



## 軟 X 線 XAFS 測定による多孔質 アルカリ土類フェライト中のケイ素の局所構造解析

土居 茜・西堀 麻衣子  
九州大学大学院総合理工学府

### 1. 測定実施日

2016年09月27日 14時30分 – 18時30分 (1シフト) , BL6N1

2016年11月25日 10時00分 – 18時30分 (2シフト) , BL6N1

### 2. 概要

Si をドーブした  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  に関する Si K-edge XAFS 測定を実施し、局所構造解析を行なった。ドーブ量および焼成温度が異なる Si ドーブ  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  試料の XANES スペクトルを比較したところ、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  への Si の固溶限は 5 mol% 以下であることが明らかとなった。 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  格子中に固溶できず余った Si は焼成温度の上昇とともに  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  を形成し、 $1000^\circ\text{C}$  で結晶化していると考えられる。

### 3. 背景と研究目的

スピネル構造を有する  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  は、触媒・センサ・吸着剤・光触媒材料などへの応用が期待されているが、機能材料としての性能を向上させるためには、高い比表面積を有する微粒子の調製が必須である。我々は、これまでにリンゴ酸錯体法を用いることで、固相法よりも  $200^\circ\text{C}$  以上低い温度で  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  を合成することに成功している[1]。しかしながら、低温での合成を達成できたものの、焼成温度とともに粒成長が促進され、比表面積の低下を防ぐには至っていない。そこで、異種元素をドーブすることにより粒成長を抑制することを目的とし、ドーパントが  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の結晶成長に与える挙動について詳細に検討した。その結果、 $800^\circ\text{C}$  の焼成条件下において、異種元素をドーブしていない  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の結晶子サイズは  $71.2\text{ nm}$  であったのに対し、5 mol% の Si をドーブした  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  では  $13.8\text{ nm}$  と、粒成長が大きく抑制されることがわかった[2]。さらに、5 mol% Si ドーブ  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  では多孔質構造が形成されてお

り、Si をドーピングすることにより微粒子化や多孔化などの微細構造が変化することが明らかとなった。Si による  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の粒成長抑制効果と微細構造変化のメカニズムに関する情報が得られれば、Si に限らず異種元素ドーピングを用いた微細構造の改質手法の確立につながると考えられる。従って、本研究では、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  格子中の Si 固溶限を明らかにすることを目的として、X 線吸収分光 (XAS) 法により  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  にドーピングした Si 量に対する局所構造変化を追跡した。

#### 4. 実験内容

Si ドーピング  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_4$ ,  $x=0.025, 0.05$ ) は、リンゴ酸錯体法を用いて調製した。得られた前駆体粉末および、これを空气中で 400, 600, 800, 1000°C で 2 時間焼成したものを測定試料とし、カーボンテープを用いて試料ホルダ上に固定した。XAS 測定は BL6N1 にて実施し、Si K-edge の XAFS スペクトルを蛍光収量法によって収集した。また、参照試料として amorphous  $\text{SiO}_2$  (日本触媒, シーホスター-KE-E10, 粒径 130 nm) を使用した。

#### 5. 結果および考察

Fig. 1 に、蛍光収量法によって測定した 2.5 mol% Si ドーピング  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の Si K-edge XANES スペクトルを示す。Si ドーピング量 2.5 mol% では、焼成温度に伴う吸収端およびスペクトル形状の変化はほとんど見られず、その吸収端は amorphous  $\text{SiO}_2$  と比較して低エネルギー側にシフトすることがわかった。

また、5 mol% Si ドーピング  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  においても、amorphous  $\text{SiO}_2$  より低エネルギー側に吸収端を有することが Fig. 2(a) から確認できる。5 mol% Si ドーピング試料の場合、前駆体と 400 ~ 800°C 焼成後試料とで吸収端の位置が異なっており、前駆体の方が高エネルギー側に約 0.187 eV シフトしている。1000°C まで焼成すると、吸収端は更に低エネルギー側へシフトし、1855 eV 付近にピークが出現した (Fig. 2(b))。既に実施済みの X 線回折測定において、前駆体および 400 ~ 800°C では  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  のスピネル構造に由来する回折パターンしか現れないが、1000°C 焼成では  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  が生成することを確認している。

これらの結果から、ドーピング量が 5 mol% の場合、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  格子中に固溶できず余った Si が焼成温度の上昇とともに  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  を形成し、1000°C で結晶化する

ると示唆される。従って、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  格子中への Si の固溶限は 5 mol% 以下であると考えられる。

## 6. 今後の課題

本測定より、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  に対する Si の固溶限が 5 mol% 以下であることが明らかとなった。今後は、ドーピング量や焼成温度を変えた試料についても検討し、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  格子中への Si の固溶量と物性との相関を明らかにすることが必要であると考える。また、TEM 観察と本課題で得られた結果を組み合わせることで、粒成長抑制効果のメカニズムについてより詳細な議論ができると期待される。

## 7. 参考文献

- [1] A. Doi, S. Matsushima, K. Obata, R. Maeda, A. Kajima, K. Kobayashi, Preparation of magnesium ferrite by a malic acid complex, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 645-648 (2014).
- [2] A. Doi, M. Nishibori, K. Obata, T. Suzuki, K. Shimano, S. Matsushima, Micronization of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  particles doped with Si, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 777-780 (2016).

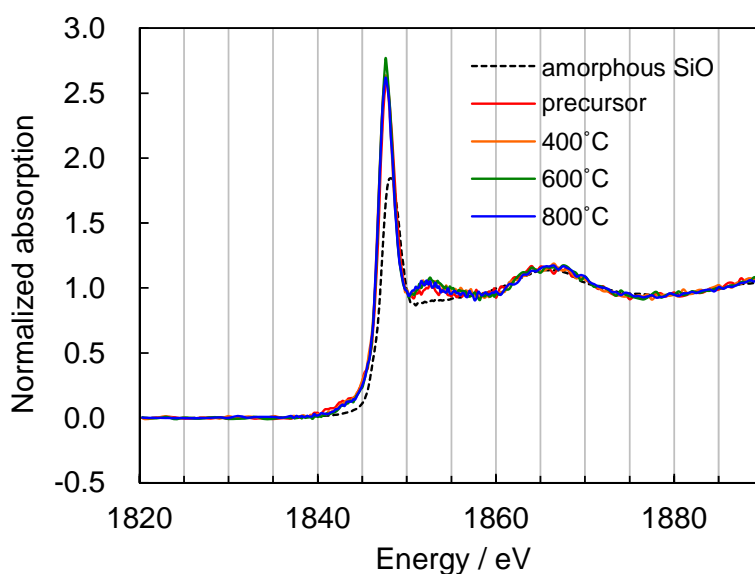
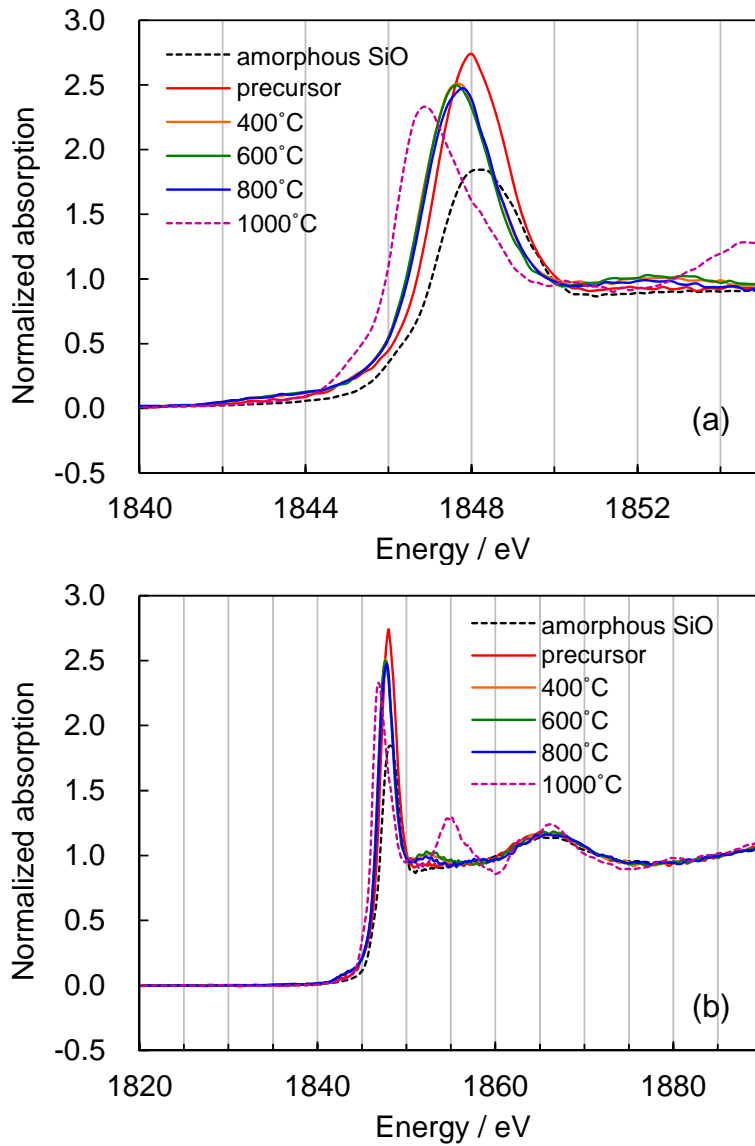


Fig.1 2.5 mol% Si ドープ  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の Si K-edge XANES スペクトル



**Fig.2** 5 mol% Si ドープ MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Si K-edge XANES スペクトル