

(Ca, Sr)FeO_{3-δ} の Fe イオンの昇温還元挙動の in-situ XAFS 測定 In-situ XAFS for reduction of Fe ions in (Ca, Sr)FeO_{3-δ} by heating

藤代 史¹, 片山 那美²

¹高知大学 理工学部

〒780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1

²高知大学大学院 総合人間自然科学研究科

〒780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1

Fumito FUJISHIRO^{1,*} and Nami KATAYAMA²

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

²Graduate School of Integrated Arts and Sciences, 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、雰囲気ガス中の酸素分圧の変化や温度変化により、気相中へ酸素の出し入れが可能な機能性セラミックスの一つである。このような酸素の吸収・放出は、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。本課題では、OSMs 候補物質の一つであり Fe が redox 種である SrFeO_{3-δ}(SFO)試料と、Fe の redox 反応による酸素の吸収放出を示さない Ca₂Fe₂O₅(CFO)試料について、in-situ XAFS 法を用いて Fe K 端の XANES, EXAFS スペクトルの温度変化を比較した。

2 実験

試料は Pechini 法を用いて合成した。CaCO₃, SrCO₃, および Fe(NO₃)₃ · 9H₂O を原料試薬として用いた。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・エチレンジアミンを加えて加熱、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 °C、および 1200 °C で空気中で加熱して試料とした。

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 Φ7 mm 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 の K 吸収端を対象とし、約 6600 eV から 8211 eV の範囲で Quick scan モードで行い、室温から 900 °C までの間を 100 °C 間隔で実施した。

3 結果および考察

粉末 X 線回折より、SFO 試料は直方晶 Sr₄Fe₄O₁₁ 型構造で同定でき、ヨウ素滴定の結果から Fe の価数は 3.56+ と決定された[1]。CFO 試料は化学式 Ca₂Fe₂O₅ で表される直方晶 brownmillerite 型構造と同定されたため、Fe³⁺ であると推測された。図 1 に室温での Fe K 端の XANES スペクトルを示す。吸収の立ちあがりのエネルギーを比較すると、SFO 試料のほうが高エネルギー側に位置することから、得られた試料中の Fe の価数は SFO 試料のほうが大きいことが示された。この結果はヨウ素滴定の結果と一致した。また、プレエッジピークの強度を比較すると、CFO 試料のほうが大きいことがわかる。両試料の結晶構造を比較すると、SFO 試料では FeO₅ 多面体と FeO₆ 八面体が、CFO 試料では FeO₄ 四面体と FeO₆ 八面体がそれぞれ 1:1 で存在するため、CFO 試料のほうがプレエッジピークの強度が大きくなったと推測される。

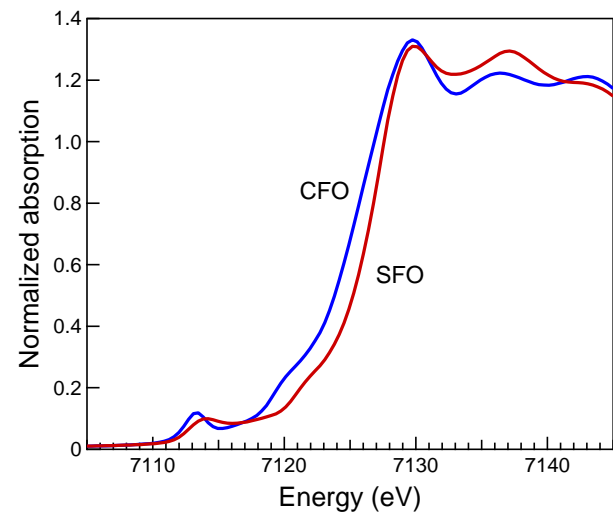


図1 室温における SFO および CFO 試料の Fe K 端の XANES スペクトル

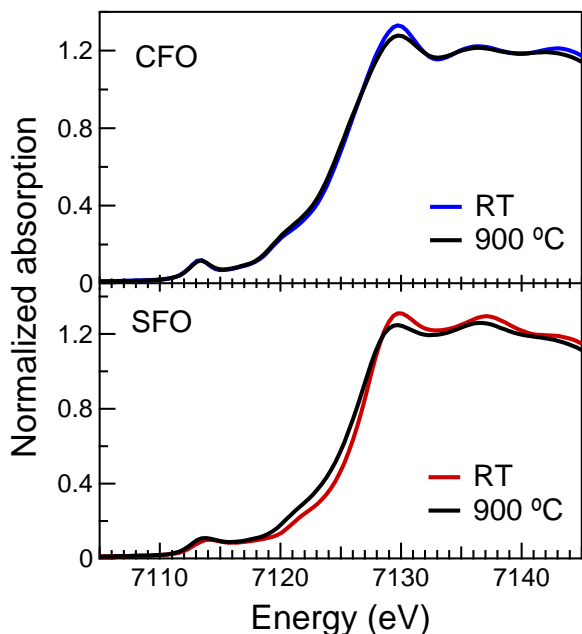


図2 室温、900 °Cでの SFO および CFO 試料の Fe K 端の XANES スペクトル

図2に室温と900 °Cでの XANES スペクトルを示す。温度の上昇により、SFO 試料のスペクトルの Fe K 端は低エネルギー側にシフトしたのに対し、CFO 試料では変化が無かった。これは SFO 中の Fe イオンは還元を伴った酸素放出を示すが、CFO 中では Fe³⁺のまま還元しないことに対応している。図3に EXAFS 振動 $\chi(k)$ に k^3 の重みを掛けて動径構造関数 FT を算出した結果を示す。

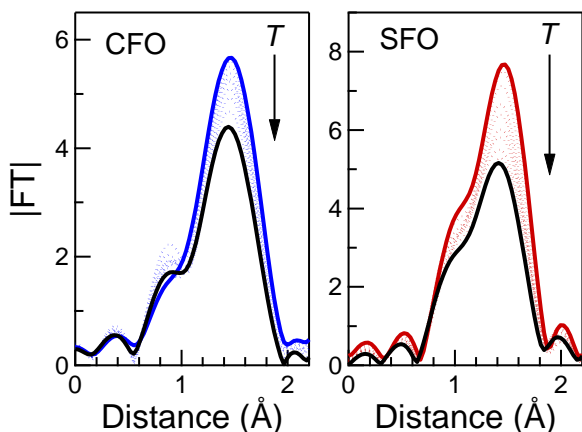


図3 EXAFS 解析より得られた SFO および CFO 試料の動径構造関数 FT の温度変化

温度上昇とともにいずれの試料の第一近接原子に起因する FT ピークの強度が低下した。これはデバイワラー因子の増加による効果と考えられる。しかし、ピーク強度の減少量は SFO 試料のほうが大きかった。このことは温度上昇による酸素脱離の結果、SFO 中の Fe の配位数が減少したためと考えられる。

4 まとめ

本課題では、Fe イオン周りの配位環境が類似した SFO、CFO 試料を用いた in-situ XAFS 測定を実施し、昇温時の Fe の電子状態変化、局所構造変化を比較した。その結果、Fe イオンの還元の有無や酸素放出による配位数の減少を高温・還元環境下で直接的に評価できることが判明した。SFO 試料は Sr、Fe 両サイトへ様々な元素を置換でき、置換元素の種類や量に応じて酸素貯蔵特性が変化する。今後は、それら置換元素種も含めた各元素に対する in-situ XAFS 測定により、redox 種の局所的な電子状態、原子構造変化を反応環境下で直接的に調査し、SrFeO_{3-δ} 系 OSMs の酸素貯蔵能の解明を目指す (G 課題: 2022G547 にて継続中である)。

謝辞

本実験を実施するにあたり、KEK の丹羽尉博博士には、in-situ XAFS 測定に関するすべてのことを一から丁寧にご指導いただき、また、XAFS にかかる理論、XANES スペクトルのデータ解析についてもご教授いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

[1] F. Fujishiro *et al.*, *J. Solid State Chem.* **283**, 121152 (2020).

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