



欠損型ペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の Al K-edge XANES 測定

朝倉 博行¹, 細川 三郎¹, 田淵 雅夫²

¹京都大学 ESICB, ²名古屋大学シンクロトン光研究センター

1. 背景と研究目的

本橋教授ら (現神奈川大学) は 2013 年に欠損型ペロブスカイト構造の $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ (CAMO) が高い酸素貯蔵能を有することを見いだした^[1]。我々は CAMO が三元触媒における酸素貯蔵材料として有効であり, 担持する貴金属によって, 酸素放出量が異なることを見いだしている。CAMO の Al は酸素過剰条件において, 6 つの酸素で囲まれた八面体サイトと 4 つの酸素で囲まれた四面体サイトを有するが, 酸素放出により八面体サイトの酸素の一部が抜けることで, すべての Al が四面体構造をとると考えられている (Figure 1)。本実験では Al の局所構造変化を Al K-edge XANES によって評価することを目的とした。

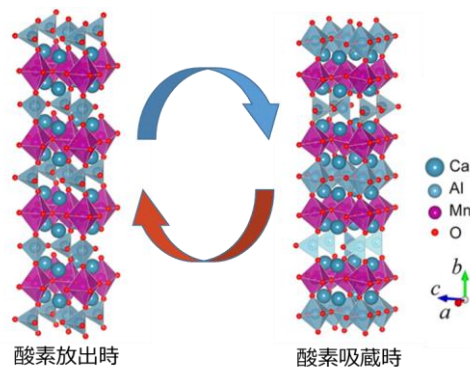


Figure 1 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ 構造変化模式図

2. 実験内容

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ をカーボン粉末 (Ketjen black) と重量比で 9:1, 1:1, 1:9 となるように混合した試料について, バルクの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末は試料ホルダーに対して, カーボンテープを介して In 箔に塗布, カーボン希釈試料は直接カーボンテープに塗布し, 全電子収量法および部分蛍光収量法を用いて Al K-edge XANES 測定を行い, 試料調製条件について検証した。各測定の前には, 金属 Au の Au 4f XPS ピークを用いて, 入射エネルギーの較正を行った。ついで, CAMO, 水素還元処理後の CAMO, 水素還元処理後の Pd/CAMO を適当量のカーボン粉末で希釈し, 同様に Al K-edge XANES 測定を試みた。

3. 結果および考察

Figure 2 に各種 CAMO の Al K-edge XANES スペクトルを示す。おおむねいずれもよく似たスペクトルを示す。光量および測定時間の影響でややノージーなスペクトルとなっており, 定量的な評価は困難であるが, 1566 eV 付近に見られるショルダーピークは還元が進行するにつれてわずかに小さくなっている。Li らによると, 1566 eV 付近のピークは四面体サイトの Al に特徴的なピークであるとされている^[2]。すなわち, 還元が進行するにつれ, 四面体サイトが減少したことを示唆しており, 予想とは異なる変化となった。XRD 測定および Mn K-edge XAFS 測定より, Figure 1 に示した変化とは異なる変化が起きている可能性も示唆されているため, Al K-edge XANES の理論計算を含め, 更なる解析を行っている。

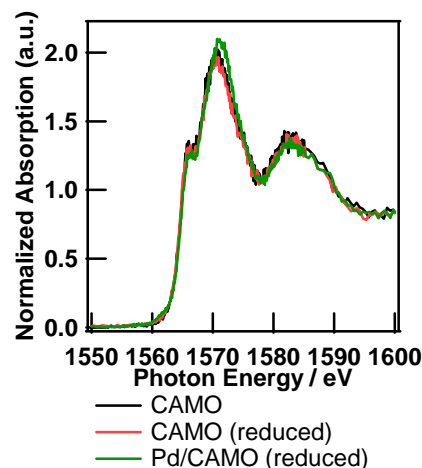


Figure 2 Al K-edge XANES spectra of $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ samples

4. 参考文献

- [1] T. Motohashi *et al.*, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 372–377.
- [2] D. Li *et al.*, *Am. Mineral.*, **1995**, *80*, 432–440.