

ペロブスカイト型複合金属酸化物の XAFS 測定 —Pd-L₃ 吸収端による状態解析と酸素吸脱着挙動のその場解析—

九州大学大学院総合理工学府 内山智貴、西堀麻衣子、永長久寛、寺岡靖剛

ペロブスカイト型酸化物 (ABO₃) は、二種類以上の金属を含む複合酸化物であり、構成元素や組成により様々な機能を発現する。我々は、ペロブスカイト型酸化物の自動車排ガス浄化触媒および酸素分離用混合導電性材料としての応用を目指し、XAFS によるキャラクタリゼーションを進めている。

1. 自動車排ガス浄化触媒

Pd の XAFS 分析には K 端が多用されているが、L 端がより化学的環境に敏感であると示唆されている。しかし、触媒分析への応用は少なく、L 端のサイエンスも未開拓に等しい。本研究では、自動車排ガス浄化触媒である LaFePd 系ペロブスカイトを PdO と LaFe 系ペロブスカイト間の固相反応を利用して合成するとともに、その反応過程を Pd L₃-edge XAFS スペクトルを用いて追跡し、Pd の化学状態について検討した。

2. 酸素分離用混合導電性材料

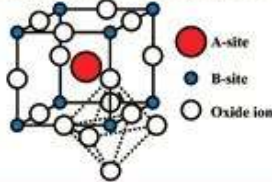
酸素分離用混合導電性ペロブスカイト型酸化物 (ABO₃) は、A サイトにアルカリ土類、B サイトに Co や Fe を含む。酸素脱離に伴う還元は混合導電体での酸素分離に不可欠であり、高温での B サイトイオンの還元挙動を理解することが、高い透過能と安定性を併せ持つ材料開発にとって重要である。我々は、本材料における酸素の吸着・脱着挙動の直接的な理解を目的として、He ガス雰囲気下での LaSrCoFe 系ペロブスカイト中の B サイト金属イオン (Co および Fe) の昇温過程における価数変化を検討した。

ペロブスカイト型複合金属酸化物のXAFS測定 - Pd-L₃吸収端による状態解析と酸素取脱着挙動のその場解析 -

内山 智貴, 西堀 麻衣子, 永長 久寛, 寺岡 靖剛
九州大学大学院総合理工学府

はじめに

→ペロブスカイト型酸化物 (ABO₃)



ペロブスカイト型酸化物 (ABO₃) は、完全酸化活性が高く、自動車排ガス浄化触媒など実用触媒の見地から重要であるばかりでなく、A, Bの組み合わせや部分置換により、酸素の取脱着挙動や完全酸化活性が大幅に変化することが知られている。

本研究では、ペロブスカイト型酸化物の **自動車排ガス浄化触媒** および **酸素分離用混合導電性材料** としての応用を目指し、放射光XAFS分析による機能性材料の化学状態解析・その場XAFS解析を進めている。今回は、SAGA-LS BL06 (九州大学BL) にて測定した Pd L₃-edge CEY XAFSによる状態解析と酸素取脱着挙動のその場XAFS解析結果について報告する。

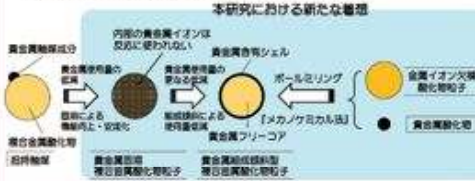
(1) 自動車排ガス浄化触媒

→ Introduction

触媒の活性種として広く用いられる Pd の XAFS 分析には K-edge が多用されているが、L-edge がより化学的環境に敏感であると示唆されている。しかし、触媒分析への応用は少なく、L-edge のサイズも未開拓に等しい。

→ Purpose of this study

自動車排ガス浄化触媒である LaFePd 系ペロブスカイトを PdO と LaFe系ペロブスカイト間の固相反応を利用して合成するとともにその反応過程を Pd L₃-edge XAFS スペクトルを用いて追跡し、L-edge の化学状態について検討した。



→ Experimental

✓ Pd L₃-edge XAFS; SAGA-LS BL06 (九州大学BL)

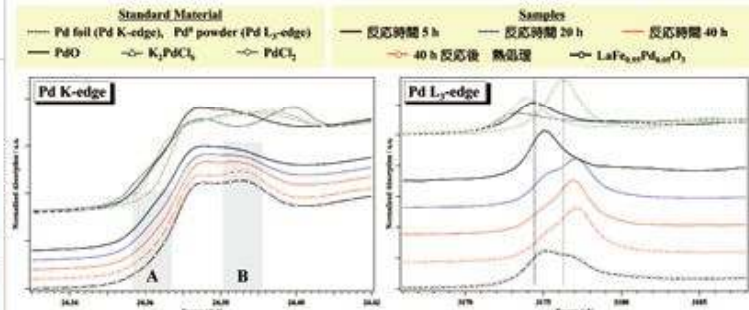
Si(111) double crystal, 転換電子収量法 (CEY法) でスペクトルを収集



→ Summary

- ✓ Pd K-edge に比べ Pd L₃-edge は、価数・配位数の違いによるケミカルシフトが明確に確認できた
- ✓ Pd K-edge で一致しているスペクトルでも Pd L₃-edge では異なるスペクトルを与える場合がある

→ Results and Discussions



- Pd K-edge XANES spectra**
- 標準試料は、価数によるシフトは見られるが、スペクトルの立ち上がり複雑
 - 固相反応によってショルダーピーク A の消失と同時に新たにピーク B が出現した
 - A は PdO (Pd²⁺, 平面 4 配位) 由来であり、Pd がペロブスカイト中に固着することで B が出現
 - 熱処理 (→) を施すと LaFe_{0.9}Pd_{0.1}O₃ (←) のスペクトルと一致した

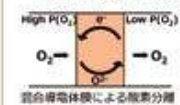
- Pd L₃-edge XANES spectra**
- 標準試料は、価数によるシフトが明確に確認
 - 同じ価数であっても結合している配位数の違いによりシフト量が異なる
 - 電気陰性度の違いを反映していると考えられる
 - 試料中の Pd は混合原子価であり、Pd²⁺ (K₂PdCl₄) より高エネルギーにピークが出現
 - 熱処理試料 (→) と LaFe_{0.9}Pd_{0.1}O₃ (←) ではスペクトルが異なる

K-edge で一致しているスペクトルでも L₃-edge では異なるスペクトルを与える場合がある

(2) 酸素分離用混合導電性材料

Introduction

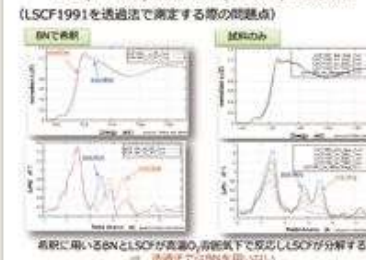
混合導電体を用いた酸素分離膜
・酸素分圧差のみを駆動力に酸素を透過
⇒ 省エネルギーな酸素製造技術



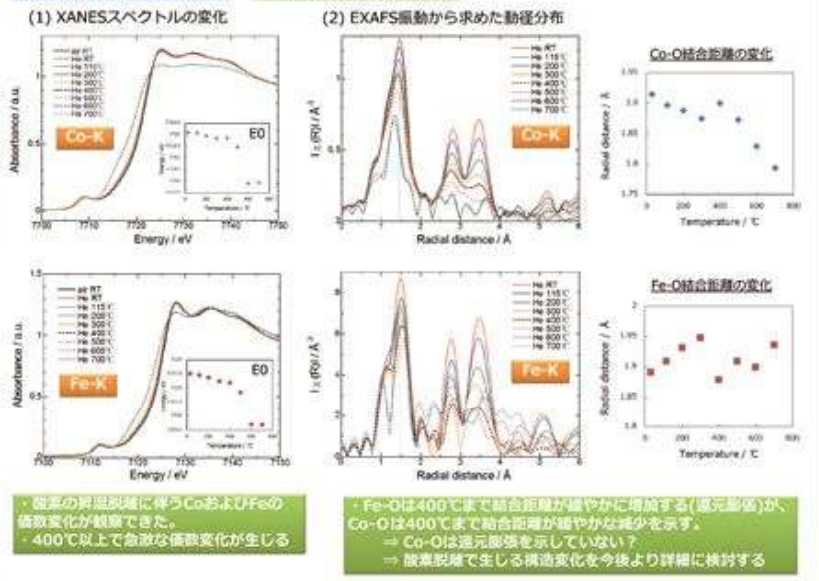
目的
混合導電体として用いるペロブスカイト型酸化物の酸素取脱着挙動の直接観察

Experimental

- ・試料: La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.9}Fe_{0.1}O₃ (LSCF1991)
- ・前処理: 真空中 700°C 15 分保持
- ・in situ XAFS (透過法): SAGA-LS 九州大学BL
- ・Fe-K (7.11keV) および Co-K (7.71keV): 同時測定



Results and Discussions



- ・酸素の昇温脱離に伴う Co および Fe の価数変化が観察できた。
・400°C 以上で急激な価数変化が生じる

- ・Fe-O は 400°C まで結合距離が緩やかに増加する (還元影響) が、Co-O は 400°C まで結合距離が緩やかに減少を示す。
⇒ Co-O は還元脱離を示していない?
⇒ 酸素脱離で生じる構造変化を今後より詳細に検討する