

(様式第5号)

四重ペロブスカイト型遷移金属酸化物における電気化学触媒活性 と電子状態

Electrocatalysis and electronic states for quadruple perovskite transition metal oxides

山田幾也・戸田文人・岡崎湧一

Ikuya Yamada, Fumito Toda, 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型遷移金属酸化物 $\text{CeCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ の電子状態を軟 X 線吸収分光法によって明らかにすることを目的とした。BL12 ビームラインにおいて Cu, Co $L_{2,3}$ 端と O K 端の軟 X 線吸収スペクトルを収集し、一連の化合物 $\text{ACu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$) における遷移金属イオンの価数状態が $(\text{Cu}^{3+}, \text{Co}^{3.25+}) [A = \text{Ca}] \rightarrow (\text{Cu}^{3+}, \text{Co}^{3+}) [A = \text{Y}] \rightarrow (\text{Cu}^{2.67+}, \text{Co}^{3+}) [A = \text{Ce}]$ と非系統的に変化することが明らかとなった。

(English)

The electronic state of a novel quadruple perovskite oxide $\text{CeCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ was examined by means of soft X-ray absorption spectroscopy. The X-ray absorption spectra on Cu, Co $L_{2,3}$ -edges and O K-edge were collected for the $\text{ACu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$) series, elucidating that the valence states transform from $(\text{Cu}^{3+}, \text{Co}^{3.25+}) [A = \text{Ca}] \rightarrow (\text{Cu}^{3+}, \text{Co}^{3+}) [A = \text{Y}] \rightarrow (\text{Cu}^{2.67+}, \text{Co}^{3+}) [A = \text{Ce}]$.

2. 背景と目的

四重ペロブスカイト型遷移金属酸化物(図1・結晶構造)は、平面4配位のA'サイトと八面体6配位のBサイトに存在する複数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, $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$)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。申請者が最近、超高压高温条件(12万気圧・1000℃)を用いて合成した新しい四重ペロブスカイト酸化物 $\text{CeCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ には、複数の価数可変の遷移金属イオン(Ce, Cu, Co)が含まれており、その電子状態(価数状態)は明らかではない。既報の関連化合物 $\text{CaCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12} \cdot \text{YCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ において、 Cu^{3+} の異常高原子価イオンを含む価数状態であることが報告されており、Aサイトを3価もしくは4価の価数状態を取り得るCeに置換することによって、3種の価数可変金属(Ce, Cu, Co)の間で、どのような価数状態の変化が生じるのか興味深い。そこで本研究課題では、異なるAサイトイオンを有する一連の化合物 $\text{ACu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Y}, \text{Ce}$) に対して、遷移金属の $L_{2,3}$ 端と酸素のK端における軟 X 線吸収スペクトルを収集し、価数状態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)

ACu₃Co₄O₁₂ (A = Ca, Y, Ce)の粉末試料を超高圧・高温条件で合成した。得られた試料はX線回折によって、不純物をほとんど含まない単相に近い品質であることを確認した。粉末状にした試料をインジウム板に押しつけて固定したものをカーボンテープで測定用ホルダに固定した。BL12において全電子収量法により室温条件でのCu L_{2,3}端とO K端の吸収スペクトルを測定した。

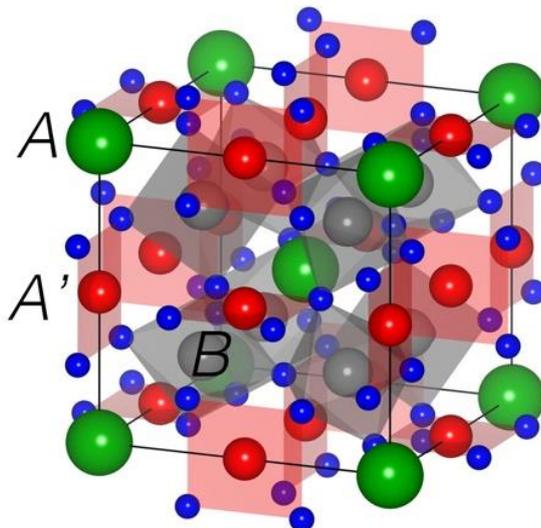


図1 四重ペロブスカイト酸化物 AA'B₄O₁₂ の結晶構造の模式図。

4. 実験結果と考察

本課題で得られた X 線吸収スペクトルを図 2-4 に示す。Cu L_{2,3} 吸収端スペクトル(図 2)において、Cu³⁺状態に由来する高エネルギー側のピーク強度が A = Ca, Y [1]と A = Ce とでは顕著に異なっており、A = Ce で他の 2 化合物と比較して Cu 価数が低下していることが明らかになった。これは Ca → Y の置換では Cu 価数がほとんど変化せず、Co 価数が主に変化している(Co^{3.25+} → Co³⁺)という XPS に基づく既報の価数状態の変化と一致する [2]。A = Ce における Cu 価数の顕著な低下は、別途測定済みの Cu K 吸収端スペクトルにおいても観測されており、A サイトイオンの価数が 3 価(Y³⁺)から 4 価(Ce⁴⁺)に変化することによって Cu イオンが 3 価から 2.67 価へと還元されたことを示している。一方、Co L_{2,3} 吸収端スペクトル(図 3)において A サイトイオン置換による顕著な形状の変化は確認できなかった。Co 価数が 3.25 価から 3 価へと還元されている Ca → Y 置換においてもスペクトル形状がほとんど変化しなかったことから、本系において Co の L_{2,3} 端スペクトルで価数を議論するのは困難であると判断した。別途測定した K 端スペクトルにおいても変化が見られなかったことから、Y → Ce 置換によって主に還元されている金属は Cu であることを確認している。

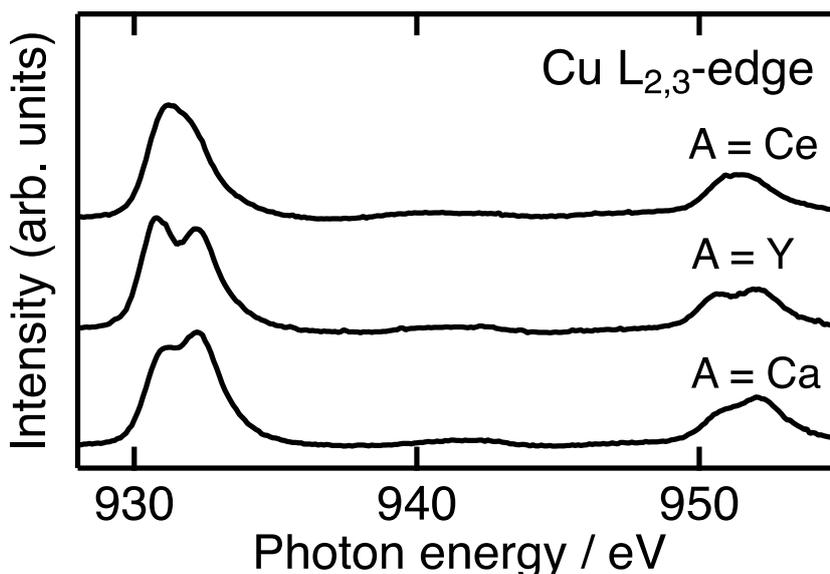


図2 Cu L_{2,3} 端の X 線吸収スペクトル。

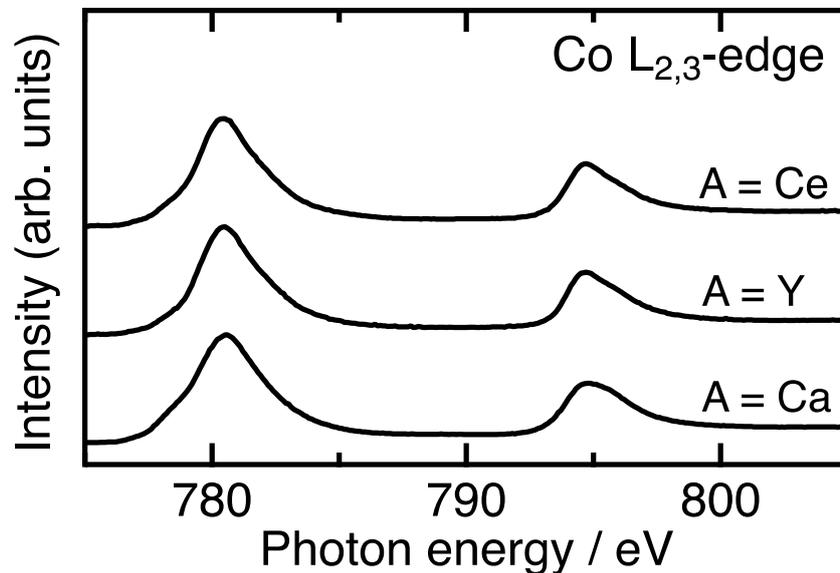


図3 Co L_{2,3} 端の X 線吸収スペクトル。

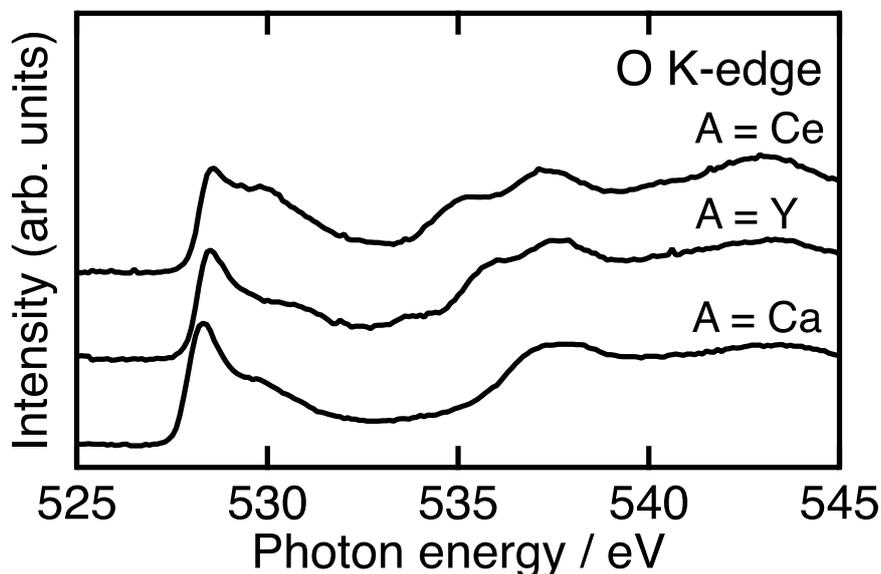


図4 O K 端の X 線吸収スペクトル。

図4に示すO K 端スペクトルにおいて、Ca → Y → Ce と置換するのに従って 528 eV 近傍のピーク強度が徐々に小さくなっている。これは異常高原子価イオンの Cu^{3+} や Co^{4+} イオンにおいて支配的なリガンドホールの存在割合が低下していることを示しており、A サイトイオン置換によって $\text{Cu} \cdot \text{Co}$ に供給された電子によって系全体のリガンドホールの総量が抑制されていることを裏付けている。

本研究において明らかにされた、 $\text{ACu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$) における A'・B サイトイオン価数の変化は、従来の四重ペロブスカイト酸化物における B サイトイオン価数の単調減少 ($\text{Ca}^{2+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Mn}^{4+}_4\text{O}_{12} \rightarrow \text{La}^{3+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Mn}^{3.75+}_4\text{O}_{12} \rightarrow \text{Ce}^{4+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Mn}^{3.5+}_4\text{O}_{12}$) とは異なる振る舞いである。

5. 今後の課題

一連の化合物における価数状態変化を実験的に明らかにすることに成功した。今後は、電子状態計算による理論的な検証を行い、詳細な電子状態についての議論を行う。また、電気化学触媒特性を評価し、電子状態との関係について明らかにする。

6. 参考文献

- [1] I. Yamada, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, Chem. Mater. 22, 5328-5332 (2010).
- [2] T. Mizokawa, Y. Morita, T. Sudayama, K. Takubo, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Shimakawa, Phys. Rev. B 80, 125105 (2009).

7. 論文発表・特許

・I. Yamada, M. Kinoshita, S. Oda, H. Tsukasaki, S. Kawaguchi, K. Oka, S. Mori, H. Ikeno, S. Yagi, Chem. Mater. 32, 3893-3903 (2020).

・S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, S. Mori, Nat. Commun. 6, 8249 (2015).

8. キーワード

四重ペロブスカイト型遷移金属酸化物、超高压合成、軟 X 線吸収分光

9. 研究成果公開について

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2020年7月）