

金属酸化物の構造評価

三菱ケミカル株式会社 小島 優子

1. Introduction

酸素吸蔵機能を有する材料候補として金属酸化物が挙げられる。酸素吸蔵とは気体酸素を酸化物イオンとして固体構造中に吸蔵し、還元雰囲気になると放出する働きを指す。これまでにセリア系酸化物が報告されており(1)、実用化にはより高性能でかつ安価な材料開発が急務である。酸素吸蔵能および耐久性の向上を目指し構造的視点から酸素吸脱着のメカニズムを解明することを目的として、本課題では酸素吸蔵前後のコバルト酸化物の構造評価を行った。

2. Experiment

YBaCoO_x 粉末をそれぞれ N₂ 下 700°C 2 時間および大気下 400°C 2 時間晒して調製した酸素吸蔵前後の試料①および②について J-PARC BL20 iMATERIA にて中性子回折を測定した (BS bank, double frame, 500kW 運転)。試料を標準バナジウム製円筒容器に封入して室温にて測定し、露光時間は 1 時間とした。得られた回折パターンのピーク位置から相同定を行い、格子定数を精密化した。

3. Results

図1に得られた試料①, ②の回折パターンを示す。酸素吸蔵前後で中性子回折パターンに違いが見られ、酸素吸蔵によって構造が変化していることが確認された。また、酸素吸蔵後は全体的にピーク強度が落ちており、結晶性が低下していると推定される。

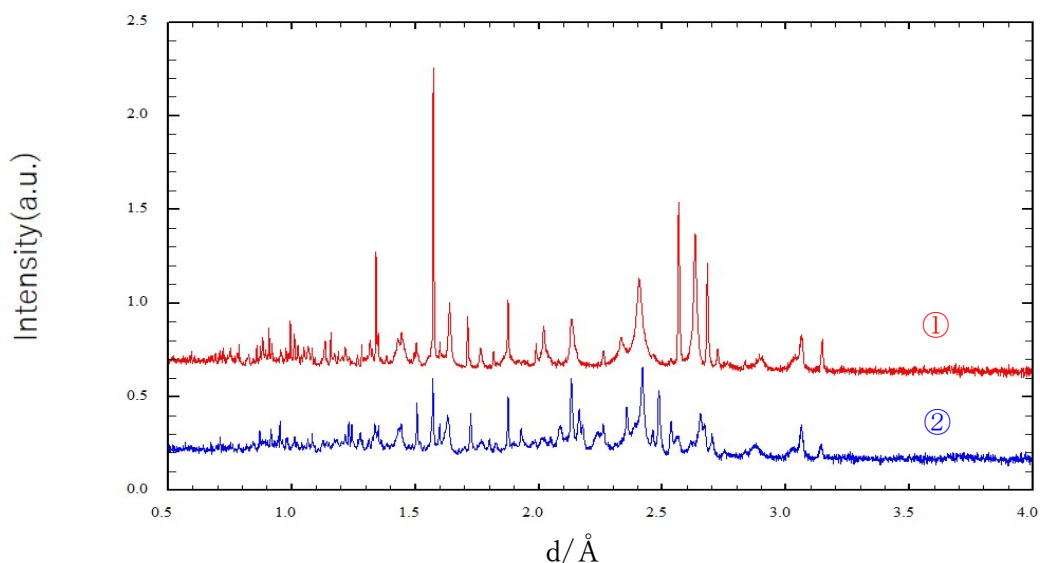


図1. 酸素吸蔵前後(①および②)の中性子回折測定結果

観測されたピーク位置から酸素吸蔵前の①はヘキサゴナル相(2)がメイン相であることが明らかになった。ただし、いくつかアサインできないピークが残っており副生成物の相が含まれていると推定されるが、今のところ詳細はわかっていない(図2参照)。酸素吸蔵後の②は結晶性が低いこともあり、格子定数および空間群の決定に至っていない。今後は試料調整方法および露光時間等の検討を行ってデータの質を上げる必要があると考える。

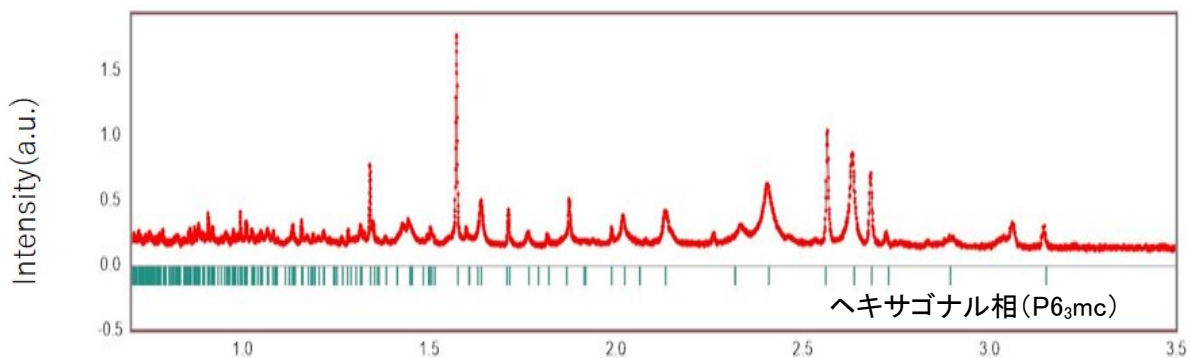


図2. 酸素吸蔵前①の同定結果

今後は酸素吸蔵前の未同定の相を明らかにしたのち、リートベルト解析を実施して各相の詳細構造を明らかにしたいと考える。酸素吸蔵後については相同定を最優先に試料調整および測定条件の最適化を行なっていく予定である。

4. Conclusion

酸素吸蔵能を持つ Co 系酸化物の中性子回折測定を行ったところ、ピークプロファイルの違いから酸素吸蔵前後で構造が変化していることが確認された。今回のデータでは酸素吸蔵前のメイン相は同定できたが酸素吸蔵後の構造は同定に至らなかった。今後は実験条件を検討してより詳細な構造解析を進めていく予定である。

(1) Catalysis Today 74, 225-234 (2002)

(2) Journal of Solid State Chemistry 181 664–672 (2008)