研 究

 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-z}$ 及び $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-z}$ の電気化学的手法による酸化とその性質

武田 保雄^{☆1}, 岡副 力^{☆1}, 今西 誠之^{☆1}, 山本 治^{☆1}
高野 幹夫^{☆2}, 菅野 了次^{☆3}

^{☆1} 三重大学工学部, 〒514 津市上浜町. ^{☆2} 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

^{☆3} 神戸大学理学部, 〒657 神戸市灘区六甲台町.

Electrochemical Oxidation of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-z}$ and $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-z}$ Systems

Yasuo Takeda^{☆1}, Chikara Okazoe^{☆1}, Nobuyuki Imanishi^{☆1}, Osamu Yamamoto^{☆1}
Mikio Takano^{☆2} and Ryoji Kanno^{☆3}

^{☆1} Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514. ^{☆2} Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611. ^{☆3} Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University, Nada-ku, Kobe, 657.

Received March 18, 1996

SYNOPSIS

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-z}$ and $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 \leq x \leq 1$, $z \sim 0.1$) of the cubic perovskite type were prepared by treating grossly oxygen-deficient samples at room temperature using an electrochemical oxidation technique. In the case of $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-z}$, the ferromagnetic curie temperature has been found to be raised above 300K for $0.4 \leq x \leq 1.0$ (340K at $x=0.4$) by the electrochemical oxidation method. Only a few hundred mV of electrode potential has relatively more oxidation power than a considerable high oxygen pressure, however, the lack of stability (decrease of oxygen content) after electrolysis is a weak-point.

KEY WORDS

Fe^{4+} , electrochemical oxidation, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

1. 序論

近年, 銅酸化物高温超伝導体を一例とした電荷移動型電子構造をもつ遷移金属化合物が注目されている。ペロブスカイト酸化物は Cr^{4+} , Fe^{4+} , Co^{4+} , Ni^{4+} , Cu^{3+} などの高原子価の3d遷移金属を構造中にとり得る化合物であり, 電荷移動型電子構造であるといわれている。 Fe^{4+} を含む酸化物, SrFeO_3 や Co^{4+} をもつ SrCoO_3 はそれらの代表的な化合物であり, Fe^{4+} が低温(4K)において Fe^{3+} と Fe^{4+} に不均化する CaFeO_3 ¹⁾などは非常に興味深い酸化物である。 SrFeO_3 はネール温度134Kの反強磁性で<111>方向にらせん磁性をもち²⁾, SrCoO_3 はキュリー温度212Kの強磁性である³⁾ことが知られている。さらに $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 固溶体の $0 \leq x \leq 0.1$ がらせん構造, $0.2 \leq x \leq 1.0$ が強磁性⁴⁾と報告されている。

これらの定比の酸素量をもつ酸化物は100MPa~2GPaという非常に高い酸素圧下でアニールすることで

のみ合成されている⁵⁾。しかし最近, フランス, ボルドーのGrenier等は SrFeO_{3-z} にアルカリ水溶液中で電極酸化を行うことで酸素ドーブル酸素定比の SrFeO_3 を得ることに成功した[6]。超高压下でしか合成できなかった物質が, 室温での数百mVの電極電位で合成できるということは, 無機物質の合成法として大変興味深いことである。

そこで我々は SrFeO_3 を起点とした SrFeO_3 - CaFeO_3 系と SrFeO_3 - SrCoO_3 系の2つの成分系に注目し, 電極酸化による酸素ドーブを系統的に検討したので報告をする。

2. 実験

電極酸化用の試料は原料(SrCO_3 , CaCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4)を適量混合し固相法で得る。焼成条件は, 1150~1200℃で40hr, 雰囲気はAir中あるいは N_2 中である。電極酸化には対極にPtシート, 参照電極に

Ag/AgCl.sat'dKCl ($E^0=0.196\text{V}$ vs. NHE), 電解液は 1mol/l-KOH 水溶液を用いた三極式セルを使用する。作用極はディスク状試料 (厚さ $1\text{-}2\text{mm}$, 直径 $10\text{-}13\text{mm}$) の表面を研磨した後, 銀ペーストで銅線と接着し, その周囲を樹脂で固めて作る。電極酸化はポテンシオ/ガルバノスタットを使用してサイクリックボルタメトリーを行い, その電極特性から電極酸化条件をまず決定する。そしてその電位規制または電流規制の電極反応を $24\text{-}100\text{hr}$ 行い, 酸素ドーピングする。酸化後の試料は, ディスク試料の表面と粉末のXRD測定したあと, ヨードメトリーやTGによる酸素量分析, 4端子法による電気抵抗, SQUIDによる低温磁化測定を行った。

3. 結果と考察

Ca-rich組成 ($x=0.0\sim 0.2$) と Sr-rich組成 ($x=0.4\sim 1.0$) で大きく特性に違いが現れた。Table 1にこの系の酸素ドーピング前後の酸素量を示す。酸化後の酸素量は, Sr-richの試料では, 2.9 以上に増加しているが, Ca-richでは 2.8 までしか増加せず限界があった。Fig.1に a)電位規制時の電流の経時変化と、それから得られる b)電気量-時間, c)電流値-酸素の化学量論のプロットを示す。a)では電流値が加速度的に上昇し, 10 時間後に急落している。したがって, 酸素ドーピング反応は 10 時間で終了している。Fig.1 b)の点線は, ヨードメトリー酸素量分析より求めた酸素含有量から計算した実質的に酸素ドーピングに使用された電気量(78c)を示している。その値は消費した電気量曲線の変極点の値とほぼ一致しており, 副反応が極力抑えられて酸素ドーピング反応が進行したと考えられる。Fig.1 c)は消費した電気量から計算した酸素含有量を横軸に, そのときの電流値の相対変化を縦軸にプロットした図で, 縦軸の電流値は, 酸化物のイオン伝導度と拡散イオン種の数に対応している。Fig.2は 3mA に電流規制した場合の電位の経時変化である。通電後、分極のために電位は 1.5V と高い値を示すが, 時間とともに減少し, 0.5V で落ち着く。9時間後に 0.7V へ電位が上昇しているがこれは電極反応が酸素ドーピング反応から気体酸素発生反応へ変化したことを示している。9時間の間に流れた電気量は 98c であり, 酸素量の増加分から求めた実質電気量が 95c であったことから, この電極反応はほぼ 100% の効率で酸素ドーピングされたことがわかる。Fig.1とFig.2で示した試料は Sr-richのものであり, 副反応の生成を抑えて, 高い反応効率で電極酸化されていることがわかる。しかし

Ca-richの組成の電極酸化は, 電気抵抗が高く, 絶縁性であるため, 電極酸化は難しい。そのため通電するためには高い電位が必要であるが, 高い電位は副反応をもたらす, 酸素ドーピング反応を妨害する。

これらのPerovskite酸化物は酸素含有量が化学量論量の 3 に近くにつれて電気抵抗は低くなる傾向がある。

Fig.1 a)Change of current and of b)coulomb with the period of electrochemical oxidation of $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ using the potentiostat and change of c)current with the oxygen content.

Fig.2 Change of potential with the period of electrochemical oxidation of $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ using the galvanostat.

Table 1 Oxygen content increase by electrode chemical oxidation in Ca_{1-x}Sr_xFeO₃ systems.

Composition x	Before oxidation	After oxidation
0.0	2.50	2.81
0.2	2.54	2.79
0.4	2.57	2.97
0.5	2.65	2.97
0.6	2.66	3.00
0.8	2.68	3.00
1.0	2.73	2.91

Ca-rich酸化物の場合、電極表面が最初に酸素ドーブされて、電極表面に電気抵抗の低い層が生じ、その層が電子伝導経路となって電子と酸素イオンの移動が行われるので、ペレット内部への拡散は阻害されてしまう。したがって、Ca-rich酸化物へ酸素ドーブする場合、極力薄くポーラスな電極を作成することが必要になる。

SrFe_{1-x}Co_xO_{3-z}系については全組成での酸素ドーブが確認された。Table 2に主な組成の酸素量と結晶構造、電極酸化電位、強磁性キュリー温度T_Cを示す。通常酸素ドーブ反応は酸素発生反応を伴わず進行するが組成によっては酸素ドーブ反応が酸素発生反応と同時に進むものもある。両端近くの組成x=0.05~0.1, 0.8~1.0では酸化前の構造が正方晶や斜方晶であり、酸化電位が他のものに比べてより貴（酸化ピークがより貴）であるので、酸素発生電位と重って酸素ドーブと酸素発生が同時に起こる。我々の得た酸素量は2.8~2.9の値であり、定比な酸素量3.0を示すものは少ないが粉末XRDデータではすべて立方晶を示すことが分か

る。Bezdicicaらは電気化学的酸化により酸素定比3.0のSrFeO₃とSrCoO₃を得たと報告しており、彼らと異なる点は合成法とそれに関連した初期物質の密度であろう。彼らは硝酸塩法により合成しており80%の密度の焼結体を初期物質に使用している。我々は60-90%の密度の焼結体で酸化を行っており、この差異は粒子サイズなどに起因する可能性がある。

また、非常に重要なことが電極酸化で酸化されたこれらの物質で確認された。それは、一度ドーブされた酸素原子が時間と共に抜けてしまうということである。具体的な例では、電極酸化直後、ヨードメトリーにてSrFe_{0.4}Co_{0.6}O_{3-z}の酸素量を測定してところ2.91であった。この試料はほぼ同日磁化の測定も行い、T_C=300Kの強磁性体であると確認された。ところが約6週間後、同試料が室温で磁石に反応しなくなったことから、再度酸素量を測定したところ、酸素量が2.84と以前より減少していた。このような現象は他の組成においても確認され、ほぼ全組成について予想されるものである。ドーブされた格子内酸素の脱落は同じCa_{1-x}Sr_xFeO₃やSrFe_{1-x}Co_xO₃をO₂-HIP処理（酸素圧6GPa）で合成した時には確認されない現象であり、電極酸化特有の弱点である。電極酸化の酸素ドーブ過程はO₂-HIP法と違って、ペロブスカイト酸化物の界面の触媒活性サイト上で、

の反応が促進されるところにある。格子中にドーブされたO²⁻イオンは電位勾配に従ってペロブスカイト構造の内部を拡散、移動する。しかし、電解液などが電極酸化後吸着物として表面に残留していると、活性サイトにおいて脱酸素イオンの逆反応が起こる。ゆえに電極酸化された試料は初期には化学量論の酸素量を持っていた可能性が高い。

Table 2 The characterizations of SrFe_{1-x}Co_xO_{3-z} systems.

Sintered in N₂ flow. *2: Unable to measure because containing an impurity.

Composition x	Before oxidation		Potential for oxidation	After oxidation		
0.05	Ortho.	2.56	0.6V	Tetra.	2.82	T _C =130K
0.10	Tetra.	2.77	0.6V	Tetra.	2.83	T _C =160K
0.20	Cubic	2.61	0.4V	Cubic	2.89	T _C =270K
0.40	Cubic	2.76	0.4V	Cubic	2.93	T _C =330K
0.50	Cubic	2.72	0.5V	Cubic	2.88	T _C =315K
0.60	Cubic	2.76	0.3V	Cubic	2.91	T _C =300K
0.80	Ortho.	2.54	0.55-1.0V	Cubic	*2	T _C =310K
0.90	Ortho.	2.61	0.4-0.9V	Cubic	2.89	T _C =295K
1.00	Ortho.	2.67	0.7V	Cubic	2.84	T _C =280K

Fig.3 Correlation of Curie temperature and oxygen content of composition for $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ after oxidized by the electrochemical and chemical method.

Fig.4 Saturation magnetization as plotted against composition for $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

- ; synthesized at high pressure (6GPa)
- ; electrochemical oxidation
- ×; saturation magnetization calculated assuming magnetic moments of $4\mu_B/\text{Fe}^{4+}$ and $2\mu_B/\text{Co}^{4+}$

Fig.3に電極酸化 (この研究●), O_2 -HIP法 (実線) そしてT.Takeda等による報告⁴⁾ (点線) で得られた $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系の強磁性転移温度 T_c を示し比較する. また右軸には電極酸化で得られた試料の酸素量 (□) を参考に付け足した. $x=0.4$ はこの系の最高の T_c をもつ. Fig.4に5K, 10kOeでの電極酸化と O_2 -HIPの磁化と原子モーメントからの計算値を示す. 原子モーメントはそれぞれ $4\mu_B/\text{Fe}$ (高スピン状態; Fe^{4+}), $2\mu_B/\text{Co}$ (中間スピン状態; Co^{4+}) とした. $x=0.4$ などにおいてこの2つの酸化法で T_c が等しいにもかかわらず磁化の値に差異がでるのは, 電極酸化では表面など一部分で酸素の脱落が生じ, 表面と内部の酸素含有量の違いが生まれるからである.

以上のように, ペロブスカイト酸化物への酸素ドーブという電気化学的手法はシンプルで扱いやすい合成法の1つであると言える. ソフトな条件ゆえ, 高温合成とは異なる物質が得られる可能性もある. しかし, 水溶液系の低温での反応ゆえに, 表面状態が高温合成とは異なり, 今回のような吸収酸素の脱離が起こるという欠点もあわせもつ.

文献

- 1) M.Takano, N.Nakanishi, Y.Takeda, S.Naka, and T.Takeda : Mat.Res.Bull., **12** (1977) 923.
- 2) T.Takeda, Y.Yamaguchi, and H.Watanabe : J.Phys.Soc.Japan, **33** (1972) 967.
- 3) H.Watanabe and T.Takeda : "Ferrites", eds. Y.Hoshino, S.Iida and M.Sugimoto : University of Tokyo Press, (1971) P.588
- 4) T.Takeda, S.Komura, and H.Fujii : J.Magn.Magn.Mat., **31-34**, (1983) 797.
- 5) S.Kawasaki, M.Takano and Y.Takeda : J.Solid State Chem., in press.
- 6) J.-C.Grenier, A.Wattiaux, J.P.Doumerc, P.Dordor, L.Fournes, J.P.Chaminade, and M.Pouchard : J.Solid State Chem., **96** (1992) 20.