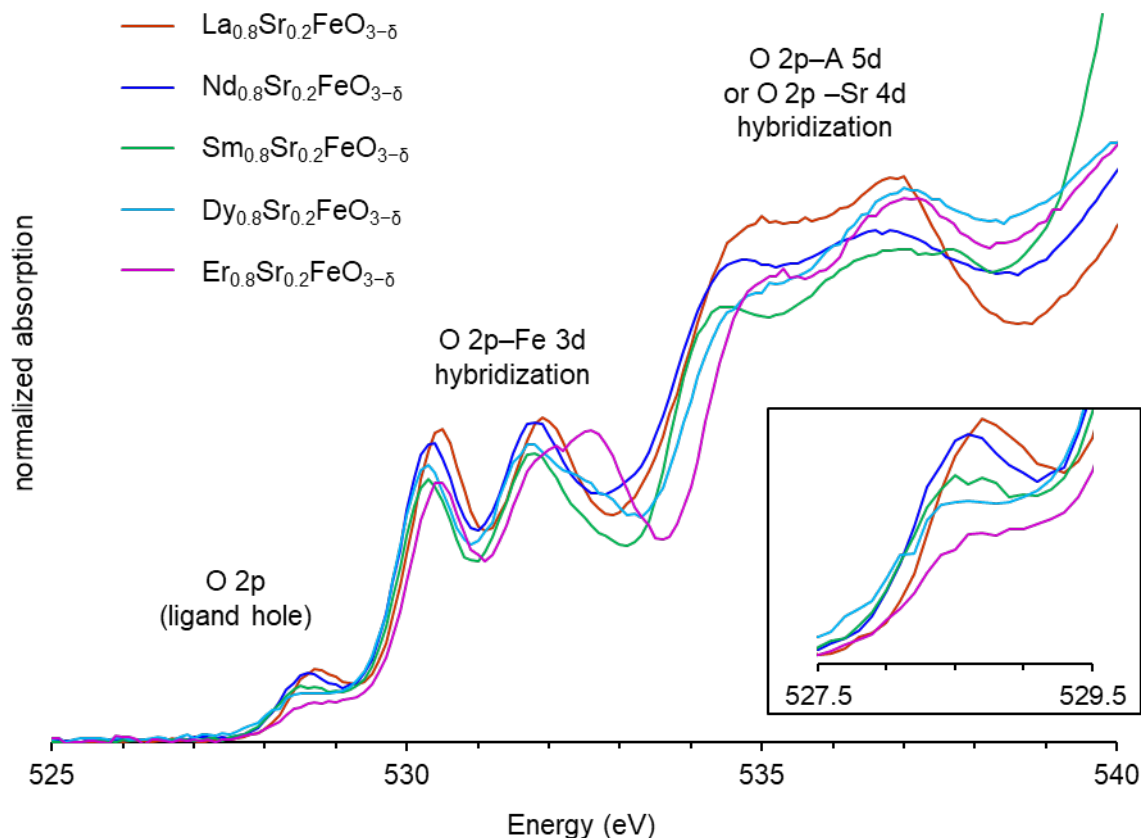


図 2. 高原子価鉄を含む鉄系ペロブスカイト酸化物 $A_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ の O-K 端 XAFS

ランタノイド金属では、ランタノイド収縮により、原子番号が大きくなるにつれてイオン半径が小さくなる。また、理想的な立方晶ペロブスカイトでは、B サイト金属と酸素は直線状に配列するが、A サイトのイオン半径が小さくなるにつれて構造が歪み、正方晶や直方晶へと変化する。

八面体配位の Fe(IV)および Fe(III)の 3d 軌道は、それぞれ $(t_{2g})^3(e_g)^1$ または $(t_{2g})^3(e_g)^2$ の電子配置をとるため、二つのエネルギー準位への励起が可能である。一方、ヤーン・テラー効果によって縮退が解消された場合、 $(d_{yz}, d_{zx})^4(d_{xy})^0(d_{z^2})^0(d_{x^2-y^2})^0$ または $(d_{yz}, d_{zx})^4(d_{xy})^1(d_{z^2})^0(d_{x^2-y^2})^0$ の電子配置をとるため、三つのエネルギー準位への励起が可能となる。以上のことから、O 2p–Fe 3d の混成軌道への励起に由来する吸収帯において、イオン半径が大きく歪みの小さい La, Nd, Sm では二つのピークが観察されるが、

イオン半径の小さい Dy, Er ではヤーン・テラー歪みが生じ、三つのピークが観察されるようになったと考えられる。また、リガンドホールは O 2p から Fe 3d への電荷移動によって生じることが報告されている（文献 6）。ランタノイドイオン半径が小さくなるにつれて構造の歪みが大きくなり、軌道間相互作用が減少するため、リガンドホールの生成が抑制されたと考えられる。

5. 今後の課題

今回の測定によって、高原子価鉄を含むペロブスカイト酸化物 $A_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ では、ランタノイド金属 A の種類によって、系統的に O 周りの電子状態が変化していくことが明らかとなった。今後は $A_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ の構造を明らかにすることで今回の実験結果との整合性を判断する。また、 $A_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 触媒を用いてアルカン酸化活性についても評価し、酸素の電子状態との相関を明らかにする。

6. 参考文献

- (1) M. Yamamoto, T. Aihara, K. Wachi, M. Hara, K. Kamata, “ $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ Perovskite Oxide Nanoparticles for Low-Temperature Aerobic Oxidation of Isobutane to *tert*-Butyl Alcohol”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16, 62244–62253.
- (2) S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata, M. Hara, “Liquid-phase oxidation of alkanes with molecular oxygen catalyzed by high valent iron-based perovskite”, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 6772–6775.
- (3) S. Kitou, M. Gen, Y. Nakamura, K. Sugimoto, Y. Tokunaga, S. Ishikawa, T. Arima, “Real-Space Observation of Ligand Hole State in Cubic Perovskite $SrFeO_3$ ”, *Adv. Sci.*, **2023**, 10, 2302839.9
- (4) K. Kamata, T. Aihara, K. Kamata, “Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Metal Oxides and Phosphates”, *Chem. Commun.*, **2024**, 60, 11483–11499.
- (5) M. Abbate, F. M. F. de Groot and J. C. Fuggle, “Controlled-valence properties of $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ and $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy”, *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, **1992**, 46, 4511–4519.
- (6) A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano, “Electronic structure of $SrFe^{4+}O_3$ and related Fe perovskite oxides”, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 1561–1570.

7. 論文発表・特許

なし

8. キーワード

鉄系ペロブスカイト酸化物、O-K 端 XAFS、リガンドホール

9. 研究成果公開について

トライアル利用につき、公開予定なし。