

# In situ XAFS による混合導電性ペロブスカイト型複合金属酸化物の 酸素収脱着挙動の観察

○西堀麻衣子、安慶直樹、寺岡靖剛  
九州大学大学院総合理工学府

酸素分離用混合導電性ペロブスカイト型複合金属酸化物 (ABO<sub>3</sub>) は、A サイトにアルカリ土類、B サイトに Co や Fe を含む。酸素脱離に伴う還元は混合導電体での酸素分離に不可欠であり、高温での B サイトイオンの還元挙動を理解することが、高い透過能と安定性を併せ持つ材料開発にとって重要である。我々は本材料における酸素の収脱着挙動の直接的な理解を目的として、LaSrCoFe 系ペロブスカイト中の B サイト金属イオン (Co および Fe) の昇温酸素脱離過程における価数および局所構造変化を検討した

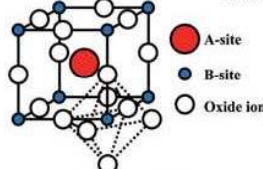
酸素 100ppm/He 雰囲気下での酸素昇温脱離に伴う La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> の Co-K および Fe-K 吸収端 XANES スペクトル測定の結果、400°C までの温度範囲では Co および Fe が徐々に還元される様子が観察されるが、Co および Fe とともに 600°C 以上で急激な変化が生じることが分かった。この結果は、400°C までは α 酸素脱離に伴う還元が生じているが、600°C 以上で β 酸素脱離に伴うブラウンミラライト型構造への相転移が生じたことを示すと考えられる。また、同時に行った酸素存在下での酸素昇温脱離測定からは、400°C まではそれほど酸素脱離ピークが生じておらず、それ以降で 500°C 付近に最大値をもつ酸素脱離プロファイルを得ており、XAFS の結果と矛盾が無いことが明らかとなった。

---

# In situ XAFSによる混合導電性ペロブスカイト型複合金属酸化物の酸素吸脱着挙動の観察

西堀 麻衣子, 安慶直樹, 内山智貴, 寺岡 靖剛  
九州大学大学院総合理工学府

**Introduction**



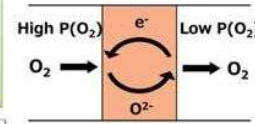
→ ペロブスカイト型酸化物 (ABO<sub>3</sub>)

➢ A-site に La / Sr、B-site に Co / Fe を含む材料で構成する『酸化物イオン-電子混合導電性ペロブスカイト型酸化物 (ABO<sub>3</sub>)』は、雰囲気温度や酸素分圧の変化に応じて、基本的な結晶構造を変化させることなく、格子酸素を可逆的に吸脱着することができる。

→ 酸素分圧の異なる2室の隔壁として用いると、酸素分圧差のみを駆動力に電気化学的に酸素が透過するため、省エネルギーな酸素製造技術として注目

- ✓ 酸素脱離に伴う B-site イオンの還元は混合導電体での酸素分圧に不可欠
- ✓ 高温での還元挙動の理解が、高い透過能と安定性を併せ持つ材料開発にとって重要

(本研究の目的)  
**混合導電体として用いるペロブスカイト型酸化物の酸素吸脱着挙動の直接観察**



混合導電体膜による酸素分離

**Experimental**

✓ 試料調製 (La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>: LSCF1991)  
La, Sr, Co, Fe の硝酸塩 + DL-malic acid 混合水溶液の蒸発乾固 1050 °C 5h 焼成により LSCF1991 を合成

✓ XAFS測定 @ SAGA-LS BL06 九州大学 BL  
• 試料: La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF1991) thin film  
• 測定法: 透過法 in-situ Q-XAFS, He 雰囲気下  
• 吸収端: Fe K-edge (7.11 keV) および Co K-edge (7.71 keV)  
• 酸素分圧制御式 O<sub>2</sub>-TPD との同時測定

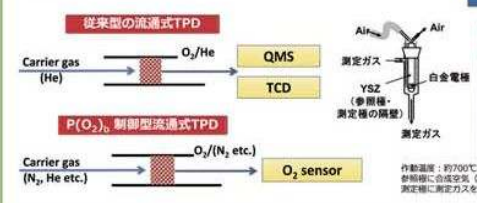
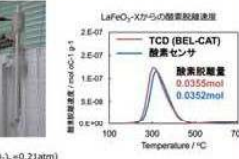
✓ 高温 X 線回折 (HT-XRD)  
• 試料: La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF1991)  
• 管球: Cu Kα  
• 排気ガス中の酸素濃度を YSZ 酸素センサで測定

✓ 酸素分圧制御式-酸素昇温脱離 (O<sub>2</sub>-TPD) 測定

- 試料: La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF1991) 100 mg
- 前処理: 空気中 800 °C 30 min
- 測定法: O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 100 mL / min 流通下、昇温速度 10 °C / min
- 検出器: YSZ 酸素センサ

**酸素センサを用いた TPD の利点**

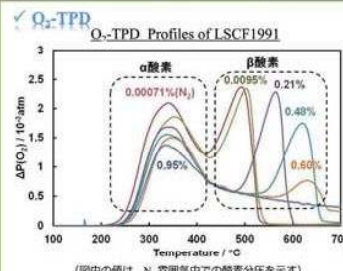
- 酸素濃度を直接測定できる
- 本キャリアガスの種類を選ばない (He, N<sub>2</sub> など)
- キャリアガス中の酸素濃度が可変
- 酸素を含むキャリアガスでも試料からの脱離酸素が定量できる

**Results and discussions**

✓ O<sub>2</sub>-TPD

O<sub>2</sub>-TPD Profiles of LSCF1991

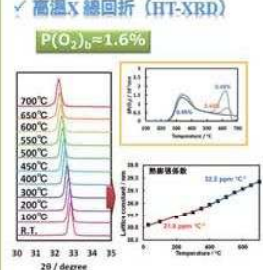


- 窒素雰囲気中 (0.00071%) では、α, β 酸素の脱離が認められた。
- α 酸素は酸素分圧が高くなるに従って脱離開始温度がわずかに高くなり、脱離量が減少するが、温度領域・形状は大きく変化しない。
- β 酸素は酸素分圧が高くなるに従って脱離開始温度が大幅に高温化、脱離量が減少し、酸素分圧 0.95% で消失する。

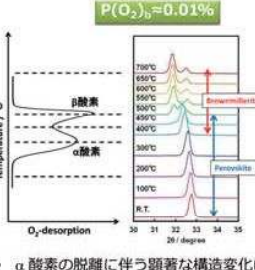
• 酸素分圧により、α, β 酸素の脱離挙動が異なる

✓ 高温 X 線回折 (HT-XRD)

P(O<sub>2</sub>)<sub>0</sub> = 1.6%



P(O<sub>2</sub>)<sub>0</sub> = 0.01%



- α 酸素の脱離に伴う顕著な構造変化は無く、酸素脱離により生成する酸素空孔がランダムに分布したペロブスカイト型構造を維持する。
- β 酸素の脱離に伴い、ペロブスカイト型構造から酸素欠陥が規則化したブラウンミラライト型構造へ相転移する。

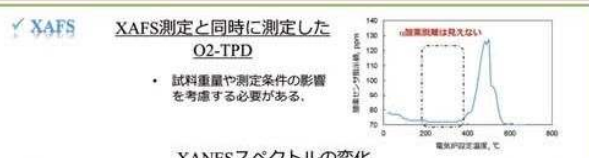
• α, β 酸素脱離で構造変化が異なる

• β 酸素脱離がブラウンミラライト構造への相転移に深く関与しており、その相転移は酸素分圧に依存する

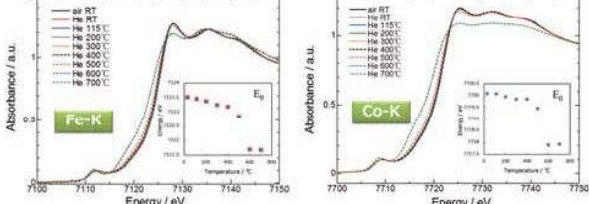
✓ XAFS

XAFS測定と同時に測定した O<sub>2</sub>-TPD

- 試料重量や測定条件の影響を考慮する必要がある。

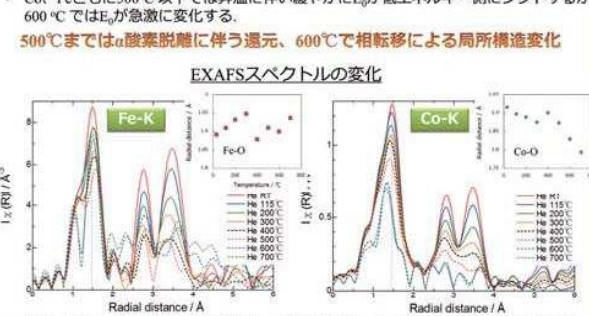


XANESスペクトルの変化



- Co, Fe とともに 500°C 以下では昇温に伴い緩やかに E<sub>g</sub> が低エネルギー側にシフトするが、600 °C では E<sub>g</sub> が急激に変化する。
- 500°C までは α 酸素脱離に伴う還元、600°C で相転移による局所構造変化

EXAFSスペクトルの変化



- 昇温に伴い Fe-O は結合距離が緩やかに増加 (膨張) するが、Co-O は結合距離が緩やかに減少 (収縮) する。

XRD測定 (温度上昇とともに格子定数が増大する) と異なる結果  
⇒ 従来から言われている単なる熱膨張や、酸素脱離に伴う還元膨張では説明できない複雑な挙動を取ることを示唆

**Summary**

- LSCF1991 からの酸素脱離挙動は酸素分圧に大きく依存する。
- α, β 酸素脱離で構造変化が異なり、β 酸素の脱離に伴いペロブスカイト型構造からブラウンミラライト型へ相転移する。
- Co, Fe K-edge XANES スペクトルからは酸素脱離に伴う還元・相転移による局所構造の変化を示すが、EXAFS スペクトルは従来から言われている単なる熱膨張や、酸素脱離に伴う還元膨張では説明できない複雑な挙動を取ることを示唆する。

**Acknowledgements**

放射光実験は九州大学シンクロトロン光利用研究センターの支援を受け、グリーンマテリアル課題(課題番号: 2013K12)として SAGA-LS BL06 九州大学ビームラインで行いました。

実験に際し、九州大学シンクロトロン光利用研究センター 杉山 武晴准教授、神谷忠孝研究員、花田賢志研究員、九州大学大学院総合理工学研究院大内隆弘君にご支援・ご助言いただきました。