

辻本 吉廣
京都大学大学院 理学研究科 博士課程 3 回生

課題番号：2008A1713

BL: BL02B2

鉄酸化物の構造変換（ペロフスカイト \leftrightarrow 無限層）の研究

背景：最近、我々は新しい低温固相還元反応によって、ペロフスカイト構造 SrFeO_3 から層状構造 SrFeO_2 を得ることに成功した (図 1) [1]。 SrFeO_2 の構造は、銅酸化物高温超伝導の研究で‘無限層’構造として知られている SrFeO_2 と同構造である。ペロフスカイト $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の酸素不定比性については、純粋な無機化学・構造化学の興味だけでなく、巨大磁気抵抗、強磁性、ヘリカル磁性、高スピン低スピン転移などの固体物性、さらには固体燃料電池、酸素センサー、触媒などの応用に関する興味からこれまでに膨大な数の研究がある。しかしながら、ブラウンミリライト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}(\delta = 0.5)$ が低酸素量の極限(つまり δ は $0 < \delta < 0.5$ の範囲内で変化する)と信じられてきたが、我々は $\text{SrFeO}_2(\delta = 1)$ まで還元できた。つまり、酸素欠損量を $0 < \delta < 1$ にできることを示したことになる。また、 SrFeO_2 は極めて低い温度で酸素を吸収し構造変換していくため(図 1 と 2)、酸素センサーなどの動作温度の低下などが期待できる。さらに、既存の無数にある鉄酸化物の鉄の配位は 8 面体、4 面体など 3 次元的であり、本物質は鉄が平面 4 配位をとって格子をつくる初めての例として画期的である。

目的：前駆体 SrFeO_3 と娘体 SrFeO_2 を比較してみると、前者の頂点酸素が異方的に抜けて SrFeO_2 に還元されているように見える。しかし、実はそうではなく、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ を軽油して SrFeO_2 に構造が変化していることが ex-situ X 線回折実験によってわかっている。つまり、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ から SrFeO_2 に移る過程において複雑な酸素移動が生じていることを示している。本研究は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ から SrFeO_2 への反応過程を in-situ 粉末 X 線回折実験によって調べることを目的として行

なった。

実験：粉末の $\text{SrFeO}_{2.875}$ (サンプル 1) または $\text{SrFeO}_{2.5}$ (サンプル 2) を CaH_2 と 1:3 の比で、Ar ガスで充満したグローブボックス中でよく混ぜた。それらの粉末試料を内径 0.1 mm のガラスキャピラリーに詰め空気が入らないように封入した。その際、反応過程で発生する水素ガスの圧力でキャピラリーが壊れないように、充填した試料と同程度の体積の隙間を空けた。BL02B2 に設置されたデバイシエラーを用いて回折パターンを得た。温度はサンプル 1 では 420 C°、サンプル 2 では 380 C°、露光時間はそれぞれ 1 時間と 5 時間である。

結果及び考察：図 3 に $\text{SrFeO}_{2.875}$ と CaH_2 の還元反応過程の結果を示す。2 θ = 16.25° 付近に見られる $\text{SrFeO}_{2.875}$ の 110 ピークの強度が小さくなると同時に、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ の複数のピークが現われ、かつそれらの強度が大きくなっているのがわかる。また、 SrFeO_2 のピークも $\text{SrFeO}_{2.875}$ の出現と同時に観測されたが、これは出発物質を混合するとき生じる $\text{SrFeO}_{2.875}$ と CaH_2 の接触の不均一性に起因する。 $\text{SrFeO}_{2.5}$ のピーク強度は $\text{SrFeO}_{2.875}$ の還元を反映して増加傾向をしめすが、時間が経つにつれて減少傾向に転じる。つまり、 SrFeO_2 への還元は $\text{SrFeO}_{2.5}$ を経由していることをこの結果は示しており、ex-situ 粉末 X 線回折実験の結果と一致している。 $\text{SrFeO}_{2.875}$ の $\text{SrFeO}_{2.5}$ の間に、 $\delta = 0.25$ の酸素欠損をもつ組成も知られているが、それに対応するピークは装置分解能レベルでは一切見られない。また、本研究の目的である $\text{SrFeO}_{2.5}$ と SrFeO_2 の新しい中間相も存在も一切観測されなかった。

中間相が観測されなかった理由として反応速度が速すぎて観測できなかった可能性が考えられるので、次に $\text{SrFeO}_{2.5}$ を出発物質とし、 CaH_2 との反応温度を 380°C に設定し反応進行度を下げて再度実験を行なった。その結果を図 4 に示す。反応が進むにつれて $\text{SrFeO}_{2.5}$ が SrFeO_2 へ変化している様子が見て取れる。しかし、前回の実験と同様に、新しい中間相らしいピークは観測できなかった。

まとめ：本研究では $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.125, 0.5$) と CaH_2 の反応過程を in-situ 粉末 X 線回折実験によって調べた。その結果、 SrFeO_2 への還元は $\text{SrFeO}_{2.5}$ を経由していることを確認し、また、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ と SrFeO_2 の間に中間相が存在しないこともわかった。つまり、これは酸素の離脱と移動が協奏的に生じる範囲が非常に狭いことを意味している。

文献

1. Y. Tsujimoto et al, Nature 450 (2007) 1062.

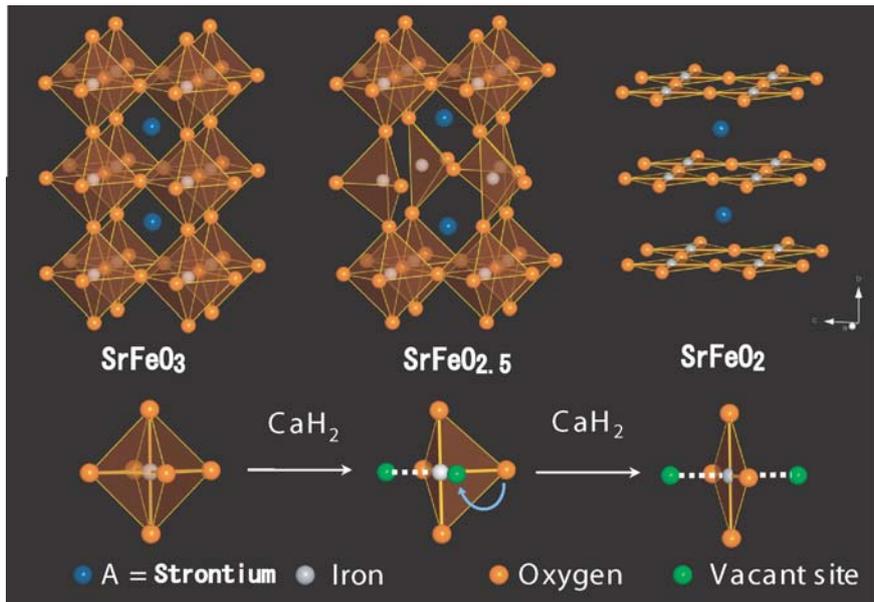


図 1. SrFeO_3 から SrFeO_2 への還元反応過程の概略。反応はブラウンミリライト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}$ を経由して進む。

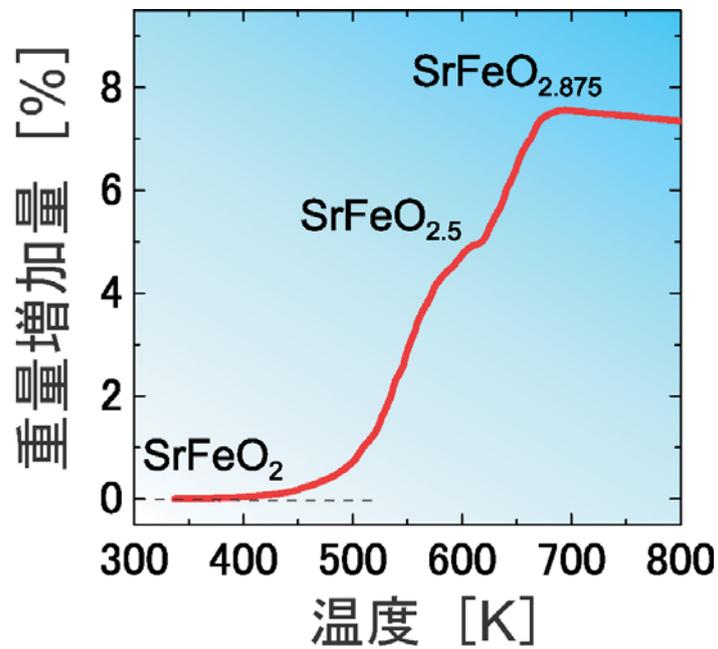


図 2. SrFeO_2 の酸素吸収過程。

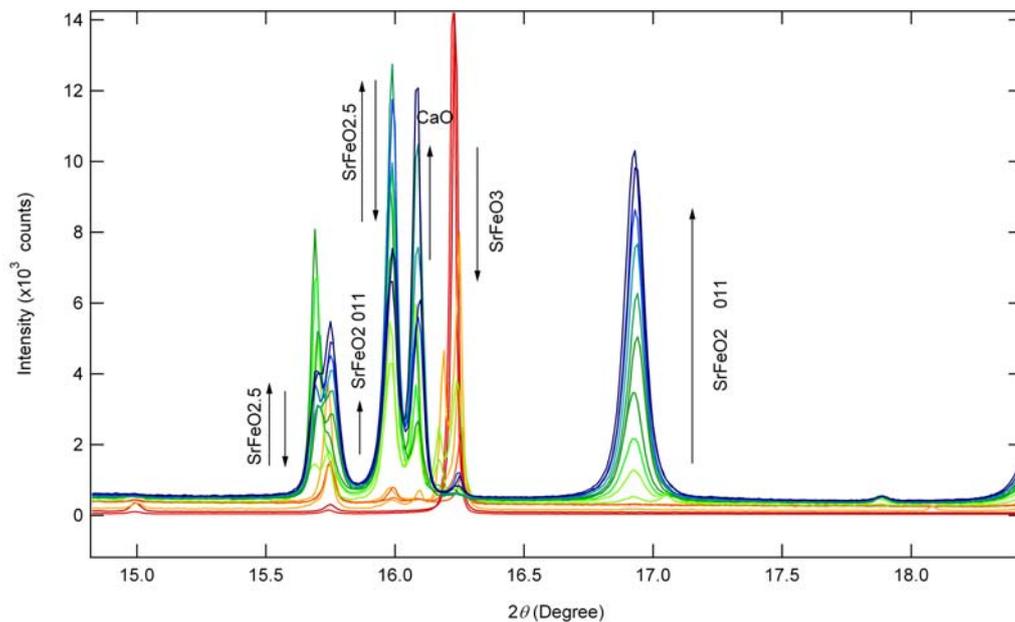


図 3. $\text{SrFeO}_{2.875}$ と CaH_2 の還元反応過程。温度は 420°C に保持されている。

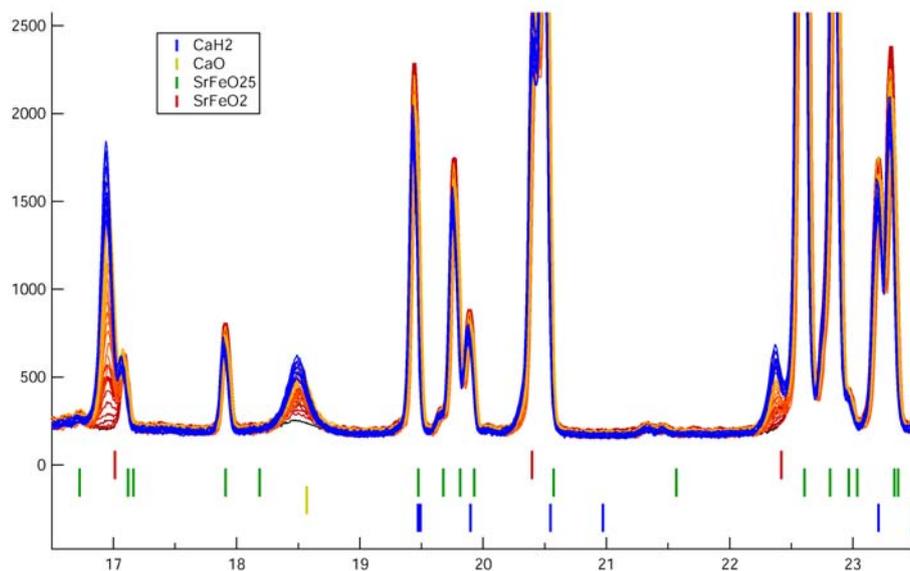


図 4. $\text{SrFeO}_{2.5}$ と CaH_2 の還元反応過程。温度は 380°C に保持されている。