

平成22年 5月31日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750046

研究課題名 (和文) オゾンと金属酸化物の反応に関する研究

研究課題名 (英文) Study on Reaction of Metal Oxides with Ozone

研究代表者

林 直顕 (HAYASHI NAOAKI)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教

研究者番号：70346047

研究成果の概要 (和文)：オゾンは優れた性質を具えた超強力酸化剤であるが、無機合成の手法として利用した研究は今までほとんどなかった。本研究により、金属酸化物のオゾンによる酸化手法を確立し、合成に少なくとも2万気圧必要な高純度の  $\text{CaFeO}_3$  を得ることに成功した。また、本手法を応用して、異常高原子価  $\text{Fe}^{4+}$  を含んだ新物質である立方晶ペロブスカイト型  $\text{BaFeO}_3$  や  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  固溶体の合成にも成功した。

研究成果の概要 (英文)：Although ozone is a strong oxidizing agent, few researches have been using it for inorganic syntheses. In this project, the oxidation method for metal oxides by ozone has been established, and  $\text{CaFeO}_3$ , which needs heating under the oxygen pressure of at least 20,000 atm, has been successfully synthesized for the first time. Furthermore, by applying this method, new  $\text{Fe}^{4+}$ -perovskites, cubic  $\text{BaFeO}_3$ , and  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  solid solution have been also successfully prepared.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：オゾン、鉄ペロブスカイト、メスバウア効果

## 1. 研究開始当初の背景

地球を取り巻くオゾン層や光化学オキシダントの主要成分など、環境分野で注目されてきたオゾンは、優れた性質を具えた超強力酸化剤でもある。しかしながら、分解しやすい気体であるオゾンは固体である無機物質

との反応には利用しにくく、オゾンを積極的に利用した合成研究は今までほとんどなかった。一方、高酸素圧下で合成される金属酸化物は、異常高原子価状態 (例えば、 $\text{Fe}^{4+ \sim 6+}$ 、 $\text{Ni}^{3+ \sim 4+}$ 、 $\text{Cu}^{3+ \dots}$  など) をとることがあり、興味深い物性も報告されている。合成の困難さ

から、まだ研究が進んでいないのが現状であった。しかし、反応条件を細かく制御すると、オゾンにより、焼結体のようなものでさえもかなり内部まで酸化が進むことがわかってきた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、このオゾン酸化技術を開発させ、高酸素圧下で安定な金属酸化物を容易に合成する手法を確立することである。そしてオゾンは、熱力学的計算によると室温で10の18乗気圧に相当する強い酸化力を持っており、この(みかけの)超高酸素圧下でのみ合成可能な新物質の合成が期待できる。

## 3. 研究の方法

オゾンは一般的には無声放電により作られる。ボンベからの酸素ガスをオゾン発生器に通じるのみである。このとき発生したオゾンは体積の10%程度の濃度である。反応装置は、そのオゾン/酸素混合ガスを管状炉に導く簡単な構造である。オゾンは金属との接触により分解が促進されるので、できるだけ金属部品の使用を避けた。酸化反応は、100 ml/min 程度のガス流量と色々な温度で加熱しながら行った。試料は、X線回折測定により結晶構造を、メスバウア分光測定により、鉄イオンの価数や磁気的性質を調べた。また、SQUID 磁束計により磁化を、粉末中性子線回折により磁気構造を調査した。

## 4. 研究成果

### (1) CaFeO<sub>3</sub>

オゾン発生器やガス流路の配置を見直した後、酸素欠損ペロブスカイトの一種でブラウンミレタイト型と呼ばれる構造のCa<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CaFeO<sub>2.5</sub>) 粉体の酸化を行った。この構造中ではCaFeO<sub>3</sub>の組成のうち全体の1/6の酸素が秩序的に欠損している。一方、酸素イオンの完全に詰まったCaFeO<sub>3</sub>中では、鉄イオンは全て異常高原子価である4+の状態をとっており、290 K 以下で電荷不均化(Fe<sup>4+</sup>→Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>5+</sup>)を引き起こす興味深い系である。従来2万気圧以上の酸素圧が必要な

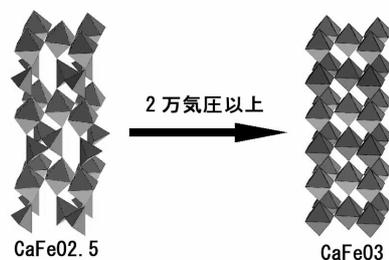


図1 CaFeO<sub>2.5</sub>とCaFeO<sub>3</sub>の構造。(Caイオンを省略してFeO<sub>4</sub>四面体、FeO<sub>6</sub>八面体の連結のしかたを分かり易く表現している。)

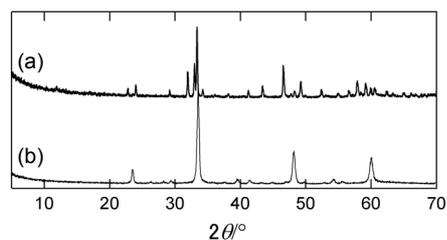


図2 (a)酸化前(CaFeO<sub>2.5</sub>)と(b)酸化後(CaFeO<sub>3</sub>)のX線回折パターン。

CaFeO<sub>2.5</sub>→CaFeO<sub>3</sub>の反応(図1)を200~300 °Cでの酸化により完全に行うことができるようになった。反応後の試料のX線回折測定(図2)やメスバウア分光測定(図3)により、酸化反応が進行しCaFeO<sub>2.5</sub>が全く残っていないことが確認された。これまで金カプセル内にKClO<sub>4</sub>やCrO<sub>3</sub>などの酸化剤を試料

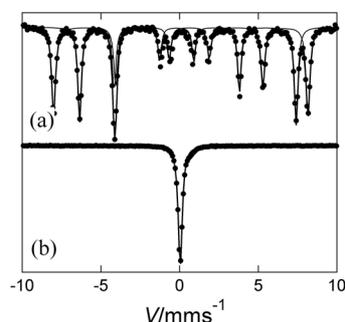


図3 (a)酸化前(CaFeO<sub>2.5</sub>)と、(b)酸化後(CaFeO<sub>3</sub>)の室温でのメスバウアスペクトル。酸化前は、八面体サイトと四面体サイトの鉄が1:1の比率で存在しているのに対応して、磁気分裂して6本に分かれたピークが2組、合計12本のピークが見られたが、酸化後は完全にCaFeO<sub>3</sub>になって、常磁性状態のFe<sup>4+</sup>のピーク、1本のみが観測された。

に混ぜて数GPa以上の固体圧を印加しながら~1000 °Cに加熱する方法でのみ得ることのできたCaFeO<sub>3</sub>の合成が、オゾンにより可能であることを示したことは、従来の酸化法(高酸素圧のほか、化学的酸化法(NaClOやKMnO<sub>4</sub>など酸化試薬による酸化)や電気化学的手法)に比べて、オゾンがそれらを上回る強力な酸化力をもっていることを意味している。また、未反応のオゾンは分解しても酸素分子しか生成せず、反応後に副生成物の分離の必要がないことも大きな利点である。さらに、高圧の必要のない1気圧下で酸化が行えたことは、工業的応用面でも有利である。現在、反応させられる試料量は微量にとどまるが、装置の改良によりスケールアップが達成できる余地があり、基礎科学から応用まで研究の拡大が期待される。

### (2) BaFeO<sub>3</sub>

オゾンによる酸化反応を安定的に進ませ

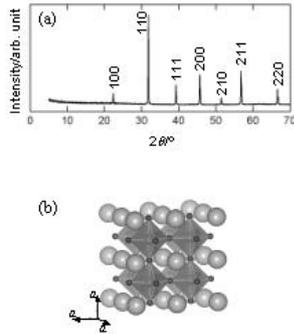


図 4(a) BaFeO<sub>3</sub> の X 線回折パターンと、(b) 結晶構造。FeO<sub>6</sub> 八面体が頂点共有連結した構造。

ることができるようになったことから、種々の酸化物の合成を試みた。その結果、いくつかの新規物質を得ることに成功した。

一般式 ABO<sub>3</sub> で表されるペロブスカイト型酸化物は、BO<sub>6</sub> 八面体が三次元的に頂点共有連結した結晶構造をしているが、A サイトイオンの半径が大きくなると、頂点共有と面共有連結の混ざった六方晶型が安定相となることが知られている。異常高原子価 Fe<sup>4+</sup> イオンを含むことが期待される BaFeO<sub>3</sub> の組成では、今まで 6H 型、12H 型と呼ばれる酸化物が知られていたが、単純ペロブスカイト型である立方晶型 BaFeO<sub>3</sub> を初めて合成に成功した。(図 4)

X 線回折測定とメスバウア効果は、原料である BaFeO<sub>2.5</sub> が全て反応して、酸化が完全に進行したことを示している。得られた BaFeO<sub>3</sub> は、同構造の SrFeO<sub>3</sub> に比べて約 9 % 格子体積が大きいために、Fe-O 間の距離が著しく引き伸ばされている。メスバウア効果

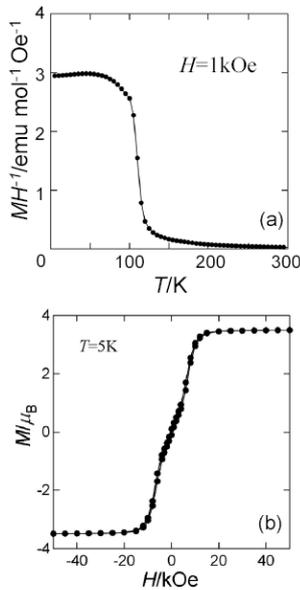


図 5 BaFeO<sub>3</sub> の (a) 磁化率の温度変化と (b)  $M-H$  曲線。

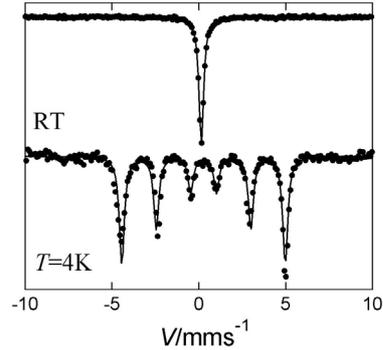


図 6 BaFeO<sub>3</sub> のメスバウアスペクトル。4K では磁気分裂により 6 本のピークに割れて観測されている。

のアイソマーシフト値も大きいことから、Fe-O 間の共有結合性が大幅に低下していることを示唆している。磁化測定では 111 K で磁気転移挙動が見られ、 $M-H$  曲線では、3kOe で折れ曲がりが見られ、最終的には 4 $\mu_B$  近い大きな磁化が観測された。中性子線回折 (図 7、8) から分かるように、基底状態では複雑な長周期のスクリュウ型の磁気構造をとっているが、小さな磁場の印加によって、簡単

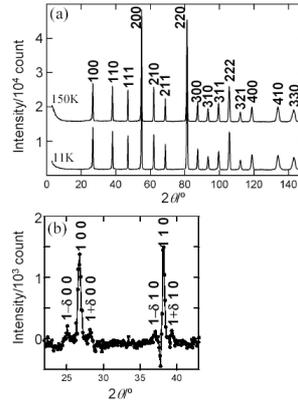


図 7 (a) BaFeO<sub>3</sub> の中性子線回折パターン。11K では、主要ピークの周りに非常に弱いサテライトピークが観測された。(b) 150K と 11K の回折ピーク強度の差をとったもの。出現した新しいピークがよく分かる。

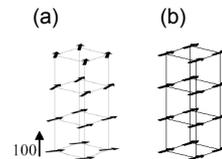


図 8 (a) BaFeO<sub>3</sub> の磁気構造。(b) 磁場を 3kOe 以上の印加したときの磁気構造。矢印は鉄イオンのスピンの方向を示している。

に強磁性状態に変化する (図 8) ことが分かった。またメスバウア効果により、室温では、鉄イオンは 4+ であるが、低温でも鉄は  $\text{CaFeO}_3$  で見られるような電荷不均化を引き起こさず、4 価の状態を保つことが分かった。

また、同様の方法で  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  固溶体も合成し、Ba 置換量の増加に従って格子定数も直線的に大きくなる傾向が見られた。(図 9)

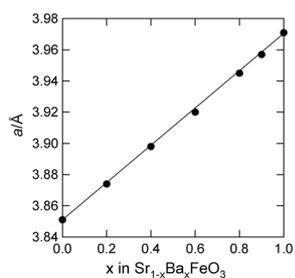


図 9  $\text{SrFeO}_3$ - $\text{BaFeO}_3$  固溶体の格子定数変化

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

林 直顕 (HAYASHI NAOAKI)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教

研究者番号：70346047