



機能性セラミックス粉末中の遷移金属の化学状態およびその局所構造の解析

AichiSR

武井貴弘¹, 齋藤典生¹, 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

本研究は、以前に行った実験(202304023)の継続実験である。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、Zn、Pb 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(Cu、Zn、Fe、Pb 等)
3. 酸化物固体酸触媒中の結合状態と価数評価(Cu、Zn 等)

について検討することとした。吸収端は Ti K、Fe K、Cu K、Zn K、Pb L3 端を Quick XAFS により BL11S2 ラインで測定した。

3. 結果および考察

本稿では、上記 2 のうちグルタル酸修飾 ZnO の測定結果について報告する。グルタル酸修飾 ZnO は、CO₂ とエポキシドの共重合によって主鎖に炭酸エステル基 (—O—CO—O—) をもつ鎖状高分子を形成する反応の固体触媒として知られる。グルタル酸修飾 ZnO の合成は、グルタル酸と ZnO をトルエンで還流する手法が用いられてきたが、我々はメカノケミカル反応を用いた溶媒レスな合成手法を検討している。本稿では様々な Zn 原料を用いて合成したグルタル酸修飾 ZnO の Zn K 吸収端を測定し、Zn の配位環境を検討した。Fig. 1 に XANES 領域の測定結果を示す。Zn 原料に依らず生成物は類似のスペクトル形状を示し、一次微分では 9664 eV 付近に鋭い吸収端を示した。ZnO や酢酸 Zn の吸収端と比較した結果、グルタル酸修飾 ZnO の Zn の価数は+2 であることが示唆された。EXAFS スペクトルを FEFF を用いて分析したところ、動径構造関数は $R = 1.5 \text{ \AA}$ に単一ピークを示し、Zn—O 結合が示唆された。フィッティングで求めた配位数はいずれも 4.2–4.4 であり、Zn 周囲に 4 つのグルタル酸が配位した構造が示唆された。この結果は、粉末 X 線回折の構造解析結果とよく一致しており、メカノケミカル反応を用いて各種 Zn 源からグルタル酸修飾 ZnO を生成できることが明らかとなった。

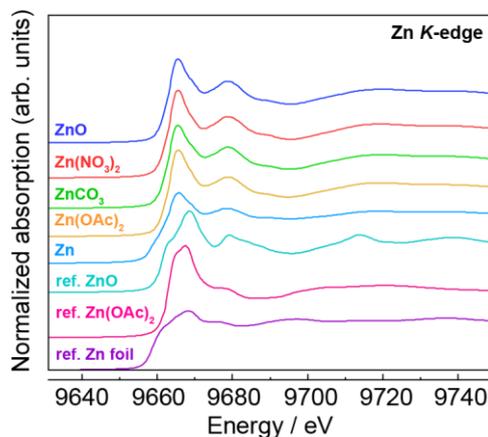


Fig. 1 XANES spectra of mechanochemically synthesized glutaric acid modified ZnO.