フッ素置換マイエナイト C12A7:F のラマン散乱

Raman scattering from fluorine-substituted mayenite C12A7:F

東洋大院理工 °百瀬 達輝, 廣嶋 一哉, 和田 昇

Toyo Univ., °Tatsuki Momose, Kazuya Hiroshima, Noboru Wada

E-mail: nwada@toyo.jp

マイエナイト C12A7(12CaO · 7Al₂O₃)は石灰とアルミナの化合物で、アルミナセメントの構成成分の一つとして知られている。内径 0.4nm 程度の籠状の骨格が面を共有して繋がった構造をとり、単位格子内の 12 個のケージのうち、2 つに酸素イオンを内包している。

本研究では、酸素イオンをフッ素イオンで置換した C12A7:F について、ラマン分光法および X 線回折により測定し、分析をおこなった。この物質は固体高分子型燃料電池 (PEFC) の白金代替触媒として注目されており、窒素雰囲気下で焼成することにより、その触媒活性が向上することが検証されている¹。

炭酸カルシウム、酸化アルミニウムおよびフッ化カルシウムをモル比 11 : 7 : 1 の割合で混ぜて攪拌したのち、1350°C で 48 時間焼成し(as-is) C12A7:F を得た。これを 1200°C の窒素雰囲気下で 24 時間、48 時間の 2 つのパターンで焼成した。

Fig. 1 は生成した各サンプルの X 線回折パターンを示す。フッ素置換した C12A7:F は窒素雰囲気下で焼成することにより結晶ケージ内でのアニオンの配置に変化が起こり、結果、ブラッグピーク相対強度に変化が観測されたと考えられる。

Fig. 2 はラマンスペクトルを表す。1000 cm⁻¹ より低いエネルギー領域のスペクトルには顕著な違いは見られなかった。(a) C12A7 の 1130cm⁻¹ 付近にあるピークは O₂ の伸縮振動に対応する。3570cm⁻¹ 付近にみられるピークは OH⁻ の伸縮振動に関するものと考えられ、C12A7:F においては窒素雰囲気下での焼成時間によって相対的にラマン強度が大きくなることを確認できた。講演では PEFC での触媒と

しての活性度と OH⁻, H⁺ そして F⁻ アニオンの関連性について議論を行う。

REFERENCES

1. K. Hiroshima, T. Momose, N. Wada, to be published.

Fig. 1 各サンプルにおける X 線回折パターン

- (a) as-is C12A7 (b) as-is C12A7:F (c) N₂ 24h 焼成 C12A7:F
(d) N₂ 48h 焼成 C12A7:F (e) C12A7:F シミュレーション

Fig. 2 各サンプルにおけるラマン散乱スペクトル

λ=488nm の半導体レーザーを用いて常温で得られた各サンプルにおける X 線回折パターンを示す。

- (a) as-is C12A7 (b) as-is C12A7:F (c) N₂ 24h 焼成 C12A7:F
(d) N₂ 48h 焼成 C12A7:F