

解 説

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素貯蔵能

細川 三郎^{a,b}, 田中 庸裕^{a,b}

^a 京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点

^b 京都大学大学院 工学研究科 分子工学専攻

(受取日: 2019 年 4 月 25 日, 受理日: 2019 年 5 月 9 日)

Oxygen Storage Property of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$

Saburo Hosokawa^{a,b} and Tsunehiro Tanaka^{a,b}

^a Element Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University

^b Department of Molecular Engineering,
Graduate School of Engineering, Kyoto University

(Received Apr. 25, 2019; Accepted May 9, 2019)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ with layered perovskite structure shows an excellent oxygen storage performance and has significant potential in the fields of oxygen separators/sensors and the purification of polluted materials such as automobile exhaust gas. This review introduces effects of Pd loading on $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ and of doping with other transition metals (Mn, Co, Ni) into the Fe sites of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$. Pd loading dramatically improves oxygen release rate under H_2 atmosphere, because Pd species enhances the adsorption and dissociation of H_2 . Mn doping of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ also increases the oxygen release rate of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$. Although the local structures around the transition-metal species in $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ are largely disordered by the release of lattice oxygen, the cation ordering of the as-synthesized $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ was maintained by doping with Mn, even in the reduced state. These results indicate that the oxygen release rate under H_2 atmosphere largely contributes to the surface reaction and structural changes in the perovskite structures upon release of lattice oxygen.

Keywords: Oxygen storage material, Perovskite structure, Sr-Fe mixed oxide, Automotive catalysts

1. はじめに

酸素貯蔵材料は、酸素分圧や温度を制御することにより可逆的に固体内の酸素を出し入れできる材料である。そのため、その用途としては、自動車触媒・酸素分離膜・酸素センサー・固体電解質など多岐にわたっている。その中でも、自動車触媒の助触媒として利用されている $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体は最も有名であり、本材料は排ガス中の酸素濃度に応じて、可逆的に固体内酸素を吸蔵・放出し、貴金属から成る主触媒の表面酸素濃度を、微調整している。¹⁾ この機能により、走行モードによって酸素濃度が変動する排ガス中の有害成分を効率良く浄化することができる。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体の酸素吸蔵時は蛍石構造を有しており、酸素放出時にはパイロクロア構造に相転移する。これら二つの結晶構造は異なるものの、酸素吸蔵・放出時にカチオンサイトの位置がほぼ維持されていることが、結晶構造解析から証明されている。²⁾ つまり、この酸素吸蔵放出過程では、結晶構造の基本骨格を維持した相転移(トポタクティック転移)が起きていることを示唆している。

トポタクティックという用語は、二次電池の分野では、Li イオン電池における Li^+ の挿入・脱離過程の説明によく用いられている。また、酸素分離膜や酸素センサー等の分野においても、ペロブスカイト類縁構造である金属複合酸化物のトポタクティックな酸素挿入・脱離を利用した酸素貯蔵材料が幾つか報告されている。例えば、Bulfin らのグループはペロブスカイト型 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ が優れた酸素貯蔵能を有し、酸素分離膜として適用可能であることを報告している。³⁾ その他に、Motohashi らのグループは、金属複合酸化物系で最も高い酸素貯蔵量をもつ $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の開発にも成功している。⁴⁾

このような背景のもと、我々も層状ペロブスカイト構造をもつ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ が $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体に匹敵する高い酸素貯蔵能を示すことを見出した。⁵⁾ 本材料の酸素吸蔵・放出過程は、結晶構造中のカチオンサイトの位置がほぼ維持された状態で酸素イオンの出し入れが行なわれており (Fig.1), トポタクティックな酸素の挿入脱離が起きていることを明らかにしている。そのため、迅速な酸素放出と豊富な酸素欠陥サイト形成が可能であることを見出してい

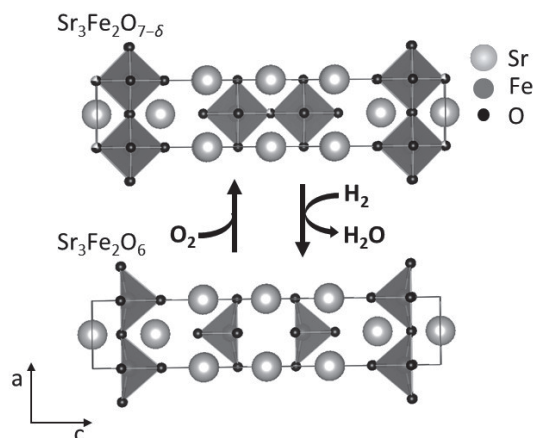


Fig.1 Topotactic oxygen release and storage of Sr₃Fe₂O_{7-δ} during H₂-O₂ titration.

る。なお、トポタクティックな酸素の挿入脱離の際、Sr₃Fe₂O_{7-δ} 中の Fe⁴⁺ と Fe³⁺ の酸化還元が起きていた。さらに、Sr₃Fe₂O_{7-δ} は厳しい還元雰囲気下においても高い構造安定性を有しているため、自動車触媒への応用にも期待が持てる。

そこで、本解説では、優れた酸素貯蔵特性を示す Sr₃Fe₂O_{7-δ} への Pd 担持効果⁶⁾ および異種遷移金属添加効果⁷⁾ についての最近の成果を概説する。

2. Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素貯蔵能

錯体重合法により合成した Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素貯蔵量測定は、熱重量分析法にて行った。反応温度を所定温度に固定し、5 % H₂/Ar と 5 % O₂/Ar を 20 分毎に交互に切り替え、その際の重量変化量から酸素貯蔵量を見積もっている。なお、水素気流中(1)および酸素気流中(2)での反応は下記の通りである。

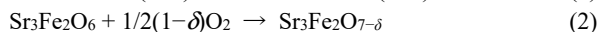
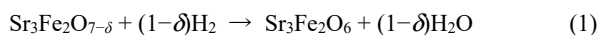
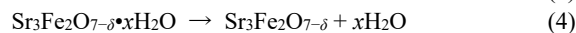
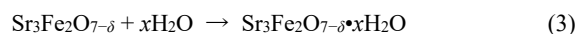


Fig.2 に、Sr₃Fe₂O_{7-δ} と 1wt%Pd を Sr₃Fe₂O_{7-δ} に担持した試料 (Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}) の種々の温度における酸素貯蔵能測定結果を示す。一定間隔 (20 分毎) に凸凹のプロファイルが得

られている温度域では、水素気流中で固体内から酸素が放出され、酸素気流中で酸素が吸蔵されていることを示している。この結果から、Sr₃Fe₂O_{7-δ} は 573 K から一部の酸素の出し入れが起きていることが認められた。Sr₃Fe₂O_{7-δ} へ Pd を担持することで酸素吸蔵放出温度は低温化しており、473 K から可逆的に酸素の出し入れが可能となることが明らかとなった。また、Pd を担持した試料では、373 K において穏やかな重量の増加が観測された。この重量増加は層状ペロブスカイト構造の Sr₃Fe₂O_{7-δ} に特徴的な挙動であり、Pd/SrFeO_{3-δ} では観察されなかった。Sr₃Fe₂O₇ の化学式は SrO・2SrFeO₃ と書き換えることができ、その結晶構造は c 軸方向に SrFeO₃ 層と SrO 層が交互に積み重なっている。既報から Sr₃Fe₂O_{7-δ} を加湿雰囲気下に曝すことで、SrO 層に水が挿入されることが報告されており⁸⁾ 373 K における重量増加は(3)式のように SrO 層間に水を含んだ Sr₃Fe₂O_{7-δ}・xH₂O の生成を示唆している。すなわち、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} の格子酸素と H₂ の反応は低温で進行し、生成した H₂O は結晶中に取り込まれ、Sr₃Fe₂O_{7-δ}・xH₂O が生成したものと考えられる。一方、473 K から 573 K への昇温中には、(4)式のように Sr₃Fe₂O_{7-δ}・xH₂O からの H₂O の脱離が進行し、大きな重量減少が生じたものと思われる。



熱重量分析において、酸素貯蔵速度および放出速度を見積もることはできるが、ガスの置換速度を無視することはできず、時間分解能も高くない。そこで、X 線吸収分光法 (XAFS) を利用することで、酸素吸蔵および放出速度を精度よく分析することを試みた。Sr₃Fe₂O_{7-δ} の Sr K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルは、**Fig.3(a)** に示したように酸素を放出することでスペクトルの形状が変化する。このスペクトル変化を、その場波長分散型 X 線吸収分光法 (*in-situ* DXAFS) により追跡することで、酸素貯蔵および放出速度を評価した。なお、DXAFS 法ではミリ秒オーダーでスペクトルを取得することができるため、極めて高い時間分解能を有している。本測定では、試料設置部を 823 K に加熱し、真空引きをした後、1 気圧の水素もしくは酸素を導入した際のスペクトルを約 70 ms 毎に測定した。

Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素放出速度を評価したところ、水素導入後緩やかに酸素が放出されて行き、30 秒後もすべての酸素は放出されなかった。ところが、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} では、酸素放出速度が劇的に向上することが認められた。おおよそ 300 ms

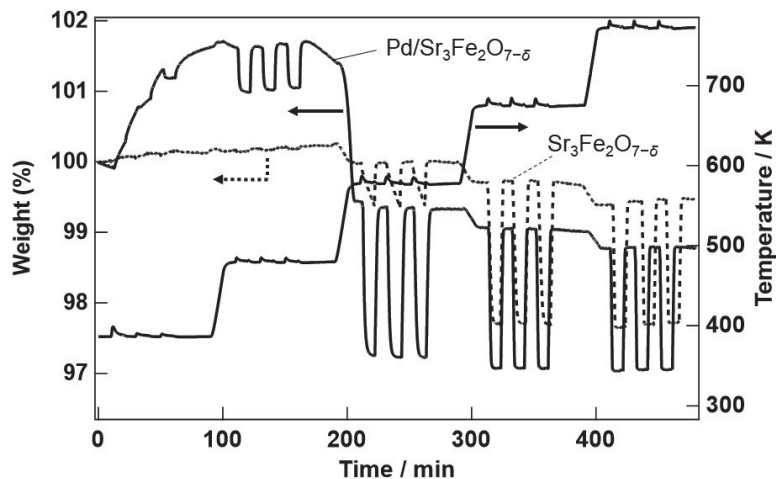


Fig.2 TG profiles of Sr₃Fe₂O_{7-δ} and Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} during H₂-O₂ titration.

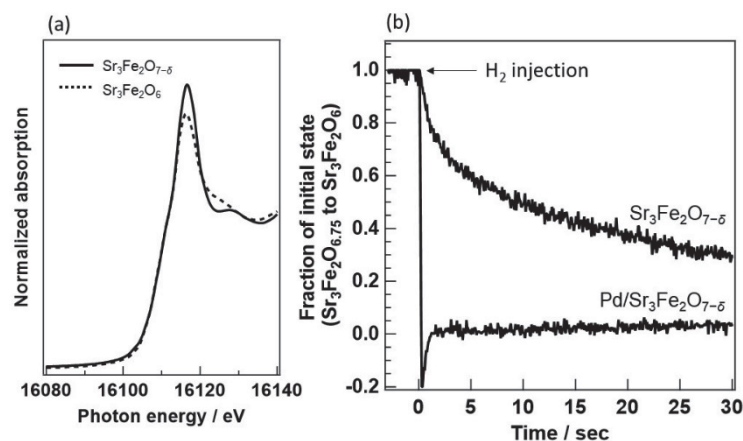


Fig.3 (a) Sr K-edge XANES spectra of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ and of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ and (b) oxygen release behavior observed by DXAFS measurement at 823 K of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Pd}/\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

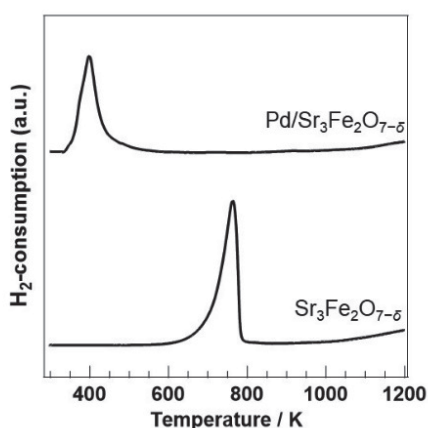


Fig.4 H_2 temperature programmed reduction profiles of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Pd}/\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

以内には、 $\text{Pd}/\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ から $\text{Pd}/\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ への酸素放出が完了していた。また、酸素放出の際、一時的に凹みが生じており、これは $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の生成に伴う格子歪みに起因していると現在のところ考えている。なお、酸素貯蔵速度についても同様の手法で検討したが、Pd の担持効果は顕著に現れず、いずれの試料も 30 秒後に酸素貯蔵がほぼ終了していた。

Pd 担持による酸素放出速度の向上の要因を検討するため、水素流通下における昇温還元反応を行った (**Fig.4**)。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は 773 K 付近に(1)式の反応に由来する還元ピークが現れた。Pd を担持することでその還元ピークは大きく低温側にシフトした。酸素放出量はいずれの触媒も同程度であったため、 $\text{Pd}/\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の還元ピークは主に Fe^{4+} 種の還元由来のものであると考えられる。一方、He 気流中での酸素脱離挙動は Pd の有無に関わらず大きな違いは見られなかった。これらの結果から、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素放出の律速段階は水素の吸着および解離と考えられる。すなわち、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta} \sim \text{Pd}$ 担持をすることにより、試料表面と水素の反応が円滑に進行するため、酸素放出の低温化と酸素放出速度の向上を可能にしたものと結論した。

3. 異種遷移金属置換型 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素貯蔵能

Fe サイトを異種遷移金属 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) で置換した $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ を錯体重合法により合成した。異種遷移金属修飾 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の粉末 X 線回折 (XRD) パターンから、いずれの試料においても、副生成物の生成は見られず、**Fig.1** に示した層状ペロブスカイト構造に由来するピークのみが観察された。また、 $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ の XAFS 測定から、Fe サイトに遷移金属が固溶していることを明らかにした。各試料の酸素貯蔵量を熱重量分析法で評価したところ、異種遷移金属置換した $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ (1.81 wt%) より僅かに高い値を示し (**Table 1**),

Table 1 Chemical formulations, unit cell volume and oxygen storage amount of $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$.

		Chemical formulation ^{c)}	Volume ($\text{\AA}^3$)	Variation of the unit cell volume (%) ^{d)}	Oxygen storage amount (wt%)
$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$	Storage ^{a)}	$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{O}_{6.60}$	300.46	0.74	1.92
	Release ^{b)}	$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{O}_{5.92}$	302.67		
$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$	Storage	$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2\text{O}_{6.56}$	299.86	1.89	2.15
	Release	$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2\text{O}_{5.84}$	305.52		
$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$	Storage	$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{6.71}$	298.83	1.69	2.24
	Release	$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{5.80}$	303.88		

a) The sample was as-synthesized product.

b) Reduced samples were obtained by the reduction of the as-synthesized samples under 5% H_2/Ar at 773 K.

c) Chemical formulation of each sample was determined by the iodometric titration.

d) The variation of unit cell volume was calculated from as-synthesized and reduced samples.

Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ} の酸素貯蔵量が最も高かった。ヨードメトリー法から算出した還元前後の Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素含有量は、それぞれ Sr₃Fe₂O_{6.73} と Sr₃Fe₂O_{5.98} であり、Sr₃(Fe_{0.8}Mn_{0.2})₂O_{7-δ} の酸素含有量は遷移金属の種類により異なっていた。この結果は、Fe サイトの酸化状態を遷移金属元素の固溶により制御できることを示している。最も酸素貯蔵量が大きかった Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ} について構造解析を行ったところ、Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ} においても、トポタクティックな酸素放出が起きていた。酸素貯蔵時における Sr₃Fe₂O_{7-δ} 中の Fe 種は 4 価と 3 価の混合状態であり、その中の Fe⁴⁺ 種のみが酸素放出に寄与している。一方、酸素放出後の Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ} では Fe⁴⁺ の還元に加え、Ni³⁺ の還元が進行していた。Ni³⁺ 種は Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素放出に関与していない Fe³⁺ サイトに選択的に固溶していることが明らかとなっているため、Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ} は Sr₃Fe₂O_{7-δ} より優れた酸素貯蔵量を示したものと考えている。

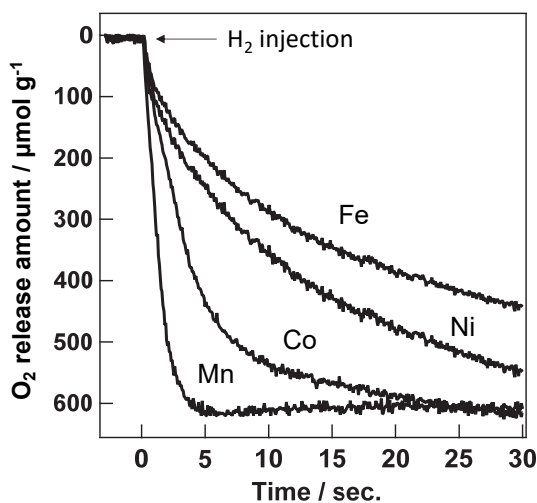


Fig.5 Oxygen release behavior observed by DXAFS measurement at 873 K of Sr₃(Fe_{0.8}M_{0.2})₂O_{7-δ}.

in-situ DXAFS 法により酸素放出速度を検討した。なお、Fig.5 に記載している縦軸は、熱重量分析法で求めた酸素貯蔵量により規格化している。Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素放出速度は、Mn および Co の置換により大幅に向上した。そこで、還元剤である H₂ と Sr₃(Fe_{0.8}M_{0.2})₂O_{7-δ} の反応性を水素昇温還元反応 (H₂-TPR) によって評価したところ、Co を置換したものが最も低温で H₂ と反応することが認められた。すなわち、Pd 担持効果のように、酸素貯蔵材料の表面反応の促進が Sr₃(Fe_{0.8}Co_{0.2})₂O_{7-δ} の速い酸素放出に起因しているものと思われる。ところが、H₂-TPR では、Sr₃(Fe_{0.8}Mn_{0.2})₂O_{7-δ} の速い酸素放出速度を説明することが出来ない。そこで、還元前後の遷移金属サイトの局所構造を評価したところ、Ni および Co で置換した試料では、その局所構造は酸素放出に伴って、大きく乱れていた。ところが、Mn で置換した試料は、酸素放出後も合成直後の局所構造を概ね維持していることが認められた。さらに、酸素放出前後の単位格子体積変化は、Mn を固溶させたものが最も小さかった。

以上の結果から、Sr₃(Fe_{0.8}M_{0.2})₂O_{7-δ} の酸素放出速度は、複合酸化物表面の酸素種と H₂ の反応性だけでなく、酸素放出前後の微小な構造変化の影響も受けていることを明らかにした。

4. まとめ

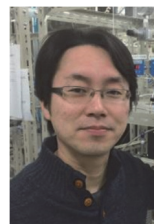
酸素貯蔵能をもつ Sr₃Fe₂O_{7-δ} へごく微量の Pd を担持させることで、劇的に酸素放出速度が向上することを明らかにした。また、Sr₃Fe₂O_{7-δ} への異種遷移金属固溶により、酸素貯蔵量および酸素放出速度を向上させることに成功した。なお、最近では、異種元素置換型 Sr₃Fe₂O_{7-δ} に Pd を担持した触媒が自動車排ガスのモデルガス浄化に対して有効に作用することも明らかにしている。⁹⁾ 今後、表面構造だけでなく結晶構造に着目した触媒材料開発が進展していくことを期待している。

謝 辞

本稿で紹介した研究は別府孝介先生(現龍谷大学・助教)が主体となって行った結果を一部纏めたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. Kašper and P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* **77**, 419-449 (2003).
- 2) S. N. Achary, S. K. Sali, N. K. Kulkarni, P. S. R. Krishna, A. B. Shinde, and A. K. Tyagi, *Chem. Mater.* **21**, 5848-5859 (2009).
- 3) J. Vienen, B. Bulfin, F. Call, M. Lange, M. Schmücker, A. Francke, M. Roeb, and C. Sattler, *J. Mater. Chem. A* **4**, 13652-13659 (2016).
- 4) T. Motohashi, Y. Hirano, Y. Masubuchi, K. Oshima, T. Setoyama, and S. Kikkawa, *Chem. Mater.* **25**, 372-377 (2013).
- 5) K. Beppu, S. Hosokawa, K. Teramura, and T. Tanaka, *J. Mater. Chem. A* **3**, 13540-13545 (2015).
- 6) K. Beppu, S. Hosokawa, T. Shibano, A. Demizu, K. Kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura, and T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 14107-14113 (2017).
- 7) K. Beppu, S. Hosokawa, A. Demizu, Y. Oshino, K. Tamai, K. Kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura, and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **122**, 11186-11193 (2018).
- 8) M. Matvejeff, M. Lehtimäki, A. Hirasa, Y.-H. Huang, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Chem. Mater.* **17**, 2775-2779 (2005).
- 9) K. Beppu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, and T. Tanaka, *J. Mater. Chem. A* **7**, 1013-1021 (2019).



細川 三郎
Saburo Hosokawa
E-mail: hosokawa@moleng.kyoto-u.ac.jp



田中 庸裕
Tsunehiro Tanaka
E-mail: tanakat@moleng.kyoto-u.ac.jp