



Title	構造制御に基づいた高活性かつ高耐久性鉄系ペロブスカイト型酸化物触媒の開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	橋本, 和孝
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14343号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82039
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kazutaka_Hashimoto_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 橋本 和孝

学 位 論 文 題 名

構造制御に基づいた高活性かつ高耐久性鉄系ペロブスカイト型酸化物触媒の開発
(Development of highly active and stable perovskite-type iron oxide catalysts by
precisely controlling crystalline structure)

最も身近な金属である鉄は一般に2価もしくは3価をとりやすく、これらの原子価のFeからなる多くの化合物が存在する。しかし、一部の化合物ではFeはより高い原子価の Fe^{4+} をとる。このような化合物は異常高原子価鉄化合物と呼ばれ、2価もしくは3価の鉄化合物にはみられない特異な性質を示し、触媒としても優れた性能を示すことが知られている。異常高原子価 Fe^{4+} を有する化合物の一つである鉄系ペロブスカイト型酸化物に対し、ペロブスカイト型酸化物が持つ高い異元素置換許容性を活用し、 Fe^{4+} の酸化還元能を向上させることでより高機能な酸化触媒が得られると期待できる。本学位論文では、異常高原子価 Fe^{4+} を有する $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ の Fe^{4+} の一部を Sn^{4+} で置換し、置換が結晶構造や Fe^{4+} の酸化還元能に与える効果と、それによりもたらされる触媒機能を調べ、より高活性な酸化触媒を開発することを目的とした。

Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の高活性化を図るため、 Sn^{4+} で部分置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ および完全に置換した SrSnO_3 を合成し、その構造、酸化還元特性、ベンゼン燃焼活性を調べた。 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と SrSnO_3 の固溶体であり、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ や SrSnO_3 よりも高い比表面積を有していた。 Sn^{4+} による部分置換はFe-O結合を伸長させ、 Fe^{4+} の酸化還元能の向上をもたらした。 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は大きい比表面積と高い酸化還元能を持つことによって、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ や SrSnO_3 よりも高いベンゼン燃焼活性を示した。中でも、 $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ は、代表的な燃焼触媒である LaFeO_3 を凌駕するベンゼン燃焼活性を示した。

続いて、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を触媒とする1,2-ジクロロエタンの酸化分解を検討した。ベンゼン燃焼と同じく $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ や SrSnO_3 よりも高い触媒活性を示した。 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ を除く $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ では、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に比べて反応後もペロブスカイト構造が維持されていた。 $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ よりも長時間に渡って高い活性を維持し、さらに長時間反応によって一部崩壊したペロブスカイト構造が再焼成によって再生され、触媒としても再利用可能であった。 CO_2 と HCl に対する反応性試験より、 $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ は CO_2 と HCl に対して高い耐久性を有していることが確かめられた。このことから、 Sn^{4+} 置換

による構造耐久性の向上が、1,2-ジクロロエタン酸化分解に対する高い触媒活性と長寿命化をもたらしたと結論した。

さらに高活性な酸化触媒を開発することを目指し、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の Sr^{2+} が Ba^{2+} に置き換わった鉄系ペロブスカイト型酸化物 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ に対する、 Sn^{4+} の部分置換を検討した。 Ba^{2+} は Sr^{2+} よりイオン半径が大きいため、 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ のFe-O結合距離は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ よりも長く、 Sn^{4+} 置換によってFe-O結合はさらに伸長した。実際に $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ と $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の Fe^{4+} は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ よりも低温で還元された。 $\text{BaFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ は低温からベンゼン燃焼活性を示し、先に検討した $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ よりも高い活性を示した。しかし、 $\text{BaFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ は自発的な格子酸素の脱離が高温で起きるため、高温条件下では逆に $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ よりも低活性しか示さなかった。 H_2 昇温還元プロファイルに現れる低温の還元ピーク温度とベンゼン燃焼活性との間に良い相関性がみられた。このことから、 $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ではFe-O結合の伸長によって格子酸素の反応性が向上し、これによってベンゼン燃焼活性が向上したと結論した。

異元素置換による異常高原子価 Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物の構造制御は、酸化還元能や構造耐久性の向上をもたらし、高い酸化触媒活性と高い触媒安定性を併せ持つ優れた酸化触媒の開発に繋がった。本学位論文で得られた知見は、さらに高い性能を持つ酸化触媒を開発するための重要な設計指針になるものと期待される。