



## ペロブスカイト系酸素貯蔵材料への金属置換効果

別府 孝介<sup>1</sup>, 朝倉 博行<sup>1,2</sup>, 細川 三郎<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京都大学, <sup>2</sup>京都大学 ESICB

キーワード : 酸素貯蔵材料, 遷移金属置換効果

### 1. 背景と研究目的

我々の研究室では Sr-Fe 系複合酸化物である  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  が酸素貯蔵材料として、既存材料である Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> と同程度の性能を示すことを報告している<sup>1)</sup>。  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  は層状ペロブスカイト構造を有するため、A サイトや B サイトのカチオンの組成を様々に変えることにより、その物性を変えることができる。ごく最近、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  へ異種遷移金属をドーブしたところ、例えば Ni をドーブすることで酸素貯蔵量の増加が確認された。現在のところ、酸素の吸蔵・放出を行った試料において XRD パターンのピークシフトが観測されている。これは格子酸素の貯蔵・放出に伴う、結晶格子の膨張収縮に由来するものと考えている。しかし、Fe, Ni のどちらの遷移金属種周りの格子酸素の貯蔵・放出が関与しているかどうかまでは不明である。そこで本実験では種々の遷移金属を添加した  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  中の遷移金属種の価数、局所構造に関する情報を得るために、各種遷移金属の K 殻 XAFS 測定を行った。

### 2. 実験内容

種々の遷移金属をドーブした  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  は錯体重合法により合成を行った。各遷移金属をドーブした試料について、合成直後の試料、773 K において水素還元処理を施した試料、773 K において水素還元処理を施したのちに酸素雰囲気下で再酸化処理を施した 3 種類の試料の XAFS 測定を行った。

### 3. 結果および考察

Figure 1 に Ni を 20 mol% ドープした  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  ( $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_{7.8}$ ) の Fe K 殻および Ni K 殻の XANES スペクトルを示す。Fe, Ni いずれのスペクトルにおいても、試料に還元処理を施すことでスペクトルの吸収端の位置は低エネルギー側にシフトし、再酸化処理を施すことで元の位置にまで戻っていた。また、合成直後の試料のスペクトルと再酸化処理を施した試料のスペクトルは完全に一致していたことから、 $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_{7.8}$  が可逆的な酸素の吸蔵・放出が可能であることが認められた。さらに、リファレンスのスペクトルとの比較により、本材料は  $\text{Fe}^{4+}$  から  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$  から  $\text{Ni}^{2+}$  の間の価数変化を利用して酸素の吸蔵・放出を行っていることが明らかとなった。還元処理を施した試料の Fe K 殻のスペクトルと合成直後の試料の Ni K 殻のスペクトルの形状が良く対応していることから、Ni 種は  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  中に元々存在していた  $\text{Fe}^{4+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  のサイトのうち、酸素の吸蔵・放出に関与していなかった  $\text{Fe}^{3+}$  サイトに選択的に置換されていることが示唆された。つまり、価数変化が可能な Ni 種が  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  中で価数変化できていなかった Fe 種と置換されたため、試料の酸素貯蔵量が向上したと結論した。

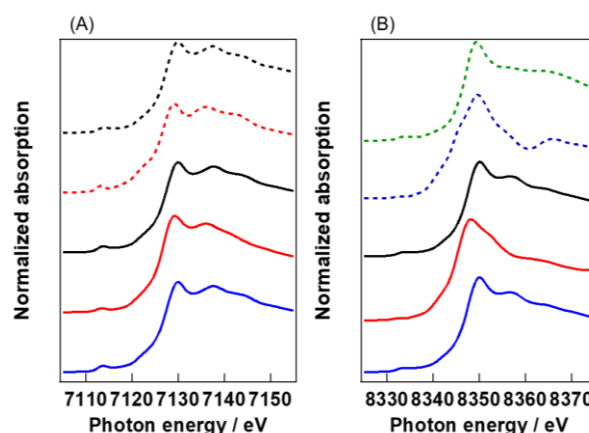


Figure 1 Fe K-edge (A) and Ni K-edge (B) XANES spectra of  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_{7.8}$ . Black line, as synthesized sample; red line, reduced sample; blue line, reoxidized sample; black dot line,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$ ; red dot line,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  reduced at 773 K; green dot line,  $\text{LaNiO}_3$ ; blue dot line,  $\text{NiO}$ .

### 4. 参考文献

1. K. Beppu *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 13540 (2015).