

(様式第5号)

粉末 X 線回折測定による異種元素添加アルカリ土類フェライトの 結晶構造解析

Crystal structure of additional elements doped alkaline earth ferrite

土居茜・西堀麻衣子

Akane Doi・Maiko Nishibori

九州大学大学院総合理工学府

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

放射光粉末 X 線回折測定より、Si をドーピングした MgFe_2O_4 に対する構造解析を行なった。Si をドーピングしていない MgFe_2O_4 と比較すると、Si をドーピングした MgFe_2O_4 の回折強度は著しく減少しピーク幅が増大することから、結晶子サイズが著しく減少したと考えられる。一方で、回折ピーク強度比は変化しておらず、Si が MgFe_2O_4 格子内に置換することで歪が多く導入されるものの、結晶構造は変化しないことが明らかとなった。

(English)

X-ray powder diffraction measurement of Si-doped MgFe_2O_4 was carried out. The diffraction peaks of all samples were ascribed to a cubic spinel structure. The crystallite size of Si-doped MgFe_2O_4 was extremely small compared with pure MgFe_2O_4 , resulting its weak intensity and broad width. Although the lattice was distorted by Si-doping, spinel structure was retained.

2. 背景と目的

アルカリ土類フェライト MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$) 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^{1, 2)}機能性材料であり、機能材料としての特性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。これまでに我々は、 MgFe_2O_4 に Si をドーピングすると高比表面積の微粒子が得られ^{3, 4)}、さらに多孔化など微細構造が変化することを明らかにしてきた。例えば、 MgFe_2O_4 を 800°C で焼成した際の結晶子サイズは 71.2 nm であったのに対し、Fe に対し Si を $5 \text{ mol}\%$ ドーピングした $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05})_2\text{O}_4$ では 800°C で焼成すると結晶子サイズが 13.8 nm となり、Si のドーピングにより粒成長が大きく抑制されることがわかっている⁴⁾。我々は、 MgFe_2O_4 の格子中への Si 置換を明確にするために、Si ドーピング MgFe_2O_4 に対し EXAFS 測定（九大ビームライン BL06）を実施した。その結果、ドーピングした Si はスピネル構造を有する MgFe_2O_4 中の四面体サイトおよび八面体サイトに置換していることが示唆された。しかしながら、 MgFe_2O_4 中における Si の置換サイトを明確に決定するには至っておらず、バルク構造の精密な解析が必要である。

そこで本課題では、放射光 XRD とこれまでに実施済みの EXAFS の結果を組み合わせ Si ドーピング MgFe_2O_4 の局所-バルク構造を明らかにし、粒成長抑制効果のメカニズムを検証することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

MgFe₂O₄およびSiドープMgFe₂O₄ (Mg(Fe_{1-x}Si_x)₂O₄, x=0.05, 0.1) 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を空气中600°Cおよび800°Cで2時間焼成したものを測定試料とした。試料粉末は、内径0.5 mmの石英ガラス製キャピラリーに封入し、BL15のデバイセラーカメラを用いて、室温または130 Kで粉末X線回折測定を行った。なお、入射X線の波長は1.0 Åとし、検出器にはイメージングプレートを使用した。

4. 実験結果と考察

Fig. 1 に 130 K で測定した 800°C で焼成した MgFe₂O₄, Mg(Fe_{0.95}Si_{0.05})₂O₄ (5 mol% Si), Mg(Fe_{0.9}Si_{0.1})₂O₄ (10 mol% Si) の XRD パターンを示す。いずれの試料においても、立方晶スピネル構造の回折パターンが現れた。Si をドープしていない MgFe₂O₄ と比較すると、Si をドープした Mg(Fe_{0.95}Si_{0.05})₂O₄ および Mg(Fe_{0.9}Si_{0.1})₂O₄ の回折強度は著しく減少しており、ピーク幅が増大することがわかった。これは、結晶子サイズが著しく減少したためであると考えられる。一方で、回折ピーク強度比は Si をドープしても変化しておらず、歪が多く導入されていることが示唆されるものの、結晶構造は変化していないと考えられる。本測定結果および EXAFS 測定結果から、Si をドープした MgFe₂O₄ は立方晶スピネル構造を保ったまま、格子内の Fe サイトに Si が置換することが示唆される。今後、詳細な構造解析を進める予定である。

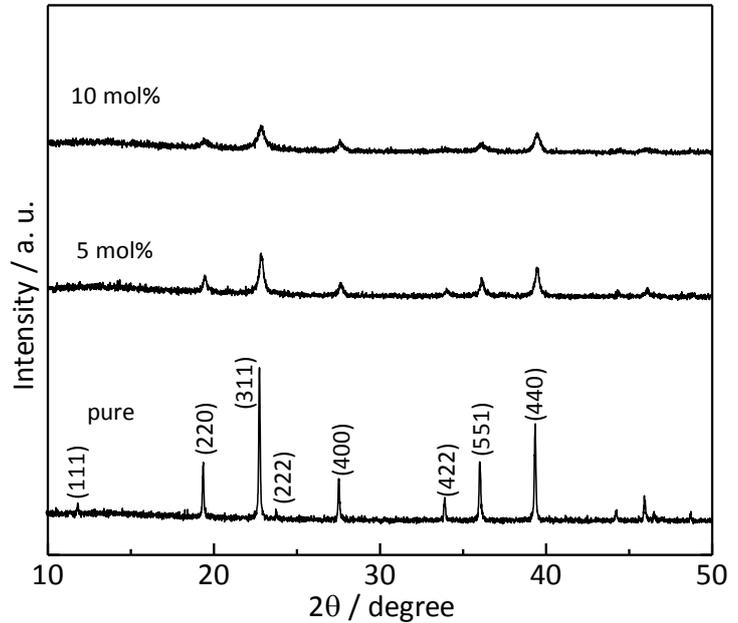


Fig. 1 800°C で焼成した無添加および Si ドープ MgFe₂O₄ の XRD パターン (130 K)

5. 今後の課題

本測定と EXAFS 測定より、MgFe₂O₄ はその格子内の Fe サイトに Si が置換しうること、それにより高温での結晶成長が抑制されうること、その際に歪は多く導入されるものの結晶構造は保たれることが明らかとなった。しかしながら、本課題では時間の都合上、十分な測定時間を得ることができておらず、精密な解析を行なうために必要な回折強度が得られていないため継続した測定を行う必要がある。また、粒成長抑制効果のメカニズムを明らかにするためには、バルク-局所構造のほか、TEM による観察も重要であると考えている。今後、これらの測定を組み合わせ、異種元素ドープによる粒成長抑制効果のメカニズムの解明につなげたいと考えている。

6. 参考文献

- 1) V. Sepelak, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, *Chem. Mater.*, **18**, 3057-3067, (2006).
- 2) H. G. Kim, P. H. Borse, J. S. Jang, E. D. Jeong, O. S. Jung, Y. J. Suhd, J. S. Lee, *Chem. Comm.*, **39**, 5889-5891 (2009).
- 3) A. Doi, S. Matsushima, K. Obata, R. Maeda, A. Kajima, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 645-648 (2014).
- 4) A. Doi, M. Nishibori, K. Obata, T. Suzuki, K. Shimano, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 777-780 (2016).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果) 参考文献 3), 4)に該当

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3) MgFe₂O₄, 粉末 X 線回折

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2018年 3月)

