

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

氏 名 : 内山 智貴

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

貴金属イオンを複合化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、貴金属の産出地はロシア、アフリカに偏在し、国家政策や政情不安などによる供給不安が懸念されており、触媒からの貴金属量低減が喫緊の課題となっている。従来の貴金属複合型ペロブスカイト型酸化物は、貴金属イオン濃度が粒子全体に均一であるため、粒子内部に表面反応へ関与できない貴金属イオンが存在すると考えられる。したがって、貴金属を含まないペロブスカイト型酸化物の表面層に貴金属イオンを複合化することができれば、従来の貴金属複合型ペロブスカイト型酸化物から貴金属含有量の低減が可能である。そこで本研究では、Pdイオン複合型ペロブスカイト型酸化物における金属イオンの化学状態やその構造解析を通じて、Pdイオンをペロブスカイト型酸化物表面近傍に複合化するための手法の開発と、得られた材料の構造や触媒特性を明らかにすることを目的とした。

第1章では、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、La-M-Pd系ペロブスカイト型酸化物(M=Fe, Co, Mn)の調製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した。X線吸収分光法によるPdイオンの局所構造解析の結果、全金属イオンの1.5倍のクエン酸を前駆体水溶液に添加することで調製した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ことを明らかにした。La-Mn-Pd系ペロブスカイト型酸化物では、Pdイオンは固溶することなくPdOとして存在し、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を示した。さらに、これらの局所構造の違いは、ホストのペロブスカイト型酸化物におけるBサイトカチオンと酸化物イオンの結合距離と関係していることが示唆された。また、Pdイオンの局所構造の違いがPdイオンの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。La-Fe-Pd系ペロブスカイト型酸化物では、一部のPdは高温でもイオンとして安定に存在することが水素消費量の定量結果により示唆されたのに対し、La-Mn-Pd系ペロブスカイト型酸化物中のPdイオンが最も低温でPd⁰に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化学的に安定であることを明らかにした。

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、Pdイオンの還元プロセスを追跡した。その結果、La-Mn-Pd系ペロブスカイト型酸化物は、Pdイオン(PdO)は全て

還元され、粒径の大きな Pd 粒子が生成し、La-Co-Pd 系ペロブスカイト型酸化物は、Pd 粒子を析出した後、高温で Co と合金化することがわかった。一方、La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物は、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ことから、粒子内部に反応に関与できない Pd イオンが存在することが示唆された。そこで、より実条件に近い、自動車の排気ガスや燃料電池のアノードガスに含まれる CO を用いた昇温還元測定についても検討したところ、La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物は、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、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ることを見出しており、CO を単独で用いたこれまでの実験結果について再考する必要があることを明らかにした。

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、第3章の結果を基に 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することで、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た。Pd K-edge XAFS 測定により、固相反応時間の経過とともに Pd 固溶量が増加し、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。また、Pd L₃-edge XAFS 測定により Pd は混合原子価 (Pd⁴⁺/Pd²⁺) で存在することが明らかになった。NO-CO 反応により触媒活性を評価したところ、メカノケミカル処理時間が長いほど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 LaFeO₃ 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 LaFeO₃ は Fe⁴⁺ を格子内に含む La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{3-δ} に類似した還元プロファイルを示し、測定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 LaFeO₃ は Fe⁴⁺ から Fe³⁺ への価数変化に起因した酸素脱離を示し、測定後もペロブスカイト型構造を維持していた。また、Fe K-edge XAFS 測定においても Fe⁴⁺ の存在が示されたことから、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が生じると結論付けた。

以上、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。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、Pd の触媒化学において必要不可欠であることを示すとともに、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。さらに、メカノケミカル処理により生じる Fe イオンの化学状態変化は、これまでに報告例のない新規な現象であり、固体科学に対して新たな知見を与えたと考えられる。