La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} における表面化学結合状態と酸素不定比性

宗像文男・御園康仁*・志智雄之*・谷村 誠*
北村 勇*・小山博之*・井上靖秀*・秋宗淑雄

日産自動車(株)総合研究所 ☎ 237-8593 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地

*(株)日産アーク ☎ 237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地

(1997 年 11 月 11 日受付 ; 1997 年 12 月 17 日掲載決定)

Surface Chemical Binding States and Oxygen-nonstoichiometry of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}

Fumio MUNAKATA, Yasuhito MISONO*, Yushi SHICHI*, Makoto TANIMURA*,
Isamu KITAMURA*, Hiroyuki KOYAMA*, Yasuhide INOUE* and Yoshio AKIMUNE

Nissan Research Center, Nissan Motor, Co., Ltd., 1 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-8593

*Research Department, NISSAN ARC, LTD., 1 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061

(Received November 11, 1997; Accepted December 17, 1997)

The oxygen-nonstoichiometry of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, thermal analysis (TGA-DTA) and transmission electron microscopy (TEM). The results of thermal analysis showed that the sharply weight losses in LaCoO_{3-δ} were decreased by Sr substitution. The Co 2p and valence band XPS spectra of LaCoO_{3-δ} suggested that the annealing at 523 K in 20% O₂-80% N₂ gas increased the oxygen contents and then low-spin ions. On the other hand, the Co 2p and valence band XPS spectra of La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} were not changed by this annealing conditioned. Also, TEM observation indicated the change of crystal structure by Sr substitution. These results suggested that the Sr substitution affected the oxygen defects on the oxide surface.

1. 緒 言

ペロブスカイト型複合酸化物 (ABO₃) は優れた触媒活性を有することが見いだされて以来、排ガス浄化触媒や、燃料電池および酸素センサ等の電極材料、さらに近年は、銅系層状ペロブスカイトが高温超伝導材料として注目され、これらの特徴的物性を理解する上からも固体物理および固体化学的観点から多くの研究がなされている。

これまで Co 系ペロブスカイト (LaCoO₃ 等) は、排ガス浄化用触媒などへの応用が検討されている¹⁻³⁾。我々は A サイトを欠損させることにより、ペロブスカイトの耐熱性が向上することを既に報告した⁴⁾。このような A サイト欠損が一種の原子価制御 (ホールドーピング) となることから、通常用いられる La サイトの Sr 置換によるホールドーピングと対比して LaCoO₃ の電子状態へどのような影響を与えるか検討し、A サイト欠損の方が

Sr 置換より Co の低スピン状態を安定させることを見いだした⁵⁾。また、最近、小山ら⁶⁾は、これまでに報告されている結晶構造変化と酸素の放出挙動が対応していることを指摘した。これまでの LaCoO₃ における研究では、化学反応上の特性やスピン転移と電気伝導に関して非常に特徴的挙動を示す 700 K 以下の温度領域で、その化学状態と諸特性との関連について研究^{1,7-10)}がなされている。しかし、化学的反応性に重要な酸素不定比性に基づく表面欠陥と電子的状态の関係に注目した研究は、十分になされていない。

本研究では、La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} の表面化学結合状態と酸素不定比性との関係について検討するために、Sr 置換による酸素放出挙動の変化を熱分析的手法を用いて調査すると共に、試料のアニールによる表面化学結合状態(表面電子状態)変化を光電子分光装置を用いて調査し、Sr 置換とこれに伴う酸素不定比性の変化が La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}

における表面の化学状態にどのような影響を及ぼすか検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$) 系ペロブスカイト粉末は、通常のクエン酸塩法を用いて合成された。得られたクエン酸塩を空气中 1073 K、10 時間仮焼後空气中 1373 K、10 時間本焼成してペロブスカイト複合酸化物粉末を得た。この際の降温速度は 150 K/h であった。また、これらの試料は X 線回折によりほぼ単一相であることが確認された。

2.2 熱重量および示差熱分析

これらの粉末について熱重量分析 (TGA) と示差熱分析 (DTA) により、酸素放出挙動に与える Sr 置換の影響について検討を行った。TGA 測定はパーキンエルマー製 TGA 7 を、DTA 測定はマックスサイエンス社製 TG-DTA 2000 を用いて行った。いずれの測定も、昇温および降温速度が 10 K/m で室温から 1073 K までの測定温度範囲で行った。この際、測定雰囲気は 20% O_2 -80% N_2 または Ar 雰囲気を用い、昇降温に伴う酸素放出挙動を調査した。

2.3 光電子分光測定

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の化学結合状態が酸素の放出によりどのように変化するか検討するために $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の 20% O_2 -80% N_2 中でアニール前後における X 線光電子分光スペクトルの変化を PHI 社製 ESCA-5600 を用いた。X 線源としては単色化 $\text{AlK}\alpha$ 線 (1486.6 eV) を用い、C 1s (284.6 eV) をリファレンスとして内殻準位の結合エネルギーを求めた。また、試料のアニールは光電子分光 (XPS) 装置と真空チャンバーを介して接続された加熱炉中でなされた。この加熱炉でアニールされた試料は外気に暴露されることなく XPS 測定装置内に搬送され測定された。この時のアニール条件は熱分析の結果から、 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ が最初に著しい重量減少を示す直下の温度とし、20% O_2 -80% N_2 雰囲気中で 527 K 1 時間の条件下でアニールすることとした。Co 2p スペクトル測定においては、Shirley の方法によりバックグラウンドを除去した。また、Co 2p スペクトルのスペクトル変化については、バックグラウンド除去後、スペクトルの面積強度を一致させてから、アニール前後の差スペクトルを求めた。

2.4 透過電子顕微鏡観察

微視的領域での結晶相の状態を解析するために、各反応粒について透過型電子顕微鏡 (TEM) による粒形態観察と電子線回折 (日立製作所製 H-9000 UHR) 測定を行った。この時加速電圧は、300 kV であった。

Fig. 1 Thermogravimetric analysis curves of the weight changes for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.2$ and 0.5) in 20% O_2 -80% N_2 .

Fig. 2 Differential thermogravimetric analysis curves for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.2$ and 0.5) in 20% O_2 -80% N_2 .

3. 実験結果および考察

3.1 熱分析による酸素放出挙動の検討

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$) 系ペロブスカイト粉末について得られた 20% O_2 -80% N_2 混合ガス中の熱重量分析結果を Fig. 1 に示す。Fig. 2 に TGA の測定と同一雰囲気下でのこれらの試料についての DTA 測定結果を示す。Fig. 1 および 2 の測定結果は、熱重量減少と吸熱ピークが対応することを示唆しており、Sr の置換がこの吸熱反応を抑制していることがわかる。また、Ar 中で昇温することにより、降温時に重量変化が生じないことから、 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ の昇温過程に見られるステップ状の重量減少は、酸素の放出によるものと考えられる。このように $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ は速やかに酸素の放出を行うため酸素の出入りが生じ易い物質であると考えられる。

3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ におけるアニール処理前後の化学結合状態変化

各 3 種類の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$) 系ペロ

Fig. 3 XPS core-level spectra of Co 2p for the $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ samples: (a) as-prepared and (b) annealed at 527 K for 1 h under 20% O_2 -80% N_2 gas.

ブスカイト試料に対して焼成された粉末試料とそれをXPS装置内の加熱炉を用い20% O_2 -80% N_2 混合ガス中でアニールした粉末試料の各々についてCo 2pの内殻X線光電子分光(XPS)測定結果をFig. 3, 4, 5に示す。各図において最上段にアニール処理される前の結果を、中段にアニール処理後の結果を、下段にアニール処理後のスペクトルからアニール処理前のスペクトルを差し引いた差スペクトルを示してある。この差スペクトルを求めるためにアニール処理前後の各Co 2p内殻スペクトルはバックグラウンドをあらかじめ除去してあり、スペクトル強度の合計がCoの量に対応するようにスペクトルの面積強度を一致させてから、すなわち、Coのスペクトル強度が同じになるようにした上で差し引かれている。また、20% O_2 -80% N_2 混合ガス中のアニール温度は、Fig.

Fig. 4 XPS core-level spectra of Co 2p for the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ samples: (a) as-prepared and (b) annealed at 523 K for 1 h under 20% O_2 -80% N_2 gas.

1およびFig. 2における熱重量分析と示差熱分析の結果を基に、 $\text{LaCoO}_{6-\delta}$ の重量変化が顕著である最初の重量変化を示す直下の温度523 Kとした。熱分析において523 K以上の温度では酸素の放出に伴うステップ状の急激な重量変化が観察され、酸素の放出が顕著であることを示している。この酸素の放出が顕著な温度より低温で20% O_2 -80% N_2 混合ガス中のアニール処理を行えば、この酸化物中に酸素が取り込まれることが示唆される。実際、Fig. 3では差スペクトルに変化が見られ、782 eVと797 eVでスペクトルの強度の増加が示唆され、780 eVと795 eVでスペクトル強度の減少が見られた。これは、Co 2pのスペクトルが高結合エネルギー側へシフトしたことを意味している。しかし、この結果とは対照的にFig. 4とFig. 5の差スペクトルの結果では $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ におけ

Fig. 5 XPS core-level spectra of Co 2p for the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ samples: (a) as-prepared and (b) annealed at 523 K for 1 h under 20% O_2 -80% N_2 gas.

るほど著しい変化は見られなかった。特に、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ では全く変化が見られず、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ではわずかな変化が見られた。これらの結果は熱重量分析で見られた 523 K 付近での重量減少の挙動の違いに対応している。すなわち、 $\text{LaCoO}_{6-\delta}$ ではこの温度付近でステップ状の急激な重量変化が見られるのに対して、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ では全く重量変化が見られず酸素の出入りがほとんどないと考えられ、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ では緩やかな重量変化があり酸素の出入りがわずかに起っていることが示唆される。通常の酸化物では、試料作成時には高温で焼成されているため酸化物中の酸素量は試料の冷却時に熱平衡からずれて室温ではその平衡状態の酸素量より少なくなっている。このため、熱分析（昇温過程）で酸素放出が著しい温度より低温でアニールすれば、熱分析で見られる挙動と反対にアニール時に取り込む酸素量も

Fig. 6 XPS valence band spectra of Co 2p for the $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ samples: (a) as-prepared and (b) annealed at 523 K for 1 h under 20% O_2 -80% N_2 gas.

多くなる。この系の酸化物では 523 K 付近での酸素の吸収放出挙動の違いにより、アニール時の酸素取り込み量が変化し、これに対応してスペクトル変化が生じたと考えられる。

そこで、 $\text{LaCoO}_{6-\delta}$ における Co 2p 内殻スペクトルのピーク強度変化の起源を探るためにバレンスバンドスペクトルを測定した。その結果を Fig. 6 に示す。この差スペクトルで最も特徴的なことは、20% O_2 -80% N_2 混合ガス中のアニールにより、フェルミ準位以下 1 eV 付近におけるピーク強度が増加することである。これまでの研究から^{5, 7)}、フェルミ準位以下 1 eV 付近のスペクトルは、Co 3d⁶ イオンの低スピン状態 ($t_{2g}^6 e_g^0$) に関連した光電子過程

$$t_{2g}^6 ({}^1A_1) + h\nu \rightarrow t_{2g}^5 ({}^3T_2) + e$$

であり、このピークの強度変化が低スピン状態にある

Fig. 7 Bright field image (a), and two electron diffraction patterns taken from the samples of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$. Patterns of (b) and (c) were obtained from the regions denoted by b and c on the image. In these patterns, diffraction spots are indexed in terms of the cubic perovskite structure.

Co 3d⁶ イオン数を反映したものであることが知られている。この結果から今回の Fig. 7 の差スペクトルに見られるフェルミ準位以下 1 eV 付近のスペクトル強度の増加は、アニール処理により、低スピン状態にある Co 3d⁶ イオン数が増加することを意味しており、Co 2p 内殻スペクトルのピーク強度変化は、 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ の酸素量が増加し、3 価の Co 3d⁶ イオンが増加したことを示唆している。既に報告されているように Sr 置換の場合には低スピン状態の Co 3d⁶ イオンが減少し、高スピン状態の Co 3d⁶ ($t_{2g}^4 e_g^2$) イオンが生じてくることが知られており⁵⁾、他の二つの組成では、各々のバレンスバンドスペクトルにおいてフェルミ準位以下 1 eV 付近のスペクトルの強度が減少することは今回の試料においても確認されている。

このように、20% O_2 -80% N_2 混合ガス中のアニール処理による光電子スペクトルの変化の有無が、熱分析における酸素放出に対応した重量減少に対応することから、Sr 置換は $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ の酸素不定比性を生じにくくし、20% O_2 -80% N_2 混合ガス中のアニール処理効果を小さくしていることが示唆される。

3.3 透過電子顕微鏡による Sr 置換に伴う結晶構造変化の検討

今回作製された試料で、Sr 置換が結晶構造へどのような影響を与えているか調査するために、これらの試料について生成相の構造的特徴を透過電子顕微鏡を用いて検討した。Fig. 7 に $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ の焼成試料についてよく見られる明視野像と電子回折パターンを示す。回折パターンの解析から、この粒子は図中の矢印 (b, c) で示すように二つの領域からなり、各領域の回折パターンは単純ペロブスカイトの基本反射で指数付けされた。さらに、この二つの回折パターン中の b の 100 のスポットを用いて結像させた暗視野像と c の 100 のスポットを用いて結像させた暗視野像から二つの異なる方位を持った領域が一つの粒子内に共存することを確認した。さらに、この二つの領域は {111} 面を双晶面とする双晶関係にあることが明らかとなった。特にこの組成ではコントラストが複雑で多くの構造欠陥が存在することが示唆される。次に $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ の焼成試料について得られた回折パターンとこの回折パターンで 100 のスポットを用いて結像させて得られた暗視野像を Fig. 8 に示す。この結果で特徴的なことは、Fig. 7 中の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ における回折パターンでは、 $1/2$, $1/2$, $1/2$ の回折斑点が見られるのに対して、Fig. 8 においては見られないことである。これは、Sr 置換量を増やすことにより結晶構造が LaCoO_3 における菱面体からより対称性の高い正方晶や立方晶へ変化していることを示唆しているものである。

Fig. 8 Electron diffraction pattern (a), bright field image (b), and dark field image (c) taken from the samples of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$. In the pattern (a), diffraction spots are indexed in terms of the cubic perovskite structure. The dark field image (c) was taken by using 100 spot in the diffraction pattern (a).

る。また、この暗視野像においてペロブスカイトの基本反射で励起した際に、コントラストの変化がみられることから欠陥等による格子の歪みが生じていることが示唆される。

この二つの試料において見られる粒子内の構造欠陥の存在は、Sr置換による結晶構造の変化に起因するものと考えられる。実際、既報⁵⁾で述べたようにSr置換は格子定数を変化させ格子体積を増加させることが知られている。さらに、熱分析における酸素放出に対応した重量減少が $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ では明確には見られないが、 $\text{La}_{0.5}$ -

$\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ では連続的に見られることから、Sr置換は $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ のステップ状に生じる急激な酸素放出を抑制する。Sr置換は酸素空孔や転位等の構造欠陥を生じさせやすくしていると考えられるが、今回の観察結果から単純な欠陥の生成と酸素放出手動が対応しているとは考えにくい。特に、今回のTEM観察で特徴的なことは、Sr置換による双晶の生成である。Sr置換によって双晶のように規則的な結晶学的関係が結晶粒子内で生じることは、この双晶の生成により酸素の放出に関係する酸素空孔の生成および移動が抑制され、その結果、酸素不定比性を生じにくくしていることを示唆している。さらなる大量のSr置換は結晶構造を菱面体からより対称性の高い結晶構造に変化することにより、双晶の生成を抑制し、結晶構造内の格子歪みの緩和を促進することにより結晶構造中に存在している酸素空孔等の格子欠陥間の結晶中の歪み場に起因する相互作用を減少させ、酸素の放出を可能にしていると考えられる。このようにSr置換が結晶構造を変化させ、様々な構造欠陥の生成やその存在形態の変化、すなわち規則化等の欠陥同士の相互作用の変化をもたらし、その結果、母相の $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ とはかなり異なる酸素放出手動を示すものと考えられる。

4. 結 言

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の表面化学結合状態と酸素不定比性との関係について熱分析と光電子分光測定から検討した。さらに、酸素不定比性の結晶構造への影響について検討するために透過電子顕微鏡観察を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) TGA および DTA 測定結果から熱重量減少と吸熱ピークが対応することを示し、Sr置換がステップ状の重量減少を消失させ、同時に、この吸熱反応を抑制していた。
- 2) $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ の重量変化がもっとも顕著である523 Kでの20% O_2 -80% N_2 混合ガス中のアニール処理により、Co 2pのXPSスペクトルにおいて、782 eVと797 eVでスペクトルの強度の増加が見られ、780 eVと795 eVでスペクトル強度の減少が見られた。これは、Co 2pのスペクトルが高結合エネルギー側へシフトしたことを意味しており、電子状態酸素の不定比性の影響を受けていることを示していた。
- 3) 一方、2)の結果とは対照的に $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ では大きな変化が見られず、これらの結果は熱重量分析で見られた523 K付近での重量減少、すなわち酸素の放出とアニール効果の有無が対応していることを示唆していた。
- 4) $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ の523 Kでのアニール処理により、フェル

ミ準位以下1 eV 付近のバレンスバンドスペクトルにおいて強度の増加が見られ、この結果は低スピン状態にある Co 3d⁶ イオン数が増加することを意味しており、Co 2p 内殻スペクトルのピーク強度変化は LaCoO_{3-δ} 中での酸素量の増加と、これに伴う3価の Co 3d⁶ イオンの増加を示唆していた。

5) Sr 置換された La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} および La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} では結晶構造中に構造欠陥が見られ、Sr 置換が結晶構造の変化と同時に結晶格子内に複雑な構造欠陥を導入していることが示唆された。

以上の結果から、La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} において、Sr 置換は、結晶構造の変化とそれに伴う表面の欠陥構造、すなわち酸素の不定比性に大きな影響を及ぼし、表面化学状態を大きく変化させることが示唆された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、早稲田大学 理工学部 小山泰正教授には結晶構造解析において有益なコメントをいただいたことに感謝致します。また、セイミケミカル(株)の桧山 進氏には、クエン酸塩の合成に関して御協力頂いたことを感謝致します。

文 献

- 1) 田中裕久, 高橋一郎: 自動車技術 **47**, 51 (1993).
- 2) P. Arnoldy and J.A. Moulij: J. Catal. **93**, 38 (1985).
- 3) F.E. Massoth: "Advances in Catalysis", ed by D.E. Eley, H. Pines and P.B. Weisz, 27 (Academic Press, New York, 1978) p.265.
- 4) 宗像文男, 谷村 誠, 高本公美, 金子浩昭, 山口英信, 井上靖秀, 秋宗淑雄: J. Ceram. Soc. Jpn. **103**, 1041 (1995).
- 5) F. Munakata, H. Takahashi, Y. Akimune, Y. Shichi, M. Tanimura, Y. Inoue, R. Itti and Y. Koyama: Phys. Rev. B **56**, 979 (1997).
- 6) Y. Koyama, T. Yasui, S. Mori, N. Yamamoto, F. Munakata, K. Kohn and K. Asai: Phys. Rev. B, to be submitted.
- 7) M. Abbate, J.C. Fuggle, A. Fujimori, L.H. Tjeng, C.T. Chen, R. Potze, G.A. Sawatzky, H. Eisaki and S. Uchida: Phys. Rev. B **47**, 16124 (1996).
- 8) P.M. Raccach and J.B. Goodenough: Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
- 9) G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield and D.E. Williams: J. Phys. C; Solid State Phys. **21**, 2871 (1988).
- 10) M.A. Senaris-Rodriguez and J.B. Goodenough: J. Solid State Chem. **116**, 224 (1995).