

Pdペロブスカイト型酸化物の合成とX線吸収分光法による構造解析に関する研究

内山, 智貴

<https://doi.org/10.15017/1654927>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

博士論文

**Pd 含有ペロブスカイト型酸化物の合成と
X 線吸収分光法による構造解析に関する研究**

九州大学大学院 総合理工学府

物質理工学専攻

平成 28 年 (2016 年) 1 月

内山 智貴

-目次-

第1章 序論	
第1節 諸言	1
第2節 ペロブスカイト型酸化物の結晶構造とその特徴	4
2-1 ペロブスカイト型酸化物の結晶構造	
2-2 ペロブスカイト型酸化物の特徴	
第3節 ペロブスカイト型酸化物における貴金属イオン置換効果	8
3-1 気相反応用触媒としての貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物	
3-2 電極用触媒としての貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物	
第4節 ペロブスカイト型酸化物の合成法	11
4-1 ゴル・ゲル法	
4-2 有機酸添加法	
4-3 メカノケミカル法	
第5節 X線吸収分光法	13
5-1 X線吸収分光法の概要	
5-2 X線吸収端近傍微細構造(XANES)	
5-3 広域X線吸収端近傍微細構造(EXAFS)	
5-4 X線吸収スペクトルの測定方法	
5-4-1 X線の分光	
5-4-2 X線の検出	
第6節 本研究の目的と概要	18
参考文献	19
第2章 Pdイオン複合型ペロブスカイト型酸化物の合成と評価	
第1節 諸言	23
第2節 実験方法	24
2-1 試料調製	
2-2 X線回折法	
2-3 水素による昇温還元(H ₂ -TPR)測定	
2-3-1 昇温還元装置	
2-3-2 試料準備および前処理方法	
2-3-3 水素消費量の定量方法	
2-4 X線吸収スペクトル(XAS)の測定	
2-4-1 Pd K-edge XAS 測定	
2-4-2 Mn, Fe, Co K-edge XAS 測定	

第3節 結果と考察	29
3-1 X線回折法による結晶構造解析	
3-1-1 La-Fe-Pd系ペロブスカイト型酸化物	
3-1-2 La-Co-Pd系ペロブスカイト型酸化物	
3-1-3 La-Mn-Pd系ペロブスカイト型酸化物	
3-2 Pdイオン複合型ペロブスカイト型酸化物のX線吸収分光法による局所構造解析	
3-2-1 Pd K-edge XANES	
3-2-2 Pd K-edge EXAFS	
3-3 昇温還元(H ₂ -TPR)測定によるペロブスカイト型酸化物の還元挙動追跡	
第4節 本章のまとめ	52
参考文献	53
第2章 Appendix	55
参考文献	63
第3章 <i>In-situ</i> エネルギー分散型X線吸収分光法(DXAFS)によるPdイオン複合型ペロブスカイト型酸化物の還元特性評価	
第1節 諸言	64
第2節 実験方法	65
2-1 試料調製	
2-2 エネルギー分散型XAFS(DXAFS)測定方法	
2-2-1 DXAFS測定装置とデータ取得方法	
2-2-2 ガス流通系	
2-2-3 試料準備および前処理, 測定条件	
2-2-4 X線吸収スペクトル(XAS)収集条件	
2-2-5 X線吸収スペクトル(XAS)解析条件	
2-3 ガスクロマトグラフ測定条件	
第3節 結果と考察	71
3-1 5%H ₂ /He流通下でのPdイオン還元挙動評価	
3-1-1 60℃における20%O ₂ /He→5%H ₂ /He切り替え時の時分割測定	
3-1-2 昇温還元(H ₂ -TPR)測定によるPdイオン還元挙動追跡	
3-2 1%CO/He流通下でのPdイオン還元挙動評価	
第4節 本章のまとめ	91
参考文献	92
第3章 Appendix	93

第4章	メカノケミカル法により調製したPdイオン複合型ペロブスカイト型酸化物のPdイオン局所構造と触媒機能	
第1節	諸言	96
第2節	実験方法	97
	2-1 試料調製	
	2-2 X線回折法	
	2-3 水素による昇温還元(H ₂ -TPR)測定	
	2-3-1 昇温還元装置	
	2-3-2 試料準備および前処理方法	
	2-3-3 水素消費量の定量方法	
	2-4 酸素昇温脱離(O ₂ -TPD)測定	
	2-4-1 昇温脱離装置	
	2-4-2 試料準備および前処理方法	
	2-4-3 酸素脱離量の定量方法	
	2-5 X線吸収スペクトル(XAS)の測定	
	2-5-1 Pd K-edge XAS 測定	
	2-5-2 Pd L ₃ -edge XAS 測定	
	2-6 比表面積測定	
	2-7 COによるNO還元反応試験	
	2-7-1 活性評価方法	
	2-7-2 試料準備および前処理方法	
第3節	結果と考察	102
	3-1 X線回折法による結晶構造解析	
	3-2 X線吸収分光法によるPdイオンの局所構造解析	
	3-2-1 Pd K-edge XAS 分析	
	3-2-2 Pd L ₃ -edge XAS 分析	
	3-3 X線吸収分光法によるFeイオンの局所構造解析	
	3-4 昇温脱離(O ₂ -TPD)測定によるペロブスカイト型酸化物の酸素脱離挙動追跡	
	3-5 昇温還元(H ₂ -TPR)測定によるペロブスカイト型酸化物の還元挙動追跡	
	3-6 X線光電子分光法(XPS)による表面状態評価	
	3-7 COによるNO還元反応試験	
第4節	本章のまとめ	119
	参考文献	120

第5章	メカノケミカル処理したペロブスカイト型酸化物に生じる欠陥構造の解明	
第1節	諸言	121
第2節	実験方法	122
2-1	試料調製	
2-2	X線回折法	
2-3	水素による昇温還元(H_2 -TPR)測定	
2-4	酸素昇温脱離(O_2 -TPD)測定	
2-4-1	熱伝導度検出器(TCD)を検出器とする O_2 -TPD 測定	
2-4-2	酸素センサを検出器とする O_2 -TPD 測定	
2-5	X線吸収スペクトル(XAS)の測定	
第3節	結果と考察	124
3-1	X線回折法による構造解析	
3-2	昇温還元(H_2 -TPR)測定によるペロブスカイト型酸化物の還元挙動追跡	
3-3	昇温脱離(O_2 -TPD)測定によるペロブスカイト型酸化物の酸素脱離挙動追跡	
3-4	X線吸収分光法による Fe イオンの局所構造解析	
3-4-1	Fe K-edge XANES	
3-4-2	$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, $LnFeO_3$ の Fe K-edge XANES スペクトルと Fe イオン局所構造の相関解明	
3-4-3	メカノケミカル処理により得た La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物における Fe イオンの局所構造解析	
第4節	本章のまとめ	145
	参考文献	146
第5章	Appendix	147
	参考文献	148
第6章	総括	149
	謝辞	151

第1章 序論

第1節 諸言

CaTiO_3 (灰チタン石, チタン酸カルシウム)はロシアの鉱物学者 L. A. Perovski にちなんで名付けられたペロブスカイトと呼ばれる鉱物の一種である。これと同様の結晶構造を持つ一連の酸化物を総称してペロブスカイト型酸化物と呼び、 ABO_3 の組成式で表される複合金属酸化物の代表格である。Table 1-1 に示すようにペロブスカイト型酸化物は構成元素を変更することで導電性, 誘電性, 磁性, 触媒特性を示す材料が設計できることから幅広い分野で研究が進められている。これは A, B サイトカチオンの選択肢が多く, 両サイトの部分置換も可能であるため, 容易に物性の制御ができるというペロブスカイト型酸化物の特徴に由来している。Group I は誘電性, 磁性への応用例であり, 機能発現の主たる要因は結晶の特異な対称性や酸化数を有するカチオンである。Group II, III の導電性, 触媒特性に関する応用では, 金属イオンの複合化や部分置換による欠陥構造, 結晶構造の最適化により酸化物イオンの反応性や移動度向上を達成したものである。また, ペロブスカイト型酸化物は物性物理学において興味深い研究対象であり Group IV には負の熱膨張係数を示す材料を一例として挙げた。このようにペロブスカイト型酸化物の用途は多岐にわたり, 機能の宝庫と呼ばれるにふさわしい[1]。さらに, 元素置換による原子レベルでの物性制御だけではなく薄膜化[2], 微粒子化[3], 繊維化[4]といったマクロなスケールで形態制御や, 合成法の工夫により, その材料としてのポテンシャルを最大限に生かす手法も研究されている。

これらの中でもペロブスカイト型酸化物が最も活躍しているのは Group III の触媒としての応用である。その触媒作用が注目されたのは La-Sr-Co 系ペロブスカイト型酸化物 (ディスク状) が Pt (ディスク状) の活性に匹敵するという 1970 年の Meadowcroft の報告[5]であった。その後, 気相反応における触媒[6]として有望であることが示され, 研究がより一層加速した。1980 年代に Yamazoe, Teraoka らはペロブスカイト触媒の固体化学的性質と触媒特性の相関を明らかにし, 様々な触媒反応に対して有用な組成をまとめている[7][8]。

Table 1-1 Examples of perovskite-type oxides and their applications

Group	Function / Application	Materials	Reference
I	Ferroelectricity / Ceramic capacitor	BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , SrTiO ₃	[9], [10]
	Piezoelectricity / Sensor, actuator	Pb(Zr, Ti)O ₃ , (K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb)O ₃	[11], [12]
	Pyroelectricity / Sensor, actuator	(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃ , Pb(Ni, Nb)O ₃	[13], [14]
	Ferromagnetism / Spin electronics	BiMnO ₃ , (La, Ca)MnO ₃	[15], [16]
	Antiferromagnetism / Spin electronics	BiFeO ₃ , LaCu ₃ Fe ₄ O ₁₂	[17], [18]
II	Oxide ionic conductivity / SOFC ^{a)}	(Nd, Ca)AlO ₃ , LaGaO ₃	[19]
	Proton conductivity / Fuel cell	BaCeO ₃ , Ba(Zr, Y)O ₃	[20], [21]
	Mixed ionic-electronic conductivity / oxygen permeation membrane	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	[22], [23]
	Superconductivity	YBa ₂ Cu ₃ O _x (層状ペロブスカイト型構造)	[24]
III	Catalytic property / oxidation catalyst	(La, Sr)CoO ₃ , (La, Sr)MnO ₃ , (La, Ce)CoO ₃	[25], [26] [27], [28]
	Catalytic property / ORR ^{b)} , OER ^{c)}	LaNiO ₃ , (La, Ca)(Mn, Fe)O ₃ CaCu ₃ Fe ₄ O ₁₂	[29], [30] [3]
	Catalytic property / Chemical sensor	(La, Sr)CoO ₃ , (La, Ca)FeO ₃ , Sm(Fe, Co)O ₃	[31], [32] [33], [34]
	Catalytic property / TWC ^{d)}	La(Co, Fe, Pd)O ₃ , (La, Ce)(Co, Fe)O ₃ La(Mn, Rh)O ₃	[35], [36] [37]
	Physical property / Negative thermal expansion	LaCu ₃ Fe ₄ O ₁₂ , SrCu ₃ Fe ₄ O ₁₂	[38], [39]

a) SOFC; Solid oxide fuel cell

b) ORR; Oxygen reduction reaction

c) OER; Oxygen evolution reaction

d) TWC; Three way catalyst

ペロブスカイト触媒に関するこれまでの研究の大きな目的の一つに高価な貴金属の含有量を低減させた自動車用排ガス触媒の開発がある。これはペロブスカイト型酸化物が比較的高い熱安定性を持ちつつ、CO、炭化水素の酸化やNO_x除去に高い触媒活性を示すためである。しかし、昨今の環境保全意識の高まりから、自動車排ガス規制は年々厳格化されており、ペロブスカイト型酸化物単独では、規制をクリアできない現状がある。そのような中、2002年に Nishihata, Tanaka らによって開発された「インテリジェント触媒(La(Fe, Pd)O₃)」「スーパーインテリジェント触媒((Ca, Ba)(Zr, Ti, Pt, Rh)O₃)」は貴金属をペロブスカイト型酸化物と複合化することで従来の自動車触媒の持ち得なかった自己再生能を創生することに成功し、貴金属含有量を従来から 70 %

近く低減したことで注目を浴びた[35][40]。この La-Fe-Pd 系ペロブスカイトは、Pd がペロブスカイト型酸化物格子内にイオンとして固溶し得ることを示した初めての例である。それ以降、貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の研究が実験・理論の両面から行われている[49][50]。

このように貴金属イオンを含有したペロブスカイト型酸化物は、汎用元素と比べ高い触媒活性を示しつつ高い熱的耐久性も示すことから高温環境下での利用が期待できる。しかしながら、汎用元素に比べ資源・価格面で不利な貴金属を含有しており、貴金属量低減に資する触媒材料の合成手法が望まれている。そのためには、部分置換と組成の最適化によって活性種の安定性、反応性を制御するという従来のペロブスカイト型酸化物の機能に対する材料開発手法のみならず、貴金属含有ペロブスカイト型酸化物の基礎的物性を理解することが重要であり、これが新たな手法を提案することに繋がると考えられる。

そこで本研究では、Pd イオンを複合化した La 系ペロブスカイト型酸化物の化学的・構造的安定性の詳細な評価を通じて、貴金属量を低減させるための Pd イオン複合型ペロブスカイト触媒の開発指針を示し、それに基づいた材料開発を行った。

本章では、まずペロブスカイト型酸化物の結晶構造とその特徴について解説し、それを踏まえて本論文に関連する分野におけるペロブスカイト型酸化物の合成法、機能、物性と先行研究について述べる。そして最後に本論文の意義と目的を明らかにする。

第2節 ペロブスカイト型酸化物の結晶構造とその特徴

2-1 ペロブスカイト型酸化物の結晶構造

Fig. 1-1(a) に理想的な立方晶ペロブスカイト型酸化物の結晶構造を示す。ペロブスカイト型酸化物は ABO_3 の組成式で表され、酸化物イオンが B サイトカチオンに 6 配位した八面体が頂点を共有することで三次元ネットワークを形成し、A サイトカチオンがその隙間の 12 配位サイトを占有することで結晶構造を形成している。そのような多面体構造を実現するためには A, B サイトのイオン半径 (r_A, r_B) が $r_A > 0.90 \text{ \AA}$, $r_B > 0.51 \text{ \AA}$ でなければならない。

ここで、A, B サイトカチオン、酸化物イオンが理想的な立方晶構造で接しているとすると、酸化物イオンのイオン半径を r_O として(1-1)式が成り立つ(Fig. 1-1(c)). Goldschmidt はこの両辺の比 t を tolerance factor と定義し、 $0.75 \leq t \leq 1.0$ の時にペロブスカイト型構造をとるとした[41].

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1-1)$$

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1-2)$$

tolerance factor を用いて結晶構造を考えると、 $t = 1$ で立方晶系となるものが多く、それより小さくなると菱面体晶系、正方晶系、斜方晶系などのより対称性の低い結晶系へと変化する。 t が 0.75 に近づくと構造が歪んでいき、 LnFeO_3 (Ln = ランタノイド) に見られるように FeO_6 の点共有ネットワークにおける Fe-O-Fe 角が 180° よりも小さくなり、A サイト配位数が 8 に低下する(Fig. 1-1(b)). $t > 1$ では点共有していた BO_6 八面体が面共有構造へと変化する[42]. ただし、tolerance factor は理想からのずれを定量化する手段に過ぎず、結晶系と t の間にはあまり相関性はない。例えば強誘電体の代表である BaTiO_3 は $t = 1.06$ であるが室温で正方晶系の対称性を持つ材料である。

ペロブスカイト型酸化物の生成のためには前述した幾何学的条件だけではなく、結晶内での電気的中性条件を満たす必要がある。すなわち、酸化物イオンは-2の負電荷を有することから、A, B サイトカチオンの電荷の和は+6でなければならない。ところが、ペロブスカイト型酸化物ではサイト置換の有無にかかわらず酸素欠陥(δ)の生成がしばしば見受けられ、酸素不定比組成を示すことが多い。そのため、実際には A, B サイトカチオンの電荷の和は $2(3-\delta)$ と等しい。

Table 1-1 より、触媒としてペロブスカイト型酸化物を用いる際には A サイトカチオンに La, Sr, B サイトカチオンに Mn, Fe, Co を用いることが多い。この場合、A, B サイトの選択肢はカチオンを単独あるいは両方用いることができるため、計算上 21 通りの組み合わせがあり、組成まで考慮すると、わずか 5 種類の元素から非常に多くの化合物が得られる。そのような意味で、ペロブスカイト型酸化物には無限の可能性が秘められており、機能性酸化物の研究においては重要な材料である。

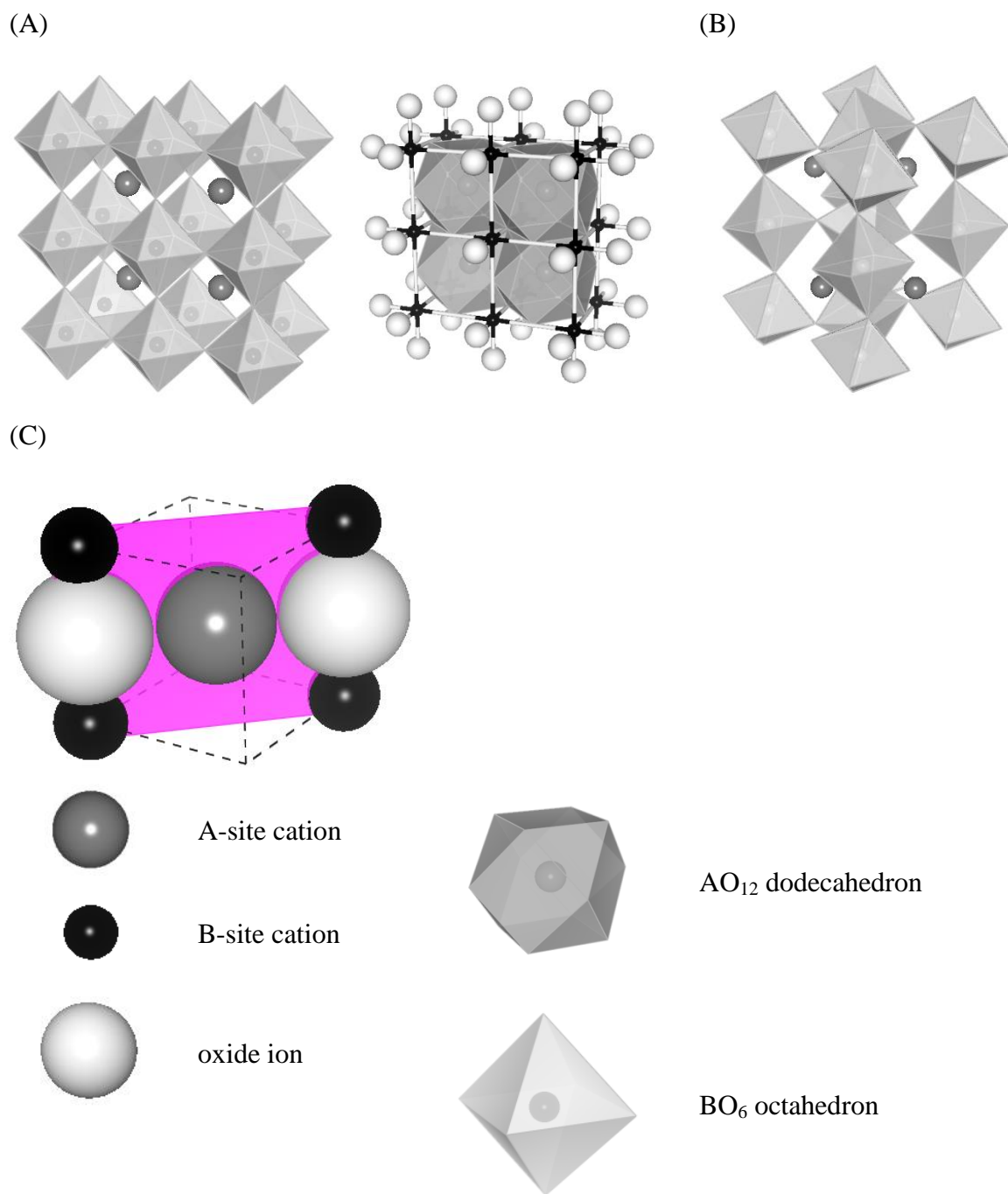


Fig. 1-1 Structure of perovskite-type oxides.

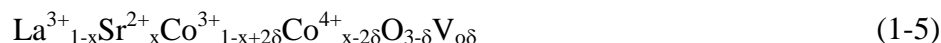
(A) ideal cubic perovskite, (B) distorted orthorhombic perovskite, (C) [110] plane of ideal cubic perovskite

2-2 ペロブスカイト型酸化物の特徴

ペロブスカイト型酸化物の A サイトは 12 配位, B サイトは 6 配位と大きく, さらに, BO_6 八面体点共有三次元ネットワークを基本骨格とすることから, 理想的な構造からのずれに対して緩和機構が働き, 結晶構造が安定化する. そのため, 大気圧下や空気焼成では得ることの難しい異常原子価を有するイオンを安定に収容することができるほか, 格子欠陥が多少生じてもその基本構造を保つことができる[22][23]. また, ペロブスカイト型酸化物の触媒機能発現には B サイトカチオンと欠陥構造が深く関わっており, それらを組成制御, 部分置換により容易に制御できる点が特徴として挙げられる.

例えば, LaNiO_3 では Ni^{3+} が安定して存在することが古くから知られている. 近年の測定機器の発達や高精度なシミュレーションにより LaNiO_3 の電子構造が解明されており, Ni K-edge における X 線吸収分光法を用いて Ni^{3+} は基底状態で d^7 と $d^8\text{L}$ (L:Ligand hole)が混合していることが明らかにされた[44]. CaFeO_3 には Fe イオンの異常原子価である Fe^{4+} が存在する. この Fe^{4+} の電子状態は $d^4(\text{high spin})$ であり, 290 K では電荷不均化を起こして Fe^{3+} と Fe^{5+} を生成することがメスバウアー分光法により明らかにされている. この電荷不均化は SrFeO_3 や $(\text{La}, \text{Ba})\text{FeO}_3$ でも起きるとされる[45][46]. LaPdO_3 は Pd^{3+} を含有する世界で唯一のペロブスカイト型酸化物である. これまで Pd の安定化酸化数は +2 もしくは +4 であると考えられてきたが, $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ に酸化剤として KClO_3 を添加した粉末を高温・高圧下で反応させることで初めて合成が達成されている. この材料は一度結晶化すれば室温・大気圧下で安定に存在する[47]. さらに, BaZrO_3 に Dy をドーピングした際には, 安定価数である Dy^{3+} ではなく Dy^{4+} として存在することが X 線吸収分光法により明らかにされている[43].

A サイトカチオンを低原子価イオンで部分置換することで, 異常原子価を生成させることも可能である(原子価制御)[48]. 例えば, $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3$ の La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換した場合の電荷補償は(1-3)(1-4)(1-5)式によりなされる.



V_O : 酸素空孔

(1-3)と(1-4)は, Sr 置換量に対してそれぞれ定量的に Co^{4+} と酸素空孔が生成するものであり, (1-5)はそれらが併起した形式である. 調製条件, 温度, 酸素分圧に依存して上記のいずれかの形式で電荷補償されていると考えられるが, 高温では $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ は電子-酸化物イオン混合導電性を有する[23]ことから, Co^{4+} に起因した電子伝導を担うホールの生成と酸素欠陥に起因した酸化物イオン導電性を担う酸素空孔が同時に生起している(1-5)が妥当であると判断できる. これは $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ についても同様であると考えられている.

ペロブスカイト型酸化物には酸素空孔の他に, 稀にカチオン空孔を含む場合もある. その代表例が $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ である. この組成式で記述されることが多いため誤解されがちであるが, ペロブスカイト型構造には格子間に酸化物イオンを含むことのできる余地はなく, 実際には A, B サイト空孔が等量生成した $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ という形式をとる. この構造モデルは高分解能透過電子顕微鏡による観察や中性子回折法による構造解析により明らかにされた[51-53].

第3節 ペロブスカイト型酸化物における貴金属イオン置換効果

貴金属イオンをペロブスカイト型構造に組み込む場合には、第一に高温・酸化還元雰囲気における貴金属の安定化、第二に物性の制御を目的とした場合が多い。長時間の熱的耐久性が要求される自動車排ガス浄化用触媒や電極用触媒として用いられる貴金属と結晶構造が安定なペロブスカイト型酸化物を組み合わせることで、触媒の低貴金属化と長寿命化を両立する手法として期待される。本節では、本論文に関連した貴金属イオンとペロブスカイト型酸化物の相互作用として創製された機能と物性について、先行研究を交えつつ述べる。

3-1 気相反応用触媒としての貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物

1970年のMeadowcroftの報告[5]の後、貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物は気相反応においても有用なことが明らかになり、貴金属代替触媒を念頭に置いた排ガス浄化触媒への応用研究が盛んに行われてきた。しかしながら、自動車を使用される期間中(総走行距離10万km)において、自動車触媒はその機能を維持しなければならず、低温から高温での高負荷運転まで高い活性を維持することが望まれる。加えて、世界的な環境意識の高まりから自動車排ガス規制が強化されており、排ガス触媒の性能を担保するには貴金属の添加が必須となっているのが現状である。1975年に日本で自動車排ガス規制が行われ始めてから、触媒調製技術やエンジンの性能が格段に進歩したにも関わらず、高い浄化性能と耐久性を確保するために性能劣化分を見込んだ貴金属を過剰に使用し、複数の触媒を組み合わせ使用している。それだけ自動車触媒には越えなければならない技術的ハードルが高い。

2002年に発表された「インテリジェント触媒[35]」は、 LaFeO_3 系ペロブスカイト型酸化物の結晶構造へのPdの固溶・析出を繰り返すメカニズムで粒成長の抑制を達成している。酸素過剰(リーン)と酸素不足(リッチ)の雰囲気が変動する排気中において、リーンではペロブスカイト型酸化物格子のBサイトを占める Pd^{3+} が存在し、リッチではPd金属微粒子として析出する。そのため、従来のアルミナ担持触媒における高温排ガスによるシンタリングを抑制し、劣化を見越して添加する過剰な貴金属量を低減させることに成功している。また、Rh、Pt系にも自己再生能を持たせたスーパーインテリジェント触媒も報告されている[40]。この触媒は酸素欠陥に対する許容度やペロブスカイト型酸化物中のPdイオンが異常原子価を取りうることなど、ペロブスカイト型酸化物の構造的長長を利用し、精密な設計により実用化が達成された。なお、Pd含有ペロブスカイト型酸化物は、Suzukiカップリング反応などの有機合成反応にも優れた触媒作用を示すことが報告されており[54][55]、ペロブスカイト型酸化物の液相用有機合成触媒への展開として注目されている。以上の様に、Pd-複合金属酸化物触媒の研究は盛んに行われており、一例をTable 1-2に示した。中でもPdが炭化水素酸化反応に対して高活性であることから、メタン酸化用触媒としての研究例

が特に多い。これは天然ガス自動車の排ガス浄化用触媒としての用途を期待したものである。

3-2 電極用触媒としての貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物

自動車触媒に始まる貴金属イオンのペロブスカイト型酸化物への複合化は、近年では電極材料にまで波及している。その報告例のほとんどが固体電解質形燃料電池(SOFC)のアノード電極用途である。SOFCのアノードでは、燃料である炭化水素とイオン導電体を移動してきた酸化物イオンが反応する。中温域(500-700 °C)で効率の良い発電を行おうとすると、電極上の触媒が凝集または触媒表面上に炭素が析出し(コーキング)、失活してしまう。このような問題は自動車触媒と共通項を持っていたことから、インテリジェント触媒の有する高い貴金属イオン安定性に注目が集まったものと推察される。Pdが炭化水素の酸化に高活性であるため、SOFC用途の電極材料としてはPd系の報告がほとんどである[80-87]。例えば、ShinらはLa-Sr-Fe-Mn系ペロブスカイト型酸化物にPdをドーピングすることで、発電性能を長時間保持することに成功し、アノードを高温空気にさらすだけで発電性能を回復させる電極を開発した[85]。これはまさに「インテリジェント触媒」の特長を生かした材料設計である。

Table 1-2 Catalytic reaction of Pd-doped perovskite-type oxides.

Catalytic reaction	Perovskite-type oxide	Reference
CO oxidation	BaCeO ₃	[56], [58], [67]
	YFeO ₃	[64]
	LaFeO ₃ , LaMnO ₃	
	LaCoO ₃ , LaNiO ₃	[61], [62]
Methane oxidation	YFeO ₃	[57]
	LaFeO ₃ , LaMnO ₃	[62], [65], [66], [69], [75], [76], [78], [79]
	LaCoO ₃ , LaNiO ₃	
Toluene oxidation	LaCoO ₃	[77]
NO oxidation	LaMnO ₃ , LaCoO ₃	[70]
NO _x -assisted soot oxidation	(La, K)CoO ₃	[68]
Methanol partial oxidation	LaFeO ₃ , LaMnO ₃	
	LaCoO ₃	[71]
Reduction of NO by CO	La(Ti, Mg)O ₃	[59]
	La(Fe, Cu)O ₃	[63]
	La(Fe, Co)O ₃	[72]
Reduction of NO _x by propene	La(Fe, Cu)O ₃	[60]
	La(Fe, Co)O ₃	[73]
NO-CO-C ₃ H ₆ -C ₃ H ₈ -O ₂ reaction	La(Fe, Co)O ₃	[72]

第4節 ペロブスカイト型酸化物の合成法

ペロブスカイト型酸化物に限らず、多くのセラミックス材料は金属酸化物や炭酸塩を混合して焼成する「セラミック法(固相法)」で調製されてきた。しかし、セラミック法は金属イオンの熱拡散を駆動力とするため、焼成温度を高く設定する必要があり、合成に長時間を要する。その結果、得られた粉末の比表面積は $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下になることから、触媒材料としては好ましくない。そこで近年では金属イオンを含有する液相を出発原料とし、均一な前駆体を得た後、焼成により比較的高比表面積のペロブスカイト型酸化物を得る手法が用いられている。多様な合成手法とその詳細については、Royer らがまとめて[88]に報告している。以下では本論文に関係するペロブスカイト型酸化物を合成するための手法について焦点を当てる。

4-1 ゴル・ゲル法

ゴル・ゲル法は、金属アルコキシドの加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルをさらに反応を進ませてゲル化し、多孔質のゲルを加熱してガラスや多結晶体を調製する手法である[89]。Tanaka, Nishihata らが開発した「インテリジェント触媒」もこの手法により合成されており、La-Fe-Pd, La-Fe-Rh, Ca-Ti-Rh など様々な貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の合成に成功している[28][40]。彼らは、母体となるペロブスカイト型酸化物の金属イオンはエトキシエチレートもしくはイソプロポキシド、貴金属イオンはアセチルアセトナトを原料として用い、トルエンに溶解させ、水による加水分解反応により前駆体を得た後、焼成することで多結晶粉末を得ている。

4-2 有機酸添加法

有機酸添加法は、金属イオンを含む水溶液に有機酸を添加し、蒸発乾固することで前駆体を得る手法である。1967年に Pechini らは水溶液中で有機酸と金属イオンがキレート形成することを利用して、 BaTiO_3 , MgTiO_3 の低温合成に成功した[90]。これが有機酸添加法の最初の報告とされ、これ以来、触媒としてのペロブスカイト型酸化物の合成にも応用がされている。Teraoka らは添加する有機酸を5種類用いて $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) を合成したところ、リンゴ酸添加法がクエン酸添加法よりも高比表面積であることを報告している[91]。Baythoun, Sale らはクエン酸を添加することで $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ の合成に成功しており、クエン酸と金属イオンのキレートの構造も提案している[92]。貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の合成手法としてはクエン酸添加法が比較的多い[65][69]。これは後に本論文でも言及するが、クエン酸と貴金属イオンのキレートが安定に存在し、原子レベルで均一な前駆体を得られ、その結果比較的低温で結晶化できるため、焼成過程で貴金属酸化物が分解せずペロブスカイト型構造に取り込まれることが理由として挙げられる。

4-3 メカノケミカル法

メカノケミカル法は粉体とセラミックもしくは金属製のボールを容器に入れ、容器を回転させることで化学反応を促進する手法である。この手法は固相-固相反応を利用する点でセラミック法と共通しているが、室温にて反応の駆動力に機械的なエネルギー(衝撃、摩擦など)を用いる点で全く異なる材料合成法であり、英語では *reactive grinding synthesis* や *mechanical alloying* と呼ばれる。メカノケミカル法による材料の合成法としては、Lea らが金属ハロゲン化物から金属を合成したのが最初の報告[93]とされるが、ペロブスカイト型酸化物を最初に合成したのは Zhang ら[94]である。彼らは La_2O_3 と Mn_2O_3 の混合物を遊星型ボールミルで反応させ室温、大気圧下、120分というごく短時間で LaMnO_3 の合成を達成している。それ以来、 LaFeO_3 [95]、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [96]、 LaCrO_3 [97]、 LaCoO_3 [98]の合成が報告されている。しかしながら、メカノケミカル法による貴金属イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の合成に関する報告はいまだ存在しない。

第5節 X線吸収分光法

X線と物質の相互作用には散乱・回折，発光，光電子放出，吸収など様々なものがあり，これを利用して多くの分析手法が開発されてきた．X線回折法は，最も頻繁に材料科学で用いられる分析手法であり，結晶の長周期構造が散乱X線の干渉をもたらすことを利用して，材料の同定や結晶構造を決定する方法として用いられる．蛍光X線分析法は，内殻軌道のエネルギーが元素固有であることを利用して，材料中の元素の定性，定量に用いられる．光電子分光法では，内殻に束縛された電子をX線で励起し，放出された光電子の運動エネルギーを分析し，得られたスペクトルのケミカルシフトから結合状態の検証や，光電子の短い平均自由行程を利用して表面濃度の定量を行うことのできる手法である．本節では，本論文において最も重要な分析手法である，X線吸収分光法[99-101]について述べる．

5-1 X線吸収分光法の概要

X線吸収分光法は，X線のエネルギーをある一定の範囲掃引しながら物質に照射し，吸光度を測定することでX線吸収スペクトル(XAS)を得る手法である．吸光度(Abs.)は物質を透過する前のX線強度(I_0)と透過した後のX線強度(I_1)を用いて，Lambert-Beer 則により求められる(式(1-6))．

$$\text{Abs.} = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \mu t \quad (1-6)$$

μ : 線吸収係数 / cm^{-1} , t : 試料厚み / cm

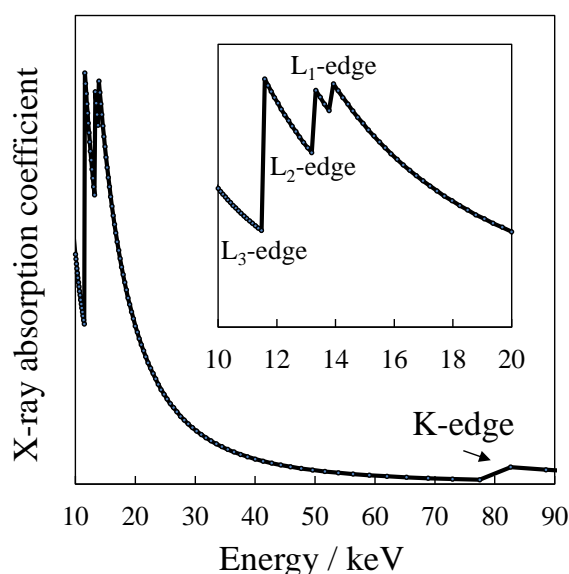


Fig. 1-2 X-ray absorption coefficient of Pt

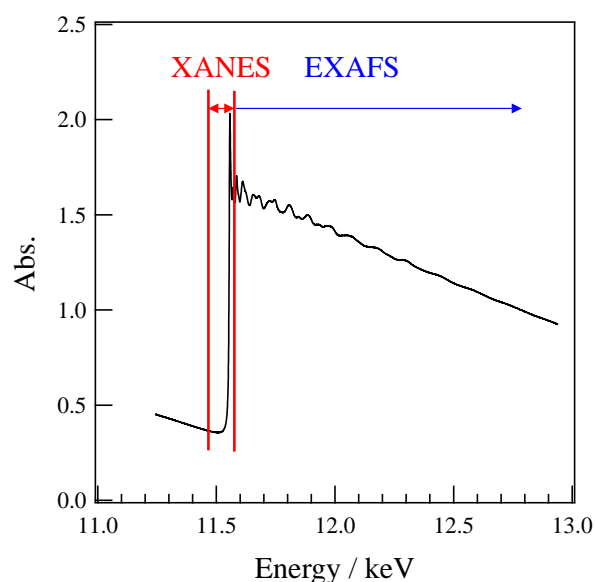


Fig. 1-3 Pt L₃-edge XAS

Fig. 1-2 に Pt の X 線吸収係数を広いエネルギー範囲で測定した結果を示す. 入射 X 線のエネルギーが増加すると X 線の透過力が上がり, 吸収係数は減少していく. しかし, 内殻軌道準位に相当するエネルギーが入射すると軌道電子が X 線を吸収するため, 吸収係数が著しく増加する. これを吸収端(edge)と呼び, 吸収に関与する電子軌道により K-edge, L_{1,2,3}-edge などと区別して呼ばれる. Fig. 1-3 は Pt foil の Pt L₃-edge X 線吸収スペクトルである. 吸収端付近には, Pt に隣接する元素との結合形成に由来する波打ち構造が見られる. これを X 線吸収端微細構造(XAFS: X-ray absorption fine structure)と呼び, スペクトルの立ち上がり付近 50 eV を X 線吸収端近傍微細構造(XANES: X-ray absorption near edge structure), それ以降を広域 X 線吸収端微細構造(EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure)と得られる情報の違いから区別して呼んでいる.

5-2 X 線吸収端近傍微細構造(XANES)

X 線吸収分光法は, 元素に固有な内殻軌道を利用した分析法であることから, その元素のみの情報を反映したスペクトルが得られる. 特に XANES には分析対象元素の電子状態や結合対称性を強く反映した微細構造が現れる.

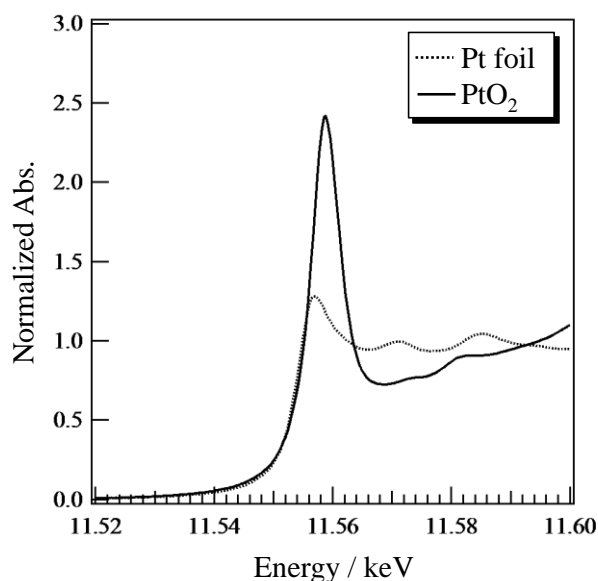


Fig. 1-4 Pt L₃-edge XAS spectra of Pt foil and PtO₂

Fig. 1-4 に Pt foil と PtO₂ の Pt L₃-edge XAS を示した. 金属と酸化物では, スペクトルのピーク位置が異なっていることがわかる. これは, 酸化数が高くなると原子核に軌道電子が強く引き付けられ, 内殻電子を励起するのに必要なエネルギーが大きくなるためである. また, ピーク強度は電子の励起先である Pt d 軌道の電子密度を反映しており, d 電子密度が高いとピーク強度が低くなる傾向にある.

5-3 広域 X 線吸収端近傍微細構造(EXAFS)

EXAFS 領域では, 原子の内殻に束縛されていた電子が光電子(光電子波)として原子外に放出されている. 入射 X 線のエネルギーと束縛エネルギーの差分を光電子の運動エネルギーとして物質内を運動し, 隣接する原子によって散乱され, 一部が原子へと戻ってくる(散乱波). この時, 光電子波と散乱波が干渉することで吸収係数が変調され, 微細構造が生ずる.

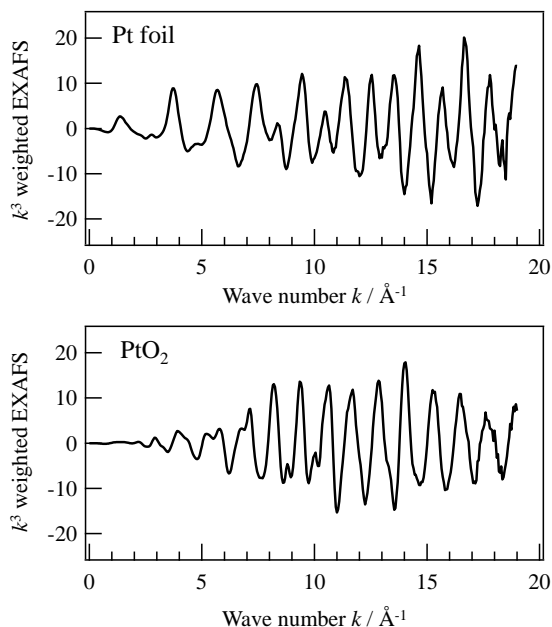


Fig. 1-5 EXAFS oscillations of Pt

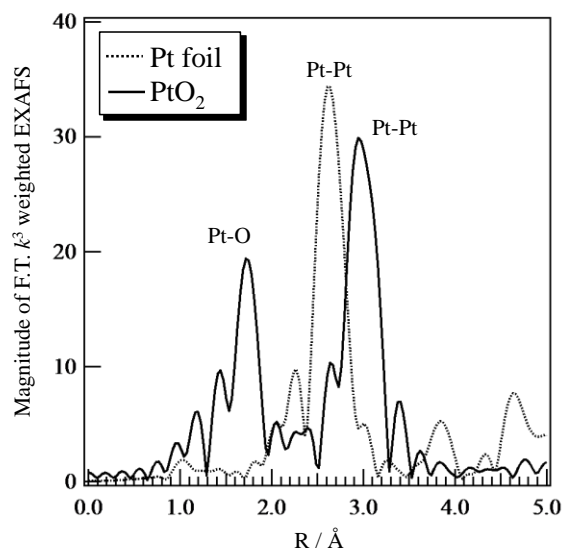


Fig. 1-6 Fourier transformed EXAFS

Fig. 1-5 にスペクトルから抽出した Pt foil, PtO₂ の EXAFS 振動を示す. 一般的に横軸は入射 X 線エネルギー(E)から(1-7)式を用いて光電子の波数 k に変換する. EXAFS 振動の解析においては, k の累乗を乗じて高 k 側の振動を増幅する手法が頻繁に用いられ, k^3 を乗じることが一般的である.

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (1-7)$$

E_0 : 吸収端エネルギー

散乱理論によれば EXAFS 振動は理論的に(1-8)式で表記でき, 実測値にフィッティングすることで, 配位数, 結合距離などのパラメータを決定することもできる. 文献によっては, $F(k)$ に $\exp(-2r/\lambda)$ を乗じたものを $F(k)$ として扱う場合がある. Fig. 1-5 をフーリエ変換すると複素数(実部と虚部)が得られ, これを実部と虚部の 2 乗和の平方根 (Magnitude) で表示した図が Fig. 1-6 である. フーリエ変換は周波数成分を波形から抽出する数学的処理であるため, (1-8)式から予想できるように, 変換して得られるものは横軸が結合距離に相当するものである. ただし, 位相シフト成分の寄与によりピーク位置が本当の結合距離から短結合側にずれるため, 補正が必要である.

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp\left(-2k_j^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}\right)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \quad (1-8)$$

$\chi(k)$: EXAFS 振動

N_j : j 番目の原子の個数(吸収原子の配位数)

r_j : j 番目の散乱原子と吸収原子の距離(原子間結合距離)

$F_j(k)$: j 番目の散乱原子の後方散乱振幅

σ_j : Debye-Waller 因子

$\lambda(k)$: 光電子の平均自由行程

$\phi(k)$: 位相シフト

S_0^2 : 多体効果による減衰

ただし(1-8)式は非調和(キュムラント)項を考慮していないため、異方性のある試料や低温 XAFS などでは正しい解析結果が得られない可能性がある。

5-4 X線吸収スペクトルの測定方法

本節では、最も基本的で原理に忠実な透過法によるスペクトル収集方法について簡潔に述べる。(詳細や他の測定法については参考文献[99-101]を参照。)

5-4-1 X線の分光

蓄積リングを周回する電子から放出される放射光は、あらゆる波長の光を含む白色光である。X線吸収スペクトル(XAS)を測定するためには、必要な光だけを切り出す必要があり、これを行うのが分光器である。硬 X線を分光する場合には2つの結晶を向い合せに平行に配置した2結晶分光器が一般的に用いられている。白色光を面間隔 d が一定の分光結晶に入射させると回折を起こし、ある特定の波長の X線が Bragg 式を満たすような角度に分光される。XAS では分光結晶を動かして Bragg 角を変化させることで必要なエネルギーの X線を切り出している。分光結晶の材質としては、結晶の完全性が高いこと、熱伝導度が大きいこと、大きな結晶を容易に入手できる等の理由から Si が用いられている。また、基本波以外に高次光も同時に回折されることにも注意が必要である。高次光はスペクトルを歪ませるため、その割合を基本波に比べて十分に小さくする必要がある。Si の場合、 $h+k+l=4m+2$ の回折は消滅則で強度が抑えられるため、Si(111)、(311)が使われることが多い。

分光器の前後にはミラーが配置されることが多い。物質に対する X線の屈折率は1より 10^{-5} から 10^{-6} 程度小さいため、凹面鏡が用いられる。SPring-8 BL01B1 では Rh ミラーが配置されており、上流側のミラーは分光器に平行光を入射させることでエネルギー分解能を向上させ、下流側のミラーは試料位置に X線を集光させるためのも

のである。また、両ミラーを適切な角度に設定し、反射率の入射角依存性を利用することで高次光を除去することができる。

5-4-2 X線の検出

分光されたX線は実験ハッチ内へと導かれる。透過法の測定ではFig. 1-7に示すように試料前後に電離箱(イオンチャンバー)を設け、X線強度を測定する。電離箱内には目的のエネルギーに応じてヘリウム、窒素、アルゴンなどを流通もしくは封入している。X線が入射すると、気体が電離され、約1kVを印加した平行平板電極間にX線の強度(フォトン数)に比例した電流が流れる。これを利用することで、最終的なスペクトルが(1-6)式により得られる。イオンチャンバーはダイナミックレンジが大きいですが、エネルギー分解能を持たないため使用する際には高次光や散乱X線の混入に注意しなければならない。

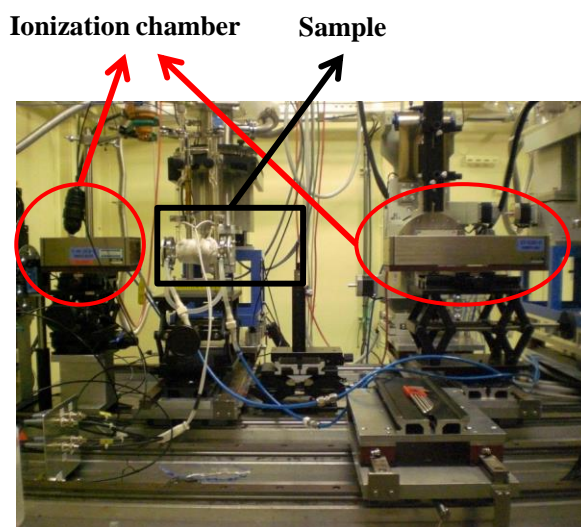


Fig. 1-7 Experimental set-up for XAS (transmission mode)

第 6 節 本研究の目的と概要

ペロブスカイト型酸化物は、その高い構造安定性から、自動車排ガス浄化触媒や電極触媒として貴金属の代替となり得るとの報告により研究が活発になり、これまでに環境触媒、電極として高いポテンシャルを持つことが明らかとなっている。貴金属イオンを含有したペロブスカイト型酸化物は、汎用元素と比べ高い触媒活性を示しつつ高い熱的耐久性を示すことから高温環境下での利用が期待できる。しかしながら、汎用元素に比べ資源・価格面で不利な貴金属を含有しており、触媒材料中の貴金属量低減に資する合成手法が望まれている。そのためには、部分置換と組成の最適化によって活性種の安定性、反応性を制御するという従来のペロブスカイト型酸化物の機能に対する材料開発手法のみならず、酸化・還元雰囲気におけるペロブスカイト型酸化物中の金属イオンの化学状態、高温における反応性や構造安定性といった基礎的物性を理解することが重要である。

そこで本論文では、XAFS 分析を通じて Pd-ペロブスカイト型酸化物系における金属イオンの化学状態と物性を理解することを目的とした。本研究では、まず、ペロブスカイト型酸化物に固溶した Pd イオンの化学状態を明らかにし、還元雰囲気における Pd 析出挙動を追跡した。さらに、メカノケミカル法を用いて Pd イオンの固溶を試み、その局所構造変化および化学的特性を明らかにした。

本論文は全 6 章で構成されており、第 1 章(本章)は、ペロブスカイト型酸化物の結晶構造、触媒機能、合成法について、主に貴金属とペロブスカイト型酸化物の観点からまとめ、本研究の意義と目的について述べた。第 2 章では、Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の合成とキャラクタリゼーションを通じて、Pd イオンのペロブスカイト型酸化物への固溶を議論するとともに Pd イオンの状態の違いが、水素との反応性と構造安定性に及ぼす影響について検討した。第 3 章では、Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物について *In-situ* エネルギー分散型 X 線吸収分光法により還元雰囲気下での Pd 析出挙動を追跡し、Pd イオンの状態の違いが Pd イオンそのものの安定性に及ぼす影響を検討した。第 4 章では、第 3 章の結果に基づき、メカノケミカル法による Pd イオンのペロブスカイト型酸化物表面への固溶を試みると共に、メカノケミカル処理による金属イオンの局所構造変化について議論した。第 5 章では、メカノケミカル処理することで La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物に生じた酸素脱離現象について議論し、欠陥構造モデルを提案した。以上の結果をまとめ、第 6 章で総括した。

参考文献

- [1] 日本化学会編, *季刊化学総説*, No.32 (1997) 8-34.
- [2] B. Lee, J. Zhang, *Thin Solid Films*, **388**(1-2) (2001) 107-113.
- [3] M. Yuasa, N. Tachibana, K. Shimanoe, *Chemistry of Materials*, **25**(15) (2013) 3072-3079.
- [4] J. Yuh, J. C. Nino, W. M. Sigmund, *Materials Letters*, **59**(28) (2005) 3645-3647.
- [5] D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**(5248) (1970) 847-848.
- [6] W. F. Libby, *Science*, **171**(3970) (1971) 499-500.
- [7] 寺岡靖剛, 山添昇, *表面科学*, 第 11 卷, 第 2 号, (1990) 83-88
- [8] 山添昇, 寺岡靖剛, *触媒*, Vol.25, No.3 (1983) 196-202
- [9] R. E. Cohen, *Nature*, **358**(6382) (1992) 136-138.
- [10] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, D. G. Schlom, *Nature*, **430**(7001) (2004) 758-761.
- [11] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature*, **432**(7013) (2004) 84-87.
- [12] P. K. Panda, *Journal of Materials Science*, **44**(19) (2009) 5049-5062.
- [13] E. F. Alberta, A. S. Bhalla, *Materials Letters*, **54**(1) (2002) 47-54.
- [14] A. Łoziński, F. Wang, A. Uusimäki, S. Leppävuori, *Measurement Science and Technology*, **8**(1) (1997) 33-37.
- [15] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **53**(3) (1996) 1146-1160.
- [16] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono, *Journal of Solid State Chemistry*, **145**(2) (1999) 639-642.
- [17] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, R. Ramesh, *Nature Materials*, **5**(10) (2006) 823-829.
- [18] Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, Y. Shimakawa, *Nature*, **458**(7234) (2009) 60-63.
- [19] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Journal of the American Chemical Society*, **116**(9) (1994) 3801-3803.
- [20] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *Journal of the Electrochemical Society*, **135**(2) (1988) 529-533.
- [21] H. G. Bohn, T. Schober, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(4) (2000) 768-772.
- [22] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Materials Research Bulletin*, **23**(1) (1988) 51-58.
- [23] Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **48**(3-4) (1991) 207-212.
- [24] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, G. P. Espinosa, *Physical Review Letters*, **58**(16) (1987) 1676-1679.
- [25] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Applied Catalysis*, **26**(C) (1986) 265-276.
- [26] Y. Wen, C. Zhang, H. He, Y. Yu, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, **126**(3-4) (2007) 400-405.
- [27] N. Yamazoe, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, **8**(2) (1990) 175-199.
- [28] Y. Teraoka, T. Harada, S. Kagawa, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, **94**(13) (1998) 1887-1891.
- [29] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, *Journal of Power Sources*, **195**(5) (2010) 1271-1291.

- [30] S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, S. Mori, *Nature Communications*, **6** (2015)
- [31] E. L. Brosha, R. Mukundan, D. R. Brown, F. H. Garzon, J. H. Visser, M. Zanini, Z. Zhou, E. M. Logothetis, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **69**(1) (2000) 171-182.
- [32] L. B. Kong, Y. Shen, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **30**(3) (1996) 217-221.
- [33] N. N. Toan, S. Saukko, V. Lantto, *Physica B: Condensed Matter*, **327**(2-4) (2003) 279-282.
- [34] Y. Itagaki, M. Mori, Y. Hosoya, H. Aono, Y. Sadaoka, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **122**(1) (2007) 315-320.
- [35] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature*, **418**(6894) (2002) 164-167.
- [36] H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono, *Applied Catalysis A: General*, **244**(2) (2003) 371-382.
- [37] N. Guilhaume, M. Primet, *Journal of Catalysis*, **165**(2) (1997) 197-204.
- [38] I. Yamada, S. Marukawa, M. Murakami, S. Mori, *Applied Physics Letters*, **105**(23) (2014)
- [39] I. Yamada, K. Shiro, H. Etani, S. Marukawa, N. Hayashi, M. Mizumaki, Y. Kusano, S. Ueda, H. Abe, T. Irifune, *Inorganic chemistry*, **53**(19) (2014) 10563-10569.
- [40] H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, *Angewandte Chemie - International Edition*, **45**(36) (2006) 5998-6002.
- [41] V. M. Goldschmidt, *Die Naturwissenschaften*, **14**(21) (1926) 477-485.
- [42] R. Søndena, S. Stølen, P. Ravindran, T. Grande, N. L. Allan, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **75**(18) (2007).
- [43] D. Han, T. Uda, Y. Nose, T. Okajima, H. Murata, I. Tanaka, K. Shinoda, *Advanced Materials*, **24**(15) (2012) 2051-2053.
- [44] S. C. Grice, W. R. Flavell, A. G. Thomas, S. Warren, P. G. D. Marr, D. E. Jewitt, N. Khan, P. M. Dunwoody, S. A. Jones, *International Journal of Molecular Sciences*, **2**(5) (2001) 197-210.
- [45] M. H. Whangbo, H. J. Koo, A. Villesuzanne, M. Pouchard, *Inorganic Chemistry*, **41**(7) (2002) 1920-1929.
- [46] W. T. Chen, T. Saito, N. Hayashi, M. Takano, Y. Shimakawa, *Scientific Reports*, **2**. (2012)
- [47] S. J. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau, J.Y. Kim, J.H. Choy, *Journal of Materials Chemistry*, **12**(4) (2002) 995-1000.
- [48] 日本化学会編, *季刊化学総説*, No.3 (1988) 37-43.
- [49] I. Hamada, A. Uozumi, Y. Morikawa, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida, *Journal of the American Chemical Society*, **133**(46) (2011) 18506-18509.
- [50] H. Kizaki, H. Katayama-Yoshida, *Chemical Physics Letters*, **579** (2013) 85-89.
- [51] J. Töpfer, J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, **130**(1) (1997) 117-128.
- [52] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, *Journal of Solid State Chemistry*, **110**(1) (1994) 109-112.
- [53] R. Cortés-Gil, J. M. Alonso, M. L. Ruiz-González, J. M. González-Calbet, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **22** (2010) 3436-3440.
- [54] S. P. Andrews, A. F. Stepan, H. Tanaka, S. V. Ley, M.D. Smith, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **347**(5) (2005) 647-654.
- [55] (社)日本セラミックス協会編, *触媒材料*
- [56] U. G. Singh, J. Li, J. W. Bennett, A. M. Rappe, R. Seshadri, S. L. Scott, *Journal of Catalysis*, **249**(2) (2007) 349-358.
- [57] Y. Lu, S. Keav, V. Marchionni, G. L. Chiarello, A. Pappacena, M. Di Michiel, M. A. Newton, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Catalysis Science and Technology*, **4**(9) (2014)

- 2919-2931.
- [58] J. Li, U. G. Singh, J. W. Bennett, K. Page, J. C. Weaver, J. P. ZHANG, T. Proffen, A. M. Rappe, S. Scott, R. Seshadri, *Chemistry of Materials*, **19**(6) (2007) 1418-1426.
- [59] M. S. Khristova, S. P. Petrović, A. Terlecki-Baričević, D. R. Mehandjiev, *Central European Journal of Chemistry*, **7**(4) (2009) 857-863.
- [60] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S.Kaliaguine, *Journal of Catalysis*, **237**(2) (2006) 368-380.
- [61] X. Zhang, H. Li, Y. Li, W. Shen, *Catalysis Letters*, **142**(1) (2012) 118-123.
- [62] H. Ziaei-Azad, A. Khodadadi, P. Esmailnejad-Ahranjani, Y. Mortazavi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**(1-2) (2011) 62-70.
- [63] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis*, **242**(2) (2006) 241-253.
- [64] J. Li, U. G. Singh, T. D. Schladt, J. K. Stalick, S. L. Scott, R. Seshadri, *Chemistry of Materials*, **20**(20) (2008) 6567-6576.
- [65] A. Eyssler, A. Winkler, P. Mandaliev, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Applied Catalysis B: Environmental*, **106**(3-4) (2011) 494-502.
- [66] L. Giebler, D. Kießling, G. Wendt, *Chemical Engineering and Technology*, **30**(7) (2007) 889-894.
- [67] X. Ouyang, S. L. Scott, *Journal of Catalysis*, **273**(2) (2010) 83-91.
- [68] X. Guo, M. Meng, F. Dai, Q. Li, Z. Zhang, Z. Jiang, S. Zhang, Y. Huang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **142-143** (2013) 278-289.
- [69] A. Eyssler, A. Winkler, O. Safonova, M. Nachtegaal, S. K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Chemistry of Materials*, **24**(10) (2012) 1864-1875.
- [70] Z. Say, M. Dogac, E. I. Vovk, Y. E. Kalay, C. H. Kim, W. Li, E. Ozensoy, *Applied Catalysis B: Environmental*, **154-155** (2014) 51-61.
- [71] C. L. Li, C. L. Wang, Y. C. Lin, *Catalysis Today*, **174**(1) (2011) 135-140.
- [72] K. Zhou, H. Chen, Q. Tian, Z. Hao, D. Shen, X. Xu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **189**(2) (2002) 225-232.
- [73] G. C. Mondragón Rodríguez, B. Saruhan, O. Petrova, W. Grünert, *Topics in Catalysis*, **52**(13-20) (2009) 1723-1727.
- [74] G. C. M. Rodríguez, K. Kelm, S. Heikens, W. Grünert, B. Saruhan, *Catalysis Today*, **184**(1) (2012) 184-191.
- [75] N. Russo, P. Palmisano, D. Fino, *Chemical Engineering Journal*, **154**(1-3) (2009) 137-141.
- [76] N. van Vegten, M. Maciejewski, F. Krumeich, A. Baiker, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**(1-2) (2009) 38-49.
- [77] J. M. Giraudon, A. Elhachimi, F. Wyrwalski, S. Siffert, A. Aboukaïs, J.F. Lamonier, G. Leclercq, *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**(3-4) (2007) 157-166.
- [78] A. Eyssler, P. Mandaliev, A. Winkler, P. Hug, O. Safonova, R. Figi, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(10) (2010) 4584-4594.
- [79] G. Guo, K. Lian, F. Gu, D. Han, Z. Wang, *Chemical Communications*, **50**(88) (2014) 13575-13577.
- [80] S. Guo, H. Wu, F. Puleo, L.F. Liotta, *Catalysts*, **5**(1) (2015) 366-391.
- [81] H. Fukunaga, A. Fueoka, T. Takatsuka, K. Yamada, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **42**(1) (2009) 255-259.
- [82] J.M. Serra, H. P. Buchkremer, *Journal of Power Sources*, **172**(2) (2007) 768-774.
- [83] F. Puleo, L.F. Liotta, V.L. Parola, D. Banerjee, A. Martorana, A. Longo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**(41) (2014) 22677-22686.
- [84] D. M. Bierschenk, E. Potter-Nelson, C. Hoel, Y. Liao, L. Marks, K. R. Poepfelmeier, S. A. Barnett, *Journal of Power Sources*, **196**(6) (2011) 3089-3094.
- [85] T. H. Shin, Y. Okamoto, S. Ida, T. Ishihara, *Chemistry - A European Journal*, **18**(37) (2012) 11695-11702.

- [86] H. Fukunaga, Y. Numazawa, A. Fueoka, C. Arai, T. Takatsuka, K. Yamada, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **40**(13) (2007) 1183-1186.
- [87] Y. Liu, R. Ran, S. Li, Y. Jiao, M. O. Tade, Z. Shao, *Journal of Power Sources*, **257** (2014) 308-318.
- [88] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chemical Reviews*, **114**(20) (2014) 10292-10368.
- [89] 作花済夫 著, *ゾル-ゲル法の科学*, アグネ承風社 (1988) 4-16
- [90] M. P. Pechini, U.S. Patent 3,330, 697 (1967)
- [91] Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Journal of Alloys and Compounds*, **193**(1-2) (1993) 70-72.
- [92] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *Journal of Materials Science*, **17**(9) (1982) 2757-2769.
- [93] L. Carey, M. Long, *Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science*, **XXXIV** (1892) 46.
- [94] Q. Zhang, F. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, **297**(1-2) (2000) 99-103.
- [95] Q. Zhang, F. Saito, *Journal of Materials Science*, **36**(9) (2001) 2287-2290.
- [96] Q. Zhang, T. Nakagawa, F. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, **308**(1-2) (2000) 121-125.
- [97] Q. Zhang, J. Lu, F. Saito, *Powder Technology*, **122**(2-3) (2002) 145-149.
- [98] T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, *Powder Technology*, **143-144** (2004) 170-173.
- [99] 太田俊明 編, *X線吸収分光法-XAFS とその応用*-, アイピーシー (2002) 85-187.
- [100] 宇田川康夫 編, *X線吸収微細構造*, 学会出版センター (1993) 37-71.
- [101] 太田俊明, 横山利彦 編著, *内殻分光-元素選択性をもつ X線内殻分光の歴史・理論・実験方法・応用*-, アイピーシー (2007) 79-160.

第2章 Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の合成とその評価

第1節 緒言

Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物における Pd イオンの局所構造は、その触媒活性、還元特性や構造安定性と深く関係しており、ホストとなるペロブスカイト型酸化物により Pd イオンの局所構造も変化すると考えられる[1][2]。本論文で目的とした貴金属量低減に資する Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の設計のためには、ホストの異なるペロブスカイト型酸化物における Pd イオンの局所構造を把握しておくことは重要である。

そこで本章では、Pd イオンのホストが異なるペロブスカイト型酸化物について、Pd イオンの局所構造とその化学状態を明らかにした。また、それらの違いがペロブスカイト型酸化物の反応性・安定性に及ぼす影響について水素による昇温還元測定により検討した。

第2節 実験方法

2-1 試料調製

Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物は金属アルコキシドを原料とするゾル・ゲル法により初めて合成された[3]。最近では、金属イオンと有機酸のキレート形成を利用した有機酸添加法が、ゾル・ゲル法よりも簡便であることから頻繁に用いられている。有機酸添加法は、添加する有機酸の種類と量を最適化する必要があるが、単相で結晶性の高いペロブスカイト型酸化物が得られている[4][5]。

本研究では Pd イオンをペロブスカイト型酸化物に固溶させる目的で、クエン酸あるいはリンゴ酸を用いた有機酸添加法による試料調製を行った。Table 2-1 に、本章で使用した Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物とそれらの調製に用いた原料を示した。出発原料には金属硝酸塩あるいは酢酸塩を用い、目的とする組成比となるように秤量した後、蒸留水を加えて混合水溶液とした。これをホットプレート上で加熱攪拌しながら濃縮・蒸発乾固させ、350 °C で2時間乾燥させて前駆体粉末とし、これを空气中で焼成することで試料を得た。焼成温度はペロブスカイト型酸化物として単相と判断できる最も低い温度に設定した。La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物では、リンゴ酸を用いた場合は AMP、クエン酸を用いた場合は CA、有機酸を添加しない場合は EVD と LaFePdO₃ に続けて表記した。()内の数字は有機酸の添加量を意味し、全カチオンの mol 量の何倍加えたかを示す。例えば(1.5)の場合は、 $[CA]/([La]+[Fe]+[Pd]) = 1.5$ となる。La-Co-Pd 系、La-Mn-Pd 系ペロブスカイト型酸化物の合成では、クエン酸の添加量を全カチオン数の 1.5 倍に固定した。La-Mn-Pd 系においては、Mn の原料に硝酸塩と酢酸塩を用いた 2 種類を合成した。

Pd を含まないペロブスカイト型酸化物は、リンゴ酸の添加量を全カチオン数の 1.5 倍に固定して調製した。La-Mn 系では Mn イオン組成の異なる 2 つの La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物を合成した。LaMnO_{3+δ} は通常の空気焼成により合成し、LaMnO₃ は LaMnO_{3+δ} を水素還元処理した後、窒素流通下で再焼成することで得た。

Table 2-1 Preparation method of Pd-containing perovskite-type oxides.

Samples		Calcination condition Temperature / Time	Starting chemicals		
Composition	Abbreviation		A site	B-site	Organic acid
LaFeO ₃	LaFeO ₃	850 °C / 5 h		Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	MA ^{a)}
	LaFePdO ₃ -EVD	850 °C / 5 h			-
LaFe _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	LaFePdO ₃ -AMP(1.5)	600 °C / 2 h		Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	MA
	LaFePdO ₃ -CA(1)	600 °C / 2 h		Pd(NO ₃) ₂	CA ^{b)}
	LaFePdO ₃ -CA(1.5)	600 °C / 2 h			CA
LaCoO ₃	LaCoO ₃	750 °C / 5 h		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	MA
LaCo _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	LaCoPdO ₃	750 °C / 5 h		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Pd(NO ₃) ₂	CA
LaMnO _{3+δ}	LaMnO _{3+δ}	850 °C / 5 h	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	MA
LaMnO ₃	LaMnO ₃	Reduction of LaMnO _{3+δ} 500 °C / 1h (5% H ₂ /N ₂) and calcination 850 °C / 5h (N ₂)		Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	MA
LaMn _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	LaMnPdO ₃ -(N) LaMnPdO ₃ -(A)	750 °C / 5 h		Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Pd(NO ₃) ₂ Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O Pd(NO ₃) ₂	CA

a) MA : Malic acid, b) CA : Citric acid

2-2 X 線回折法

合成した試料の同定, 結晶構造の決定は, X 線回折法(RINT2200, RIGAKU, Cu K_α)により行った. 試料はアルミニウム製のホルダーにマウントし, スキャンスピード 2 °C / min, 負荷電圧 40 kV, 負荷電流 20 mA, 室温下で測定した.

2-3 水素による昇温還元(H₂-TPR)測定

昇温還元法(TPR)とは、還元性ガスの流通下で試料の温度を一定速度で上昇させ、金属イオンの還元挙動(格子酸素の反応性)を追跡する手段である。ピークの数(金属イオンの種類、格子酸素の種類)、還元温度(金属イオンと格子酸素の結合エネルギーを反映)および還元性ガスの消費量を測定することにより、格子酸素の反応性に関する知見が得られる。遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物の場合、バルク内部まで還元反応が進行することが多く、還元量を計算することで TPR 中の還元反応を推定することができる。また、異種元素のドーピングにより金属イオンと格子酸素結合エネルギーが変化することから、TPR によりその効果を検証することができる。本研究では、還元性ガスとして H₂ を用いた昇温還元法(H₂-Temperature Programmed Reduction ; H₂-TPR)を行い、Pd ドーピングがペロブスカイト型酸化物の格子酸素に与える影響について検討した。

2-3-1 昇温還元装置

TPR 法では試料を定速加熱することに加えて、キャリアガス流量を再吸着が起こらない程度に大きく一定に保つ必要がある。H₂-TPR では試料後のキャリアガスに水蒸気が含まれるため、熱伝導度型検出器(TCD)を検出器として用いる場合には、その直前に水蒸気を除去する装置が必要になる。本研究では吸着材にゼオライトを用いた昇温還元装置(BEL-CAT, 日本ベル)を使用した。ゼオライトは前処理として合成空気流通下、200 °C で 2 時間乾燥させた後、TPR 測定に用いた。キャリアガスとして 5%H₂/N₂-balance を使用し、流量は 30 mL/min, 昇温速度は 5 °C/min とした。

Fig. 2-1 に TPR 装置の概略図を示す。キャリアガスおよび前処理ガスの流通系を個別に設け、6 方バルブでそれぞれのガスに切り替えが可能である。

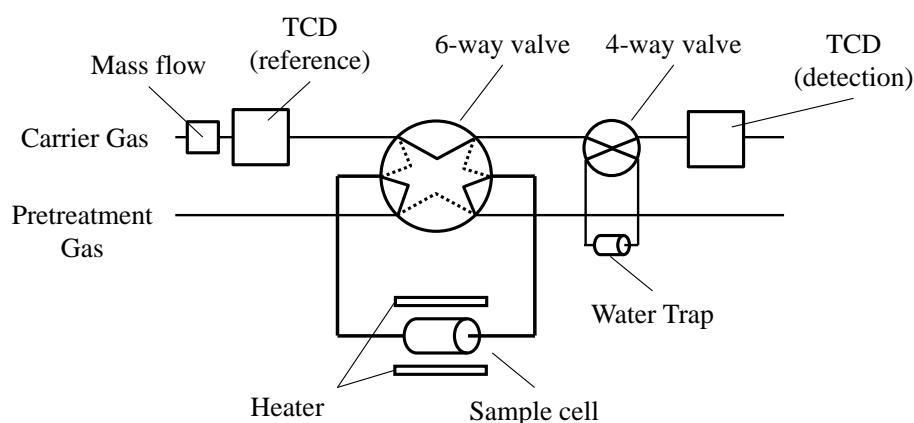


Fig. 2-1 Measurement apparatus for H₂-TPR.

2-3-2 試料準備および前処理方法

TPR 測定試料には、重量 0.3 g の試料粉末を 20mmφ の錠剤成形機を用いてディスク状に成形(10 MPa, 1 min)した後、乳棒で砕き、メッシュで 750 μm-250 μm に整粒したものをを用いた。50 mg の試料を石英製のコの字管に充填しシリカウールを用いて固定した。合成空気流通下、350 °C で 1 時間前処理し、同雰囲気 で 40 °C まで自然冷却した。その後、同温度で 5% H₂/N₂ に切り替え、TCD のシグナルを安定させるために 2 時間保持した後、昇温を開始した。

2-3-3 水素消費量の定量方法

TPR 測定結果の定量分析では、水素消費量が既知の標準物質を予め測定しておき、ピーク面積と水素消費量の関係から検量線を作成した。本研究では CuO(Wako 純薬) を標準試料として用いた。CuO は α-Al₂O₃ と乳鉢で 30 分間物理的に混合し、6.98 wt.% に希釈した。

6.98 wt.% CuO/α-Al₂O₃ を 18, 30, 85, 140 mg 秤量し、それぞれ TPR 測定を行った結果を Fig. 2-2 に示す。TPR プロファイルでは、試料重量が増加しても還元開始・終了温度およびピーク温度はほとんど変化していないが、水素消費量が増加するためピーク強度が増加した。この還元プロファイルを時間に対して積分した値と CuO が消費する水素量に対してプロットした(Fig. 2-3)。なお、CuO は(2-1)式に従い還元されるとした。

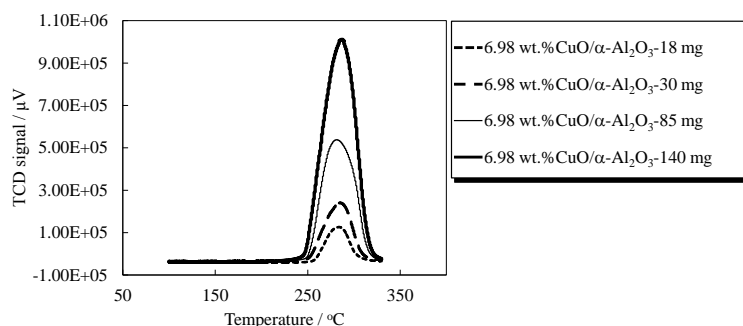


Fig. 2-2 H₂-TPR profiles of CuO.

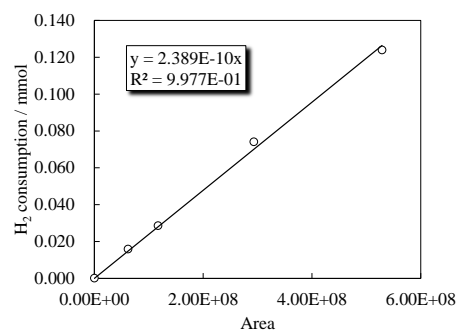


Fig. 2-3 Calibration plot.



Fig. 2-3 のプロットに回帰直線を描くと、還元ピークの面積値と水素消費量は良好な直線関係を示していることがわかる。以降では、この直線を検量線として用いることで水素消費量を定量した。

2-4 X線吸収スペクトル(XAS)の測定

X線吸収スペクトル(XAS)の測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL01B1 あるいは九州シンクロトロン光研究センターSAGA-LS の九州大学ビームライン(BL06)で実施した。測定には、試料と窒化ホウ素を必要量秤量し、均一になるまで乳鉢で 30 分混合後、7 mmφあるいは 10 mmφのディスク状に成形したものを用いた。データ解析には Athena, Artemis [6]を用いた。

2-4-1 Pd K-edge XAFS 測定

Pd K-edge の XAFS 測定には SPring-8 BL01B1 を利用した[7]。X線強度の測定にはイオンチャンバーを用い、 I_0 は Ar 100%、 I は Ar 70%と Kr 30%の混合ガスに設定した。X線の単色化には Si(311)のモノクロメータを用い、Rh ミラー(1.9 mrad)を用いて高調波をカットした。スペクトルの測定は EXAFS 領域($k = 18$)まで行い、Q-XAFS モード、測定時間 10 分、透過法でスペクトルを収集した。

2-4-2 Mn, Fe, Co K-edge XAFS 測定

Mn, Fe, Co K-edge の XAFS 測定には SAGA-LS BL09(九州大学ビームライン)[8]を利用した。X線強度の測定にはイオンチャンバーを用い、 I_0 は N_2 100%、 I は N_2 85%と Ar 15%の混合ガスに設定した。X線の単色化には Si(111)のモノクロメータを用い、Rh ミラーを用いて高調波をカットした。スペクトルの測定は EXAFS 領域($k = 16$)まで行い、Q-XAFS モード、測定時間 5 分、透過法でスペクトルを収集した。

第3節 結果と考察

3-1 X線回折法による結晶構造解析

3-1-1 La-Fe-Pd系ペロブスカイト型酸化物

Fig. 2-4(A)に各手法により合成したLa-Fe-Pd系ペロブスカイト型酸化物のX線回折測定結果を示す。全ての試料において斜方晶系の LaFeO_3 が主相として得られていたが、合成法により異なる不純物が見られた。Pdを含まない(a) LaFeO_3 では単相が得られていた。

(b) $\text{LaFePdO}_3\text{-AMP}(1.5)$ は、(a) LaFeO_3 と比較して $2\theta = 34^\circ$ 付近の回折ピークのみには違いが現れた。この領域の拡大図がFig. 2-4(B)である。この角度にはPdOの最強線が位置することから、不純物としてPdOが存在する可能性を示唆している。リンゴ酸を添加して得られた(b) $\text{LaFePdO}_3\text{-AMP}(1.5)$ は、蒸発乾固するために温度を上げていくと水溶液の表面に黒色の薄片が浮遊してきた。これはリンゴ酸とPdイオンのキレートが分解してPdOが生成したためと考えられ、焼成後もPdOとして存在していると予想される。(c) $\text{LaFePdO}_3\text{-EVD}$ では、(a) LaFeO_3 と比較して回折ピークが多数出現し、不純物が含まれていることがわかった。硝酸塩を単純に分解することにより得られた(c) $\text{LaFePdO}_3\text{-EVD}$ は、蒸発乾固した際に、不均一な前駆体粉末が得られた。これは、水に対する溶解度の低い金属イオンから順に酸化物・水酸化物として晶出するためであり、これを焼成したため不純物が生成したと考えられる。Fig. 2-4(C)には $26^\circ < 2\theta < 36^\circ$ を拡大した図を示す。 $2\theta = 33^\circ$ 付近の回折線はPdOの(101)面、 $26^\circ < 2\theta < 28^\circ$ の回折線は低角側から La_2O_3 の(002)面、(101)面にそれぞれ起因するものである。 $30^\circ < 2\theta < 32^\circ$ に見られる回折線は、(h) La_2PdO_4 と回折ピークが一致した。一方、(d) $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1)$ 、(e) $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$ では、X線回折で確認できる不純物相の存在は認められなかった。

以上の結果から、不純物を生成させることなくペロブスカイト型酸化物を合成するにはクエン酸(CA)添加が有効であることが明らかになった。

Table 2-2にX線回折測定から求めたペロブスカイト相の格子定数、および(121)面の回折線からScherrer式により算出した結晶子径を示す。PdイオンはFeサイトを置換固溶し格子定数が増加するとの報告[9]があるが、本測定では、各試料の格子定数に有意な差は認められなかった。これは添加量が少なく、置換による格子定数の変化量が小さいことに起因する。したがって、X線回折法のみでの情報では、Pdイオンの固溶について議論することはできないと考えられる。

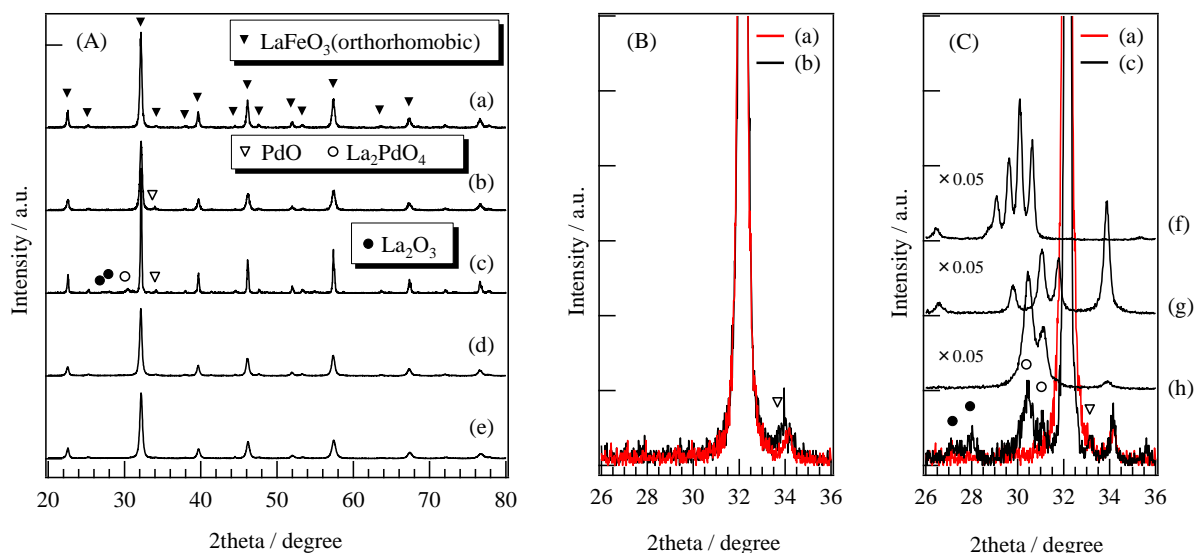


Fig. 2-4 (A) X-ray diffraction patterns of La-Fe-Pd perovskite-type oxides, (B) Comparison of diffraction patterns between (a) and (b), (C) Comparison of diffraction patterns between (a),(f),(g),(h) and (c).

(a) LaFeO₃, (b) LaFePdO₃-AMP(1.5), (c) LaFePdO₃-EVD, (d) LaFePdO₃-CA(1),
 (e) LaFePdO₃-CA(1.5), (f) La₄PdO₇, (g) La₂Pd₂O₅, (h) La₂PdO₄

Table 2-2 Lattice parameters of La-Fe-Pd perovskite-type oxides.

	Lattice constants				(121) Crystallite size	Detected Phase
	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$a_p^{a) / \text{\AA}}$		
LaFeO ₃	5.568(3)	7.861(9)	5.556(3)	6.242	28.5	P
LaFePdO ₃ -AMP(1.5)	5.561(8)	7.854(2)	5.551(5)	6.236	48.8	P + PdO
LaFePdO ₃ -EVD	5.563(3)	7.852(8)	5.557(2)	6.238	25.0	P + PdO + La ₂ O ₃ + La ₂ PdO ₄
LaFePdO ₃ -CA(1)	5.562(3)	7.858(5)	5.563(0)	6.241	26.0	P
LaFePdO ₃ -CA(1.5)	5.556(7)	7.869(2)	5.556(5)	6.239	21.6	P

$$a) a_p = \sqrt[3]{abc}$$

3-1-2 La-Co-Pd 系ペロブスカイト型酸化物

合成した LaCoO₃ および LaCoPdO₃ について行った X 線回折測定の結果を Fig. 2-5 に示す. (a)LaCoO₃ は Co₃O₄ を不純物として含んでいたが, 主相は菱面体晶系の LaCoO₃ であった. LaCoO₃ の構造を六方晶系とみなす場合があるが, これは菱面体晶系と等価であり, 六方晶系の a_h 軸, c_h 軸を用いて菱面体晶系の a_r 軸, α_r 角(rad)は幾何学的関係により(2-2)(2-3)式で関係づけられる.

$$a_r = \sqrt{\frac{c_h^2 + 3a_h^2}{9}} \quad (2-2)$$

$$\alpha_r = \cos^{-1}\left(\frac{2c_h^2 - 3a_h^2}{2c_h^2 + 6a_h^2}\right) \quad (2-3)$$

La:Co = 1:1 で LaCoO₃ を合成した場合、Co 酸化物が不純物として残存することが報告されている[10-12]. 一方、本研究では La:Co = 1:0.95 で合成した(b)LaCoPdO₃ で不純物の存在が確認できないことから、(a)LaCoO₃ では全 Co イオンの内、最大 5%が Co₃O₄ として存在していると予想される. X 線回折パターンからは(b)LaCoPdO₃ は結晶性が低いものの、Pd に起因した不純物相も確認されておらず、単相と判断した.

X 線回折測定の結果から求めた試料の結晶学的パラメータを Table 2-3 に示す. 両者間で格子定数の違いは認められていない. 6 配位の Co³⁺イオンは 0.61 Å(high-spin), 0.545 Å(low-spin)であるが[13](Appendix 参照), ペロブスカイト型酸化物中では low-spin である[14]. したがって、幾何学的には Pd イオンが置換できるとすれば Pd⁴⁺(0.615 Å)であると考えられる. Co³⁺イオンは Pd⁴⁺イオンと比べるとほぼ同等か少し小さい程度であるため Pd イオンのペロブスカイトへの固溶はある程度可能と考えられるが、格子定数の変化には寄与しないと予想される. つまり LaFePdO₃ と同様に、X 線回折法のみ情報では、Pd イオンの固溶について議論することは難しいと考えられる.

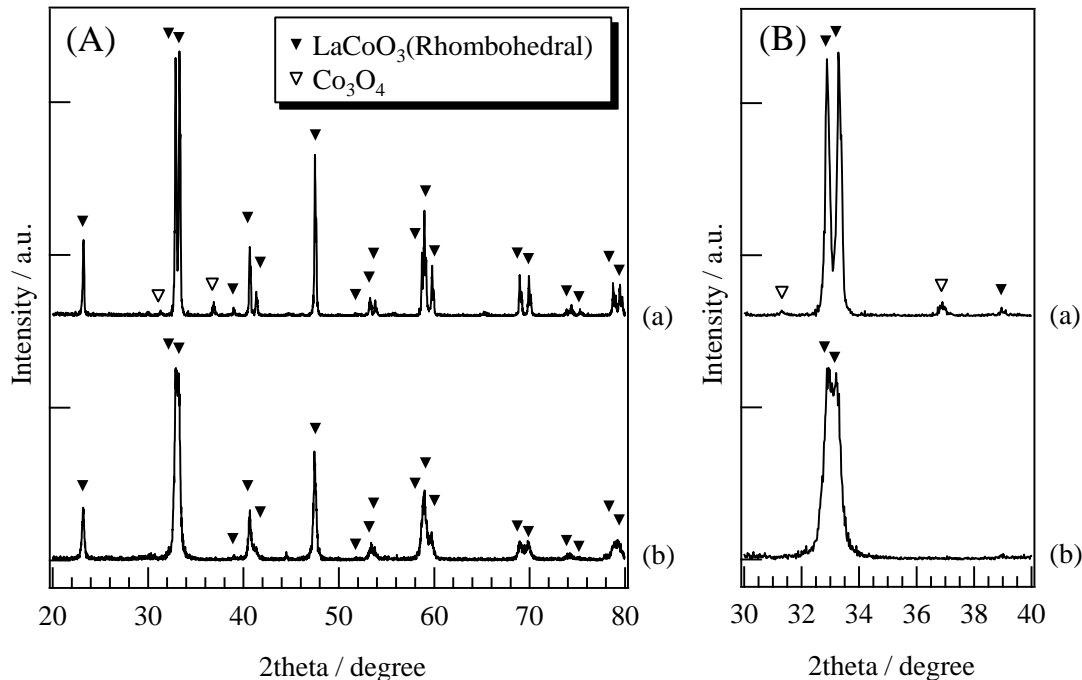


Fig. 2-5 X-ray diffraction patterns of La-Co-Pd perovskite-type oxides. (A) 2theta = 20°-80°
(B) 2theta = 30°-40°, (a) LaCoO₃, (b) LaCoPdO₃

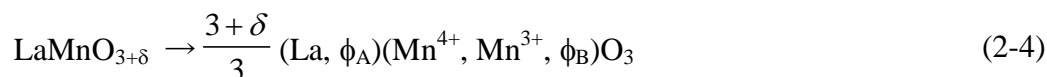
Table 2-3 Lattice parameters of La-Co-Pd perovskite-type oxides.

		Lattice constants		Detected Phase
		$a / \text{\AA}$	α / degree	P = perovskite-type
(a)	LaCoO ₃	5.378(1)	60.79(8)	P + Co ₃ O ₄
(b)	LaCoPdO ₃	5.380(8)	60.79(8)	P

3-1-3 La-Mn-Pd 系ペロブスカイト型酸化物

合成した LaMnO_{3+δ}, LaMnO₃ および LaMnPdO₃ について X 線回折測定を行った結果を Fig. 2-6 に, X 線回折パターンから求めた結晶学的パラメータを Table 2-4 にそれぞれ示す. 空気焼成により調製した(b)LaMnO_{3+δ}は, 菱面体晶系の結晶構造を有するペロブスカイト型酸化物が単相で得られた. (b)の還元処理により得られた(a)LaMnO₃では, 斜方晶系の結晶構造を有するペロブスカイト型酸化物が単相で得られた.

LaMnO_{3+δ}で表されるペロブスカイト型酸化物は金属に対して酸素過剰であり, $0 < \delta < 0.1$ では斜方晶構造, $\delta > 0.1$ では菱面体晶構造をとるとされる[16][17]. 量論的($\delta = 0$)な LaMnO₃ では, 結晶中の Mn³⁺イオンが high spin($d^4 = t_{2g}^3 e_g^1$)状態の Jahn-Teller イオンであり, 低温では Jahn-Teller 効果による歪みが大きく斜方晶構造になることが知られている. これを 600 °C 以上の酸素雰囲気中で加熱, あるいは A サイト置換により 20%以上の Mn⁴⁺($\delta > 0.1$)を強制的に生成させると Jahn-Teller 歪みが緩和され, 斜方晶構造を保てなくなり菱面体晶構造へと相転移する. しかし, LaMnO_{3+δ}という表記に見られるような Mn⁴⁺の電荷補償が過剰な格子間酸化物イオンによりなされることはない. ペロブスカイト型構造中にイオン半径の大きな酸化物イオンが過剰に入り込む格子間空隙は存在せず, 陰イオンである酸化物イオンに囲まれたサイトをさらに酸化物イオンが占有できるとは考えにくいためである. したがって実際には Mn⁴⁺と A, B 両サイトのカチオン空孔(ϕ_A, ϕ_B)を導入した(2-4)式が LaMnO_{3+δ}の示性式として妥当であると考えられている[18-22].



本論文では斜方晶構造の場合は LaMnO₃, 菱面体晶構造の場合は LaMnO_{3+δ}と便宜的に表記することとする.

Pd イオンを含む LaMnPdO₃ では菱面体晶構造を有するペロブスカイトを得たが, 硝酸 Mn を前駆体とした場合((c)LaCoPdO₃-(N))は La₂O₃ が不純物として確認された. (c)LaCoPdO₃-(N)を合成する際に, クエン酸を添加して溶液を加熱していくと黄色の沈殿が溶液内に浮遊しており, 前駆体が不均一となったことに起因すると考えられる. 一方, 酢酸 Mn を前駆体とした場合((d)LaCoPdO₃-(A))は均一な前駆体を得られており, 結果として焼成により単相が得られた. そのため以降の分析には, 酢酸 Mn を前駆体

とする LaMnPdO_3 を用いた. 6 配位の Mn^{3+} のイオン半径は 0.645 \AA (high spin), Mn^{4+} のイオン半径は 0.53 \AA であり, LaMnPdO_3 では $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ イオンが混在している. 仮に Pd イオンが Mn イオンサイトを置換できるとすれば Pd^{4+} (0.615 \AA) の可能性が高く, 格子定数の変化にはあまり寄与しないと考えられる. したがって LaFePdO_3 と同様に, X 線回折法のみでの情報は, Pd イオンの固溶について議論することはできないと考えられる.

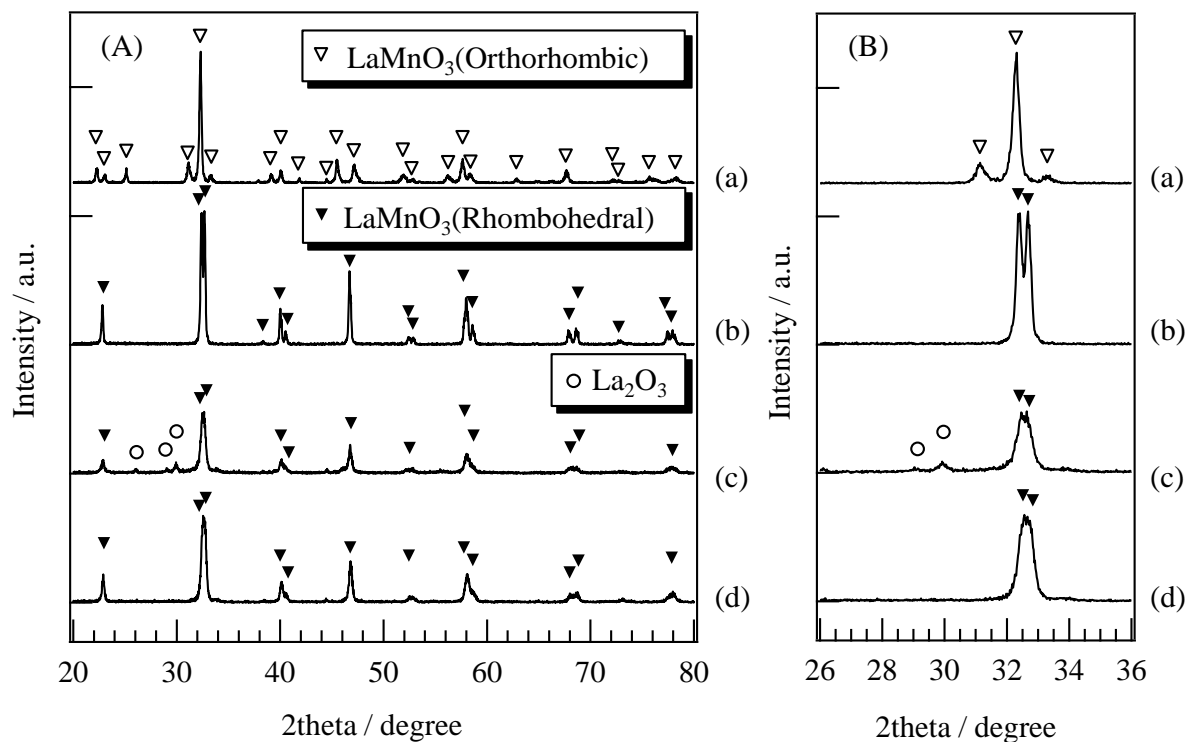


Fig. 2-6 X-ray diffraction patterns of La-Mn-Pd perovskite-type oxides. (A) $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ (B) $2\theta = 30^\circ\text{-}40^\circ$, (a) LaMnO_3 , (b) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, (c) $\text{LaMnPdO}_3\text{-(N)}$, (d) $\text{LaMnPdO}_3\text{-(A)}$

Table 2-4 Lattice parameters of La-Mn-Pd perovskite-type oxides.

		Precursor of Mn	Lattice constants				Detected Phase
			$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	α / degree	
(a)	LaMnO_3	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.739(9)	7.705(8)	5.341(1)	-	P
(b)	$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.463(1)	-	-	60.60(2)	P
(c)	$\text{LaMnPdO}_3\text{-(N)}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.467(4)	-	-	60.65(7)	P + La_2O_3
(d)	$\text{LaMnPdO}_3\text{-(A)}$	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.468(6)	-	-	60.59(0)	P

3-2 Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の XAS による局所構造解析

X 線回折法では長距離秩序である結晶構造を検討した。しかしながら Pd の添加量が A, B サイト金属イオンに比べて非常に少ないため, Pd イオンの酸化数および置換サイトの推定は極めて困難であった。そこで, 元素選択的かつ酸化数と短距離秩序の推定可能な X 線吸収分光法を用いて, Pd イオンの局所構造と化学状態を議論した。

3-2-1 Pd K-edge XANES

Fig. 2-7 に合成した La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物の Pd K-edge XANES スペクトルを示す。(A) は XANES スペクトルの全域であり, (B) は吸収端の拡大図である。合成した試料は全て Pd foil よりも高エネルギー側にスペクトルが位置しており, Pd はイオンとして存在していた。

PdO の XANES スペクトル(A)には, 24.35 keV に PdO の平面 4 配位構造に起因したショルダーが見られる。Pd²⁺は正八面体 6 配位ではなく平面 4 配位であることが知られており, PdO や La₂Pd₂O₅ がこの代表例である。平面 4 角形錯体において, 4 つの配位子は d 軌道の分裂を引き起こし, d_{x²-y²} 軌道が他の軌道より高くなる。そのため, 低スピン型 d⁸ 電子配置(d_{yz})²(d_{zx})²(d_{z²})²(d_{xy})² の場合はエネルギー的に平面 4 角形錯体の方が安定となる。したがって, Rh¹⁺, Ir¹⁺, Pt²⁺, Pd²⁺, Au³⁺といった 4d⁸ または 5d⁸ 錯体は, 正八面体 6 配位ではなく平面 4 角形錯体となることが多い[23]。例外的に PdO の高圧相は Pd²⁺, 正八面体 6 配位であることが知られている[24]。

合成した試料の中で, LaFePdO₃-CA(1.5)の吸収端が最も高エネルギー側に位置していた。さらに, Pd²⁺および平面 4 配位構造(PdO)に由来したショルダーも認められなかった。このことから, LaFePdO₃-CA(1.5)の Pd イオンは 2 価より大きな平均酸化数で存在し, PdO とは異なる結合対称性を有すると考えられる。LaFePdO₃-CA(1.5)以外のスペクトルは PdO と同じか僅かに高エネルギー側に位置し, LaFePdO₃-AMP(1.5) と LaFePdO₃-EVD には平面 4 配位構造の Pd²⁺に由来したショルダーが明確に認められた。X 線回折測定から, LaFePdO₃-AMP(1.5)と LaFePdO₃-EVD に生じた不純物相はそれぞれ PdO, La₂PdO₄ であり, 両不純物中の Pd イオンは Pd²⁺で平面 4 配位構造をとることから, XANES の結果は X 線回折測定の結果と一致している。

ポストエッジ領域(B)でも, 強度は異なるものの全ての試料に共通して 24.372 keV に PdO には見られないピークが出現した。24.36 keV のメインピークは 1s→5p 双極子電子遷移であるのに対して, このピークの帰属に関してはほとんど議論されていないが, 多くの場合, 多重散乱によるピークとして理解されている[23][25]。すなわち, 24.372 keV を励起エネルギーとして放出された光電子は, 運動エネルギーが非常に小さく平均自由行程が長いため, 近接原子だけでなく多くの原子に散乱(多重散乱)される確率で Pd に戻ってくる。これがスペクトルを変調し, 24.372 keV にピークを生じる原因であると考えられる。さらにこのピークは, La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸

化物の Pd K-edge XANES に関する報告例[23, 25-28]において認められることから, Pd と La-Fe 複合酸化物の固溶体形成に関係すると考えられる.

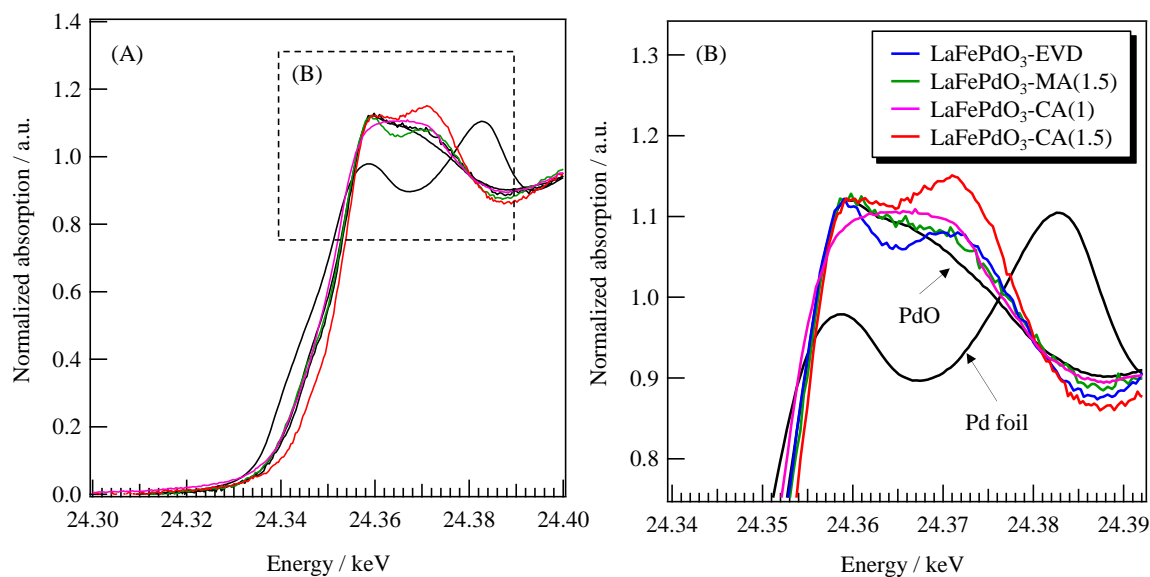


Fig. 2-7 Pd K-edge XANES spectra for La-Fe-Pd perovskite-type oxides.

(A) XANES region and (B) post-edge region

LaFePdO₃-CA(1.5)は24.372 keVにおけるピーク強度が試料の中で最も強く, 平面4配位のPd²⁺の存在も認められないことから, PdとLa-Fe系ペロブスカイト型酸化物の固溶体が完全に形成されていると予想される. LaFePdO₃-CA(1)は, 吸収端が明確なピークではなく, 他の試料に比べてブロード化していた. これは5p軌道のエネルギー準位が分散していることを示しており, Pdイオン化合物の結晶性が低い, あるいはPdO微粒子を生じていると考えられる. 24.372 keVにおけるピーク強度はLaFePdO₃-CA(1.5)に比べ小さく, ペロブスカイト型酸化物へのPdイオン固溶量が少ないと考えられる. LaFePdO₃-MA(1.5)では, LaFePdO₃-CA(1.5)と同様に明確な吸収端ピークが認められたが, 24.372 keVにおけるピーク強度が小さく, Pdイオンの固溶量が小さいことが示唆された. LaFePdO₃-EVDはX線回折測定で示された通り, La₂PdO₄と一致していた(Fig. 2-8(A)(B)).

以上から, PdイオンとLa-Fe系ペロブスカイト型酸化物の固溶相形成には, 全カチオン量の1.5倍のクエン酸を添加して合成する必要がある, 得られる固溶体中のPdイオンの酸化数は2価よりも大きいと考えられる. そこで, LaFePdO₃-CA(1.5)と同じペロブスカイト型酸化物で, 3価のPdイオンを含むLaPdO₃を合成(Appendix 2-1を参照)し, XAFS測定によりPdイオンの局所構造を確認するとともにLaFePdO₃-CA(1.5)との比較を行った(Fig. 2-9). その結果, LaFePdO₃-CA(1.5)は24.32-24.36 keVでLaPdO₃とほぼ一致することがわかった. LaPdO₃がPd³⁺を含む化合物であることを考慮すると, LaFePdO₃-CA(1.5)中のPdイオンの平均酸化数は3価に

近いと予想される。

ポストエッジ領域(B)では、ピーク位置は異なるものの $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$ と同様に LaPdO_3 にも 24.37 keV 付近に PdO には認められない吸収ピークが出現した。これは、 LaPdO_3 と $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$ で Pd イオンの配位状態が類似していることを示している。 LaPdO_3 の Pd イオンは、ペロブスカイト型酸化物の B サイトを占有し、酸素イオン 6 配位構造である[29]。したがって、 $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$ の Pd イオンも酸素 6 配位であると考えられる。 LaPdO_3 と $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$ で 24.37 keV のピークが一致しないのは、 Pd イオンの局所構造の僅かな違いを反映していると考えられる。結晶構造・空間群は両者で同じであるが、 LaPdO_3 の Pd イオンの周辺には Pd イオン、 $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$ の Pd イオンの周辺には 95%の確率で Fe イオン(5%の確率で Pd イオン)が存在する。 Pd と Fe では、後方散乱振幅および位相シフトが大きく異なっており、光電子が多重散乱を起こした結果、ピーク位置の違いを生じたと考えられる。

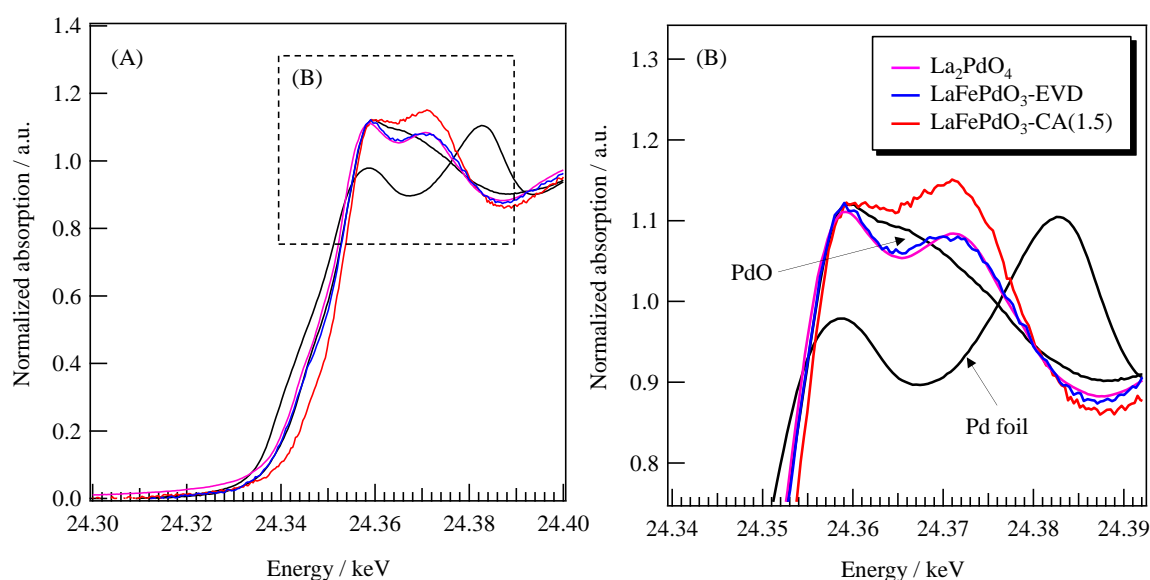


Fig. 2-8 Pd K-edge XANES spectra for La-Fe-Pd perovskite-type oxides and La_2PdO_4 .

(A) XANES region and (B) post-edge region

Fig. 2-10 に LaCoPdO_3 の Pd K-edge XANES スペクトルを示す。 LaCoPdO_3 は、吸収端より低エネルギー側で PdO とほぼ一致していたが、 La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物と同様に 24.372 keV に 6 配位の Pd イオンの存在を示す吸収ピークが認められた。この結果から、 LaCoPdO_3 中の Pd イオンは、 PdO と Co^{3+} イオンサイトを置換した Pd イオンの混合状態であると考えられる。そこで PdO と Pd 固溶種を定量するために、 LaCoPdO_3 を PdO と $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$ の線形結合でフィッティングを行ったところ、60%の Pd イオンが PdO として存在することがわかった。

Fig. 2-11 に LaMnPdO_3 の Pd K-edge XANES スペクトルを示す。 LaMnPdO_3 は吸収端より低エネルギーの領域およびポストエッジ領域において PdO と一致しており、

LaMnPdO₃ 中の Pd イオンは全て PdO として存在すると考えられる。

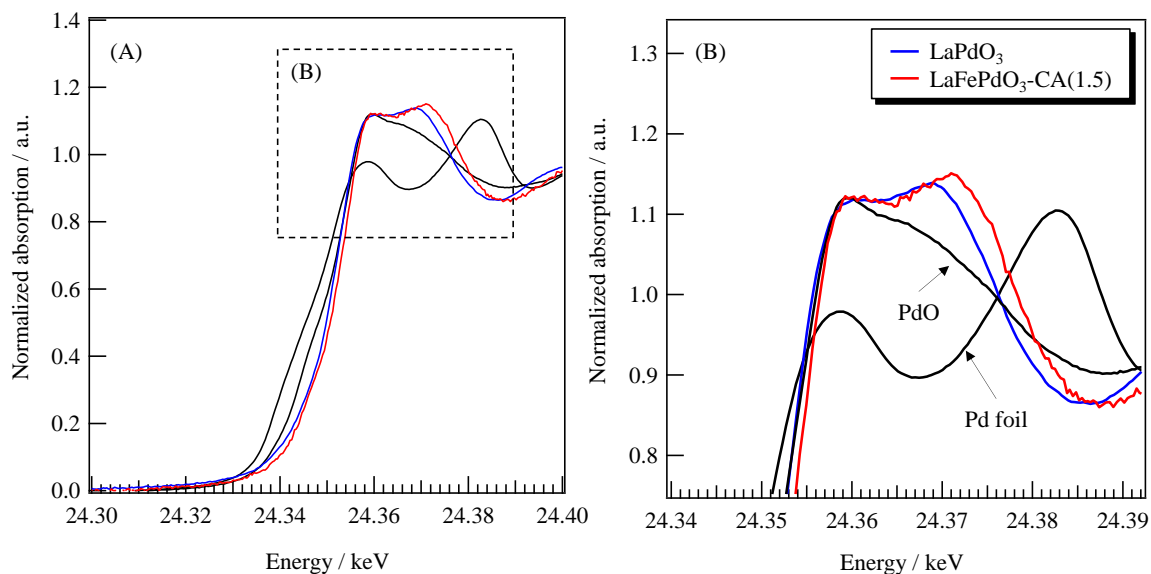


Fig. 2-9 Pd K-edge XANES spectra for La-Fe-Pd perovskite-type oxides and LaPdO₃.

(A) XANES region and (B) post-edge region

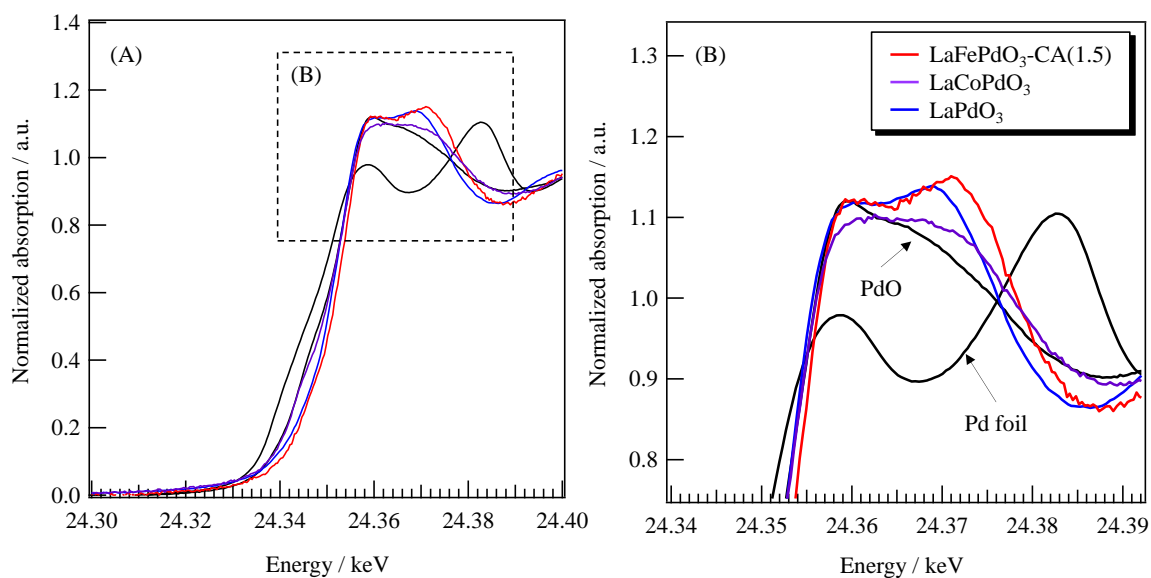


Fig. 2-10 Pd K-edge XANES spectra for La-Co-Pd perovskite-type oxides.

(A) XANES region and (B) post-edge region

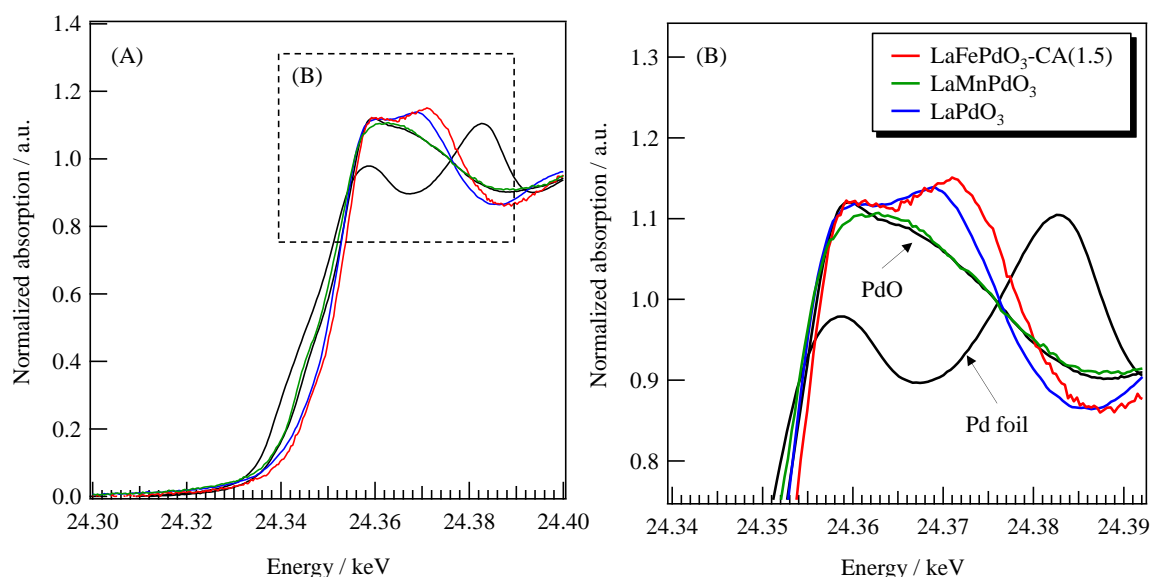


Fig. 2-11 Pd K-edge XANES spectra for La-Mn-Pd perovskite-type oxides.

(A) XANES region and (B) post-edge region

3-2-2 Pd K-edge EXAFS

Pd イオン周辺の局所構造を決定するために、EXAFS の解析を行った。Fig. 2-12 に合成した La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物の(A)EXAFS, (B)フーリエ変換 EXAFS を標準試料((a)Pd foil, (b)PdO)とともに示す。なお、EXAFS 振動には k^3 の重みをつけており、位相シフトは補正していない。フーリエ変換の k -range は $3.0\text{-}15.0 \text{ \AA}^{-1}$ とした。

(c)LaFePdO₃-AMP(1.5)は、 $k = 10.0 \text{ \AA}^{-1}$ まで PdO に類似した振動が見られており、第 1 配位圏よりも長距離の構造まで PdO と同様の構造を有していた。したがって、(c)LaFePdO₃-AMP(1.5)において Pd イオンは PdO として存在しており、ペロブスカイト型酸化物への Pd イオンの固溶量は非常に少ないと考えられる。(d)LaFePdO₃-EVD は、 $k = 11.0 \text{ \AA}^{-1}$ まで(g)La₂PdO₄ と EXAFS 振動が一致しており、Pd イオンは La₂PdO₄ として存在していた。この結果は、X 線回折および XANES スペクトルと一致する。(e)LaFePdO₃-CA(1)は、 $k = 8.0\text{-}10.0 \text{ \AA}^{-1}$ に見られる EXAFS 振動とそのピーク位置が PdO と類似していた。しかし、その振幅はバルク体の PdO に比べて小さく、粒径の小さな PdO が存在すると推測される。XANES スペクトルからも PdO の存在が示唆されていたことから、(e)LaFePdO₃-CA(1)は PdO と La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物の混合物であると考えられる。一方で、(f)LaFePdO₃-CA(1.5)の EXAFS 振動は、PdO と一致せず、Pd イオンは PdO とは異なる局所構造であることを示した。XANES スペクトルからも PdO の存在を確認できず、高酸化数の Pd イオンの生成が示唆されたことから、LaFePdO₃-CA(1.5)では Pd イオンがペロブスカイトに固溶していると考えられる。

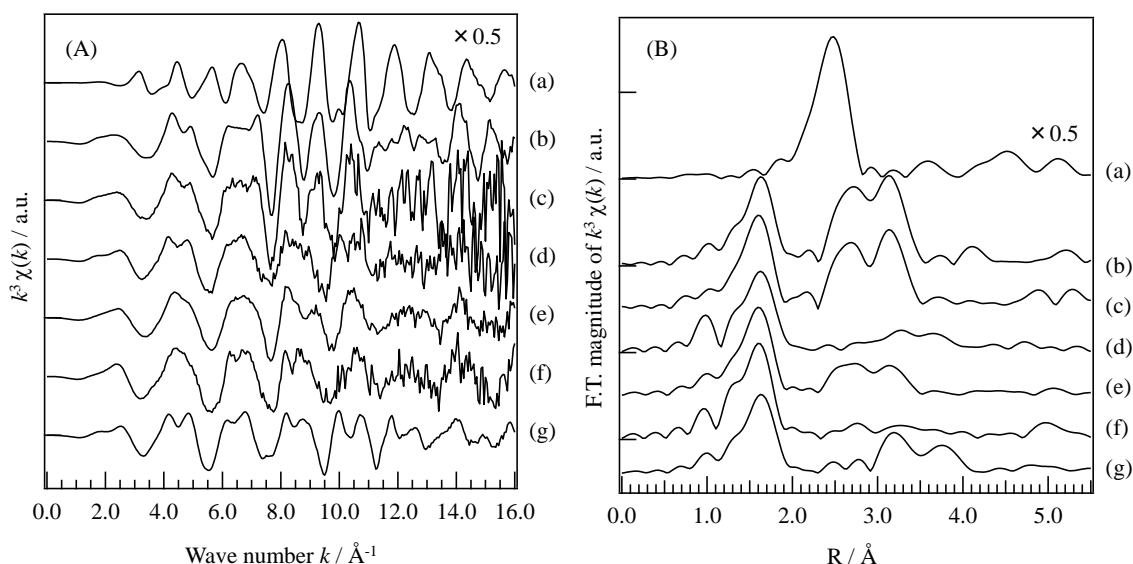


Fig. 2-12 (A) Pd K-edge EXAFS oscillation, (B) Fourier transformation ($\Delta k = 3.0\text{-}15.0 \text{ \AA}^{-1}$) of Pd K-edge EXAFS for La-Fe-Pd perovskite-type oxides and reference materials.

(a) Pd foil, (b) PdO, (c) LaFePdO₃-AMP(1.5), (d) LaFePdO₃-EVD, (e) LaFePdO₃-CA(1), (f) LaFePdO₃-CA(1.5), (g) La₂PdO₄

EXAFS 振動をフーリエ変換($\Delta k = 3.0\text{-}15.0 \text{ \AA}^{-1}$)により逆空間から実空間に変換すると、Fig. 2-12(B)が得られる。(a)Pd foilは $R = 2.51 \text{ \AA}$ にPd-Pd金属結合が見られたが、合成した全ての試料でこの結合に帰属するピークは認められなかった。(b)PdOは、最近接原子である酸化物イオンとの結合が $R = 1.64 \text{ \AA}$ に、第2, 3配位圏に存在するPd-Pd結合が $R = 2.71, 3.13 \text{ \AA}$ に見られた。以降では、両者を区別するために、前者をPd-Pd、後者をPd-(O)-Pdと表記する。(c)LaFePdO₃-AMP(1.5)はPdOと一致しており、Pdイオンは結晶性が高く粒径の大きなPdOとして存在していると考えられる。(d)LaFePdO₃-EVDでは、(g)La₂PdO₄と比べて $R = 3.0\text{-}4.0 \text{ \AA}$ のピーク強度が低いことがわかる。これは、第2, 3配位圏における結晶の対称性が失われていることを示しており、結晶性が低い、あるいは粒径が小さいLa₂PdO₄が存在していると考えられる。(e)LaFePdO₃-CA(1)では、第2, 3配位圏にPd-Pd, Pd-(O)-Pdに由来する結合ピークが認められた。これらのピーク強度は(b)PdOに比べて小さいことから、一部のPdイオンはPdO微粒子としてペロブスカイト型酸化物上に担持されていると考えられる。(f)LaFePdO₃-CA(1.5)では第1配位圏にPd-O結合が見られたが、第2, 3配位圏には結合ピークが認められていない。XANESスペクトル、EXAFS振動の結果を考慮すると、Pdイオンの固溶サイトはBサイトであることが示唆される。しかしながら、La-Fe系ペロブスカイトのカチオンサイトにPdイオンが固溶した場合、第2配位圏にPd-LaあるいはPd-Fe結合生じると考えられる。そこで、EXAFS理論式とのフィッティングによって局所構造を最適化し、第2配位圏のPd-La, Pd-Fe結合について検討した。

PdO についてフィッティングを行った結果を Fig. 2-13 に、最適化したフィッティングパラメータを Table 2-5 にそれぞれ示した。PdO の EXAFS(1.0-4.5 Å)には 5 つの単散乱過程と 2 つの多重散乱過程が含まれており、Table 2-5 の 1)-3)に示す束縛条件を課して最適化した。得られたパラメータから予想される局所構造は PdO の結晶構造から考えて矛盾のない構造であった。

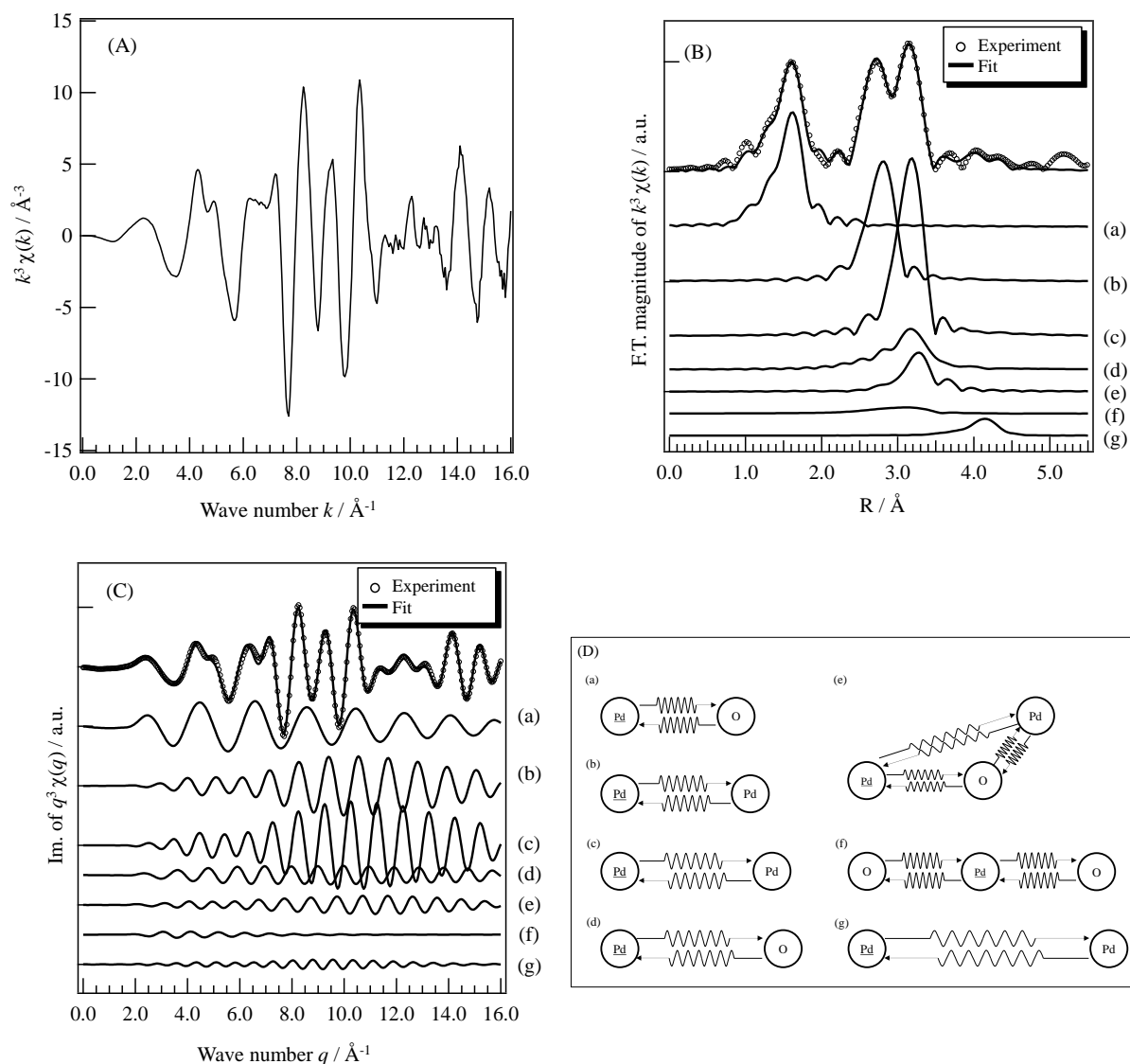


Fig. 2-13 Pd K-edge EXAFS fitting results for PdO (A) Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for (B) R -space, (C) q -space and (D) pass expressions. Fourier Transform range of k : 2.0-16.0 \AA^{-1} , Fitting space : q -space, Fitting range of R : 1.0-4.5 \AA , Window function: Hanning

Table 2-5 Pd K-edge EXAFS refinement parameters of PdO.

	Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$
(a)	Pd-O ₁	0.90	4.0*	2.027*	0.00270	3.9	
(b)	Pd-Pd ₁	0.90	4.0*	3.060*	0.00479	5.4	
(c)	Pd-Pd ₂	0.90	8.0*	3.442*	0.00477	4.3	
(d)	Pd-O ₂	0.90	8.0*	3.620*	0.00201	-9.5	1.1
(e)	Pd-O ₁ -Pd ₂	0.90	16.0*	3.748* ³⁾	0.00206	5.0	
(f)	Pd-O ₁ -Pd-O ₁	0.90	4.0*	4.054* ²⁾	0.00540 ¹⁾	-7.4	
(g)	Pd-Pd ₃	0.90	4.0*	4.354*	0.00950	9.2	

*: fixed value

S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R : bond distance, σ^2 : Debye-Waller factor, ΔE_0 : energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

$$1) \sigma^2(\text{Pd-O}_1\text{-Pd-O}_1) = 2 * \sigma^2(\text{Pd-O}_1)$$

$$2) R(\text{Pd-O}_1\text{-Pd-O}_1) = 2 * R(\text{Pd-O}_1)$$

$$3) R(\text{Pd-O}_1\text{-Pd}_2) = R(\text{Pd-O}_1) + R(\text{Pd-Pd}_2)/2$$

次に、このパラメータを用いて LaFePdO₃-CA(1.5)の Pd K-edge EXAFS にフィッティングを行った。LaFePdO₃-CA(1.5)では、Pd に比べ Fe の量が 1/20(5%)であることから、Pd イオンの周辺には La, Fe, 酸化物イオンしか存在しないと仮定して構造モデルを構築した。なお、構造モデル中の Fe-O 結合距離は、LaFePdO₃-CA(1.5)の Fe K-edge EXAFS にフィッティングすることで求め、定数として扱った。Fig. 2-14 に LaFePdO₃-CA(1.5)の Pd K-edge におけるフィッティング結果を示す。(B)フーリエ変換 EXAFS の結果より、Pd-La 結合である(b), (c), (d), (e)が異なる距離に結合ピークを有していることがわかる。これは(b)-(e)由来の干渉波の周期が互いに異なるために強め合うことができないことを意味している。その結果、それぞれ独立に全干渉波に反映され、フーリエ変換を行っても第 2, 3 配位圏に明確な結合ピークを確認できなかったと考えられる。すなわち、LaFeO₃ における結晶の対称性の低さがこのような結果となった要因である。なお、LaPdO₃ も同様に第 2, 3 配位圏のピークは認められなかった(Appendix 2-2 参照)。

Fig. 2-14 におけるフィッティングパラメータを Table 2-6 に示す。Pd-O 間の結合距離は、LaFePdO₃-CA(1.5)で 2.030 Å となった。LaPdO₃ の Pd-O 結合距離は 2.059 Å(Appendix 2-2 参照)と比較的近く、この結果は平均酸化数が 3 価に近いという XANES スペクトルの結果と同様の傾向を示している。

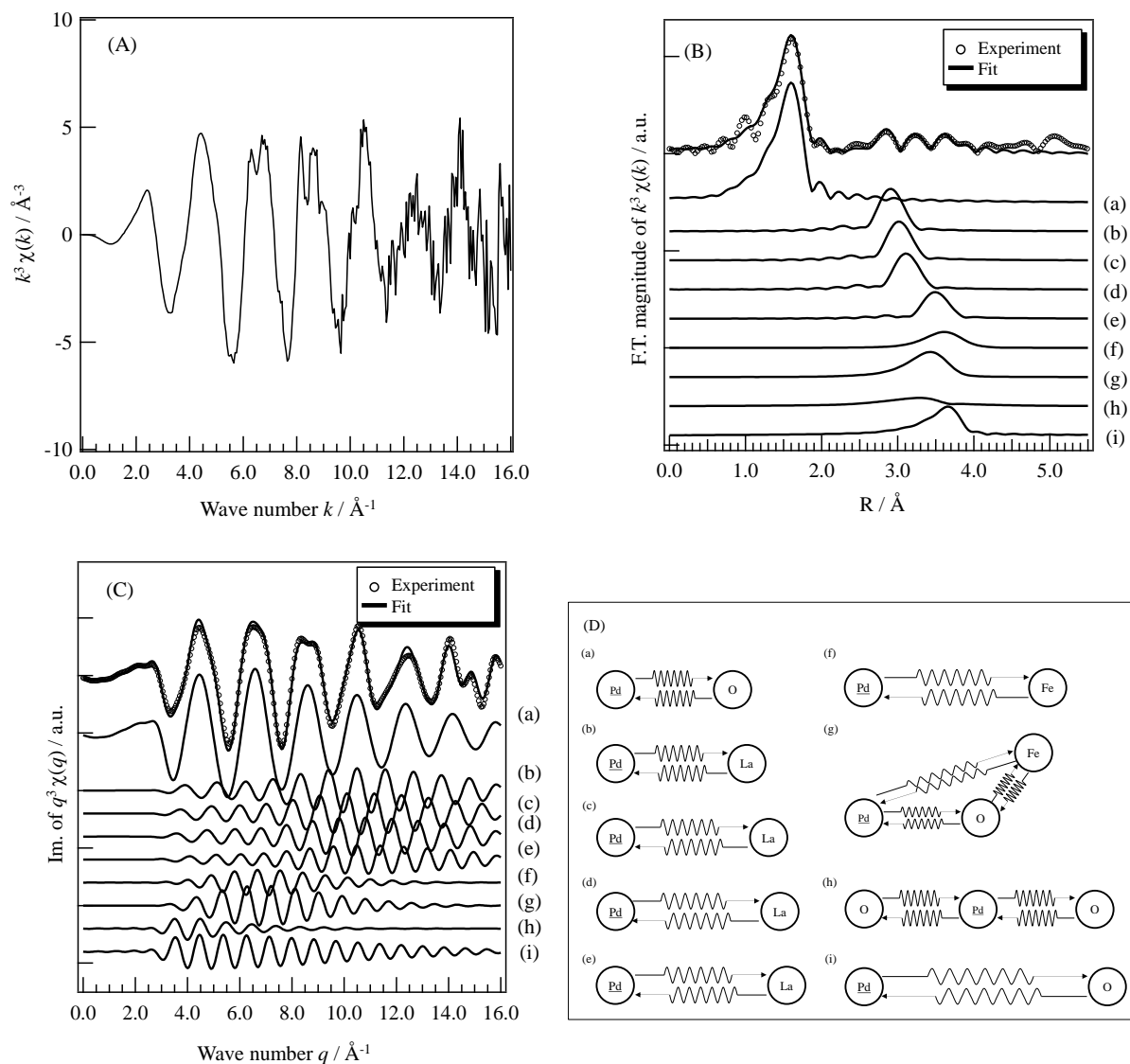


Fig. 2-14 Pd K-edge EXAFS fitting results for LaFePdO₃-CA(1.5).

(A) Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for (B) R -space, (C) q -space and (D) pass expressions. Fourier Transform range of k : 2.0-16.0 \AA^{-1} , Fitting space : q -space, Fitting range of R : 1.0-4.5 \AA , Window function: Hanning

Table 2-6 Pd K-edge EXAFS refinement parameters of LaFePdO₃-CA(1.5).

	Scattering path	S_0^2	N	$R/\text{\AA}$	$\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$R_f/\%$
(a)	Pd-O ₁	0.90*	6.0*	2.030	0.00369	3.9*	
(b)	Pd-La ₁			3.233			
(c)	Pd-La ₂			3.329			
(d)	Pd-La ₃	0.90*	2.0*	3.422	0.00522	1.2	
(e)	Pd-La ₄			3.906			4.1
(f)	Pd-Fe ₁	0.90*	6.0*	4.041	0.00959	12.4	
(g)	Pd-O ₁ -Fe ₁ (obtuse triangle)	0.90*	12.0*	3.964 ²⁾	0.00859	-17.3	
(h)	Pd-O ₁ -Pd-O ₁ (forward through)	0.90*	6.0*	4.060 ³⁾	0.00737 ¹⁾	0.9	
(i)	Pd-O ₂	0.90*	8.0*	3.938	0.01387	5.6	

*:fixed value

S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R :bond distance, σ^2 :Debye-Waller factor, ΔE_0 :energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

1) $\sigma^2(\text{Pd-O}_1\text{-Pd-O}_1) = 2*\sigma^2(\text{Pd-O}_1)$

2) $R(\text{Pd-O}_1\text{-Fe}_1) = R(\text{Pd-O}_1) + R(\text{Fe-O}_1)/2$

3) $R(\text{Pd-O}_1\text{-Pd-O}_1) = 2*R(\text{Pd-O}_1)$

Fig. 2-15 に Fe K-edge における LaFePdO₃-CA(1.5)の EXAFS フィッティング結果を, Table 2-7 にフィッティングパラメータを示す. (B)フーリエ変換 EXAFS では, 第 2 配位圏に明瞭な結合ピークが認められていない. これは Pd K-edge EXAFS と共通する特徴であり, Pd イオンは Fe イオンと同じ局所構造にある, すなわち Fe サイトを置換固溶していると考えられる.

Fig. 2-16 は LaCoPdO₃ の Pd K-edge, Co K-edge における(A)EXAFS 振動, (B)フーリエ変換 EXAFS を参照試料とともに示したものである. なお, EXAFS 振動には k^3 の重みをつけており, 位相シフトは補正していない. フーリエ変換の k -range は 3.0-15.0 \AA^{-1} である. Pd K-edge における LaCoPdO₃ の EXAFS 振動は PdO のそれと類似していたが, $k = 9.0 \text{\AA}^{-1}$ 以降の領域では異なる EXAFS 振動を示した. (B)フーリエ変換 EXAFS では LaCoPdO₃ の第 1 配位圏の Pd-O 結合に加え, 第 2, 3 配位圏に Pd-Pd, Pd-(O)-Pd 結合が認められた. これらのピーク強度は標準試料の PdO と比べて小さいことから, LaCoPdO₃ では Pd イオンは PdO 微粒子として La-Co 系ペロブスカイト型酸化物上に担持されていると考えられる. Fig. 2-16(C)(D)に LaCoPdO₃ の Pd および Co K-edge における第 1 配位圏のフィッティングの結果, Table 2-8 にフィッティングパラメータを示す. LaCoPdO₃ 中の Pd-O 結合距離は PdO のそれとほぼ同じであり, Pd イオンは Pd²⁺

であるという XANES の結果とも一致する. 一方, Co-O 結合は 1.94 Å であり, Shannon イオン半径を用いると Co^{3+} - O^{2-} 結合は 1.945 Å (low spin), 2.01 Å (high spin) と見積もられ, LaCoO_3 中の Co^{3+} イオンは low spin として存在していると考えられる[14].

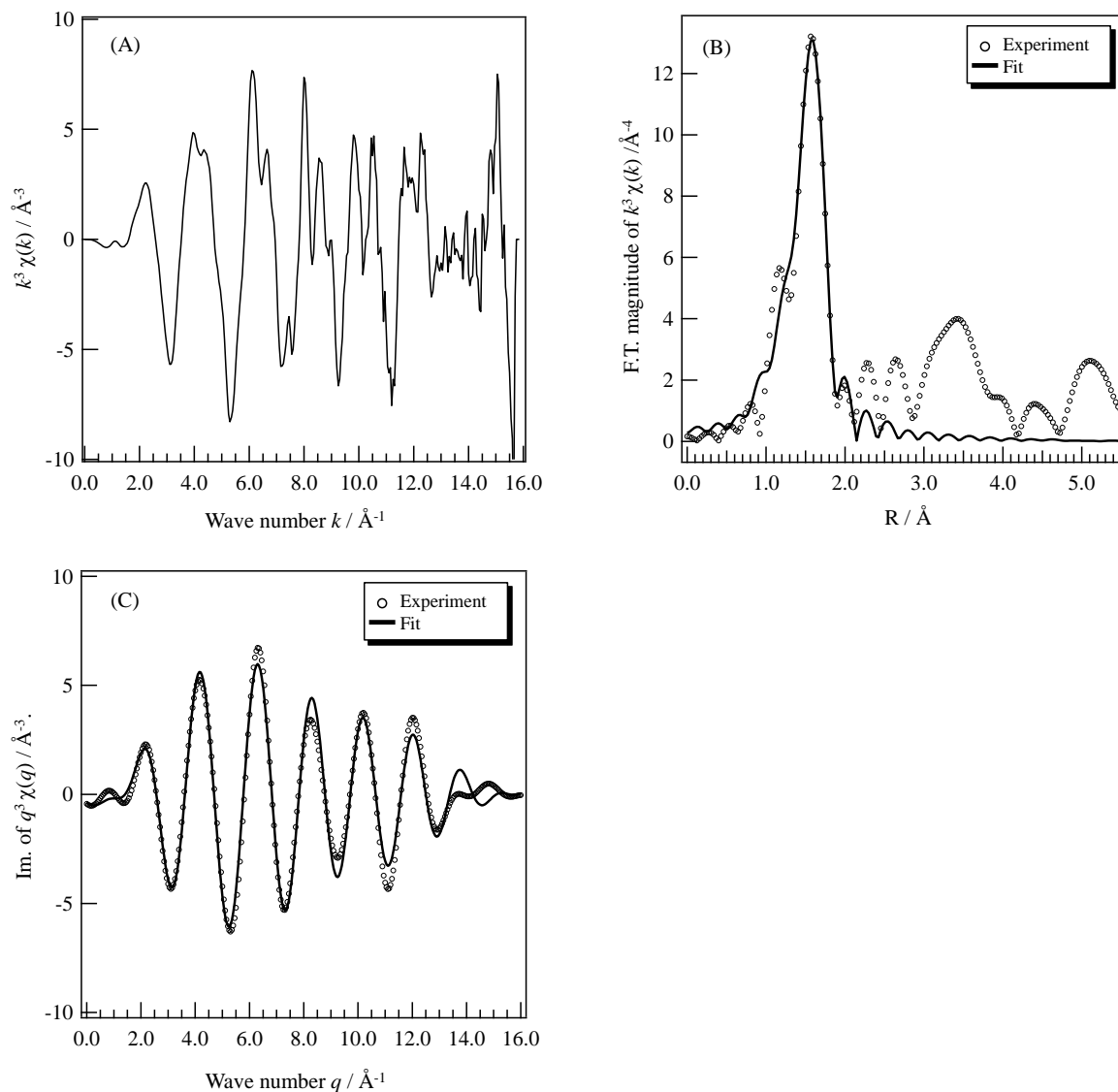


Fig. 2-15 Fe K-edge EXAFS fitting results for $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$.

(A) Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for (B) R-space and (C) q -space. Fourier Transform range of k : 2.0-14.0 \AA^{-1} , Fitting space: q -space, Fitting range of R : 1.0-2.5 \AA , Window function: Hanning

Table 2-7 Fe K-edge EXAFS refinement parameters of $\text{LaFePdO}_3\text{-CA}(1.5)$.

Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$
Fe-O ₁	0.77	6.0*	1.989	0.00366	-1.9	2.7

*:fixed value

S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R : bond distance, σ^2 : Debye-Waller factor, ΔE_0 : energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

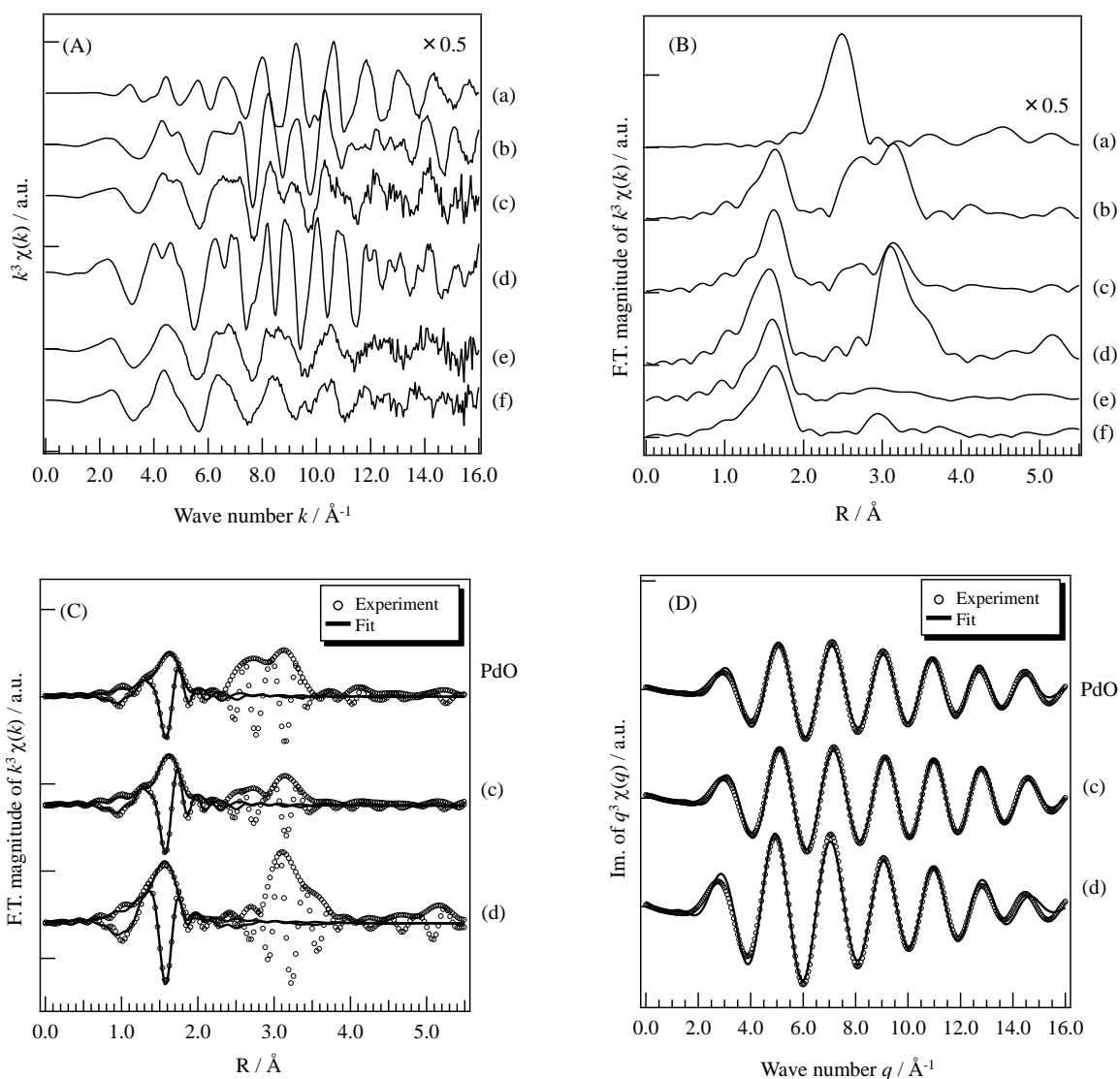


Fig. 2-16 (A) Pd/Co K-edge EXAFS oscillation, (B) Fourier transformation of Pd/Co K-edge EXAFS for La-Co-Pd perovskite-type oxides and reference materials

Experimental and Fitted results for (C) R-space and (D) q -space.

(a) Pd foil, (b) PdO, (c) LaCoPdO₃ (Pd K-edge), (d) LaCoPdO₃ (Co K-edge),
(e) LaFePdO₃-CA(1.5), (f) LaPdO₃

Fourier Transform range of k : 3.0-15.0 Å⁻¹, Fitting space : q -space, Fitting range of R :
1.0-2.1 Å, Window function: Hanning

Fig. 2-17 (A)(B)は、LaMnPdO₃のPd K-edge および Mn K-edge における(A)EXAFS, (B)フーリエ変換 EXAFS を参照試料とともに示したものである。なお、EXAFS 振動には k^3 の重みをつけており、位相シフトは補正していない。フーリエ変換の k -range は 3.0-15.0 Å⁻¹とした。Pd K-edge における LaMnPdO₃ の EXAFS 振動は PdO のそれと一致していることから、LaMnPdO₃ 中の Pd イオンは PdO として存在していることがわかる。これは Pd K-edge XANES スペクトルの結果とも一致する。(B)フーリエ変換

EXAFS においても, LaMnPdO_3 は, 第 2, 3 配位圏に Pd-Pd, Pd-(O)-Pd 結合が確認でき PdO とピーク強度まで一致したことから, 結晶性が高く, 粒径の比較的大きな PdO が生成していると考えられる.

Table 2-8 Pd and Fe K-edge EXAFS refinement parameters of LaCoPdO_3 .

	Edge	Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$	
	PdO	Pd K	Pd-O	0.89	4.0*	2.031	0.00252	6.2	1.4
(c)	LaCoPdO_3	Pd K	Pd-O	0.89*	4.5	2.019	0.00252*	6.2	0.9
(d)	LaCoPdO_3	Co K	Co-O	0.74	6.0*	1.936	0.00353	2.0	1.5

*:fixed value

S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R :bond distance, σ^2 :Debye-Waller factor, ΔE_0 :energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

Fig. 2-17(C)(D)に LaMnPdO_3 の Pd および Mn K-edge における第 1 配位圏のフィッティングの結果, Table 2-9 にフィッティングパラメータを示す. LaMnPdO_3 と PdO は Pd-O 結合距離と DWF がほぼ一致しており, Pd イオンは PdO として存在すると考えられる. 一方, Mn-O 結合は 1.920 Å と Fe-O 結合(1.989 Å), Co-O 結合(1.936 Å)に比べて最も小さくなった. Pd イオン($\text{Pd}^{2+}\text{-O}^{2-}$: 2.26 Å, $\text{Pd}^{3+}\text{-O}^{2-}$: 2.16 Å, $\text{Pd}^{4+}\text{-O}^{2-}$: 2.015 Å)を収容するには Mn イオンのイオン半径が小さすぎたために, Pd イオンは $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ に固溶できなかったと考えられる.

以上の XANES, EXAFS 解析の結果から, Pd イオンの添加量を 1 at.% に固定した場合, Pd イオンは $\text{LaFeO}_3 > \text{LaCoO}_3 \gg \text{LaMnO}_{3+\delta}$ の順でペロブスカイト型酸化物に固溶しやすく, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ には全く固溶しないことがわかった. 各 B サイト金属イオンのペロブスカイト型酸化物中における B-O 結合距離と比べると, Fe-O (1.989 Å) > Co-O (1.936 Å) > Mn-O (1.920 Å) となり, Pd イオンのペロブスカイト型酸化物への固溶量と序列が一致している. LaCoO_3 を Pd イオンのホストとした場合, PdO と Pd 固溶種の混合となったことから, 1.936 Å 前後の B-O 結合距離が Pd イオン固溶の閾値であると考えられる. また, Mn^{4+} を含まない LaMnO_3 であれば Mn-O の平均結合距離が 2.03 Å となるため, Pd イオンの固溶は可能であると予測される.

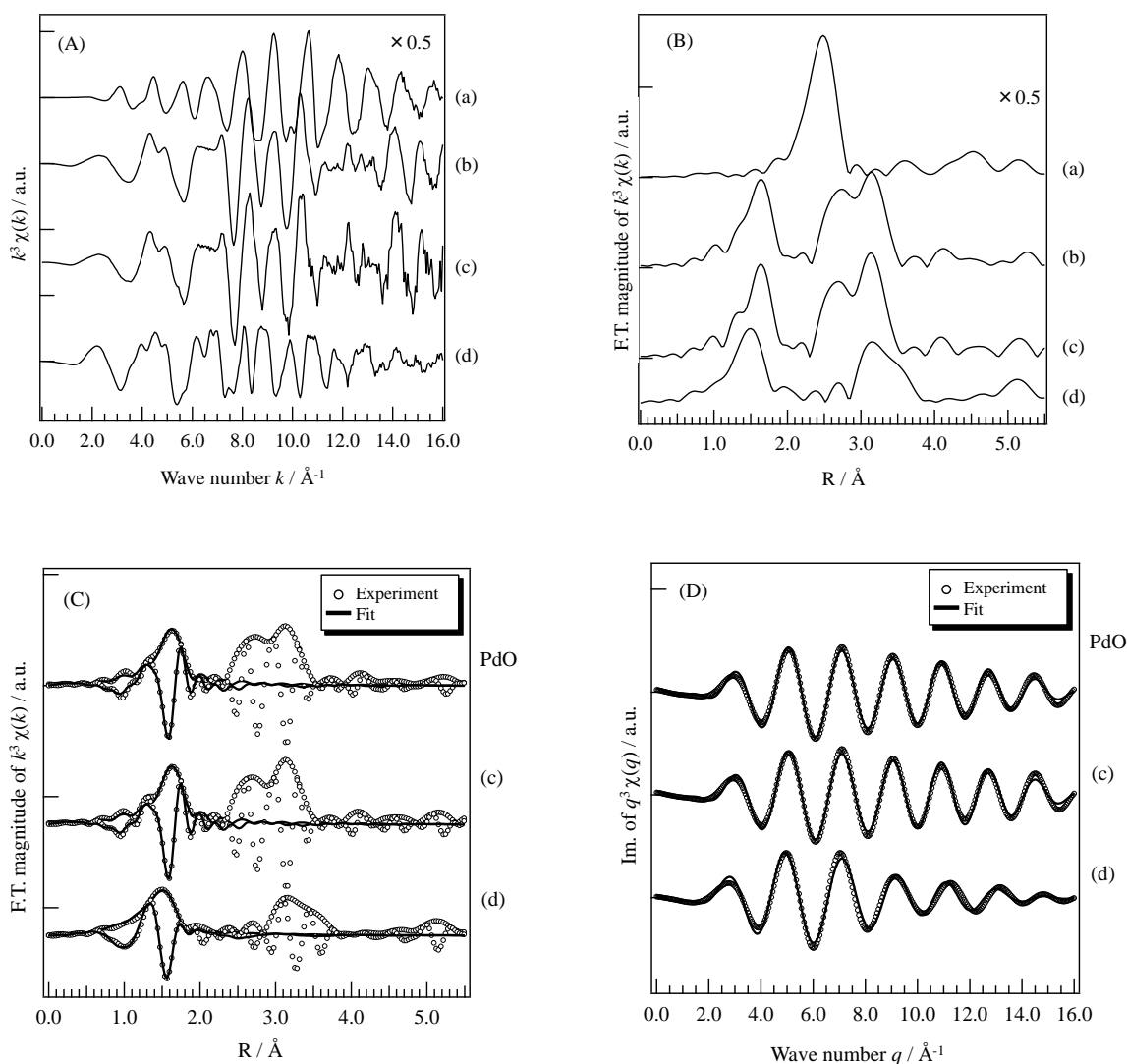


Fig. 2-17 (A) Pd/Mn K-edge EXAFS oscillation, (B) Fourier transformation of Pd/Mn K-edge EXAFS for La-Mn-Pd perovskite-type oxides and reference materials. Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for (C) R-space and (D) q -space (a) Pd foil, (b) PdO, (c) LaMnPdO₃ (Pd K-edge), (d) LaMnPdO₃ (Mn K-edge) Fourier Transform range of k : 3.0-15.0 Å⁻¹, Fitting space : q -space, Fitting range of R : 1.0-2.1 Å, Window function: Hanning

Table 2-9 Pd and Mn K-edge EXAFS refinement parameters of LaMnPdO₃.

	Edge	Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{Å}$	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$	
	PdO	Pd K	Pd-O	0.89	4.0*	2.031	0.00252	6.2	1.4
(c)	LaMnPdO ₃	Pd K	Pd-O	0.89*	3.8	2.031	0.00207	6.4	1.5
(e)	LaMnPdO ₃	Mn K	Mn-O	0.66	6.0*	1.920	0.00628	-5.2	4.3

*:fixed value, S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R :bond distance, σ^2 :Debye-Waller factor, ΔE_0 :energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

3-3 昇温還元(H₂-TPR)測定によるペロブスカイト型酸化物の還元挙動追跡

3-2 では、XAFS 測定により Pd イオンのホストが異なる 3 種類のペロブスカイト型酸化物(LaFePdO₃-CA(1.5), LaCoPdO₃, LaMnPdO₃)について、Pd イオンの局所構造・化学状態を明らかにした。ここでは、それらの違いが反応性・安定性に及ぼす影響について検証するため、水素による昇温還元測定を行った。

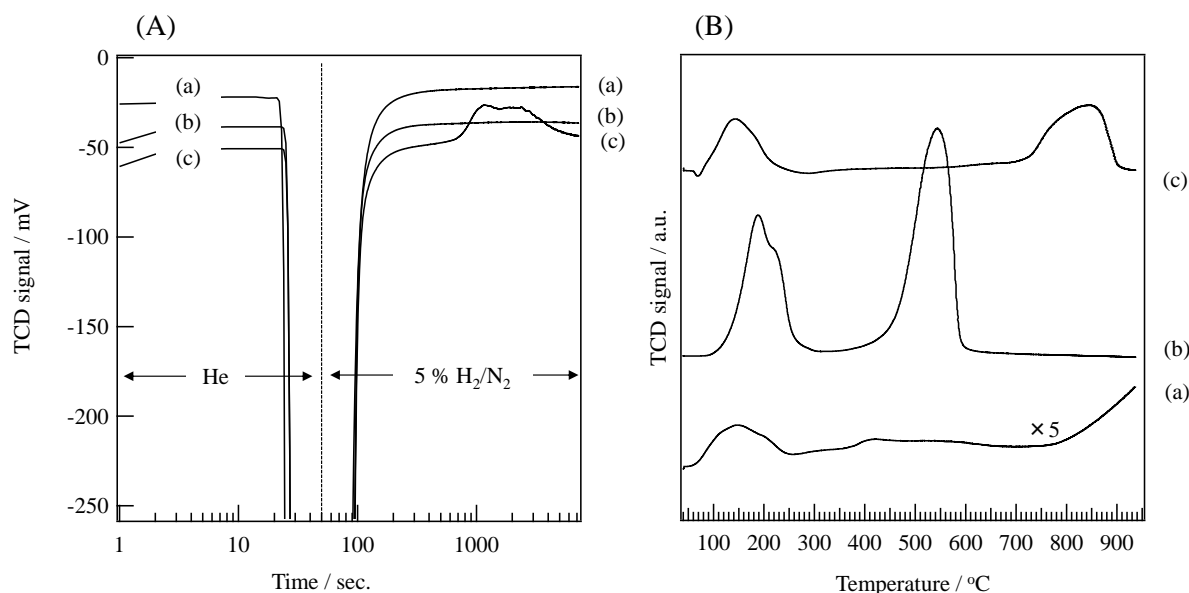


Fig. 2-18 (A) Time-dependent TCD signal at 50 °C under 5% H₂/N₂ (B) H₂-TPR profiles of Pd-containing perovskite-type oxides for (a) LaFePdO₃-CA(1.5), (b) LaCoPdO₃, (c) LaMnPdO₃.

Table 2-10 H₂ consumption of Pd-containing perovskite-type oxides.

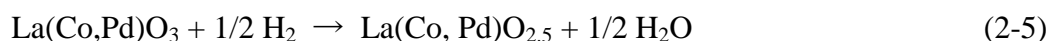
sample	Total H ₂ consumption [mol/mol sample]	Temperature / °C			
		At 60 °C 0-7200 sec.	60-350	350-700	700-950
(a) LaFePdO ₃ -CA(1.5)	0.101	0.00	0.040 (60-250 °C)	0.061 (250-800 °C)	
(b) LaCoPdO ₃	1.570	0.00	0.519	1.050	0.00
(c) LaMnPdO ₃	0.840	0.079	0.230	0.502	

Fig. 2-18(A)に、50 °C で He から水素に切り替えた際の TCD シグナルの時間変化を示した。(a)LaFePdO₃-CA(1.5)と(b)LaCoPdO₃ では、水素に切り替えた後も一定の値で安定しており、この温度において還元反応は起きていない。一方、(c)LaMnPdO₃ では t=200 秒以降に TCD シグナルがベースラインよりも高くなり始め、t=7200 秒ではほぼベースラインに戻っている。つまり、t=200 秒で試料の還元が開始し、t=7200 秒で完了したことを意味している。PdO は室温で容易に還元され Pd を生じることから、これは LaMnPdO₃ 上に存在する PdO の Pd への還元に対応すると考えられる。

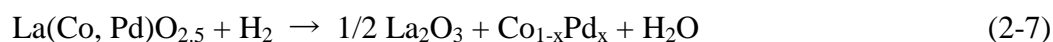
Fig. 2-18(B)に H₂-TPR 測定結果、Table 2-10 に水素消費量の定量結果を示す。

(a)LaFePdO₃-CA(1.5)では、60-250 °C に還元ピークが認められた。この時の水素消費量は 0.040 mol であり、添加されている Pd イオンの量(0.05 mol)よりも少ない。したがって、このピーク内では Pd イオンは完全に還元されていないと考えられる[30]。250 °C 以上では、TCD シグナルがベースラインよりも常に高く、継続的な還元反応が起きていたが、Pd イオンの Pd への還元が完了する温度はこのプロファイルからは明らかにすることはできなかった。800 °C 以上ではペロブスカイト型酸化物中の Fe イオンが還元され始めているため、急激に TCD シグナルが上昇している。

(b)LaCoPdO₃では、189 °C と 546 °C に還元ピークを有するプロファイルが得られた。60-350 °C における水素消費量は 0.519 mol であり、以下の反応式(2-5)(2-6)に従い還元されたと考えられる。



(2-5)式はペロブスカイト型酸化物の還元であり、La-Co 系ペロブスカイト型酸化物は酸素空孔が規則配列したブラウンミラライト型構造に変化する[31]。この反応による水素消費量は理論上 0.5 mol である。なお、(2-6)式はペロブスカイト型酸化物上に存在する PdO の Pd への還元反応である。PdO はこの試料中に 60%存在していることが XAFS によりわかっており、さらに Pd 添加量は 0.05 mol であることから、この時の水素消費量は理論上 0.05*0.6 = 0.03 mol となる。したがって(2-5)と(2-6)で消費される総水素量は 0.53 mol であり、実験値とほぼ一致している。一方、高温側の 350-700 °C における水素消費量は 1.05 mol であったことから、以下の反応式(2-7)に従い、還元されたと考えられる。



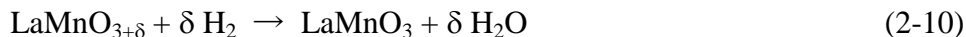
(2-7)式は、ブラウンミラライト型構造が分解し、CoPd 合金(もしくは単独の金属 Co と Pd)が生成する反応である[31, 32]。この時の水素消費量は理論上 1.0 mol であり、実験値と一致している。

(c)LaMnPdO₃では、先に述べたように PdO が 50 °C で既に還元されている。その際に消費された水素量は 0.079 mol で、LaMnPdO₃に存在する PdO の量(0.05 mol)よりも多い。これは、(2-8)式により一部の PdO が Pd に還元された後に、(2-9)式のように水素を吸蔵したためである。



Pd 内に吸蔵された水素原子は、昇温によって再結合・脱離し、71 °C に負のピークとして現れている。負のピークの直後から 350 °C まで Mn イオンの還元が認められており、(2-10)式に示すような Mn⁴⁺→Mn³⁺の還元反応に対応すると考えられる[33]。この時の水素消費量は 0.23 mol であることから、(2-10)式から δ = 0.23 と求めることができる。しかし δ は最大でも 0.18 程度であることが知られている[16]ことから、60 °C で

還元されなかった Pd イオンが Mn イオンと共に還元されていると考えられる。



350-950 °C にも還元ピークが認められ, (2-11)式に示すような $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ の還元に対応する. この時の理論的な水素還元量は 0.5 mol であり, 実験値と良い一致を示している.

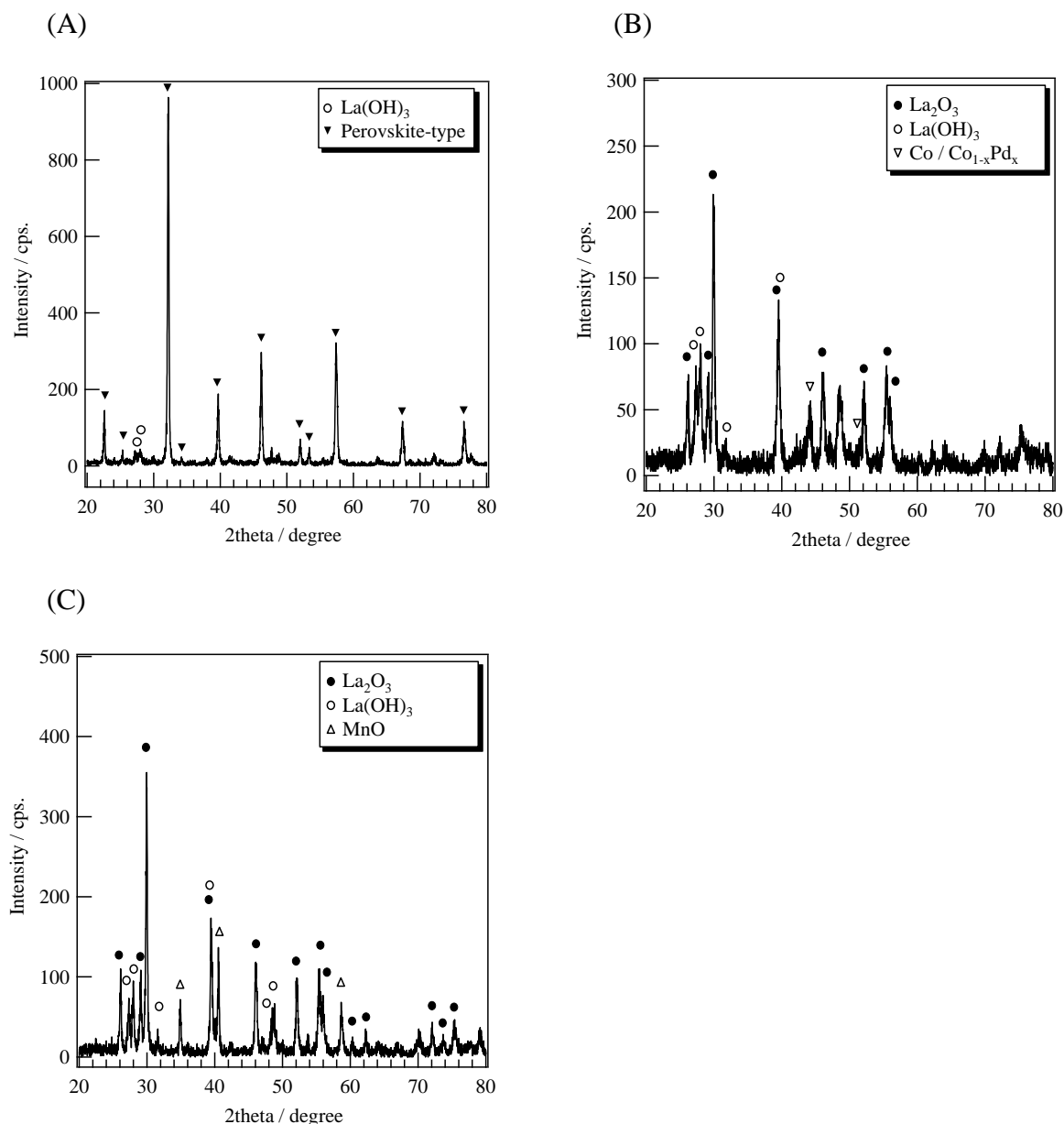
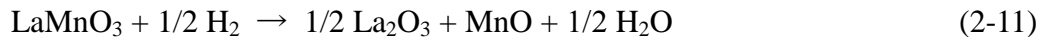


Fig. 2-19 X-ray diffraction patterns of Pd-containing perovskite-type oxides after TPR.

(A) LaFePdO₃-CA(1.5) (B) LaCoPdO₃ (C) LaMnPdO₃

Fig. 2-19 に TPR 測定終了後の試料の X 線回折パターンを示す. (a)LaFePdO₃-CA(1.5) は TPR 測定終了後もペロブスカイト相を維持しており, 高い耐還元性を有していた. (b)LaCoPdO₃ では(2-6)式から予想された通り, ペロブスカイト型酸化物が完全に分解しており La₂O₃ と金属 Co の回折線が確認された. La(OH)₃ も認められるが, これは La₂O₃ が空気中の水分と反応して生じたと考えられる. (c)LaMnPdO₃ も(2-11)式から予想された通り, La₂O₃ と MnO の混合物であり, ペロブスカイト型酸化物が完全に分解していた.

以上の結果から, Pd イオンの水素還元雰囲気での安定性は LaMnPdO₃ が最も低く, LaFePdO₃ が Pd イオンおよび結晶構造の安定性において最も高いと考えられる. すなわち, Pd イオンは PdO としてペロブスカイト型酸化物上に存在するよりも, その格子内に存在する方が安定であることがわかった.

第4節 本章のまとめ

本章では、Pd イオンが 1 at% 添加された、La-Fe 系、La-Co 系、La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物を有機酸添加法を用いて合成し、Pd イオンの局所構造とその化学状態を XAFS 測定により明らかにした。その結果を基に、Pd イオンの局所構造の違いがペロブスカイト型酸化物の反応性・安定性に及ぼす影響について検討した。

Pd 含有ペロブスカイト型酸化物の合成手法を検討し、La-Fe-Pd 系および La-Co-Pd 系ペロブスカイト型酸化物は、金属硝酸塩にクエン酸を添加した蒸発乾固法により単相を得ることができた。La-Mn-Pd 系ペロブスカイト型酸化物は、La, Pd 硝酸塩と Mn 酢酸塩にクエン酸を添加した蒸発乾固法により単相を得ることができた。

Pd イオンの局所構造を XAFS により詳細に検討した結果、La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物では Pd イオンが Fe サイトを置換固溶するのに対し、La-Mn-Pd 系ペロブスカイト型酸化物では Pd イオンは PdO として存在することが明らかになった。一方、La-Co-Pd 系ペロブスカイト型酸化物では、PdO とペロブスカイト格子内の Pd イオンの両方が存在することがわかった。これらの局所構造の違いは B サイト-酸化物イオン間の結合距離と関係していることが示唆された。

H₂-TPR により還元挙動を検討した結果、La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物は 250 °C 以上においても Pd はイオンとして安定に存在することが明らかになった。さらに、LaMnPdO₃ 中の Pd イオンが最も低温で還元されたことから、Pd イオンは PdO としてペロブスカイト型酸化物上に存在するよりも、その格子内に存在する方が安定であることがわかった。

参考文献

- [1] U. G. Singh, J. Li, J. W. Bennett, A. M. Rappe, R. Seshadri, S. L. Scott, *Journal of Catalysis*, **249**(2) (2007) 349-358.
- [2] A. Eyssler, A. Winkler, O. Safonova, M. Nachtegaal, S. K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Chemistry of Materials*, **24**(10) (2012) 1864-1875.
- [3] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature*, **418**(6894) (2002) 164-167.
- [4] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *Journal of Materials Science*, **17**(9) (1982) 2757-2769.
- [5] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, *Materials Research Bulletin*, **37**(1) (2002) 69-76.
- [6] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (2005) 537-541.
- [7] T. Uruga, H. Tanida, K. KATO, Y. Furukawa, T. Kudo, N. Azumi, *Journal of Physics: Conference Series*, **190** (2009).
- [8] S. Yoshioka, T. Ishioka, *放射光* Vol.25, No.3 (2012)
- [9] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Kimura, K. Dohmae, *Topics in Catalysis*, **16-17**(1-4) (2001) 63-70.
- [10] D. SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, H. Wada, S. Yamaguchi, J. Farjas, H. Yahiro, *Journal of Alloys and Compounds*, **649** (2015) 1291-1299.
- [11] J. Chandradass, H. Kim, F. W. Y. Momade, *Advanced Powder Technology*, **25**(6) (2014) 1834-1838.
- [12] R. Andoulsi, K. Horchani-Naifer, M. FÉRID, *Chemical Papers*, **68**(5) (2014) 608-613.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, **32**(5) (1976) 751-767.
- [14] M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, *Phys.Rev.Lett.*, **97** (2006) 176405.
- [15] S. Y. Istomin, O. A. Tyablikov, S. M. Kazakov, E. V. Antipov, A. I. Kurbakov, A. A. Tsirlin, N. Hollmann, Y. Y. Chin, H. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, L. H. Tjeng, Z. Hu, *Dalton Transactions*, **44**(23) (2015) 10708-10713.
- [16] J. TÖPFER, J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, **130**(1) (1997) 117-128.
- [17] J. TÖPFER, *Journal of Materials Chemistry*, **6**(9) (1996) 1511-1516.
- [18] K. Nakamura, K. Ogawa, *Journal of Solid State Chemistry*, **163**(1) (2002) 65-76.
- [19] R. A. de Souza, M. S. Islam, E. IVERS-TIFFÉE, *Journal of Materials Chemistry*, **9**(7) (1999) 1621-1627.
- [20] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, *Journal of Solid State Chemistry*, **93**(1) (1991) 212-219.
- [21] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, *Journal of Solid State Chemistry*, **110**(1) (1994) 109-112.
- [22] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R.B. Helmholtz, H. W. Zandbergen, *Journal of Solid State Chemistry*, **110**(1) (1994) 100-105.
- [23] A. Eyssler, P. Mandaliev, A. Winkler, P. Hug, O. Safonova, R. Figi, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(10) (2010) 4584-4594.
- [24] A. G. Christy, S. M. Clark, *Physical Review B*, **52**(13) (1995) 9259-9265.
- [25] S. J. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau, J. Y. Kim, J. H. Choy, *Journal of Materials Chemistry*, **12**(4) (2002) 995-1000.
- [26] X. Guo, M. Meng, F. Dai, Q. Li, Z. Zhang, Z. Jiang, S. Zhang, Y. Huang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **142-143** (2013) 278-289.
- [27] A. Eyssler, A. Winkler, O. Safonova, M. Nachtegaal, S. K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Chemistry of Materials*, **24**(10) (2012) 1864-1875.

- [28] A. Eyssler, A. Winkler, P. Mandaliev, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Applied Catalysis B: Environmental*, **106**(3-4) (2011) 494-502.
- [29] S. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau, J. Kim, J. Choy, *Journal of the American Chemical Society*, **123**(42) (2001) 10413-10414.
- [30] G. C. MONDRAGÓN RODRÍGUEZ, B. Saruhan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**(3-4) (2010) 304-313.
- [31] S. Royer, F. BÉRUBÉ, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, **282**(1-2) (2005) 273-284.
- [32] G. C. M. RODRÍGUEZ, R. Ochrombel, R. B. Saruhan, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**(13) (2008) 2611-2616.
- [33] L. Giebeler, D. KIEßLING, G. Wendt, *Chemical Engineering and Technology*, **30**(7) (2007) 889-894.

第 2 章 Appendix

Appendix 2-1 LaPdO₃ の高压合成

LaPdO₃ はペロブスカイト型構造に Pd³⁺が安定に組み込まれた世界で唯一のペロブスカイト型酸化物で, Kim らによって 2002 年に初めて合成の報告がなされた比較的新しい化合物である[1][2]. これまで La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物中の Pd イオンは 3 価であるとされているにもかかわらず, この化合物を標準試料として用いた X 線吸収分光法による化学状態の検討はこれまで行われていない. 本章では, この化合物を 3 価の Pd イオン標準試料として用いることで, La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物中の Pd イオンの酸化数に関する議論を深めることができると考え, Kim らの報告に基づいた高压プレスを用いた合成を試みた.

実験方法

LaPdO₃ は, La₂Pd₂O₅ と KClO₃ の混合物を前駆体として合成した. La₂Pd₂O₅ は, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Pd(NO₃)₂ とクエン酸をモル比 1:1:3 で混合した水溶液を蒸発乾固し, 600 °C で 2 時間の空気仮焼成後, 最終的に 900 °C で 5 時間空気焼成することで単相(X 線回折パターンにより判断)を得た. La₂Pd₂O₅ と酸化剤である KClO₃ を乳鉢で均一な粉末が得られるように 30 分間物理混合し, Fig. 2A-1(D)に示すセルアセンブリー内の Ta 製カプセルに充填した. La₂Pd₂O₅ と KClO₃ の重量混合比は 1:1 あるいは 1:2 とした. このセルアセンブリーを WC 製のブロックと組み合わせて(Fig. 2A-1(B)(C))一つの立方体を作り, マルチアンビル超高压発生装置(ORANGE-1000, 住友重機械工業(株), Fig. 2A-1(A))に導入した. 合成は試料圧力を 7 GPa まで昇圧させた後, ヒーター加熱により 1000 °C まで昇温後 30 分あるいは 10 分保持した. その後降圧し, セルアセンブリーを解体(Fig. 2A-1(E)(F))して試料を回収した.

本実験は, 愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)の共同利用設備を使用した. (課題番号 2015-A41)

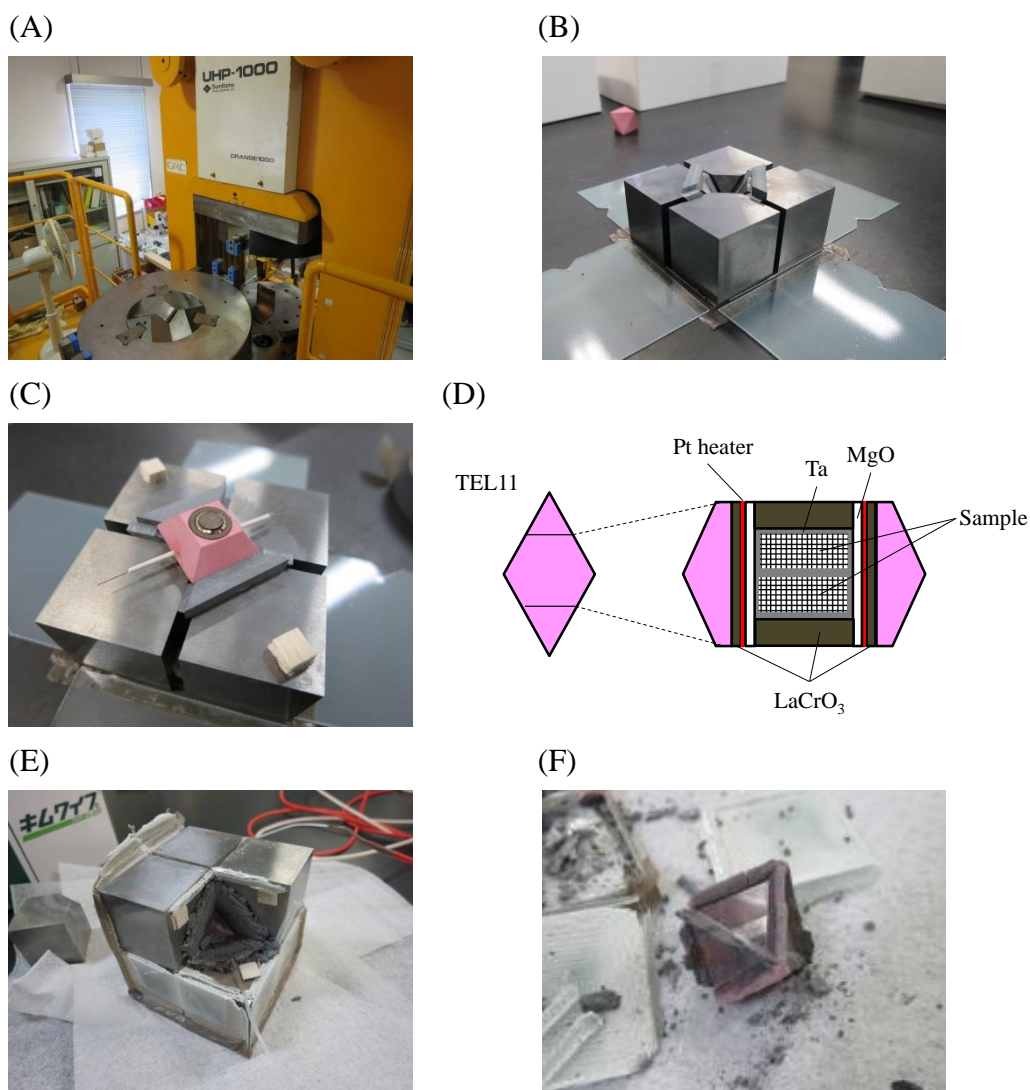


Fig. 2A-1 Multi-anvil press apparatus and cell assembly for high pressure synthesis of LaPdO_3 .

(A) Multi-anvil press (ORANGE-1000), (B) Multi-anvil cell, (C) Multi-anvil cell with cell assembly (D) structure of cell assembly, (E) Multi-anvil cell and (F) Cell assembly after high pressure synthesis.

X 線回折法

LaPdO_3 の合成条件を最適化する必要があるため、高圧合成直後の試料は、微小領域 X 線回折測定装置(RAPIDII-V/DW, Rigaku)を用いて評価した。

結果および考察

LaPdO₃ 合成条件の検討

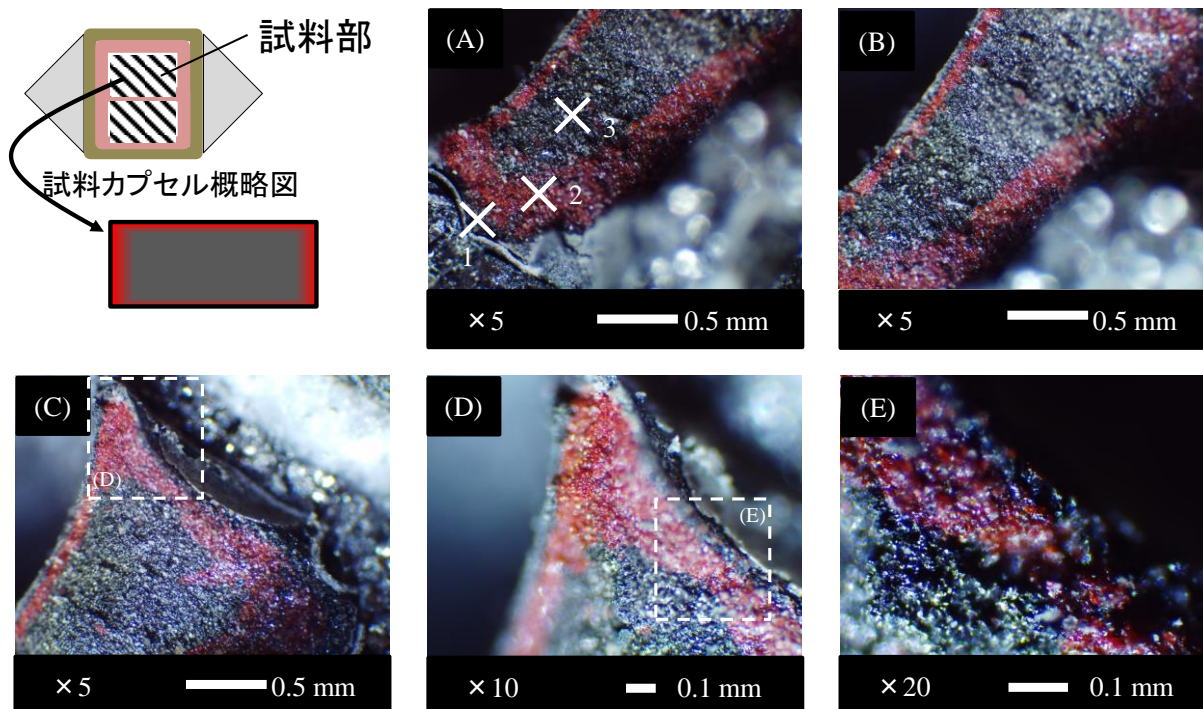


Fig. 2A-2 Optical microscope images of synthesized material (7 GPa, 1000 °C, 30 min).

試料を 7 GPa, 1000 °C, 30 分で合成後, カプセルを解体し, 試料を回収すると色の違いにより 3 層に分離していた(Fig. 2A-2(A)(B)(C)). 金属 Ta カプセルと直接接触していた最も外部の層は脆く灰色に変色しており, 内部は赤色で中心部は黒色であった. 中間の赤い層を拡大する(Fig. 2A-2(D))と角は赤い層で占められ, 側面部も側面に沿って赤い層が分布していた. なお, その厚みは 0.1-0.2 mm であった. これら 3 層に含まれる化合物を同定するために, Fig. 2A-2(A)中の×印を付けた 3 か所における微小領域 X 線回折測定を行った. Fig. 2A-3 に X 線回折測定結果を示す. 最も外側の position 1 では Ta とその酸化物由来の化合物が認められた. position 2 の赤い層には La₂Pd₂O₅ が, position 3 の中心部の黒い層には LaPdO₃ が存在することがわかった. したがって, この合成条件で LaPdO₃ が生成することは確認できたが, 不純物として Pd を含む La₂Pd₂O₅ が存在するため, XAFS 測定の比較試料として用いるには適さない. そこで合成条件を最適化するため, カプセル内に不均一な結晶相が生成した原因について考察した. position 1 において, 前駆体に触れている Ta が酸化されていることに着目すると, Ta は強い酸化剤である KClO₃ と(2A-1)式のように反応したと考えられ, KCl の生成も説明できる. さらに, この反応により, Ta に沿った領域では酸化剤が消費されたことで La₂Pd₂O₅ から LaPdO₃ への生成反応(2A-2)式が進行しなかったと予想される. 一方, 酸化剤が豊富な中心部では目的の反応が起きたと考えられる.





そこで、量論で添加していた酸化剤の量を 2 倍($\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5:\text{KClO}_3=1:2$)に変更して合成実験を行った。先の合成で LaPdO_3 の生成が認められたことから、温度と圧力条件は変更せず(1000 °C, 7 GPa), Ta カプセルの酸化によるダメージを低減するために保持時間を 30 min から 10 min に変更した。この条件で得られた試料の顕微鏡写真を Fig. 2A-4 に示す。均一な灰色の試料が得られたことから、酸化剤不足が解消され $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ がほぼ全て反応し LaPdO_3 が生成したと考えられる。また、Ta カプセルのダメージが軽減されていた。×印の位置で微小部 X 線回折測定を行った結果を Fig. 2A-5 に示す。Fig. 2A-3 position 3 とほぼ同じ回折パターンであり、KCl 以外の不純物相は認められなかった。

この試料を乳鉢で粉砕後、粉末 X 線回折測定により再び結晶相を同定した。その後 KCl を洗い流すため蒸留水に分散し、遠心分離機により粉末と溶液を分離した。この作業を 2 回行った後、100 °C の乾燥機で 24 時間乾燥させ、最終的に得られた粉末の X 線回折測定を行った(Fig. 2A-6)。洗浄前は LaPdO_3 と KCl の混合物であったが、洗浄後は KCl が溶出し、 LaPdO_3 単相を得ることに成功した。

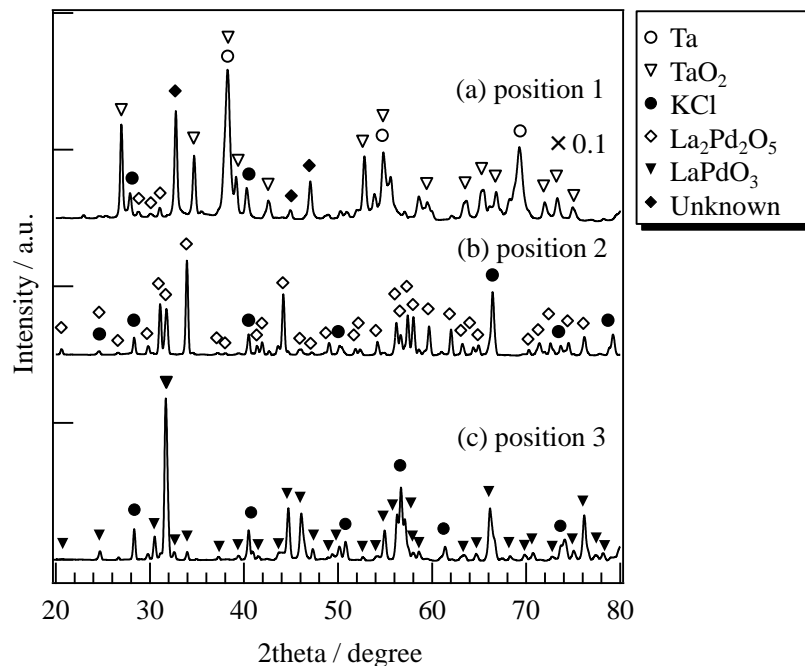


Fig. 2A-3 X-ray diffraction patterns of synthesized material (7 GPa, 1000 °C, 30 min).

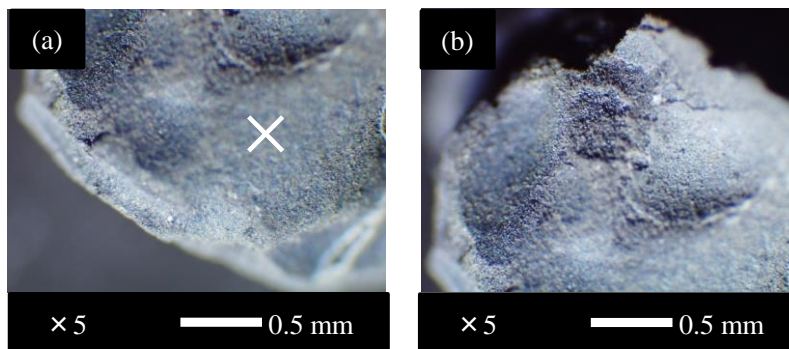


Fig. 2A-4 Optical microscope images of synthesized material.

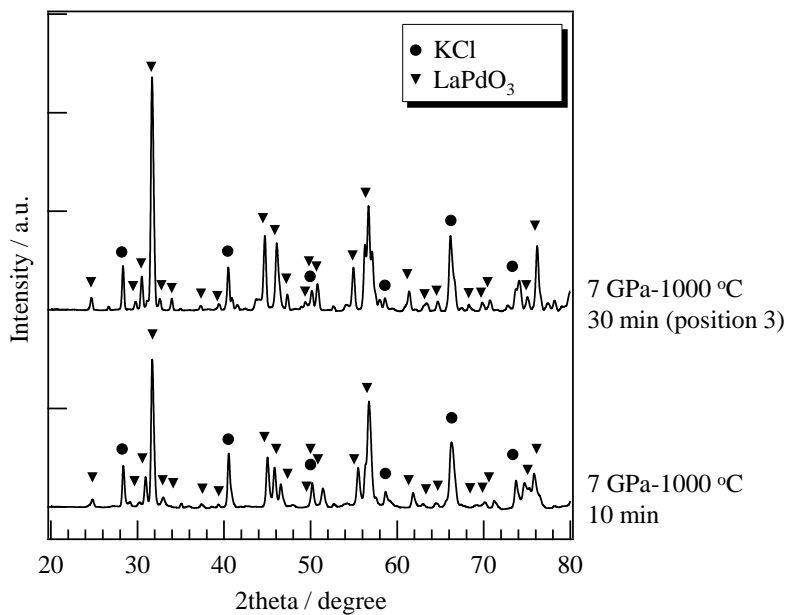


Fig.2A-5 X-ray diffraction patterns of synthesized material.

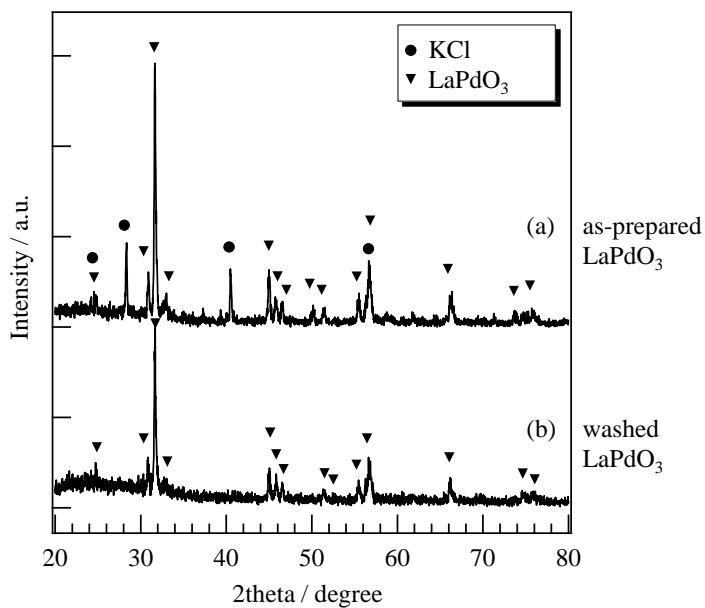


Fig. 2A-6 X-ray diffraction patterns of synthesized material.

X線吸収分光法による局所構造解析

Pd K-edge EXAFS

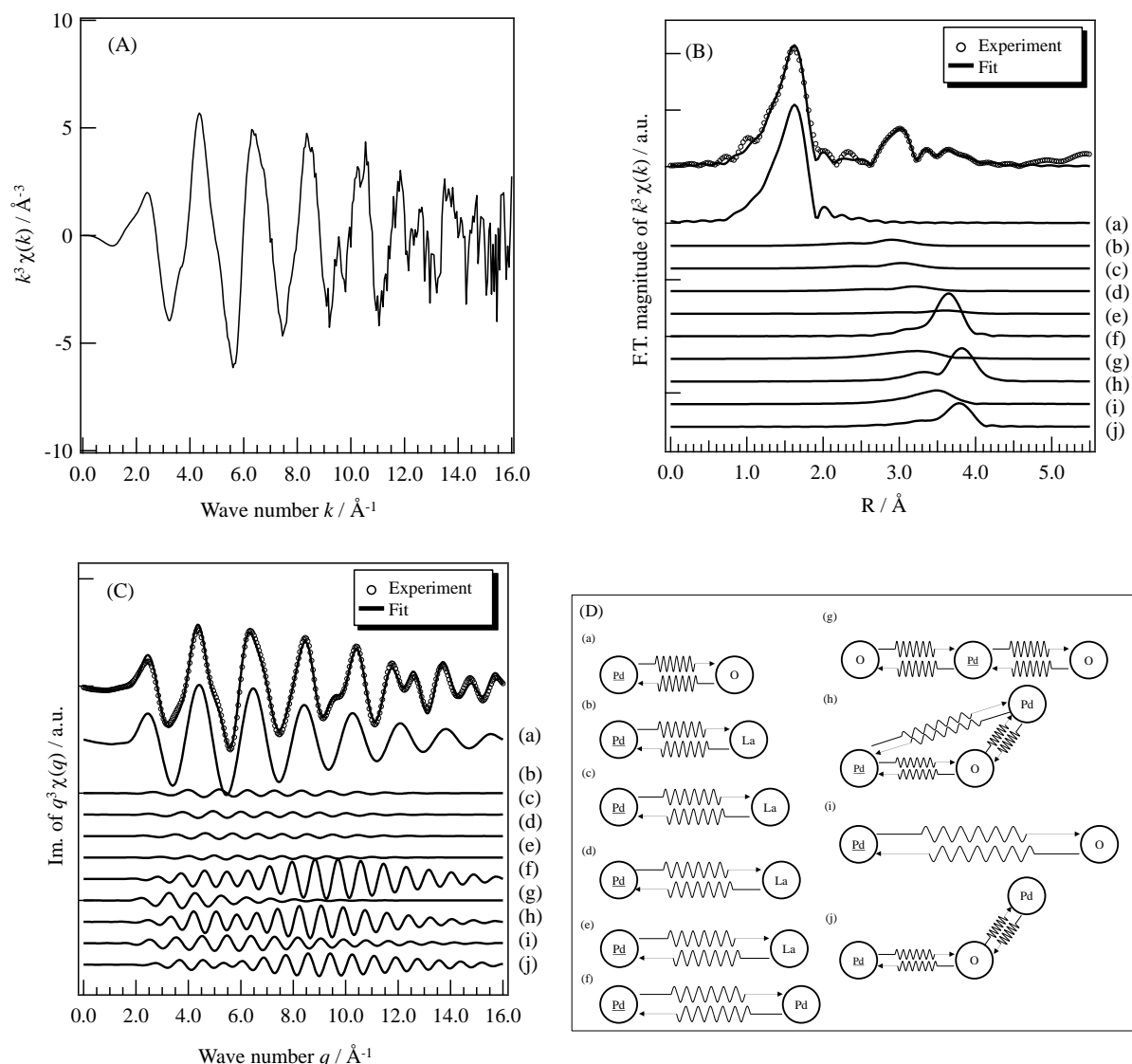


Fig. 2A-7 Pd K-edge EXAFS fitting results for LaPdO₃.

(A) Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for
 (B) R-space and (C) q -space. Fourier Transform range of k : 2.0-16.0 Å⁻¹, Fitting space :
 q -space, Fitting range of R : 1.0-4.5 Å, Window function: Hanning

Table 2A-1 に LaPdO₃ の EXAFS フィッティングパラメータを示す. LaPdO₃ 中の Pd-O 結合距離は 2.059 Å であった. Shannon のイオン半径を用いると Pd³⁺-O²⁻結合は 2.16 Å であり, 本実験値はこれよりも 0.1 Å 短い. Kim らの XRD 測定のリートベルト解析による Pd-O 結合距離, Pd K-edge EXAFS フィッティングによる Pd-O 結合距離解析結果と本実験値は 1/100 桁まで一致しており, 0.1 Å もの誤差を生むとは考えにくい. そこで Shannon の Pd³⁺イオン半径の算出方法を確認したところ, フッ化物から算出したものであることがわかった. Pd-F 結合はイオン結合性が非常に高く, イオン半径を

算出するのに適した材料であるが、Pd-O 結合の場合には共有結合性も考慮する必要がある。この点に関しては Shannon とも言及している(Because of covalency differences in M-O and M-F bonds, oxide distances were emphasized. Therefore the radii in Table 1 are more applicable to oxides than fluorides.). Pd²⁺, Pd⁴⁺と酸化物イオンの共有結合性は低い
が、6 配位の Pd³⁺(d⁷ = t_{2g}⁶ e_g¹)は共有結合性が高いことで知られており、Pd 4d 軌道と O 2p 軌道が強く混成した結果、その結合長はフッ化物から算出した Pd³⁺と酸化物イオンを足し合わせた距離よりも短くなることが予想される(covalent shortening)。したがって酸化物中の Pd³⁺を議論する場合は Shannon のイオン半径を用いるのは適切ではなく、実測結果である本論文や Kim らの数値(Pd³⁺-O²⁻結合距離 = 2.06 Å)を用いるのが適切であると考えられる。なお、Pd⁴⁺のイオン半径も Shannon はフッ化物を用いて 0.615 Å と見積もっており、これは Pd⁴⁺を含む酸化物である Zn₂PdO₄から見積もった 0.62 Å とほぼ一致している。

Table 2A-1 Pd K-edge EXAFS refinement parameters of LaPdO₃

	Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$
(a)	Pd-O ₁	0.90*	6.0*	2.059	0.00513	3.0	
(b)	Pd-La ₁			3.260			
(c)	Pd-La ₂			3.411			
(d)	Pd-La ₃	0.90*	2.0*	3.523	0.00538	1.0	
(e)	Pd-La ₄			3.887			
(f)	Pd-Pd ₁	0.90*	6.0*	3.871	0.01773	-0.2	1.7
(g)	Pd-O ₁ -Pd-O ₁ (forward through)	0.90*	6.0*	4.119 ²⁾	0.01027 ¹⁾	-1.5	
(h)	Pd-O ₁ -Pd ₁ (obtuse triangle)	0.90*	12.0*	4.090	0.01405	2.0	
(i)	Pd-O ₂	0.90*	8.0*	4.019	0.00329	3.0	
(j)	Pd-O ₁ -Pd ₁ -O ₁ (dog leg)	0.90*	6.0*	4.197	0.00351	-1.6	

*: fixed value

S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R : bond distance, σ^2 : Debye-Waller factor, ΔE_0 : energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

1) $\sigma^2(\text{Pd-O}_1\text{-Pd-O}_1(\text{forward through})) = 2 * \sigma^2(\text{Pd-O}_1)$

2) $R(\text{Pd-O}_1\text{-Pd-O}_1) = 2 * R(\text{Pd-O}_1)$

Appendix 2-2 イオン半径一覧[3]

Table 2A-2 Shannon's ionic radius of metals

Ion	Charge	Coordination	Spin state	Ionic radius / Å
Pd	+1	II	-	0.59
	+2	IV (square plannar)	-	0.64
		VI	-	0.86
	+3	VI	-	0.76
	+4	VI	-	0.615
Fe	+2	IV	High spin	0.63
		IV (square plannar)	High spin	0.64
		VI	Low spin	0.61
			High spin	0.78
		VIII	High spin	0.92
	+3	IV	High spin	0.49
		V	-	0.58
		VI	Low spin	0.55
			High spin	0.645
		VIII	High spin	0.78
	+4	VI	-	0.585
	+6	IV	-	0.25
	Co	+2	IV	High spin
V			-	0.67
VI			Low spin	0.65
			High spin	0.745
VIII			-	0.9
+3		VI	Low spin	0.545
			High spin	0.61
+4		IV	-	0.4
		VI	High spin	0.53
Mn	+2	IV	High spin	0.66
		V	High spin	0.75
		VI	Low spin	0.67
			High spin	0.83
		VII	High spin	0.9
		VIII	-	0.96

	+3	V	-	0.58
		VI	Low spin	0.645
			High spin	0.58
	+4	IV	-	0.39
		VI	-	0.53
	+5	IV	-	0.33
	+6	IV	-	0.255
	+7	IV	-	0.25
		VI	-	0.46
	La	+3	VI	-
VII			-	1.1
VIII			-	1.16
IX			-	1.216
X			-	1.27
XII			-	1.36

参考文献

- [1] S.J. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau, J.Y. Kim, J.H. Choy, *Journal of Materials Chemistry*, **12**(4) (2002) 995-1000.
- [2] S. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau, J. Kim, J. Choy, *Journal of the American Chemical Society*, **123**(42) (2001) 10413-10414.
- [3] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, **32**(5) (1976) 751-767.

第3章 *In-situ* エネルギー分散型 X 線吸収分光法(DXAFS)による Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の還元特性評価

第1節 緒言

第2章では Pd の局所構造が異なるペロブスカイト型酸化物を合成し、水素との反応性について H₂-TPR 測定を用いて検討した。H₂-TPR 測定では材料そのものの還元特性を追跡し、水素消費量の定量結果を基に、還元された金属イオンの定量や構造の変化を推定した。これらの情報に加え、Pd イオンのみの還元挙動を明らかにすることができれば Pd イオンの局所構造が Pd イオンそのものの反応性、安定性に及ぼす影響を直接的に評価できると考えられる。

XAFS 分析は元素選択的かつ実験条件の自由度が高い手法であり、Pd イオンの還元挙動を明らかにするのに最適であると考えられる。しかし Pd の添加量が少なく、スペクトルの収集には Q-XAFS モードでも 5 分以上の時間を要する。また、一定昇温下でスペクトルを収集するとスキャンの開始と終了で温度が異なり、還元反応を追跡できない可能性があるため、高い時間分解能を有する測定手法の利用が不可欠である。そこで本研究では Pd イオンの還元特性評価手法としてエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) を利用した。この手法は、白色光を湾曲結晶に当てることで分光と試料への集光を同時に行い、位置敏感型検出器でスペクトルを一度に収集するため、ミリ秒オーダーの時間分解能を有する。

本章では、DXAFS により得られた Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の XANES スペクトルおよび EXAFS の解析から、H₂および CO による昇温還元条件下で Pd イオンの還元プロセスを明らかにすることを目的とした。

第2節 実験方法

2-1 試料調製

LaM_{0.95}Pd_{0.05}O₃ (M = Fe, Co, Pd)は、クエン酸塩前駆体法で調製した。Table 3-1 に示す原料の金属塩を目的組成となるように秤量し、クエン酸が全カチオン mol 量の 1.5 倍添加されている蒸留水に溶解させた。これを加熱攪拌しながら濃縮・蒸発乾固し、350 °C で 2 時間乾燥させることで前駆体とし、Table 2-1 に示す温度で空気焼成することで試料を得た。PdO 担持試料(以下 PdO/ALO)は、Pd が 2wt.% 担持されるように Pd 硝酸塩水溶液をγ-Al₂O₃ (JRC-ALO-8)に含浸し、700 °C で 5 時間空気焼成することで調製した。

Table 3-1 Preparation method of Pd-containing perovskite-type oxides.

Samples		Calcination condition Temperature / Time	Starting chemicals		
Composition	Abbreviation		A site	B-site	Organic acid
LaFe _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	LaFePdO ₃	600 °C / 2 h		Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Pd(NO ₃) ₂	CA ^{a)}
LaCo _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	LaCoPdO ₃	750 °C / 5 h	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Pd(NO ₃) ₂	CA
LaMn _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	LaMnPdO ₃	750 °C / 5 h		Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O Pd(NO ₃) ₂	CA

a) CA : Citric acid

2-2 エネルギー分散型 XAFS(DXAFS)測定方法

2-2-1 DXAFS 測定装置とデータ取得方法

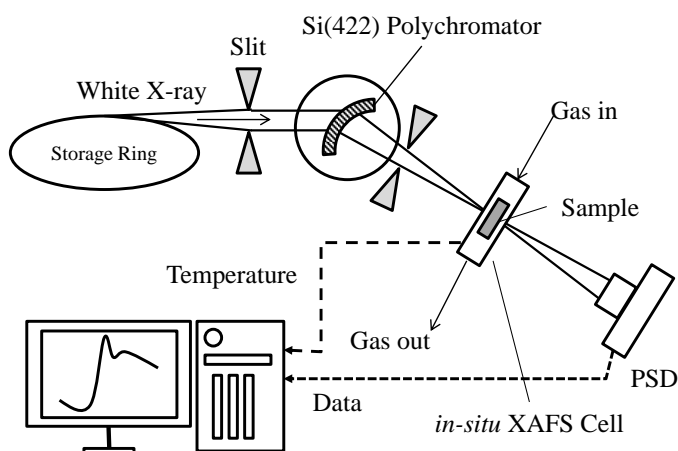


Fig. 3-1 Set-up of in-situ DXAFS experimental system at BL28B2(SPring-8).

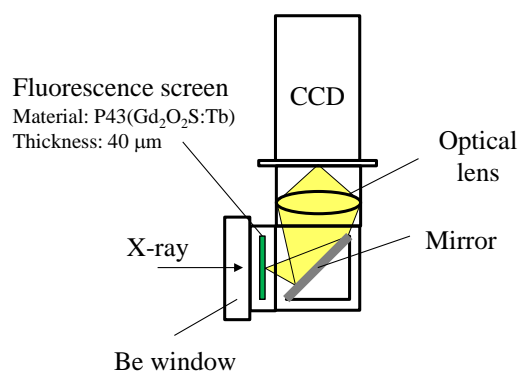


Fig. 3-2 Constituent part of Position sensitive detector.

DXAFS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL28B2 にて行った[1]。Fig. 3-1 に DXAFS 測定系の概要図を示す。本研究では、Laue 配置で実験を行い、Pd K-edge の XAS を 24.10-25.24 keV の範囲で収集した。分光結晶は Si(422)を使用し、白色 X 線を、水平方向にエネルギー分散された X 線に加工するとともに試料位置に X 線を集光した。X 線の検出には、エネルギー分散された X 線の強度分布を測定できる位置敏感型検出器(PSD: Position Sensitive Detector)を使用した。PSD は Fig. 3-2 のように構成されており、入射した X 線は蛍光板($Gd_2O_2S:Tb$)により可視光へ変換される。それを CCD カメラ(Charge coupled device, 詳細は Table 3-2 を参照)で検出することで試料を透過した後の X 線の強度分布(I)が 2 次元の画像として得られる。試料を透過する前の入射 X 線の強度(I_0)は、Pd を除いた組成を有する試料を I と同じ条件で DXAFS 測定することで得た。

Table 3-2 Specification of CCD.

CCD-type	Hamamatsu Photonics K.K., C4880-80-24
pixel size	9.9 x 9.9 μm
dimensions	494 (V) x 656 (H) pixel

Fig. 3-3 に Pd foil に対して DXAFS 測定を室温で行った際に得られた CCD 像を示す。横軸は水平方向の CCD カメラの Pixel 数を示しており、水平方向に分散された X 線のエネルギーに対応している。CCD 像における色の濃淡は X 線強度に対応しており、明るいほど X 線強度が強いことを意味する。CCD 像が波打つように見えるのは X 線の強度が急激に変動しているからであり、Pd K-edge の XAFS に相当する。縦軸方向に強度を積算することで、2 次元の CCD 像を 1 次元のデータに変換し(Fig. 3-4(A)), 予め測定しておいた I_0 を用いて Lambert-Beer 則により吸光度を算出した(Fig. 3-4(B))。

横軸の Pixel(H)を X 線のエネルギーに変換するため、Q-XAFS 測定で得られた Pd foil の XAS と Fig. 3-4(B)を比較した。XANES および EXAFS 振動の山と谷の位置が両者で一致するように、pixel(H)数と X 線エネルギーを対応させ、3 次関数でフィッティングすることで、Pixel(H)と X 線エネルギーの関係を導いた(Fig. 3-5)。この関係を用いて、最終的に Fig. 3-6 に示す Pd K-edge XAS を取得した。

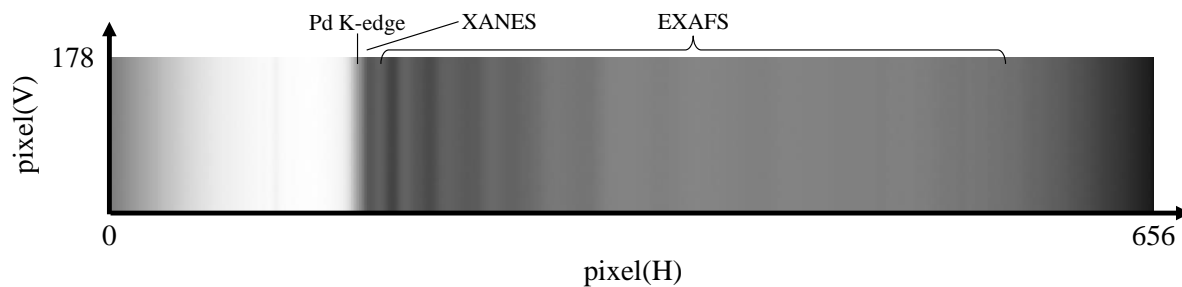


Fig. 3-3 2D CCD image of Pd K-edge XAS (Pd foil).

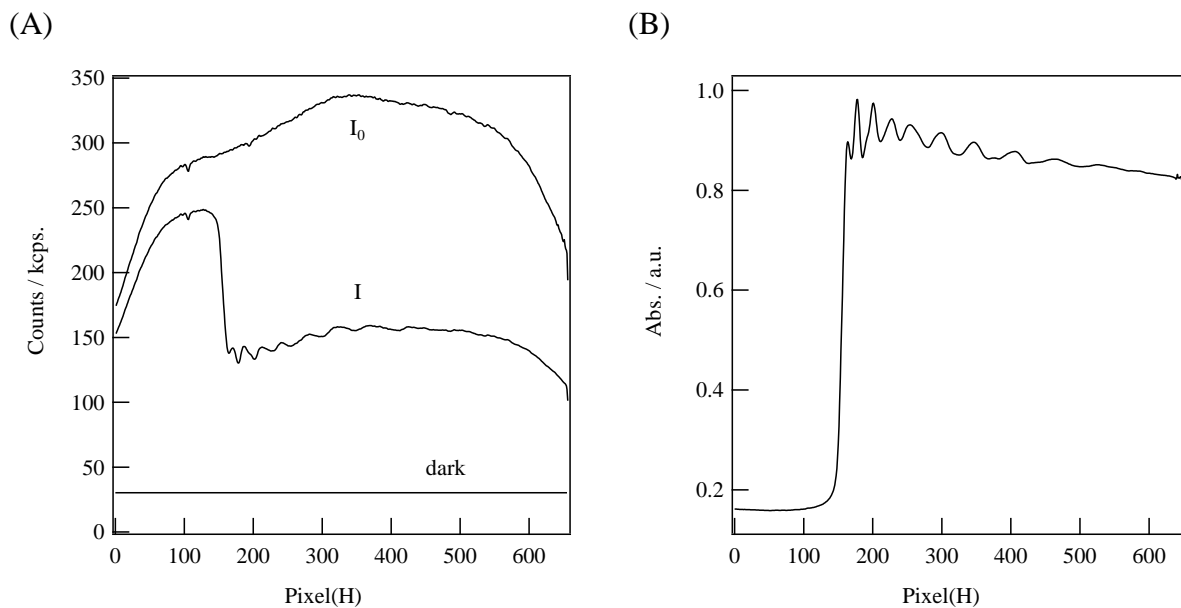


Fig. 3-4 (A) Accumulated intensities along vertical axis of CCD image for I and I_0 .
(B) Pd K-edge XAS-like data of Pd foil.

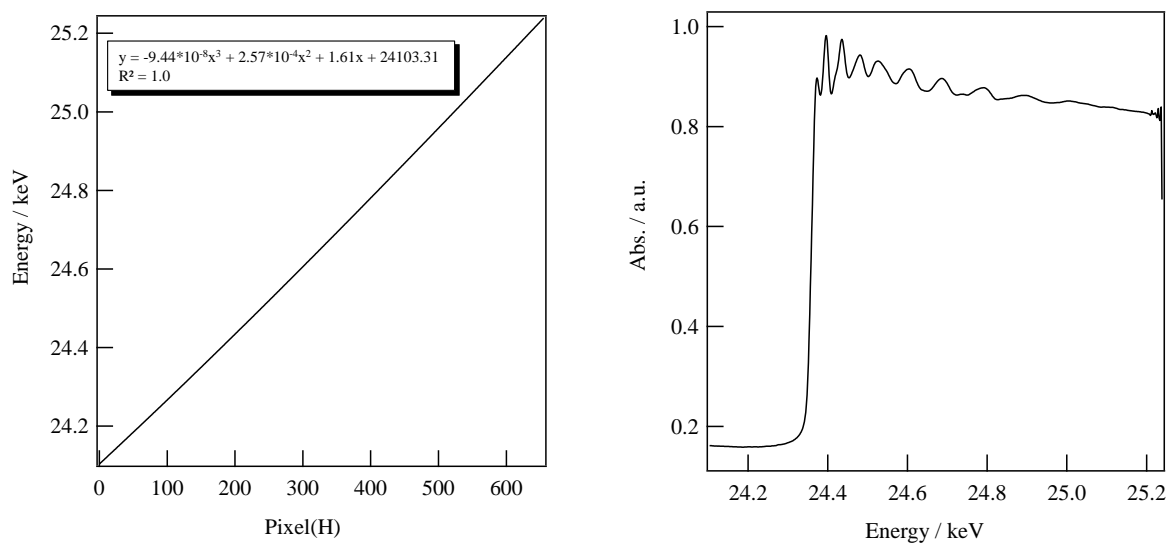


Fig. 3-5 Relationship between Pixel(H) and X-ray energy.

Fig. 3-6 Pd K-edge XAS spectra of Pd foil acquired by energy-dispersive mode.

2-2-2 ガス流通系

Fig. 3-7 に本研究で利用したガス流通系の模式図を示した。実験ハッチ外に設置されたシリンダーキャビネットに H_2 、 O_2 、1%CO/He を設置し、さらに He を加えた 4 種のガスを実験ハッチ内に導入した。マスフローを用いてこれらのガスの流量を制御することで、任意の混合比のガスを導入できるように設計した。また、前処理後に反応ガスへの切り替えができるように、XAFS セルの直前に空圧駆動式の 4 方バルブを設置した。反応後のガスは、反応を追跡するため四重極質量分析計(Q-mass, PFEIFFER)に導入した。

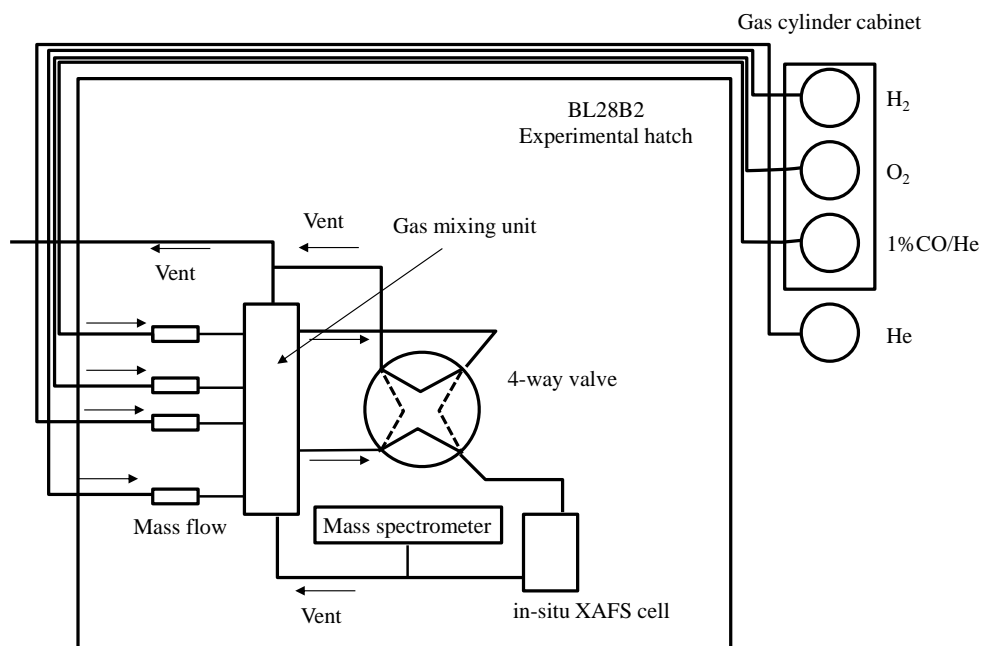


Fig. 3-7 Gas flow system.

2-2-3 試料準備方法および前処理、測定条件

ステンレス製の円筒(高さ 10 mm, 内径 7 mm, 外径 10 mm)内に Fig. 3-8 に示す成形器を用いて粉末試料 100 mg ($\Delta\mu t = 0.2$)を充填し、これをステンレス製の *in-situ* XAFS セル内に導入した。*In-situ* XAFS セルは、水冷機構を有するポリイミド(カプトン)製の窓と、試料を加熱するための 4 本のカートリッジヒーター(200 W)で構成されており、ガスが流通できるように上部入口と側面出口にステンレス管が接続されている (Fig. 3-9, 10).

試料は、20% O_2 /He(50 mL/min)を流通させたまま 350 °C で 30 分間保持し、同雰囲気中で 60 °C まで自然冷却することで前処理を行った。前処理後、60 °C で 5% H_2 /He または 1%CO/He に切り替え、15 分後に昇温(10 °C / min)を開始した。

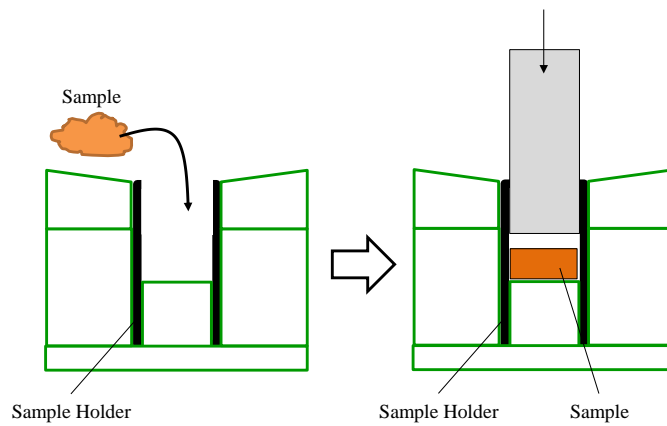


Fig. 3-8 Sample preparation for *in-situ* DXAFS.

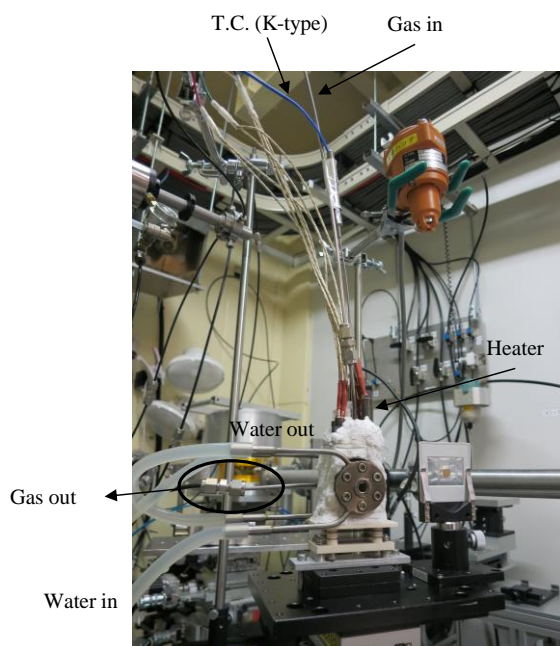


Fig. 3-9 *In-situ* XAFS cell (side view).

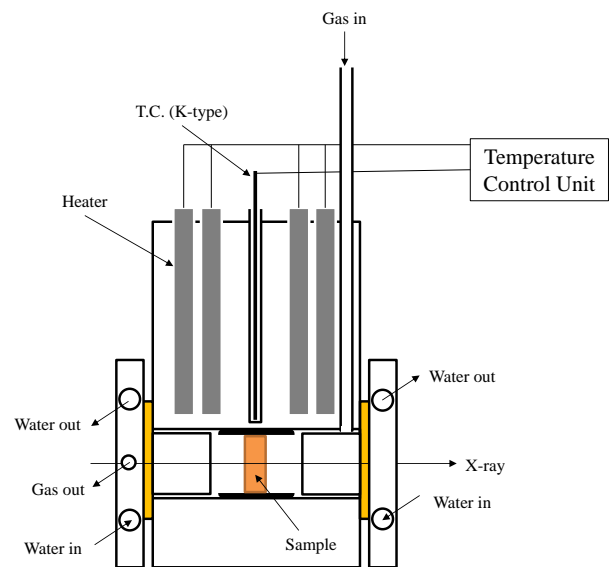


Fig. 3-10 Constituent part of *in-situ* XAFS cell.

2-2-4 X線吸収スペクトル(XAS)収集条件

DXAFS スペクトル収集条件を Table 3-3 にまとめた。時分割(time-resolved)測定では、温度を一定に保ち、ガスを切り替える 30 秒前からデータ取得を開始した。昇温測定では、CCD に温度トリガーをかけ、1 °C ごとにデータを取得し、それを指定回数積算したものを、その温度における DXAFS スペクトルとした。

Table 3-3 DXAFS spectra acquisition conditions.

Sample	CCD sub-array of pixels	DXAFS measurement conditions	
		time-resolved	temperature-programmed
PdO/ALO		12 msec.	12 msec.(accumulation 100 times)
LaMPdO ₃ (M = Fe, Co, Mn)	656(H) x 178(V) pixels	84 msec.	240 msec. (accumulation 10 times)

2-2-5 X線吸収スペクトル(XAS)解析条件

スペクトルの解析には Athena, Artemis[2]を使用した。EXAFS 振動は k^2 の重み付けを行い、高 k 域の振動を増幅した。フーリエ変換は、窓関数に Hanning 関数を用い、 k^2 を乗じた EXAFS 振動を $k = 2.0-10.5 \text{ \AA}$ の範囲で行った。EXAFS 理論式による数値解析では、窓関数に Hanning 関数を用い、 R 空間に対して $R = 1.0-3.0 \text{ \AA}$ の範囲でフィッティングを行った。

2-3 ガスクロマトグラフ測定条件

CO による昇温還元測定中に発生した H_2 は、He をキャリアガスとする GC-TCD(GC-8A, SHIMADZU)により定量を行った。 H_2 の定量には本来ならばキャリアガスとして Ar を用いるべきであるが、1%CO/He 中に存在する H_2 (<1%)の定量を行うために、多量に存在する He と微量に存在する H_2 をカラムで分離することは不可能であった。カラムには Molecular Sieve 5A を用い、ガスを分離する温度は $50 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。TCD の電流値は 120 mA に設定した。

第3節 結果と考察

3-1 5% H_2/He 流通下での Pd イオン還元挙動評価

3-1-1 60 °C における 20% O_2/He →5% H_2/He 切り替え時の時分割測定

60 °C において前処理ガス(20% O_2/He)から 5% H_2/He への切り替えに伴う, Pd イオンの状態変化を追跡した. 以降では, DXAFS 測定開始時間を $t = 0$ 秒, ガスの切り替え時間を $t = 30$ 秒とする.

初めに PdO/ALO の還元挙動を質量分析および XANES により追跡した. Fig. 3-11 に 20% O_2/He から 5% H_2/He に切り替えた際の質量分析結果を示す. H_2 のシグナルに負のピーク($t = 35$ 秒)が認められたことから, H_2 が消費され, PdO の還元反応が起きていると考えられる. この反応における Pd の還元挙動を DXAFS 測定により追跡した.

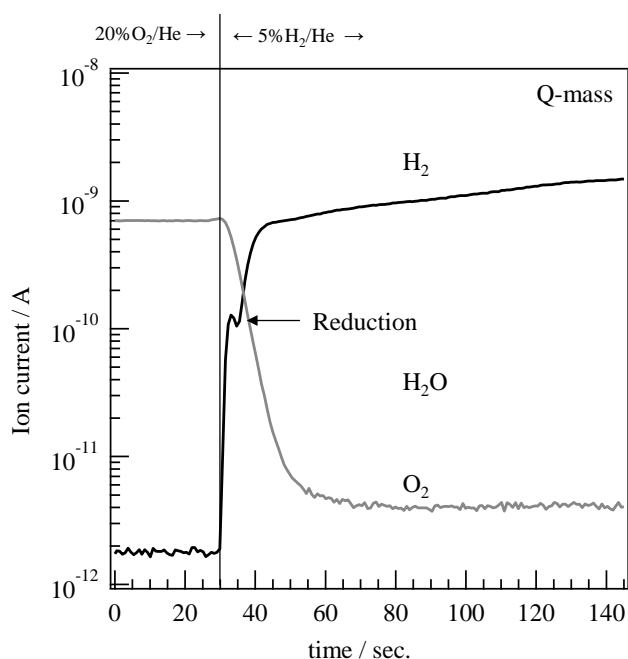


Fig. 3-11 Time-dependent Q-mass signal of PdO/ALO in 5% H_2/He at 60 °C.

Fig. 3-12(A)に PdO/ALO の Pd K-edge XANES スペクトルの時間変化(0-145 秒)を示す. $t = 0$ 秒でスペクトルは PdO を示していたが, H_2 導入後, 金属 Pd のスペクトルに変化した. その後, $t = 145$ 秒でスペクトルに顕著な変化が見られなくなった. Fig. 3-12(B)に, 規格化した吸光度が 0.5 となるエネルギー(E_0)と Fig. 3-12(A)中の点 a(24.363 keV)における吸光度を時間に対してプロットした. ガスの切り替え直後から, E_0 と a における吸光度は急激に減少し, 145 秒でほぼ一定となった. このことから PdO から Pd への水素による還元反応は, 切り替え直後から開始し 145 秒で終了したと考えられる.

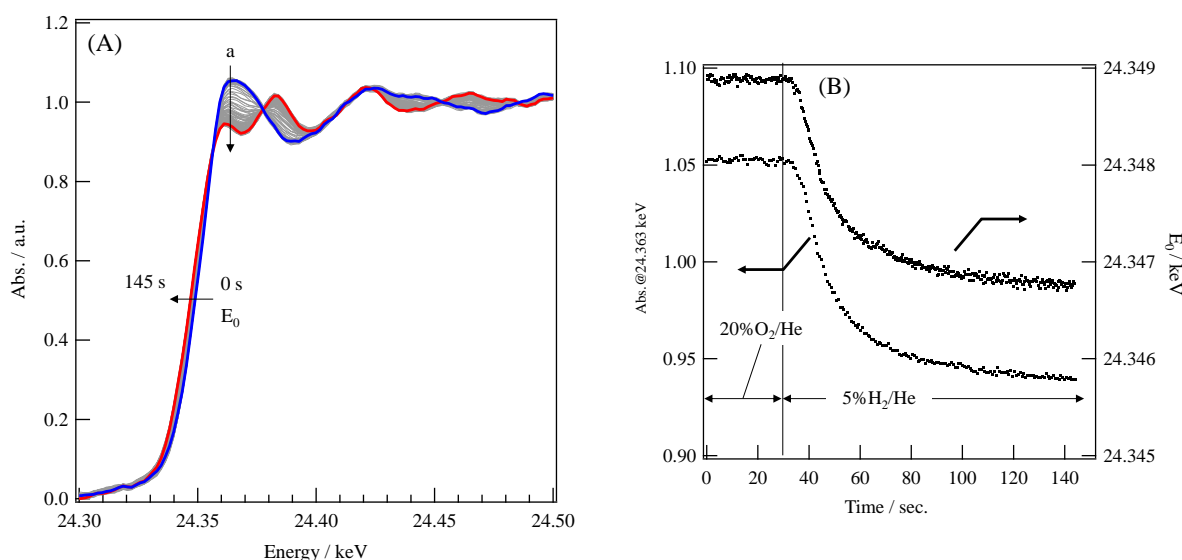


Fig. 3-12 Time-dependent Pd K-edge XANES spectra of PdO/ALO in 5% H₂/He at 60 °C. (A) Time-dependent Pd K-edge XANES spectra, (B) Time-dependent E₀ and absorbance at 24.363 keV

次に、還元反応下における Pd の構造変化を EXAFS により追跡した。Fig. 3-13(A) に $t = 0, 145$ 秒における EXAFS 振動を示す。なお、EXAFS 振動は k^2 を乗じ高 k 域の振動を増幅した。 $t = 0$ 秒では PdO と比べ $k = 7.0-10.0 \text{ \AA}^{-1}$ における振幅が小さいが、振動の周期は $k = 2.0-11.0 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で一致していた。これは PdO/ALO 上の Pd は PdO として存在するという XANES の結果とも一致する。 $t = 145$ 秒では PdO に起因した振動は認められなかった。しかし、Pd foil に比べ EXAFS の振幅は小さく、ピークの位置が低 k 側にシフトし、短い振動周期を示していた。これは $t = 145$ 秒における Pd-Pd 結合距離が Pd foil よりも長いことを示しており、Pd は水素化していると考えられる。

Fig. 3-13(B) に $t = 0, 145$ 秒におけるフーリエ変換 EXAFS を示す。フーリエ変換の範囲は $2.0-10.5 \text{ \AA}^{-1}$ とし、位相シフトは補正していない。 $t = 0$ 秒では、 $R = 1.49 \text{ \AA}$ に Pd-O 結合が認められ、その位置は PdO と一致していた。 3.04 \AA に Pd-Pd 結合が認められるが標準試料の PdO よりも強度が小さいことから、PdO/ALO 上に PdO が分散担持されていることが示唆される。 $t = 145$ 秒では、酸化物に由来する Pd-O 結合ピークは認められず、Pd-Pd 金属結合のみが $R = 2.63 \text{ \AA}$ に認められた。しかし、Fig. 3-13(A) で予想された通り、Pd foil ($R = 2.51 \text{ \AA}$) と比較して Pd-Pd 結合距離が長く、ピーク強度は約 1/2 であった。長い Pd-Pd 結合距離は Pd 水素化物の形成による格子の膨張と考えられる[3]。水素化により生じる Pd-H 結合は H 原子の後方散乱振幅が非常に小さく EXAFS では確認できない。また、Pd-Pd 結合のピーク強度低下は、水素原子が格子間に固溶したことによる静的 Debye-Waller 因子の増加[4]、Pd 微粒子が生成したことによる平均配位数の低下[5]が主な要因であると考えられる。

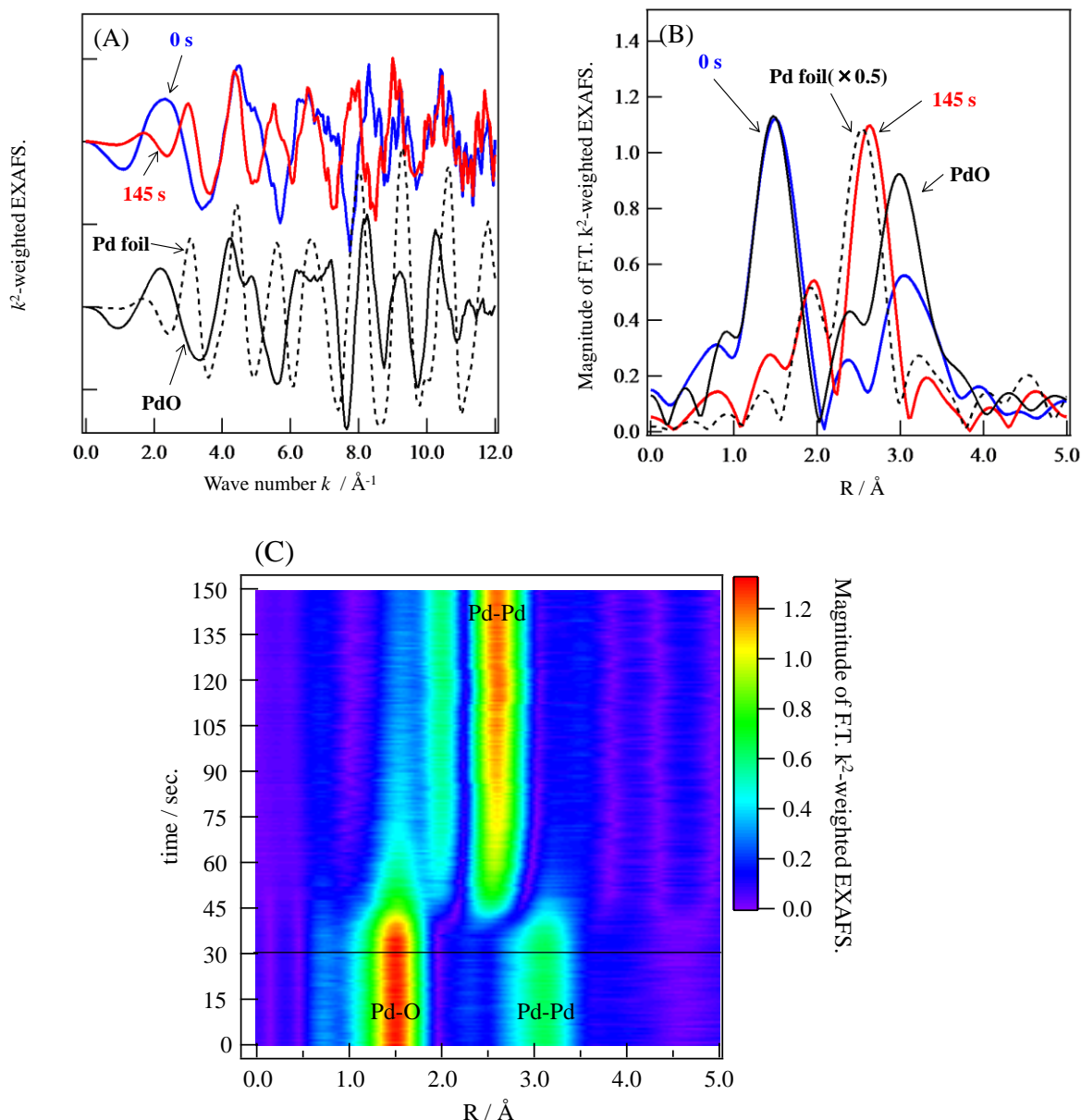


Fig. 3-13 Time-dependent Pd K-edge EXAFS of PdO/ALO in 5% H_2 /He at 60 $^\circ\text{C}$.
 (A) EXAFS oscillation at $t = 0, 145$ sec. (B) Fourier transformed EXAFS at $t = 0, 145$ sec.
 (C) Time-dependent Fourier transformed EXAFS

Fig. 3-13(C)に $t = 0$ -145 秒における時分割 EXAFS 測定結果を示す。縦軸は時間であり、その時のフーリエ変換 EXAFS の強度をカラースケールで示した。ガス切り替え直後($t = 30$ 秒)から PdO に由来する Pd-O, Pd-Pd 結合の強度が減少し、 $t = 40$ 秒で Pd-Pd 金属結合が出現した。その後、Pd-O 結合は $t = 75$ 秒でほぼ消滅し、Pd-Pd 結合強度が時間と共に増加した。この結果について定量的に考察するために、EXAFS 理論式を用いてフィッティングを行い、配位数と結合距離の算出を試みた。算出に際し、27 $^\circ\text{C}$ で取得した PdO, Pd foil の EXAFS を用いて、PdO の Pd-Pd 結合および Pd foil の Pd-Pd 結合における各パラメータをフィッティングにより求めた(Fig. 3-14, Table 3-4). Table

3-4 で得られた Intrinsic loss factor, Debye-Waller 因子, ΔE_0 は, Fig. 3-13(C)の実験データにフィッティングする際に固定値として使用した. 60 °C($t = 0$ 秒)における Pd-O 結合の Debye-Waller 因子を算出したところ 0.00151 \AA^2 であり, PdO の 27 °C における値と一致することから, 27 °C と 60 °C で Debye-Waller 因子を共通のパラメータとして用いた. Debye-Waller 因子を固定したことにより, 水素化による Pd-Pd 金属結合の Debye-Waller 因子の増分は配位数 N の低下に寄与すると考えられる.

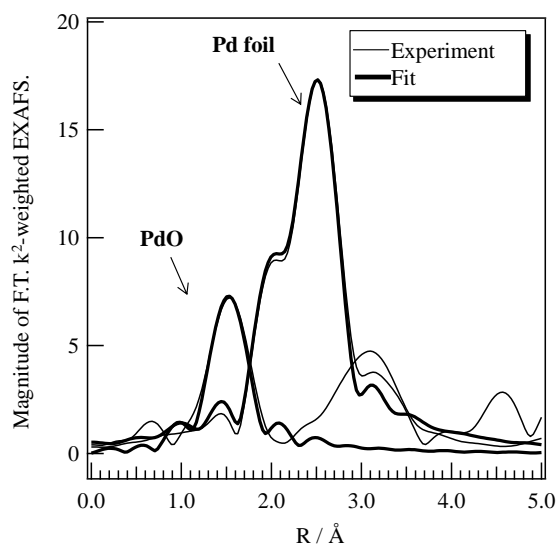


Fig. 3-14 EXAFS fitting results for PdO and Pd foil.

Table 3-4 Fitting parameters of PdO and Pd foil.

	PdO	Pd foil
Scattering path	Pd-O	Pd-Pd
S_0	0.691	
N	4.0*	12.0*
$R / \text{\AA}$	2.010	2.734
$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	0.00151	0.00501
$\Delta E_0 / \text{eV}$	4.84	-1.73
$R_f / \%$		1.1

*:fixed value

S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R :bond distance, σ^2 :Debye-Waller factor, ΔE_0 :energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

配位数の解析結果を Fig. 3-15 に示す. Pd-O 結合の配位数は, ガス切り替え後, 4.0 から時間とともに単調に減少した. $t = 60$ 秒で 1 以下の平均配位数を示したことから, この時点で Pd-O 結合はほとんど存在しないと考えられる. 一方, Pd-Pd 結合は, ガス切り替え後 30 秒間で平均配位数が約 5.0 まで急激に上昇し, 金属 Pd の生成が認められた. $t = 60$ 秒以降, 平均配位数は緩やかに増加し, $t = 145$ 秒で反応が完了した.

結合距離の解析結果を Fig. 3-16 に示す. Pd-O 結合間距離は時間に対する変化が認められず, 2.01 \AA を維持していた. $t = 60$ 秒以降で誤差(標準誤差)が増加するのは, Pd-O 結合の配位数が 1 以下と Pd-Pd 結合に比べて小さく, EXAFS 振動への寄与が少なくなり, 解析による誤差が増えたためである. 一方, Pd-Pd 結合は時間に対して結合距離の増加が認められたが, $t = 30-45$ 秒の反応初期段階では Pd foil の Pd-Pd 結合に比べて短い結合距離を示した. Pd に限らず, 粒径の小さな金属ナノ粒子では, 金属結合の縮小が報告されており [6-9], この反応初期における Pd-Pd 結合距離の縮小も Pd のナノ粒子効果によるものと考えられる. $t = 45$ 秒以降では Pd-Pd 結合距離が Pd foil に比べ約 0.5 \AA 長く, 水素化による格子の膨張が確認された.

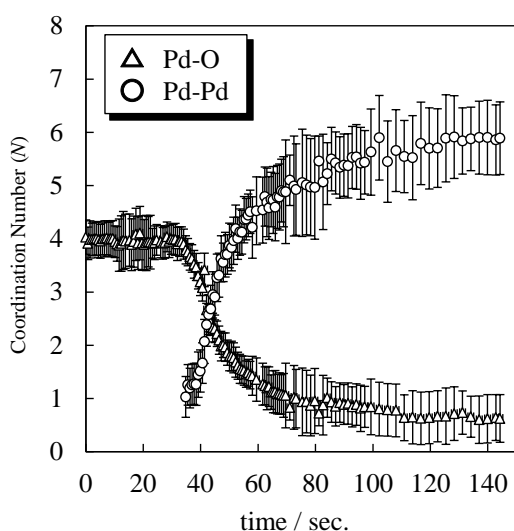


Fig. 3-15 Time-resolved EXAFS fitting results for coordination number.

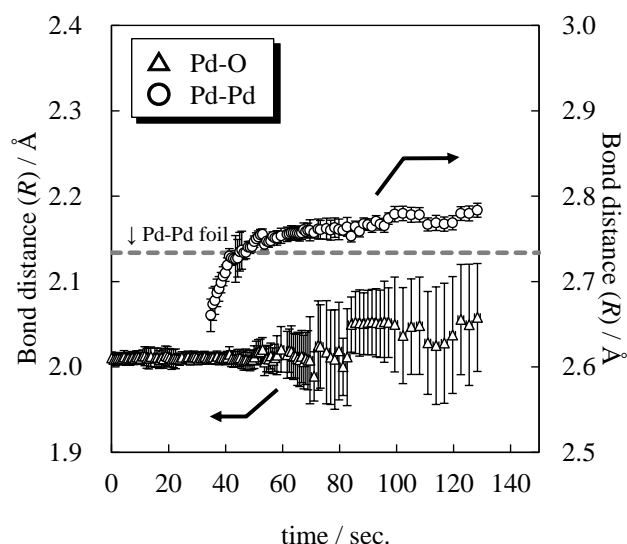


Fig. 3-16 Time-resolved EXAFS fitting results for bond distance.

次に、Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物材料における Pd イオンの還元挙動を追跡した。LaMPdO₃ (M = Mn, Fe, Co) について 20%O₂/He から 5%H₂/He に切り替えた際の質量分析シグナル変化を Fig. 3-17(A)(B)(C) にそれぞれ示す。LaMPdO₃ には PdO/ALO に見られた H₂ シグナルの変動は認められず、Pd イオンの還元反応は起きていないと考えられる。LaMnPdO₃ は、第 2 章の H₂-TPR 測定において 50 °C で PdO の還元がガス切り替え 550 秒から認められたのに対し、本実験ではそのような還元挙動が見られなかった。これは、試料をペレット成形したことによる粉末とガスの接触性の低下、および本実験での測定時間(14 分)では Pd イオンの還元を観測するのに不十分であったことが考えられる。

H₂ に反応ガスを切り替えた際の $t = 0$, 840 秒における LaMPdO₃ (M = Mn, Fe, Co) の XANES スペクトルを Fig. 3-18(A)(B)(C) にそれぞれ示した。Fig. 3-18(D) は、LaMPdO₃ (M = Mn, Fe, Co) について規格化した XANES スペクトルの吸光度が 0.5 となるエネルギー (E_0) を時間に対してプロットしたものである。全ての試料において XANES スペクトルに顕著な変化は認められず、ガス切り替えに伴う E_0 の変動も認められなかった。PdO/ALO では PdO が速やかに還元され Pd を生じたのに対し、Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物では Pd イオンが還元されることなくイオンとして存在しており、Pd の還元特性が変化することが明らかになった。さらに、EXAFS により LaMPdO₃ (M = Mn, Fe, Co) 中の Pd イオンの局所構造を追跡したところ、全ての試料で $t = 0$ 秒と 840 秒において顕著な変化は認められなかった(Appendix を参照)。

そこで、Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物における、Pd イオンの存在状態の違いが還元挙動に及ぼす影響を明らかにするために、 $t = 840$ 秒から試料を昇温させると同時に DXAFS 測定を行った。

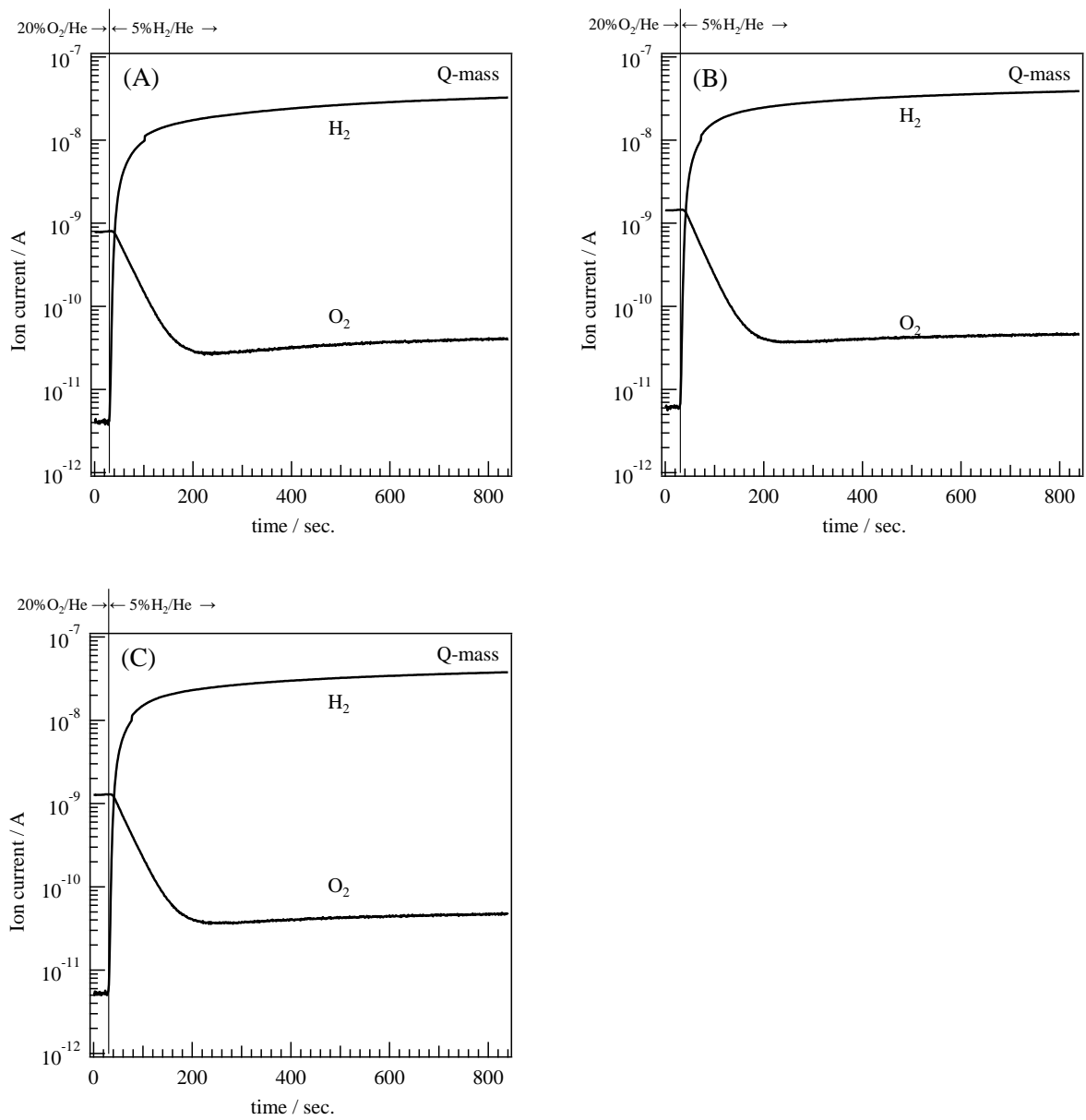


Fig. 3-17 Time-dependent Q-mass signal of LaMPdO₃(M = Mn, Fe, Co) in 5% H₂/He at 60 °C.
 (A) LaFePdO₃, (B) LaCoPdO₃, (C) LaMnPdO₃

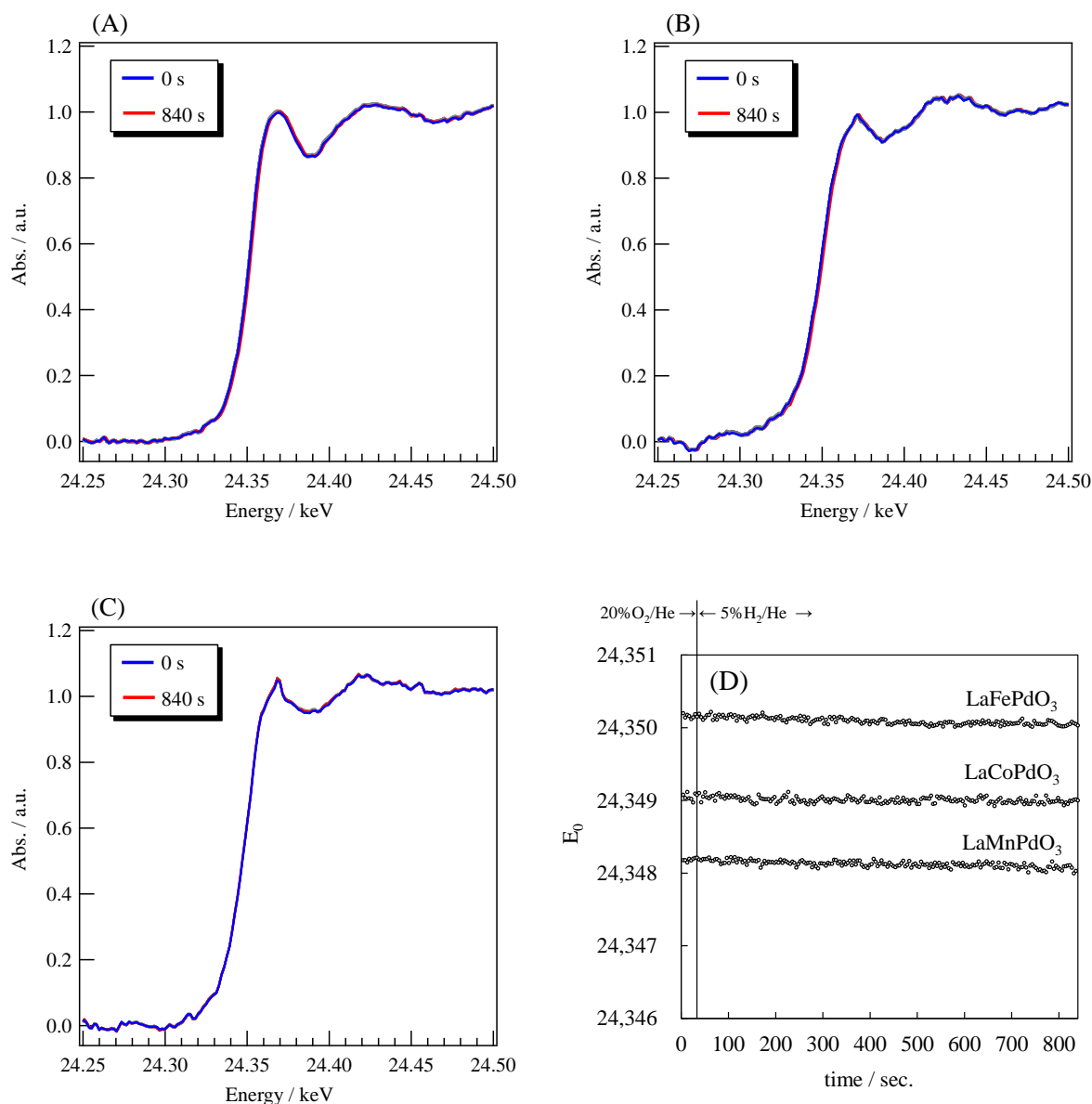


Fig. 3-18 Time-dependent Pd K-edge XANES spectra of LaMPdO₃(M = Mn, Fe, Co) in 5% H₂/He at 60 °C.

(A) LaFePdO₃, (B) LaCoPdO₃, (C) LaMnPdO₃, (D) Time-dependent change of E₀

3-1-2 昇温還元(H₂-TPR)測定による Pd イオン還元挙動追跡

3-1-2-1 La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物

LaFePdO₃ について DXAFS 測定と同時に取得した質量分析における H₂ シグナルの温度変化を Fig. 3-19(A)に示す. バックグラウンドとしてシグナルの上昇が見られるが, 還元反応(水素消費)に起因した負のピークが 120 °C-200 °C および 400 °C-650 °C に認められた. 120 °C-200 °C の還元挙動は Pd イオンの還元主に起因すると考えられており, 400 °C-650 °C の還元挙動は主に Fe イオンの還元主に起因するとされている [10-13]. Fig. 3-19(B)に LaFePdO₃ の Pd K-edge XANES スペクトルの温度変化(60-700

°C)を示す。温度の上昇に従い吸収端が低エネルギー側へシフトしたことから、60 °C以上でPdイオンと水素の反応が促進され、Pdイオンが還元されたと考えられる。しかし、700 °CにおいてもPd foilに見られる金属Pd特有の振動構造を明確に確認することはできず、Pdイオンは完全に還元されていないことがわかる。つまり、質量分析における120 °C-200 °Cの還元挙動にPdは関与しているが、全てのPdイオンは還元されず、安定して存在することが明らかになった。Fig. 3-19(C)に規格化したスペクトルの吸光度が0.5となるエネルギー(E_0)の温度依存性を示す。 E_0 は120 °Cから急激に減少し始めたが、温度の上昇に伴い減少量は緩やかになった。また、測定終了温度の700 °Cにおいて24.3454 keV(Pd foilの E_0 に相当するエネルギー)よりも高エネルギー側に E_0 が位置することから、Pdイオンは完全に還元されていないと考えられる。700 °Cにおけるスペクトルを室温におけるLaFePdO₃とPd foilのスペクトルの線形結合によりフィッティングを行ったところ、金属Pdの析出量は添加されているPdの50%程度であることがわかった。

還元過程におけるPdイオンの局所構造変化をEXAFS(k -range = 2.0-10.5 Å⁻¹)により追跡した結果をFig. 3-20に示す。(A)60 °C-160 °Cでは $R = 1.47$ ÅにPd-O結合由来のピークが見られ、高温ではその強度が減少した。これは還元によりペロブスカイト型酸化物内に酸素欠陥が生じPdイオンの平均配位数が低下したことや、温度因子(Debye-Waller因子)の増加によるEXAFS振動の減衰が原因である。第2配位圏においても変化は認められず、Pdイオン周辺の顕著な構造変化は起きていないと推測される。XANESの結果は120 °Cから還元反応が進行することを示していることから、PdイオンはLaFePdO₃の結晶構造内に留まりつつ還元されていると考えられる。(B)170 °C-260 °CではPd-O結合ピークは残存していたが、第2配位圏に変化が見られ始めた。(C)270 °C-360 °CではPd-O結合ピークに加え、 $R = 2.40$ ÅにPd-Pd金属結合に起因したピークが認められた[14]。しかし、EXAFSにおいてPd foilのPd-Pd金属結合は $R = 2.51$ Åに見られることから、還元により析出したPdは金属結合が縮小していることがわかった。これはPdO/ALOにも見られたナノ粒子効果、あるいはPdよりも原子半径が小さい金属との合金化によるものと推察される。LaFePdO₃のTEM-EDX観察の結果ではFeとの合金化は認められず、微細なPdナノ粒子が析出する[14-17]とされることから、本試料においてもPdイオンは格子内から析出し、Pdナノ粒子として存在している可能性が高い。(D)270 °C-360 °Cでは(C)と同様、Pd-O結合、Pd-Pd結合が認められた。Pd-Pd結合の強度はPd-O結合より小さく、Pd foilのPd-Pd結合よりも短い結合距離を維持していることから、還元により析出したPd粒子は粒成長が抑制され、この温度域でもナノ粒子として存在していると考えられる。一方、Pd-O結合も残存しており、ペロブスカイト型酸化物中のPdイオンはこれ以上還元されることなく、格子内に安定に存在していた。その結果、更なる金属Pdの生成が止まり、Pd粒子の粒成長を抑制する一因になったと考えられる。(E)470 °C-560 °C、(F)570

°C-700 °C においても Pd-O 結合が認められ, Pd イオンは完全に還元されることはなかった. これは, 700 °C において E_0 が PdO と Pd foil の間に位置することを示した XANES の結果と一致している. 第 2 配位圏以降の EXAFS は複雑に変化しており, 570 °C 以上では Pd-Pd 結合が明確に確認できなくなっている. この原因については明らかではないが, この温度域で Fe イオンが還元され始めることから, ペロブスカイト型酸化物が一部分解したことで Pd イオン周辺の構造が変化し, 第 2 配位圏に変化が生じたと考えられる.

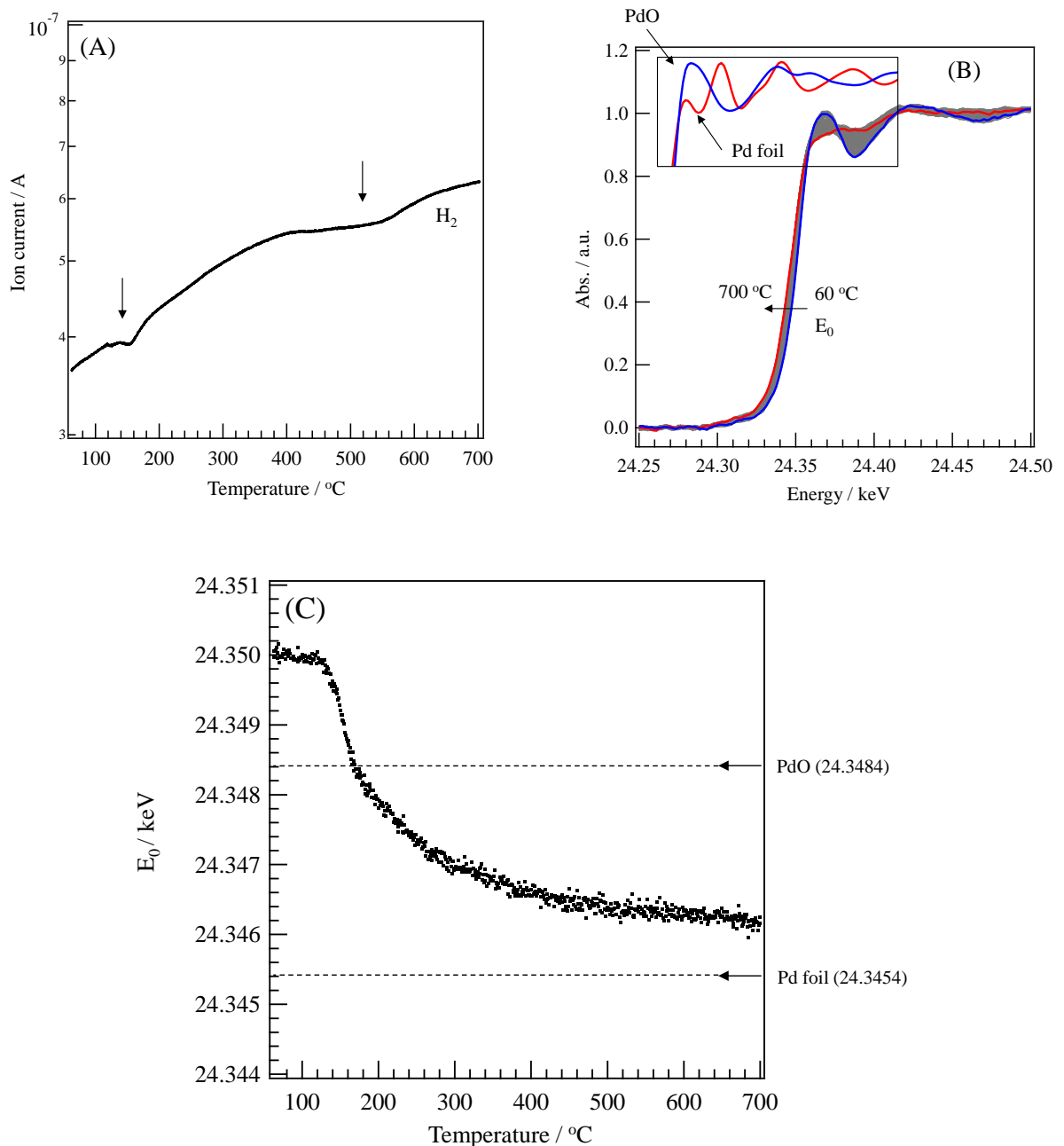


Fig. 3-19 Temperature-dependent Pd K-edge XANES spectra and Q-mass signal of LaFePdO₃ in 5% H₂/He.

(A) Q-mass signal of H₂, (B) Pd K-edge XANES spectra, (C) Absorption edge (E_0)

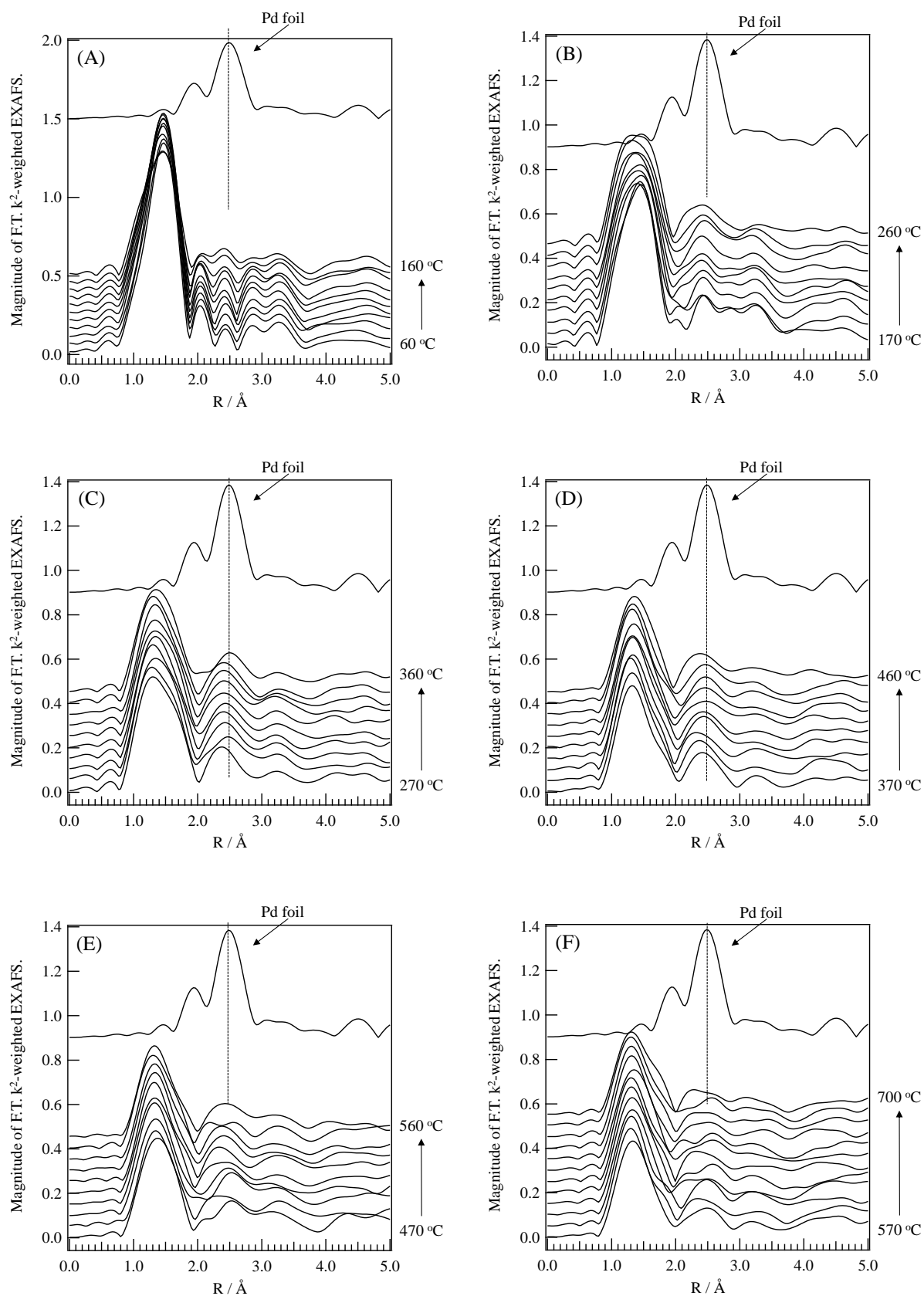


Fig. 3-20 Temperature-dependent Pd K-edge Fourier transformed EXAFS of LaFePdO₃ in 5% H₂/He. (A) 60 °C-160 °C, (B) 170 °C-260 °C, (C) 270 °C-360 °C, (D) 370 °C-460 °C, (E) 470 °C-560 °C, (F) 570 °C-700 °C

3-1-2-2 La-Co-Pd 系ペロブスカイト型酸化物

LaCoPdO₃ について DXAFS 測定と同時に取得した質量分析における H₂ シグナルの温度変化を Fig. 3-21(C)に示す. バックグラウンドとしてシグナルの上昇が見られるが, 還元反応(水素消費)が 150 °C-350 °C および 400 °C 以上に認められた. 150 °C-350 °C は Pd イオンと Co イオンの還元(Pdⁿ⁺→Pd⁰, Pd²⁺, Co³⁺→Co²⁺), 400 °C 以上は主に Co イオン(Co²⁺→Co⁰)の還元に起因すると考えられる[12][13].

Fig. 3-21(B)に LaCoPdO₃ の Pd K-edge XANES スペクトルの温度変化(60-500 °C)を示す. 温度の上昇に伴い吸収端が低エネルギー側へシフトしたことから, 60 °C 以上で Pd イオンが還元されたと考えられる. Fig. 3-21(C)に規格化した吸光度が 0.5 となるエネルギー(E₀)の温度依存性を示す. E₀は 150 °C から減少し始め, 250 °C で一定値となり 500 °C までほぼその値を維持していた. 測定終了温度の 500 °C において E₀ は 24.3454 keV(Pd foil の E₀に相当するエネルギー)よりも高エネルギー側に位置していたことから, Pd イオンは完全に還元されていないと考えられる. したがって, 質量分析における 150 °C-350 °C の還元挙動に Pd イオンが関与する一方, 全ての Pd イオンが還元されるわけではなく, 一部の Pd イオンは 500 °C まで安定に存在することが明らかとなった.

還元過程における Pd イオンの局所構造変化を EXAFS(*k*-range = 2.0-10.5 Å⁻¹)により追跡した結果を Fig. 3-22 に示す. (A) 60 °C-260 °C では 190 °C で顕著な変化が認められ, Pd-O 結合が消滅し, 同時に Pd-Pd 結合が新たに出現した. Pd-Pd 結合は Pd foil と同じ位置に出現しており, 析出した Pd 粒子は比較的大きな粒径を有すると考えられる. しかし, 260 °C で EXAFS は Pd foil と一致せず, Pd-O 結合が残存していることが示唆された. (B) 270 °C-500 °C では Pd に顕著な構造変化は認められなかったが, 410 °C 以上で Pd-Pd 結合が縮小していた. 質量分析の結果から 400 °C 以上で Co²⁺→Co⁰の還元が確認されたことを考慮すると Pd と Co の合金化による影響が考えられる [18][19].

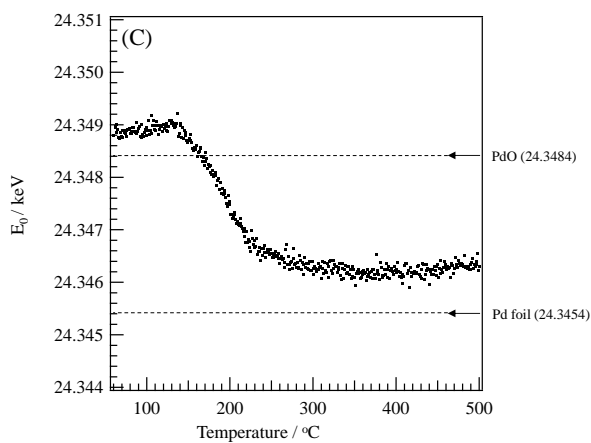
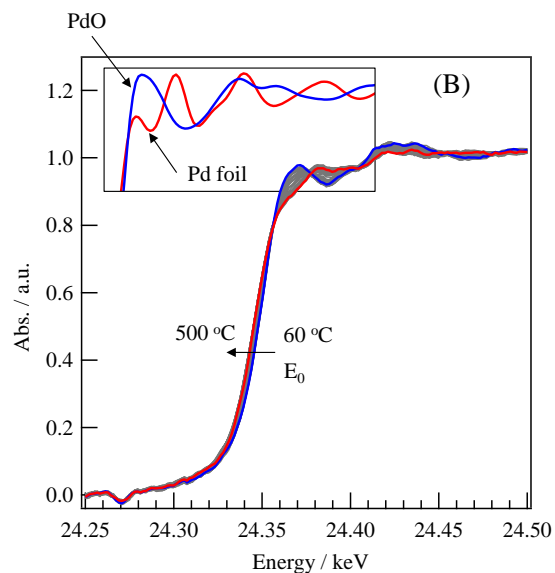
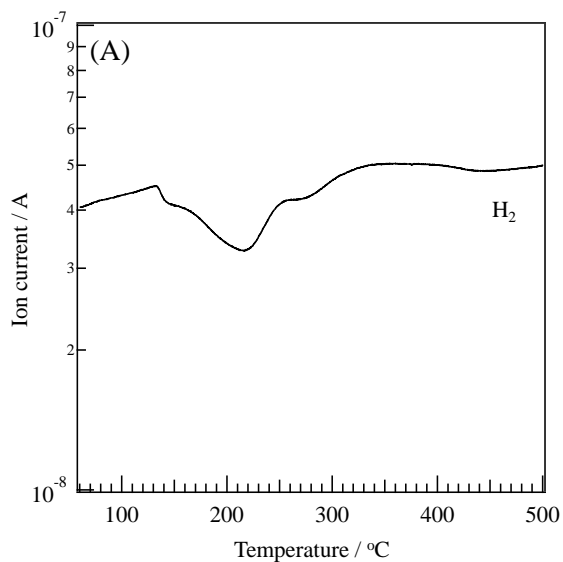


Fig. 3-21 Temperature-dependent Pd K-edge XANES spectra of LaCoPdO₃ and Q-mass signal in 5% H₂/He.
 (A) Q-mass signal of H₂, (B) Pd K-edge XANES spectra, (C) Absorption edge (E₀)

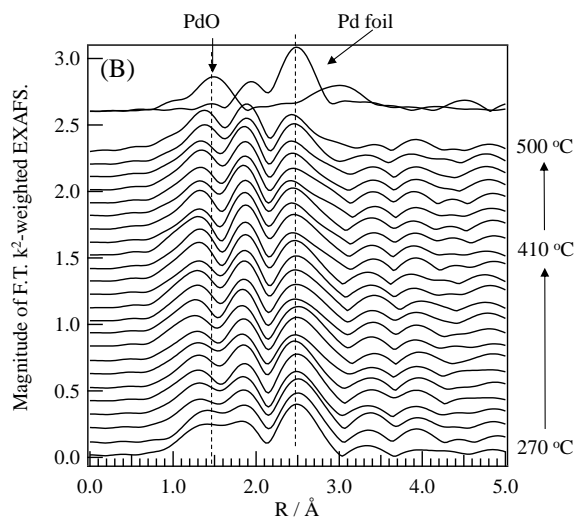
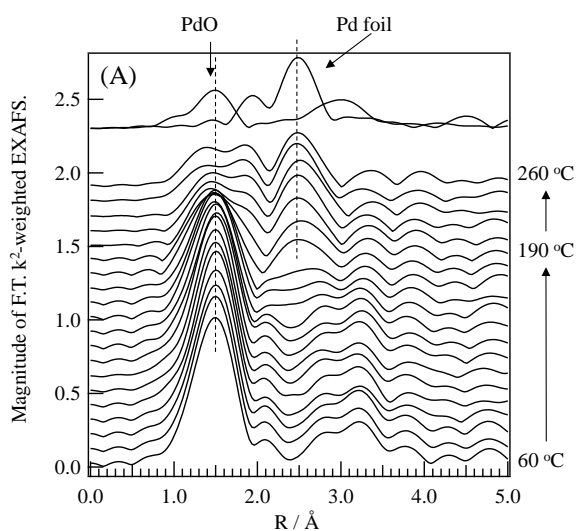


Fig. 3-22 Temperature-dependent Pd K-edge Fourier transformed EXAFS of LaCoPdO₃ in 5% H₂/He.
 (A) 60 °C-260 °C, (B) 270 °C-500 °C

3-1-2-3 La-Mn-Pd 系ペロブスカイト型酸化物

LaMnPdO₃ について DXAFS 測定と同時に取得した質量分析における H₂ シグナルの温度変化を Fig. 3-23(A) に示す. 110 °C-300 °C に Pd イオンと Mn イオンの還元(Pd²⁺ → Pd⁰, Mn⁴⁺ → Mn³⁺) に起因すると考えられる水素消費が認められた[20][21].

Fig. 3-23(B) に LaMnPdO₃ の Pd K-edge XANES スペクトルの温度変化(60-500 °C) を示す. 60 °C におけるスペクトルは PdO と一致しており, Pd イオンは LaMnPdO₃ 上で PdO として存在していた. 温度の上昇に従い吸収端が低エネルギー側へシフトしたことから, 60 °C 以上で Pd イオンと水素の反応が促進され, Pd イオンが還元されたと考えられる. 500 °C において金属 Pd 特有の振動構造が明確に確認できたことから, ほとんどの PdO は金属 Pd に還元されたと推察される. Fig. 3-23(C) に規格化した吸光度が 0.5 となるエネルギー(E₀)の温度依存性を示す. E₀ は 110 °C から 500 °C まで指数関数的に減少しており, 測定終了温度の 500 °C において E₀ は 24.3454 keV(Pd foil の E₀ に相当するエネルギー)に近い値となっていた. この結果から, 質量分析における 110 °C-330 °C の還元挙動に Pd イオンが関与しており, この温度域において PdO から Pd に還元されると考えられる. 還元過程における Pd イオンの局所構造変化を EXAFS(*k*-range = 2.0-10.5 Å⁻¹)により追跡した結果を Fig. 3-24 に示す. (A) 60 °C-110 °C では第 1, 2 配位圏に PdO 由来の Pd-O 結合ピーク(*R* = 1.47 Å), Pd-Pd 結合ピーク(*R* = 2.98 Å)が認められた. しかし 110 °C で両者の強度が急激に減少し, *R* = 2.50 Å に Pd-Pd 金属結合に由来するピークが新たに出現したことから, 還元反応(PdO → Pd)が進行したと考えられる. 110 °C-260 °C では Pd-Pd 結合の温度因子が増加したことによる強度の減少のみが観測され, 構造の変化は認められなかった. (B) 270 °C-500 °C においても 110 °C-260 °C と同様に Pd-Pd 結合のみが認められ, 温度因子の影響によりピーク強度は減少するものの構造変化は起きていないと考えられる.

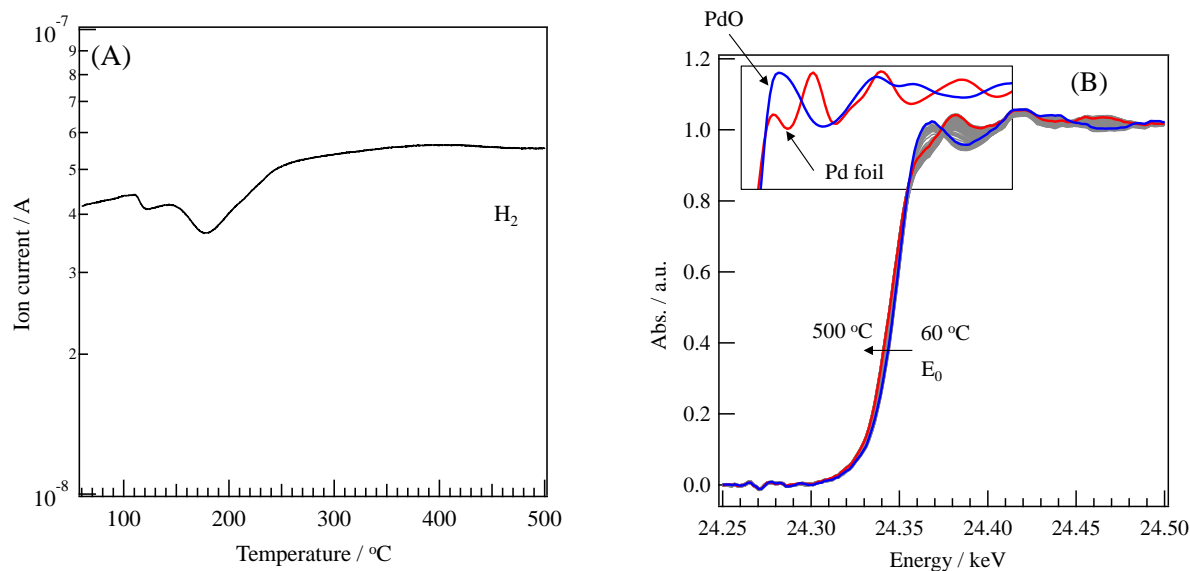


Fig. 3-23 Temperature-dependent Pd K-edge XANES spectra and Q-mass signal of LaMnPdO₃ in 5% H₂/He. (A) Q-mass signal of H₂, (B) Pd K-edge XANES spectra, (C) Absorption edge E₀

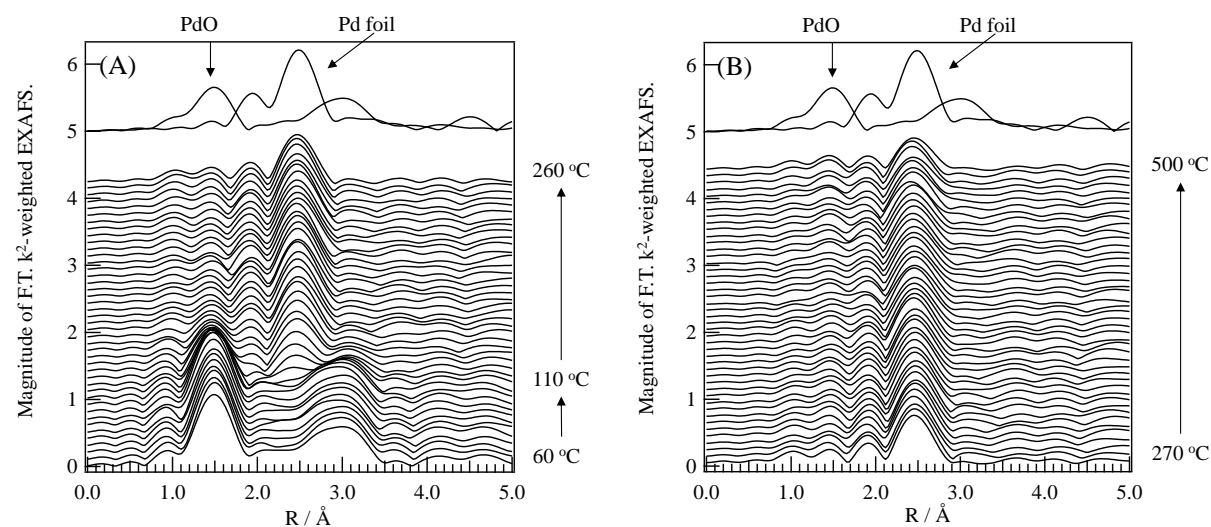


Fig. 3-24 Temperature-dependent Pd K-edge Fourier transformed EXAFS of LaMnPdO₃ in 5% H₂/He. (A) 60 °C-260 °C, (B) 270 °C-500 °C

3-2 1%CO/He 流通下での Pd イオン還元挙動評価

LaFePdO₃ について DXAFS 測定と同時に取得した質量分析による各質量数に対応したシグナルを Fig. 3-25 に示す. CO-TPR 測定では CO が酸化物の格子酸素を引き抜くため, 発生するガスは CO₂ のみのはずであるが, 本測定では H₂(m/z=2)のイオン電流値が 300 °C から上昇し始め 400 °C で飽和した.

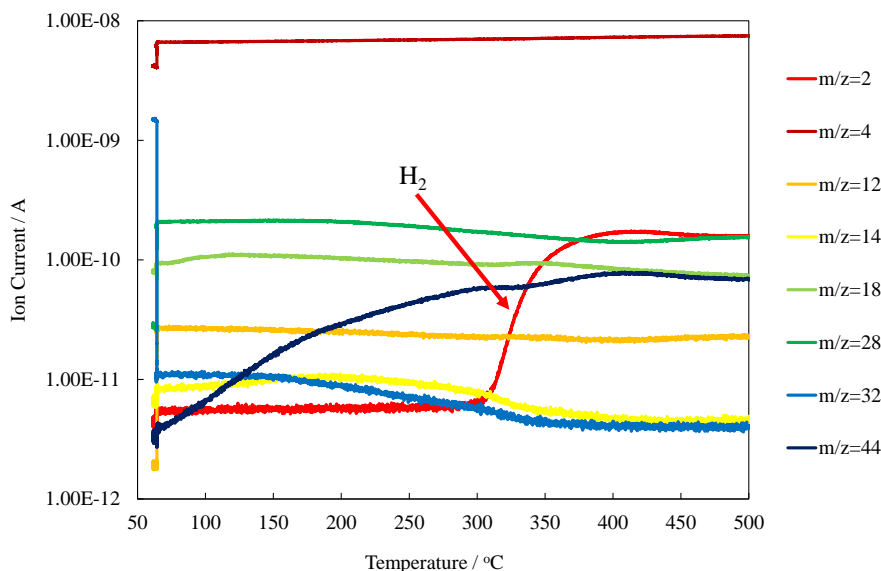


Fig. 3-25 Temperature-dependent Q-mass signal of LaFePdO₃ in 1%CO/He.

Fig. 3-26(A)に LaFePdO₃ の Pd K-edge XANES スペクトルの温度変化(60-500 °C)を示す. 温度の上昇に伴い吸収端が低エネルギー側へシフトしたことから, 60 °C 以上で Pd イオンが還元されたと考えられる. Fig. 3-26(C)に規格化した吸光度が 0.5 となるエネルギー(E₀)の温度依存性を示す. E₀は 150 °C から減少し始め, 300 °C で温度に対する減少率が最も高くなり, 400 °C で変動が見られなくなった. 測定終了温度の 700 °C において E₀は 24.3454 keV(Pd foil の E₀に相当するエネルギー)よりも高エネルギー側に位置していたことから, Pd イオンは完全に還元されていないと考えられる. さらに, E₀の減少率が最も高くなる 300 °C 以上で H₂シグナル(Fig. 3-25)が増加していることから, CO により還元された Pd が水素を発生させる活性点であると考えられる. CO による還元過程における Pd イオンの局所構造変化を EXAFS(k-range = 2.0-10.5 Å⁻¹)により追跡した結果を Fig. 3-26(B)に示す. 300 °C 以上に Pd-Pd 金属結合に由来するピークが認められ, その結合距離は Pd foil よりも短く, Pd ナノ粒子として析出していることが示唆された. また, 300 °C で Pd-Pd 金属結合が出現すると H₂シグナル(Fig. 3-25)が増加したことから, 金属 Pd ナノ粒子が水素を発生させる活性点であると考えられる. したがって, この時に取得したスペクトルは, 目的と異なる反応下における Pd イオンの挙動を反映しているため, CO-TPR 測定時のスペクトルとして解釈することはできないと考えられる. 水素源を流通させていないにもかかわらず水素

が発生したことから、何らかの不純物が混入し、目的とは異なる反応が生起していると考えられる。そこで水素発生の原因について調査を行い、目的とする CO-TPR 測定を行うための実験方法について検討した。

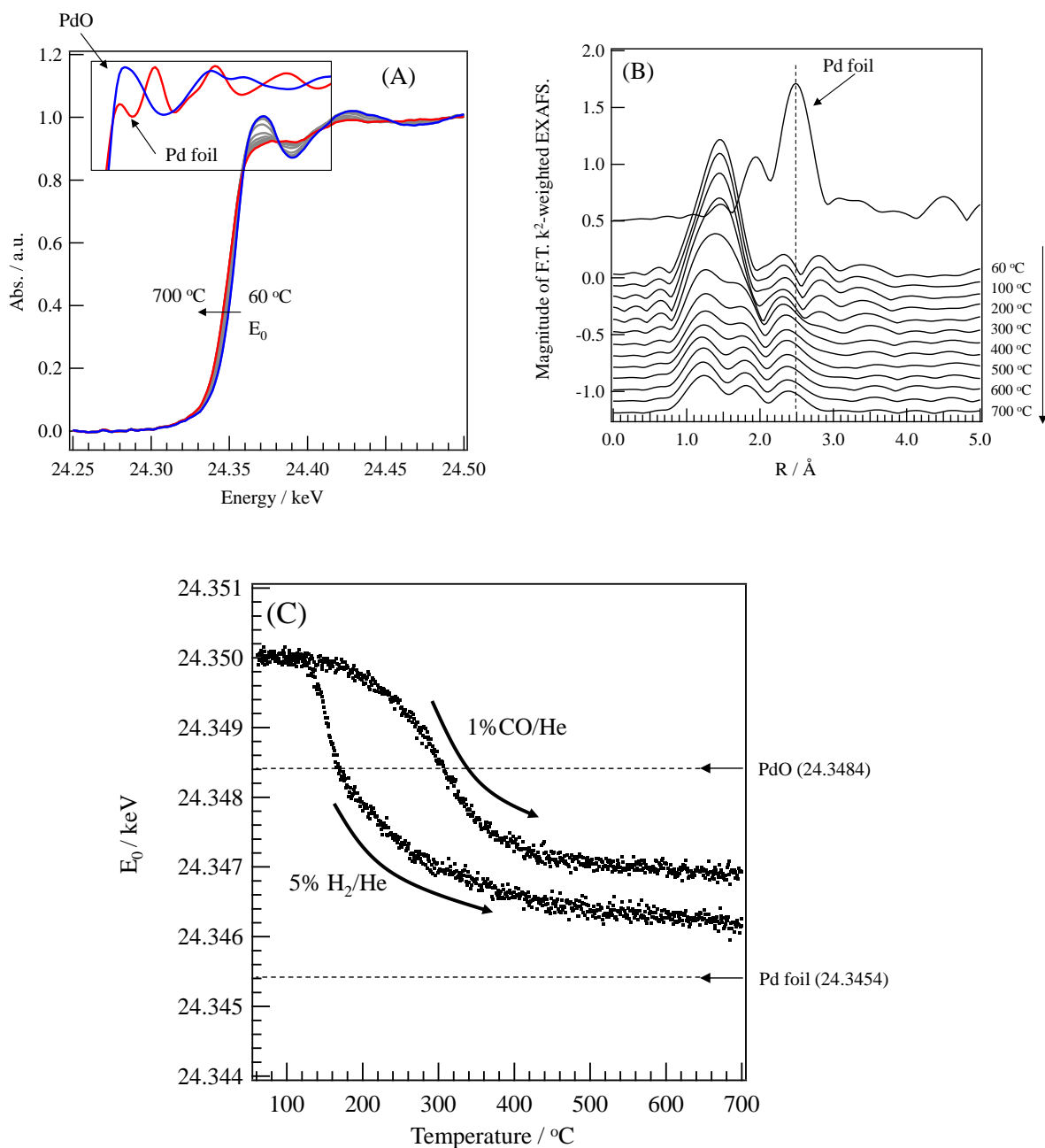


Fig. 3-26 Temperature-dependent Pd K-edge XANES spectra and Fourier transformed EXAFS LaFePdO₃ in 1% CO/He.

(A) Pd K-edge XANES spectra, (B) Pd K-edge Fourier transformed EXAFS, (C) Absorption edge E₀

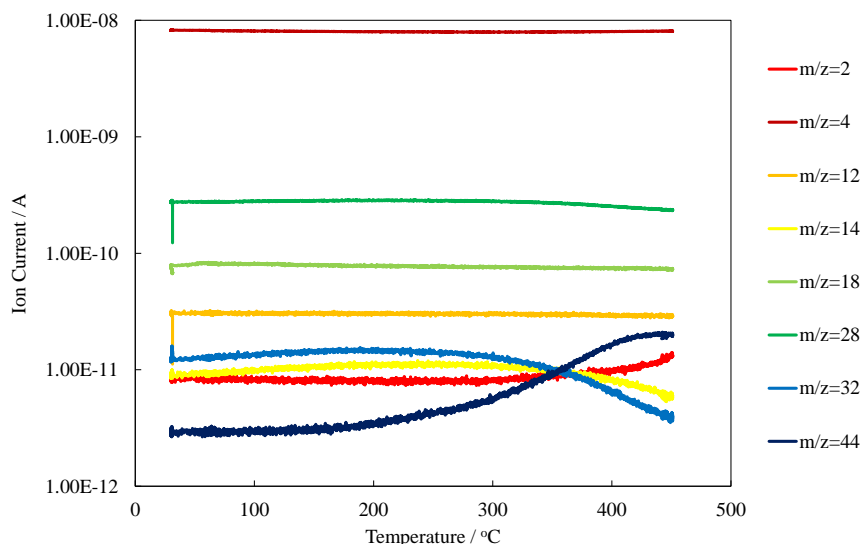


Fig. 3-27 Temperature-dependent Q-mass signal of LaFeO₃ in 1% CO/He.

試料を活性の低い LaFeO₃ に変更し CO-TPR 測定を行った結果(Fig. 3-27), 水素の発生は 400 °C まで見られず, それ以上の温度で徐々に水素が発生した. つまり, この水素発生現象は Pd に限らず他の触媒材料においても発現する可能性が高いと考えられる. 次に, LaFePdO₃ を定常的に水素が発生する 350 °C に保持し 20%O₂/He から 1%CO/He への切り替えを行い, 発生するガスを質量分析器により定性分析した(Fig. 3-28). CO に切り替えた後の各シグナルのプロファイルは 1 回目(11x10³ sec.)と 2 回目(15.3x10³ sec.)で一致しており, 傾向の違いにより領域 I と II に分けられる.

領域 I では CO 切り替え直後に CO₂(m/z=44)の電流値の急上昇が認められたが, その後緩やかに減少した. この時 CO(m/z=28), H₂(m/z=2)のシグナルは緩やかに上昇したが, H₂ の発生には 100 秒程度の誘導期が存在していた. 領域 II では H₂ が定常的に発生し, 領域 II とは異なる反応が起きていると考えられる. 領域 I に比べると CO₂(m/z=44)の生成量は少なく, CO の消費量も小さくなった. 領域 I における CO₂ の発生は, セル内に残存した気相酸素, 試料表面の吸着酸素あるいは格子酸素と CO の反応であり, 反応が平衡に近づくに従い CO の消費(CO₂ の発生)は減少したと考えられる. また, CO により還元された Pd が H₂ を発生させる活性点であるため, H₂ には誘導期が存在し, 時間とともに生成速度が速くなったと予想される. CO の供給を止めると H₂ の発生も停止することから, 反応には両者が関わっている可能性が高い. 質量分析のシグナルの中で H₂O(m/z=18)には, 顕著な変動は見られないが, 常に高い電流値を示し, H₂ の生成速度に対応して電流値が増加した. 以上の結果から, 本実験における一連の水素発生の原因は配管に混入した水蒸気であり, パラジウムが触媒として作用した水性ガスシフト反応(CO+H₂O→CO₂+H₂)であるとの仮説を立てた. なお, この反応は Pd-ペロブスカイト型酸化物系でも報告されており[22][23], 化学平衡的に低温で進行しやすい反応である.

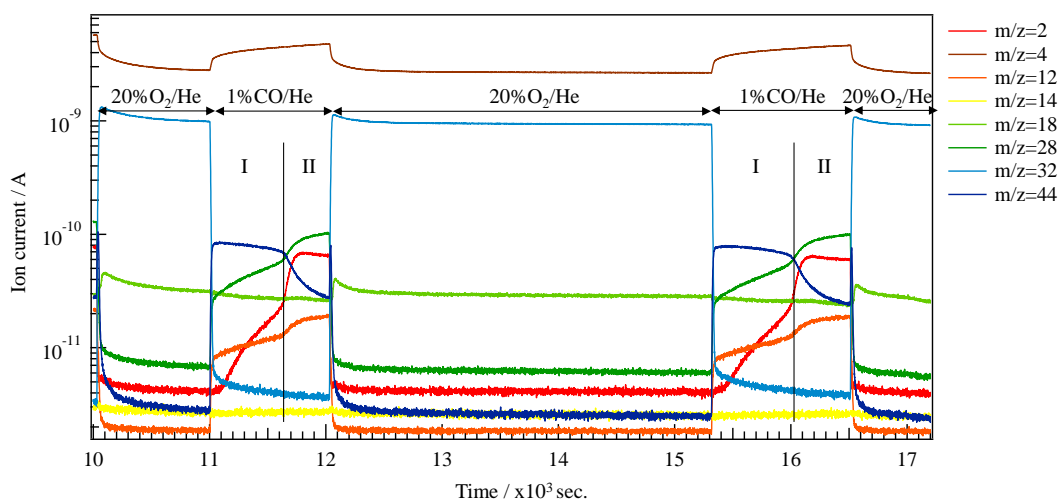


Fig. 3-28 Time-dependent Q-mass signal of LaFePdO₃ at 350 °C.

そこで水蒸気の影響を検討するため、Fig. 3-29 に示す(A)(B)(C)3 つの固定床流通式反応装置を作製し、CO-TPR 測定を行った。(A)は U 字反応管(石英製)以外全て SUS 管で構成されており、水蒸気の混入をできる限り低減させている。(B)は SPring-8 の流路を模擬しており、流路の一部にポリウレタン製のチューブを用いている。(C)はポリウレタン製のチューブの下流に水蒸気を吸着させるためのモレキュラーシーブを設置した流路である。実験条件(試料組成、試料重量、CO 濃度、流量、昇温速度、前処理方法、質量分析条件)は SPring-8 での測定条件に統一した。

Fig. 3-30(A)はガスライン(A)で CO-TPR 測定を行った時の質量分析プロファイルである。H₂O のイオン電流値はバックグラウンドレベルまで小さいにも関わらず、一時的な水素の発生が認められた。しかし、SPring-8 で取得した Fig. 3-25 のように水素が定常的に発生することはなかった。これは質量分析のイオン電流強度から判断して、水蒸気濃度が SPring-8 に比べて低いことが原因と考えられる。試料温度 350 °C でガスクロマトグラフにより試料通過後のガスを分析したところ、水素が検出され、定量の結果、水素濃度は 200 ppm 程度であることがわかった。Fig. 3-30(B)はガスライン(B)で CO-TPR 測定を行った時の質量分析プロファイルである。この場合、温度域が少し異なるものの SPring-8 で見られたような定常的な水素の発生が認められた。また、H₂O のイオン電流がガスライン(A)に比べて大きく、水素の生成と同時にその強度が減少し、さらに CO₂ の生成および CO の消費を伴っていた。また、試料温度 700 °C でガスクロマトグラフにより試料通過後のガスを分析したところ、水素濃度は 0.19 vol%(1900 ppm)であった。そこで、流通ガス内の水蒸気を除去するためにモレキュラーシーブを反応管直前に設置した。この流通系では、Fig. 3-30(C)に示すようなガスライン(A)とほぼ同様の質量分析プロファイルを得た。しかしながら、依然として水素の発生が認められており、完全な水素発生抑制のためには、水蒸気を徹底して除去する必要があると考えられる。

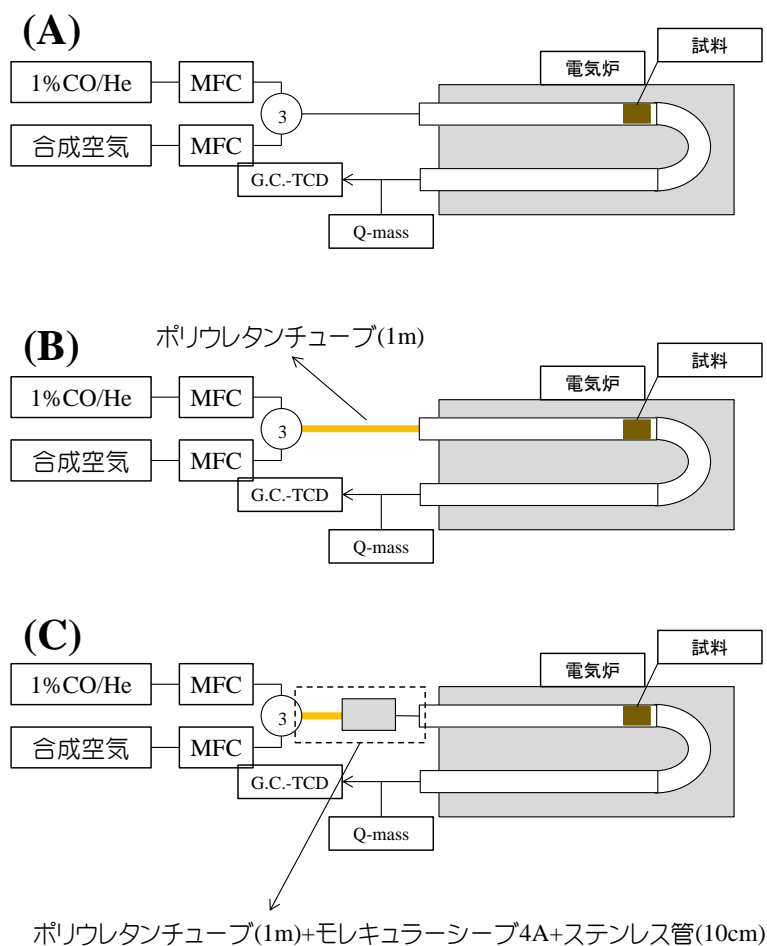


Fig. 3-29 Fixed-bed flow type reactor used in this study.

以上の検証により、一連の水素発生の原因は配管中の水蒸気であり、試料が触媒として作用した水性ガスシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)であると結論付けられる。つまり、COのみを用いた触媒材料の高温 XAFS 実験には常に水素発生の可能性があるため、これまでの報告例について再考する必要があることを強く示唆する。

配管内の水蒸気は、多くの場合、配管を加熱することである程度除去される。それ以上徹底して除去するには特殊な装置や高価な部品が必要となる場合が多く、XAFS 実験を行うとなると現実的ではないと考えられる。そこで、CO を用いる際には O_2 や NO などの酸化性ガスと混合して用いることで水性ガスシフト反応を回避する必要がある。例えば、 CO-O_2 、 CO-NO 混合ガス流通下で昇温させる TPR 測定 (Temperature-programmed Reaction) や、一定温度で NO や O_2 をベースガスとして流通させ、CO のみをスイッチングする手法などが挙げられる。CO のみを用いて実験を行う際には、Fig. 3-31 に示した平衡計算により、CO 濃度を水蒸気濃度に対して 2桁程度高く ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}] = 0.01$) することで、CO の消費と H_2 の発生を抑制する必要がある。

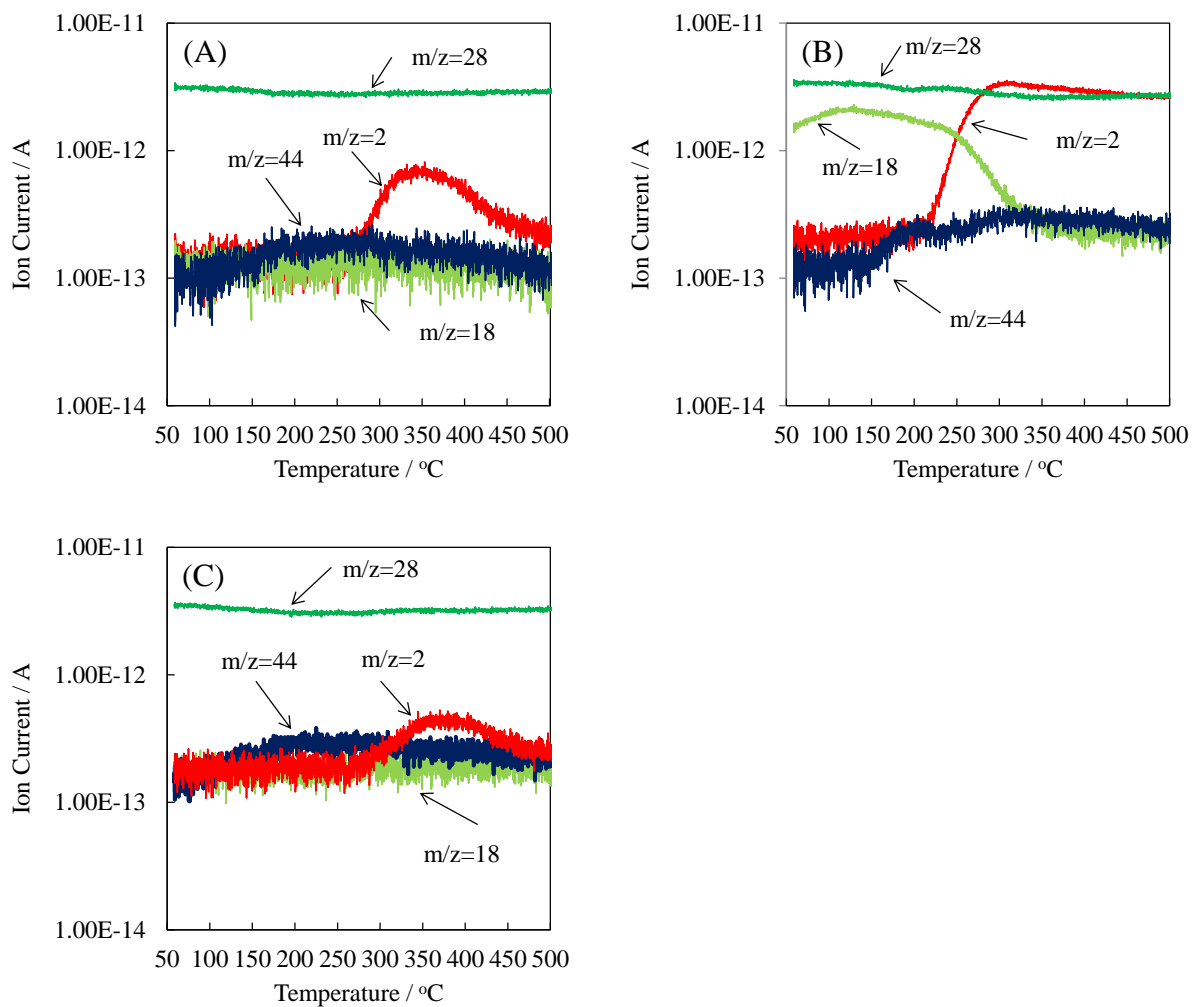


Fig. 3-30 Q-mass signal of LaFePdO₃ in 1% CO/He. Gas line (A), Gas line (B), Gas line (C)

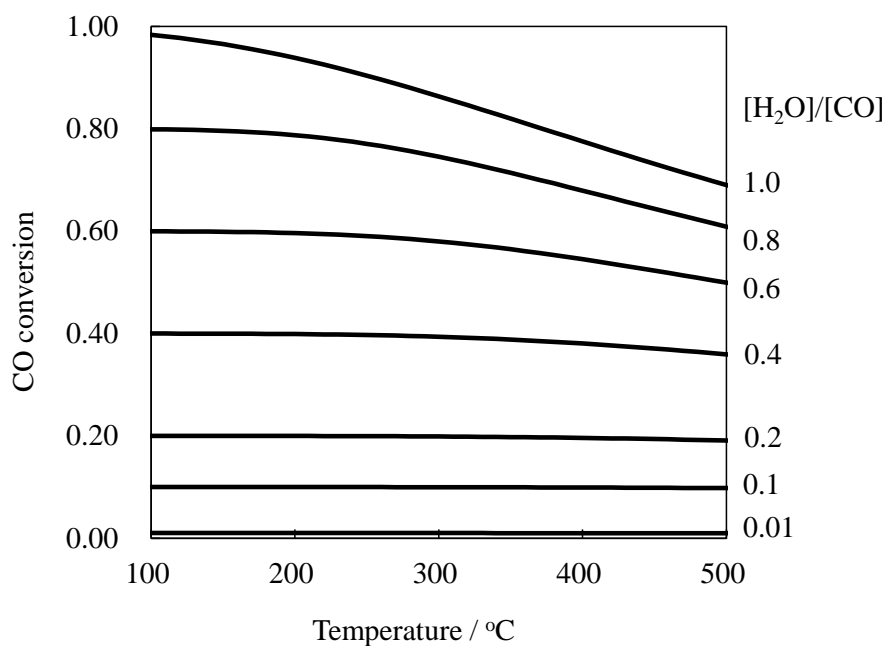


Fig. 3-31 Equilibrium conversion for water gas shift reaction

第4節 本章のまとめ

本章では *in-situ* DXAFS 測定による Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の昇温還元測定を行い、XANES スペクトルおよび EXAFS の解析から、Pd イオンの還元プロセスを明らかにした。時分割測定において、PdO/ALO は 60 °C で水素により速やかに還元され、水素化物を生じたのに対し、Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物中の Pd イオンは 60 °C で還元されることはなかった。

水素による昇温還元過程において、LaFePdO₃ は Pd ナノ粒子を析出しつつも結晶構造内に安定に Pd イオンを留めており、金属 Pd の析出量は添加した Pd の 50%程度であった。一方、LaMnPdO₃ では Pd イオンは全て還元され、比較的粒径の大きな Pd 粒子が生成した。LaCoPdO₃ は、Pd 粒子を析出しつつ、結晶構造内に Pd イオンを留めていたが、Pd 粒子の粒径は比較的大きく、高温で Co との合金化が進行することが示唆された。したがって、あらかじめ結晶格子内に Pd イオンが固溶した材料は高温、還元雰囲気下でも安定に Pd イオンを留めることができると考えられる。特に LaFeO₃ は、メカノケミカル法により Pd イオンを固溶させ、表面近傍に安定に留めるホストとして最適であると考えられる。

CO による昇温還元測定において、LaFePdO₃ は Pd ナノ粒子を析出しつつも結晶構造内に安定に Pd イオンを留めていた。しかし、質量分析の結果、ガスラインに混入した水蒸気により、水性ガスシフト反応が引き起こされ水素が発生することが明らかとなった。この結果は、本来の目的とは異なる反応下における Pd イオンの挙動を反映しているため、CO-TPR 測定時のスペクトルとして解釈することはできず、これまでの報告について再考する必要があると考えられる。

参考文献

- [1] K. Kato, T. Uruga, H. Tanida, S. Yokota, K. Okumura, Y. Imai, T. Irie, Y. Yamakata, *AIP Conference Proceedings* **879** (2007)1214
- [2] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (2005) 537–541.
- [3] R. J. Davis, S. M. Landry, J. A. Horsley, M. Boudart, *Physical Review B*, **39**(15) (1989) 10580-10583.
- [4] J. A. McCaulley, *Journal of Physical Chemistry*, **97**(40) (1993) 10372-10379.
- [5] G. Agostini, E. Groppo, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Leofanti, C. Lamberti, *Langmuir*, **26**(13) (2010) 11204-11211.
- [6] R. Lamber, S. Wetjen, N. I. Jaeger, *Physical Review B*, **51**(16) (1995) 10968-10971.
- [7] C. Solliard, M. Flueli, *Surface Science*, **156**(PART 1), (1985) 487-494.
- [8] H. J. Wasserman, J. S. Vermaak, *Surface Science*, **22**(1) (1970) 164-172.
- [9] D. J. Sprouster, R. Giulian, L. L. Araujo, P. Kluth, B. Johannessen, D. J. Cookson, G. J. Foran, M. C. Ridgway, *Journal of Applied Physics*, **107**(1) (2010)
- [10] A. Eyssler, A. Winkler, P. Mandaliev, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Applied Catalysis B: Environmental*, **106**(3-4) (2011) 494-502.
- [11] G. C. M. RODRÍGUEZ, K. Kelm, S. Heikens, W. GRÜNERT, B. Saruhan, *Catalysis Today*, **184**(1) (2012) 184-191.
- [12] G. C. MONDRAGÓN RODRÍGUEZ, B. Saruhan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**(3-4) (2010) 304-313.
- [13] B. Levasseur, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, **343**(1-2) (2008) 29-38.
- [14] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Catalysis Communications*, **9**(2) (2008) 311-314.
- [15] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, K. Kaneko, S. Mitachi, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **113**(1313) (2005) 71-76.
- [16] D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka, *Journal of Applied Physics*, **107**(12) (2010).
- [17] M. B. Katz, G. W. Graham, Y. Duan, H. Liu, C. Adamo, D. G. Schlom, X. Pan, *Journal of the American Chemical Society*, **133**(45) (2011) 18090-18093.
- [18] G. C. M. RODRÍGUEZ, R. Ochrombel, R. B. Saruhan, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**(13) (2008) 2611-2616.
- [19] S. Royer, F. BÉRUBÉ, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, **282**(1-2) (2005) 273-284.
- [20] N. Russo, P. Palmisano, D. Fino, *Chemical Engineering Journal*, **154**(1-3) (2009) 137-141.
- [21] L. Giebeler, D. KIEßLING, G. Wendt, *Chemical Engineering and Technology*, **30**(7) (2007) 889-894.
- [22] R. Watanabe, Y. Fujita, T. Tagawa, K. Yamamoto, T. Furusawa, C. Fukuhara, *Applied Catalysis A: General*, **477**(2014) 75-82.
- [23] R. Watanabe, Y. Sekine, H. Takamatsu, Y. Sakamoto, S. Aramaki, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Topics in Catalysis*, **53**(7-10) (2010) 621-628.

第3章 Appendix

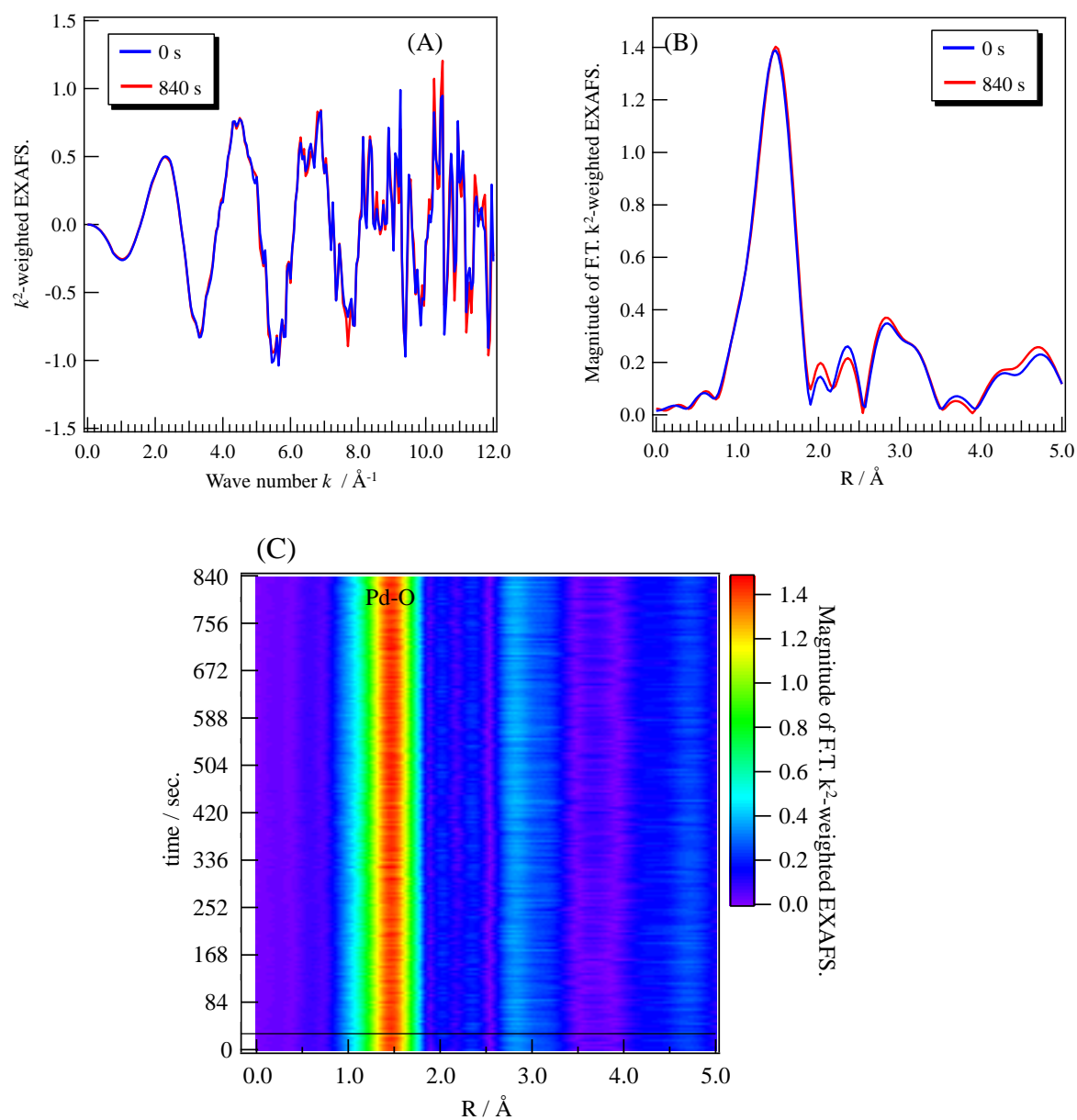


Fig. 3A-1 Time-dependent Pd K-edge EXAFS of LaFePdO_3 in 5% H_2/He at 60°C .
(A) EXAFS oscillation at $t = 0, 840$ sec, (B) Fourier transformed EXAFS at $t = 0, 840$ sec,
(C) Time-dependent Fourier transformed EXAFS

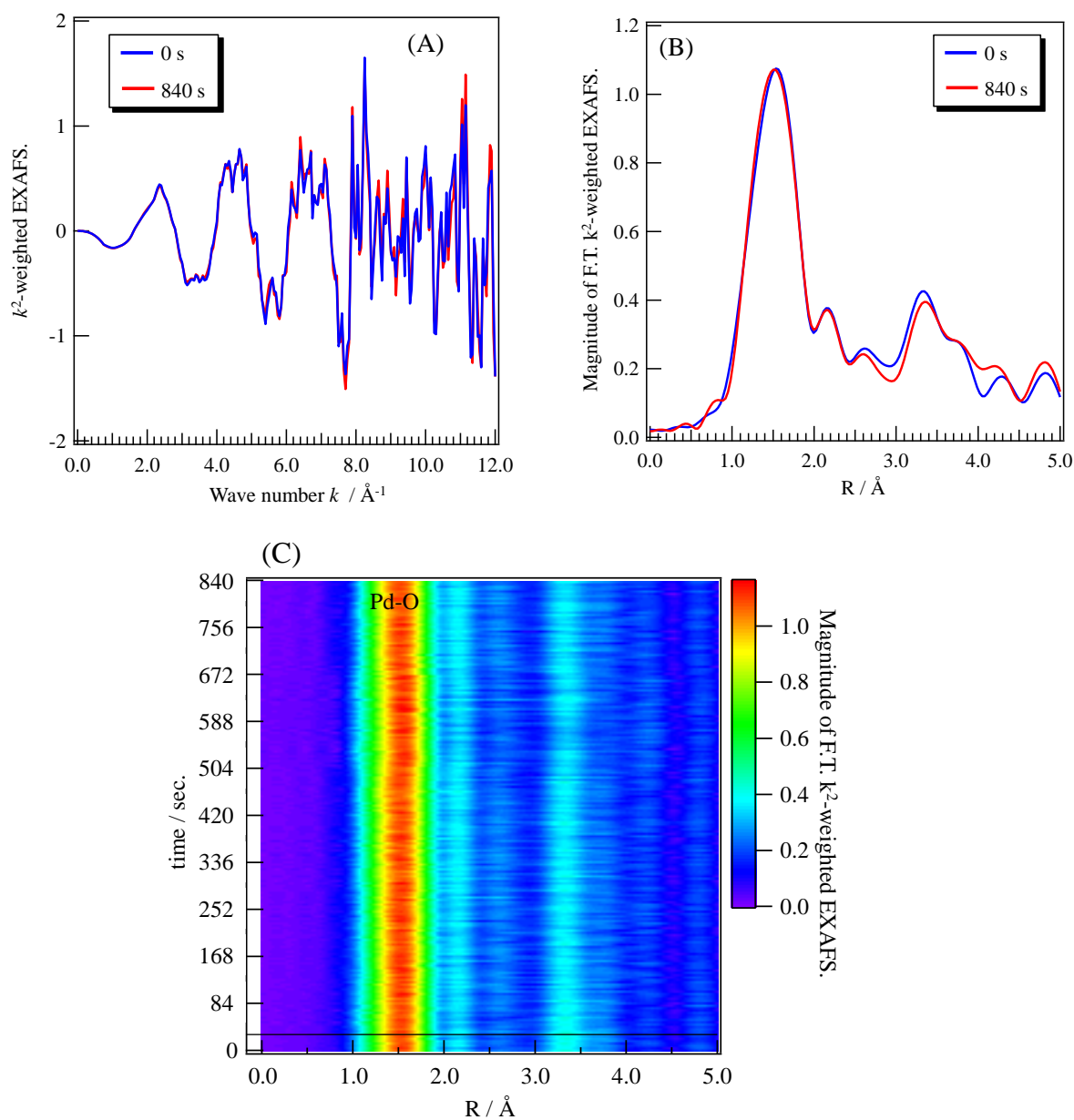


Fig. 3A-2 Time-dependent Pd K-edge EXAFS of LaCoPdO_3 in 5% H_2/He at 60 °C.
 (A) EXAFS oscillation at $t = 0, 840$ sec, (B) Fourier transformed EXAFS at $t = 0, 840$ sec,
 (C) Time-dependent Fourier transformed EXAFS

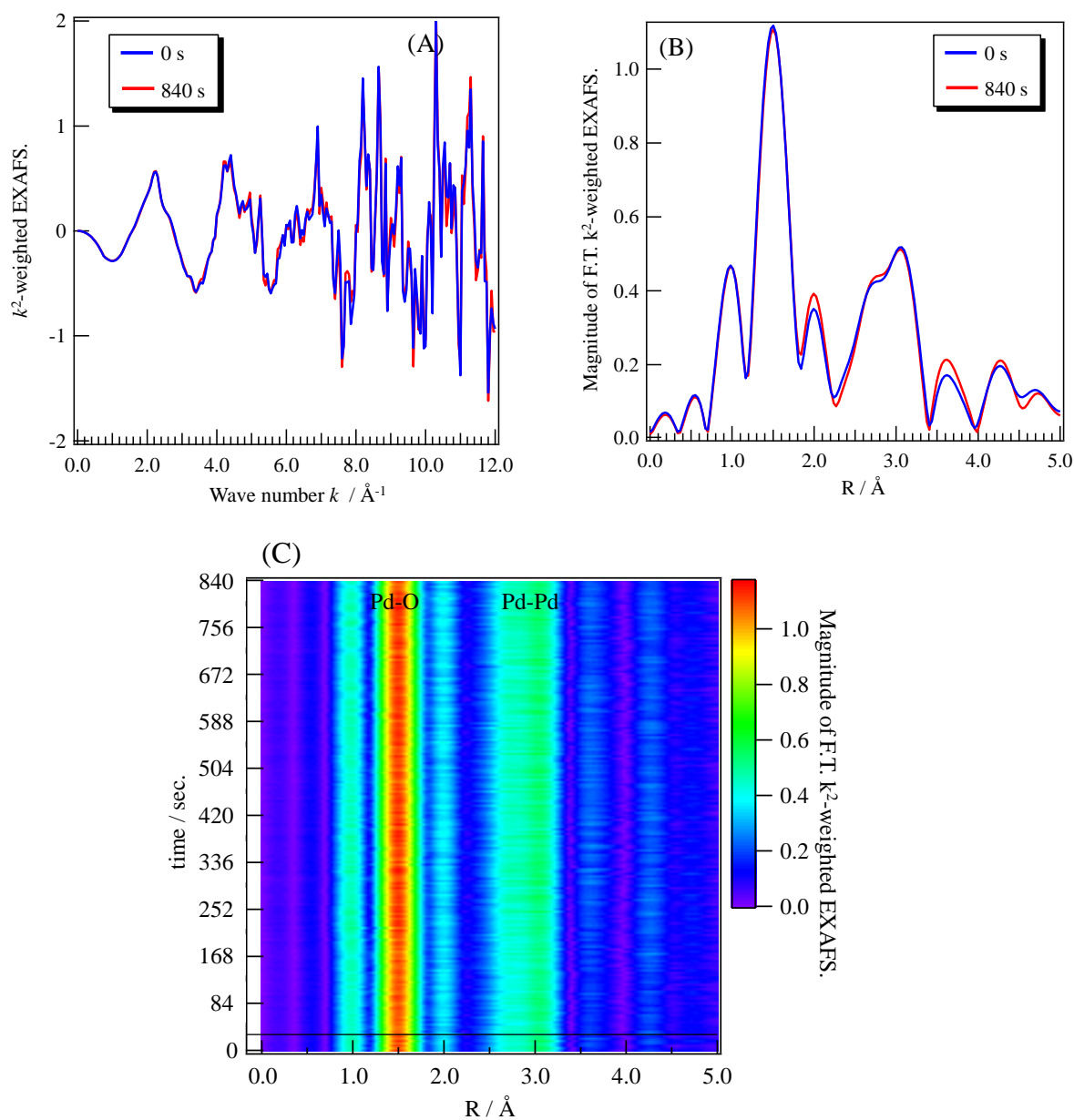


Fig. 3A-3 Time-dependent Pd K-edge EXAFS of LaMnPdO₃ in 5% H₂/He at 60 °C.
 (A) EXAFS oscillation at $t = 0$, 840 sec, (B) Fourier transformed EXAFS at $t = 0$, 840 sec,
 (C) Time-dependent Fourier transformed EXAFS

第4章 メカノケミカル法により調製したPdイオン複合型ペロブスカイト型酸化物のPdイオン局所構造と触媒機能

第1節 諸言

従来の貴金属イオン複合型ペロブスカイト触媒は、部分置換と組成の最適化により活性種の安定性、反応性を制御する手法で調製されるため、均一の組成を有する酸化物粒子となる。そのため、触媒反応に関与しない貴金属イオンが粒子内部に存在すると考えられ、更なる貴金属量低減には表面層にのみ貴金属イオンを複合化するという新しい観点から材料設計を行う必要がある。このようなペロブスカイト型酸化物が調製できれば、貴金属量の低減とともに、新たな機能・特性を有する材料の開発につながると思われる。

Karitaらが考案した液相吸着法は、表面層への貴金属イオンの複合化を実現させるための一つの手法である。液相吸着法とは、Pd²⁺を含むpH調整を施した水溶液中にLa_{0.2}Sr_{1.8}MnO₄(LSM)を懸濁させ、Sr²⁺の溶出で生成した酸化物粒子表面のAサイト空孔にPdイオンを固定化させるものである。本手法で調製した触媒は、含浸法で調製したものとは比べ高いNO-CO反応活性を示すことが報告されている[1]。しかし、反応の活性点はPdであるものの、活性向上の要因は明らかにされていなかった。そこで、著者らは含浸法と液相吸着法により調製した触媒のPd K-edge XAS測定を行い、XANESスペクトルから含浸法ではSrPd₃O₄、液相吸着法ではPdOが存在することが明らかになった。さらにEXAFS解析を行ったところ、液相吸着法で調製すると含浸法に比べPdOがLSM表面に高分散に担持されていることがわかった。その結果、触媒の高活性化につながることを示された[2]。この液相吸着法は、カチオンの水中への溶出を利用するため、Na、Kを含む複合金属酸化物にもこの手法が適用できると考えられる。これら以外の組成でも表面層へ貴金属イオンの分散・固溶が可能な手法を開発できれば、複合金属酸化物の選択肢が大幅に増え、触媒としての応用が容易になる。

そこで本章では、ボールミルを用いたメカノケミカル固相-固相反応に着目し、活性種の表面への選択的ドーピングにより、貴金属含有量の低減を目指した材料合成を試みた。第2,3章で得られた知見を活かし、ホストのLa-Fe系ペロブスカイト型酸化物とゲストの酸化パラジウム(PdO)の混合物をボールミルで処理して固相反応(メカノケミカル反応)を起こせば、ホストの表面からPdイオンが反応することを利用して表面近傍に選択的に貴金属を固溶・濃縮した構造を持つ酸化物粒子の合成が可能になると考えられる。

第2節 実験方法

2-1 試料調製

ホストとなる $\text{LaFe}_{0.95}\phi\text{O}_3$ (ϕ : cation deficiency) は、リンゴ酸添加法により合成した。Table 4-1 に示す原料(金属硝酸塩)目的組成となるように秤量し、リンゴ酸が全カチオン mol 量の 1.5 倍添加されている蒸留水に溶解させた。この溶液を加熱攪拌しながら濃縮・蒸発乾固させ $350\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間乾燥させて前駆体を得た後、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、5 時間、空気焼成することで試料を得た。

調製した $\text{LaFe}\phi$ は Pd が 1 at.% (組成比 $\text{La:Fe:Pd}=1:0.95:0.05$) となるように PdO と乳鉢で物理混合し、これを遊星型ボールミルでメカノケミカル処理することで Pd イオンを複合化した粉末試料を得た。以降では、試料組成と処理時間を反映して便宜的に $\text{LaFe}\phi\text{Pd-xh}$ と表記する(x: 処理時間)。ここで、 $x=0$ はペロブスカイト型酸化物と PdO を乳鉢で 10 分間物理混合したものである。

Pd が均一固溶した $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ は、クエン酸添加法により合成した。Table 4-1 に示す原料(金属硝酸塩)目的組成となるように秤量し、クエン酸が全カチオン mol 量の 1.5 倍添加されている蒸留水に溶解させた。この溶液を加熱攪拌しながら濃縮・蒸発乾固させ $350\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間乾燥させて前駆体を得た後、これを $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 時間、空気焼成することで試料を得た。

Table 4-1 Preparation of Pd-containing perovskite-type oxides.

Samples		Calcination condition Temperature / Time	Starting chemicals	
Composition	Abbreviation		A site	B-site
$\text{LaFe}_{0.95}\phi\text{O}_3^{\text{a)}$	$\text{LaFe}\phi$	$850\text{ }^\circ\text{C} / 5\text{h}$		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	LaFePdO_3		$600\text{ }^\circ\text{C} / 2\text{h}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

a) ϕ : cation deficiency

ボールミル処理条件について以下に示す。

装置: Pulverisette 7, Fritsch 社製

公転自転比率(公転: 自転): 1: -2

ポット回転数: 300 rpm

容器: ジルコニア製, 45 cc

ボール: ジルコニア製, 5 mm ϕ , 50 個

試料重量: 2.0 g

雰囲気: 空気, 大気圧

2-2 X線回折法

第2章と同じ方法で測定した。

2-3 水素による昇温還元(H₂-TPR)測定

2-3-1 昇温還元装置

第2章と同じ装置を用いて測定した。

2-3-2 試料準備および前処理方法

試料準備方法は、第2章と同じである。

試料は、Pd イオンの状態変化をできるだけ抑えるために高温での前処理を行わず、合成空気流通下で 40 °C まで昇温後、同温度で 5%H₂/N₂ に切り替え、TCD のシグナルを安定させるために 2 時間保持し、昇温還元測定を開始した。

2-3-3 水素消費量の定量方法

第2章と同じ方法で測定した。

2-4 酸素昇温脱離(O₂-TPD)測定

昇温脱離法(TPD)とは、不活性ガスの流通下で試料の温度を一定速度で上昇させ、酸化物表面からの酸素脱離挙動を追跡する手段である。TPR と同様、ピークの数、脱離温度、および脱離量を定量することにより、固体表面の酸素吸着特性を明らかにすることができる。本研究では、表面からだけでなく格子酸素由来の酸素脱離も観察され、Pd イオンの状態変化や欠陥構造について検討した。

2-4-1 昇温脱離装置

第2章の H₂-TPR 測定に用いた装置と同じである。

2-4-2 試料準備および前処理方法

試料は 0.3 g を 20 mmφ の錠剤成形機にてディスク成形(10 MPa, 1 min)した後、乳棒で砕き、メッシュで 750 μm-250 μm に整粒したものをを用いた。300 mg の試料を石英製のコの字管に充填しシリカウールを用いて固定した。試料は、Pd イオンの状態変化をできるだけ抑えるために高温での前処理を行わず、合成空気流通下で 120 °C まで昇温後、同温度で He に切り替え、TCD のシグナルを安定させるために 2 時間保持し、昇温脱離測定を開始した。

2-4-3 酸素脱離量の定量方法

TPR 測定結果の定量分析と同様に、O₂-TPD 測定でも酸素脱離量が既知の標準物質

を予め測定しておき、ピーク面積と酸素脱離量の関係から検量線を作成する。本研究では PdO(Wako 純薬)を標準試料として用いた。PdO は MgO と乳鉢で 30 分間物理的に混合し、20.02 wt.%に希釈にした。

20 wt.% PdO/MgO を 10, 20, 40 mg 秤量し、それぞれ O₂-TPD 測定を行った結果を Fig. 4-1 に示す。この酸素脱離プロファイルを時間に対して積分した値と PdO が放出する酸素量に対してプロットした(Fig. 4-2)。なお、PdO は(4-1)式に従い酸素を脱離するとした。

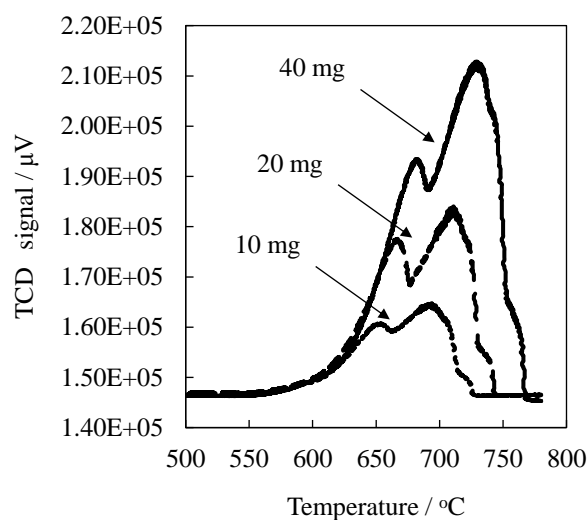


Fig. 4-1 O₂-TPD profiles of PdO.

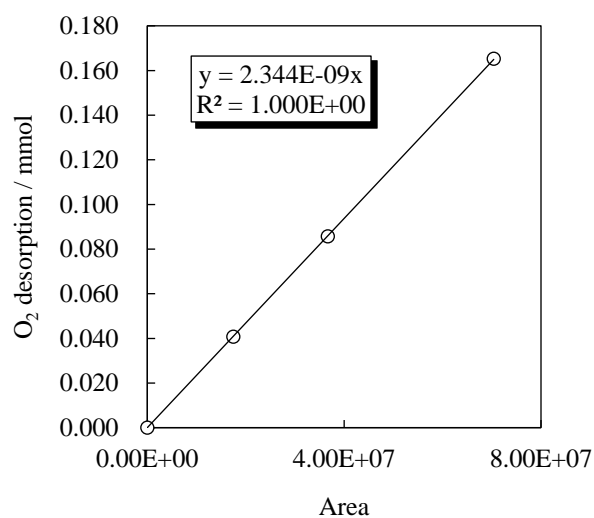


Fig. 4-2 Calibration plot.



Fig. 4-2 のプロットに回帰直線を描くと、酸素脱離ピークの面積値と水素消費量は良好な直線関係を示していることがわかる。以降では、この直線を検量線として用いることで酸素脱離量を定量した。

2-5 X線吸収スペクトル(XAS)の測定

2-5-1 Pd K-edge XAFS 測定

第2章と同じ方法で測定した。データ解析には Athena, Artemis [9]を用いた。

2-5-2 Pd L₃-edge XAFS 測定

Pdは4d軌道が最外殻軌道であることから、2p→4d電子遷移に由来するPd L₃-edge XASにはPdイオンの酸化数が直接に反映される。また、Pd L₃-edgeは3 keVと軟X線光電子分光に用いるX線よりもエネルギーが高く、蛍光法で収集すればバルクレベルでの電子状態が議論できる。Fig. 4-3に組成LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃の試料について、部分蛍光収量法でPd L₃-edgeのXASを測定した際のプローブ深さをAthenaの*Self-Absorption correction*のアルゴリズムを利用して算出した結果を示す[3]。本ソフトウェアでは、入射光子(入射X線)を吸収し、発生する全光子(蛍光X線)のうち68%が発生する深さをプローブ深さと定義している。つまりスペクトルにはその深さ～表面までの情報が68%含まれており、残りの32%はそれよりも深い位置の情報を含むことを示す。なお、計算に際し、試料の角度は入射X線に対して45度傾斜させた。この結果からPd L₃-edge XAFS測定により得られる情報は5 μm程度までの深さ情報を反映していると見積もられ、十数nm程度の表面情報が得られるXPSと比べ、本測定法はバルク敏感であることが確認できる。

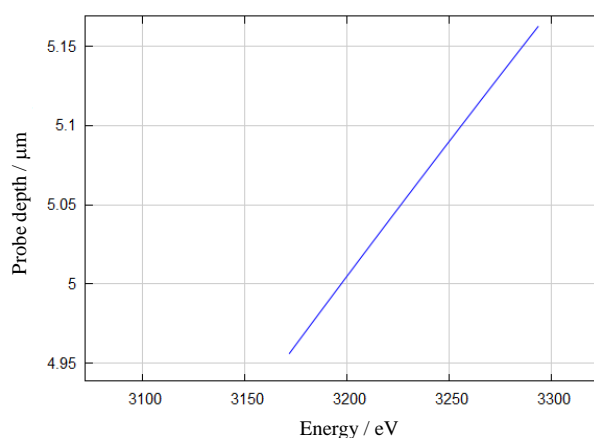


Fig. 4-3 Energy-dependent probe depth in Pd L₃-edge on LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃.

Pd L₃-edgeのXAFS測定は、九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)に設置された九州大学ビームライン(KUBL, BL06)を利用し、蛍光法で行った。試料は7 mmφのディスクに成形し、両面テープに貼りつけサンプル台(炭素製)に固定した。これをHeで置換したチャンバー内に導入し、X線入射方向に対して垂直方向に設置した半導体検出器(SDD)に向けて試料を傾斜させて測定を行った(Fig. 4-4)。入射X線強度(I₀)の測定はイオンチャンバー(He 100%)を用いて行い、Si(111)によるX線単色化の後、Rhミラーで高調波をカットしたX線を試料に入射した。測定は目的の角度にモノク

ロメーターを移動し、一定時間停止させ、その間吸光度測定を行う Step-scan モードで行い、測定時間 35 分で XANES 領域のスペクトルを収集した。

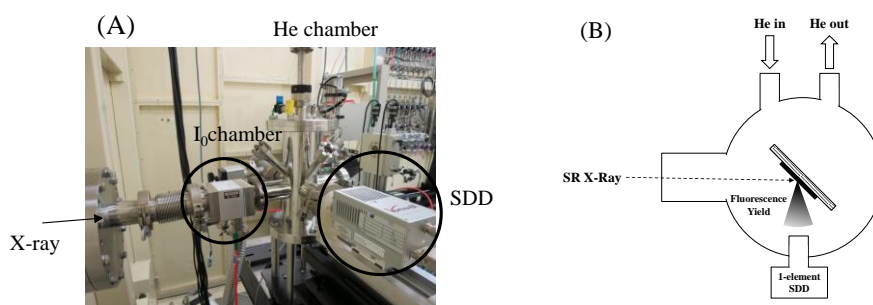


Fig. 4-4 Measurement apparatus for Pd L₃-edge XAS.

(A) overview of experimental set up, (B) structure of He chamber

2-6 比表面積測定

測定に用いた試料は、真空下($\sim 10^{-2}$ kPa), 200 °C で 2 時間保持することで前処理を行った後、比表面積測定装置(BELSORP-mini, BEL JAPAN, Inc.)に導入した。液体窒素温度(77 K)で N₂ ガスを試料に吸着させ、得られた吸着等温線から BET 法により比表面積を求めた。

2-7 CO による NO 還元反応試験

2-7-1 活性評価方法

本研究では触媒活性の評価に CO による NO 還元反応を用いた。反応装置は自作の固定床流通式反応装置を用い、試料を通過した後のガスをカラムが装着されたガスクロマトグラフ(GC-8A, SHIMADZU)で分離し、TCD を用いて定量分析を行った。NO, CO, N₂ の分離には Molecular Sieve 5A, CO₂, N₂O の分離には Porapak-Q を用い、カラム温度を 50 °C に設定した。試料の加熱には電気炉を用い、K 型熱電対で試料温度を測定した。以下の式で算出した各転化率を活性の指標とした。

$$\text{Conversion of X} = ([X]_{\text{in}} - [X]_{\text{out}}) / [X]_{\text{in}}, \text{ X} = \text{NO or CO} \quad (4-2)$$

$$\text{Conversion of NO into N}_2 = 2[\text{N}_2]_{\text{out}} / [\text{NO}]_{\text{in}} \quad (4-3)$$

$$\text{Conversion of NO into N}_2\text{O} = 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}} / [\text{NO}]_{\text{in}} \quad (4-4)$$

[X]_{in}, [X]_{out} は、それぞれガス X の反応管入口、出口における濃度を示す。

2-7-2 試料準備および前処理方法

試料粉末は 0.3 g を 20 mmφ の錠剤成形機にてディスク成形(10 MPa, 1 min)した後、乳棒で砕き、メッシュで 750 μm-250 μm に整粒した。整粒した試料を 100 mg 秤量し、石英製の U 字管に石英ウールで固定した後、1% O₂ / He 流通下、400 °C で 30 分前処理後、0.55 % NO-0.45 % CO/He-balance ガスを総流量 100 mL / min で流通させ反応を開始した。

第3節 結果と考察

3-1 X線回折法による結晶構造解析

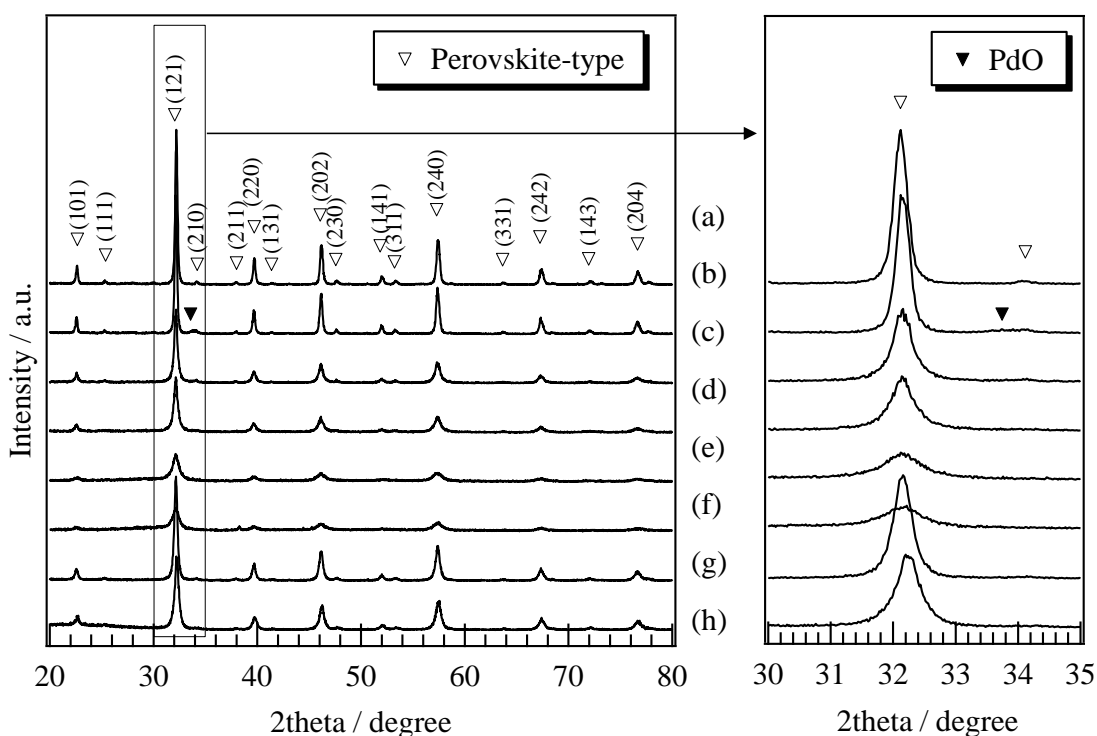


Fig. 4-5 XRD patterns of La-Fe-Pd-O oxides.

(a) $\text{LaFe}\phi$, (b) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-0h}$, (c) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-5h}$, (d) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-10h}$, (e) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-20h}$,
(f) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h}$, (g) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h-ANEL}$, (h) LaFePdO_3

Fig. 4-5 に調製した試料の X 線回折パターンを示す. 得られた試料は単相であり斜方晶系ペロブスカイト型酸化物($Pnma(62)$)の結晶構造を有していた. $\text{LaFe}\phi$ と PdO の物理混合物である $\text{LaFe}\phi\text{Pd-0h}$ には, PdO に由来した回折ピークがわずかに認められた. メカノケミカル処理した試料は, 格子歪の導入や結晶子径の縮小に起因すると考えられるピークのブロード化が見られたが, 基本的な結晶構造は維持していた. 40 時間のメカノケミカル処理($\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h}$, (f))では(101)(121)(220)(202)(240)(242)面しか観測できていないが, ここではピークのブロード化により他の回折ピークが観測できなかったとして斜方晶系ペロブスカイト型酸化物と見なして指数付けしている. この 40 時間の試料を空气中 600°C で 10 時間熱処理した試料($\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h-ANEL}$)ではブロード化が解消され, ピーク強度が増加した. これは, 熱処理による結晶粒の成長および格子歪の緩和によるものであると考えられる.

3-2 X線吸収分光法によるPdイオンの局所構造解析

X線回折法ではPd添加量が1 at.%と少なく、Pdイオンが固溶したペロブスカイト相を同定することは困難である。そこで、高エネルギー・高輝度なX線が利用できる放射光を用いて、元素選択性のあるXASによりPdイオン・Feイオン双方の化学状態を追跡し、メカノケミカル処理がPdイオンとFeイオンに与える影響について調査した。3-3では、まずPdイオンの局所構造変化、化学状態変化に着目した分析を行った。

3-2-1 Pd K-edge XAFS 分析

EXAFS解析からメカノケミカル処理によるPdイオンの局所構造変化について検討した。Fig. 4-6にはメカノケミカル処理により得られた試料のPd K-edge EXAFS、および、LaFePdO₃のPd, Fe K-edge EXAFS測定の結果をそれぞれ示した。(A)はEXAFS振動であり、 k^3 を乗じ、高 k 域の振動を増幅した。(B)は(A)をフーリエ変換することで得られた動径構造関数であり、変換に用いた k の範囲はPd-Kで3.0-15.0 Å⁻¹、Fe-Kで3.0-14.0 Å⁻¹とした。なお、位相シフトの補正は行っていない。

LaFePdO₃のPdイオンの局所構造は、既に第2章で議論しており、PdイオンがFeイオンサイトを置換固溶していると結論付けている。この結果を基にメカノケミカル法により調製した試料について考察すると、固相反応が進行するのに伴い、LaFePdO₃に近い振動構造へと変化していることがわかる。LaFe ϕ Pd-40hの $k = 8.0-15.0$ Å⁻¹までの振動構造に着目すると、PdOとは明らかに一致せず、LaFePdO₃と振動構造がほぼ一致していた。一方で、未反応のPdOやメカノケミカル処理で結晶性の低下のために、振動の振幅は一致していない。また、LaFePdO₃の $k = 8.0-9.5$ Å⁻¹に見られるEXAFS振動もLaFe ϕ Pd-40hには見られていない。そこで、熱処理(LaFe ϕ Pd-40h-ANEL)を施したところ、EXAFS振動がLaFePdO₃と一致した。これは、残存していたPdOとペロブスカイト型酸化物の反応、および結晶性の回復が主な要因であると考えられる。

EXAFS振動をフーリエ変換したFig. 4-6(B)では、LaFe ϕ Pd-0h(PdO)において最近接原子である酸化物イオンとの結合(Pd-O)が1.6 Åに、第2, 3近接原子であるPdとの結合がそれぞれ2.7 Å, 3.1 Åに見られた。メカノケミカル処理を施していくと第2, 3配位圏のピーク強度(Pd-Pd)は減少したが、最近接のPd-O結合は消滅することはなかった。これは、PdOの結晶構造がメカノケミカル処理により変化し、PdイオンがLa-Fe系ペロブスカイト型酸化物に固溶した、あるいはPdO微粒子がペロブスカイト型酸化物上に高分散担持されていると考えられる。熱処理(LaFe ϕ Pd-40h-ANEL)を施しても、第2, 3配位圏が大きく変化することはなかった。しかし、(A)では明らかな変化が認められており、Pdイオンを含むLa-Fe系ペロブスカイト型酸化物のEXAFS解析では、フーリエ変換前のEXAFS振動の解析も併せて行うことが重要であると言える。

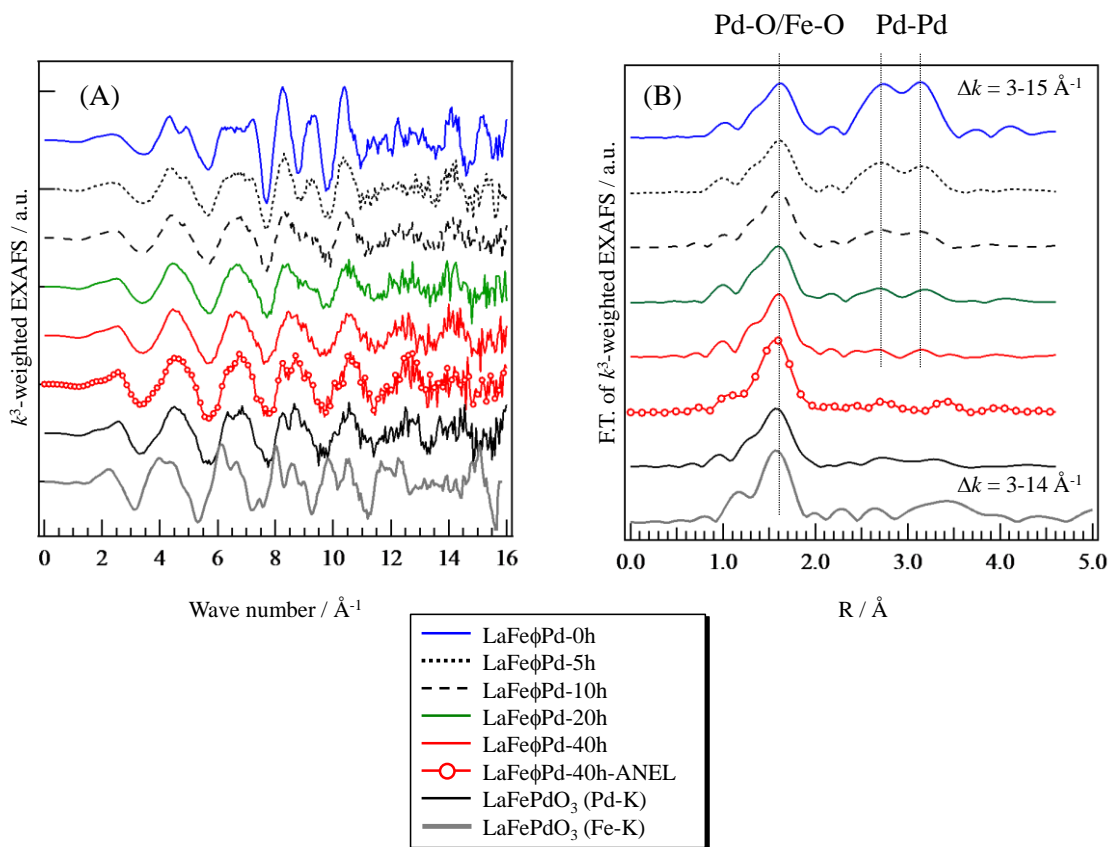


Fig. 4-6 Pd / Fe K-edge (A) k^3 -weighted EXAFS, (B) Fourier-Transformation of k^3 -weighted EXAFS for La-Fe-Pd perovskite-type oxides.

Pd K-edge XANES スペクトルを Fig. 4-7 に示す. LaFePd-0h にはショルダーピーク X が認められた. このショルダーピーク X が, メカノケミカル処理 20 時間で減少し, 40 時間でさらに減少した. 第 2 章で述べたように, このショルダーピーク X は平面 4 配位構造の Pd イオンに起因するものである. つまり, メカノケミカル処理した試料におけるスペクトル変化は, PdO 由来の対称性を有する Pd イオンの消滅を意味している. また, 新たなショルダーピークが出現しないことから, Pd イオンは軌道が縮重した対称性の高い 6 配位構造へ変化したと考えられる. ショルダーピーク X とは対称的に, ピーク Y がメカノケミカル処理により新たに出現し, その強度が処理時間に応じて大きくなった. このピーク Y も, 第 2 章で議論したように, 6 配位構造の Pd イオンの生成を意味している. つまり, メカノケミカル処理した試料におけるスペクトル変化も, Fe イオンサイトを置換した 6 配位構造の Pd イオンの生成を意味すると考えられる.

以上の結果から, PdO とペロブスカイト型酸化物間のメカノケミカル反応により Pd イオンはペロブスカイト型酸化物の B サイトに固溶すると結論付けられ, これは EXAFS の解析結果と一致している. しかし, 40 時間の試料においても LaFePdO₃ とスペクトルが一致せず, PdO 由来のショルダー X が認められ, 未反応の PdO が存在

することがわかった。熱処理(LaFe ϕ Pd-40h-ANEL)を施すと LaFePdO₃ と XANES スペクトルが一致したことから、熱処理で残りの PdO がペロブスカイト型酸化物と反応し固溶したと考えられる。

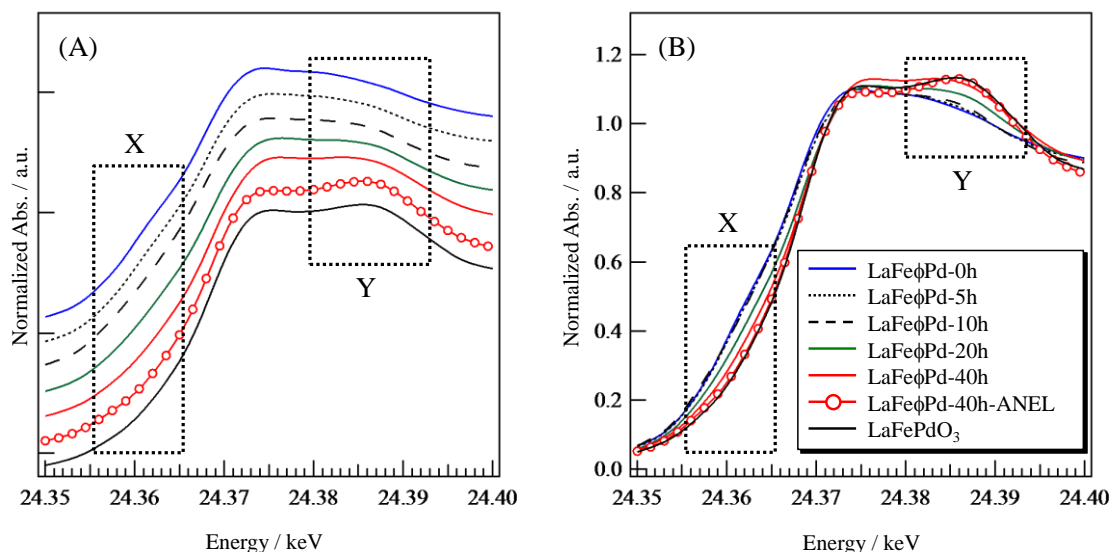


Fig. 4-7 Pd K-edge XANES spectra of La-Fe-Pd-O oxides. (A) stack plot (B) multiple plot.

3-2-2 Pd L₃-edge XAFS 分析

メカノケミカル反応中における Pd イオン組成について知見を得るために、Pd L₃-edge XAFS 測定を行った。Pd K-edge が 1s→5p 双極子遷移であるのに対し、Pd L₃-edge は 2p→4d 遷移であるため、Pd の d 電子密度(酸化数)に関する情報が直接的に得られると考えられる。

4d 金属の L₃-edge XAS を用いた固体酸化物の分析は、最近になり注目され始めた比較的新しい分析手法である。そのため、Pd を含有したペロブスカイト型酸化物に関する報告[4]はもとより、標準的な試料における報告例[5][6]も Pd K-edge に比べて極端に少なく、解析するための手掛かりが少ないのが現状である。そこでまず、本章の議論上必要と思われる標準的な試料のスペクトルを収集し、L₃-edge XAFS 分析に関する基礎データの構築を試みた。蛍光収量法による XAS の収集において、最も注意すべき点は自己吸収効果である。分析対象元素の濃度が高ければ高いほどこの効果は大きくなり、ピーク強度が小さく見積られる。この効果を見逃すのは、試料が薄膜で分析対象元素が高濃度の場合、あるいは試料が十分厚く分析対象元素の濃度が十分低い時である。

本測定試料の場合、Pd 含有量は 2 wt.% と経験上蛍光収量を行うには十分希薄である。しかし、どの程度の自己吸収効果が見られるのかを確認するため、PdO 粉末および γ -Al₂O₃ 上に PdO を Pd が 1, 2 wt.% となるように担持した試料を用意し、蛍光収量法による XAFS 測定を行った(Fig. 4-8)。なお、PdO 担持試料は Pd 硝酸塩水溶液を γ -Al₂O₃(JRC-ALO-8)に含浸担持し、700 °C で 5 時間空気焼成することで調製した。

PdO では自己吸収効果が大きく、ホワイトライン強度は希釈した試料と比べ 1/2 程度になった。一方、希釈試料間で比較すると、1wt.%PdO/ γ -Al₂O₃ の強度がわずかに大きくなったものの両者に顕著な差は見られず、2 wt%以下であれば自己吸収効果をほぼ無視できると判断した。

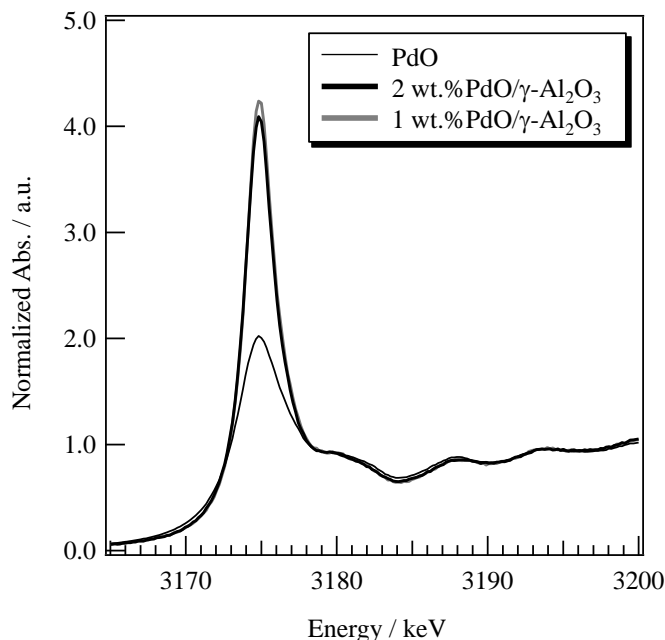


Fig. 4-8 Self-absorption effect in Pd L₃-edge XANES spectra of PdO.

次に Pd L₃-edge の XAS の標準試料として、2 wt.%Pd/ γ -Al₂O₃, 2 wt.%PdO/ γ -Al₂O₃, LaPdO₃, K₂PdCl₆ を測定した。LaPdO₃, K₂PdCl₆ は分散担持することが困難なためそのまま測定した(Fig. 4-9)。K₂PdCl₆ では Cl 由来の蛍光 X 線エネルギー(2.62 keV)が Pd L₃-edge 由来のそれと近い(2.84 keV)ため、S/N 比が悪いスペクトルとなっている。6 配位構造をとる Pd³⁺(LaPdO₃)と Pd⁴⁺(K₂PdCl₆)では、結晶場分裂に由来した 2 つのピークが認められない。このことから、Pd イオンの電子配置はそれぞれ d⁷(t_{2g}⁶ e_g¹), d⁶(t_{2g}⁶ e_g⁰)で、塩化物錯体中の Pd⁴⁺は低スピンであることがわかる。なお、酸化物イオンが 6 配位した Pd⁴⁺も低スピンであることが報告されている[8]。また、平均価数が高くなるのに従い、ピーク位置が高エネルギー側へシフトした。これは、電子を失うことで核と 2p 軌道電子間の束縛エネルギーが増加し、電子を励起するのに余分なエネルギーが必要になったためである。そこで、2 wt.%PdO/ γ -Al₂O₃ のホワイトラインピーク位置を基準として、各試料のメインピーク位置のエネルギーとの差を chemical shift と定義し、平均価数に対してプロットしたものを Fig. 4-9(B)に示す。L₃-edge スペクトルのホワイトラインピーク面積が価数(d 電子数)に対して線形関係にあるため、正しくはピーク面積に対してプロットすべきである。しかし、前述したように自己吸収効果が無視できない試料があるため、本研究ではピーク位置に対してプロットした。その結果、平均価数が増加すると chemical shift も増加する傾向を示したが、これら

の試料間での線形関係は確認できなかった。

以上の Pd L₃-edge XAS に関する基礎的検討から、メカノケミカル法により調製した試料では自己吸収効果が無視できるため、ピーク強度の議論が可能であると考えられる。すなわち、Pd が混合原子価であった場合の Pd イオン組成比といった定量的な情報が得られ、また、その時のピークの位置から価数が推定できることがわかった。

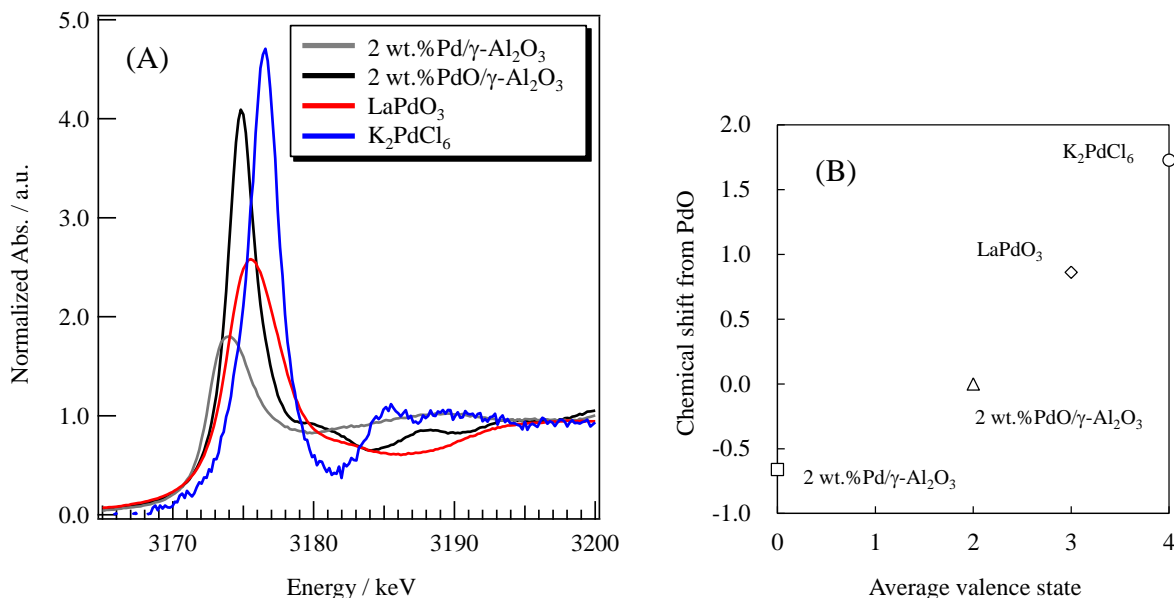


Fig. 4-9 Pd L₃-edge XANES spectra of reference materials (A), and chemical shift of each materials against average valence state (B).

メカノケミカル法により得られた試料の Pd L₃-edge XAS を Fig. 4-10 に示す。反応時間に応じて複雑にスペクトルが変化していることがわかる。Fig. 4-10(A)において、メインピークより高エネルギー側の 3180-3200 eV の領域に着目すると、LaFe_{0.5}Pd_{0.5}O₃(PdO)には3つのピークを有する振動構造が確認できた。反応時間が20時間以上になるとこの振動構造が消滅し、3190 eV 付近から吸光度が緩やかに上昇するスペクトルへと変化した。これは PdO がメカノケミカル処理により別の構造へと変化したことを意味し、PdO の消滅と Pd 固溶種の生成を示した K-edge の XAFS 分析の結果とも一致している。XANES 領域(Fig. 4-10(B))を見ると、LaFe_{0.5}Pd_{0.5}O₃(PdO)は Pd²⁺由来の1本のシャープなピークであった。反応時間5, 10 時間では、その Pd²⁺(PdO)由来のピーク強度が減少し、同時に高エネルギー側(3176.9 eV)にショルダーが新たに出現した。反応時間が20 時間を超えるとこのショルダーは明確なピークへと変化した、40 時間でさらに強度が増加、熱処理で最も強度が強くなった。一方、Pd²⁺由来のピークはショルダーとして完全に消失することなく残存していた。これはメカノケミカル反応により得られた試料は PdO(Pd²⁺)が残存していることを示し、K-edge スペクトルの結果と一致していた。

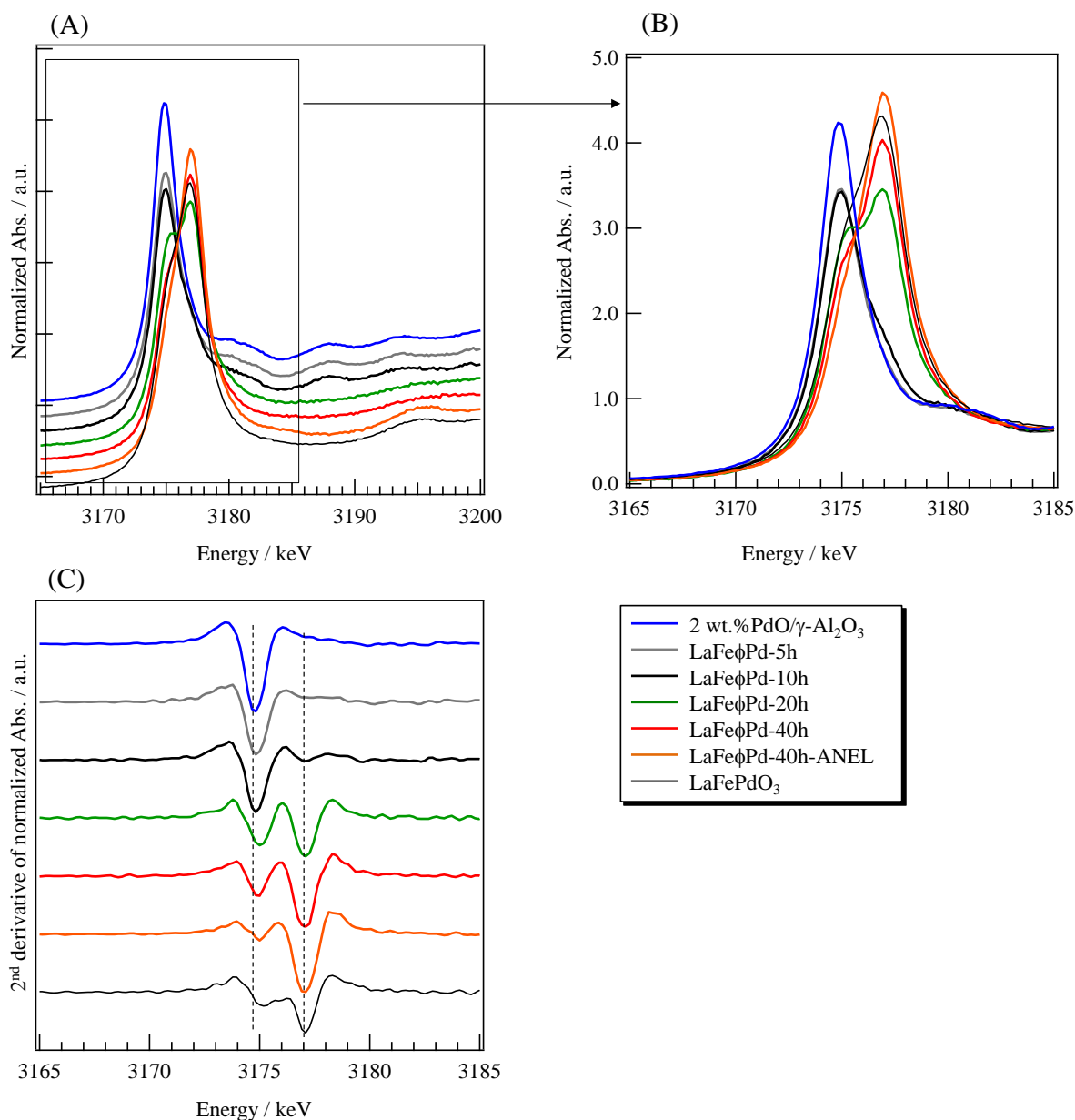


Fig. 4-10 Pd L₃-edge XANES spectra of La-Fe-Pd-O oxides.
 (A) stack plot, (B) multiple plot and (C) 2nd derivative of spectra

2次微分スペクトル(Fig. 4-10(C))を用いて、スペクトルへ寄与している成分を分離すると、反応時間 20 時間以降では Pd²⁺由来(3174.8 eV)のピークが 0.5 eV 程度高エネルギー側へシフトしていた。これと同時に新たに高エネルギー側にピーク(3177.1 eV)が出現したが、このピーク的位置は反応時間に対して変化することはなかった。また、K-edge の XAFS 分析により Pd イオンがペロブスカイト型酸化物に固溶しているとされる LaFeϕPd-40h-ANEL および LaFePdO₃ においても、2 成分がスペクトルに寄与していた。既に述べたように、結晶場分裂に由来する XANES ピークの分裂は Pd イオンの場合実現し得ないことから、この結果は La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物に固溶した Pd イオンは単一のイオン組成ではなく、混合原子価であることを示す決定的な

証拠であると言える。

これらの結果を定量的に考察するために、Arctangent 関数と Lorentz 関数を用いた非線形最小二乗法によるスペクトルのピーク分離[9][10]を行った。Arctangent 関数と Lorentz 関数を組み合わせて 1 つの関数とし、2 種類の寄与がある場合はこれを 2 つ用いてフィッティングを行った。Arctangent 関数の変曲点と Lorentz 関数の中心が常に一致するように、共通のパラメータを用いた。なお、Arctangent 関数は s,p 連続帯への遷移、Lorentz 関数は d 軌道への遷移を模擬している[10]。LaFePdO₃ におけるフィッティングの例を Fig. 4-11 に示した。他の試料についても同様の解析を行い、ピーク位置と面積を計算した結果を Table 4-2 に示す。標準試料である 2 wt.%PdO/γ-Al₂O₃ の面積値は 14 となり、他の報告例とほぼ一致した[5]。

Kim らは、Pd L₃-edge XAS において chemical shift が Pd³⁺, Pd⁴⁺ の場合それぞれ 1.1 eV, 2.2 eV であることを見出している[4]。本研究で行ったメカノケミカル処理により新たに出現したピーク (Table 4-2 中 Peak 2) は、Pd²⁺ に比べ 2.2 eV シフトしており、また、熱処理を施しても消失しないことから、熱的に不安定な単独酸化物 (PdO₂ など) ではなくペロブスカイト型酸化物に固溶した Pd⁴⁺ の存在を示唆している。一方で、Peak 1 は最大でも 0.5 eV 程度のシフトに留まっていた。LaFePdO₃ 中の Pd は B-site に固溶していること、また chemical shift が 1.1 eV より小さいことを考慮すると、Peak 1 は Pd²⁺ 由来であり、ペロブスカイト型酸化物への Pd²⁺ の固溶量に応じてスペクトルが 0.0-0.5 eV の範囲でシフトしたと考えられる。

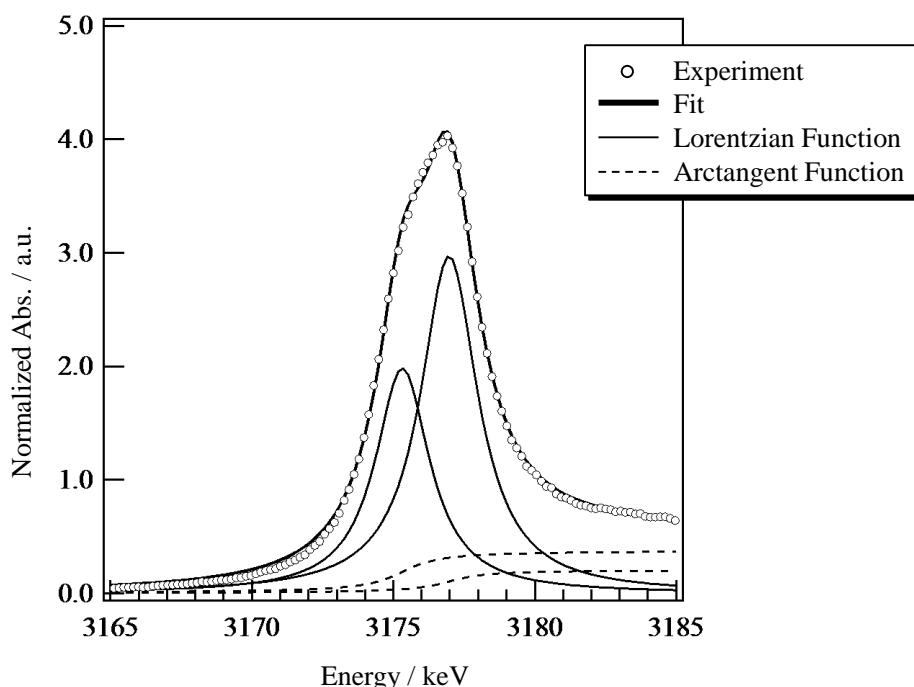


Fig. 4-11 Pd L₃-edge XANES peak-fitting results of LaFePdO₃.

各ピークの面積値から Pd^{4+} と Pd^{2+} の量比を定量したところ、その存在比は $\text{Pd}^{4+}:\text{Pd}^{2+}=55:45$ と $1:1$ に近く、 LaFePdO_3 の Pd イオンは Pd^{3+} 単独ではなく Pd^{4+} と Pd^{2+} の混合原子価であり、平均価数が 3 価であることが明らかとなった。一方、メカノケミカル処理後に熱処理を施した $\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h-ANEL}$ では、 $\text{Pd}^{4+}:\text{Pd}^{2+}=41:59$ であり LaFePdO_3 とは異なる Pd イオンの組成となった。 Pd^{4+} の生成量が多いのは、空気雰囲気中でメカノケミカルを処理を行った際に、気相酸素との酸化反応が促進されたものと推察される(この点に関して次節で議論する)。

Table 4-2 Peak fitting results of Pd L_3 -edge XANES spectra.

sample	Peak 1		Peak 2		Amount of		Average oxidation state of Pd
	Area 1	$\Delta E / \text{eV}^{\text{a)}$	Area 2	$\Delta E / \text{eV}$	Pd^{2+}	Pd^{4+}	
2 wt.%PdO/ γ - Al_2O_3	14.0	± 0.00	-	-	1.00	0.00	2.0
LaFe ϕ Pd-5h	11.7	0.07	1.0	2.16	0.96	0.04	2.1
LaFe ϕ Pd-10h	11.4	0.07	1.8	2.20	0.93	0.07	2.2
LaFe ϕ Pd-20h	7.6	0.26	8.1	2.23	0.65	0.35	2.7
LaFe ϕ Pd-40h	5.8	0.27	10.7	2.21	0.52	0.48	3.0
LaFe ϕ Pd-40h-ANEL	4.5	0.40	13.0	2.24	0.41	0.59	3.2
LaFePdO ₃	6.8	0.46	11.3	2.16	0.54	0.45	2.9

^{a)} chemical shift from 2wt.%PdO/ Al_2O_3

^{b)} $\text{Pd}^{2+} = \text{Area}1/14.0 / (\text{Area}1/14.0 + \text{Area}2/28)$

3-3 X線吸収分光法による Fe イオンの局所構造解析

前節では、メカノケミカル処理が Pd イオンの局所構造と化学状態に与える影響を明らかにした。本節では、Fe K-edge XAFS 分析を通じてメカノケミカル処理が Fe イオンに及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

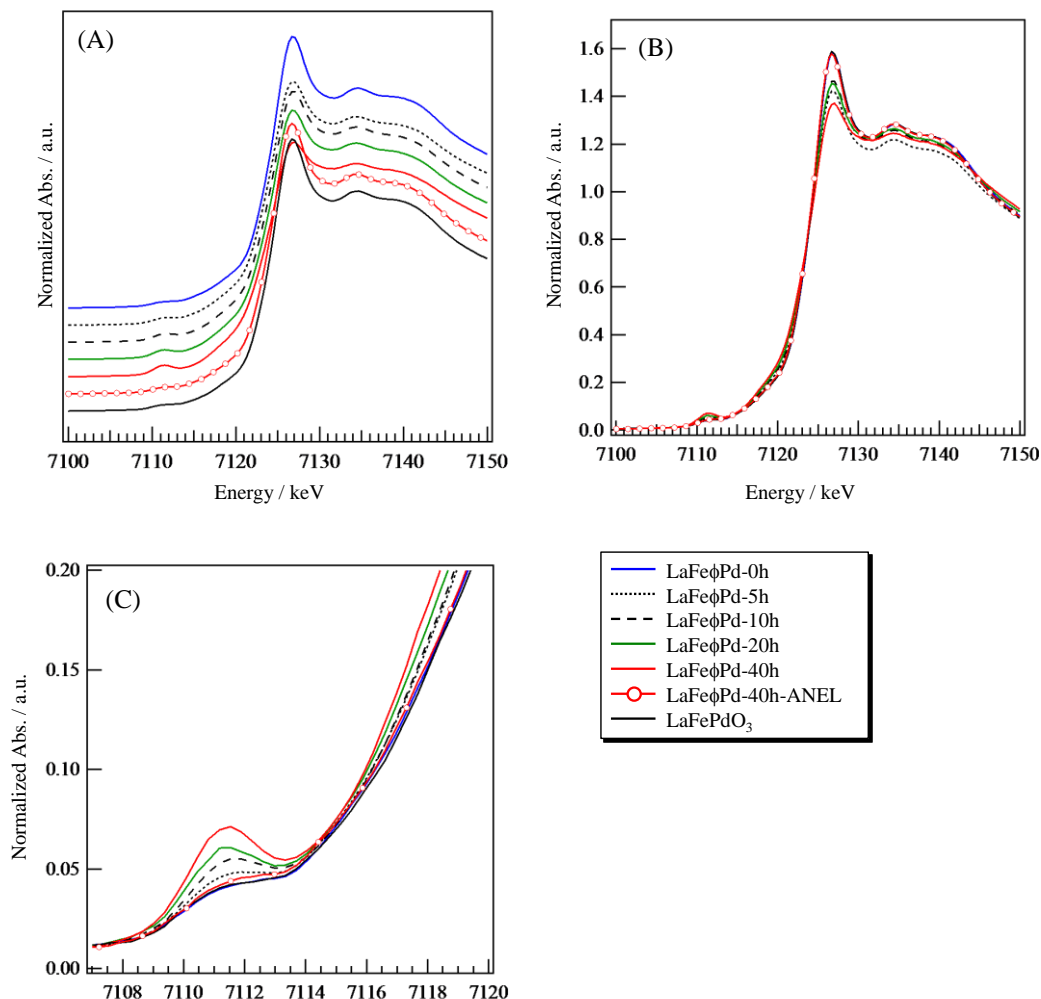


Fig. 4-12 Fe K-edge XANES spectra of La-Fe-Pd-O oxides.

(A) Stack plot, (B) multiple plot, (C) pre-edge region

メカノケミカル処理により得られた試料の Fe K-edge XANES スペクトルを Fig. 4-12 に示す。どの試料も今までに報告[11]された LaFeO₃ に特徴的なスペクトル構造を有しており、ペロブスカイト型構造の分解や相転移は起きていないと考えられる。しかし、メカノケミカル処理により 7108-7114 eV のプレッジ領域と 7114-7125 eV のスペクトルの立ち上がり(ポストプレッジ)領域では吸光度が増大し、7126 eV に見られる最も強い吸収ピークの強度は減少した。この 7126 eV における強い吸収ピークは Fe 1s→4p 遷移に相当し、この強度の減少は Fe 1s から 4p 軌道への遷移確率が減少したことを示す。その減少分は、プレッジ領域とそれより高エネルギーのポスト

プレッジ領域への遷移確率の増加に分配されたものと考えられる。したがって、プレッジ・ポストプレッジにおける変化は、Fe イオンの状態変化を解明する手がかりになると考えられる。

プレッジピーク(7111.4 eV, Fig. 4-12(C))は、Fe 1s → 3d 四重極子遷移と d-p 混成軌道(Fe 3d, O 2p)の双極子遷移に帰属されており、この位置に出現するピークは Fe⁴⁺ を含有したペロブスカイトに特徴的であるとされる[11]。例えば、Fe⁴⁺を強制的に格子内に生成させた La_{1-x}Sr_xFeO₃ では、Sr 置換量の増加と共に Fe K-edge のプレッジピークが増大しており本研究と傾向が一致する[11][12]。

Fe イオンの d 軌道は結晶場の相互作用によって分裂し、八面体結晶場では 3 つの縮重した軌道(t_{2g})と 2 つの縮重した軌道(e_g)が生成する。LaFeO₃(Fe³⁺)では d 軌道に電子を 5 つ持ち、フントの規則により電子を各軌道に分配していくと Fig. 4-13 のようになり、1s 電子の励起先は 2 通り存在する。一方、Fe⁴⁺が生成した場合、SrFeO₃ を例にすると Fig. 4-14 のようになり、1s 電子の励起先は 3 通り存在する。そのため、Fe³⁺ よりも遷移確率が上昇し、プレッジピーク強度が増加したと考えられる。7114-7125 eV におけるポストプレッジ領域の吸光度の増加も Fe⁴⁺イオンを含む酸化物に特徴的に出現するとされている[13][14]。これは、Fe⁴⁺では Fe 1s 電子が 4p 軌道に励起された後に酸化物イオンの 2p 軌道から電荷の移動(Ligand-to-metal charge transfer)が起きるためであると考えられている(Fig. 4-15)[13][14]。以上の考察から、Pd と同様に Fe³⁺ イオンの一部がメカノケミカル処理により酸化され、Fe⁴⁺が生成したと考えられる。

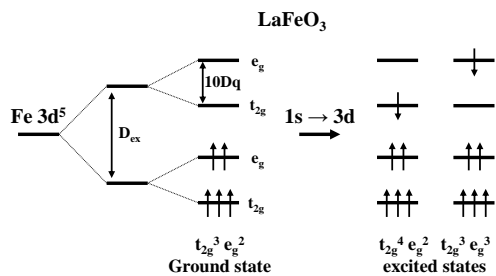


Fig. 4-13 Spin-polarized diagram of the 3d⁵ levels in LaFeO₃. [11]

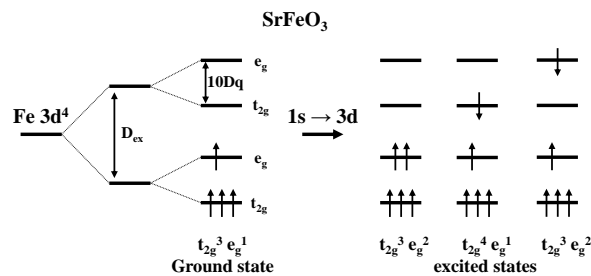


Fig. 4-14 Spin-polarized diagram for 3d⁴ levels in SrFeO₃. [11]

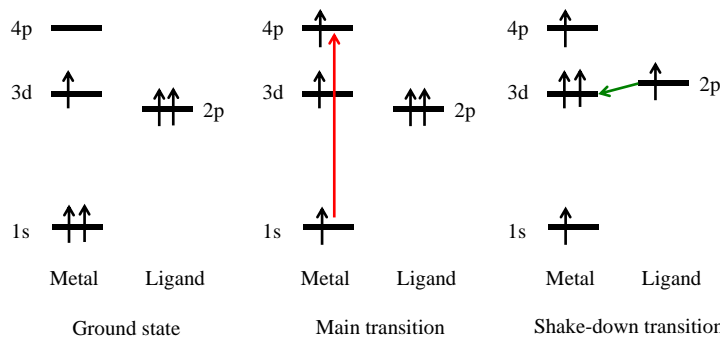


Fig. 4-15 Schematic diagram of LMCT-shakedown transition.

3-4 昇温脱離(O₂-TPD)測定によるペロブスカイト型酸化物の酸素脱離挙動追跡

Fe⁴⁺は熱的に不安定であり、高温で還元されてFe³⁺に戻ると考えられる。その際に格子酸素を酸素分子として放出するため、O₂-TPDにより脱離量を定量し、Fe⁴⁺の量を試みた。Fig. 4-16にはO₂-TPD測定結果を示しており、図中の数値は脱離量を計算した結果である。脱離量の単位はH₂-TPRと同様、1 molあたりの重量で規格化した。

LaFe ϕ Pd-0hでは557-783 °CにPdOの熱分解によるO₂脱離ピークが見られた[15]。PdOは1 molの触媒中に50 mmol添加されており、(4-1)式からO₂脱離量はこの半分であることがわかる。したがってLaFe ϕ Pd-0hでの酸素脱離量25.8 mmolは妥当であると言える。ボールミル処理によりPdOの熱分解温度は高温側にシフトしたことから、ペロブスカイト型構造に組み込まれたことでPdイオンの化学的安定性が向上したと考えられる。LaFe ϕ Pd-20, 40hでは、新たに275 °Cを脱離開始温度とするピークが認められた。これは、Feイオンの還元(Fe⁴⁺→Fe³⁺)によるO₂脱離ピークであると考えられる。O₂脱離量からFe⁴⁺の量を定量すると、20時間の試料では7.6 at.%, 40時間の試料では11.5 at.%のFe⁴⁺が存在することが示唆された。

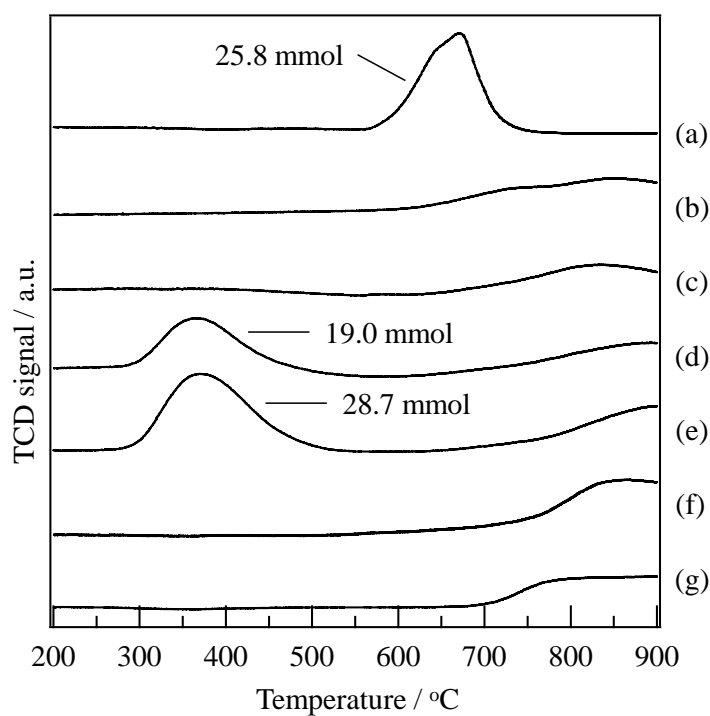


Fig. 4-16 O₂-TPR profiles of La-Fe-Pd-O oxides. (a) LaFe ϕ Pd-0h, (b) LaFe ϕ Pd-5h, (c) LaFe ϕ Pd-10h, (d) LaFe ϕ Pd-20h, (e) LaFe ϕ Pd-40h, (f) LaFe ϕ Pd-40h-ANEL, (g) LaFePdO₃

3-5 昇温還元(H₂-TPR)測定によるペロブスカイト型酸化物の還元挙動追跡

メカノケミカル処理による Pd イオンの La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物への複合化とそれに伴う Pd イオン-La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物間に発現する相互作用について知見を得るために、Pd イオンの還元挙動を H₂-TPR を用いて追跡した。Fig. 4-17(A)に調製した試料の H₂-TPR 測定結果を示す。(B)は 50-300 °C の拡大図、(C)は (a)(b)のみについて縦軸のスケールを拡大したものである。また、Table 4-3 に 1 mol の試料重量で規格化した水素消費量の定量結果を示す。Pd³⁺を仮定した場合は 0.075 [mol H₂ / 1 mol sample]、Pd⁴⁺を仮定した場合は 0.10 [mol H₂ / 1 mol sample]の水素消費となることを付記しておく。

Fig. 4-17(C)より、LaFe ϕ には 200 °C から 600 °C に Fe イオン由来の還元挙動が見られた。この時の水素消費量は 0.014 mol と、存在する Fe イオン量(0.95 mol)の 1.5 % であることから、La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物にわずかに存在するとされる Fe⁴⁺や酸化物表面の Fe³⁺の還元であると考えられる[18][19]。700 °C 以上では、バルク内の Fe イオンの還元が開始したことでシグナルが急激に上昇している。一方、LaFe ϕ と PdO の物理的混合物である LaFe ϕ Pd-0h では、60 °C に水素発生を意味する負のピークが見られた。これは、60 °C 以下で PdO が Pd⁰に還元され、Pd⁰の水素吸蔵により生成した水素化物が分解したことで水素が発生し、負のピークとして観測されたと考えられる[21]。負のピークの後、100 °C から緩やかに還元が開始していたが、還元終了温度は LaFe ϕ と同じであった。LaFe ϕ に比べ LaFe ϕ Pd-0h の Fe イオンの還元温度が低いのは、Pd⁰上に解離吸着した水素原子がペロブスカイト型酸化物へ移動し、還元が促進されるためである[22]。メカノケミカル処理した試料は、LaFe ϕ Pd-5h および 10h において負のピークが見られたが、その強度は LaFe ϕ Pd-0h に比べて小さく、それより高温で還元を示す正のピークが認められたことから、PdO の状態が変化し、ペロブスカイト型酸化物上に分散もしくは格子内に固溶していると考えられる。LaFe ϕ Pd-20h では負のピークが完全に消滅し、還元ピークのみが 173 °C に認められた。この時の水素消費量は 0.129 mol であり、PdO 添加量 0.05 mol よりも 2 倍以上の水素消費が見られた。これは、XAFS 測定の結果を考慮すると、Pdⁿ⁺(n=2,4)イオンと Fe⁴⁺イオンの還元が併起していると考えられる。さらに長時間のメカノケミカル処理を施した LaFe ϕ Pd-40h では、ピーク温度が 221 °C と、高温側にシフトし、Fe⁴⁺の量が増加したことで水素還元量がさらに増加した。熱処理を施した試料(LaFePd-40h-ANEL)では、熱処理を行う前に見られていた多量の水素消費が消滅し、178 °C に還元ピークが出現した。LaFePdO₃と比べ還元ピーク温度が 77 °C 高温に位置するものの、全水素消費量は LaFePdO₃とほぼ同等の 0.103 mol であった。これは PdO の添加量と同じであるため Pd²⁺イオン全てを Pd⁰に還元できる水素量であるが、高酸化数の Pd イオンの存在や Fe イオンの還元も寄与していると考え、この還元ピークで全ての Pd イオンは還元されないものと考えられる[17][20]。

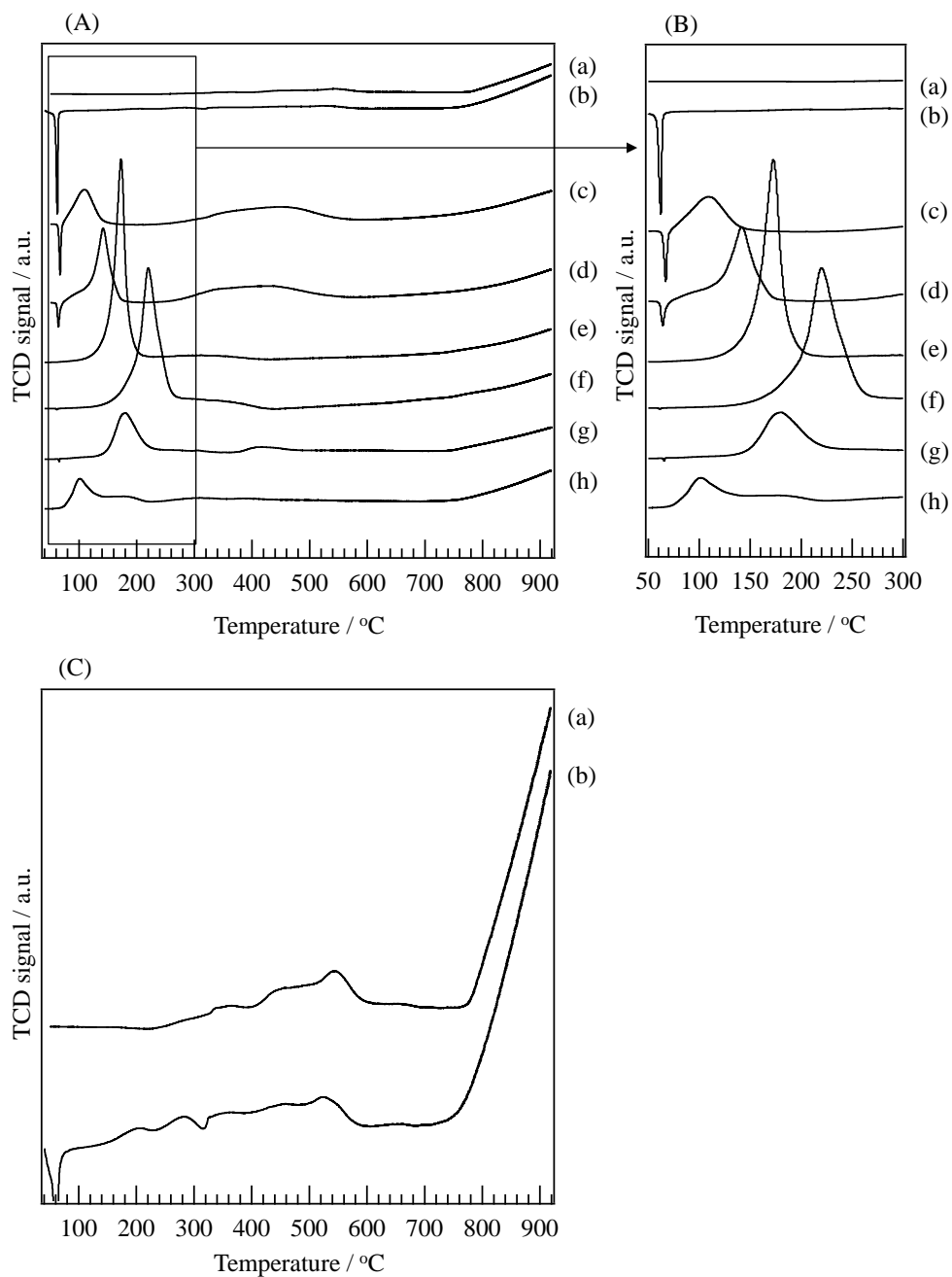


Fig. 4-17 H₂-TPR profiles of La-Fe-Pd-O oxides. (a) LaFe ϕ , (b) LaFe ϕ Pd-0h, (c) LaFe ϕ Pd-5h, (d) LaFe ϕ Pd-10h, (e) LaFe ϕ Pd-20h, (f) LaFe ϕ Pd-40h, (g) LaFe ϕ Pd-40h-ANEL, (h) LaFePdO₃

Table 4-3 H₂ consumption of La-Fe-Pd-O oxides.

sample	Total H ₂ consumption [mol/mol sample] ^{a)}	Temperature / °C		
		60-250	250-450	450-700
LaFeφ	0.014		0.014	
LaFeφPd-0h	0.020		0.020	
LaFeφPd-20h	0.157	0.129	0.028	-
LaFeφPd-40h	0.188	0.138	0.050	-
LaFeφPd-40h-ANEL	0.103	0.047	0.056	
LaFePdO ₃	0.101	0.040	0.061	

a) formula weight of sample: LaFeφ = 239.96 g mol⁻¹, the others = 245.27 g mol⁻¹

次に、Pd の XAFS と O₂-TPD 測定結果を加味し、予想される水素消費量と実験的に求めた水素消費量を比較した(Table 4-4). メカノケミカル法により得られた試料は、LaFeφPd-20h で実験値が予想値を少し上回っていたが、H₂-TPR 測定結果は Pd イオンと Fe⁴⁺の還元としてほぼ解釈できる. 一方、LaFeφPd-40h-ANEL, LaFePdO₃ では実験値が予想値の 50-60%であり、この温度域では Pd イオン全てが完全に還元されないことを示している. この結果は、第 3 章の DXAFS 測定結果とも一致する.

Table 4-4 Comparison of actual and expected H₂ consumption (60-250 °C).

sample	H ₂ consumption (exp.) [mol/mol sample]	Expected H ₂ consumption [mol/mol sample]		
		Total (Pd+Fe)	Pd ⁿ⁺ →Pd ⁰	Fe ⁴⁺ →Fe ³⁺
LaFeφPd-20h	0.129	0.106	0.068	0.038
LaFeφPd-40h	0.138	0.133	0.075	0.058
LaFeφPd-40h-ANEL	0.047	0.080	0.080	-
LaFePdO ₃	0.040	0.075	0.075	-

3-6 X線光電子分光法(XPS)による表面状態評価

Fig. 4-18(A)(B)(C)に XPS core-level 測定の結果を Pd 3d, La 3d, Fe 2p についてそれぞれ示す. (A)Pd 3d では全ての試料で $3d_{3/2}$ のピークが PdO と同じ束縛エネルギーを有するピークと PdO よりも高い束縛エネルギーを有するピークの2本に分裂していた. その分裂幅は 1.8 eV であることから, Pd イオンは Pd^{2+} と Pd^{4+} の混合原子価であると考えられる[23][24]. また, Pd^{2+} 由来のピーク強度は $\text{LaFe}\phi\text{Pd-20h}$ よりも $\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h}$ の方が小さく, 熱処理($\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h-ANEL}$)を行うことで再びその強度が増加した. この結果は, Pd イオンが混合原子価で存在し, メカノケミカル処理時間に応じて $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$ 比が変化するという Pd L_3 -edge XAS の結果と一致している. (B)La 3d では試料間で顕著な変化は認められず, LaFeO_3 の La^{3+} に典型的なスペクトルを示した[25] ことから La イオンはメカノケミカル処理による影響を受けないと考えられる. (C)Fe 2p でも試料間で顕著な変化は認められなかった. O_2 -TPD 測定により Fe^{4+} の存在が示唆されていたが, Fe 2p の XPS スペクトルから Fe^{3+} と Fe^{4+} を区別することは難しく [26][27], Fe^{4+} の量も少ないため, このような結果になったと考えられる.

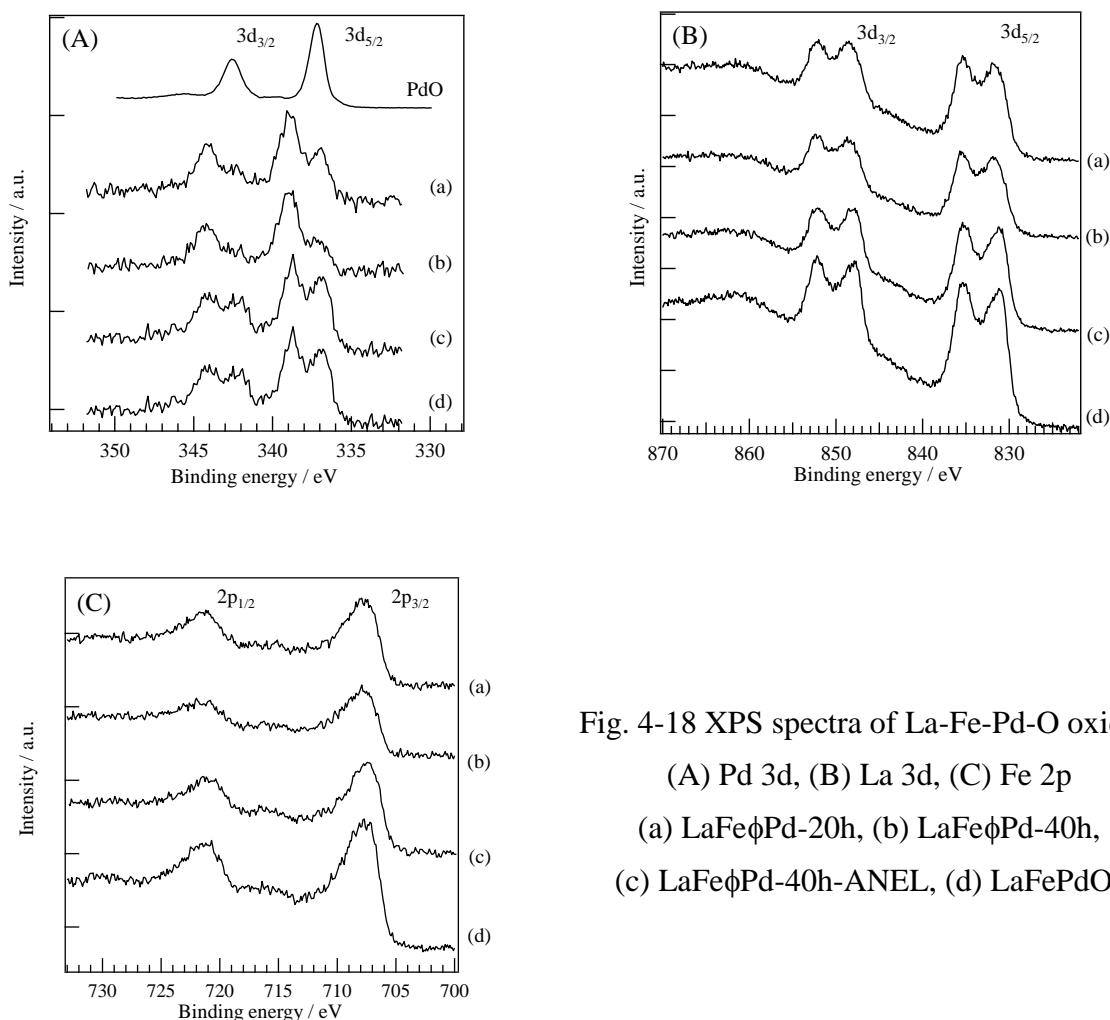


Fig. 4-18 XPS spectra of La-Fe-Pd-O oxides.

(A) Pd 3d, (B) La 3d, (C) Fe 2p

(a) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-20h}$, (b) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h}$,

(c) $\text{LaFe}\phi\text{Pd-40h-ANEL}$, (d) LaFePdO_3

3-7 CO による NO 還元反応試験

メカノケミカル処理により得られた試料について NO-CO 活性試験を行った結果を Fig. 4-19(a)-(d)に示す. メカノケミカル処理時間が長いほど活性曲線が高温側に位置し, 触媒活性が低下する結果となった. しかし, 処理時間に伴い比表面積が低下しており LaFe ϕ Pd-40h では LaFePdO₃ に比べ約 1/6 となったことから, 単純に活性を比較することはできないと考えられる. なお, メカノケミカル処理中における粉末の凝集を防ぐ手段を講じれば, 活性向上の余地はあると推察される.

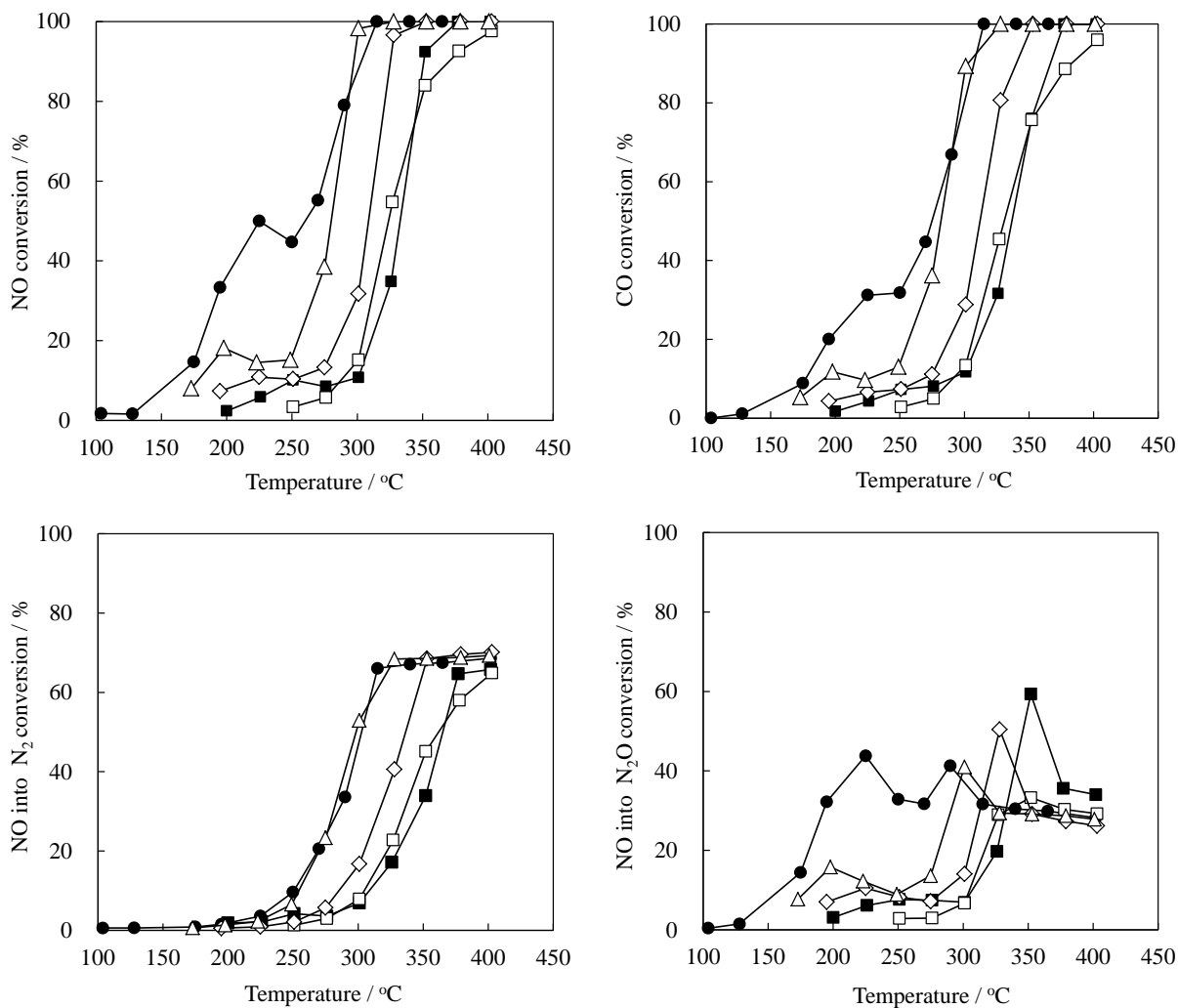


Fig. 4-19 Catalyst activity curve of NO reduction by CO. (A) NO conversion, (B) CO conversion, (C) NO into N₂ conversion, (D) NO into N₂O conversion
 (△) LaFe ϕ Pd-10h (6.9 m²g⁻¹), (◇) LaFe ϕ Pd-20h (4.8 m²g⁻¹), (□) LaFe ϕ Pd-40h(2.8 m²g⁻¹),
 (■) LaFe ϕ Pd-40h-ANEL(2.8 m²g⁻¹), (●) LaFePdO₃(16 m²g⁻¹)
 (): Specific surface area

第4節 本章のまとめ

本章では、ボールミルを用いたメカノケミカル固相-固相反応に着目し、La-Fe系ペロブスカイト型酸化物と酸化パラジウム(PdO)の混合物をボールミルで処理してメカノケミカル反応を起こし、Pdイオンをペロブスカイト型酸化物表面から反応させることで、貴金属含有量の低減を目指した材料合成とその評価を行った。

メカノケミカル固相反応によりLa-Fe-Pd系ペロブスカイト型酸化物を調製し、Pdの局所構造と化学状態変化をPd K-, L₃-edge X線吸収スペクトル(XAS)を用いて追跡したところ、固相反応時間の経過とともにPd固容量が増加し、さらに熱処理を施すことで全てのPdがLa-Fe系ペロブスカイトに固溶することがわかった。固溶したPdは混合原子価(Pd⁴⁺/Pd²⁺)で存在し、その比はメカノケミカル処理時間により変化した。

本研究の結果は、K-edge XAFSによる局所構造と化学結合分析だけでは導くことができず、Pd L₃-edge XAFSによるd電子状態(価数)に関する情報を抽出し、両者を相補的に用いて多角的に議論することがPdの化学状態を正しく評価するためには重要であることを示している。

触媒活性に関して、メカノケミカル処理時間が長いほど活性曲線が高温側に位置し、活性が低下する結果となった。処理時間に伴い比表面積が低下することから、単純に活性を比較することはできないと考えられるが、メカノケミカル合成による触媒合成では、処理中における粉末の凝集を防ぐ手段を講じる必要性を明らかにした。

参考文献

- [1] R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, **119**(1-4) (2007) 83-87.
- [2] T. Uchiyama, R. Karita, M. Nishibori, H. Einaga, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, **251** (2015) 7-13.
- [3] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, and E. Zschech, *Physical Review B* **46** (1992) 3283
- [4] S. J. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau, J.Y. Kim, J.H. Choy, *Journal of Materials Chemistry*, **12**(4) (2002) 995-1000.
- [5] K. Shimizu, Y. Kamiya, K. OSAKI, H. YOSHIDA, A. SATSUMA, *Catalysis Science and Technology*, **2**(4) (2012) 767-772.
- [6] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. Van Bokhoven, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(34) (2009) 15140-15147.
- [7] T. Kubota, Y. Kitajima, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **72**(4) (1999) 673-681.
- [8] G. Demazeau, I. Omeran, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin*, **11**(11) (1976) 1449-1452.
- [9] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (2005) 537-541.
- [10] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer series in surface sciences **25**, (2003)
- [11] O. Haas, U. F. Vogt, C. Soltmann, A. Braun, W. Yoon, X. Q. Yang, T. Graule, *Materials Research Bulletin*, **44**(6) (2009) 1397-1404.
- [12] O. Haas, C. Ludwig, U. Bergmann, R. N. Singh, A. Braun, T. Graule, *Journal of Solid State Chemistry*, **184**(12) (2011) 3163-3171.
- [13] M. VRAČAR, A. Kuzmin, R. Merkle, J. Purans, E. A. Kotomin, J. Maier, O. Mathon, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **76**(17) (2007)
- [14] M. Idrees, M. Nadeem, N. Sung, T. Asanova, T. J. Shin, *Chemical Physics Letters*, **612** (2014) 262-265.
- [15] K. Furuta, A. Nishida, H. Yata, K. Narui, Y. Kohtoku, *Applied Catalysis A: General*, **164**(1-2) (1997) 149-157.
- [16] Y. Ozawa, Y. Tochiyama, M. Nagai, S. Omi, *Chemical Engineering Science*, **58**(3-6) (2003) 671-677.
- [17] A. Eyssler, A. Winkler, P. Mandaliev, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Applied Catalysis B: Environmental*, **106**(3-4) (2011) 494-502.
- [18] G. C. M. RODRÍGUEZ, K. Kelm, S. Heikens, W. GRÜNERT, B. Saruhan, *Catalysis Today*, **184**(1) (2012) 184-191.
- [19] G. C. MONDRAGÓN RODRÍGUEZ, B. Saruhan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**(3-4) (2010) 304-313.
- [20] B. Levasseur, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, **343**(1-2) (2008) 29-38.
- [21] C. Amairia, S. Fessi, A. Ghorbel, A. RÎVES, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **103**(2) (2011) 379-389.
- [22] A. Tou, H. Einaga, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, **201**(1) (2013) 103-108.
- [23] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. Eden Prairie, MN (1992)
- [24] K. Paredis, L. K. Ono, F. Behafarid, Z. Zhang, J. C. Yang, A. I. Frenkel, B. R. Cuenya, *Journal of the American Chemical Society*, **133**(34) (2011) 13455-13464.
- [25] P. Xiao, L. Zhong, J. Zhu, J. Hong, J. Li, H. Li, Y. Zhu, *Catalysis Today*, **258** (2015) 660-667.
- [26] V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi, T. V. Bakas, S. G. Neophytides, C. N. Costa, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**(1-2) (2009) 1-11.
- [27] S. Mathi, S. Jaya, R. Jagadish, R. S. Rao, R. Asokamani, *Physical Review B*, **43**(16) (1991) 13274-13279.

第5章 メカノケミカル処理したペロブスカイト型酸化物に生じる欠陥構造の解明

第1節 緒言

第4章において、メカノケミカル処理がPdイオンだけではなくFeイオンにも影響を与え、本来、Feイオンが3価であるはずのLa-Fe系ペロブスカイト型酸化物中にFe⁴⁺が生成することを明らかにした。これはメカノケミカル処理が固相(ペロブスカイト型酸化物)-気相(酸素)反応を促進した結果であると考えられ、メカノケミカル処理により未置換のLa-Fe系ペロブスカイト型酸化物中にFe⁴⁺を生成させることができるという固体科学の分野における新規な発見である。しかし、これまでメカノケミカル法は、材料合成法としての側面が強く、既に合成されたペロブスカイト型酸化物に対するメカノケミカル処理の効果については、詳しく検討は行われていない。

本章では、これまで検討を重ねてきたペロブスカイト型酸化物であるLaFeO₃についてメカノケミカル処理がFeイオンに与える影響をX線吸収分光法を用いて調査し、その酸素脱離能との相関を明らかにすることで、LaFeO₃に生じる欠陥構造について議論した。

第2節 実験方法

2-1 試料調製

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ および LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Gd}$)は、各金属硝酸塩を原料とするリソング酸添加法により、第2章の LaFeO_3 と同じ方法で合成した。 EuFeO_3 は Eu_2O_3 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をモル比 1:1 で混合した後、 1000°C で5時間空気焼成することで合成した。

ボールミル処理条件について以下に示す。以降では試料組成と処理時間を反映して便宜的に LaFeO_{3-xh} と表記する(x : 処理時間)。

装置: Pulverisette 7, Fritsch 社製

公転自転比率(公転: 自転): 1: -2

ポット回転数: 300 rpm

容器: ジルコニア製, 45 cc

ボール: ジルコニア製, 5 mmφ, 50 個

試料重量: 2.0 g

雰囲気: 空気, 大気圧

2-2 X線回折法

第2章と同様の方法で行った。

2-3 水素による昇温還元(H_2 -TPR)測定

第4章と同様の方法で行った。検出器(TCD)を通過した後のガスは、四重極質量分析計(Q-mass, Pfeiffer)を用いて定性分析した。

2-4 酸素昇温脱離(O_2 -TPD)測定

2-4-1 熱伝導度検出器(TCD)を検出器とする O_2 -TPD 測定

第4章と同様の方法で行った。

2-4-2 酸素センサを検出器とする O_2 -TPD 測定[9]

O_2 -TPD 測定では TCD を検出器として用いるのが一般的であるが、酸素以外のガスでも原理的に酸素として検出してしまいう欠点を有している。そこで本研究では、酸素濃度を直接測定できる YSZ(Yttria stabilized zirconia)酸素センサを検出器として固定床流通式反応装置へ組み込み、酸素のみ脱離を選択的に検知できるようにした。酸素センサはリアクター出口に設置し、排気ガス中の酸素を全量分析することで試料から脱離した酸素による酸素分圧の変動を検知した。

2-4-2-1 YSZ 酸素センサ

酸素センサは Fig. 5-1 のように構成され、Pt 電極が塗布された YSZ により 2 室(参照極, 測定極)に区切られている。2 室間で酸素分圧が異なると YSZ 酸素センサには Nernst 式(5-1)に従う起電力が生じるため、参照極の酸素分圧(p_0)を一定に保てば、起電力を測定することで測定極に流通するガスの酸素分圧を求めることができる。本研究では、YSZ の作動温度は 700 °C とし、参照極に Air, 測定極に N₂ ガスを流速 100 mL/min で流通させて使用した。(酸素センサの酸素分圧に対するキャリブレーション結果は Appendix を参照。)

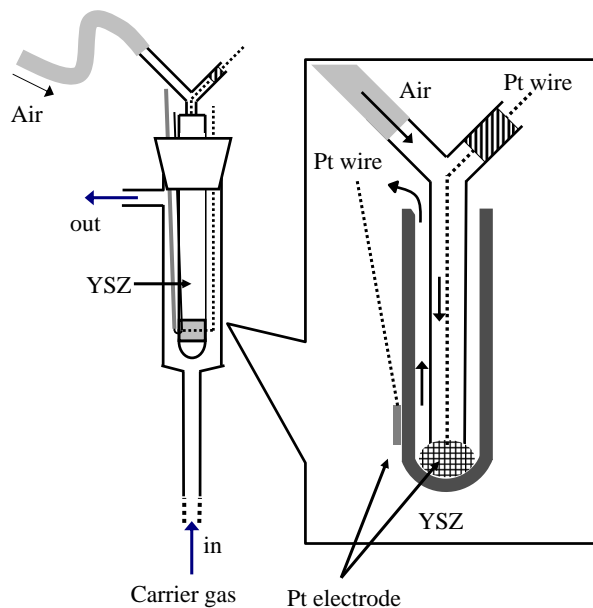


Fig. 5-1 YSZ oxygen sensor.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0} \quad (5-1)$$

n :反応電子数(=4.0), F :ファラデー定数/C·mol⁻¹, R :気体定数/J·mol⁻¹·K⁻¹
 T :作動温度/K(=973 K), p :測定極の酸素分圧, p_0 :参照極の酸素分圧(=0.21)

2-4-2-2 試料準備および前処理方法

第 4 章と同様の方法で行った。

2-5 X 線吸収スペクトル(XAS)の測定

第 2 章と同様の方法で行った。

第3節 結果と考察

3-1 X線回折法による構造解析

Fig. 5-2 にメカノケミカル処理した LaFeO_3 の X 線回折パターンを示す。 LaFeO_3 では、結晶性の高い LaFeO_3 (Orthorhombic) が得られた。メカノケミカル処理を施すと処理時間の増加にともない、回折ピークの強度が小さくなり、半値幅が増加した。これは、メカノケミカル処理により粉末が粉碎されたことによる結晶子径の縮小と結晶格子の歪みの導入によるものと考えられる。結晶子と格子歪の X 線回折パターンに与える影響を検証するために、Hall 法および Halder-Wagner 法を用いて結晶子径と格子歪をそれぞれ定量化した。(Hall 法および Halder-Wagner 法によるプロットと回帰直線については Appendix を参照。)

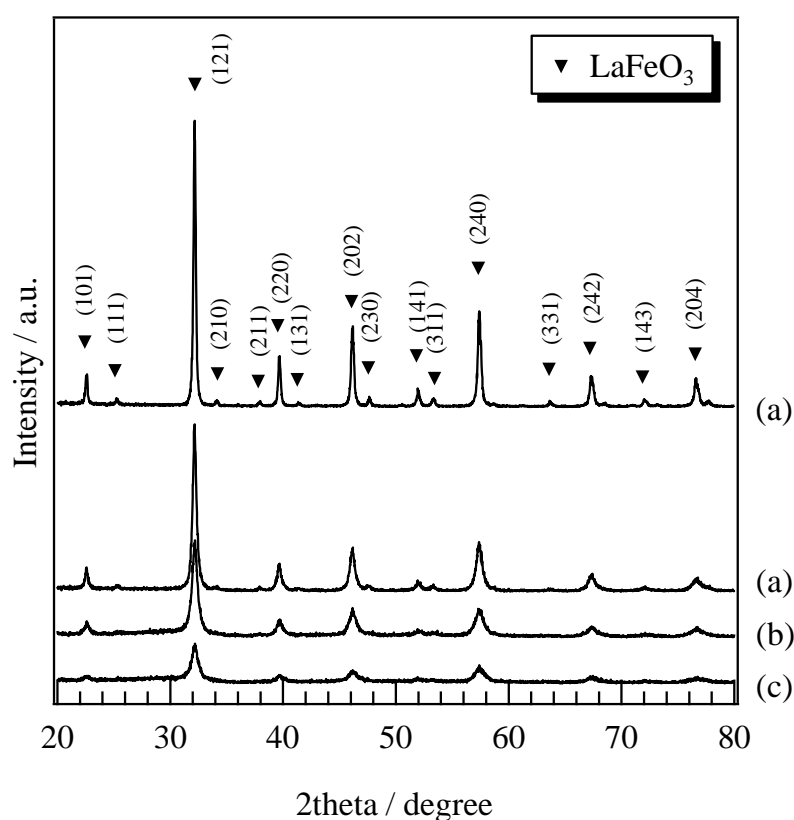


Fig. 5-2 X-ray diffraction patterns of La-Fe-O oxides.
(a) LaFeO_3 , (b) LaFeO_3 -10h, (c) LaFeO_3 -20h, (d) LaFeO_3 -40h

Table 5-1 に両手法による結晶子径、格子歪の計算結果と X 線回折パターンから計算した格子定数、(121)面の回折線から Scherrer 式を用いて算出した結晶子径を示した。Hall plot では LaFeO_3 の相関係数(R)が 0 に近く、メカノケミカル処理した LaFeO_3 では、ばらつきが大きいもののある一定の傾向がある ($R \geq 0.5-0.6$) ことがわかった。Halder-Wagner 法では、 LaFeO_3 において相関係数(R)が 0.96 であり、メカノケミカル処理した LaFeO_3 では、相関係数(R)が 0.3 程度に留まっていた。2つの手法による結

晶子径と格子歪の計算結果は相関係数が小さく厳密な議論まではできないが、結晶子径は小さく、格子歪は大きくなる傾向にあった。Hall 法では結晶子と格子歪に起因するプロファイルの広がりをも Lorentz 関数, Halder-Wagner 法ではそれぞれ Lorentz 関数, Gauss 関数で表現できると仮定している。すなわちこの結果は, LaFeO_3 における格子歪は Gauss 分布に従うことを示唆するものであり, メカノケミカル処理試料で両手法のプロットに線形関係が見出せないのは, Gauss 関数に従う格子歪と Lorentz 関数に従う格子歪の 2 相が混合しているか, これらの仮定に従わない歪みを生じているためであると考えられる。

Table 5-1 Crystal structural parameters of La-Fe-O oxides.

	Lattice constants			Hall plot			Halder-Wagner plot			(121) Crystallite size
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	L/nm	$\varepsilon/\%$	R	L/nm	$\varepsilon/\%$	R	D(121)/nm
LaFeO_3	5.563	7.857	5.557	118	0.01	0.03	97.5	0.02	0.96	52.8
$\text{LaFeO}_3\text{-5h}$	5.565	7.863	5.551	105	0.33	0.54	42.6	0.30	0.34	32.2
$\text{LaFeO}_3\text{-10h}$	5.570	7.867	5.555	-	1.10	0.60	16.0	0.36	0.33	25.4
$\text{LaFeO}_3\text{-20h}$	5.60(4)	7.75(6)	5.56(3)	26.7	0.68	0.56	17.5	0.72	0.35	16.9
$\text{LaFeO}_3\text{-40h}$	5.64(1)	7.79(1)	5.54(4)	27.2	0.93	0.58	13.9	0.89	0.33	13.6

以上の結果から, メカノケミカル処理によるピークのブロードニングは, メカノケミカル処理による結晶子の縮小と格子歪の導入が原因であることが明らかになった。また, Fig. 5-3 に示したように, 始め赤褐色に着色していた試料がメカノケミカル処理によって黒色へと変化していたことから, 結晶構造などの物理的要因だけでなく, 何らかの化学的変化が起きていることが示唆された。

(A)



(B)



(C)



(D)



(E)



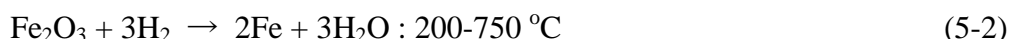
Fig. 5-3 Photo images of prepared materials.

(A) LaFeO_3 , (B) LaFeO_3 -5h, (C) LaFeO_3 -10h, (D) LaFeO_3 -20h, (E) LaFeO_3 -40h

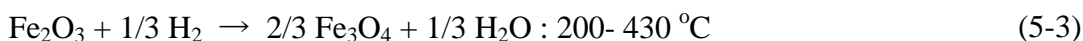
3-2 昇温還元(H₂-TPR)測定によるペロブスカイト型酸化物の還元挙動追跡

予め合成した LaFeO₃ のメカノケミカル処理による特性変化を水素による昇温還元測定(H₂-TPR)により追跡することで、3-1 で指摘した化学的変化について知見を得ることを試みた。

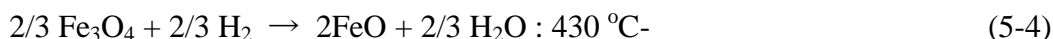
Fig. 5-4 にメカノケミカル処理した LaFeO₃ およびγ-Fe₂O₃ の H₂-TPR 測定結果を、Table 5-2 に TPR プロファイルから求めた水素消費量の定量結果を示す。γ-Fe₂O₃ では 400 °C に還元ピークが見られ、430- 750 °C にショルダーを有したブロードな還元ピークを示した。水素消費量の定量の結果、全水素消費量は 2.90 [mol H₂ / 1mol of sample] であり、γ-Fe₂O₃ 1 mol に対して約 3 倍の水素が消費されていることがわかった。すなわち、測定前後での還元反応は以下のように表される。



(5-2)式はいくつかの反応ステップに分割することができ 200-430 °C では水素消費量が 0.33 [mol H₂ / 1mol of sample]であるから、この時の還元反応は



であることがわかる。430- 750 °C の領域では 2 ステップで反応が進行している。この領域では還元ピークが重なっており、ここでは全量でしか議論できないが、水素消費量が 2.57 [mol H₂ / 1mol of sample]であるから



と予想され、理論上の水素消費量 2.67(= 2/3 + 2)とほぼ一致する。(5-3)(5-4)(5-5)を足し合わせると(5-2)となり、本測定においてはこれらのステップで反応が進行していると考えられる。LaFeO₃ では、Fe³⁺の Fe²⁺への還元起因するピークが 460 °C に認められた。La イオンが本測定条件において還元されることはないため、ピーク面積から計算した還元量は全て Fe イオン由来であると考え、還元量は全体の Fe³⁺イオンの内、6%に留まっていた。この結果は、460 °C 以下の温度域において、Fe イオンは表面近傍のみ還元されることを意味している[1]。バルク内部の還元は 700 °C 以上[2]で開始しており、900 °C でさえ還元が終了するには至らなかった。一方、メカノケミカル処理時間が増加すると、220 °C を還元開始温度とする 2 つの還元ピークが、20 時間と 40 時間の試料で見られた。水素の消費量は、メカノケミカル処理時間が増加すると増加する傾向にあり、40 時間の試料で 0.091 と、全 Fe³⁺イオンの 19%を Fe²⁺に還元可能な量であった。19%もの Fe³⁺が Fe²⁺へ還元された場合、表面だけでなくバルク内部まで還元が進む。そのため LaFeO₃ の分解は不可避であり、La₂O₃ と FeO を生じると予想される。そこで H₂-TPR 測定後、水素を流通させたまま室温まで降温させ、試料を回収し X 線回折測定を行った(Fig. 5-5)。その結果、LaFeO₃ は分解も他の不純物も生成することなく元の結晶構造を維持しており、さらに回折ピーク強度が大幅に増加し、結晶性が回復していることがわかった。試料の回収および X 線回折測

定は室温・大気中で行っており，大気酸素と反応し，再び LaFeO_3 を生じるとは考えにくい．したがって，メカノケミカル処理した試料に見られる還元ピークは Fe^{3+} の還元起因するものではなく， Fe^{3+} とは別の Fe イオン種であると推測される．なお Fe^{3+} よりも還元温度が低いことに着目すると， Fe^{4+} の可能性が高いと考えられる．

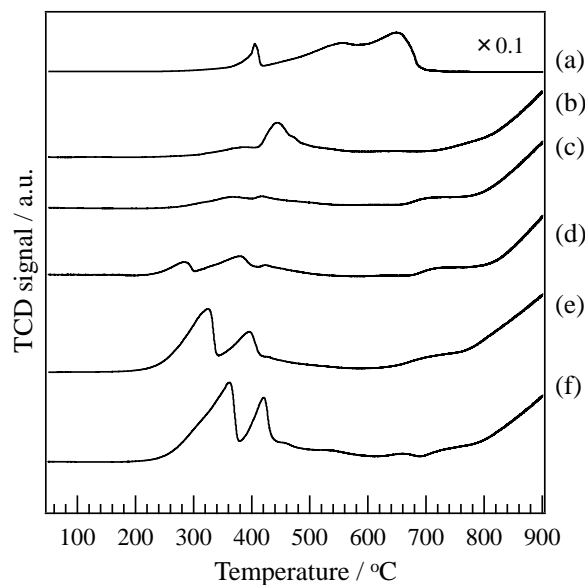


Fig. 5-4 H_2 -TPR profiles of $\text{LaFeO}_3\text{-xh}$
 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) LaFeO_3 , (c) $\text{LaFeO}_3\text{-10h}$,
 (d) $\text{LaFeO}_3\text{-20h}$, (e) $\text{LaFeO}_3\text{-40h}$.

Table 5-2 H_2 consumption of $\text{LaFeO}_3\text{-xh}$.

	Total H_2 consumption / mol H_2 /	
	1mol of sample	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.33 (200- 430 °C)	2.57 (430- 750 °C)
LaFeO_3	0.027 (150- 600 °C)	
$\text{LaFeO}_3\text{-5h}$	0.017 (150- 600 °C)	
$\text{LaFeO}_3\text{-10h}$	0.027 (150- 600 °C)	
$\text{LaFeO}_3\text{-20h}$	0.066 (150- 600 °C)	
$\text{LaFeO}_3\text{-40h}$	0.091 (150- 600 °C)	

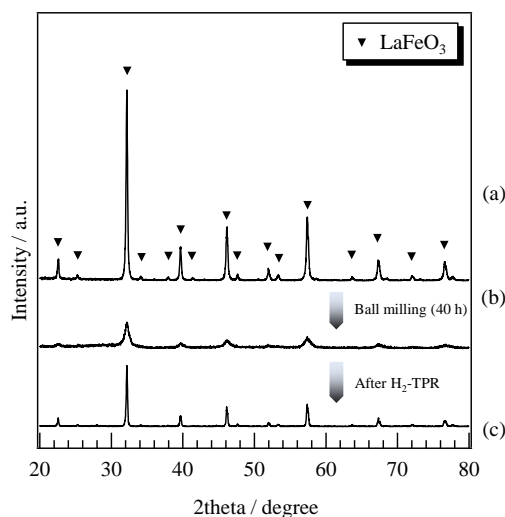


Fig. 5-5 X-ray diffraction patterns of
 $\text{LaFeO}_3\text{-xh}$ after H_2 -TPR.
 (a) LaFeO_3 , (b) $\text{LaFeO}_3\text{-40h}$,
 (c) $\text{LaFeO}_3\text{-40h}$ (After TPR)

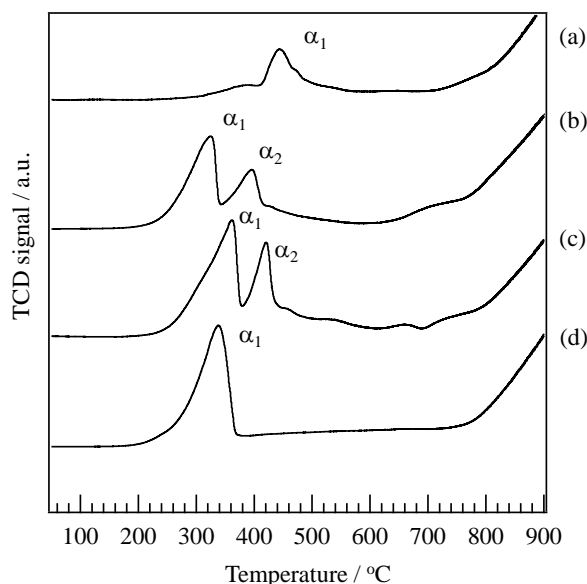
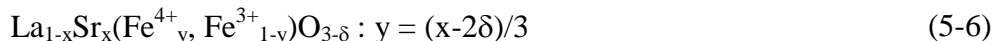


Fig. 5-6 H_2 -TPR profiles of $\text{LaFeO}_3\text{-xh}$ and
 LSF91 .
 (a) LaFeO_3 , (b) $\text{LaFeO}_3\text{-20h}$, (c) $\text{LaFeO}_3\text{-40h}$,
 (d) LSF91

そこで、A サイト置換により Fe^{4+} を強制的に格子内に生成させたペロブスカイト型酸化物として LaFeO_3 と組成・結晶構造が近い $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF91) を選択し、 H_2 -TPR 測定を行った。一般的に Fe^{4+} は、 La^{3+} の Sr^{2+} 部分置換による原子価制御により生成し、 Sr 置換量に対して Fe^{4+} と酸素欠陥(δ)が電荷バランスを保ちつつ定量的に生成することが知られている(5-6)。



以降では還元ピークを低温から順に α_1 , α_2 と便宜的に記述する。Fig. 5-6 に LSF91 の H_2 -TPR プロファイルと LaFeO_3 , LaFeO_3 -20,40h と併せて示す。LSF91 は 220 °C を還元開始温度とする α_1 ピークが認められ、 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ に起因した還元挙動であるとされている[5-7]。 LaFeO_3 は、表面の Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されたことで 450 °C に α_1 ピークが生じた。一方で、 LaFeO_3 -20,40h には α_1 と α_2 の 2 つのピークが認められ、 α_1 の出現する温度域は LSF91 のそれとほぼ一致していた。したがって、 LaFeO_3 -20,40h に見られる α_1 ピークは、 Fe^{4+} の化学的還元起因したものであると考えられる。 LaFeO_3 -20,40h の α_2 ピークの起源は明らかではないが、長時間のメカノケミカル処理により Fe^{4+} が増加することを考慮すると、バルク内部の Fe^{4+} の還元[8]と表面の Fe^{3+} イオンの還元が併起していると推測される。

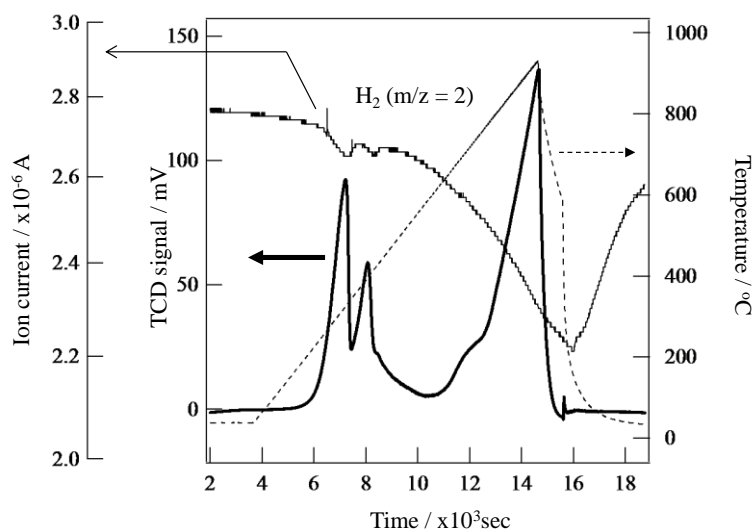


Fig. 5-7 H_2 -TPR and Q-mass profile of LaFeO_3 -40h.

次に、質量分析により試料を通過した後の排気ガスの分析を行い、 H_2 -TPR プロファイルと水素濃度変化の対応を確認した。Fig. 5-7 は H_2 -TPR プロファイルと Q-mass プロファイルの時間変化を示す。TCD シグナルは、水素の消費により熱伝導率が変化しプラスを示したが、イオン電流値は、排気ガス中の水素濃度は減少するためマイナスを示した。この結果は、水素による還元反応が測定中に進行していることを示しており、 LaFeO_3 -20, 40h に見られる H_2 -TPR のプロファイルは Fe イオンの還元プロファイルであること裏付けている。

3-3 昇温脱離(O₂-TPD)測定によるペロブスカイト型酸化物の酸素脱離挙動追跡

3-2 では、化学的還元手法により Fe⁴⁺の存在やその還元挙動について議論した。Fe⁴⁺は化学的に不安定なイオン種であるため、高温で熱的に還元されて Fe³⁺に価数変化することが予想され、Fe⁴⁺の量に応じた酸素分子が試料から脱離すると考えられる。そこで、酸素昇温脱離法(O₂-TPD)により、メカノケミカル処理したペロブスカイト型酸化物中の Fe⁴⁺の定量を試みた。Fig. 5-8 にメカノケミカル処理により得られた LaFeO₃ の O₂-TPD 測定結果を示す。γ-Fe₂O₃ と LaFeO₃ は酸素脱離が見られないことから、Fe³⁺は 120 °C-800 °C で Fe²⁺へ価数変化しないことがわかった。一方、メカノケミカル処理により得られた試料からは 250 °C-500 °C に酸素脱離が生じている。Fe⁴⁺を含むペロブスカイト型酸化物においてもこの温度域で酸素脱離が認められる[10][11]ことから、これは Fe⁴⁺から Fe³⁺への熱的還元起因した酸素脱離であることが示唆された。O₂-TPD測定後の LaFeO₃-40h を回収し X 線回折測定により結晶構造を同定したところ、不純物相は確認されず、LaFeO₃-40h は元の結晶構造を維持していた(Fig. 5-9)。したがって、メカノケミカル処理により得られた LaFeO₃ は酸素脱離過程で分解することなく、結晶構造を維持したまま酸素を脱離したと考えられる。

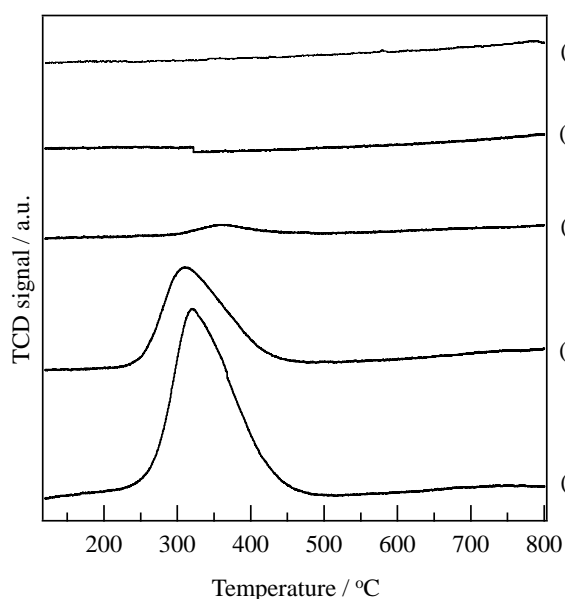


Fig. 5-8 O₂-TPD profiles of LaFeO₃-xh.
(a) γ-Fe₂O₃ (b) LaFeO₃, (c) LaFeO₃-10h,
(d) LaFeO₃-20h, (e) LaFeO₃-40h

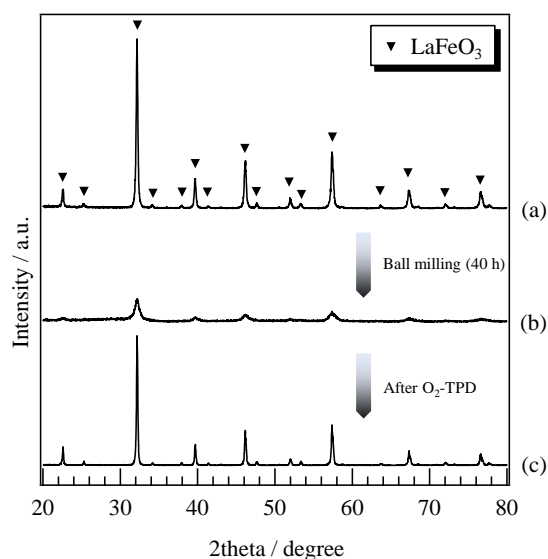
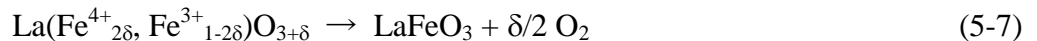


Fig. 5-9 X-ray diffraction patterns of
LaFeO₃-xh after H₂-TPR.
(a) LaFeO₃, (b) LaFeO₃-40h,
(c) LaFeO₃-40h (After TPR)

次に YSZ 酸素センサを検出器とする O₂-TPD 測定により、試料から脱離した酸素を直接測定した結果を Fig. 5-10 に示す。縦軸には、測定極で検知した酸素分圧から、キャリアガス(N₂)中の酸素分圧 p(O₂)(~10⁻⁶ atm)を差し引いた数値を用いた。ただし Fig. 5-10 では、図を見やすくするためベースラインを等間隔にずらしている。γ-Fe₂O₃ 以

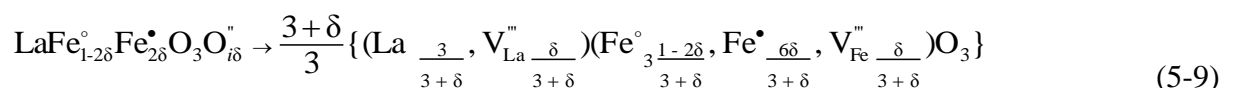
外の試料で、ベースラインに対して酸素分圧が上昇する方向に変動したことから、試料から酸素が脱離していることがわかる。Table 5-3 には TCD と YSZ を検出器に用いた場合それぞれを用いて酸素脱離量を定量した結果を示す。脱離量が少ない LaFeO₃-10h では両者に 2 倍以上の差が見られるが、脱離量が多い LaFeO₃-20, 40h では良く一致していた。YSZ を検出器に用いると脱離量が少ない領域においても測定できているという点で、TCD よりも少量の酸素脱離量でも検知できると考えられる。以上の結果から、メカノケミカル処理した LaFeO₃ は本質的には LaFeO_{3+δ} と記述される組成であり、(5-7)式に従って酸素を脱離したと予測される。



以下では、(5-7)式の左辺で表される構造モデルをモデル X と表記する。モデル X によりこれまでの実験結果を説明する場合、ペロブスカイト型酸化物の結晶構造内に過剰な酸化物イオンを欠陥として導入していることになる。ペロブスカイト型酸化物の酸化物イオンの副格子は最密充填構造であり、それらの格子間に存在する 12 配位サイトは A サイトカチオン、6 配位サイトは B サイトカチオンが占有する構造をとる。過剰な酸化物イオンを格子間に配置する場合、負のチャージを持つ酸化物イオンによって周囲を囲まれた隙間に陰イオンを配置できるとは考えにくい。モデル X と同様に記述される代表的なペロブスカイト型酸化物として、LaMnO_{3+δ}がある。LaMnO_{3+δ}の欠陥構造モデルはすでに研究がなされており、全体の組成を 3/(3+δ)で割り、ペロブスカイトの一般式 ABO₃を満たすように A, B 両サイトに欠損(空孔)を導入することで結晶構造を説明している[11-13]。



同様に、酸素過剰組成の LaFeO_{3+δ}を Kröger-Vink 表記法で記述すると(5-8)式の左辺は以下(5-9)式のように修正できる。



(O_δは格子間酸化物イオン、V_{La}, V_{Fe}はそれぞれ A, B サイト空孔)

これより、LaFeO₃に Fe⁴⁺が導入されると、A, B サイト空孔が等量生成することがわかる。以下では、(5-9)式で表される構造モデルをモデル Y とする。

Table 5-4 にモデル X, Y に基づいて Fe⁴⁺と A, B サイト空孔量を計算した結果を示す。両モデルを比較すると、モデル Y は δ が 3 に比べて十分小さい場合にのみモデル X で近似できる。実際の結果も δ は 3 に比べ十分小さいため、Fe⁴⁺の量はモデル X, Y であまり差は見られていない。ただし、結晶構造学的観点からはモデル Y が適当であると考えられる。

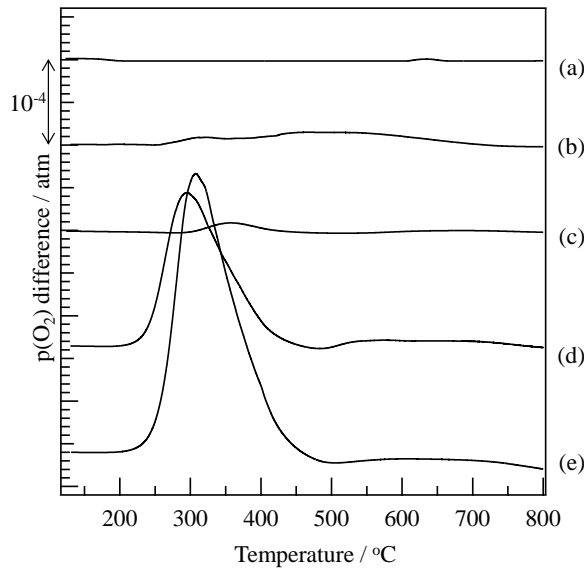


Fig. 5-10 O₂-TPD profiles of LaFeO₃-xh.
 (a) γ -Fe₂O₃ (b) LaFeO₃, (c) LaFeO₃-10h,
 (d) LaFeO₃-20h, (e) LaFeO₃-40h

Table 5-3 The amount of O₂ desorption.

	Total O ₂ desorption / mol O ₂ / 1mol of sample	
	TCD	YSZ
γ -Fe ₂ O ₃	0.0	3.9×10^{-5} (250- 800 °C)
LaFeO ₃	0.0	3.7×10^{-4} (250- 800 °C)
LaFeO ₃ -10h	0.0021 (250- 500 °C)	8.2×10^{-4} (250- 500 °C)
LaFeO ₃ -20h	0.019 (250- 500 °C)	0.017 (250- 500 °C)
LaFeO ₃ -40h	0.036 (250- 500 °C)	0.035 (250- 500 °C)

() : temperature range of calculation

Table 5-4 Deficient model for LaFeO₃-xh.

	δ	Model X		Model Y
		[Fe ⁴⁺] (= 2 δ)	[Fe ⁴⁺] (= 6 δ /(3+ δ))	[V _{La}], [V _{Fe}] (= δ /(3+ δ))
LaFeO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00
LaFeO ₃ -10h	0.0042	0.0084	0.0084	0.0014
LaFeO ₃ -20h	0.039	0.078	0.077	0.013
LaFeO ₃ -40h	0.071	0.142	0.139	0.23

3-4 X線吸収分光法によるFeイオンの局所構造解析

O₂-TPD, H₂-TPR 測定の結果からメカノケミカル処理により LaFeO₃ 中の Fe の状態が変化し Fe⁴⁺ が生成することを明らかにした. 本節では, X線吸収スペクトルによる Fe イオンの局所構造と化学状態の解析から, Fe⁴⁺ の生成について議論した.

3-4-1 Fe K-edge XANES

K-edge の XANES は, フェルミの黄金律から導かれる選択則により p 軌道への電子双極子遷移のみが許容遷移である. したがって, そのスペクトルは化学種の酸化数や結合(軌道)対称性を反映する. Fig. 5-11(A)に参照試料とメカノケミカル処理により得た LaFeO₃ の Fe K-edge XANES を示す.

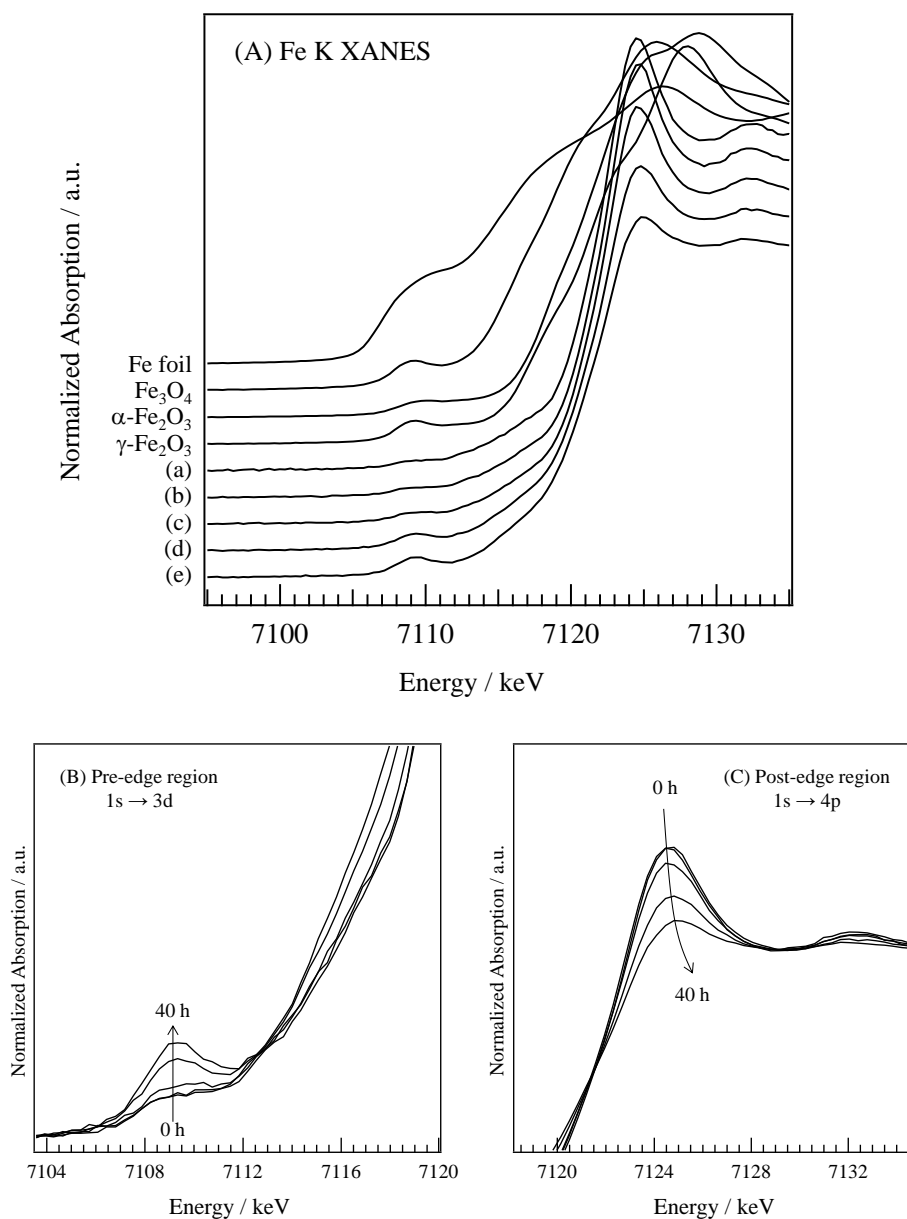


Fig. 5-11 Fe K-edge XANES spectra of LaFeO₃-xh.

(a) LaFeO₃, (b) LaFeO₃-5h, (c) LaFeO₃-10h, (d) LaFeO₃-20h, (e) LaFeO₃-40h

(B)および(C)はメカノケミカル処理により得た LaFeO_3 について、吸収端直前のプレエッジ領域と吸収端直後のポストエッジ領域をそれぞれ拡大したものである。(B)では、7108-7112 eV に見られるプレエッジの強度がメカノケミカル処理時間に応じて増加していることがわかる。この変化を議論するためには、プレエッジが出現する物理学的背景とプレエッジ強度変化が示す意味を理解する必要がある。

3d 遷移金属の K-edge XANES のプレエッジピークは、多くの論文において $1s \rightarrow 3d$ 遷移に帰属されると記述されているが、厳密な意味においては間違いである。前述の通り、s 軌道からの電子の遷移先は物理法則により制限され、d 軌道への双極子遷移確率はいかなる場合も厳密に 0(禁制)である。ただし、四重極遷移は許容であるが、その確率は双極子遷移よりも非常に小さい。本章で取り扱う LaFeO_3 は、Fe イオンが酸化物イオンを頂点とする八面体の中心に位置している。この時のプレエッジピーク強度は遷移確率と無関係ではなく、Fe-3d 軌道と O-2p 軌道の混成具合、すなわち対称性に依存する。完全な正八面体対称性を持つ O_h では、配位子 p 軌道と金属 d 軌道に共通の対称性が存在しないため d-p 混成軌道は形成されず、プレエッジピークには 3d 軌道への電気四重極遷移のみが現れる。そのため、プレエッジピーク強度は比較的小さいと考えられる。 LaFeO_3 のプレエッジには、四重極遷移の他に d-p 混成軌道の形成による双極子遷移を含むが、これについては後述する。正八面体を z 軸方向に延伸させた正方晶歪み(ヤーンテラー歪み)を持つ対称性(D_{4h})では、 O_h 対称性で 2 重に縮重していた e_g 軌道が b_{1g} , b_{2g} 軌道に分裂し、3 重に縮重していた t_{2g} 軌道が a_{1g} と e_g 軌道に分裂する。これにより、配位子の p 軌道と金属の d 軌道に共通した E_g 対称性が生じ、d-p 混成軌道が形成される。ただし、正方晶歪みのみを考慮した場合、該当する配位子の p 軌道と金属の d 軌道は直交していることから、重なり積分が 0 になりプレエッジピーク強度の増加には結びつかない。結局、 D_{4h} 対称性であってもプレエッジピークには 3d 軌道への電気四重極遷移のみが現れる。逆説的に、配位子 p 軌道と金属 d 軌道が直交しない場合、例えば金属イオンが off-center している(もしくは配位子の位置が理想位置からずれている)時には、重なり積分が有限の値を持ちプレエッジピーク強度の増加に寄与する。

LaFeO_3 (Fig. 5-12)では、 FeO_6 八面体が理想的な点共有構造でつながったネットワークからねじれたネットワークへ変化(チルト)しているため、長軸方向の Fe-O-Fe 結合角が 180° より小さく 156° であることが X 線回折法によりわかっている[15]。そのため、Fe-3d 軌道と酸素 2p 軌道が Fe(3d)-O(2p)混成軌道を形成している。つまり、 LaFeO_3 にプレエッジが見られるのは、電気四重極遷移と d-p 混成による遷移確率の大きい p 軌道成分への双極子遷移によるものである。

ここまでは Fe イオンの局所構造がプレエッジピーク強度に及ぼす影響について議論してきたが、これは Fe イオンの酸化数(d 電子数)にも当然依存する。一般的には、d 電子数が小さくなるとプレエッジピーク強度が増加する傾向にある[14]。これは、d

軌道上の電子が少なくなると空孔が生成するため、励起された電子を収容しやすくなり、d 軌道への遷移確率が上がるためである。LaFeO₃ のように、Fe³⁺(d⁵)の酸素 6 配位構造では結晶場分裂により、プレッジピークが 2 本現れる(Fig. 5-11(B))。これは、始状態(t_{2g}³e_g²)の d 軌道に 1s 電子が励起される際に電子が収容される軌道が 2 つある、つまり終状態が 2 通りあるためである。Fe⁴⁺(d⁴)の酸素 6 配位構造を考えると、状況は d⁵とは異なってくる。この場合は終状態が 3 つあり、d 軌道への遷移確率は d⁵の時と比較して上がり、プレッジピーク強度が増加する。

つまり Fig. 5-11(B)の解釈には、

- (1) Fe⁴⁺を含む材料(例として La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ})の XANES スペクトルと局所構造の相関
 - (2) LaFeO₃ と結晶構造と Fe イオンの酸化数が同じで、Fe イオンの局所構造だけが異なる材料の XANES スペクトルと局所構造の相関
- を明らかにする必要がある。

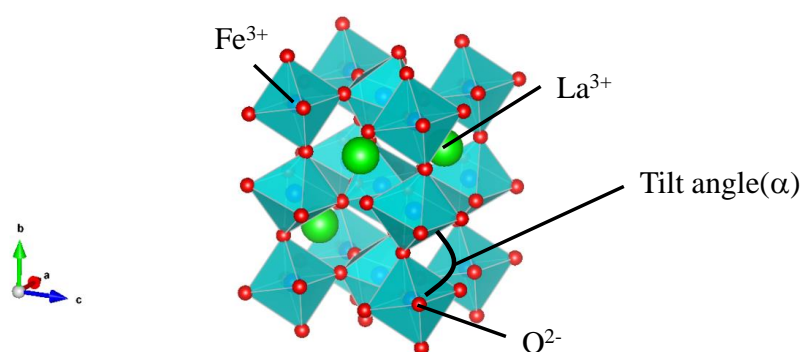


Fig. 5-12 Crystal structure of LaFeO₃.

3-4-2 La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, LnFeO₃ の Fe K-edge XANES スペクトルと Fe イオン局所構造の相関解明

3-4-2-1 プレッジと局所構造の相関

Fe⁴⁺を含む材料として、Sr 置換により容易に Fe⁴⁺が生成する La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}について、プレッジと局所構造の相関を検討した。Fig. 5-13 に La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}(x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0)の(A)Fe K-edge XANES スペクトルおよび(B)プレッジ領域を示す。(A)からは、Sr 置換量(x)に応じてホワイトライン強度が減少し、高エネルギー側へシフトしていることがわかる。これは、Fe⁴⁺生成によって 1s 電子の原子核への束縛が強くなったこと、および結晶構造が変化したことに起因していると考えられる。(B)では、Sr 置換量(x)が増加するとプレッジ強度が増加しており、Fe イオンの酸化数とその局所構造が変化していることがわかる。La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}ペロブスカイト型酸化物の結晶系については様々な報告例があるが一般的に空気焼成により得られるものは、x=0.0-0.3 で斜方晶系(Pnma あるいは Pbnm : 両者は本質的に同じであり、軸の取り方が異なる。), x=0.3-0.7 で菱面体晶(R3-c), x=0.7-1.0 で立方晶(Pm3m)である[16-18].

この中で注目すべき点は、Sr 置換量が増えると対称性が $Pnma \rightarrow R3-c \rightarrow Pm3m$ と向上しているところである。この対称性の向上は FeO_6 八面体のチルトを解消する方向に対応しているため、d-p 混成軌道を解消しプレッジピーク強度を小さくする方向に働く。しかし、実際にはプレッジピーク強度が増加している。したがって、これは Fe^{4+} イオンの生成による d 軌道への四重極遷移確率の増加が要因であると考えられる。

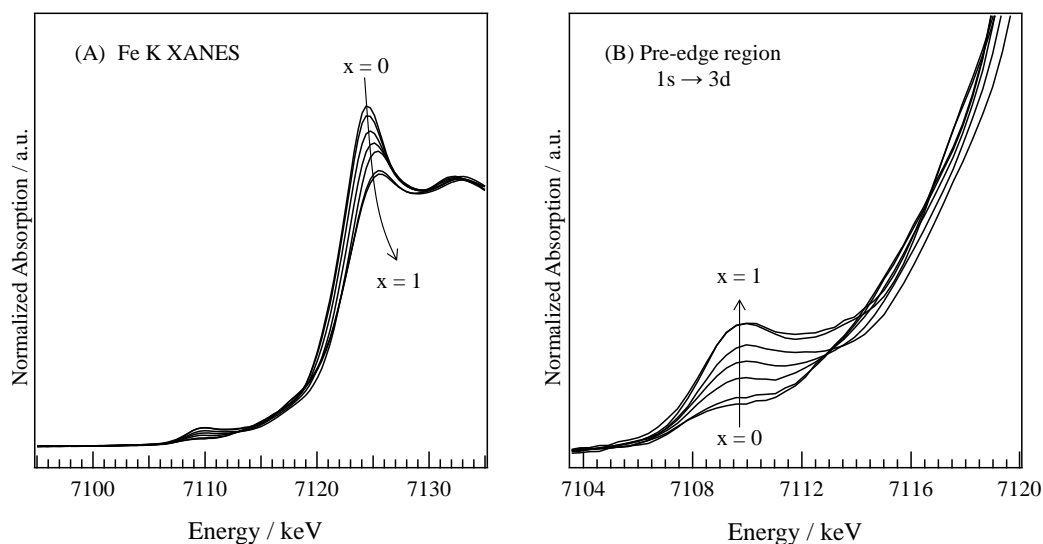


Fig. 5-13 Fe K-edge XANES spectra of $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$.

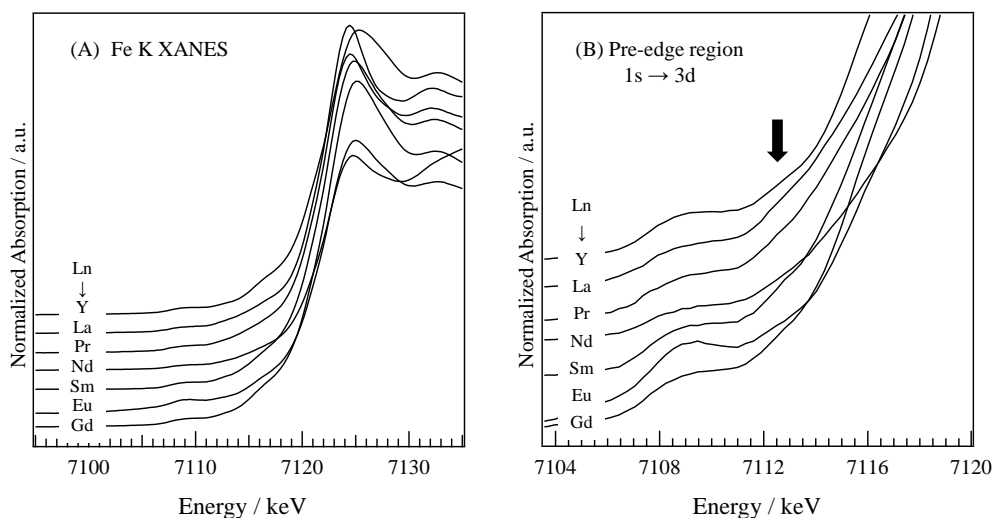


Fig. 5-14 Fe K-edge XANES spectra of $LnFeO_3$ ($Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$).

次に、 $LaFeO_3$ と結晶構造および Fe イオンの酸化数が同じで Fe イオンの局所構造だけが異なる材料として、 $LnFeO_3$ (Ln : ランタノイド) について検討した。Fig. 5-14 に合成に成功した $LnFeO_3$ ($Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) の (A) Fe K-edge XANES スペクトル、(B) プレッジ領域を示す。Ln = Gd, Nd では Fe K-edge XANES スペクトルは得られたが、Gd L_3 -edge, Nd L_1 -edge がそれぞれ近接しており影響を無視できないため議論の対象から除くこととする。(A)(B) から明らかな通り、A サイトカチオンを変

更しても、XANES の形状には大きな変化は認められなかった。これは、結晶構造も Fe イオンの酸化数も A サイトカチオンに依らず一定であることに起因しており、逆説的に、これらのスペクトルは Fe イオン周辺の局所構造のみに依存して変化していると考えられる。(B)からは、プレエッジピーク強度が A サイトカチオンにより異なっていることがわかる。これは、 FeO_6 八面体のチルトの角度が A サイトカチオンにより変化していることを示している。また(B)中に下向き矢印(⇓)で示すようにプレエッジよりも 4.55 eV 高エネルギー側に顕著な吸光度変化が認められた。de Groot らによれば、このポスト・プレエッジとも呼べる領域における電子遷移は non-local Fe 4p-O 2p-Fe 3d intersite hybrid excitation(IHE)であると報告している[19]。この IHE によるピークはプレエッジの直後に出現し Fe_2O_3 , TiO_2 などにも見られる局所構造を推定する重要な指標となることが近年わかってきている。ここで IHE が non-local と記述されているのは、 $1s \rightarrow 3d$ や $1s \rightarrow 4p$ 遷移とは異なり、 $1s$ から励起された電子が Fe 4p 軌道に収容された後に O 2p 軌道を介して隣の Fe 3d 軌道に流れ、電子が非局在化するためである(Fig. 5-15)。

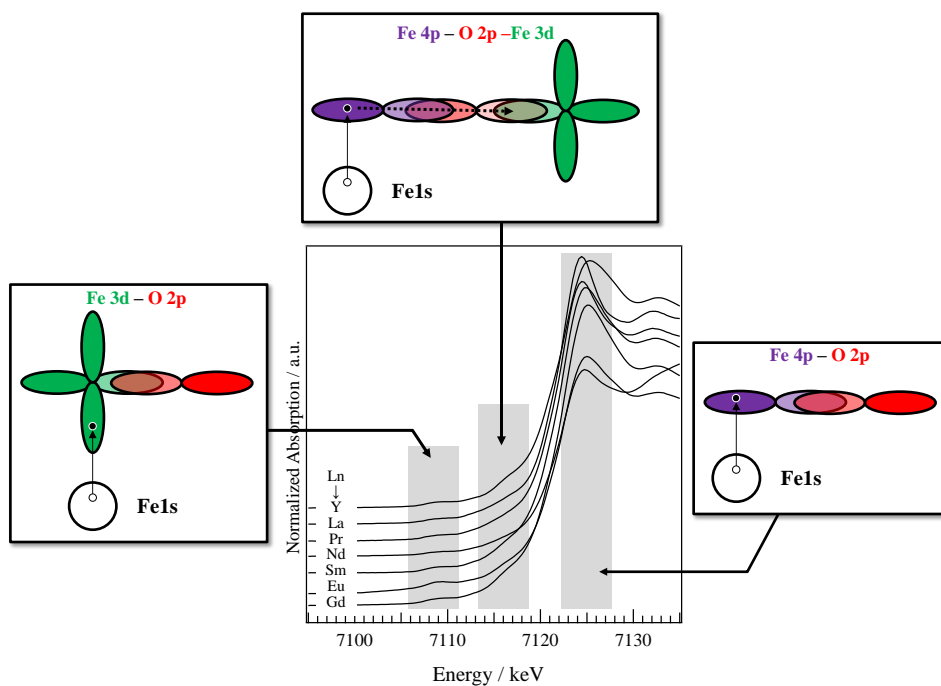


Fig. 5-15 $1s \rightarrow 3d$, $4p$ transition in Fe K-edge XANES spectra.

ここで着目すべきは、IHE が最近接原子(酸化物イオン)だけでなく第二近接原子(Fe イオン)にまで及ぶ点である。遷移確率は軌道の重なり具合に依存するという原則から、IHE は Fe-O-Fe の結合角(チルト角)に関する情報を含むと考えられる。そこで $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, LnFeO_3 について、プレエッジピークを代表して 7111.33 eV, IHE ピークを代表して 7115.58 eV のエネルギーにおける吸光度をチルト角に対してにプロットしたものを Fig. 5-16 に示す。チルト角は、リートベルト解析により構造最適化を行

っている報告例[16, 18-20]を用いて幾何学的計算により求めた。La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}において、x = 0.7 の構造は菱面体晶と正方晶の混合系であることが報告[16]されていたためプロットから除いた。Fig. 5-16(A)は、プレエッジ強度とチルト角の相関関係を示している。LnFeO₃ では、チルト角が理想的なペロブスカイト型構造である 180° に近づくに従って、プレエッジ強度が小さくなった。これは前述した通り、O_h 対称性に近づくにつれて d-p 混成が解消されるためである。一方で、結晶構造の対称性が向上しているにもかかわらず La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} では、Sr 置換量が増加するとともにプレエッジ強度が増加した。これは、対称性が向上したことによるプレエッジピーク強度の減少量よりも、Fe⁴⁺の生成によるプレエッジピーク強度の増加量の寄与が上回ったことを示す。さらに、Sr 置換による酸素欠陥の生成により 5 配位の Fe が生成したことも、プレエッジピーク強度の増加を引き起こしていると考えられる。

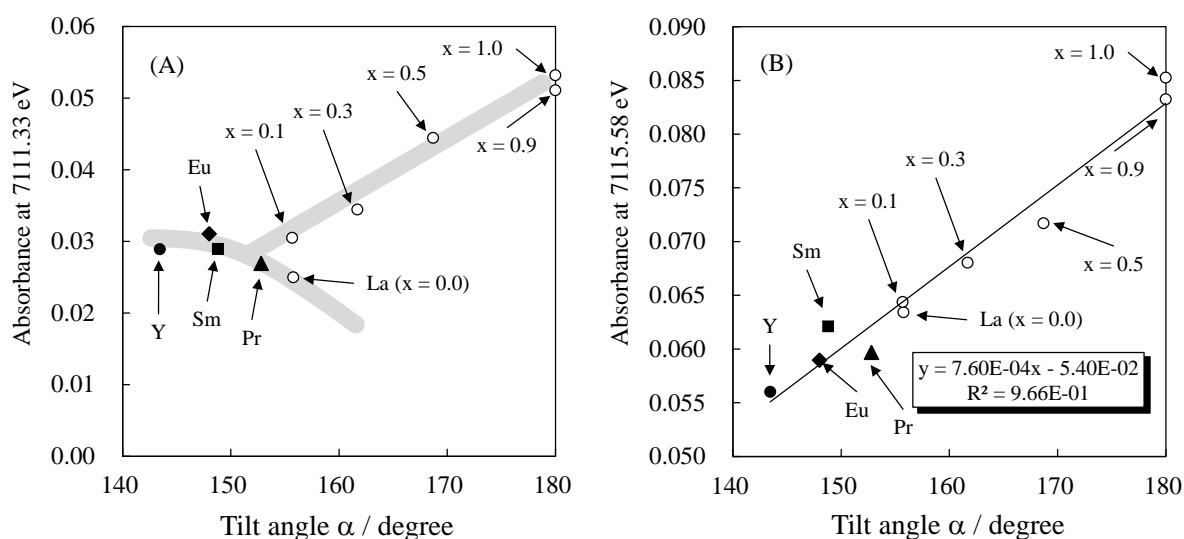


Fig. 5-16 Relationship between tilt angle α and absorbance of pre-edge (A) /IHE peak (B).

Fig. 5-16(B)は IHE 強度とチルト角の相関関係を示している。チルト角が 180° に近づくに従い IHE 強度が増加しているのは、吸収原子である Fe 原子の Fe 4p 軌道、NN 原子である O 2p 軌道と NNN 原子である Fe 原子の Fe 3d 軌道間の相互作用により説明できる。Fig. 5-17 に示す通り、Fe 4p 軌道と NNN-Fe 3d 軌道の軌道間相互作用(重なり積分)は、Fe-O-Fe 角が 180° で最大となる。これは、吸収 Fe 原子と NNN-Fe 原子が NN-O 2p 軌道を介して結合しているためである。Fe 4p 軌道と NN-O 2p 軌道間の相互作用および NN-O 2p 軌道と NNN-Fe 3d 軌道間の相互作用のどちらも、軌道が一直線上に並んだ場合に軌道の重なりが最大になるが、逆に軌道が直交し Fe-O-Fe 角が 90° の場合は、相互作用が最小となる。その結果、チルト角が 180° に近づくに従って IHE 強度が増加したと、定性的に理解できる。また、Fig. 5-16(B)から、LnFeO₃ と La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} で同一の相関線上にプロットが乗っており、チルト角に対して IHE 強度に線形関係があることが示唆された。これは、IHE が Fe-O 結合間距離や Fe イオンの

酸化数に依存せず, Fe-O-Fe チルト角にのみ依存する可能性があることを示している. なお, チルト角と IHE 強度の線形関係については根拠に乏しく, これを明らかにするには理論計算が必要であることを付記しておく.

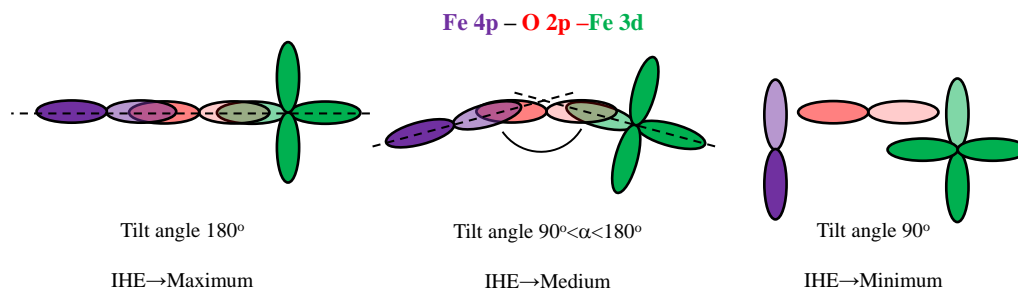


Fig. 5-17 Bond angle dependence of IHE peak intensity.

ここまで, XANES のプレエッジとその周辺の XANES 構造を利用して, 局所構造との相関を検討してきた. さらに高エネルギー側に着目すると, XANES にはホワイトラインと呼ばれるメインピークがあり, その強度と位置が試料により変化している. そこで次に, ポストエッジ領域における XANES と局所構造の相関について検討した.

3-4-2-2 メインエッジと局所構造の相関

Fe K-edge XANES のメインピークは $1s \rightarrow 4p$ 双極子遷移に帰属される. これは, IHE とは異なり, 励起後の電子が 4p 軌道に局在化するため Fe イオンの酸化数や NN-O 2p 軌道との相互作用を反映する. そこで, EXAFS スペクトルを解析から, Fe-O 結合間距離と XANES スペクトルの相関について検討した.

Fig. 5-18 には $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の (A) Fe K-edge EXAFS, (B) フーリエ変換 EXAFS, (C) 逆フーリエ変換 EXAFS を示す. なお, EXAFS 振動には k^3 の重みをつけており, 位相シフトは補正していない. (A) EXAFS 振動は $k = 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の領域で振動が大きく変化しており, 長い結合距離を有する長周期構造が変化していることを示している. (B) フーリエ変換 EXAFS においても, 第 1 配位圏は Fe-O 結合に由来し結晶構造変化の影響をほとんど受けないのに対して, 第 2, 3 配位圏は構造の変化を大きく受けていた. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ について, Fe-O 結合間距離を理論式へのフィッティングにより求めた (Table 5-5) ところ, Sr 量 (x) が大きくなるにつれて Fe-O 結合間距離が短くなった. これは, Fe^{3+} よりも Fe^{4+} のイオン半径が小さく, Sr 量の増加に伴い Fe^{4+} の量が増加したことが原因であると考えられる.

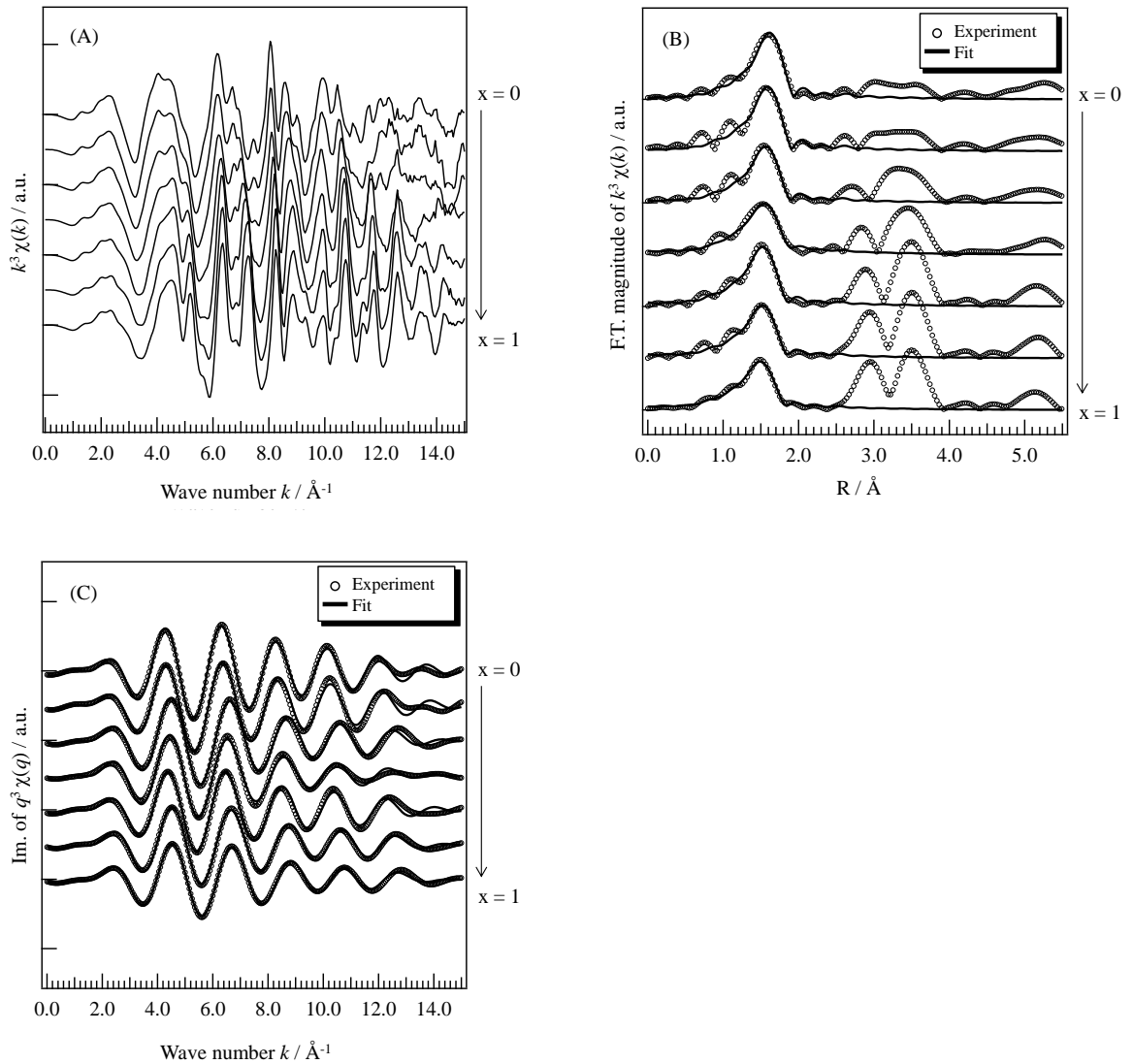


Fig. 5-18 Fe K-edge EXAFS of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

(A) Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for (B) R-space and (C) q -space.

Fourier Transform range of k : $3.0\text{--}14.0 \text{ \AA}^{-1}$, Fitting space : q -space, Fitting range of R : $1.0\text{--}2.1 \text{ \AA}$, Window function: Hanning

Fig. 5-19 に LnFeO_3 の(A)Fe K-edge EXAFS, (B)フーリエ変換 EXAFS, (C)逆フーリエ変換 EXAFS を示す. なお, EXAFS 振動には k^3 の重みをつけており, 位相シフトは補正していない. EXAFS 領域では, Sm および Eu の L-edge も Fe K-edge EXAFS に重なるため, 解析可能な試料は $\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}, \text{Pr}$ のみであった. これら 3 つは結晶構造の対称性が類似しているため, (A)EXAFS では $k=9.0 \text{ \AA}^{-1}$ まで同じ振動構造を示した. (B)フーリエ変換 EXAFS で見られる第 1 配位圏のピークは Fe-O 結合に帰属し, その結合長をフィッティングにより求めた(Table 5-6)ところ, どれも 2.0 \AA であり違いは認められなかった. この結果と電気的中性条件から, Fe イオンは 3 価で存在していると考えられる.

Table 5-5 EXAFS refinement parameters of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$
0.0	Fe-O	0.85	6.0*	2.003 (± 0.009)	0.00476	2.9	1.4
0.1	Fe-O	0.85*	5.71 (± 1.13)	1.981 (± 0.010)	0.00465	1.3	2.9
0.3	Fe-O	0.85*	5.21 (± 0.97)	1.959 (± 0.009)	0.00524	1.5	2.4
0.5	Fe-O	0.85*	5.82 (± 1.15)	1.951 (± 0.012)	0.00753	2.9	1.9
0.7	Fe-O	0.85*	5.51 (± 0.99)	1.924 (± 0.009)	0.00572	1.6	1.9
0.9	Fe-O	0.85*	4.85 (± 0.92)	1.916 (± 0.010)	0.00576	1.9	0.9
1.0	Fe-O	0.85*	4.89 (± 0.91)	1.899 (± 0.010)	0.00657	0.0	0.9

*: fixed value, S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R :bond distance, σ^2 :Debye-Waller factor, ΔE_0 :energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

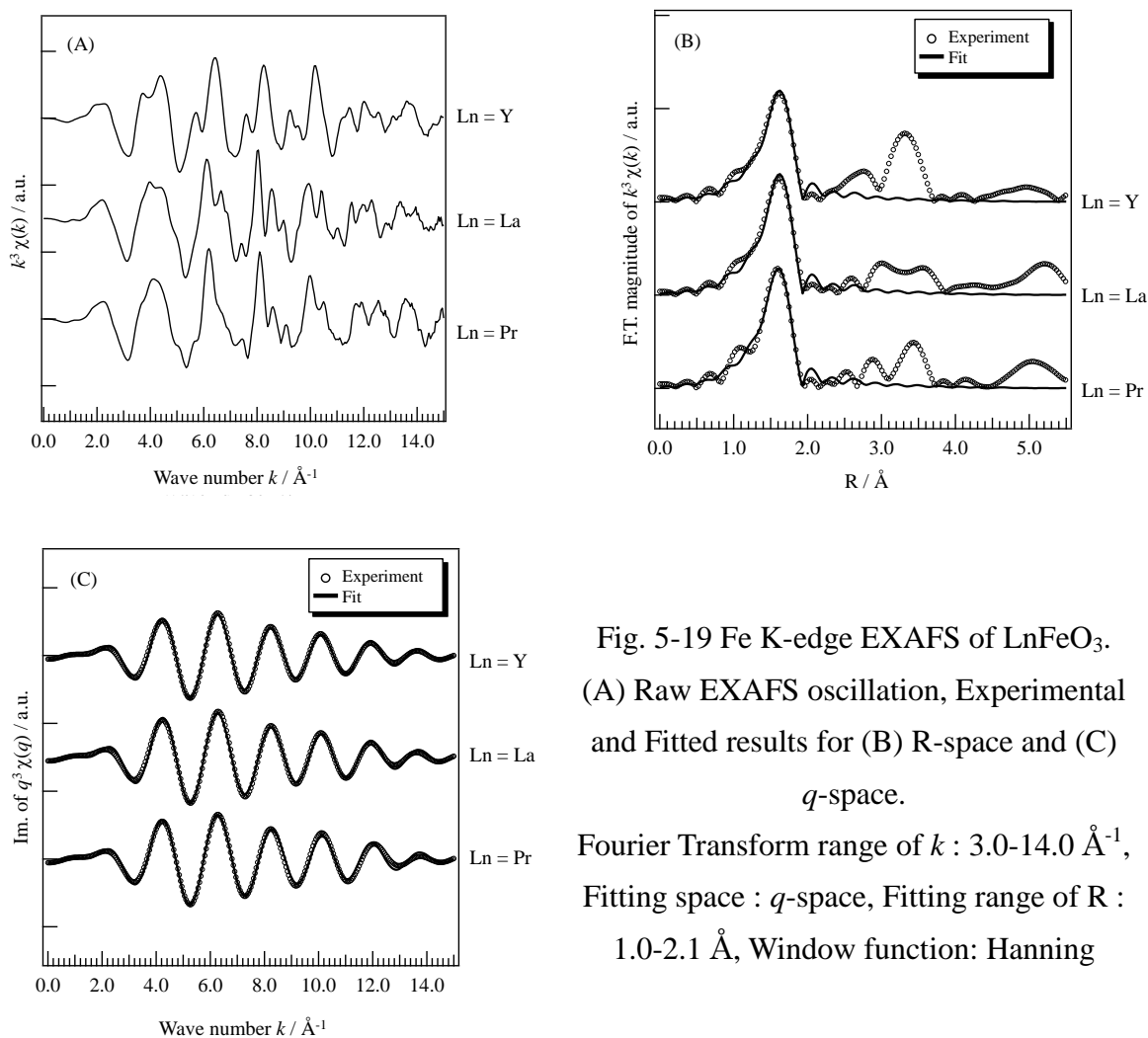


Fig. 5-19 Fe K-edge EXAFS of LnFeO_3 . (A) Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for (B) R-space and (C) q -space.

Fourier Transform range of k : $3.0\text{-}14.0 \text{ \AA}^{-1}$, Fitting space : q -space, Fitting range of R : $1.0\text{-}2.1 \text{ \AA}$, Window function: Hanning

Table 5-6 EXAFS refinement parameters of LnFeO₃.

LnFeO ₃	Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$
La	Fe-O	0.82	6.0*	2.007 (± 0.008)	0.00423	1.9	1.4
Y	Fe-O	0.82*	5.73 (± 0.82)	2.010 (± 0.005)	0.00450	1.9	0.7
Pr	Fe-O	0.82*	6.23 (± 1.07)	1.999 (± 0.008)	0.00450	0.3	1.4

*: fixed value, S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R : bond distance, σ^2 : Debye-Waller factor, ΔE_0 : energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

3-4-3 メカノケミカル処理により得た La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物における Fe イオンの局所構造解析

3-4-2-1 のプレエッジ領域における検討から, Fig. 5-16(B)で得られた線形関係を用いてメカノケミカル処理試料のチルト角を推定すると, LaFeO₃ が 155.8°であったのに対し, 処理時間を 5, 10, 20, 40 時間とした試料はそれぞれ 157.0°, 161.4°, 163.5°, 162.7°となった. この値は, プレエッジピーク強度を LaFeO₃ よりも減少させる方向に寄与する. しかしながら, 実際のスペクトルは, Fe⁴⁺の生成によるプレエッジ強度の増加の寄与が対称性向上による減少分を上回っており, 結果として Fig. 5-11 に示した通り, プレエッジピーク強度が増加したと考えられる. 3-4-2-2 における解析結果より, Fe イオンの価数と第 1 近接結合距離は, ペロブスカイト型構造である限り結晶構造に依らないと言える. そこで Fe イオンの酸化数をヨードメトリー法[21][22]により算出し, Fe イオンの平均酸化数, Fe-O 間の平均結合距離とメインエッジピーク位置との相関を検討するとともに, 得られた相関から, メカノケミカル処理を行った La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物における Fe イオンの局所構造解明を行った. Fig. 5-20 にメカノケミカル処理により得られた試料の(A)Fe K-edge EXAFS, (B)フーリエ変換 EXAFS, (C)逆フーリエ変換 EXAFS を, Table 5-7 に最適化した各パラメータを示す. メカノケミカル処理によりピーク強度が減少しているのは, 配位数(N)の減少および Debye-Waller 因子の増大によるものである. また, LaFeO₃ に比べ, メカノケミカル処理を行った試料は Fe-O 結合間距離が短くなっており, Fe⁴⁺の生成を強く示唆する結果を得た. 以上の結果を Fig. 5-21(A)(B)(C) まとめた. (A)は平均酸化数と XANES のメインエッジピーク位置の関係であり, 酸化数が増加するとピーク位置は高エネルギー側へとシフトする傾向にあるが, 同じ 3 価でもピーク位置が異なっていた. メカノケミカル処理を行った試料においても高エネルギー側へのシフトが見られ, Fe⁴⁺の存在を示唆している. (B)は Fe-O 結合距離とメインエッジピーク位置の関係を示しており, 3 価の Fe イオンをのみを含む試料は, Fe-O 結合距離が 2.0 Å に集中していた. 結合距離が短くなるとメインエッジピーク位置は高エネルギー側へとシフトする傾向にあり, これはメカノケミカル処理により得られた試料も同様であった. (C)

は結合距離と平均酸化数の関係を示しており、 Fe^{4+} が増加すると Fe-O 結合距離が短くなる傾向であった。メカノケミカル処理により得られた試料も同一相関上にあることから、この結果も、 Fe^{4+} が存在することを示す重要な証拠であると考えられる。

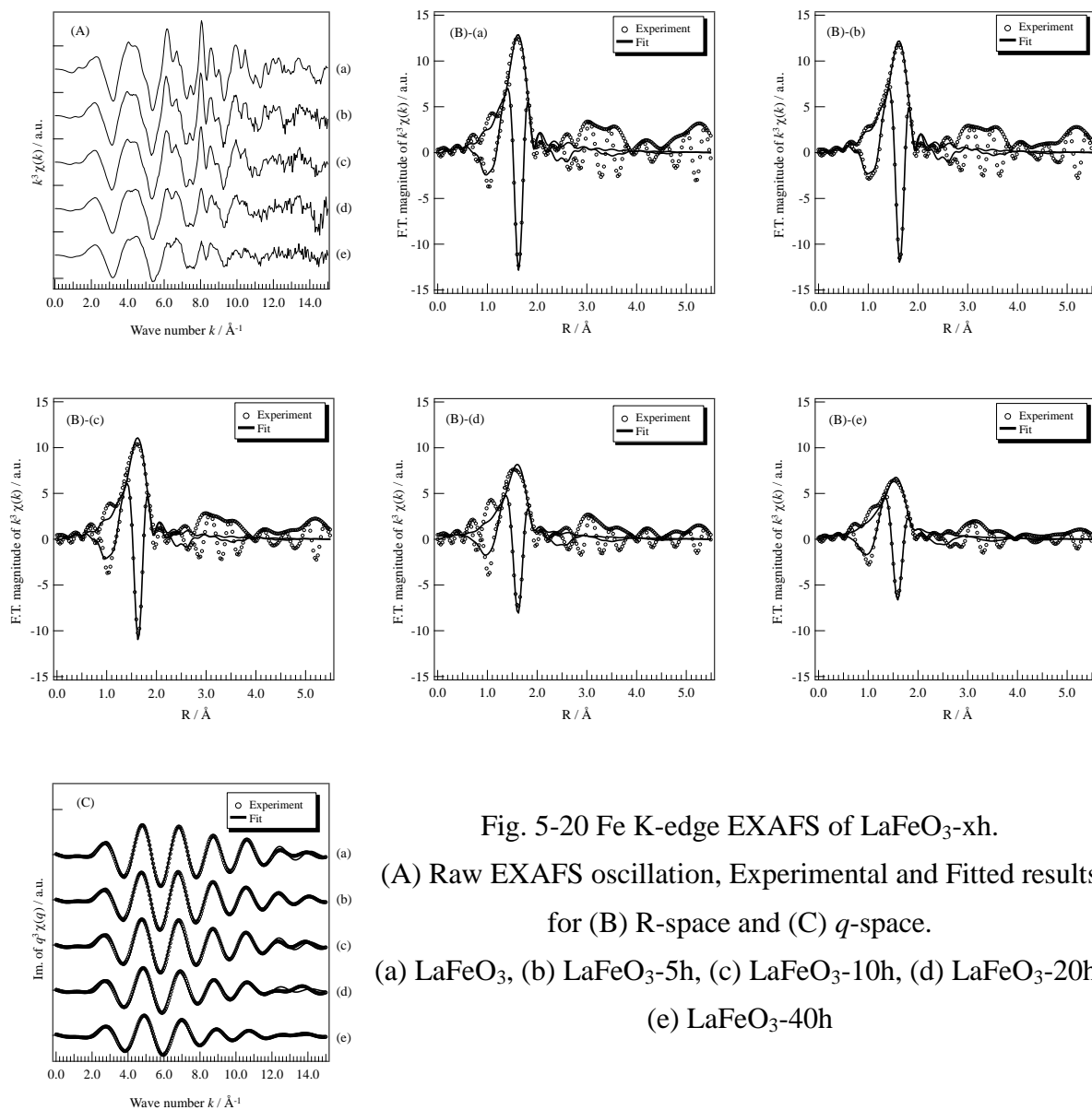


Fig. 5-20 Fe K-edge EXAFS of LaFeO_3 -xh.

(A) Raw EXAFS oscillation, Experimental and Fitted results for (B) R-space and (C) q -space.

(a) LaFeO_3 , (b) LaFeO_3 -5h, (c) LaFeO_3 -10h, (d) LaFeO_3 -20h, (e) LaFeO_3 -40h

Table 5-7 EXAFS refinement parameters of LaFeO₃-xh.

	Scattering path	S_0^2	N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$R_f / \%$
LaFeO ₃	Fe-O	0.85	6.0*	2.003 (± 0.009)	0.00476	2.9	1.4
LaFeO ₃ -5h	Fe-O	0.85*	5.77 (± 1.04)	2.007 (± 0.011)	0.00469	1.8	0.8
LaFeO ₃ -10h	Fe-O	0.85*	5.26 (± 1.14)	2.009 (± 0.014)	0.00486	2.9	1.9
LaFeO ₃ -20h	Fe-O	0.85*	4.64 (± 1.08)	1.998 (± 0.017)	0.00676	4.0	4.0
LaFeO ₃ -40h	Fe-O	0.85*	4.51 (± 1.36)	1.969 (± 0.024)	0.00850	2.3	1.7

*: fixed value, S_0^2 : intrinsic loss factor, N : coordination number, R :bond

distance, σ^2 :Debye-Waller factor, ΔE_0 :energy shift of absorption edge, R_f : Residual factor

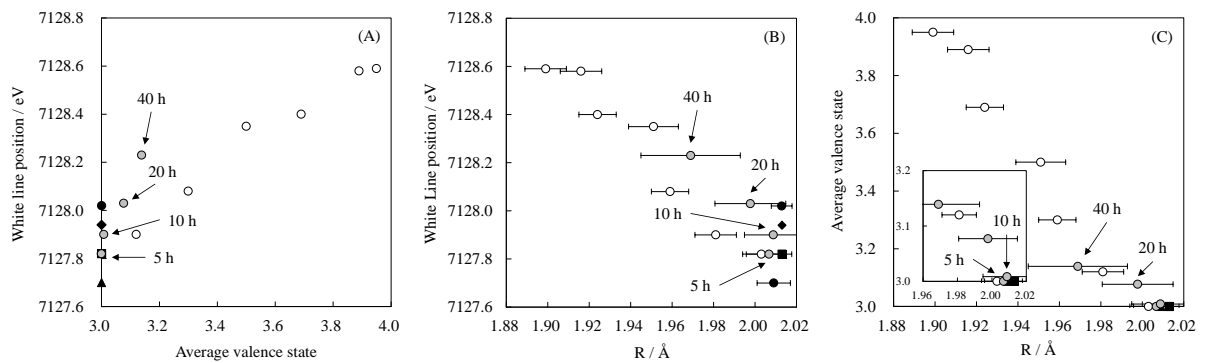


Fig. 5-21 Relationship between valence state, white line position and bond distance.

○La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, ●YFeO₃, ▲PrFeO₃, ■SmFeO₃, ◆EuFeO₃, ●LaFeO₃-xh(x=5-40)

第4節 本章のまとめ

本章では、メカノケミカル処理が LaFeO_3 の Fe イオンに与える影響について X 線吸収分光法を用いて調査し、酸素脱離能などとの相関を明らかにすることで、 LaFeO_3 に生じる欠陥構造について議論した。

昇温還元測定において、メカノケミカル処理を行った LaFeO_3 は、 Fe^{4+} を格子内に含む $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ に類似した還元プロファイルを示し、還元後もペロブスカイト型構造を維持していた。酸素昇温脱離測定において、メカノケミカル処理を行った LaFeO_3 は、 Fe^{4+} から Fe^{3+} への価数変化に起因した酸素脱離を示し、測定後においてもペロブスカイト型構造を維持していた。これらの結果から、メカノケミカル処理により LaFeO_3 に Fe^{4+} が導入され、同時に A, B サイト空孔が等量生成する欠陥構造が生じると考えられる。

メカノケミカル処理により得られた試料の Fe K-edge XANES スペクトルでは、プレッジピーク強度増加とメインエッジピークのシフトが認められ、 Fe^{4+} の生成が明らかとなった。EXAFS 解析により、 LaFeO_3 に比べ、メカノケミカル処理により得られた試料では Fe-O 結合距離が縮小しており、 Fe^{4+} の存在が示された。

参考文献

- [1] A. Eyssler, A. Winkler, P. Mandaliev, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Applied Catalysis B: Environmental*, **106**(3-4) (2011) 494-502.
- [2] G. C. M. RODRÍGUEZ, K. Kelm, S. Heikens, W. GRÜNERT, B. Saruhan, *Catalysis Today*, **184**(1) (2012) 184-191.
- [3] A. Tou, H. Einaga, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, **201**(1) (2013) 103-108.
- [4] O. Haas, U. F. Vogt, C. Soltmann, A. Braun, W. Yoon, X. Q. Yang, T. Graule, *Materials Research Bulletin*, **44**(6) (2009) 1397-1404.
- [5] C. Amairia, S. Fessi, A. Ghorbel, A. RÍVES, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **103**(2) (2011) 379-389.
- [6] G. Pecchi, M. G. Jiliberto, A. Buljan, E. J. Delgado, *Solid State Ionics*, **187**(1), (2011) 27-32.
- [7] A. A. Leontiou, A. K. Ladavos, T. V. Bakas, T. C. Vaimakis, P. J. Pomonis, *Applied Catalysis A: General*, **241**(1-2) (2003) 143-154.
- [8] B. P. Barbero, J. A. Gamboa, L. E. CADÚS, *Applied Catalysis B: Environmental*, **65**(1-2) (2006) 21-30.
- [9] M. Nishibori, N. ANKEI, T. Uchiyama, K. Kamitani, K. KATO, Y. Teraoka, *Chemistry Letters*, **44**(3) (2015) 357-359.
- [10] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Materials Research Bulletin*, **23**(1) (1988) 51-58.
- [11] J. TÖPFER, J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, **130**(1) (1997) 117-128.
- [12] J. TÖPFER, *Journal of Materials Chemistry*, **6**(9) (1996) 1511-1516.
- [13] K. Nakamura, K. Ogawa, *Journal of Solid State Chemistry*, **163**(1) (2002) 65-76.
- [14] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrometry*, **37**(6) (2008) 572-584.
- [15] M. Marezio, P. D. Dernier, *Materials Research Bulletin*, **6**(1) (1971) 23-29.
- [16] O. Haas, C. Ludwig, U. Bergmann, R. N. Singh, A. Braun, T. Graule, *Journal of Solid State Chemistry*, **184**(12) (2011) 3163-3171.
- [17] X. Chen, T. Grande, *Chemistry of Materials*, **25**(16) (2013) 3296-3306.
- [18] C. Wang, C. Chen, H. Weng, *Chemosphere*, **57**(9) (2004) 1131-1138.
- [19] F. de Groot, G. VANKÓ, P. Glatzel, *Journal of Physics Condensed Matter*, **21**(10) (2009)
- [20] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Acta Crystallographica* , **B26** (1970) 2008
- [21] 長野智, 九州大学大学院総合理工学府, 平成 27 年度修士論文
- [22] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto, *Solid State Ionics*, **49**(C) (1991) 111-118.

第5章 Appendix

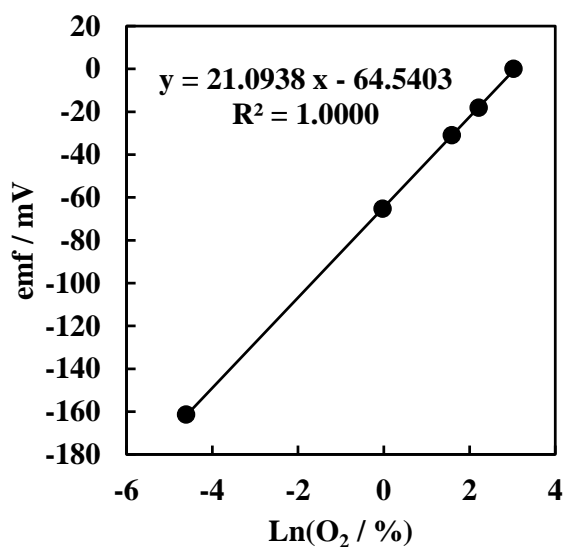


Fig. 5A-1 Calibration plot of YSZ sensor. [1]

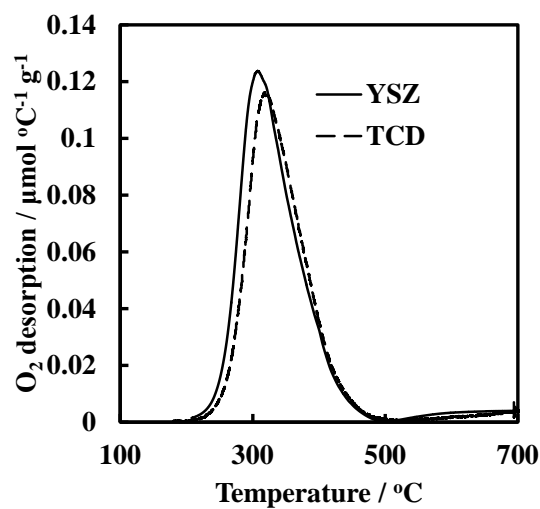


Fig. 5A-2 O₂-TPD profiles with different detectors. [1]

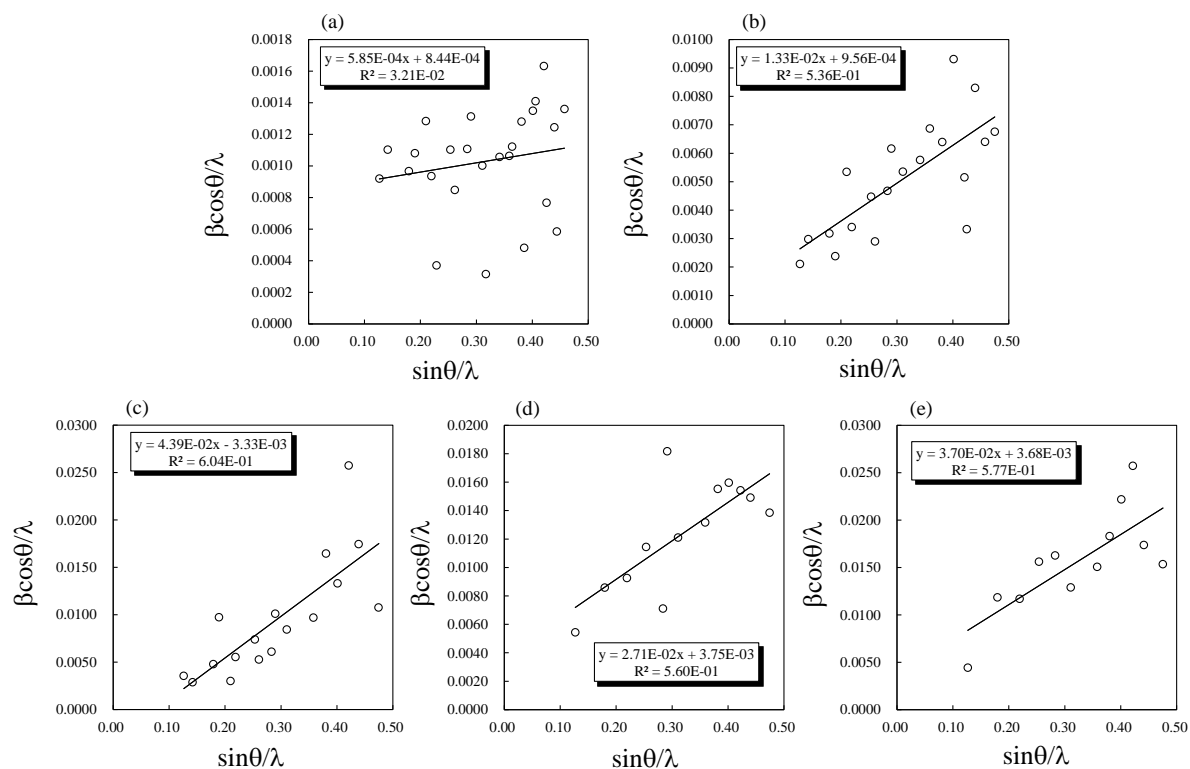


Fig. 5A-3 Hall plot.

(a) LaFeO₃, (b) LaFeO₃-5h, (c) LaFeO₃-10h, (d) LaFeO₃-20h, (e) LaFeO₃-40h

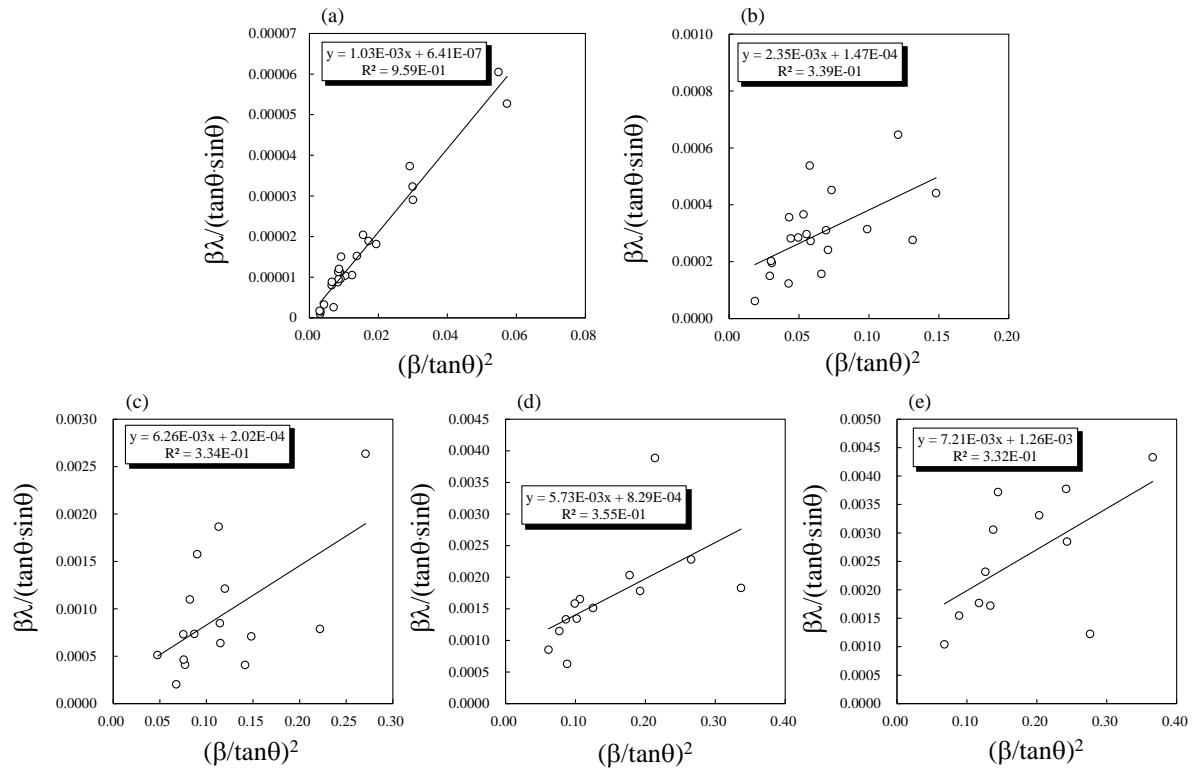


Fig. 5A-3 Halder-Wagner plot.

(a) LaFeO_3 , (b) LaFeO_3 -5h, (c) LaFeO_3 -10h, (d) LaFeO_3 -20h, (e) LaFeO_3 -40h

参考文献

[1] 安慶直樹, 九州大学大学院総合理工学府, 平成 26 年度修士論文

第6章 総括

貴金属イオンを含有したペロブスカイト型酸化物は、汎用元素のみで構成されたペロブスカイト型酸化物と比べ高い触媒活性を示しつつ、貴金属を単独で使用するよりも高い耐久性を有することから、高温環境下で用いる触媒としての応用が期待される。しかしながら、資源・価格面で不利な貴金属を使用していることから、触媒材料中の貴金属量の極限的低減に資する手法が望まれている。これを実現するためには、部分置換と組成の最適化によって活性種の安定性、反応性を制御するという従来の材料開発手法のみならず、酸化・還元雰囲気におけるペロブスカイト型酸化物中の金属イオンの化学状態や高温における反応性や構造といった基礎的物性を理解することが重要であり、これが新たな手法を提案することに繋がると考えられる。そこで本論文では、貴金属量低減に資する Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の設計指針の確立とその合成手法を開発することを目的とした。本研究では、還元条件下における Pd イオンの安定性を詳細に評価し、基礎的物性を明らかにするとともに、Pd イオンの局所構造との相関を議論することで、触媒を設計・調製し、得られた材料の金属イオンの局所構造や触媒特性を明らかにした。

第1章は、ペロブスカイト型酸化物の結晶構造・触媒機能・合成法について、主に貴金属とペロブスカイト型酸化物の観点からまとめ、本研究の意義と目的について述べた。

第2章では、Pd イオンが 1 at% 添加された、B サイトが異なるペロブスカイト型酸化物を合成し、Pd イオン局所構造とその化学状態を XAFS 測定により明らかにした。La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物では Pd イオンが Fe サイトを置換固溶するのに対し、La-Mn-Pd 系ペロブスカイト型酸化物では Pd イオンは PdO として存在すること、La-Co-Pd 系ペロブスカイト型酸化物では PdO とペロブスカイト格子内の Pd イオン、両方が存在することがわかった。さらに、これらの局所構造の違いは B サイト-酸化物イオン間の結合距離と関係していることが示唆された。還元挙動に関する検討から、Pd イオンは PdO としてペロブスカイト型酸化物上に存在するよりも、その格子内に存在する方が安定であることがわかった。

第3章では *in-situ* DXAFS 測定による Pd イオン複合型ペロブスカイト型酸化物の昇温還元測定を行い、XANES スペクトルおよび EXAFS の解析から、Pd イオンの還元プロセスを明らかにした。水素による昇温還元過程において、あらかじめ結晶格子内に Pd イオンが固溶した材料は高温、還元雰囲気下でも安定に Pd イオンを留めることができることが明らかになった。

第4章では、ボールミルを用いたメカノケミカル固相-固相反応に着目し、La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物と酸化パラジウム(PdO)の混合物をボールミルで処理してメカノケミカル反応を起こし、Pd イオンをペロブスカイト型酸化物表面から反応させ

ることで、貴金属含有量の低減を目指した材料合成とその評価を行った。Pd の局所構造と化学状態変化を Pd K-, L₃-edge X 線吸収スペクトル (XAS) を用いて追跡したところ、固相反応時間の経過とともに Pd 固容量が増加し、さらに熱処理を施すことで全ての Pd が La-Fe 系ペロブスカイトに固溶することがわかった。固溶した Pd は混合原子価 (Pd⁴⁺/Pd²⁺) で存在し、その比はメカノケミカル処理により変化した。本研究の結果は、K-edge XAFS による局所構造と化学結合分析だけでは導くことができず、Pd L₃-edge XAFS による d 電子状態 (価数) に関する情報を抽出し、両者を相補的に用いて多角的に議論することが Pd の化学状態を正しく評価するためには重要であると言える。触媒活性に関して、メカノケミカル処理時間が長いほど活性曲線が高温側に位置し、活性が低下する結果となった。処理時間に伴い比表面積が低下することから、単純に活性を比較することはできないと考えられるが、メカノケミカル合成による触媒合成では、処理中における粉末の凝集を防ぐ手段を講じる必要性を明らかにした。

第 5 章では、メカノケミカル処理が Fe イオンに影響を与え、本来、Fe イオンが 3 価であるはずの La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物中に Fe⁴⁺ が生成することを明らかにした。酸素昇温脱離測定において、メカノケミカル処理を行った LaFeO₃ は Fe⁴⁺ から Fe³⁺ への価数変化に起因した酸素脱離を示し、測定後においてもペロブスカイト型構造を維持していた。これらの結果から、メカノケミカル処理により LaFeO₃ に Fe⁴⁺ が導入され、同時に A, B サイト空孔が等量生成する欠陥構造を提案した。

本論文における成果は、ペロブスカイト型酸化物における Pd イオンの局所構造と還元特性の相関を明らかにした点で学術的に重要な結果であり、メカノケミカル反応を利用した新たな材料合成に繋がる基礎的知見を与えた点で意義のある結果であると考えられる。本研究で明らかにした、メカノケミカル処理により生じる金属イオンの化学状態変化を利用すれば、これまで合成されてきた既存の材料にも新たな物性を供与できる可能性があり、固体科学に対して重要な知見を与えたと考えられる。今後、電子顕微鏡観察などの微小部解析法による結晶相の詳細な分析も行い、他の組成に対するメカノケミカル処理の影響を系統的に整理する必要があると考えられる。また、本論文は 4d 金属 K-edge と L₃-edge XAFS 分析を用いた構造解析手法が、今後の触媒化学において必要不可欠であることを示唆するとともに、その基盤を構築した点において重要であると考えられる。今後、Pd L₃-edge の *in-situ* 分析を可能とする測定系の構築を行うことで、触媒反応中の Pd の 4d 電子密度を直接的に観察できる全く新しい測定手法になり得ると考えられる。

謝辞

本研究の遂行に際し、修士課程在籍時から丁寧なご指導、ご鞭撻を頂き、本論文の完成を見届けることなく、平成26年7月2日に逝去された、故寺岡靖剛九州大学大学院総合理工学研究院教授に心より感謝申し上げるとともに本論文を捧げます。

本研究の遂行および本論文の作成に際しまして、数々の懇切なご指導、ご鞭撻を頂き、時には励ましてくださいました九州大学大学院総合理工学研究院 准教授 西堀麻衣子先生、永長久寛先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に際しまして、九州大学大学院総合理工学研究院 教授 島ノ江憲剛先生には、様々な局面でご教示頂きました。ここに改めて御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、九州大学大学院工学研究院 教授 柳田 剛先生、九州大学大学院総合理工学研究院 教授 岡田 重人先生には、大変お忙しい中、有益なるご助言とご教示を賜りましたこと感謝申し上げます。

大型放射光施設(SPring-8)における放射光実験では、公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)の加藤和男研究員、新田清文研究員、伊奈稔哲研究員、京都大学の谷田肇准教授に様々な場面で助けて頂き、有益なご助言を多く頂きました。実験責任者として実施した5つの萌芽的研究支援課題(課題番号2012B1702, 2013A1608, 2014B1768, 2014B1861, 2015A1814)では、JASRIより旅費、宿泊等の支援を賜りました。ここに改めて感謝申し上げます。また本研究は、一般課題(2011A1748, 2012A1459, 2012B1495, 2012B1614, 2013A1556, 2014A1433, 2014B1477, 2015A1613)としても実施しました。

九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)における放射光実験では、九州大学シンクロトロン光利用研究センターの神谷和孝博士、花田賢志博士(現 佐賀大学)、杉山武晴准教授に大変お世話になりました。特に神谷和孝博士には実験に際し、無理なお願いを何度も聞き入れて頂きました。この場を借りてお詫びするとともに、惜しみなく支援して頂いたことに感謝申し上げます。また、テクニカルスタッフの濱田あゆみ様にも実験装置の運搬や研究室の物品の事務手続き等でお世話になりました。感謝申し上げます。

愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)の共同利用に際して、地球深部ダイナミクス研究センター(GRC)の入船徹男教授、國本健広研究員に大変お世話になりました。また、GRCより旅費、宿泊の支援を賜りました。改めて感謝申し上げます。

いつも研究活動を支えて下さいました研究室の歴代の秘書である、山崎かほり様、橋詰莉子様、西岡明子様、久富典子様にも、この場を借りて御礼申し上げます。

私が研究室で過ごした時間は、修士課程を合せると5年になります。その間、研究室で共に研究に励んだ、ここに書ききることのできない多くの卒業生や在校生の皆様は心より感謝申し上げ、今後ますますのご活躍とご発展を心より申し上げます。

また本研究は、科学研究費助成事業基盤研究 (B)「自動車排ガス触媒の貴金属低減に資するペロブスカイト型酸化物触媒に関する研究, 研究課題番号: 24360334, 研究代表者: 寺岡靖剛教授」および MEXT/JST 光・量子融合研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション, 研究代表者: 高原淳教授」の一部として実施しました。さらに、九州大学基金支援助成事業および学生の国際会議等参加支援による支援を受けました。

今日という日を迎えられたことに安堵しつつも、博士としての自覚と責任を感じ、気持ちを引き締めて、明日からの研究に取り組んでいく所存です。最後になりますが、研究生活を不自由なく過ごさせて頂いた家族に心から感謝いたします。

内山智貴

平成 28 年 1 月