

学位論文の要約

題目 異常高原子価鉄酸化物 BaFeO_3 の酸素脱離・吸収に関する研究

氏名 渡邊 滯

序論

遷移金属酸化物は多彩な物性を示すため、基礎科学の対象としてのみならず機能性材料としても重要な物質群である。なかでも、近年大きな注目を集めているのがエネルギー分野や環境分野での応用が可能な機能特性である。例えば、遷移金属酸化物における酸素不定比性は、酸素イオン伝導による燃料電池への応用や、酸素貯蔵、酸素分離、触媒などに利用できる。本研究では、異常高原子価イオンを有するペロブスカイト型遷移金属酸化物の酸素不定比性を引き起こす酸素脱離・吸収挙動に着目した。異常高原子価イオンとは、一般的に知られている価数状態より高い特異な価数状態のイオンのことである。このようなイオンは比較的不安定であるため、価数変化に伴う酸素不定比性を容易に示すことが期待できる。また、酸素脱離・吸収挙動を示す酸化物の研究はこれまでいくつかの限られた結晶構造の物質でのみ行われていたため、構造がこの挙動に与える影響は明らかになっていなかった。そこで、本研究では3種(3C型、6H型、12R型)の結晶多形を有するペロブスカイト型酸化物 BaFeO_3 を合成し、これらの酸化物について熱重量分析や温度変化放射光 X 線回折測定を行い、酸素脱離・吸収挙動を評価した。

実験方法

試料は固相反応法によって得られた。3C型の BaFeO_3 はオゾン酸化法によって酸素不定比性のない試料を合成した。6H型 BaFeO_3 と 12R型 BaFeO_3 は共に高圧合成法により合成したが、合成時の圧力を変えることによって構造を作り分けた。得られた試料は放射光 X 線回折および Rietveld 解析を行い、純良な試料が合成できたことを確認した。さらに、Ar 中の熱重量分析や ^{57}Fe Mössbauer 分光法によって、試料が完全に酸化された Fe^{4+} の酸化物であることを確認した。酸素脱離・吸収挙動は空気中での熱重量分析、温度変化放射光 X 線回折およびその Rietveld 解析によって評価した。

BaFeO_3 の酸素脱離・吸収挙動の結晶多形依存性

BaFeO₃には3C型、6H型、12R型と呼ばれる3種類の結晶多形が存在する。3C型は立方晶ペロブスカイト型構造であり、FeO₆八面体が頂点共有によって連結している。6H型、および12R型は六方晶ペロブスカイト型構造であり、その結晶構造はFeO₆八面体の頂点共有と面共有によって構成される。6H型では頂点共有酸素と面共有酸素の比率が2:1であり、FeO₆八面体が面共有二量体を形成する。12R型ではこの比率が1:1であり、面共有三量体を形成する。

それぞれの試料の酸素量変化は、空气中で試料を室温から600℃まで加熱し、その後室温まで冷却する過程での熱重量分析から明らかにした。加熱過程の測定結果から、酸素脱離が開始する温度は3C型BaFeO₃が130℃、6H型BaFeO₃が320℃、12R型BaFeO₃が460℃であった。この結果から、結晶構造中の頂点共有酸素の割合が増加するほど酸素脱離開始温度が低下するという傾向が見られる。600℃からの冷却過程では、3C型BaFeO₃は酸素をまったく吸収しない一方で、6H型、および12R型BaFeO₃は酸素吸収を示した。また、6H型BaFeO₃の冷却後の組成はBaFeO_{2.8}であったが、12R型BaFeO₃では、冷却後に再び完全に酸化されたBaFeO₃に戻っており、可逆的に酸素を吸収したことが明らかとなった。温度変化放射光X線回折およびそのRietveld解析の結果から、いずれの試料においてもカチオンの積層配列に変化はなく、トポタクティックな酸素脱離・吸収が起こったことも明らかになった。さらに、6H型、12R型BaFeO₃では大きく増大したことから、酸素は面共有酸素サイトから優先的に脱離したと考えられる。以上のように、Fe⁴⁺を含むBaFeO₃の酸素脱離・吸収挙動はその結晶構造に強く依存し、特に12R型六方晶ペロブスカイト構造では600℃までの可逆的な酸素脱離・吸収が起こることを明らかにした。

酸素同位体を用いた12R型BaFeO₃における酸素脱離・吸収挙動の追跡

Fe⁴⁺を含む12R型BaFeO₃では可逆的な酸素脱離・吸収が起こることを明らかにしたが、結晶構造中のどのサイトの酸素がこの過程に関与しているかは明らかではない。そこで、12R型BaFeO₃中の酸素を¹⁸O同位体で置換し、この試料の熱重量分析を行い、¹⁸Oの酸素脱離過程を明らかにすることを試みた。酸素原子の天然存在比は¹⁶Oが99.76%、¹⁷Oが0.04%、¹⁸Oが0.20%であるため、熱重量分析における昇温過程ではBaFeO₃から¹⁸Oが脱離し、高温からの降温過程では空气中の¹⁶Oが吸収されることが示された。室温に戻した際の重量変化は1.9%の重量減少だったことから、同位体交換によりBaFe¹⁸O_{2.3}¹⁶O_{0.7}組成の試料が得られたことになる。さらに、熱重量分析後は¹⁶Oを吸収してBaFe¹⁸O₀¹⁶O₃になったと考えられ、ほぼ全てのサイトの酸素が脱離・吸収に関与しているが明らかになった。また、この同位体酸素交換は400℃という低温でも進行したことから、酸化物中の酸素イオンのホッピングがこのような低温で起こっていることが示された。