



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏名 橋本 和孝

審査委員	主査	教 授	神谷 裕一
	副査	教 授	八木 一三
	副査	教 授	小野田 晃
	副査	准教授	大友 亮一

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)

鉄 (Fe) は 2 価もしくは 3 価をとりやすく、これらの原子価をとる極めて多くの化合物が知られている。しかし、Fe は一部の化合物中ではより高い原子価をとり、このような化合物は 2 価もしくは 3 価の Fe 化合物にはみられない特異な性質を示す。本学位論文では、 Fe^{4+} の化合物である鉄系ペロブスカイト型酸化物の $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ を取り上げ、これらの化合物中の Fe^{4+} を Sn^{4+} で部分的に置換することで生じる結晶構造や Fe^{4+} の酸化還元能の変化を詳細に調べ、それに基づいて高活性な酸化触媒を開発することを目的に研究が行われた。

はじめに $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ を対象化合物として Fe^{4+} を Sn^{4+} で部分置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ が合成され、その構造と酸化還元特性が調べられた。 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と SrSnO_3 の固溶体であり、 Sn^{4+} による部分置換は Fe-O 結合の伸長をもたらした。これによって Fe^{4+} の酸化還元能が大きく向上することが示された。また $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ や SrSnO_3 よりも大きな表面積を有していた。これらの特性により $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ が、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ や SrSnO_3 よりも高いベンゼン燃焼活性を示すことが見出された。なかでも $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ 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すことが確かめられた。

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が検討された。この反応に対しても $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ や SrSnO_3 よりも高い触媒活性を示した。とくに $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ は長時間に渡って高い触媒活性が維持された。また反応中に崩壊した触媒の結晶構造は再焼成によってほぼ完全に再生され、触媒として再利用可能であることが示された。この $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ の高い安定性は、 $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ が 1, 2-ジクロロエタン酸化分解の生成物である CO_2 と HCl に対して高い耐久性を有していること

に由来することが確かめられた。 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された。

さらに高活性な酸化触媒の開発を目指して対象化合物を $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ にして、 Sn^{4+} による部分置換の効果が検討された。 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+} 部分置換によって Fe-O 結合はさらに伸長した。この Fe-O 結合の伸長は、触媒の格子酸素の反応性向上をもたらした。これにより $\text{BaFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ は先に検討された $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ よりも、低温域でベンゼン燃焼反応に高い活性を示した。水素昇温還元法で測定された格子酸素の反応性とベンゼン燃焼活性との間に良い相関性がみられ、 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ への Sn^{4+} 部分置換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された。

このように本博士論文では、異常高原子価の Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物に対する異元素の部分置換が結晶構造の変化をもたらし、これによって Fe^{4+} の酸化還元能や構造安定性の向上が得られ、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へと繋がられた。これらの成果は、より高性能な Fe 系ペロブスカイト型酸化物触媒を開発するための触媒設計指針を与えるものである。また、この概念は他のペロブスカイト型酸化物触媒や結晶性酸化物触媒に対しても応用可能であり、この分野の発展に大きく貢献することが期待される。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。