

# 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

蔭山 博之、野村 勝裕

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

最近、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 ( $\text{LaScO}_3$ ) 系化合物において高いプロトン導電性を見出した。現在、我々は、前述のプロトン導電性材料と同様に  $\text{LaScO}_3$  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) を示すことや特異な触媒活性を発現することが期待される  $(\text{La,A})(\text{Sc,M})\text{O}_3$  系化合物 (A=Sr, Ba など、M=Mn, Co, Pt など) を調製している。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  $(\text{La,A})(\text{Sc,M})\text{O}_3$  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た。

XAFS 測定は、県有ビームライン BL15 を利用して行った。測定に使用した試料は、 $\text{LaScO}_3$  をベースとする  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$  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  $\text{LaScO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{MnO}_2$  である。各々、含まれる金属元素の中で 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  $L_3$  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測定した。解析の結果、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  $\text{LaScO}_3$  に類似しているが、第2配位圏以降の構造は、 $\text{LaScO}_3$  とはかなり異なっていることが分かった。また、今回測定した  $\text{MnO}_2$ 、および別途測定を行った  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  や  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) の Mn K-XANES 領域の比較から、今回測定した  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$  のエッジジャンプの位置は、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  や  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.75, 0.5, 0.25$ ) のものより高エネルギー側に位置することが分かった。しかし、ピークトップの位置は、 $\text{MnO}_2$  より低エネルギー側に位置することから、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  の混合原子価を持つと推定された。

# 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

蔭山博之<sup>A</sup>, 野村勝裕<sup>A</sup>, 伊達正和<sup>B</sup>, 藤谷忠博<sup>B</sup>

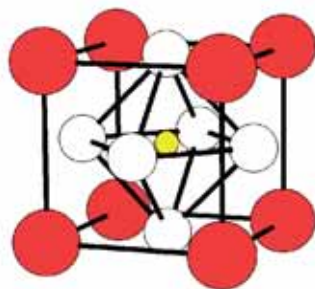
<sup>A</sup>産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

<sup>B</sup>産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門

本研究の一部は、科研費特定領域「配位空間の化学」  
—「配位空間場制御材料の創製とそのエネルギーデバイ  
スへの応用展開」において実施したものです。

## 1. 新規高速プロトン 導電性材料の創製①

$A^{3+}B^{3+}O_3$ ペロブスカイト型構造



● : Aサイト(La<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup> イオン)

● : Bサイト(Sc<sup>3+</sup> イオン)

○ : O<sup>2-</sup> イオン

ペロブスカイト構造を持つ  
LaScO<sub>3</sub>系化合物

↓ 中心金属選択+配位構造設計

↓ 異種ドーピング元素の選択等

プロトンが吸蔵される空間を持ち、  
高速ホッピングが可能な結晶構造

### Tool 1

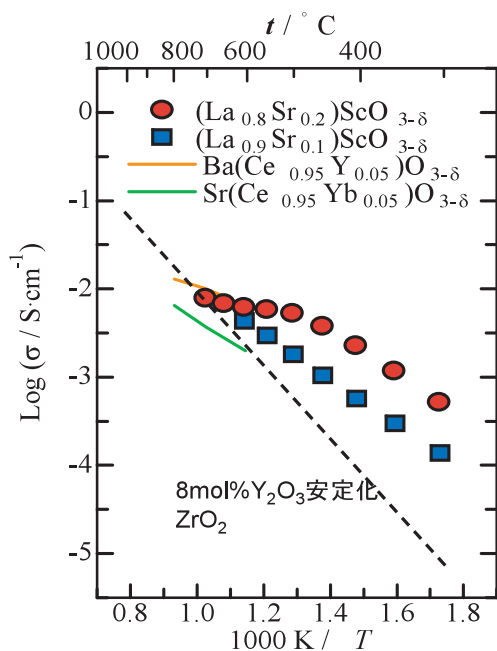
In-situ XRD、  
中性子回折、  
**XAFS** →  
Well-defined  
配位構造

### Tool 2

電荷担体マップ  
エネルギーデバ  
イス(燃料電池  
等)への適用可  
能性検討

配位空間場の精密制御による  
高速プロトン導電性材料(電解  
質材料)の創製

## 新規高速プロトン導電性材料の創製②



ペロブスカイト配位空間  
場制御による高速プロ  
トン伝導体の開発に成功  
( $6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ @600°C)

•Nomura et al., *Solid State Ionics*,  
175, 553 (2004).

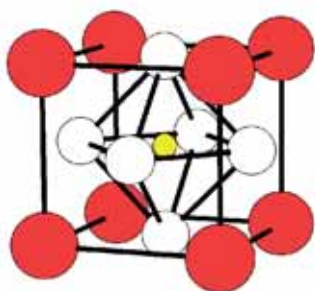
電気化学デバイス用電解  
質には、機械的強度、ガ  
スの非透過性などが必要



(La,Sr)ScO<sub>3-δ</sub>緻密焼結体(相対  
密度98%以上)の作製に成功→  
センサ用材料への適用を検討中

## 2. 新規混合導電性 (電極)材料の創製

A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>ペロブスカイト型構造



- : Aサイト(La<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>イオン)
- : Bサイト(Sc<sup>3+</sup>,  
Mn<sup>3+?</sup>, Co<sup>3+?</sup>イオン)
- : O<sup>2-</sup>イオン

ペロブスカイト構造を持つ  
LaScO<sub>3</sub>系化合物

↓ 中心金属選択+配位構造設計

↓ 異種ドーピング元素の選択等

プロトンが吸蔵される空間を持ち、  
高速ホッピングが可能な結晶構造

電子(ホール)導電性の賦与

Tool 1

In-situ XRD、  
中性子回折、  
XAFS →  
Well-defined  
配位構造

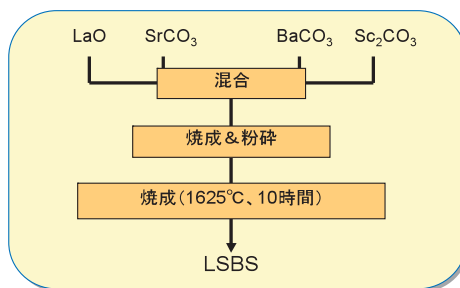
Tool 2

電荷担体マップ  
エネルギーデバ  
イス(燃料電池  
等)への適用可  
能性検討

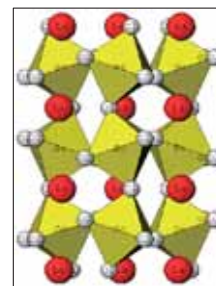
配位空間場の精密制御による  
高性能混合導電性材料(電極  
材料)の創製

### 3. ペロブスカイト型化合物への白金の固相溶出

バリウムを含有するランタンスカニデート系ペロブスカイト複合酸化物 ((La,Sr,Ba)ScO<sub>3-δ</sub>, 以下LSBS)の粉末を白金箔の上で加熱すると、白金が固相でペロブスカイト粉末に溶出して濃青色を呈する。このPt/LSBS粉末を水素雰囲気で還元すると、特異な触媒活性を示すことを見出した。



(La,Sr,Ba)ScO<sub>3-δ</sub>の調製



LaScO<sub>3</sub>の結晶構造

比表面積: 3 m<sup>2</sup>/g、白金の含有量: 0.5 wt%



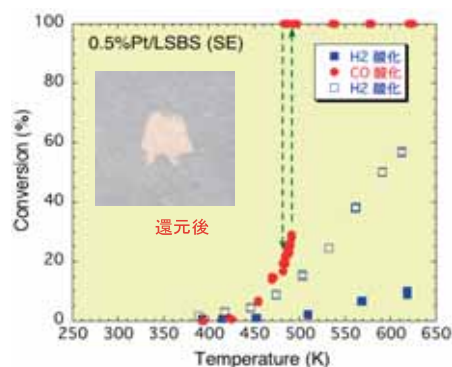
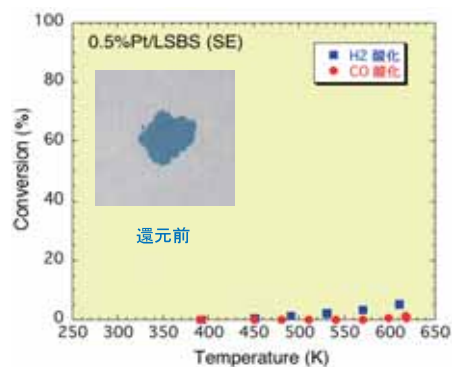
LSBSへの白金の固相溶出

### Pt/LSBSの触媒活性

空气中で前処理した試料は殆ど触媒活性を示さなかったが、水素還元後は脱色してCO酸化および水素酸化活性が発現した。金以外の貴金属触媒では通常、CO酸化よりも水素酸化の活性の方が高くなるが、Pt/LSBS触媒ではこの関係が逆転して、水素酸化よりもCO酸化の活性の方が高くなった。

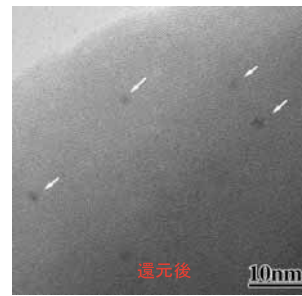
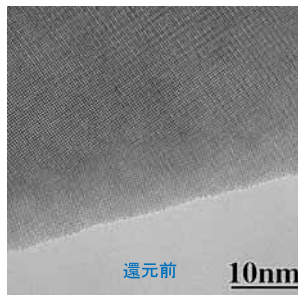
- ・前処理  
空気中350°C30分
- ・還元処理  
水素中350°C60分
- ・反応ガス  
1% CO or H<sub>2</sub> in Air
- ・空間速度  
20,000 ml/h·g-cat

水素還元前(上)および還元後(下)のPt/LSBSの触媒活性

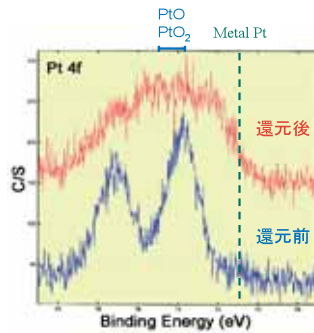


## Pt/LSBSの解析①

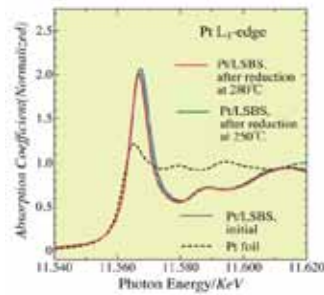
XRD、XPS、XAFS、TEM等による解析の結果、白金はイオンとして、主にペロブスカイト格子のBサイトを占有していることが分かった。水素還元により白金の一部が還元されて、表面にはナノ粒子も観測されたが、白金の大部分は未還元のままと推察される。



水素還元前（左）および還元後（右）のPt/LSBSのTEM写真



Pt/LSBSのXPS測定結果

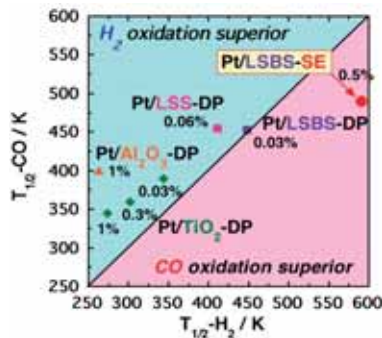


Pt/LSBSのXANES測定結果

## Pt/LSBS解析②



未還元状態や析出沈殿法で調製した場合は特異な活性を発現しないこと、CO吸着量が極端に少ないこと等から、電子状態が変化した白金が特異な触媒活性に寄与していると考えられる。



白金触媒の活性比較

白金触媒のパルス吸着測定結果

触媒	Pt担持量 (wt%)	CO吸着量 (cm <sup>3</sup> /g-cat)	Pt分散 (%)	Pt平均粒径(nm)
Pt/LSBS-SE	0.5	0.001	0.3	—
Pt/LSBS-DP	0.03	0.019	56.1	2.0
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DP	1.0	0.515	44.8	2.5
Pt/TiO <sub>2</sub> -DP	1.0	1.104	96.1	1.2

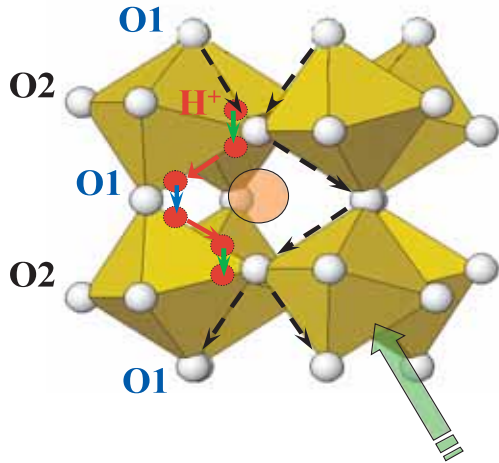
- Pt金属を含バリウムペロブスカイト (LSBS) と共に加熱すると、固相溶出現象が起きた。
- 水素還元後のPt-ペロブスカイト系 (Pt/LSBS) は、通常のPt触媒とは異なり、水素酸化よりもCO酸化に高い活性を示した。
- Pt/LSBSの解析の結果、特異な触媒活性が発現する時には、部分的に還元された白金イオンと白金ナノ粒子が共存していることが分かった。



## 4. (La,Sr)(Sc,M)O<sub>3-δ</sub>系導電材料の局所構造解析

Aサイト(La, Sr)

Bサイト(Sc, Mn, Co)



•XAFSにより、BサイトにあるMn原子(Co原子、Sc原子)の電子状態およびMn原子(Co原子、Sc原子)まわりの局所構造を調べる。

•XAFSにより、AサイトにあるLa原子(Sr原子)の電子状態およびLa原子(Sr原子)まわりの局所構造を調べる。



例えば、BサイトにあるMn原子(Co原子、Sc原子)の電子状態(価数)を検討する。

## XAFSスペクトル測定

分光結晶: Si(111)、

透過法、室温

Sc K吸収端(4489 eV) XAFS

La L<sub>3</sub>吸収端(5484 eV) XAFS

Mn K吸収端(6538 eV) XAFS

Co K吸収端(7710 eV) XAFS

**測定試料**

(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)(Sc<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub>

(x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75)、

(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)(Sc<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>3-δ</sub>

**参照試料**

Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaScO<sub>3</sub>、

(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+δ</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

MnO<sub>2</sub>、LaCoO<sub>3</sub>

九州シンクロトン光研究  
センター SAGA-LS BL15



実験ハッチ外観



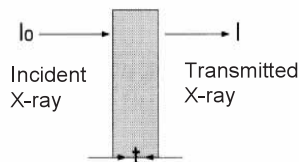
実験ハッチ内

## 結果および考察

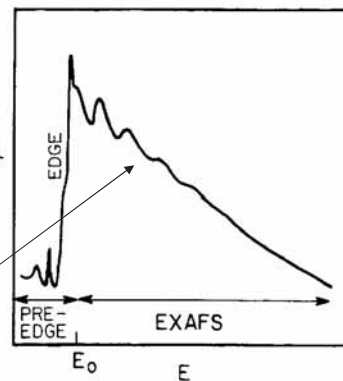
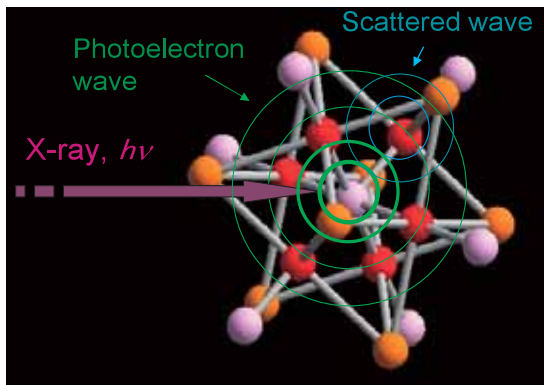
図1、および図2に、それぞれ、各試料のLa  $L_3$ -XANES領域とLa原子周りの動径構造関数、および各試料のSc K-XANES領域とSc原子周りの動径構造関数を示す。歪んだペロブスカイト構造を持つ $\text{LaScO}_3$ と比べて、MnおよびCoを添加した試料では、AサイトのLa原子周りの構造は、歪みの小さなペロブスカイト構造を持つ $\text{LaCoO}_3$ に類似した構造となっている。一方、BサイトのSc原子周りでは、第1配位圏の酸素8面体6配位の構造は、MnおよびCoを添加した試料でも $\text{LaScO}_3$ に類似している。しかし、第2配位圏以降の構造は、 $\text{LaScO}_3$ 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3に $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.25, 0.5, 0.75$ )、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3+\delta}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、および $\text{Mn}_2\text{O}_3$ のMn K-XANES領域の比較を示す。最もMnドーパ量の少ない $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ では、吸収端のエッジジャンプの位置は、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ や $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.75, 0.5, 0.25$ )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、 $\text{MnO}_2$ より低エネルギー側に位置することから、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の混合原子価を持つと推定される。

## X-Ray Absorption Fine Structure, XAFS の概要

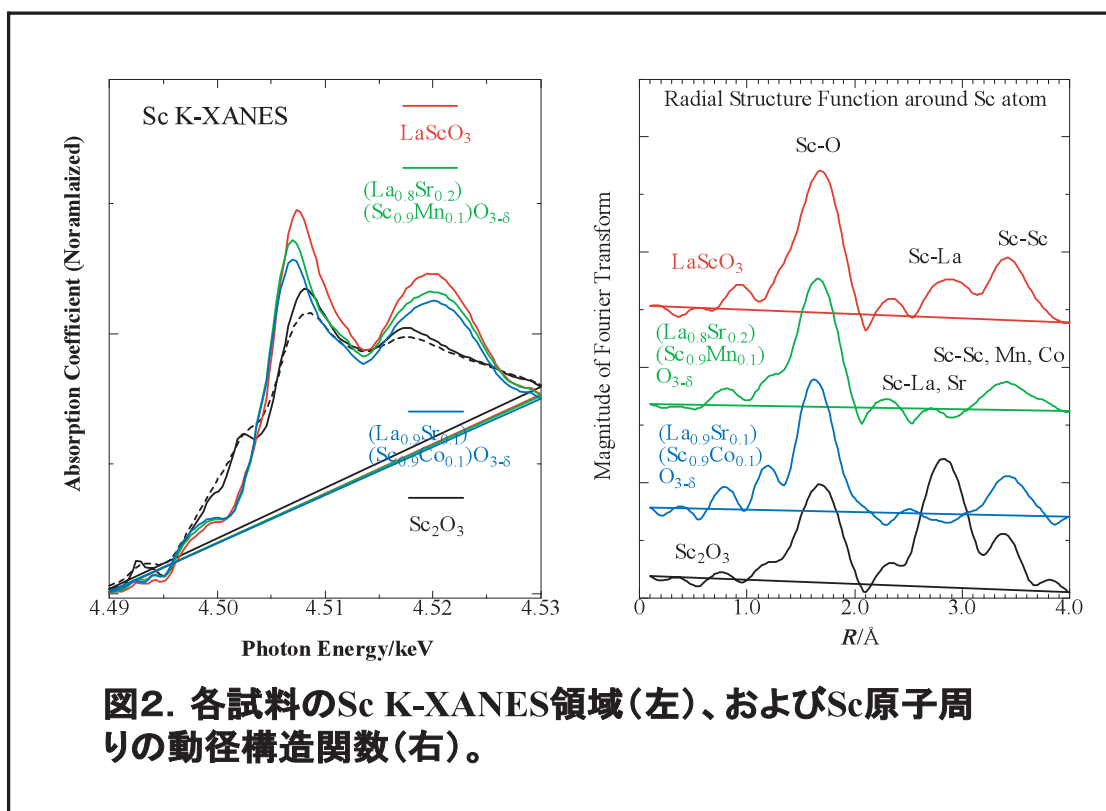
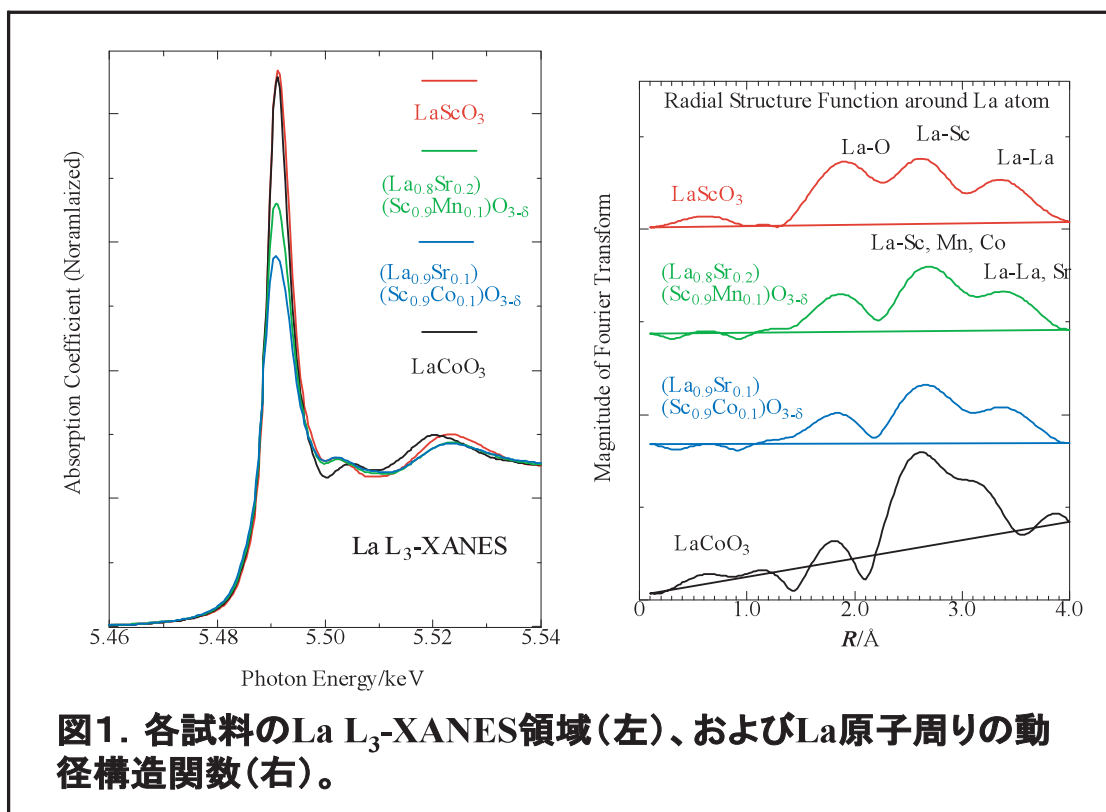


物質のX線吸収係数（結晶、非晶質、ガラス、液体、それらの混合物など）

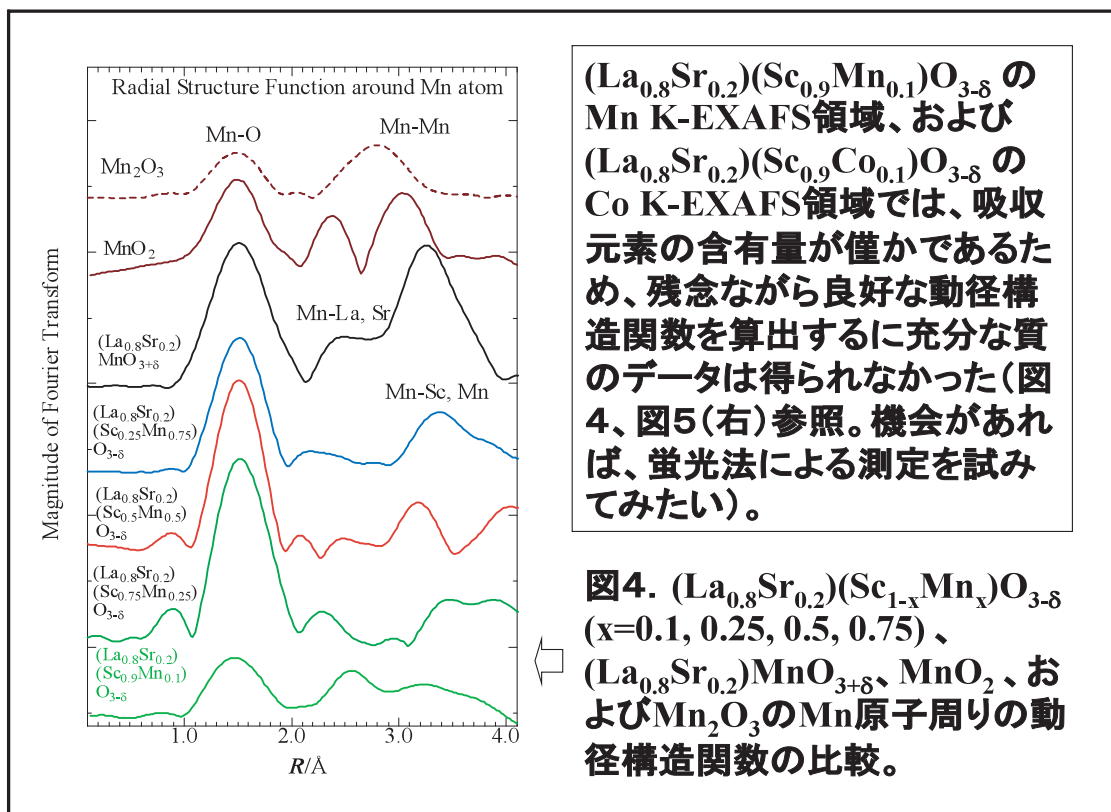
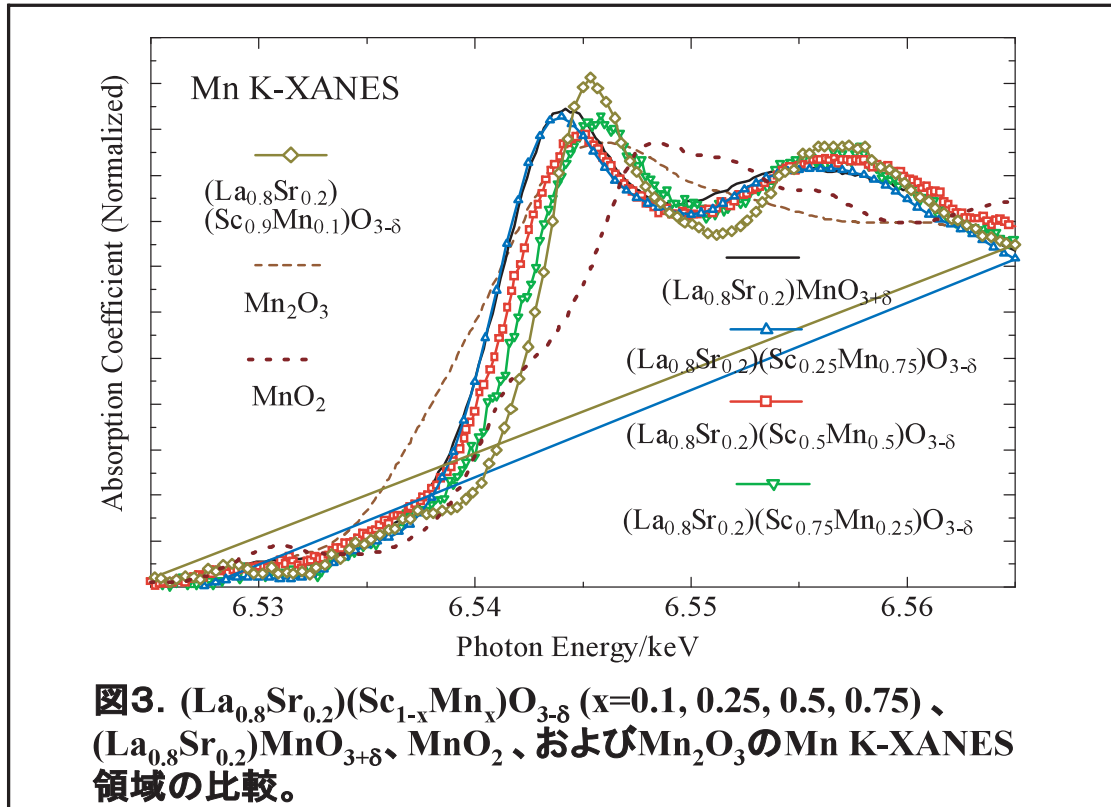


物質に入射したX線は、吸収原子の内殻電子を励起し、光電子波が励起された吸収原子から放出される。伝播する光電子波は、途中に配位原子がある場合、後方散乱される。この際に生じる干渉効果がXAFSの起源である。→

**観測する元素ごとの配位構造**







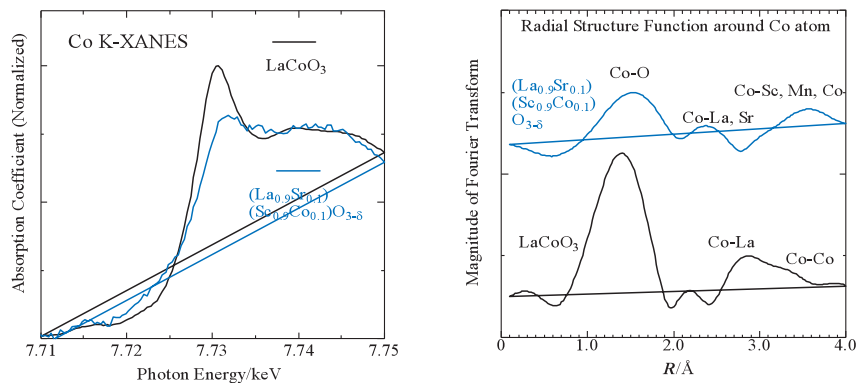


図5.  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 、および $\text{LaCoO}_3$ のCo K-XANES領域(左)、およびCo原子周りの動径構造関数(右)。

Co K-XANES領域の比較から、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 中のCoは、参照試料の $\text{LaCoO}_3$ と似た価数を持つと推定される。しかし、Co原子周りの動径構造関数は、 $\text{LaCoO}_3$ のものとは異り、むしろ $\text{LaScO}_3$ のSc周りの動径構造関数に類似している。

## $(\text{La},\text{Sr})(\text{Sc},\text{M})\text{O}_{3-\delta}$ 系導電材料 についてのまとめ



本研究では、歪んだペロブスカイト構造を持つ $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ )系化合物などを対象として、県有ビームラインBL15において、La  $L_3$ 、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。解析の結果、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 $\text{LaScO}_3$ に類似しているが、第2配位圏以降の構造は、 $\text{LaScO}_3$ とはかなり異なっていることが分かった。

また、参照試料や $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ )のMn K-XANES領域の比較から、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 中のMnは、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の混合原子価を持つと推定された。一方、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 中のCoは、配位構造はやや異なるが、参照試料の $\text{LaCO}_3$ と似た価数を持つと推定された。

### 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).