

新規ペロブスカイト型酸素窒素水素化物の XAFS による構造解析 Structural Analysis of Novel Perovskite-type Oxynitride-Hydride using XAFS

北野政明¹, 鯨井純¹, 小笠原気八¹, 阿部仁², 丹羽尉博², 細野秀雄¹

¹東京工業大学元素戦略研究センター, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1
Masaaki KITANO^{1,*}, Jun KUJIRAI¹, Kiya OGASAWARA¹, Hitoshi ABE², Yasuhiro NIWA²,
and Hideo HOSONO¹

¹Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, 4259
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1, Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

金属酸化物の酸素サイトを窒素や水素などで一部置換した混合アニオン材料の研究が活発化してきている。混合アニオン材料の一部は、Ru 等の遷移金属ナノ粒子触媒と組み合わせることで優れたアンモニア合成触媒となることが知られている。本研究では、CeO₂ と Ba(NH₂)₂ を原料とした固相合成法によりペロブスカイト型の新規酸素窒素水素化物 BaCeO_{3-x}N_yH_z を合成できることを見だし[1]、優れたアンモニア合成触媒能を示すことを明らかにした。新物質である BaCeO_{3-x}N_yH_z の組成を明らかにするために、Ce の価数を XAFS により調べた。

2 実験

BaCeO_{3-x}N_yH_z は、CeO₂ と Ba(NH₂)₂ を混合したものを NH₃ 気流下 550°C で 6 時間加熱することで合成した。比較試料として BaCeO₃ を錯体重合法により合成した。XAFS 測定は、NW-10A にて Si(311) 分光結晶を用いて、Ce-K edge 領域の測定を行った。測定試料は、合成した粉体試料を BN で希釈し、ディスク状にしたものを準備した。

3 結果および考察

CeO₂ と Ba(NH₂)₂ との固相合成を様々な温度で行うと、300°C からペロブスカイト相が主相として得られ、不純物として未反応の CeO₂ が観察された。合成温度を徐々に高くしていくと CeO₂ に由来する解説ピークが減少し、550°C でほぼ単一相の BaCeO_{3-x}N_yH_z が得られた。回折ピークが BaCeO₃ よりも低角度側にシフトしていることから、酸素サイトの一部がイオン半径の大きい窒素で置き換わっていることが示唆された。BaCeO_{3-x}N_yH_z に含まれる窒素および水素濃度を調べるために、BaCeO_{3-x}N_yH_z を Ar 雰囲気中で加熱し、放出された窒素および水素を定量したところ、それぞれ 0.92 mmol/g, 0.37 mmol/g であることがわかった。図 1 に、BaCeO₃₋

xN_yH_z および BaCeO₃ の Ce-K edge XANES スペクトルを示す。Ce の価数を比較するため 3 価の Ce を有する CeCl₃ と 4 価の Ce を有する CeO₂ も示す。BaCeO_{3-x}N_yH_z の吸収端は CeCl₃ と CeO₂ の間ぐらいに位置することが明らかとなった。フィッティングを行った結果、BaCeO₃ および BaCeO_{3-x}N_yH_z の Ce³⁺ の割合は、それぞれ 0.19 と 0.45 であることがわかった。XPS 測定の結果からも BaCeO_{3-x}N_yH_z の Ce³⁺ の割合は、0.46 と見積もられ、BaCeO_{3-x}N_yH_z の表面およびバルク内部に渡って Ce Ce³⁺ が同程度の割合で含まれていることが明らかとなった。以上の結果から、金属カチオン (Ba²⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺) とアニオン (O²⁻, N³⁻, H⁻) の電荷バランスが合うように組成比を見積もると、BaCeO_{1.80}N_{0.57}H_{0.23} となることが示された。この組成比で、得られた XRD パターンをリートベルト解析すると、実験結果とよく一致するためこの組成比が妥当であることが示された。

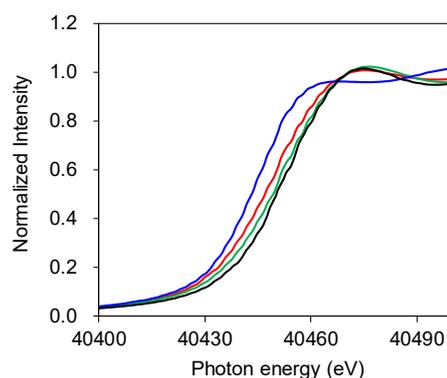


図 1 : BaCeO_{3-x}N_yH_z, BaCeO₃, CeO₂, CeCl₃ の Ce-K edge XANES スペクトル

参考文献

[1] M. Kitano et al., *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 20144 (2019).

* kitano.m.aa@m.titech.ac.jp