

(様式第4号)

**プロトン導電性ペロブスカイト化合物の特異な反応性に関する研究
(1)**

**XAFS study of proton conducting perovskite compounds with unique reactivity
(1)**

蔭山 博之、野村 勝裕

Kageyama Hiroyuki and Katsuhiko Nomura

独立行政法人産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. 概要

本研究では、歪んだペロブスカイト構造を持つ $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ (M=Mn, Co など)系化合物を対象として、県有ビームライン BL15 において La L₃、Sc K、Mn K および Co K-XAFS 測定を室温で行い、組成の相違による材料中の金属イオン周りの局所的な結晶構造の変化および価数の変化を調べた。

Electronic states and local structures of metal ions in LaScO₃-based compounds, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ (M=Mn, Co and so on) with distorted perovskite structure were analyzed by X-ray absorption fine structure (XAFS). The La L₃, Sc K, Mn K, and Co K-XAFS of the perovskite compounds were measured at beam line BL15 with transmittance mode at room temperature.

2. 背景と研究目的：

ペロブスカイト型構造及びその類似構造を持つ金属酸化物は、結晶を構成する金属イオンの組み合わせにより、様々な種類の導電性 - プロトン導電性、酸化物イオン導電性、電子導電性、ホール導電性など - が生じる。我々は、歪んだペロブスカイト構造を持つランタンスカンデート (LaScO₃) 系化合物において高いプロトン導電性を見出した[1]。

現在、我々は、前述のプロトン導電性材料と同様に LaScO₃ 系化合物をベースとして混合導電性 (プロトン - ホール (または電子) 導電性) を示すことが期待される $(\text{La},\text{A})(\text{Sc},\text{M})\text{O}_3$ 系化合物 (A=Sr, Ba など、M=Mn, Co など) を調製している。また、我々は、前述の LaScO₃ 系化合物をベースとするペロブスカイト粉末を白金箔の上で焼成すると、白金が固相で溶出してペロブスカイト格子中に取り込まれることを見出した [2]。更に、この白金-ペロブスカイト試料を水素雰囲気中で還元すると、ペロブスカイト表面上でナノ粒子となり、特異な触媒活性を発現することを見出した [3]。

本研究では、まず第1段階として、混合導電性が期待される $(\text{La},\text{A})(\text{Sc},\text{M})\text{O}_3$ 系化合物 (A=Sr など、M=Mn, Co など) を対象として XAFS 測定を行い、これらペロブスカイト化合物の組成

の相違による材料中の金属イオン周りの局所的な結晶構造の変化、および価数の変化を調べ、別途実施する XRD 解析等の結果を併せて、導電特性との関係を検討することを目的とした。

3. 実験内容：

XAFS測定は、県有ビームラインBL15を利用して行った。サンプルは、固相反応法で調製した粉末試料をポリマーテープに固定したものをを用いた。測定に使用した試料は、LaScO₃をベースとする $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{3-\delta}$ (X = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0) および $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_1)\text{O}_{3-\delta}$ 、並びに参照試料の LaScO₃、LaCoO₃、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{ScO}_{3-\delta}$ 、Sc₂O₃、およびMnO₂である。各々、含まれる金属元素の内でBL15の測定可能エネルギー範囲に適した Sc K, Mn K, Co K およびLa L₃吸収端のXAFSをSi(111)のモノクロメータで分光した放射光を用いて通常の透過法により室温で測定した。

4. 結果、および、考察：

図1に各試料の La 原子周りの動径構造関数を示す。歪んだペロブスカイト構造を持つ LaScO₃ と比べて、Mn および Co を添加した試料では、A サイトの La 原子周りの構造は、歪みの小さなペロブスカイト構造を持つ LaCoO₃ に類

似した構造となっている。図2に各試料のSc原子周りの動径構造関数を示す。BサイトのSc原子周りでは、第1配位圏の酸素8面体6配位の構造は、MnおよびCoを添加した試料でもLaScO₃に類似している。しかし、第2配位圏以降の構造は、LaScO₃とはかなり異なっている。これらの結果は、添加されたMnやCoなどの遷移金属イオンがBサイトに入る際に価数および配位構造を最適な状態に変化させることにより、Bサイトの8面体6配位の傾き角が減少して理想的なペロブスカイト構造からの歪みが緩和されることを示唆している。

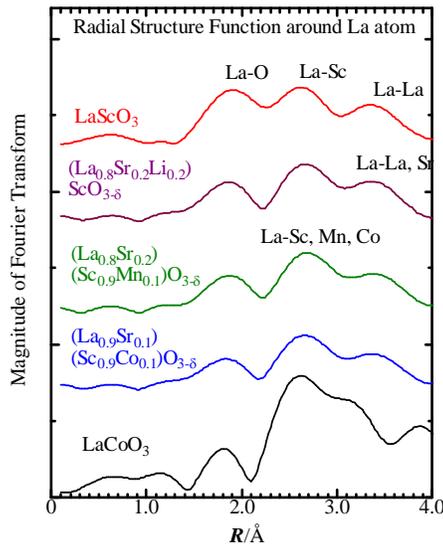


図1. 各試料のLa原子周りの動径構造関数。

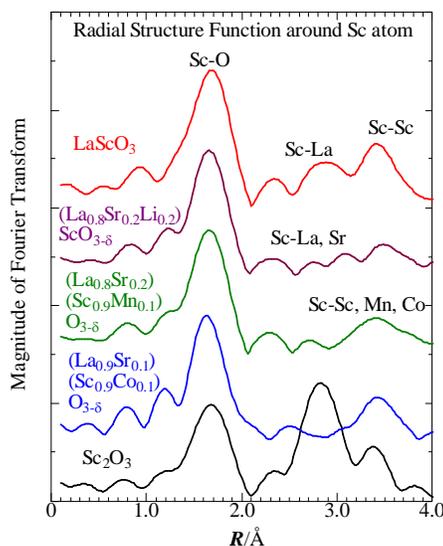


図2. 各試料のSc原子周りの動径構造関数。

図3に(La_{0.8}Sr_{0.2})(Sc_{1-x}Mn_x)O₃ (x=0.1, 0.25, 0.5,

0.75, 1.0)のMn K-XANES領域の比較を示す。今回測定した(La_{0.8}Sr_{0.2})(Sc_{0.9}Mn_{0.1})O_{3-δ}では、吸収端のエッジジャンプの位置は、Mn₂O₃や(La_{0.8}Sr_{0.2})(Sc_{1-x}Mn_x)O₃ (x=0.75, 0.5, 0.25)より高エネルギー側に位置する。しかし、ピークトップの位置は、MnO₂より低エネルギー側に位置することから、Mn³⁺/Mn⁴⁺の混合原子価を持つと推定される。

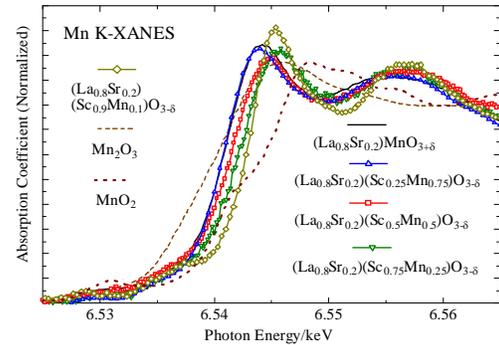


図3. (La_{0.8}Sr_{0.2})(Sc_{1-x}Mn_x)O₃ (x=0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0)、MnO₂およびMn₂O₃のMn K-XANES領域の比較。

5. 今後の課題：

(La_{0.8}Sr_{0.2})(Sc_{0.9}Mn_{0.1})O₃のMn K-EXAFS領域、および(La_{0.8}Sr_{0.2})(Sc_{0.9}Co_{0.1})O₃のCo K-EXAFS領域では、吸収元素の含有量が僅かであるため、残念ながら動径構造関数を算出するに十分な質のデータは得られなかった。機会があれば、蛍光法による測定を試みてみたい。

6. 論文発表状況・特許状況

なし。

7. 参考文献

- [1] K. Nomura, H. Kageyama, et al., "Proceedings of the 9th Asian Conference on Solid State Ionics - The Science and Technology of Ions in Motion", 151, World Scientific (2004).
- [2] K. Nomura, M. Daté, H. Kageyama, and S. Tsubota, *J. Mater. Res.*, **22**(10), 2647 (2007).
- [3] M. Daté, K. Nomura, H. Kageyama, H. Imai, and S. Tsubota, *Catal. Lett.*, **117**(3-4), 107 (2007).

8. キーワード

・ペロブスカイト型化合物

ABO₃の一般式で表される一群の無機化合物。Aサイトの金属陽イオンは、酸素12配位の構造を持ち、Bサイトの金属陽イオンは、酸素8面体6配位の構造を持つ。強誘電性、イオン導電性、電子導電性(超伝導性)、酸化触媒活性など多様な機能を発現する化合物群である。

