



Fe ドープアルミナの酸化還元による構造変化

朝倉博行
京都大学

キーワード：スピネル化合物，酸素貯蔵材料

1. 背景と研究目的

自動車排ガス中の一酸化炭素，炭化水素，窒素酸化物の浄化に用いられている三元触媒は，一酸化炭素，炭化水素などの還元剤と窒素酸化物および大気中の酸素などの酸化剤が過不足無く酸化還元を起こす化学量論量付近でしか高い活性を示さない．このため，触媒表面付近の酸素濃度に応じて酸素を吸放出する $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体などの酸素貯蔵材料が助触媒として用いられている．しかし，Ce などの元素は希少であり，より地球上に豊富に存在する元素を用いた触媒開発が試みられている．所属研究室にて， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Fe などを持した触媒の活性評価およびキャラクタリゼーションを行っていたところ，Fe がスピネル骨格を有する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のカチオンサイトを置き換え， $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元に伴い，酸素を吸放出していると推測される結果を得た．しかし，実験室系の X 線回折装置ではその構造変化を詳細に捉えることはできなかった．そこで，放射光 XRD を用い，in situ 条件で Fe-doped Al_2O_3 の構造変化を調べ，酸素貯蔵材料としてのスピネル型金属酸化物の可能性について検討した．これらのスピネル化合物は現在注目を集めている Chemical looping¹ などにも利用可能であり，興味深い系である．

2. 実験内容

含浸法で調製した 2.5, 5 および 10 wt% Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 900 度で水素還元することで，Fe-doped Al_2O_3 粉末試料を得た．この試料をペレットに成形し，BL8S1 常設の SmartLab に接続された加熱セルに固定した．その後，初期状態，2% O_2/He 気流下，500°C まで昇温した酸化状態，50°C まで降温した状態，更に，2% H_2/He 気流下 500°C まで昇温して還元した状態，再度 50°C まで降温した状態の XRD 測定を行った．測定時の X 線波長はおよそ 0.868 Å であった．

3. 結果および考察

測定結果の例として，Figure 1 に 500°C で酸化後，50°C まで降温した際の 2.5, 5, 10 wt% Fe/ Al_2O_3 の XRD パターンを示す．実際には 2 θ で 90°まで測定した．18, 21, 25, 33, 36°付近に見られる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に由来する回折パターン以外にも実験室系 XRD では明瞭に観測されなかった多数の鋭いピークが観測された．但し，これらは FeAl_2O_4 ， FeAlO_3 ，相の異なる単純な Al_2O_3 などには帰属できなかった．一部，コランダム構造のカチオンサイトに Fe と Al が固溶している構造に帰属可能な回折パターンも存在するが，今後さらなる検討が必要である．

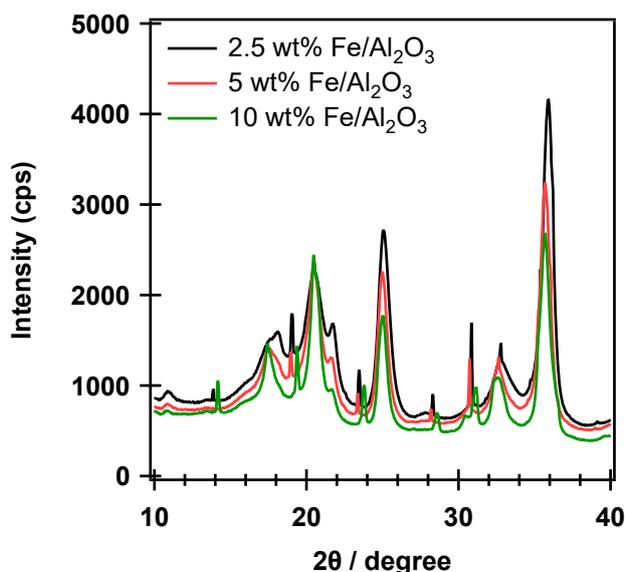


Figure 1 XRD patterns of 2.5, 5, 10 wt% Fe/ Al_2O_3 in oxidized state at 323 K.

4. 参考文献

1. L. C. Buelens et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 9553-9565.