

SrFeO_{3-δ}系酸化物の酸素放出における局所構造変化 Local structural changes during oxygen desorption in SrFeO_{3-δ}-based oxides

藤代史*

高知大学 理工学部, 〒780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1

Fumito FUJISHIRO*

Faculty of Science and Technology, Kochi University,
2-5-1 Akebono-cho, Kochi-shi, Kochi 780-8520, Japan

1 はじめに

酸素貯蔵材料(Oxygen Storage Materials: OSMs)は、酸素分圧や温度の変化により、気相中の酸素を出し入れできる機能性セラミックスの一つである。この酸素の出入りは、OSMsの構成元素の一つである遷移金属イオンの酸化還元(redox)反応により生じる。代表的なOSMsとして、ガソリン自動車の排ガス浄化用三元触媒の助触媒であるCeO₂-ZrO₂固溶体などが挙げられる。

OSMs中のredox反応機構の解明や新規材料創製のための設計指針の構築に向け、酸素放出に伴う遷移金属イオン種の電子状態変化や金属-酸素多面体の局所的な構造変化のその場観察が必要不可欠である。本研究では、OSMs候補物質の一つでありFeがredox種であるSrFeO_{3-δ}(SFO)試料、およびその固溶体試料を対象として、空气中、昇温過程での酸素放出時の局所構造変化を、in-situ XAFS法を用いて評価した。

2 実験

試料はPechini法を用いて合成した。SFO試料は、SrCO₃、およびFe(NO₃)₃・9H₂Oを原料試薬として用いた。固溶系としてはY置換試料を選び、Y₂O₃を試薬とした。化学量論比になるように秤量した試薬を希硝酸、イオン交換水に溶解し、クエン酸・エチレングリコールを加えて加熱、前駆体粉末を得た。その粉末を煅焼した後に加圧成型して、1000℃、および1200℃で空气中での加熱により焼成した。

XAFS測定は、PFのBL-9Cにて実施した。In-situセル(高温)を使い空気流中で透過法によりスペクトルを取得した。試料はBNと混合してΦ7mmの円筒形ステンレスホルダーに詰め、in-situセルにセットした。測定は、FeおよびSrのK吸収端を対象とし、Quick scanモードで行った。測定温度は、室温から900℃までの間を100℃間隔とした。

XAFSデータの解析には、Demeterパッケージに含まれるAthenaおよびArtemisを用いた。Athenaによりエネルギー較正、バックグラウンド除去および規格化処理を行い、EXAFS振動を抽出した。その後、結晶構造データ(cifファイル)を基にFEFFを用いて理論散乱パスを計算し、Artemisにより実験データとのカーブフィッティングを実施した。フィッ

ティングでは、近接する原子の散乱パスについて、原子間距離変化(ΔR)、Debye-Waller因子(σ^2)、および吸収端エネルギーシフト(ΔE_0)をパラメータとして最適化を行った。なお、多体効果による振幅減衰因子 S_0^2 は、あらかじめFe箔のXAFSデータを解析し、その際に得られた値(0.79)に固定した。

3 結果および考察

図1はSFO試料のin-situ XAFS測定から得られたEXAFS振動のフーリエ変換強度である。FEFFに使用した結晶構造は、立方晶ペロブスカイト型構造(空間群 $Pm-3m$ (no. 221))であり、散乱パスを計算した結果、得られたピークは図1のように同定された。昇温とともにピーク強度は減少した。これはDebye-Waller因子の増加による効果、およびFe-Oピークに関しては昇温時の酸素脱離による配位数の低下によると考えられる。そこでFe-Oを対象としてArtemisによるフィッティングを、1-2.5Åの範囲で実施した。配位数 N については、熱重量測定から得られた重量減少値がすべて酸素脱離によるものと仮定して、各温度でのSrFeO_{3-δ}の酸素量 $3-\delta$ を算出し、 $N = (3-\delta)/2$ として計算した値で固定した。

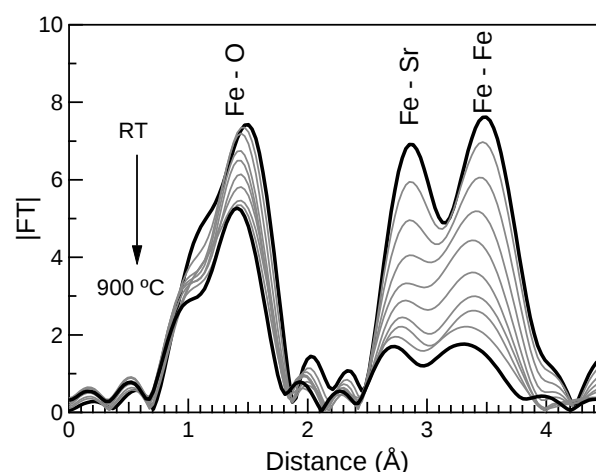


図1 SFO試料のFe周りのフーリエ変換強度|F(T)|

Artemisによるフィッティングの結果、Fe-O間の距離は温度に依らずほぼ一定で、 $R_{Fe-O} = 1.875(3)$ Åと求まった。これは昇温時に生じる酸素の脱離、お

よびそれに伴う Fe イオンの還元が、Fe-O 多面体の局所的なサイズ変化に影響を与えないことを示している。Sr サイトに 3 価の Y を置換し、試料中の酸素量を増加させた固溶体試料($\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$)についても同様の実験・解析を行った。その結果、異元素置換による格子体積の増加を反映して Fe-O 間の距離はわずかに増加したが、温度依存性は観測されず、 $R_{\text{Fe-O}} = 1.893(4) \text{ \AA}$ でほぼ一定であった。一方、Debye-Waller 因子はいずれの試料においても、昇温とともに増加傾向を示した。

図 2 に Sr の K 端の in-situ XAFS 測定から算出した Sr 周りの EXAFS 振動のフーリエ変換強度の温度依存性を示す。FEFF による計算から、各ピークは図 2 のように同定された。

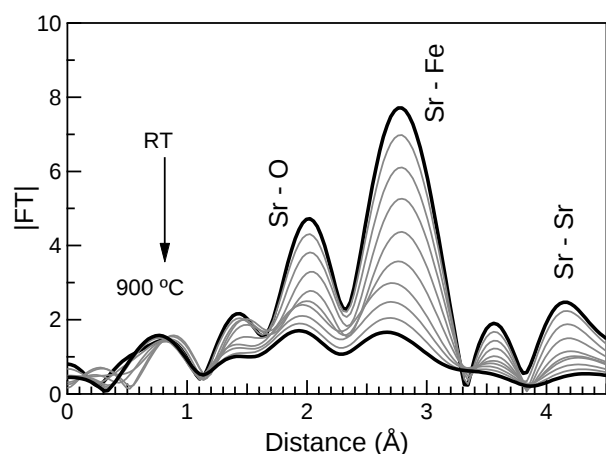


図 2 SFO 試料の Sr 周りのフーリエ変換強度[FT]

得られたデータについて、Sr-O および Sr-Fe を対象とし Artemis によるフィッティングを、1–3.5 Å の範囲で実施した。なお、 N は Fe のときと同様に算出し、 S_0^2 は 1 に固定した。

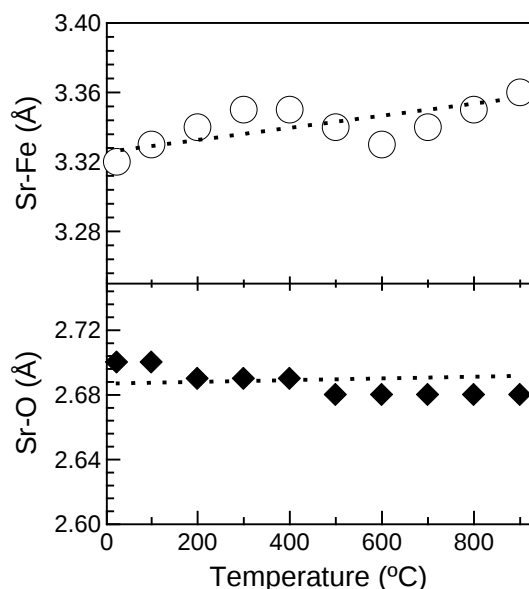


図 3 SFO 試料の Sr K 端の XAFS 測定から解析された Sr-O 間および Sr-Fe 間距離の温度依存性

図 3 にフィッティングで得られた Sr-O 間および、Sr-Fe 間の距離の温度依存性を示す。Sr-O 間距離は Fe-O 間距離と同様にあまり温度変化が観測されず、 $R_{\text{Sr-O}} = 2.612(3) \text{ \AA}$ でほぼ一定であった。一方、Sr-Fe 間距離は温度の増加とともに多少の増減はあるが、昇温過程を通じて原子間距離が増加する傾向が見られた。これは酸素脱離による還元膨張の影響が金属カチオン間でより大きく働いているためと推測される。また、Debye-Waller 因子は、いずれの散乱パスにおいても温度とともに増加した。

4 まとめ

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ およびその固溶体を対象として、空气中昇温過程での in-situ XAFS 測定を行った。 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 試料では Fe および Sr の K 端の XAFS 測定を実施し、Y を Sr サイトに置換した試料では Fe の K 端のみを測定した。Artemis を用いたフィッティングにより各原子間距離、デバイワラー因子の温度変化を解析した。その結果、Fe-O および Sr-O 間距離では、酸素脱離および熱膨張による原子間距離の変化は観測されなかった。このことは、ペロブスカイト型構造において酸素放出時に酸素に最も近接した原子との距離は変化しない、すなわち、Fe-O 多面体（あるいは Sr-O 多面体）の局所構造変化は少ないことを示している。一方、金属間距離(Sr-Fe)は酸素脱離により増加し、これは還元膨張の影響をより大きく受けたためと推測された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 23K04891 の助成を受けたものです。

* f.fujishiro@kochi-u.ac.jp