



機能性セラミックス中の遷移金属の原子価制御とその局所構造の解析

AichiSR

武井貴弘¹, 齋藤典生¹, 柴田裕史², 橋本和明²

1 山梨大学大学院総合研究部附属クリスタル科学研究センター, 2 千葉工業大学工学部応用化学科

キーワード：機能性セラミックス, 遷移金属, 原子価制御, 結晶材料

1. 背景と研究目的

機能性セラミックスは、元素種とそれらにより構成される結晶構造とによりその基本的性質が決定づけられ、さらに粒子形状やサイズによりその特性が大きく影響される。そのため、機能性セラミックスに含まれる元素の価数や配位状態、あるいは試料の粒径などは材料のデザインにおいて非常に重要な役割を果たしている。そこで本プロジェクトでは、いくつかの機能性セラミックスについて、特に遷移金属にターゲットを絞ってその配位状態や原子価などの評価を行うことを目的としている。

2. 実験内容

本研究では、特に以下の三種類を中心として測定をおこなった。

1. メソポーラス材料中の金属酸化物ナノ粒子(Ti, Ni, Ce 等)の価数および粒径評価
2. 結晶材料中に固溶した元素の原子価の評価(Co, Ni, Zn, Pb 等)
3. 酸化物固体酸触媒中の結合状態と価数評価(Fe, Ti 等)

について検討することとした。吸収端は Ti K, Fe K, Co K, Ni K, Zn K, Ce L3, Pb L3 端を Quick XAFS により BL11N2 ラインで測定した。

3. 結果および考察

本稿ではスペースの都合により、上記 2 のうち層状リン酸ジルコニウム層間中に Co イオンを導入した試料について報告する。Co イオンなどの一部の遷移金属イオンはアンミン錯体を形成することによりアンモニア吸着特性を付与できる可能性がある。我々の研究グループでは、層状チタン酸塩に遷移金属イオンを導入したアンモニア吸着剤に関する報告をしている^[1]。本稿では Co イオンを導入した層状リン酸ジルコニウムの Co K 吸収端を測定し、そのアンモニア吸着挙動を検討した。Fig. 1 に、Co イオンを導入した α リン酸ジルコニウムの CoK 端 XAFS 曲線を示す。なお、Co イオンを導入した試料のほかに、これを真空加熱処理して結晶水を除去したのちにアンモニアに暴露した試料も含まれている。これらの XAFS 曲線から、層間中の Co イオンおよびそのアンモニア暴露試料では、Co アンミン錯体とは XANES が大きく異なり、Co の局所環境は Co アンミン錯体とは大きく異なる可能性が考えられた。しかしながら一方で、これらの動径構造関数を計算したところ、配位数は異なると思われるものの、水とアンモニアでは結合距離がわずかに異なり、水の方がコバルト核からやや遠い結果となった。具体的な配位数等については今後検討していき、効率的なアンモニア吸着剤の創成に活用予定である。

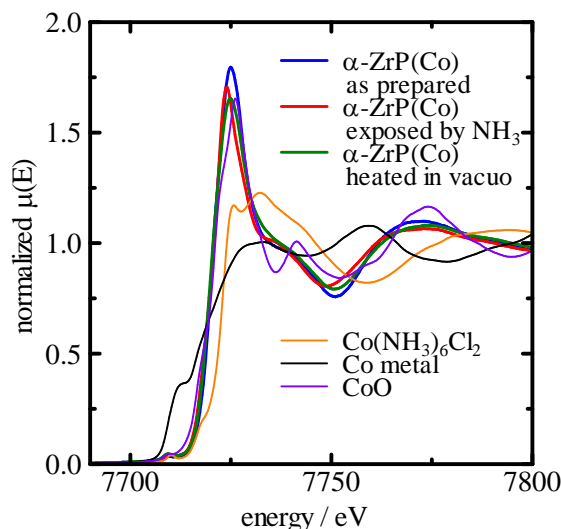


Fig. 1 normalized $m(E)$ of Co-K XANES spectra.

4. 参考文献

1. K. Yokosawa et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, 126[10]808-813(2018)