



HOKKAIDO UNIVERSITY

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 [全文の要約]
Author(s)	橋本, 和孝
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/82040
Type	doctoral thesis
File Information	Kazutaka_Hashimoto_summary.pdf



学 位 論 文 の 要 約

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)

最も身近な金属の一つである鉄は一般的に Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の原子価をとり、これらの原子価をとった多くの鉄化合物が存在する。しかし、一部の鉄化合物中で鉄はより高い原子価の Fe^{4+} をとることがある。このような化合物は異常高原子価鉄化合物と呼ばれ、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の原子価の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も Fe^{4+} に由来する高い触媒性能を有する。また、ペロブスカイト型酸化物は構成元素を部分的に異なる元素で置き換えることが可能であり、異元素置換により機能向上や新たな性質が発現する可能性がある。触媒活性を向上させる方法として、異元素置換による格子定数の増加とそれに伴う Fe-O 結合の伸長が挙げられる。イオン半径の大きい元素を導入することで構造中の Fe-O 結合が伸長し、格子酸素の反応性が向上することが期待される。置換元素としては、 Fe^{4+} よりもイオン半径が大きく、かつ自身が還元されにくい Sn が望ましいと考えられる。したがって、 Fe^{4+} を有する鉄系ペロブスカイト型酸化物に対し Sn で置換を行うことで Fe^{4+} の酸化還元能を向上させ、より高機能な酸化触媒を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+} を Sn^{4+} で置換し、 Sn^{4+} による置換が結晶構造や 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。

第二章では、 Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (SFO)の高活性化を図るため、SFO中のFeをSnで部分的に置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFSO_y , $y = 100x$), 完全に置換した SrSnO_3 (SSO)を錯体重合法により合成し、その構造、酸化還元特性、ベンゼン燃焼活性を調べた。 SFSO_y はSFO, SSOの固溶体であり、SFOやSSOよりも高い比表面積を有していた。メスバウアー分光分析や酸化還元滴定により材料中の Fe^{4+} の量を求めたところ、Sn置換により材料中の全Fe量に対する Fe^{4+} の割合が減少した。一方で、 H_2 -TPR測定や熱重量分析装置を用いて、材料の酸化還元能を調べたところ、部分的なSn置換は Fe^{4+} 還元温度を低下させ、かつ酸化還元速度を上昇させることがわかった。つまり、Snによる部分置換はバルク全体の Fe^{4+} 量を減少させたが、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といえる。 SFSO_y 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、SFO, SSOよりも高いベンゼン燃焼活性を示した。中でも、 SFSO_{75} は最も高い比表面積と酸化還元速度により、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。

第三章では、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFO, SFSO_y , SSO) を触媒とする1,2-ジクロロエタン酸化分解反応を検討した。1,2-ジクロロエタン酸化分解反応でもベンゼン燃焼反応の場合と同様に SFSO_y はSFOやSSOよりも高い触媒活性を示した。これは、Fe-O結合の伸長による、 Fe^{4+} の酸化還元能の向上によるものと推測された。 SFSO_{50} を除く SFSO_y は、SFOに比べ反応後もペロブスカイト構造が維持されていた。 SFSO_{75} はSFO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、触媒として再利用可能であった。また、反応ガス中に水蒸気を添加した場合、SFOに比べ SFSO_y では構造崩壊が著しく抑えられ、活性が長時間持続した。 CO_2 とHClに対する耐久試験より、 SFSO_{75} はSFOよりも 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。SFOは反応中にブラウンミレライト構造に部分的に変化し、生成物である CO_2 やHClによる攻撃を受けやすくなるのに対し、 SFSO_y はペロブスカイト構造を保持するために反応中の構造崩壊が抑制されたと考えた。したがって、 SFSO_y はSn置換により触媒活性と構造耐久性が向上し、1,2-ジクロロエタン酸化分解に対する高い触媒性能と長寿命化をも

たらしたと結論付けた.

第四章では, より高活性な酸化触媒の開発を目指し, SFOに代えてBaを配した鉄系ペロブスカイト型酸化物 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (BFO) と, そのFeをSnで部分的に置換した $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BFSO_y , $y = 100x$) を合成し, 構造, 酸化還元特性, ベンゼン燃焼活性を調べた. Ba^{2+} は Sr^{2+} よりイオン半径が大きいため, BFOのFe-O結合はSFOよりも長く, さらにSn置換によって BFSO_y ではFe-O結合がより長くなった. BFOと BFSO_y の Fe^{4+} はSFOよりも低温で還元されることがわかった. また, 還元後の BFSO_y は SFSO_y と同様にペロブスカイト構造が保持されていた. BFSO_{75} は低温からベンゼン燃焼活性を示し, 第二章で最高活性を示した SFSO_{75} よりもさらに高い活性を示した. しかし, BSFO_{75} はFe-O結合が伸長しすぎることによって自発的な格子酸素の脱離が起こるため, 高温での活性は逆に低下した. H_2 -TPR測定で得られた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, このことからFe-O結合の伸長によって格子酸素の反応性が向上し, ベンゼン燃焼活性が向上したと結論した.

異常高原子価 Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物への異元素置換によって酸化還元能や構造耐久性が向上し, 酸化触媒活性が向上した. さらに, Fe-O結合の伸長を目的とした触媒設計によって, より高活性な酸化触媒が得られた. 本学位論文で得られた, Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物の異元素置換による構造安定化やFe-O結合の伸長とそれに伴う酸化触媒性能の向上は, 今後のさらなる高活性な酸化触媒開発のための重要な設計指針になるものと期待される.