



遷移金属元素ドーパ酸化アルミニウムの構造解析

朝倉 博行, 中田 颯汰
近畿大学

キーワード：アルミナ, XANES, 酸素貯蔵材料

1. 背景と研究目的

自動車排ガス浄化触媒を助ける酸素貯蔵材料として、セリアジルコニア固溶体が利用されているが、高価なレアメタルを含むため代替材料が求められている。申請者らはスピネル型の酸化アルミニウムに鉄を微量添加した材料が結晶構造を維持したまま、酸素吸放出能を有することを見出した¹。酸素貯蔵材料においては、酸素貯蔵容量だけでなく、酸素吸放出速度も重要な特性の1つである。熱重量分析装置を用いて、試料を一旦還元してから、一定温度で酸素による酸化を行ったところ、完全には酸化されきらないことがわかっている。本実験ではTGで酸化処理を行った各種試料について、Fe K-edge XANES スペクトルを用いて価数及び局所構造に関する情報を得ることを目的とした。

2. 実験内容

γ - Al_2O_3 （触媒学会参照触媒 JRC-ALO-7）に Fe を 10 wt%相当含浸した試料を 500 度で 3 時間焼成し、850°C で 1 時間 5% H_2/Ar 中で還元処理を行った。25/50 mesh に整粒した試料を TG に導入し、更に 5% H_2/Ar 中で 500°C にて還元処理を行った後、一旦 Ar でパージした後、それぞれ 250, 300, 350, 400°C まで降温し、5% O_2/Ar を導入して酸化した試料をペレットにして、あいち SR BL11S2 にて Fe K-edge XAS スペクトル測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に 10 wt% $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ の還元状態、酸化状態および還元状態から 250, 300, 350, 400°C で酸化した試料の Fe K-edge XAS スペクトルを示す。すべてのスペクトルはおおよそ等吸収点を通っており、Fe は特定の酸化状態及び還元状態で存在していると考えられる。これまでの検討から Fe はスピネル型の AB_2O_4 構造の A サイトに置換型固溶していると考えられる。また、還元状態のものは空気中でいくらか酸化されることが分かっているため、 FeAl_2O_4 および酸化状態のスペクトルを基準に線形結合解析を行ったところ、空気中で酸化された「還元状態」の 23%が Fe^{3+} であり、250, 300, 350, 400°C で酸化した試料のそれぞれ 36, 47, 66, 89%が Fe^{3+} であることが分かった。この結果は TG で観測された重量変化と対応しており、 γ - Al_2O_3 に置換型固溶していると考えている Fe が粒子表面に出てきて Fe_2O_3 などを生成しているわけではないということが明らかになった。

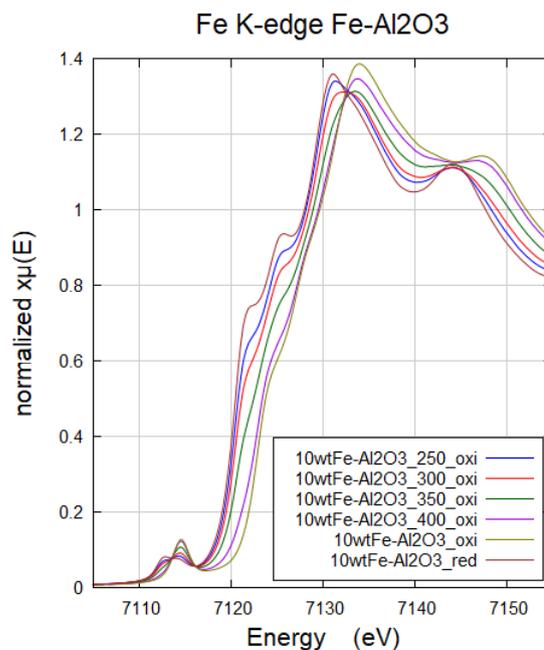


図 1 10 wt% $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ の還元状態、酸化状態および還元状態から 250, 300, 350, 400°C で酸化した試料の Fe K-edge XAS スペクトル

4. 参考文献

1. Kyoko Fujita, Hiroyuki Asakura *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 21, 24615-24623.