



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14343
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91650
Type	doctoral thesis
File Information	Kazutaka_Hashimoto.pdf



博士論文

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

北海道大学大学院 環境科学院

橋本和孝

目次

第一章 序論	1
1-1 高酸化状態のカチオンとその化合物	2
1-2 異常高原子価ペロブスカイト型酸化物について	4
1-3 SrFeO ₃ について	6
1-4 SrFeO ₃ への異元素置換	8
1-5 酸化還元機能と触媒性能	9
1-6 揮発性有機化合物の触媒燃焼	11
1-7 本論文の目的と構成	11
1-8 参考文献	13
第二章 ペロブスカイト型酸化物 SrFe _{1-x} Sn _x O _{3-δ} の酸化還元能とベンゼン酸化 活性に与える Sn 置換の効果	19
2-1 緒言	20
2-2 実験	22
2-2-1 SrFe _{1-x} Sn _x O _{3-δ} の合成	22
2-2-2 キャラクターリゼーション	22
2-2-3 ベンゼン燃焼反応	25
2-3 結果と考察	26
2-3-1 SrFe _{1-x} Sn _x O _{3-δ} の構造	26
2-3-2 SrFe _{1-x} Sn _x O _{3-δ} の酸化還元特性	34
2-3-3 SrFe _{1-x} Sn _x O _{3-δ} のベンゼン燃焼活性	40
2-4 結論	44
2-5 参考文献	45

第三章 Sn による Fe の置換が SrFeO_{3-δ} の 1,2-ジクロロエタン酸化分解活性と構造耐久性に与える効果	49
3-1 緒言	50
3-2 実験	52
3-2-1 触媒合成	52
3-2-2 1,2-ジクロロエタン酸化分解	52
3-3-2 CO ₂ および HCl 耐久試験	53
3-3 結果と考察	54
3-3-1 SrFe _{1-x} Sn _x O _{3-δ} による 1,2-ジクロロエタンの昇温酸化分解	54
3-3-2 SFO, SFSO50, SFSO75 の 1,2-ジクロロエタン酸化分解に対する触媒寿命	57
3-3-3 CO ₂ および HCl に対する耐久試験	60
3-3-4 長時間反応によって構造が崩壊し失活した触媒の再焼成による再生検討	63
3-3-5 1,2-ジクロロエタン酸化分解における添加水蒸気の効果	66
3-4 結論	72
3-5 参考文献	73
第四章 ペロブスカイト型酸化物 BaFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の酸化還元能とベンゼン燃焼活性に与える Sn 置換の効果	75
4-1 緒言	76
4-2 実験	77
4-2-1 触媒合成	77
4-2-2 キャラクターリゼーション	77
4-2-3 ベンゼン燃焼反応	77
4-3 結果と考察	78
4-3-1 BaFe _{1-x} Sn _x O _{3-δ} の構造	78

4-3-2 $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の還元特性	80
4-3-3 $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ によるベンゼン燃焼	82
4-4 結論	84
4-5 参考文献	86
第五章 総括	87

第一章

序論

1-1 高酸化状態のカチオンとその化合物

現在、人工的に合成されたものを含め 118 種類の元素が知られている。各元素は化合物となる際に電子を授受または共有することで結合を形成する。この時、電子の授受のしやすさはイオン化エネルギーや電子親和力として表され、例えば第一族のアルカリ金属では 1 価の陽イオンに、17 族のハロゲンでは 1 価の陰イオンになり安定な化合物を形成する。これはそれぞれの原子の電子配置によるものであり、電子を授受して安定な状態をとろうとする。授受した電子の数は価数 (または酸化数) として表記される。したがって、各元素はイオン性の化合物を形成する際に、安定な価数をとるように電子授受を行う。

典型元素では周期表上の族ごとに取りえる価数はほぼ一つに決まっている。一方、電子配置が不規則に変化する遷移元素では複数の価数を取りえる。例えば最も身近な金属の一つである Fe は 2 価、3 価の化合物が安定に存在できる。鉄が希塩酸と反応した際に生成する FeCl_2 は 2 価、赤色顔料として知られるヘマタイト Fe_2O_3 は 3 価、磁性を示すマグネタイト Fe_3O_4 は 2 価と 3 価の混合原子価の化合物である。ほとんどの鉄化合物中ではこのように Fe は 2 価、もしくは 3 価の状態が存在する。しかし、一部の鉄化合物中では Fe はより高い酸化数の 4 価として存在する。

3d 金属である Fe, Co, Ni, Cu は酵素や錯体、複合酸化物などで通常の酸化物では見られない高酸化状態をとる (Table 1-1)。これらの高酸化状態の原子はその化合物の機能や性質に大きく影響する。メタンモノオキシゲナーゼと呼ばれる酵素は常温・常圧の温和な条件においてメタンを選択的にメタノールへと酸化する。このとき、 Fe^{4+} や Cu^{3+} が活性サイトとして反応に関与していることが知られている。^{1,2} メタンモノオキシゲナーゼの活性点の構造を模倣した触媒開発が試みられている。^{3,4} また、高酸化状態のカチオンの高い酸化還元能を利用した電極触媒や電池の開発も盛んに行われている。^{5,6}

Table 1-1 代表的な高酸化状態の 3d 金属を含む化合物の例.

Compound group	Typical compound	Species	Composition formula	Ref.
Enzyme	MMO (μ -oxo diiron)	Fe^{4+}	$\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2^a$	1
Zeolite	Cu-Mordenite	Cu^{3+}	$[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+ a}$	4
Complex	Diiron complex	Fe^{4+}	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{O})_2(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_2$	7
Phosphate	Sodium iron phosphate	Fe^{4+}	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	6
Peroxide	Nickel peroxide	Ni^{4+}	NiO_2	8
Mixed oxide	Sodium cobaltite	Co^{4+}	NaCo_2O_4	9
Periodate	Potassium nickel paraperiodate	Ni^{4+}	$\text{K}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{IO}_6)_2$	10
Perovskite	Strontium ferrite	Fe^{4+}	SrFeO_3	11

^a Expected structures of active site.

1-2 異常高原子価ペロブスカイト型酸化物について

高酸化状態のカチオンを有する化合物群の一つにペロブスカイト型酸化物が挙げられる。ペロブスカイト型酸化物は組成式 ABO_3 で表され、A サイトにアルカリ土類金属や希土類元素、B サイトに遷移金属などが配した複合金属酸化物である (Fig. 1-1)。自然界ではペロブスキースト (CaTiO₃) や地殻マンツルの構成化合物として存在し、 $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Ba(Zr,Ti)O_3$ などは誘電体材料として人工的に合成され、広く用いられている。¹²⁻¹⁴

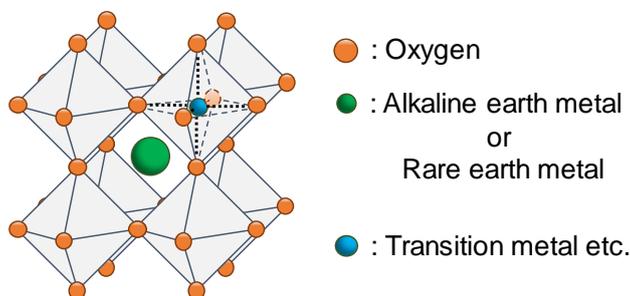


Fig. 1-1 立方晶ペロブスカイト型酸化物の構造.

高酸化状態のカチオンを有するペロブスカイト型酸化物は特に異常高原子価ペロブスカイト型酸化物と呼称される。以下、ペロブスカイト型酸化物中の高酸化状態のカチオンを異常高原子価カチオンと呼称する。ペロブスカイト型酸化物の中で異常高原子価カチオンを有する A サイトと B サイトの組み合わせは $A^{2+}B^{4+}O_3$ や $A^{3+}B^{3+}O_3$ であり、一般的に B サイトカチオンが高酸化状態を示す。また、一部、A サイトのカチオンも異常高原子価を有することが知られており、A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物 $LaCu_3Fe_4O_{12}$ は B サイトに Fe^{4+} を有し、かつ低温において A サイトの Cu は Cu^{3+} をとることがわかっている。¹⁵ いずれも A サイト、B サイトのカチオンと酸化物イオン (O^{2-}) が電気的中性を保つためにカチオンが異常高原子価をとる。

ペロブスカイト型酸化物中で異常高原子価カチオンが安定に存在できる理由として構造的要因が大きく影響している。立方晶ペロブスカイト型酸化物の構造を決める経験則として V. M. Goldschmidt により提唱された Tolerance factor (eq. 1-1) があり，安定に存在しうる A カチオン，B カチオンの組み合わせを予想することができる。¹⁶

$$\text{Tolerance factor} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)} \quad \cdots \quad (\text{eq. 1-1})$$

ここで， r_A , r_B , r_O はそれぞれ A サイトカチオン，B サイトカチオン，酸化物イオン (O^{2-}) のイオン半径を示しており，Tolerance factor が 1 に近いほど歪みの少ない理想的な立方晶ペロブスカイト構造を構成する。例えば SrFeO_3 では， $r_{\text{Sr}} = 1.44 \text{ \AA}$ ， $r_{\text{Fe}} = 0.585 \text{ \AA}$ ， $r_O = 1.35 \text{ \AA}$ (12 配位 Sr^{2+} ，6 配位 Fe^{4+} ，2 配位 O^{2-}) より，Tolerance factor は 1.02 となることから立方晶構造をとると予想される。¹⁷ この場合，Fe は電気的中性を保つために異常高原子価である 4 価をとる。また，Fe が 4 価を取ることによって結晶の電子状態にも変化が現れる。通常の鉄化合物に含まれる Fe^{2+} や Fe^{3+} と比べて， SrFeO_3 中の Fe^{4+} の 3d 軌道のエネルギー準位は深く，¹⁸ O 2p 軌道の準位と近くなるため，Fe 3d 軌道と O 2p 軌道が強く混成し共有結合性が高まる。¹⁹ また，O 2p 軌道から Fe 3d 軌道へ電子が移動し，O 2p 軌道にリガンドホール L を形成することで，形式上予想される電子配置 $[\text{Ar}]3d^4$ だけではなく， $[\text{Ar}]3d^5L^1$ のような電子状態の Fe が生じ，安定化しているとする考えもある (Fig. 1-2)。¹⁹

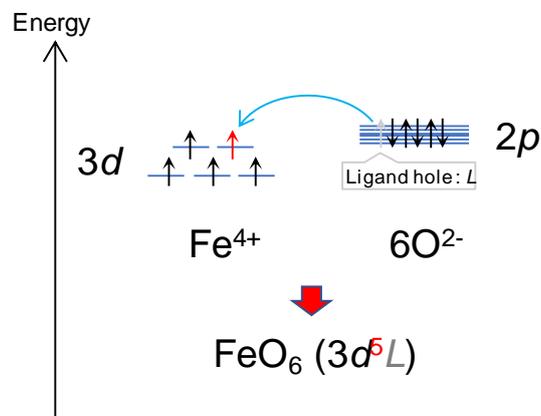


Fig. 1-2 SrFeO_3 の Fe^{4+}O_6 八面体ユニットの電子状態。²⁰

1-3 SrFeO₃について

SrFeO₃はAサイトにSr²⁺, Bサイトに異常高原子価であるFe⁴⁺を配するペロブスカイト型酸化物である。SrFeO₃では鉄原子がFe⁴⁺の原子価をとることによる特異な性質が報告されている。その一つが高い電気伝導性である。SrFeO₃は鉄酸化物としては特異的に高い電気伝導性を示す。²¹ これは、SrFeO₃中ではFe⁴⁺のd電子が高スピン状態(t_{2g}³e_g)で安定となり、Feのe_gバンドとO2pバンドからなるσ*軌道にe_g電子が入る(残る)ことでe_g電子が自由に移動できるためであるとされている。²² 他にも、ラセン磁性と呼ばれる特殊な磁気特性を有するなど、他の鉄系の材料にはみられない電磁気学的特性を有することが知られている。²³

SrFeO₃中のFe⁴⁺は加熱や還元剤との反応によってFe³⁺へと還元され、ブラウンミレライト型酸化物SrFeO_{2.5}に構造変化する。このとき格子酸素の一部が脱離する。SrFeO₃からSrFeO_{2.5}への還元は、途中でいくつかの結晶相を経て進行する。²⁴ それら一連の化合物を格子酸素の欠陥量δを用いてSrFeO_{3-δ}と表記する。Fig. 1-3にSrFeO_{3-δ}(δ = 0 - 0.5)の構造を示す。

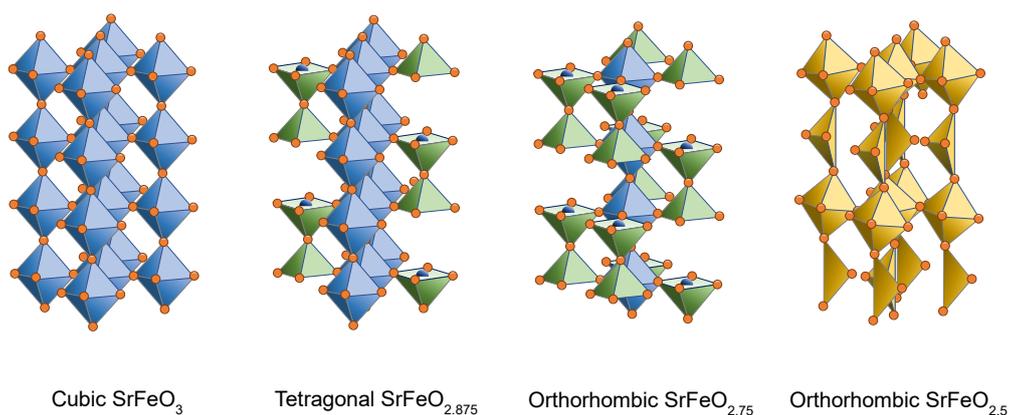
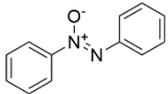


Fig. 1-3 SrFeO_{3-δ}(δ = 0 - 0.5) の構造。²⁴

$\delta=0$ (SrFeO_3) では、全ての Fe は 4 価 6 配位をとり、結晶は立方晶構造を形成する。部分的に酸素が脱離して Fe^{4+} が 50%、 $\text{Fe}^{3.5+}$ が 50% となったとき ($\delta = 0.125$)、正方晶 $\text{SrFeO}_{2.875}$ を形成する。ここで、 $\text{Fe}^{3.5+}$ は電子移動により絶えず Fe^{4+} と Fe^{3+} で電子状態が変化し続けている Fe 種である。²⁴⁻²⁷ Fe^{4+} が 50%、 Fe^{3+} が 50% となったとき ($\delta = 0.25$)、直方晶 $\text{SrFeO}_{2.75}$ となる。さらに酸素が脱離すると全ての Fe が 3 価をとる直方晶 $\text{SrFeO}_{2.5}$ ($\delta = 0.5$) を形成する。酸素欠陥サイトは酸素分子など適切な酸化剤存在下での加熱により容易に酸素を取り込み、 $\delta \neq 0$ の時に形成される Fe (Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3.5+}$) は Fe^{4+} へと再酸化される。

この $\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ の酸化還元による可逆的な酸素吸蔵・放出性能を利用した $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の機能開発が進められている。例えば、空気中の酸素・窒素の分離材料や固体酸化物型燃料電池への応用が研究されている。^{24,28} また、触媒としての利用も研究されており、メタン水蒸気改質、トルエン完全酸化、エタン酸化的脱水素、アダマンタン液相酸化などの酸化反応や NO 還元分解、ニトロベンゼン還元的二量化などの還元反応に触媒活性を示すことが報告されている (Table 1-2)。さらに、エポキシド合成用銀触媒の担体としての利用や光触媒としての水中有機物酸化分解についての研究も行われているほか、電極触媒として酸素発生反応に用いたところ、特異な電子的性質に起因した高い性能を示すことも報告されている。^{20,29,30}

Table 1-2 SrFeO₃ を触媒とする触媒反応の例.

Reaction	Reactants	Main products	Ref.
Total oxidation	CH ₄ , O ₂	CO ₂ , H ₂ O	31
Total oxidation	Toluene, O ₂	CO ₂ , H ₂ O	32
Reforming	CH ₄ , H ₂ O	CO, H ₂ (syn gas)	33
Selective oxidation	 , O ₂	 , 	34
Oxidation	NO, O ₂	NO ₂	35
Decomposition	NO	N ₂ , O ₂	36
Reductive dimerization	 , 		37

1-4 SrFeO₃ への異元素置換

SrFeO₃ を含めてペロブスカイト型酸化物は A サイト, B サイト, 酸素サイトを異なる元素で部分置換することが容易にでき, 材料の電子的性質や化学的性質を変化させることができる. Hosokawa らは SrFeO₃ の B サイト (Fe) の一部を Ti で置換すると酸素吸蔵速度が高くなることを報告している.³⁸ また, Li らは SrFeO₃ の B サイトを Mn で置換することで酸素吸蔵容量が増加することを報告している.³⁹

異元素置換は酸化還元能の向上だけでなく, 構造の安定性や触媒寿命の向上にもつながることが報告されている. Ti 置換は CO₂ による構造崩壊を抑制し, CO₂ 存在下でも高い酸素吸蔵・放出能を維持できることが, Mn 置換は水蒸気存在下で酸素吸放出を繰り返しても構造が壊れず, 機能が低下しないことがそれぞれ報告されている.^{38,39}

Fe 系ペロブスカイト型酸化物の B サイト Fe を置換する元素として, Sn が有望であると考えられる. Beurmann らは SrFeO₃ の B サイトを Sn で置換した SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} の構

造と置換率 x の関係を調べた。²⁶ $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, SrSnO_3 が立方晶であるのに対し, $0.3 \leq x \leq 0.9$ の中間的な組成では歪みのない理想的な立方晶をとる. また, A サイトに Ba^{2+} を配する菱面体晶 BaFeO_3 の B サイトを Sn で置換すると立方晶構造へと変化し, N_2O 還元分解反応の触媒性能が向上することが Zhang らにより報告されている.⁴⁰ これは, Sn 置換による酸化還元能の向上と, 活性点となる Fe 種の割合が増加したためであり, Sn 自体は反応に寄与していないとされる. Sn が良い理由としては $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の B サイトのサイズと相性が良いこと (より大きな Pb などではうまく置換されない), ペロブスカイト型構造中の Sn が還元されにくいこと (Fe の酸化還元性能を評価しやすく, 構造安定性が高い) が挙げられる.

金属酸化物の酸化触媒活性は金属酸化物の酸化還元能が密接に関わっており, 金属酸化物の酸化還元能に深く関与する金属-格子酸素の結合の強さを制御できれば触媒活性を向上させることができると考えられる. 金属-格子酸素の結合の強さは, 金属-格子酸素の結合距離によって変化する. Han らはペロブスカイト型酸化物 ($\text{SrTi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$) の表面に形成される Co 微粒子について, 格子定数を変化させ Co-O 結合が伸長することで酸化触媒活性が向上すると報告している.⁴¹ $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ への Sn 置換により格子定数が変化することが知られており, このとき, Fe-O 結合距離が変化すると推測されている.^{26,42} 従って, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ への Sn 置換は Fe-O 結合の伸長による酸化触媒活性の向上をもたらすと期待される.

1-5 酸化還元機能と触媒性能

固体触媒上で進行する酸化反応において, 反応に関わる酸素種の同定は反応機構を理解する第一歩であり, より高度な触媒設計を行うための重要な指針を与える. 最も根本的な問題の一つはその酸素種が吸着酸素であるか格子酸素であるかであり, それらが反応にどの程度の寄与をもつのかを見極めなければならない (Fig. 1-5). 吸着酸素による

反応では、触媒表面に吸着した酸素分子が活性化され、酸化反応を起こす。このような酸素種は担持金属触媒上での酸化などでよくみられる。一方、格子酸素による反応では、吸着した酸素分子が還元され、いったん格子酸素として構造中に取り込まれ、この格子酸素が活性酸素種としてはたらく。このタイプの酸化反応は Mars-van Krevelen 機構と呼ばれる。⁴³ このような酸素種は比較的容易に酸化還元する金属酸化物触媒によくみられる。どちらも工業的にも重要な酸化反応に深く関わっており、前者は $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ によるエポキシド合成 (エチレン酸化)⁴⁴、後者は Bi-Mo-O 触媒によるアクロレイン合成 (プロピレン酸化)^{45,46} が代表的である。

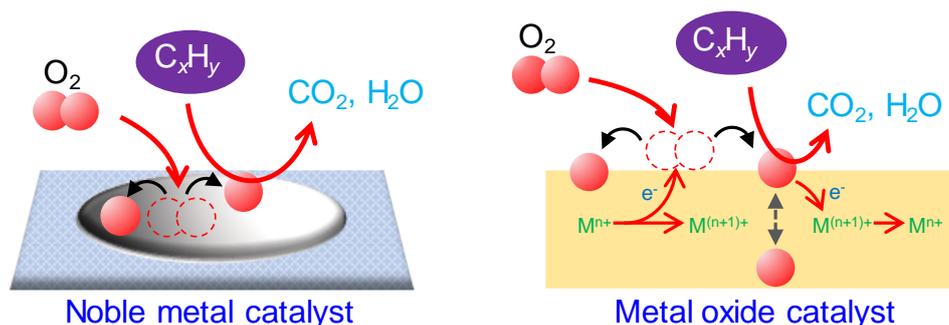


Fig. 1-5 異なる活性酸素種による O_2 活性化と炭化水素酸化のイメージ。

左; 担持金属触媒 (吸着酸素), 右; 金属酸化物触媒 (格子酸素)

ペロブスカイト型酸化物を触媒とする酸化反応では A サイトと B サイトを構成する原子により反応する酸素種が変わる。A サイトに La を配するペロブスカイト型酸化物 LaFeO_3 は吸着酸素が活性酸素種であるが、A サイトに Y を配する YFeO_3 では吸着酸素に加え、格子酸素も活性酸素種としてはたらくことがメタン酸化反応の速度論的研究から示されている。⁴⁷ また、A サイトや B サイトの原子を異元素で部分置換することにより活性酸素種を変えることができる。例えば、 LaFeO_3 の A サイトの La を部分的に Sr

で部分的に置換することで Fe^{4+} が生じ、格子酸素が活性種としてはたらくため LaFeO_3 よりも高いメタン酸化活性を発現すると報告している。^{48,49}

このように、ペロブスカイト型酸化物への異元素置換により酸化還元能や反応に寄与する酸素種を制御することが可能であり、特定の反応条件において目的の反応を効率的に促進するための触媒設計のツールとなる。

1-6 揮発性有機化合物の触媒燃焼

揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds : VOCs) は沸点が 50 - 260 °C の大気中に揮散する有機化合物の総称であり、浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因物質の一つであるため、各国で法律により大気中への排出が規制されている。⁵⁰⁻⁵² VOCs は様々な素材に含まれており、塗料や洗浄プロセスにおいて未だに大量に消費されている。VOCs の分解除去方法として燃焼が効果的な方法として知られる。⁵³ ベンゼンに代表される芳香族化合物は燃焼性が低いため、触媒を用いた無炎燃焼が効果的であり、担持金属触媒や遷移金属酸化物触媒のような様々な触媒が開発されている。^{50,51,54} ペロブスカイト型酸化物も VOCs 燃焼に対し高い触媒性能を有する材料の一つであり、現在まで数多くの報告がなされている。^{53,55-58}

1-7 本論文の目的と構成

異常高原子価化合物は他にはみられない特異な性質を示すことが知られており、異常高原子価化合物の電磁気学的・熱力学的特性を解明するため、現在も多くの研究がなされている。また、異常高原子価化合物は触媒としても有用な物質が多くあり、優れた触媒性能を示す。異常高原子価化合物の一つである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広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を得られると期待できる。

本論文では、異常高原子価 Fe^{4+} を有する $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ の B サイトの Fe^{4+} を Sn^{4+} で置換し、異元素置換が構造や 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開発の設計指針を得ることを目的とする。

本論文は全五章で構成されている。

第二章では、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ について、B サイトの Fe を部分的または完全に Sn で置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を合成し、キャラクターゼーションや酸化還元能を調査した。また、酸化触媒性能を調べるため、ベンゼン燃焼反応を行い、酸化還元能との関係性を議論した。

第三章では、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の Sn 置換による構造安定化効果を調べるため、含塩素化合物である 1,2-ジクロロエタンの完全酸化反応を行い、触媒寿命を調査した。

第四章では、さらなる高活性触媒の開発を目的として A サイトに Ba を配する鉄系ペロブスカイト型酸化物 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ と B サイトの Fe を Sn で部分置換した $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を合成し、Fe-O 結合距離と酸化還元能、酸化触媒活性との関係性について調べた。

第五章では、本博士論文の結論と今後の展望について述べた。

1-8 参考文献

- 1 L. Shu, J. C. Nesheim, K. Kauffmann, E. Münck, J. D. Lipscomb and L. Q. Jr., *Science*, 1997, **275**, 515–518.
- 2 R. Balasubramanian and A. C. Rosenzweig, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 573–580.
- 3 M. Kodera, S. Ishiga, T. Tsuji, K. Sakurai, Y. Hitomi, Y. Shiota, P. K. Sajith, K. Yoshizawa, K. Mieda and T. Ogura, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 5924–5936.
- 4 M. H. Mahyuddin, T. Tanaka, A. Staykov, Y. Shiota and K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 10146–10152.
- 5 B. Kim, I. Park, G. Yoon, J. S. Kim, H. Kim and K. Kang, *Adv. Sci.*, 2018, **5**, 1–8.
- 6 R. Rajagopalan, B. Chen, Z. Zhang, X. L. Wu, Y. Du, Y. Huang, B. Li, Y. Zong, J. Wang, G. H. Nam, M. Sindoro, S. X. Dou, H. K. Liu and H. Zhang, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1–8.
- 7 M. Kodera, Y. Kawahara, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura and Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 13236–13239.
- 8 K. Nakagawa, R. Konaka and T. Nakata, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 1597–1601.
- 9 W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 6869–6872.
- 10 X. Zheng, B. Zhang, P. De Luna, Y. Liang, R. Comin, O. Voznyy, L. Han, F. P. García De Arquer, M. Liu, C. T. Dinh, T. Regier, J. J. Dynes, S. He, H. L. Xin, H. Peng, D. Prendergast, X. Du and E. H. Sargent, *Nat. Chem.*, 2018, **10**, 149–154.
- 11 G. H. Jonker, *Physica*, 1954, **20**, 1118–1122.
- 12 S. Phillip and B. Grocholski, *Science*, 2017, **358**, 732–733.
- 13 K. Hirose, R. Sinmyo and J. Hernlund, *Science*, 2017, **358**, 734–738.

- 14 X. Yan, K. H. Lam, X. Li, R. Chen, R. Wei, X. Ren, Q. Zhou and K. K. Shung, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2013, **60**, 1272–1276.
- 15 W. T. Chen, T. Saito, N. Hayashi, M. Takano and Y. Shimakawa, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 1–6.
- 16 V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 1926, **14**, 477–485.
- 17 R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751–767.
- 18 T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama and I. Fujio, *Solid State Sci.*, 2000, **2**, 673–687.
- 19 A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda and M. Takano, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 1561–1570.
- 20 S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama and S. Mori, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1–6.
- 21 J. B. MacChesney, R. C. Sherwood and J. F. Potter, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 1907–1913.
- 22 T. Takeda, T. Watanabe, S. Komura and F. Hironobu, *J. Phys. Soc. Japan*, 1987, **56**, 731–735.
- 23 T. Takeda, Y. Yamaguchi and W. Hiroshi, *J. Phys. Soc. Japan*, 1972, **33**, 967–969.
- 24 H. Ikeda, S. Nikata, E. Hirakawa, A. Tsuchida and N. Miura, *Chem. Eng. Sci.*, 2016, **147**, 166–172.
- 25 J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini and C. W. Kimball, *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**, 190–209.
- 26 P. S. Beurmann, V. Thangadurai and W. Weppner, *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**, 392–402.

- 27 P. Adler, A. Lebon, V. Damljanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A. V. Boris, A. Maljuk, C. T. Lin and B. Keimer, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 094451.
- 28 J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura and L. J. Gauckler, *Monatsh. Chem. Chem. Mon.*, 2009, **140**, 985–999.
- 29 E. J. Marek, S. Gabra, J. S. Dennis and S. A. Scott, *Appl. Catal. B*, 2020, **262**, 118216.
- 30 C. Srilakshmi, R. Saraf and C. Shivakumara, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 7800–7810.
- 31 H. Falcón, J. A. Barbero, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope and J. L. G. Fierro, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2325–2333.
- 32 K. Ji, H. Dai, J. Deng, L. Zhang, F. Wang, H. Jiang and C. T. Au, *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, **425–426**, 153–160.
- 33 X. Wang, X. Du, W. Yu, J. Zhang and J. Wei, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 10296–10306.
- 34 S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata and M. Hara, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 6772–6775.
- 35 K. Tamai, S. Hosokawa, K. Onishi, C. Watanabe, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 2528–2537.
- 36 S. Shigemitsu, A. Hironori, H. Yuko, O. Kiyoshi and S. Kinya, *Mater. Res. Bull.*, 1979, **14**, 633–639.
- 37 A. Naveenkumar, P. Kuruva, C. Shivakumara and C. Srilakshmi, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 12178–12185.
- 38 A. Demizu, K. Beppu, S. Hosokawa, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 19358–19364.

- 39 E. Krzystowczyk, X. Wang, J. Dou, V. Haribal and F. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 8924–8932.
- 40 C. Huang, Y. Zhu, X. Wang, X. Liu, J. Wang and T. Zhang, *J. Catal.*, 2017, **347**, 9–20.
- 41 K. Kim, B. Koo, Y. R. Jo, S. Lee, J. K. Kim, B. J. Kim, W. C. Jung and J. W. Han, *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 3404–3411.
- 42 O. V. Merkulov, A. A. Markov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev and V. L. Kozhevnikov, *J. Solid State Chem.*, 2018, **262**, 121–126.
- 43 M. A. Vannice, *Catal. Today*, 2007, **123**, 18–22.
- 44 R. A. van Santen and C. P. M. de Groot, *J. Catal.*, 1986, **98**, 530–539.
- 45 G. W. Keulks, *J. Catal.*, 1970, **19**, 232–235.
- 46 R. D. Wragg, P. G. Ashmore and J. A. Hockey, *J. Catal.*, 1971, **22**, 49–53.
- 47 T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov and A. Naydenov, *Chem. Eng. J.*, 2013, **231**, 236–244.
- 48 H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi and T. Seiyama, *Appl. Catal.*, 1986, **26**, 265–276.
- 49 X. Zhang, H. Li, Y. Li and W. Shen, *Chinese J. Catal.*, 2012, **33**, 1109–1114.
- 50 C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Patisson and Z. Hao, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 4471–4568.
- 51 M. S. Kamal, S. A. Razzak and M. M. Hossain, *Atmos. Environ.*, 2016, **140**, 117–134.
- 52 A. O. Rusu and E. Dumitriu, *Environ. Eng. Manag. J.*, 2003, **2**, 273–302.
- 53 M. Tomatis, H. Xu, J. He and X. Zhang, *J. Chem.*, 2016, **2016**, 1–15.
- 54 S. Morales-Torres, F. Carrasco-Marín, A. F. Pérez Cadenas and F. J. Maldonado-Hódar, *Catalysts*, 2015, **5**, 774–799.
- 55 M. Zang, C. Zhao, Y. Wang and S. Chen, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2019, **23**, 645–654.

- 56 S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri and H. Alamdari, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10292–10368.
- 57 T. Seiyama, *Catal. Rev.*, 1992, **34**, 281–300.
- 58 K. L. Pan, G. T. Pan, S. Chong and M. B. Chang, *J. Environ. Sci.*, 2018, **69**, 205–216.

第二章

ペロブスカイト型酸化物 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の酸化還元能と
ベンゼン酸化活性に与える Sn 置換の効果

2-1 緒言

ペロブスカイト型酸化物は様々な酸化反応に対し高い触媒活性を示す材料である。特にメタンや CO, 揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds : VOCs) の燃焼反応に対し非常に優れた触媒活性を示す。中でも, A サイトに La を配する La ベースのペロブスカイト型酸化物は高活性であり, 1970 年代から現在に至るまで精力的に研究が行われている。¹⁻³ B サイトに Fe を配する La ベースのペロブスカイト型酸化物 LaFeO_3 も酸化触媒として高い活性を示し, 活性酸素種は吸着酸素であると考えられている。^{4,5} また, LaFeO_3 の A サイト La^{3+} を Sr^{2+} や Ca^{2+} で部分置換すると B サイト Fe^{3+} の一部が異常高原子価 Fe^{4+} となる。これにより, $\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ の酸化還元が可能となり, 格子酸素が活性酸素種としてはたらくことができるため, より高い触媒活性を示すようになる。^{6,7} この理屈であれば, A サイトへの Sr 置換量をさらに増やせば Fe^{4+} の量が増加し, より高活性な触媒になると予想されるが, 種々の触媒反応においてむしろ活性が低下することが報告されている。⁸⁻¹⁰ 低活性化する理由の一つとして, Fe^{4+} が格子酸素と強く結合し, 酸化還元能が低下する可能性が指摘されている。^{9,10} したがって, Fe^{4+} を豊富に有する SrFeO_3 について, Fe^{4+} の酸化還元を促進させることができれば, LaFeO_3 を凌駕する酸化触媒になりうると考えられる。ペロブスカイト型酸化物の酸化還元能を向上させる方法として B サイトへの異元素置換が挙げられるが, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の B サイトの Fe を異元素で置換した酸化触媒の報告は少ない。わずかな報告例として, B サイトの Fe を Al で置換した $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ を酸素イオン伝導膜として用いたメンブレンリアクターによるメタン部分酸化が報告されているが, Fe は 3 価で存在し, Fe^{4+} の酸化還元による活性を利用しているわけではない。¹¹⁻¹³ よって, 異元素置換を行っても Fe^{4+} が保持されうる元素を選ぶ必要がある。そこで, 置換元素として第一章で示した Sn を選択した。

吸着酸素と格子酸素の両方が活性酸素種としてはたらく場合, 高温であるほど格子酸素の寄与が高まるとされる。^{4,6} メタンを除く低級炭化水素や CO, アルコール, エーテル

などは比較的低温で燃焼するため格子酸素の活性比較にはこれらの燃焼反応は適さない。そこで、VOCsの一つであり、かつ燃焼性が低いベンゼンの燃焼反応をモデル反応とした。

本章では、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の B サイトの Fe を部分的もしくは完全に Sn で置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を合成し、Sn 置換が酸化還元能に与える影響と VOCs の一つであるベンゼンの燃焼活性を調べた。

2-2 実験

2-2-1 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の合成

SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) は Swatsitang らの報告を参考に、錯体重合法によって合成した。¹⁴ Fe と Sn の総物質量を 5 mmol に固定し、Sn/(Sn+Fe) が 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 となる量の Fe(acac)₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%) と SnCl₂·2H₂O (和光純薬, 96%) と, SrCO₃ (関東化学, 99.9%) 5 mmol, citric acid monohydrate (和光純薬, 99.5%) 120 mmol, ethylene glycol (和光純薬, 99.5%) 175 mmol を 100 mL ビーカーの中で、室温で 1 h 攪拌した。ビーカーを 70 °C のオイルバスで加熱しながらさらに 1 h 攪拌し、均一な溶液を得た。続いてオイルバスの温度を 150 °C に昇温し、そのまま 10 h 攪拌した。生成した固体を空气中、300 °C で 5 h 加熱して炭化させ、グラインドした後に空气中、1000 °C で 5 h 焼成し、試料を得た。これ以降、SrFeO_{3-δ} と SrSnO₃ はそれぞれ SFO, SSO のように、また、SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} は SF_{SO}_y ($y = 100x$) と表記する〈例; SrFe_{0.75}Sn_{0.25}O_{3-δ} ⇒ SF_{SO}25〉。

LaFeO₃ も同様に錯体重合法で合成した。Fe(NO₃)₃·9H₂O (和光純薬, 99.0%) と La(NO₃)₃·6H₂O (関東化学, 99.99%) をそれぞれ 20 mmol 秤量し、citric acid monohydrate 47 mmol, ethylene glycol 710 mmol, Milli-Q 水 5 mL とともに 200 mL ビーカーに加え、室温で 1 h 攪拌した。さらにオイルバス中で 70 °C に加熱しながら 1 h 攪拌し、均一な溶液を得た。続いてオイルバスの温度を 140 °C まで昇温し、そのまま 3 h 加熱攪拌した。得られた黄土色の固体をグラインドした後、1000 °C で 5 h 空気焼成して LaFeO₃ を得た。

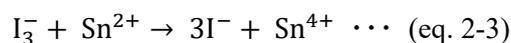
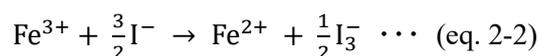
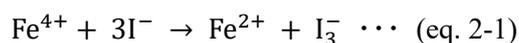
2-2-2 キャラクターゼーション

試料の粉末 X 線回折パターンは Rigaku Mini Flex (株式会社リガク) を用いて測定した。Cu K α 線を用いて、走査範囲 $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ で測定した。試料の窒素吸脱着等温線は全自動吸着測定装置 BELSORP mini (マイクロトラック・ベル株式会社) を用いて測定した。全ての試料は窒素気流中、200 °C で 30 min 前処理を行い、液体窒素温度で窒素吸

脱着等温線を測定した。得られた吸着等温線より、BET 法によって比表面積を算出した。試料の粒子形態は電界放出型走査電子顕微鏡 FE-SEM S-4800 (日立製作所) を用いて観察した。粉末試料をカーボンテープ上に散布し、測定試料とした。加速電圧と加速電流はそれぞれ 2.0 kV, 10 mA とした。

試料の固体表面付近の電子状態を調べるため、X線光電子分光装置 JEOL JPS-9010 MC (日本電子株式会社) を用いて XPS スペクトルを測定した。ディスク状に成形した試料をカーボンテープ上に固定し、真空排気下で一晩保持した後に測定を行った。Mg K α X線 (1253.6 eV) を X線源に使用し、管電流と管電圧はそれぞれ 10 kV, 10 mA とした。グラファイト炭素 (C 1s: 284.7 eV) のピークを基準として、得られたスペクトルの帯電補正を行った。XPS 解析ソフトウェア SpecSurf により、Narrow scan で得られたピーク面積を各元素・軌道の検出感度を用いて定量し、表面組成を算出した。

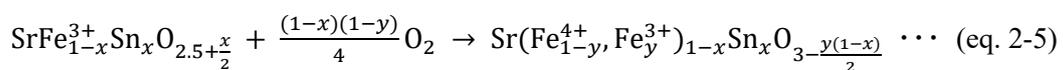
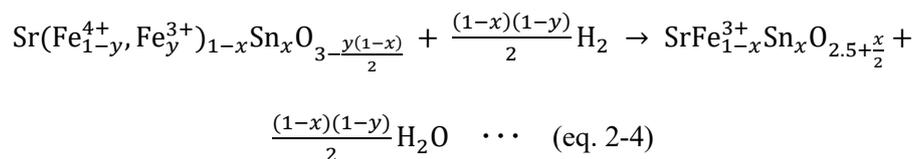
試料中に含まれる全 Fe の平均酸化数を調べるため、ヨウ化カリウムと塩化スズ(II)を用いて酸化還元滴定を行った。¹⁵ 試料 0.020 g を 0.7 M KI 水溶液 10 mL に加え、Ar を 10 min 流通して溶存気体をパージした。続いて 1 M の塩酸 10 mL を加えて攪拌し、試料を完全に溶解させた。このとき、eqs. 2-1, 2-2 に従ってそれぞれ Fe⁴⁺, Fe³⁺が Fe²⁺に還元され、I⁻が酸化された I₃⁻が生成する。この生成した I₃⁻を eq. 2-3 に従って SnCl₂/HCl 溶液によって滴定し、定量した。このようにして求めた I₃⁻の物質質量から試料中の Fe の平均酸化数を求めた。



試料中の Fe の電子状態，配位構造を調べるため， ^{57}Fe メスバウアー分光分析を行った。メスバウアー分光分析装置 VT-6000 spectrometer (Laboratory equipment corporation) を用い，線源として ^{57}Co γ 線を使用した。測定試料に含まれる Fe の含有量が一定 (0.42 mmol) となるように試料を秤量し，可溶性でんぷん (和光純薬) を加えて全体で 0.4 g としたものを測定に用いた。得られたメスバウアースペクトルは，解析ソフト Mosswin program を用いて複数のローレンツ曲線を使って波形分解した。

試料の還元挙動は多機能触媒分析装置 BEL-CAT (マイクロトラック・ベル株式会社) を用いて H_2 を還元剤とする昇温還元法によって調べた。試料に含まれる Fe 含有量が 0.336 mmol となるように試料を秤量し，石英製試料管に充填した。純酸素気流中 (29 mL/min)， 700°C で 1 h 前処理を行い， 100°C まで降温後， He (29 mL/min) で 0.5 h パージした。続いて，5% H_2/Ar を 29 mL/min で流通しながら試料を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 700°C まで昇温し，その際の水素消費量を熱伝導度検出器を使って定量した。

触媒反応の反応温度付近の温度での試料の酸化還元特性を調べるため，熱重量示差熱分析装置 TG8120 (株式会社リガク) を用いて 500°C で試料の酸化速度と還元速度を測定した。試料 20 mg を Pt パンに載せ，酸素気流中 (50 mL/min)， 700°C で 1 h 前処理を行った。その後， 500°C まで降温し，5% O_2/He を流速 100 mL/min で流通した。重量が一定になったところで 5% H_2/He (100 mL/min) に切り替え，試料の還元による重量減少を測定した (eq. 2-4)。その後，5% O_2/He (100 mL/min) に切り替え，試料の酸化による重量増加を測定した (eq. 2-5)。



また、得られた重量増加および重量減少プロファイルを時間微分して単位時間当たりの重量変化量を算出した。ガスを切り替えた直後の単位時間当たりの重量変化を酸化および還元の初速度とした。

試料へのベンゼンの吸着特性を昇温脱離法 (Benzene-TPD) で評価した。固定床流通式反応装置に 0.20 g の試料をセットし、酸素気流中 (10 °C/min) , 700 °C で 1 h 前処理した。酸素を流通させたまま 50 °C まで降温し、その後 He (10 mL/min) で 30 min 系中をパージした。続いて、benzene/He (1%, 10 mL/min) を 30 min 流通してベンゼンを試料に吸着させた。He (10 mL/min) で系中を 30 min パージした後、そのまま試料を昇温速度 10 °C/min で 300 °C まで昇温し、流出ガス中のベンゼン濃度を四重極型質量分析計 (キヤノンアネルバ株式会社) を用いて $m/z=78$ で追跡し、ベンゼンの総脱離量を吸着量とした。

2-2-3 ベンゼン燃焼反応

ベンゼン燃焼反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒 (0.10 g) を石英管 (内径 8 mm) に充填し、純酸素気流中 (15 mL/min), 700 °C で 1 h 前処理を行った。酸素を流通させたまま 100 °C まで降温し、その後、反応ガス (総流量 50 mL/min ; 組成比 $C_6H_6/O_2/He = 1/20/79$; WHSV = 30 L/g·h) に切り替え、触媒を昇温速度 10 °C/min で 700 °C まで昇温し、流出ガス中のベンゼン濃度をオンライン GC-FID (島津製作所 GC8A) を用いて測定し、ベンゼン転化率を求めた。

2-3 結果と考察

2-3-1 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}の構造

合成した SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の XRD パターンを Fig. 2-2 に示す. SFO, SSO はそれぞれ正方晶 SrFeO_{2.86} (JCPDS #39-954), 立方晶 SrSnO₃ (JCPDS # 22-1142) に帰属される回折パターンを示した. SFSO_y の回折線は SFO と SSO の間に観察され, Sn 含有量の増加に従って回折線が低角度側にシフトした. Sn⁴⁺のイオン半径 0.0690 nm は A サイトの Sr²⁺ 0.144 nm と比べて著しく小さいため, Tolerance factor から考えて, A サイトを占有することはない. 一方, Sn⁴⁺のイオン半径は B サイトの Fe⁴⁺ (0.0585 nm) と近いことから, SFSO_y 中の Sn は Fe に代わって B サイトを占有していると考えられる.¹⁶ Sn⁴⁺は Fe⁴⁺よりもイオン半径が大きいため, Sn 置換によって格子が拡大し, 回折線が低角度側にシフトしたと考えられる (Table 2-1). また, SFSO_y には, SFO や SSO の回折線はみられなかったことから, SFSO_y は SFO と SSO の混合物ではなく, B サイトに Fe と Sn の両方を配した固溶体を形成していると考えられる.

SFSO_y は SFO や SSO と比べて幅広な回折線を示した. シェラーの式を用いて $2\theta = 31^\circ - 33^\circ$ の回折線から各試料の結晶子径を計算した (Table 2-2). SFO, SSO の結晶子径はどちらも 43.6 nm であったが, SFSO75 では 25.5 nm に縮小していた. この結晶子径の縮小は後ほど述べる SEM 像からも確認された.

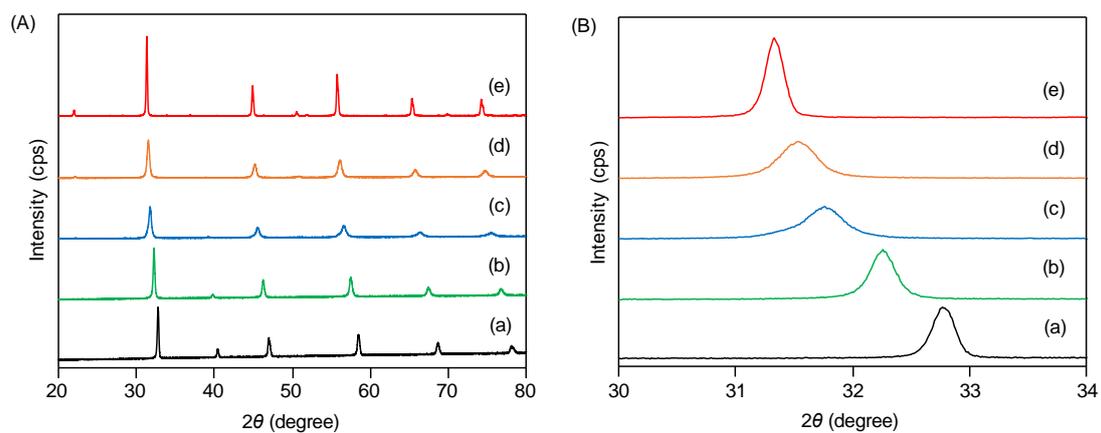


Fig. 2-2 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の XRD パターン. (A) $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$, (B) $30^\circ - 34^\circ$.

(a) SFO, (b) SFSO25, (c) SFSO50, (d) SFSO75, and (e) SSO.

Table 2-1 合成した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の最強線回折角と格子定数.

Sample	2θ (degree)	Lattice constant (\AA)		
	^a	a	b	c
SFO	32.77	3.860	3.861	3.859
SFSO25	32.26	3.920	3.918	3.925
SFSO50	31.76	3.980	3.972	3.972
SFSO75	31.54	4.007	4.003	4.008
SSO	31.33	4.033	4.030	4.033

^a Diffraction angle for the strongest diffraction line shown between 31 to 33° of 2θ .

Table 2-2 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の結晶子径と比表面積.

Sample	Crystallite size ^a (nm)	Surface area ^b (m ² /g)
SFO	42.6	0.4
SFSO25	37.2	1.9
SFSO50	24.2	8.1
SFSO75	25.5	11.7
SSO	42.6	0.3

^a Calculated by applying Scherrer's equation to diffraction line between 31 and 33°, ^b BET surface area.

SFO, SFSO_y, SSO の SEM 像を Fig. 2-3 に示す. SFO では, 1 μm 以上の不定形な粒子がみられた. SSO では, サブミクロンサイズの不定形な粒子が観測された. 両試料とも, 粒子径が結晶子径 (Table 2-2) より十分大きいことから, 結晶子が凝集した二次粒子を形成しているといえる. SFSO25 の粒子径は SFO や SSO よりも小さい 500 nm 程度であった. また, SFSO50 は 50 nm 以下の微粒子であり, この大きさは結晶子径に近かった. 同様に, SFSO75 にも同程度の大きさの微粒子がみられた. Sn 置換によって小さい粒子が生成した理由として, 一次粒子の界面に濃縮された置換元素 (Sn) が粒界拡散を妨げ, 一次粒子の凝集を抑制したためであると考えられ, 同様の現象は他の異元素置換ペロブスカイト型酸化物においても報告されている.^{17,18}

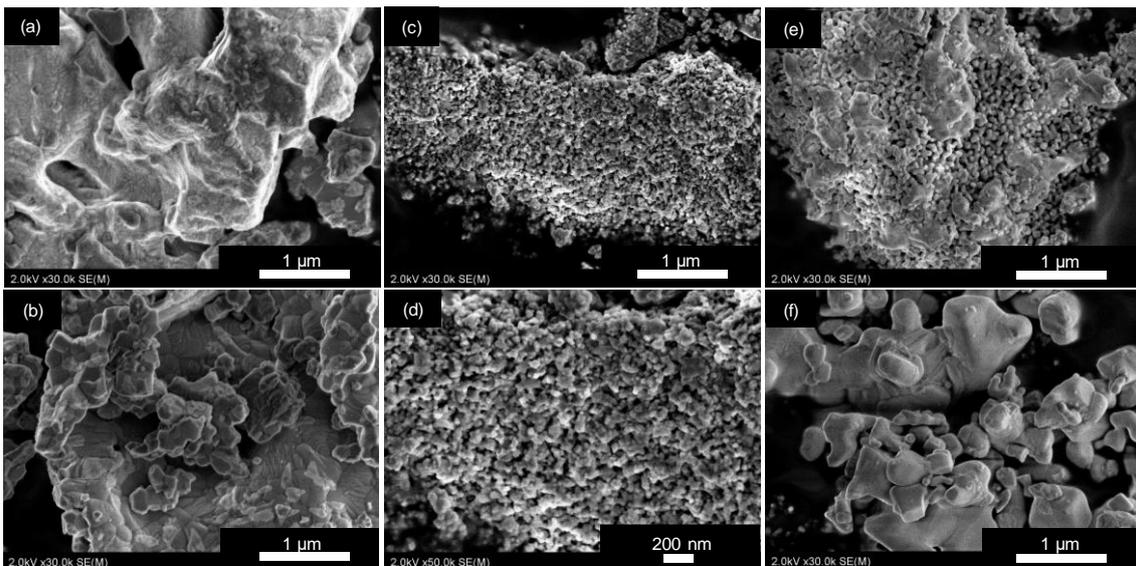


Fig. 2-3 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の SEM 像. (a) SFO, (b) SFSO25, (c, d) SFSO50, (e) SFSO75, (f) SSO.

SFO の比表面積は 0.4 m²/g と極めて小さかった (Table 2-2). SFSO_y の比表面積は SFO よりも大きく, Sn 置換量の増加にともなって比表面積は大きくなり, SFSO75 で最大 11.7 m²/g となった. 一方, SSO の比表面積は最も小さい 0.3 m²/g であった. SEM 像で見られたように, SFSO_y は微粒子であり, そのため比較的大きな比表面積を有する.

試料中の Fe の電子状態，配位構造を調べるため， ^{57}Fe メスバウアー分光分析を行った。各試料のメスバウアースペクトルを Fig. 2-4 に示す。Fig. 2-4 には各スペクトルを波形分離したものも載せた。また，波形分離の結果は Table 2-2 にまとめた。 Fe_2O_3 を基準とした各スペクトルの中心位置は異性体シフト (IS) と呼ばれ，Fe の d 電子密度を反映している。IS の正方向へのシフトは d 電子密度の増加を意味する。各スペクトルの分裂幅は四極子分裂 (QS) と呼ばれ，QS は Fe 核の周りの電場勾配を反映した値である。したがって，QS は Fe 核周りの配位環境に支配され，例えば配位環境の対称性が高い場合，QS は 0 に近づく。¹⁹

QS の小さいスペクトルは対称性の高い八面体構造をとった Fe^{4+} に帰属される。²⁰⁻²² QS が 1 程度のスペクトルは非対称な四角錐構造をとった Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}\text{-sp}$) に帰属される。²⁰⁻²² これらの中間的な QS を有するスペクトルは $\text{Fe}^{3.5+}$ に帰属される。 $\text{Fe}^{3.5+}$ は Fe とそれに隣接した酸素の間で常に電子移動が起きているために Fe^{4+} と Fe^{3+} の中間的な電子状態をとった Fe 種である。²⁰⁻²³ 各試料の Fe^{4+} と Fe^{3+} のスペクトルの面積比から Fe^{4+} と Fe^{3+} の存在比を求めたところ ($\text{Fe}^{3.5+}$ は Fe^{4+} と Fe^{3+} に均等に割り付けた)， Fe^{4+} の存在比は SFO では 66% であり，Sn 置換によって減少し，SFSO75 では 24% であった。SFSO $_y$ では SFO と比べて Fe^{4+} の QS が大きくなった。これは，Sn が B サイトを占有することによって近接した Fe^{4+} の八面体配位の対称性が低下していることを示しており，XRD 測定から推測された結晶構造の歪みとも矛盾しない。また，SFSO $_y$ では， Fe^{4+} ， $\text{Fe}^{3.5+}$ のスペクトルの IS が正にシフトした。これは，Sn 置換により Fe^{4+} の d 電子密度が増加したことを示しており，格子の拡大に伴う Fe-O 結合の伸長によって Fe の d 電子密度が増加したと考えられる。SFSO75 では $\text{Fe}^{3.5+}$ の IS が著しく増加したが，これは $\text{Fe}^{3.5+}$ ではなく，八面体配位の Fe^{3+} である可能性がある。²¹ 以上の結果から，Sn 置換によって Fe の配位環境の対称性が低下したことが示された。

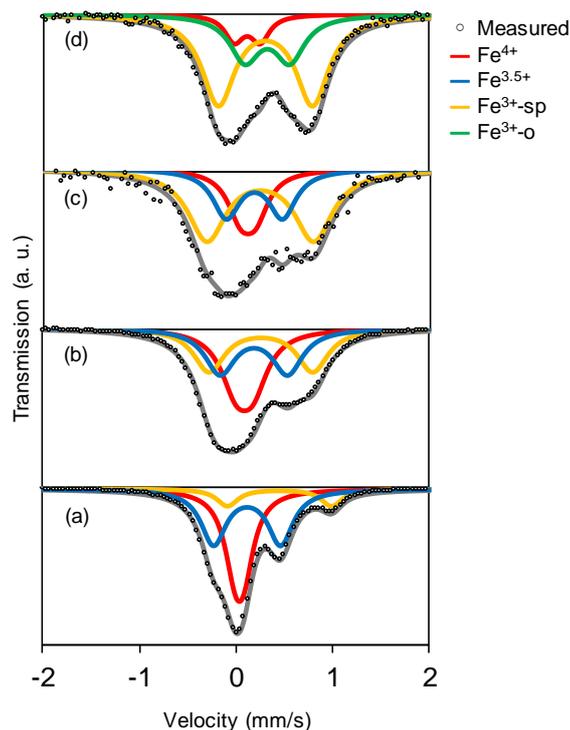


Fig. 2-4 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトル.

(a) SFO, (b) SFSO25, (c) SFSO50, (d) SFSO75.

Table 2-3 メスバウアースペクトルから得られた $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の分光パラメータと

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 比.

Sample	IS ^a (mm/s)			QS ^b (mm/s)			Area (%)			$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ ^c (%)
	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3.5+}$	Fe^{4+}	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3.5+}$	Fe^{4+}	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3.5+}$	Fe^{4+}	
SFO	0.45	0.12	0.04	1.08	0.69	0.09	11.9	44.8	43.3	34/ 66
SFSO25	0.26	0.19	0.09	1.07	0.70	0.18	31.6	31.7	36.7	48/ 52
SFSO50	0.24	0.18	0.11	1.10	0.58	0.16	53.5	25.8	20.7	66/ 34
SFSO75	0.30	0.32 ^d	0.11	0.97	0.46	0.27	61.6	28.4	10.0	76/ 24

^a Isomer shift, ^b Quadrupole splitting, ^c Abundance of Fe species, ^d Fe^{3+} in octahedral coordination.

粒子表面付近の原子の電子状態を調べるために XPS 測定を行った (Fig. 2-5). SFO と SFSO_y の $\text{Fe} 2p_{1/2}$ スペクトルには 723 eV 付近に Fe^{3+} に帰属されるブロードなピークがみ

られた。²⁴ Sn 3*d* スペクトルは 484.8 eV に Sn 3*d*_{5/2}, 493.2 eV に Sn 3*d*_{3/2} に由来するピークが観察された。これらの結合エネルギーは Sn⁴⁺ に帰属されることから、試料中の Sn は Sn⁴⁺ として存在していることが確認された。²⁵ O 1*s* スペクトルには複数のピークがみられ、少なくとも 3 種類の酸素種の存在が示唆された。528, 531, 533 eV のピークはそれぞれ格子酸素、炭酸塩、表面吸着水の酸素に帰属される。²⁴

Table 2-4 に XPS スペクトルから見積もられた試料表面付近の組成を示す。また比表面積と組成から計算した Fe の表面密度 (/nm²) と単位質量当たりの表面 Fe の量(μmol/g) も Table 2-4 に載せた。SFO ではバルク組成 (Sr/Fe=1) から予想される値よりも表面に Sr が多く存在した。SF₂O₃ では Fe が大きく減少し、代わりに Sn が多く存在した。SF₂O₃ では Fe の密度は小さいものの、比表面積が大きいため、単位質量あたりの表面 Fe の量は SFO に比べやや大きくなった。

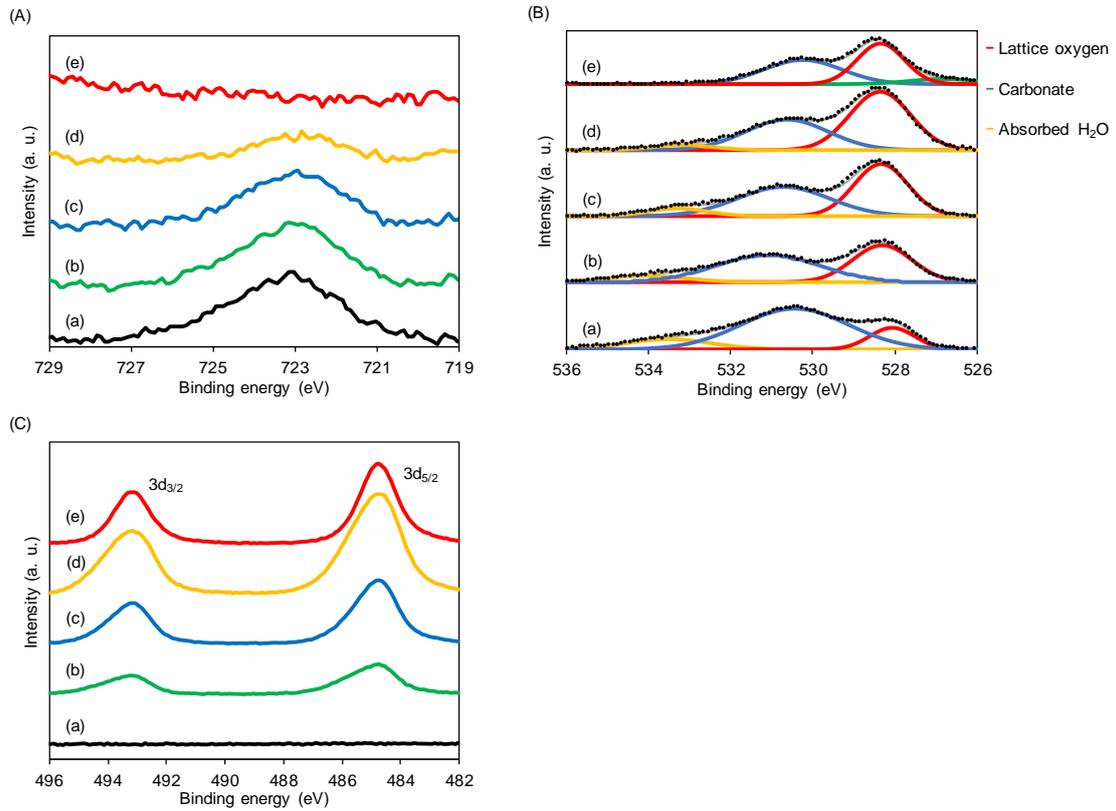


Figure 2-5 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の(A) Fe $2p_{1/2}$, (B) O $1s$, (C) Sn $3d$ 軌道 XPS スペクトル.

(a) SFO, (b) SFSO25, (c) SFSO50, (d) SFSO75, (e) SSO.

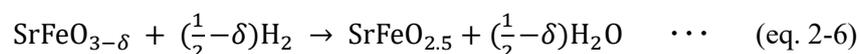
Table 2-4 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の表面組成.

Sample	Composition ^a				Surface density of Fe ^b (/nm ²)	Amount of surface Fe per unit weight of the sample (μ mol/g)
	Sr	Fe	Sn	O		
SFO	0.53	0.17	0.00	0.30	0.90	0.59
SFSO25	0.39	0.06	0.10	0.45	0.34	1.05
SFSO50	0.50	0.03	0.12	0.35	0.15	2.05
SFSO75	0.32	0.01	0.22	0.45	0.06	1.13
SSO	0.36	0.00	0.23	0.41	0.00	0.00

^a Surface composition determined by XPS, ^b Density on (111) facet of tetragonal $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

2-3-2 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の酸化還元特性

試料の還元特性を調べるため、H₂-TPR プロファイルを測定した (Fig. 2-6). SFO は 450 °C に大きな還元ピークを示した. H₂-TPR 測定後の SFO の XRD を測定したところ、Fe⁴⁺ を含まず、Fe³⁺ で構成されるブラウンミレライト型酸化物 SrFeO_{2.5} (JCPDS #17-0932) に帰属される回折パターンを示した (Fig. 2-7). また、酸化還元滴定により H₂-TPR 測定後の SFO には Fe⁴⁺ が存在していないことを確認した. 以上の結果から、450 °C における還元ピークは Fe⁴⁺ から Fe³⁺ への還元 (eq. 2-6)²⁶ に帰属した.



H₂-TPR の水素消費量から求めた SFO 中の Fe⁴⁺ の存在比は 75% であり、メスバウアー分光分析や酸化還元滴定から求められたものと近い値であった (Table 2-5). 550 °C 付近にみられた小さな還元ピークは試料表面での Fe³⁺ から Fe²⁺ への還元によると思われる.²²

SFSO_y では、Sn 置換量の増加に伴い還元ピーク温度が低温側にシフトし、またピーク面積 (水素消費量) も減少した. メスバウアー分光分析および XRD 測定から示されるように、Sn 置換により Fe-O 結合が伸長し、結合が弱まることによって Fe⁴⁺ の還元が容易に起こるようになるため、水素による還元が低温で進行したと考えられる. 一方、SSO では 550 °C 以上で小さな還元ピークのみでであった. また還元後でも XRD で見られるバルクの構造変化がなかったことから、表面の Sn のみが還元されたものと推測される (Fig. 2-7). SFSO75 では、低温 (250 – 350 °C) に観測された Fe⁴⁺ から Fe³⁺ への還元ピークに加えて、450 °C 付近にブロードな還元ピークがみられた. この 450 °C 付近の還元ピークは Fe³⁺ から Fe²⁺ への還元によると思われる. 尚、ベンゼン酸化反応においては水素に比べ還元力の弱いベンゼンが還元剤であることから Fe³⁺ ⇌

Fe^{2+} の酸化還元は起こらず、この酸化還元が触媒反応に寄与することはないと考えられる。

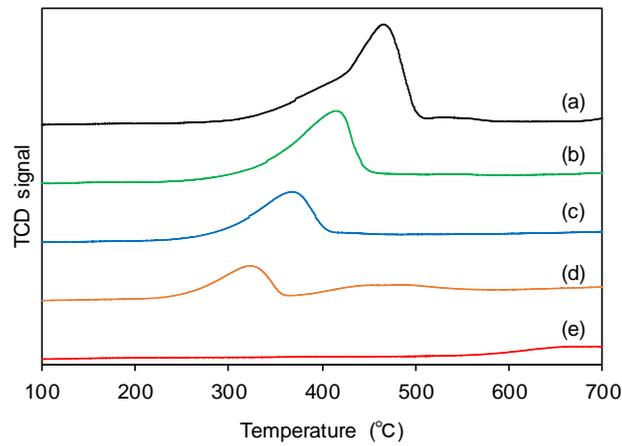


Fig. 2-6 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の H_2 -TPR プロファイル.

(a) SFO, (b) SFSO25, (c) SFSO50, (d) SFSO75, (e) SSO.

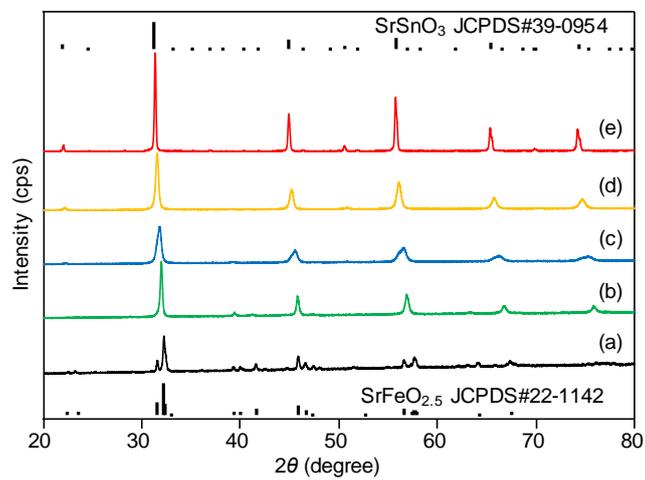


Fig. 2-7 H_2 -TPR 測定後の $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の XRD パターン.

(a) SFO, (b) SFSO25, (c) SFSO50, (d) SFSO75, (e) SSO.

Table 2-5 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}に含まれる総 Fe 量と種々の分析手法によって見積もられた Fe⁴⁺の存在比.

Sample	Fe content (mmol/g)	Fe ⁴⁺ / (Fe ³⁺ + Fe ⁴⁺)		
		Mössbauer	Titration	H ₂ -TPR
SFO	5.22	0.66	0.66	0.75
SFSO25	3.62	0.52	0.56	0.49
SFSO50	2.24	0.34	0.33	0.31
SFSO75	1.05	0.24	0.40	0.20
SSO	0.00	-	-	-

熱重量分析装置を使って、500 °C で各試料を水素および酸素と交互に接触させ、Fe の還元および酸化に由来する重量変化を測定し、還元速度および酸化速度を評価した (Fig. 2-8). 得られた TG プロファイルから、同温で酸化還元に参加する Fe の量および酸化還元速度を求めた (Fig. 2-9).

SFO は酸素気流中で全 Fe 中の 58% に相当する 3.0 mmol/g の Fe が Fe⁴⁺ をとっていた。Sn 置換によって Fe⁴⁺ の量が減少し、SF₂₅O, SF₅₀O, SF₇₅O の Fe⁴⁺ の量はそれぞれ 1.8, 0.5, 0.2 mmol/g であった。水素気流中では SFO, SF_yO いずれの試料でも Fe⁴⁺ はほぼ全て Fe³⁺ に還元された。一方で、SSO では水素/酸素気流中どちらにおいても重量変化がほぼみられず、酸化還元特性を示さなかった。

接触させるガスを切り替えた直後の重量変化から Fe あたりの酸化および還元の初速度を求めたところ、SFO では、酸化および還元速度はそれぞれ 0.02, 0.03 s⁻¹ であった (Fig. 2-9). 酸化および還元速度は Sn 置換量とともに上昇し、どちらも SF₇₅O で最大の 0.17 s⁻¹ となった。これらの結果は、Sn 置換によって酸化還元に参加する Fe⁴⁺ の量は減少するものの、Fe の酸化還元能が大幅に向上することを示している。SF_yO では Fe-O 結合が伸長しているため Fe-O 結合が弱くなったことがその理由であると考えられる。Fe⁴⁺ の還元により SFO のペロブスカイト構造はブラウンミレライト構造へと変化し (Fig. 2-7), また逆に再酸化ではペロブスカイト構造に結晶構造が変化しなければならない。一方、SF_yO は還元後もペロブスカイト構造を維持していた (Fig. 2-7). ペロブスカイト型酸化物の酸化還元による構造変化にはエネルギーが必要であり、構造変化の有無が酸素の放出速度に影響することが報告されている²⁷⁻²⁹. 従って、SF_yO には酸化・還元に伴う構造変化がないことも、Sn 置換によって酸化還元能が向上した理由の一つであると考えられる。

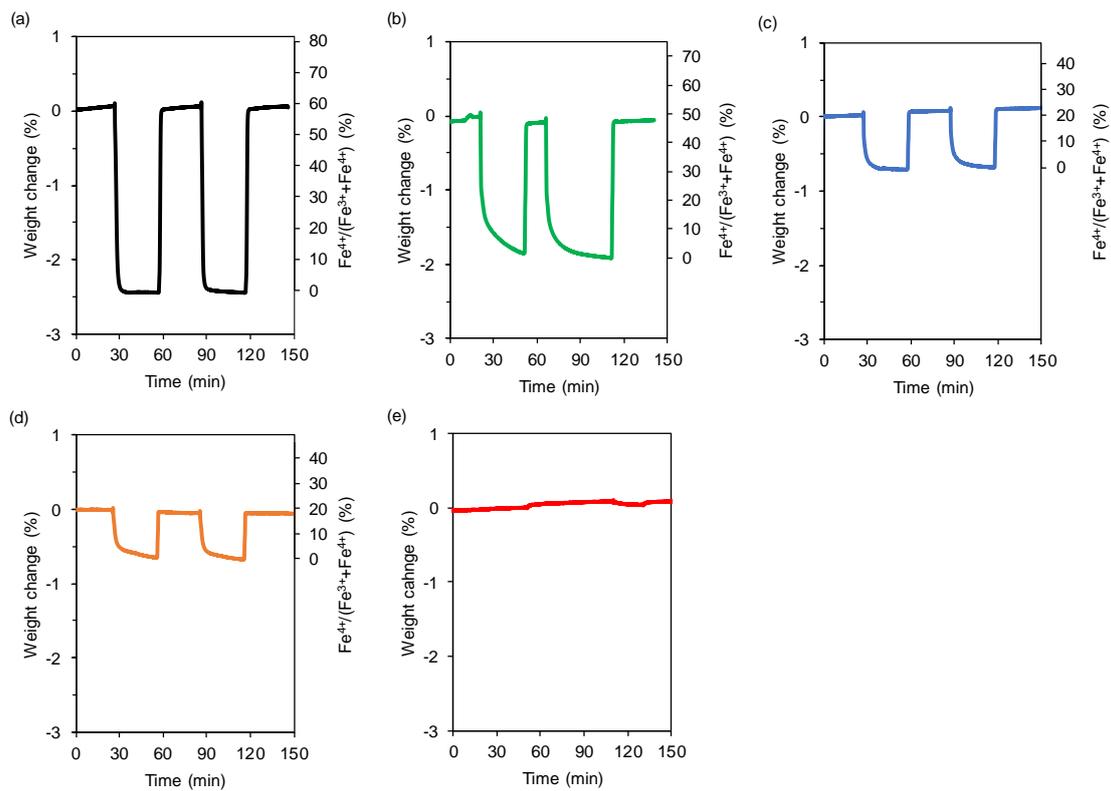


Fig. 2-8 500 °C で試料を水素と酸素に交互に接触させた際の TG プロファイル.

(a) SFO, (b) SFSO25, (c) SFSO50, (d) SFSO75, (e) SSO.

(試料 20 mg, 測定温度 500 ° C, 流通ガス; 5% H₂/He 100 mL/min, 5% O₂/He 100 mL)

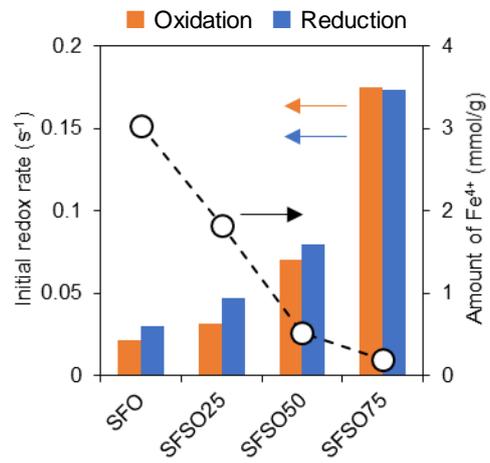


Fig. 2-9 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の Fe 原子 1 つあたりの酸化および還元の前速度と酸化条件下の試料に含まれる Fe⁴⁺量.

2-3-3 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} のベンゼン燃焼活性

ベンゼンの燃焼反応に対する SFO, SFSO_y, SSO の触媒活性を調べた (Fig. 2-10). CO₂, H₂O 以外の生成物の生成は熱伝導度型検出器を備えたガスクロマトグラフおよびオンライン四重極型質量分析計を使っての分析では確認されなかった. そのため, ベンゼン転化率を使って触媒活性を評価した. 触媒を用いずに反応を行ったブランク試験では, ベンゼン燃焼反応は 700 °C までの反応温度ではほとんど進行しなかった.

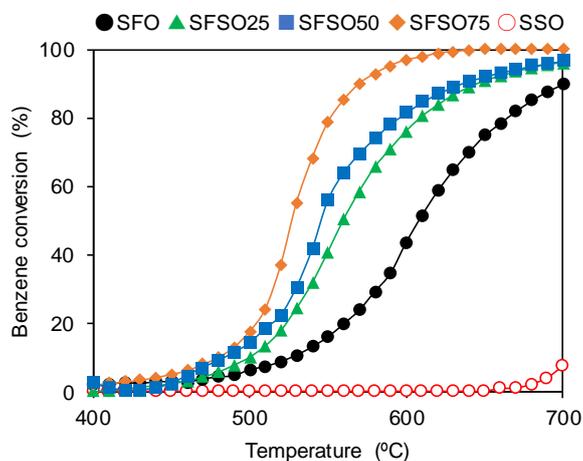


Fig. 2-10 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} を触媒としたベンゼン燃焼反応のライトオフ曲線.

(触媒 0.10 g, C₆H₆/O₂/He = 1/20/79, 総流量 50 mL/min; WHSV = 30 L/g·h)

SFO では, 450 °C からベンゼン転化率が上昇し, 608 °C で 50%, 700 °C で 90% に達した. SFSO_y は SFO よりも高い触媒活性を示し, 500 - 550 °C の温度域でベンゼン転化率が著しく増加した. SFSO₇₅ が最も高い活性を示し, ベンゼン転化率は 530 °C で 50%, 570 °C で 90% に達し, 630 °C 以上でベンゼン転化率は 99% となった. SSO は 700 °C においてもベンゼン転化率はわずか 7% にとどまり, SSO は本反応に対する触媒活性が極めて低いといえる. このことから, 試料中の Fe がベンゼン酸化における活性種であると考えられる.

SFO, SFSO25, SFSO50 では 700 °C においてもベンゼン転化率は 99% に達しなかった。SrFeO_{3-δ} は酸素存在下(いわゆる酸化条件)であっても 300 °C 以上の高温で自発的な酸素の放出が始まり, 1000 °C 以上で全ての Fe⁴⁺ が Fe³⁺ へと還元された還元型に変化することが知られている。^{22,30-33} これら 3 つの試料ではベンゼン酸化条件下においても自発的な酸素放出により 600 °C 以上で Fe⁴⁺ が減少してしまうため, 700 °C であっても 99% 転化率に達しなかったと推測される。一方, SFSO75 は Fe 原子が酸化される速度が高いため高温でも Fe⁴⁺ の存在比が高くなり, 高温でも高転化率を示したと考えられる。

ここで, SFO, SFSO75 のベンゼン酸化活性を同じく鉄系ペロブスカイト型酸化物である LaFeO₃ と比較した(Fig. 2-11)。^{1,3} LaFeO₃ では, 500 °C 以上でベンゼン転化率が上昇しはじめ, 触媒活性は SFO と SFSO75 の間に位置した。この結果は, SFSO75 が LaFeO₃ よりも優れたベンゼン燃焼触媒であることを明確に示している。

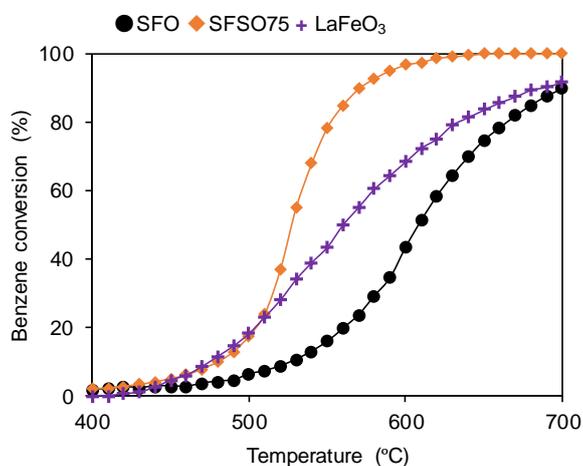


Fig. 2-11 SFO, SFSO75, LaFeO₃ を触媒としたベンゼン燃焼反応のライトオフ曲線。

(触媒 0.10 g, C₆H₆/O₂/He = 1/20/79, 総流量 50 mL/min; WHSV = 30 L/g·h)

ベンゼン昇温脱離プロファイル測定 (Benzene-TPD) を測定し (Fig. 2-12), SFO, SFSO_y, SSO に対するベンゼンの吸着特性を評価し, 触媒性能の関係を検討した。SFSO75

は最大のベンゼン脱離量 (4.7 $\mu\text{mol/g}$) を示し, 脱離ピークの温度は約 120 $^{\circ}\text{C}$ であった. SFSO50 でも大きなベンゼン脱離ピーク (2.6 $\mu\text{mol/g}$) がみられた. 一方, SFO, SFSO25, SSO ではベンゼン脱離がほとんどみられなかった. ベンゼン燃焼反応に対する触媒活性は SFSO75 が最も高いが, SFO や SFSO25 もある程度の触媒活性を持っている. しかし, SFO や SFSO25 はベンゼンをほとんど吸着しない (脱離ピークがない) ことから, ベンゼンの吸着特性と触媒活性との間に明確な関連性はないと言える. つまり, ベンゼンの吸着特性のみが触媒性能を決定する因子ではない.

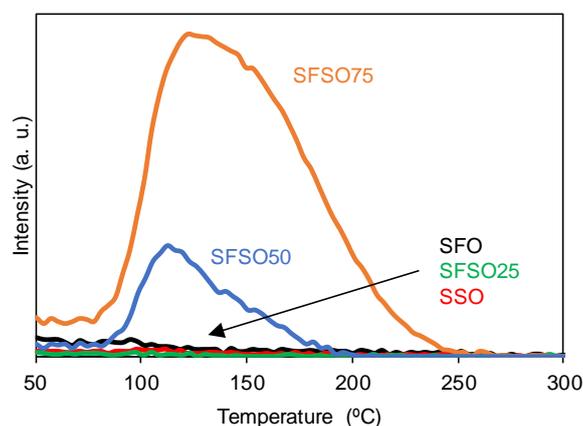


Fig. 2-12 各試料の Benzene-TPD プロファイル.

(a) SFO, (b) SFSO25, (c) SFSO50, (d) SFSO75, (e) SSO.

Table 2-2 に示したように, SFSO_y は SFO より大きな比表面積を有し, また高い触媒活性を示した. 比表面積がベンゼン燃焼反応の反応速度に与える影響を調べるため, 0.10 g の SFSO25 と比表面積が等しくなるように反応管に充填する SFO の触媒量を 0.50 g に増やしてベンゼン燃焼反応を行った (Fig. 2-13). Fig. 2-13 には触媒量 0.10 g の SFO の反応結果も載せた. 触媒量を 0.10 g から 0.50 g へと増やすと, 転化率が急上昇する温

度域が低温にシフトした。しかし、600 °C より低温では SFSO25 は依然として SFO (0.50 g) よりも高い転化率を与えた。この結果から、反応管に充填した触媒の総比表面積によって反応速度は影響されるが、SFSO_y が高活性である理由は単に大きな比表面積を有するためだけではなく、活性点の性能、つまり表面の Fe 原子 1 つあたりの活性が高いことが最大の理由であると言える。

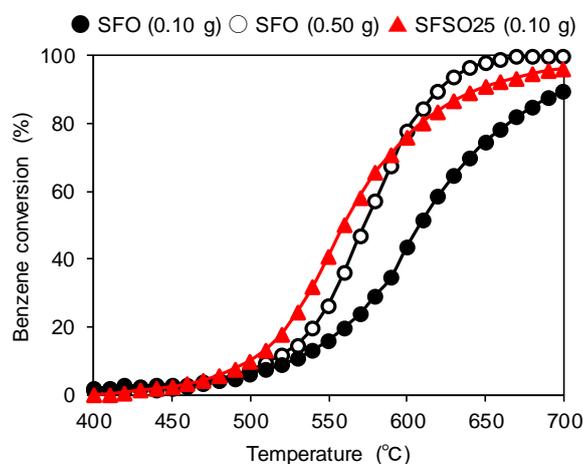


Fig. 2-13 反応管に充填した SFO と SFSO25 の比表面積が等しくなるように

触媒量を調節して行ったベンゼン燃焼のライトオフ曲線。

(触媒 0.10 g または 0.50 g, C₆H₆/O₂/He = 1/20/79, 総流量 50 mL/min; WHSV = 30 L/g·h)

Fig. 2-14 に 500 °C における表面 Fe 原子 1 つあたりの反応速度 (触媒回転頻度, Turn over frequency, TOF) と TG で測定した表面 Fe 原子 1 つあたりの酸化と還元速度の関係を示した。表面 Fe 原子 1 つあたりの酸化および還元速度は TOF とよく相関し、酸化および還元速度が速くなると TOF が増加した。この関係から、表面 Fe 原子の酸化還元速度が触媒活性を支配する因子であることが示された。Fe を Sn で部分的に置換するこ

とにより比表面積が増大し、かつ表面 Fe 原子の酸化還元能が向上するため、SFSO_y がベンゼン燃焼反応に高い触媒活性を示したと結論する。

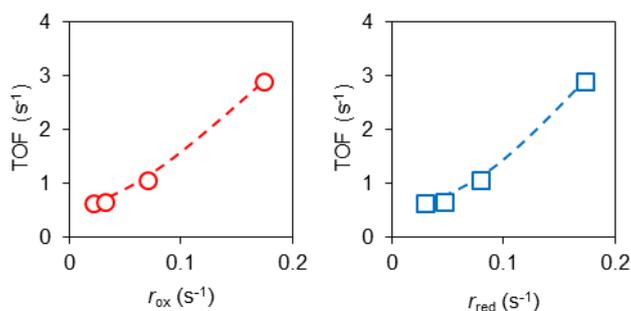


Fig. 2-14 表面 Fe 原子の酸化 (左) および還元速度 (右) とベンゼン燃焼活性 (TOF) との相関性.

(TOF は 500 °C における表面 Fe 原子 1 つあたりのベンゼン燃焼速度として定義した.)

2-4 結論

Fe⁴⁺を有するペロブスカイト型酸化物 SrFeO₃の高活性化を図るため、B サイト Fe を Sn で置換した SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0) を合成した。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。Sn による部分置換はバルク全体の Fe⁴⁺量を減少させたが、Fe-O 結合を伸長させ、Fe⁴⁺の酸化還元能の向上をもたらした。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、SFSO₇₅ は最も高い比表面積と酸化還元速度により、LaFeO₃を凌駕するベンゼン燃焼性能を示した。

2-5 参考文献

- 1 H. Zhu, P. Zhang and S. Dai, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6370–6385.
- 2 M. Zang, C. Zhao, Y. Wang and S. Chen, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2019, **23**, 645–654.
- 3 S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri and H. Alamdari, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10292–10368.
- 4 T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov and A. Naydenov, *Chem. Eng. J.*, 2013, **231**, 236–244.
- 5 K. T. C. Roseno, R. Brackmann, M. A. Silva and M. Schmal, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, **41**, 18178–18192.
- 6 X. Zhang, H. Li, Y. Li and W. Shen, *Chinese J. Catal.*, 2012, **33**, 1109–1114.
- 7 S. Utsumi, F. E. Vallejos-Burgos, C. M. Campos, X. García, A. L. Gordon, G. Pecchi and L. R. Radovic, *Catal. Today*, 2007, **123**, 208–217.
- 8 C. H. Wang, C. L. Chen and H. S. Weng, *Chemosphere*, 2004, **57**, 1131–1138.
- 9 A. A. Leontiou, A. K. Ladavos and P. J. Pomonis, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **241**, 133–141.
- 10 Y. U. E. Wu and T. A. O. Yu, *J. Catal.*, 1989, **120**, 88–107.
- 11 A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, A. A. Valente, S. A. Veniaminov, V. D. Belyaev, V. A. Sobyaniand and F. M. B. Marques, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2744–2752.
- 12 V. V. Kharton, M. V. Patrakeev, J. C. Waerenborgh, V. A. Sobyenin, S. A. Veniaminov, A. A. Yaremchenko, P. Gaczyński, V. D. Belyaev, G. L. Semin and J. R. Frade, *Solid State Sci.*, 2005, **7**, 1344–1352.
- 13 V. V. Kharton, A. L. Shaula, F. M. M. Snijkers, J. F. C. Cooymans, J. J. Luyten, A. A. Yaremchenko, A. A. Valente, E. V. Tsipis, J. R. Frade, F. M. B. Marques and J. Rocha, *J. Memb. Sci.*, 2005, **252**, 215–225.

- 14 S. Hunpratub, A. Karaphun, S. Phokha and E. Swatsitang, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **380**, 52–59.
- 15 A. S. Urusova, V. A. Cherepanov, T. V. Aksenova, L. Y. Gavrilova and E. A. Kiselev, *J. Solid State Chem.*, 2013, **202**, 207–214.
- 16 R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751–767.
- 17 M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales, S. N. Savvin, M. Gabás and P. Nunez, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 3461–3469.
- 18 A. J. Fernández-Ropero, J. M. Porras-Vázquez, A. Cabeza, P. R. Slater, D. Marrero-López and E. R. Losilla, *J. Power Sources*, 2014, **249**, 405–413.
- 19 P. Gütllich and V. Schünemann, *Spectrosc. Eur.*, 2014, **24**, 21–32.
- 20 P. Adler, A. Lebon, V. Damljanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A. V. Boris, A. Maljuk, C. T. Lin and B. Keimer, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 094451.
- 21 P. S. Beurmann, V. Thangadurai and W. Weppner, *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**, 392–402.
- 22 H. Ikeda, S. Nikata, E. Hirakawa, A. Tsuchida and N. Miura, *Chem. Eng. Sci.*, 2016, **147**, 166–172.
- 23 J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini and C. W. Kimball, *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**, 190–209.
- 24 M. Ghaffari, H. Huang, O. K. Tan and M. Shannon, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7487–7492.
- 25 A. A. Kumar, A. Kumar, J. K. Quamara, G. R. Dillip, S. W. Joo and J. Kumar, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 17202–17209.
- 26 H. Falcón, J. A. Barbero, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope and J. L. G. Fierro, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2325–2333.

- 27 C. Haavik, T. Atake and S. Stølen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1082–1087.
- 28 E. Bakken, S. Stølen, T. Norby, R. Glenne and M. Budd, *Solid State Ion.*, 2004, **167**, 367–377.
- 29 K. Tamai, S. Hosokawa, K. Onishi, C. Watanabe, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 2528–2537.
- 30 B. C. Tofield, C. Greaves and B. E. F. Fender, *Mater. Res. Bull.*, 1975, **10**, 737–746.
- 31 Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama and Y. Bando, *J. Solid State Chem.*, 1986, **63**, 237–249.
- 32 K. Tamai, S. Hosokawa, H. Okamoto, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 26985–26993.
- 33 J. Dou, E. Krzystowczyk, X. Wang, T. Robbins, L. Ma, X. Liu and F. Li, *ChemSusChem*, 2020, **13**, 385–393.

第三章

Sn による Fe の置換が $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の 1,2-ジクロロエタン
酸化分解活性と構造耐久性に与える効果

3-1 緒言

一般的に、ペロブスカイト型酸化物は堅牢な物質であり、高温の酸化、還元を繰り返しても構造の崩壊はほとんど起こらない。一方で、ペロブスカイト型酸化物は CO_2 やハロゲンと化学反応して構造の一部または全てが崩壊し、酸化還元機能や触媒性能が低下することが知られている。¹ 例えば、固体酸化物型燃料電池の電極に用いられるペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ は、陰極に供給される空気に CO_2 が混在すると Sr がこれと反応して SrCO_3 が生成し、活性点が減少するため、酸素還元能の低下につながることを Cheng らにより報告されている。² CO_2 との反応による構造崩壊を抑制する方法として、異元素置換が検討されている。Hosokawa らは $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の Fe を Ti で部分的に置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ の CO_2 共存下での酸素吸蔵・放出特性を調べ、Ti による部分置換が SrCO_3 の生成を抑制し、未置換の $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に比べて酸素吸蔵・放出能の低下が抑えられることを報告している。³

ハロゲンによるペロブスカイト型酸化物の構造崩壊も多数報告されており、特に有機塩素化合物の触媒的酸化分解では、Cl によるペロブスカイト型酸化物触媒の構造崩壊に伴う触媒劣化が深刻な問題である。Kieβling ら⁴ や Amiridis ら⁵ は、 LaCoO_3 を触媒とする有機塩素化合物の酸化分解において、反応中に LaCoO_3 が LaOCl と CoCl_2 および Co_3O_4 に分解し、触媒性能が低下することを報告している。Cl によるペロブスカイト型酸化物触媒の劣化を抑制する方法として、ペロブスカイト型酸化物の表面修飾が検討されている。Weng らは、 LaMnO_3 に CeO_2 を担持し、さらに HF 水溶液で表面処理をした触媒がクロロベンゼン酸化に対し高い触媒性能と長い触媒寿命を示すことを報告している。⁶ また、Wu らは $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ をリン酸で修飾することで反応中に触媒表面に吸着した Cl の脱離が促進されることを報告している。⁷ これらの触媒については、修飾による表面状態の変化が触媒劣化の抑制に寄与していると考えられている。

また、異元素置換による触媒劣化の抑制も検討されている。Kießling らは LaCoO_3 に対し、A サイトを Sr で、B サイトを Mn でそれぞれ部分置換した $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_3$ が有機塩素化合物の酸化分解において高い構造安定性と再利用性を有することを報告している。⁴ また、 LaMnO_3 の A サイトと B サイトを様々な元素で部分置換したペロブスカイト型酸化物を有機塩素化合物の酸化分解の触媒として用いた際、異元素置換により $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元能が向上し触媒活性が高まること、さらに、酸化物イオンの移動性が向上することで Cl の脱離が促進されることが報告されている。⁸⁻¹²

有機塩素化合物の燃焼では酸化物触媒の耐久性を評価できる。上述の通りペロブスカイト型酸化物への異元素置換は酸化触媒性能の向上だけでなく、 CO_2 や Cl に対する耐久性の向上をもたらす。そのため、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ についても、異元素置換によって Cl に対する構造耐久性の向上と触媒劣化の抑制が期待できる。しかし、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に関しては Ti で Fe を置換することによる CO_2 耐久性の向上が報告されているのみであり、異元素置換が Cl に対する耐久性に及ぼす効果は知られていない。また、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に対する Sn 置換が CO_2 , Cl 耐久性に与える効果は明らかにされていない。

本章では $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を用いて 1,2-ジクロロエタン酸化分解を行い、Sn 置換が $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の触媒性能と構造耐久性に与える効果について検討する。

3-2 実験

3-2-1 触媒合成

第二章と同様の方法で $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) を合成した。

3-2-2 1,2-ジクロロエタン酸化分解

1,2-ジクロロエタン酸化分解反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒 (0.20 g) を石英製反応管 (i.d. = 8 mm) に充填し、 O_2 気流中 (15 mL/min), 700 °C で 1 h 前処理を行った。そのまま 100 °C まで降温し、反応ガス (総流量 66.6 mL/min; 1000 ppm 1,2-ジクロロエタン, 20% O_2 , バランス He ; WHSV = 20 L/g·h) に切り替えた。続いて、700 °C (10 °C/min) まで昇温しながら反応管出口ガスをオンライン GC-FID (島津製作所 GC8A) で分析し、1,2-ジクロロエタン転化率のライトオフ曲線を測定した。生成物の同定はガスクロマトグラフ質量分析計 (島津製作所 GCMS-QP2010 SE) を用いて行った。反応ガスに水蒸気を添加した反応試験では、室温の水に O_2 と He の混合気体をバブリングして反応ガスに水蒸気を添加した。反応ガスは総流量 66.6 mL/min; 1000 ppm 1,2-ジクロロエタン, 20% O_2 , 2.7% H_2O (gas), バランス He とし、水蒸気未添加の実験と同様の手順で行った。

長時間反応 (触媒耐久試験) は次のようにして行った。触媒 (反応温度 450, 500 °C では 0.50 g, 600 °C では 0.05 g) を石英製反応管 (i.d. = 8 mm) に充填し、 O_2 気流中 (15 mL/min), 700 °C で 1 h 前処理を行い、そのまま反応温度 (450, 500, 600 °C) まで降温した。反応温度で 29% O_2/He (23.3 mL/min) を 30 min 流通した後、反応ガス (総流量 33.3 mL/min, 1000 ppm 1,2-ジクロロエタン, 20% O_2 , バランス He) に切り替え、反応を開始した。反応管出口ガスをオンライン GC-FID (島津製作所 GC8A) で分析し、1,2-ジクロロエタン転化率を求めた。水蒸気を添加した反応ガスを使った長時間反応は、総流量

33.3 mL/min; 1000 ppm 1,2-ジクロロエタン, 20% O₂, 2.7% H₂O (gas), バランス He の反応ガスを用いたことを除いて, 水蒸気未添加の実験と同様に行った.

3-3-2 CO₂ および HCl 耐久試験

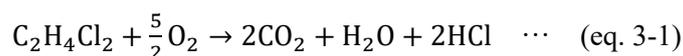
CO₂ 耐久試験は固定床流通式反応装置を用いて行った. 試料 (75 mg)を石英製反応管 (i.d. = 8 mm)に充填し, O₂またはH₂気流中 (15 mL/min), 700 °C で 30 min 前処理を行った. その後, 700 °C のまま流通ガスを CO₂ (15 mL/min) に切り替え 30 min 流通し, そのまま室温まで降温し, 試料を回収した.

HCl 耐久試験も同じ装置を用いて行った. 石英製反応管に充填した試料 (75 mg) を O₂またはH₂気流中 (15 mL/min), 500 °C で 30 min 前処理を行った. その後, 500 °C のまま流通ガスを 1% HCl/He (15 mL/min) に切り替えた. 30 min 後に He に切り替えて系中をパージし, そのまま室温まで降温し, 試料を回収した.

3-3 結果と考察

3-3-1 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}による1,2-ジクロロエタンの異温酸化分解

SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}を触媒とする1,2-ジクロロエタン酸化分解のライトオフ曲線を Fig. 3-1 に示す。SFO では550℃付近から1,2-ジクロロエタン転化率が上昇し、700℃で99%に達した。SFSO_yはSn置換量によらずSFOよりも低温から1,2-ジクロロエタン転化率が上昇した。SFSO50は低温から高い活性を示し、SFOよりも著しく高い転化率を与えた。SFSO50のライトオフ曲線の形は他の触媒と異なっており、反応実験途中での触媒構造の変化が示唆された。SFSO75はSFSO50に次いで高い活性を示した。SFOおよびSFSO_yを用いた際の反応温度700℃での生成物はCO₂、H₂O、HClであり、eq. 3-1に従って1,2-ジクロロエタンの酸化分解が進行したと考えられる。



一方、SSOは最も活性が低く、無触媒とほとんど同じライトオフ曲線を示した。すなわち、SSOは1,2-ジクロロエタン酸化分解に対して低活性であった。ベンゼン酸化の場合と同様に、SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}中のFeが1,2-ジクロロエタン酸化における活性種であるといえる。

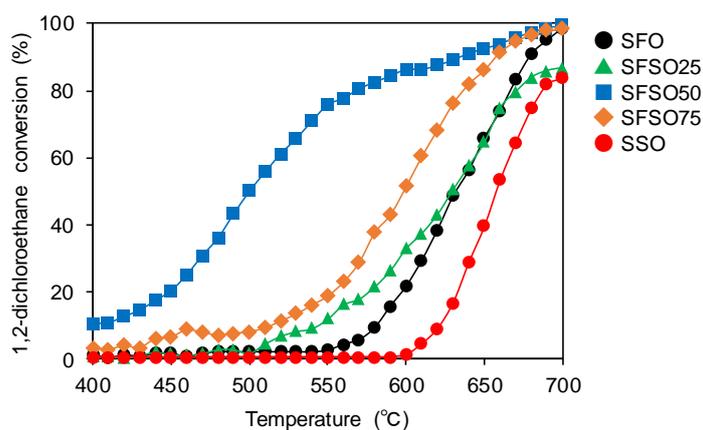


Fig. 3-1 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}を用いた1,2-ジクロロエタン酸化分解のライトオフ曲線。

(触媒 0.20 g, C₂H₄Cl₂/O₂/He = 0.1/20/79.9, 総流量 66.6 mL/min; WHSV = 20 L/g·h)

Fig. 3-1 で行った反応前後の触媒の構造変化を調べるために XRD 測定を行った (Fig. 3-2). SFO では反応後にペロブスカイト構造の回折線強度が低下し, 新たに $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の回折パターンが現れた. Fe の単独酸化物に帰属される回折線はみられなかった. 反応中に SFO のペロブスカイト構造が部分的に崩壊し, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が生成したと考えられる. SFSO25 では SFO と比べて, 反応後のペロブスカイト構造の回折線強度が維持され, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の回折線も弱かった. 最も高い活性を示した SFSO50 も反応後にはペロブスカイト構造の回折線強度が著しく低下し, また $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の回折パターンが現れた. SFSO50 は他の触媒と比べて結晶子径が小さく, 塩素との反応の深度が深くなったためと思われる. SFSO50 に次いで高い活性を示した SFSO75 では, 反応後もペロブスカイト構造がほぼ維持されていた. SFSO50 を除く SFSO $_y$ では SFO に比べてペロブスカイト構造が維持されていたことから, Sn 置換により反応中の構造崩壊に対する耐久性が向上したと考えられる.

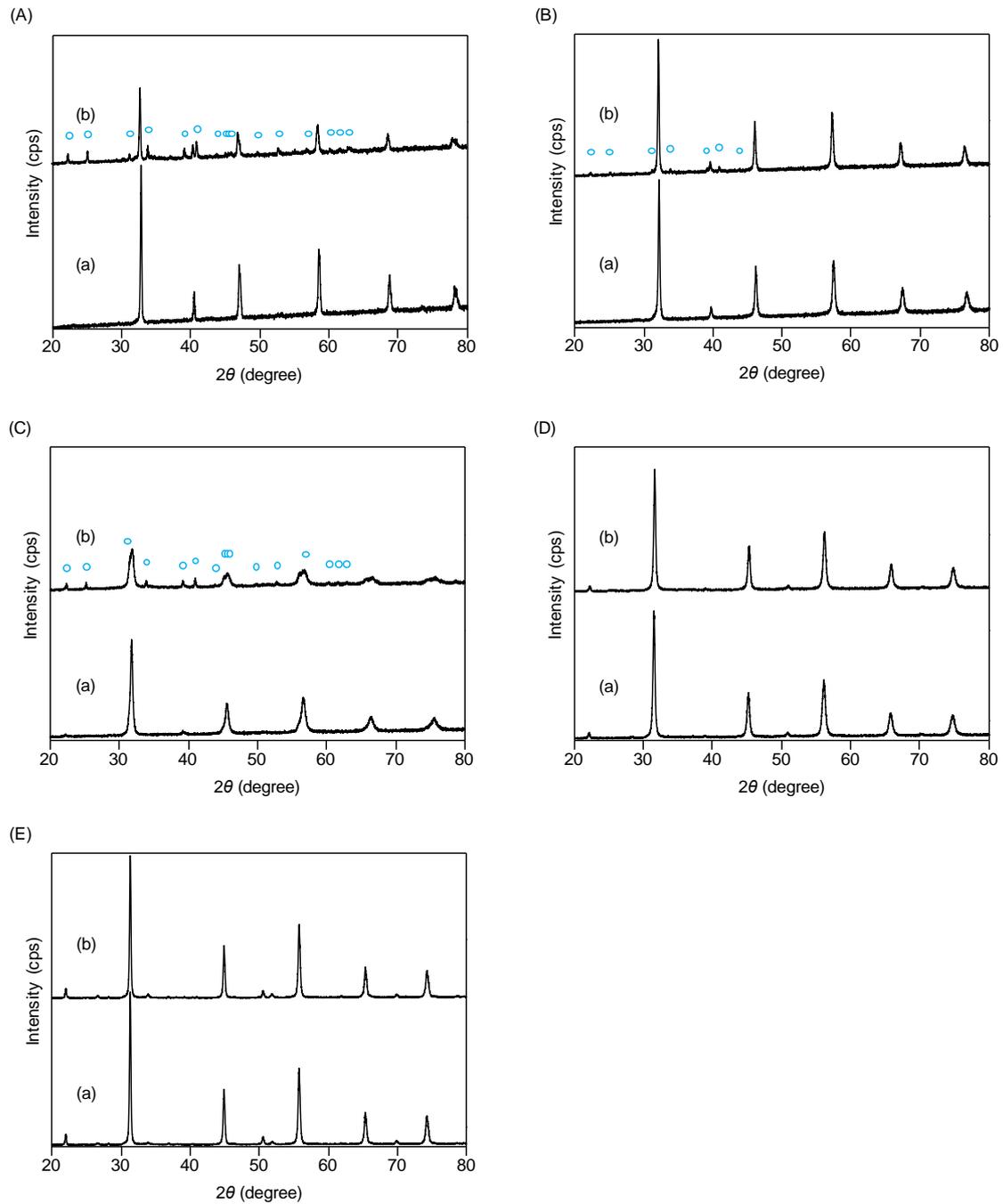


Fig. 3-2 (a) 反応前, および (b) 1,2-ジクロロエタン酸化分解反応後の

$\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の XRD パターン. \circ : $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(A) SFO, (B) SFSO25, (C) SFSO50, (D) SFSO75, (E) SSO.

3-3-2 SFO, SFSO50, SFSO75 の 1,2-ジクロロエタン酸化分解に対する触媒寿命

SFO, SFSO50, SFSO75 について, 1,2-ジクロロエタン酸化分解に対する触媒寿命を評価するため, 定温条件で長時間反応を行った (Fig. 3-3). 反応温度 450 °C において, SFO は反応開始後 30 min で 1,2-ジクロロエタン転化率が 63%であったが, 反応時間の経過とともに低下し, 720 min では約 20%となった. 昇温反応 (Fig. 3-1) で最高活性を示した SFSO50 の反応開始直後の転化率は $\geq 99\%$ であったが, 10 min までに急激に活性が低下し, 360 min 以降は SFO よりわずかに高い転化率を示すに留まった. SFSO75 の反応開始後 90 min の 1,2-ジクロロエタン転化率は 90%であった. その後, 反応時間の経過に伴って転化率が徐々に低下したが, 720 min 経過後においても SFO や SFSO75 よりも高い約 40%の転化率を示した.

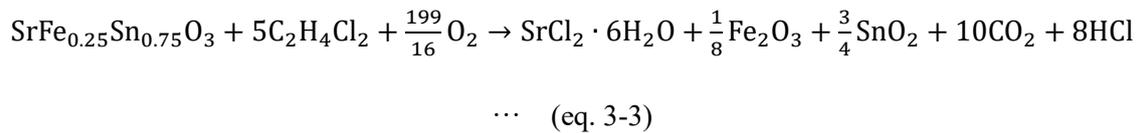
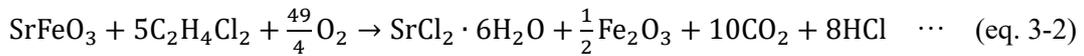
反応温度 500 °C では, 反応温度が高いにもかかわらず, 450 °C で行った反応で観測された転化率と比べて SFO, SFSO75 とともに低く, SFO は約 30%, SFSO75 は 50%程度で一定であり, 反応時間によらずほぼ一定であった.

反応温度 600 °C では, SFO, SFSO75 でそれぞれ 50, 80%程度の転化率であり, 触媒活性の大幅な低下はみられなかった. いずれの反応温度においても SFSO75 は SFO よりも高い活性を示した.

反応後の触媒の XRD 測定を測定したところ, いずれの触媒も反応温度によらず構造変化がみられた (Fig. 3-4). 450 °C での反応後, SFO はペロブスカイト構造の回折線強度が低下し, SrCl_2 と $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成していた. 同様に SFSO50 と SFSO75 でもペロブスカイト構造に帰属される回折線の強度が低下し, SrCl_2 と $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に帰属される回折パターンが現れ, SFSO50 では SnO_2 の回折線もみられた.

SFO と SFSO75 では, 500 °C での反応後にペロブスカイト構造の回折線強度はさらに低下した. 600 °C での反応後には, どちらの触媒もペロブスカイト構造に帰属される回折線が完全に消失し, SFO では $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と Fe_2O_3 , SFSO75 では $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と SnO_2

の回折パターンがみられた。このことから， eqs. 3-2, 3-3 のようにペロブスカイト構造が崩壊したと考えられる。



反応中の構造変化と反応結果の関連性について考察する。反応温度 450 °C では SFO, SFSO50, SFSO75 のいずれも，反応中にペロブスカイト構造が部分的に崩壊するため徐々に転化率が低下したと思われる。SFSO50 については，ペロブスカイト構造はあまり崩壊していないように見えるが，反応後の SFSO75 にはみられなかった SnO₂ の回折パターンが現れたことから，反応初期に急激に構造崩壊が進み，表面に低活性の分解生成物が生成したため，急激に触媒性能が低下したと考えられる。また，表面に分解生成物が生成することで粒子深部への反応が抑制されたためペロブスカイト構造が残ったと推測できる。

500 °C および 600 °C では，ペロブスカイト構造が急激に崩壊し，かつその崩壊が著しかったために，低い活性しか示さなかったと考えられる。

以上をまとめると，SFSO_y は 1,2-ジクロロエタン酸化分解に対し，SFO や SSO よりも高い触媒活性を示した。中でも SFSO75 は最も高い触媒活性を示した。また，Sn 置換により反応による構造崩壊が抑えられた。反応温度 450 °C での長時間反応でも SFSO75 は SFO よりも高い活性を維持し，反応後もペロブスカイト構造が維持されていた。従って，Sn 置換は 1,2-ジクロロエタン酸化分解に対する触媒性能の向上と触媒の長寿命化をもたらした。

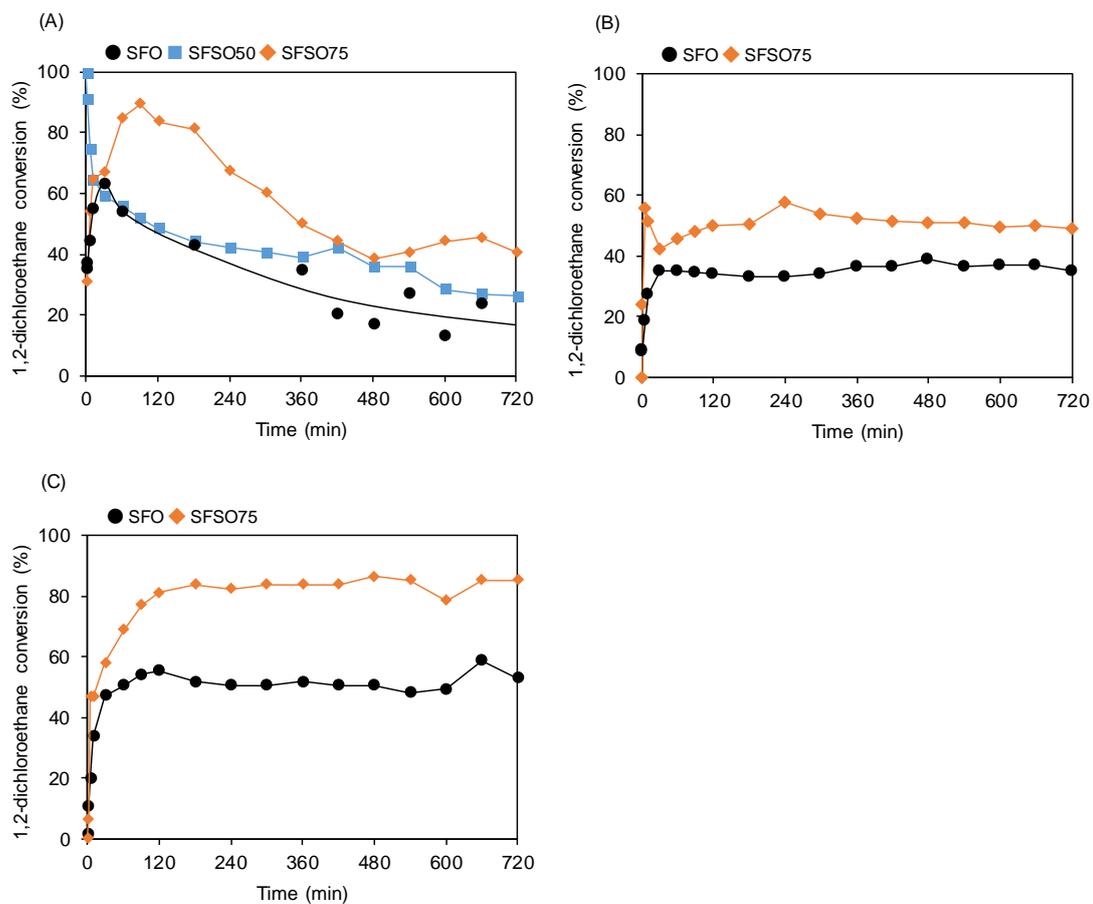


Fig. 3-3 (A) 450 °C, (B) 500 °C, および (C) 600 °C における SFO, SFSO50, SFSO75 を用いた 1,2-ジクロロエタン酸化分解の経時変化.

(触媒量(A, B) 0.50 g, (C) 0.05 g, $C_2H_4Cl_2/O_2/He = 0.1/20/79.9$, 総流量 33.3 mL/min; WHSV = (A, B) 4 L/g·h, (C) 40 L/g·h)

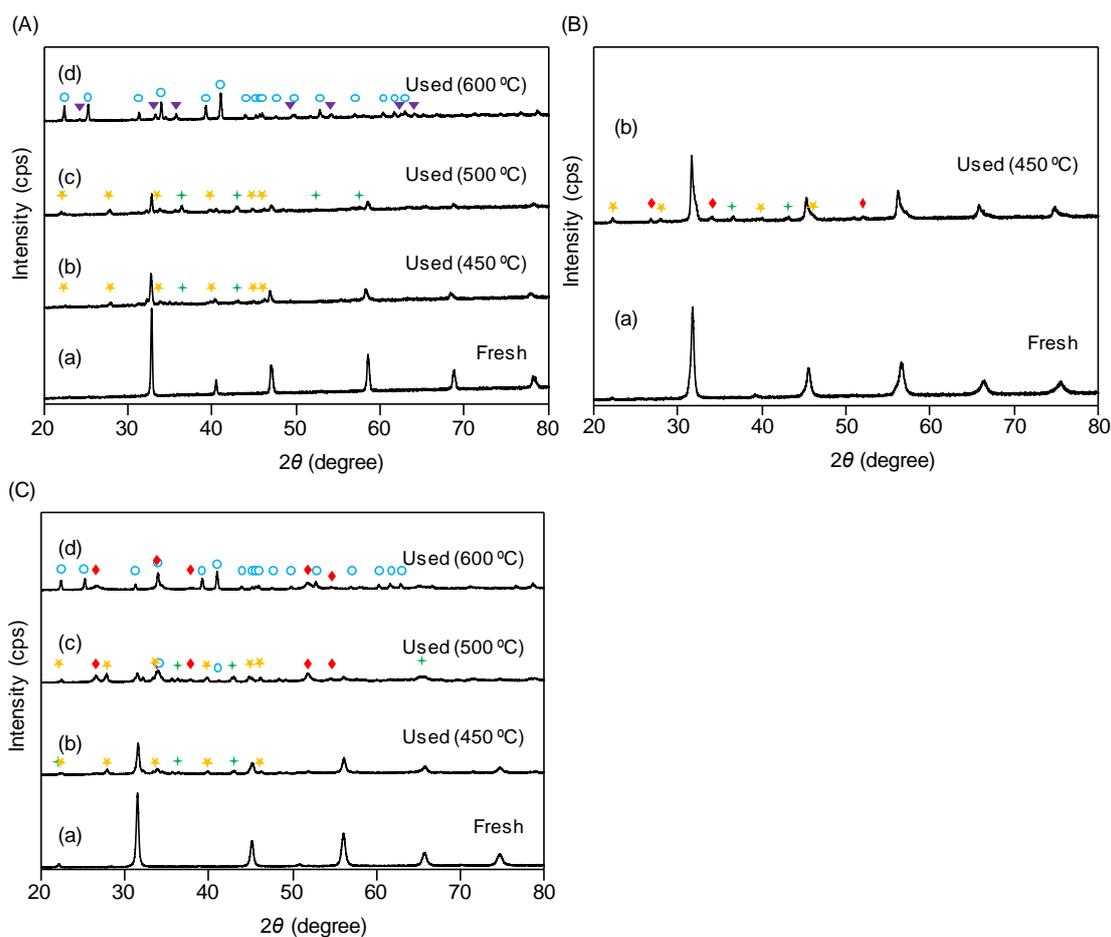


Fig. 3-4 1,2-ジクロロエタン酸化反応に使用した後の(A) SFO, (B) SFSO50, (C) SFSO75 の XRD パターン. ◆: SrCl_2 , ★: $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ○: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ▼: Fe_2O_3 , ◆: SnO_2 .
 (a) 未使用, 反応温度 (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C.

3-3-3 CO_2 および HCl に対する耐久試験

3-3-1 で述べたように, SFO と比べて SFSO_y では反応中のペロブスカイト構造の崩壊が抑制されていた. このことから, Sn 置換がペロブスカイト型構造の安定性の向上に寄与していると言える. このことをより明確にするために SFO および SFSO75 に 1,2-ジクロロエタンの酸化分解によって生成する CO_2 および HCl を接触させて, 触媒の構造変化が起きるかどうかが調べた. また, O_2 もしくは H_2 気流中で触媒を前処理し, 触媒の構造や酸化状態の耐久性への影響を検討した.

最初に前処理によって生じる触媒の構造変化を XRD で調べた (Fig. 3-5, 3-6). O_2 気流中での前処理後は, $500\text{ }^\circ\text{C}$ と $700\text{ }^\circ\text{C}$ のいずれも SFO, SFSO75 とともにペロブスカイト構造を維持し, 構造の変化はなかった. H_2 気流中の前処理では, SFO は $500\text{ }^\circ\text{C}$ と $700\text{ }^\circ\text{C}$ のいずれもブラウンミレライト構造の $SrFeO_{2.5}$ へと変化した. 一方, SFSO75 では温度によらずペロブスカイト構造が維持されていた.

$700\text{ }^\circ\text{C}$ で O_2 または H_2 気流中で前処理した SFO および SFSO75 に $700\text{ }^\circ\text{C}$ で CO_2 を接触させたときの構造変化を調べた (Fig. 3-5). SFO は前処理に用いた気体によらず, CO_2 との接触によってペロブスカイト構造が崩壊し, $SrCO_3$ が生成した. 特に, H_2 気流中で前処理した場合に $SrCO_3$ の生成が顕著であった. 一方, SFSO75 では O_2 気流中で前処理した場合には CO_2 と接触させても構造変化はなかった. また, H_2 気流中で前処理した場合には, $SrCO_3$ および SnO_2 の回折線がみられたが, SFO に比べてペロブスカイト構造は維持されていた. これらの結果から, SFSO75 は SFO に比べ CO_2 に対する耐久性が高く, 特に酸化された状態で CO_2 耐久性が高いことがわかった.

CO_2 がペロブスカイト構造の A サイト原子と反応して炭酸塩を形成することでペロブスカイト構造が崩壊することが報告されている.³ また, B サイト原子が還元されて生じるブラウンミレライト構造では, A サイト原子の酸素配位数が減少する (ペロブスカイト: 12 配位, ブラウンミレライト: 8 配位) ために, CO_2 による攻撃を受けやすくなり, 構造崩壊が生じやすいことが報告されている.³ SFO は O_2 気流中で前処理を行っても, CO_2 耐久試験のような高温では自発的に酸素を放出するため Sr の配位数が減少し, その結果 CO_2 による攻撃を受けて構造崩壊したと考えられる. 一方, SFSO75 では高温下での自発的な酸素放出が起きにくいため, H_2 気流中であってもペロブスカイト構造が保持される. そのため, SFO と異なり Sr の酸素配位数は前処理後も減少せず, CO_2 との反応が起りにくいために構造崩壊が抑制されたと考えられる.

続いて、500 °C で O₂ または H₂ 気流中で前処理した SFO と SFSO75 を 500 °C で HCl と接触させた際の構造変化を調べた (Fig. 3-6). SFO では前処理に用いた気体によらず、HCl との接触によって著しくペロブスカイト構造が崩壊し、SrCl₂ や SrCl₂ · 2H₂O が生成した。SFSO75 を O₂ 気流中で前処理した場合には、HCl との接触によってわずかに SrCl₂ と SrCl₂ · 2H₂O が生成したが、ペロブスカイト構造はほぼ保持されたままであった。しかし、SFSO75 を H₂ 気流中で前処理した場合には、HCl との接触によってペロブスカイト構造が著しく壊れ、SrCl₂, SrCl₂ · 2H₂O および SnO₂ が生成した。CO₂ の場合と同じく HCl との接触による構造崩壊も A サイトの Sr と HCl が反応することで生じると考えられる。H₂ 気流中で SFO を前処理するとブラウンミレライト構造へと変化するため、HCl と容易に反応し構造崩壊が引き起こされたと考えられる。また、O₂ 気流中で前処理を行っても先に述べたように酸素を放出し Sr の酸素配位数が減少したため、HCl との反応が進行したと考えられる。SFSO75 では高温下での酸素放出が少ないためペロブスカイト構造が保持され、HCl と反応しなかったと考えられる。一方、H₂ 気流中で SFSO75 を前処理してもペロブスカイト型構造は保持されていたが、HCl は CO₂ よりも反応性に富むため、H₂ 気流中の前処理過程で生じた酸素配位数の少ない表面近傍の Sr が HCl と反応して構造が壊れ始め、さらに内部まで崩壊が進行したと考えられる。

以上をまとめると、SFSO75 は SFO よりも CO₂ や HCl に対して高い耐久性を有し、特に高酸化状態にある SFSO75 は極めて高い耐久性を発揮することがわかった。これは Sn 置換がブラウンミレライト構造への構造変化を抑制し、また A サイトの Sr は高い酸素配位数を保持するためだと考えられる。SFSO75 は、Sn 置換によって CO₂ および HCl に対する耐久性が向上し、1,2-ジクロロエタン酸化反応中でのペロブスカイト構造の崩壊が抑えられ、これが高活性維持の理由であると結論した。

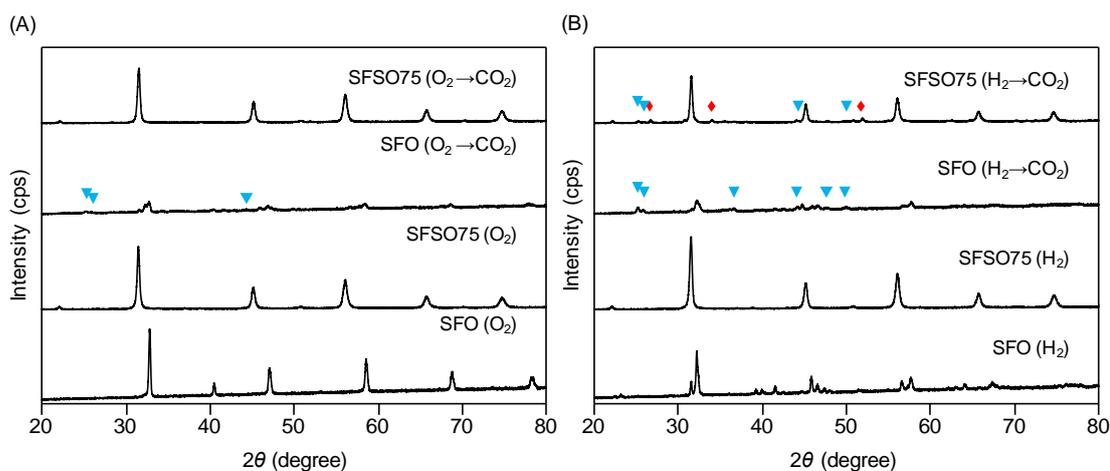


Fig. 3-5 SFO および SFSO75 の CO₂ 耐久試験前後の XRD パターン(▼: SrCO₃, ◆: SnO₂). 前処理条件 ; (A) O₂ 気流中 700 °C, (B) H₂ 気流中 700 °C.

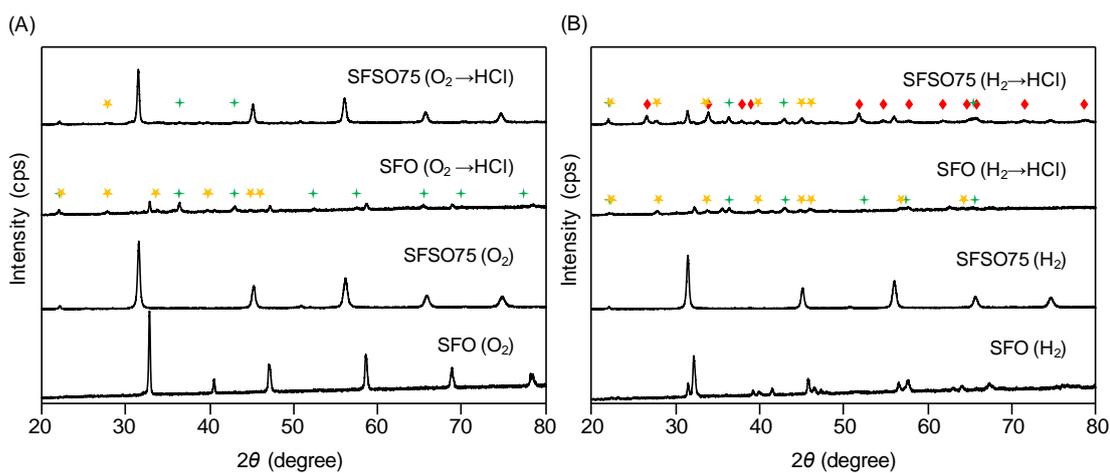


Fig. 3-6 SFO および SFSO75 の HCl 耐久試験前後の XRD パターン. ◆: SrCl₂, ★: SrCl₂ · 2H₂O, ◆: SnO₂. 前処理条件 ; (A) O₂ 気流中 500 °C, (B) H₂ 気流中 500 °C.

3-3-4 長時間反応によって構造が崩壊し失活した触媒の再焼成による再生検討

長時間の触媒反応後の使用した後の SFO および SFSO75 を空气中で 1000 °C で 5 h 再焼成して構造の変化を XRD で調べた (Fig. 3-5). 450 °C の長時間反応 (Fig. 3-3(A)) に使用した SFO を再焼成することで、ペロブスカイト構造以外の回折線は消失したが、

ペロブスカイト構造の回折線強度はほとんど回復しなかった (Fig. 3-7(A)). 500 °C での反応に使用した SFO では, 再焼成によってペロブスカイト構造の回折線強度がやや上昇したが, ペロブスカイト構造以外の化合物に由来する回折線は再焼成後も残存したままであった. 600 °C での反応に使用した SFO は再焼成してもペロブスカイト構造は全く再生されなかった.

450 °C および 500 °C での反応に使用した SFSO75 (Fig. 3-3(A), (B)) は, 再焼成によってほぼ完全にペロブスカイト構造が再生された (Fig. 3-7(B)). また, 600 °C での反応後にはペロブスカイト構造が完全に消失していたが, 再焼成によりペロブスカイト構造が部分的に再生した. つまり, SFO は触媒反応によって崩壊したペロブスカイト構造は再焼成してもほとんど再生されないが, SFSO75 はペロブスカイト構造がいったん崩壊しても, 再焼成することでほぼ完全に元の状態に戻る高い再生性を有することがわかった.

一部の金属酸化物上では, 表面に吸着した Cl が O₂ と反応し Cl₂ となり脱離する Deacon 反応が進行することが知られている.¹³⁻¹⁵ 一部のペロブスカイト型酸化物においても同様のメカニズムで Cl が脱離することが報告されている (eq. 3-4).⁴



構造が壊れた SFO や SFSO75 においても再焼成により Cl が除去され, ペロブスカイト構造が再生されたと思われる.

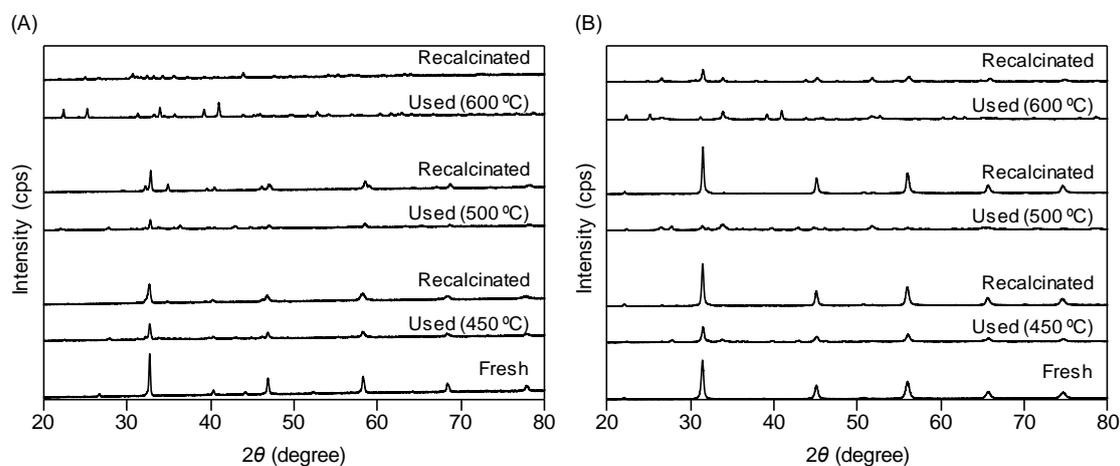


Fig. 3-7 反応使用後に再焼成した (A) SFO, (B) SFSO75 の XRD パターン.

450 °C で長時間反応を行った後に再焼成した SFSO75 を再び反応に使用し、触媒性能を評価した(Fig. 3-8(A)). 焼成した SFSO75 は初期転化率が 65%と 1 回目の反応と比べて低いものの、転化率は反応時間によらずほぼ一定であり長時間に渡って活性が維持された. 1 回目反応前の SFSO75 (未使用) の比表面積は 11.7 m²/g であったが、450 °C で 720 min 反応させた後には 5.0 m²/g に低下した (Table 3-1). また、使用後の触媒を再焼成した後はペロブスカイト型構造は再生されたが比表面積は 5.0 m²/g のままであり未使用の状態には戻らなかった. そのため、再焼成後の SFSO75 では初期活性が低くなったものと考えられる.

再焼成後の SFSO75 を用いて 1,2-ジクロロエタン酸化反応を行っても構造に顕著な変化はみられなかった (Fig. 3-8(B)). 再焼成によって結晶構造は回復したが比表面積は低下していた. 一度目の反応使用後・再焼成後には粒子が大きくなっていると考えられ、Cl による被毒が深部まで及ばないためバルクの構造が保持されていたと考えられる.

以上をまとめると、1,2-ジクロロエタン酸化反応に長時間使用してペロブスカイト構造が崩壊し、触媒活性が低下しても、再焼成することでペロブスカイト構造が再生され、この再焼成した触媒は構造安定性が高く、触媒寿命が長いことがわかった。

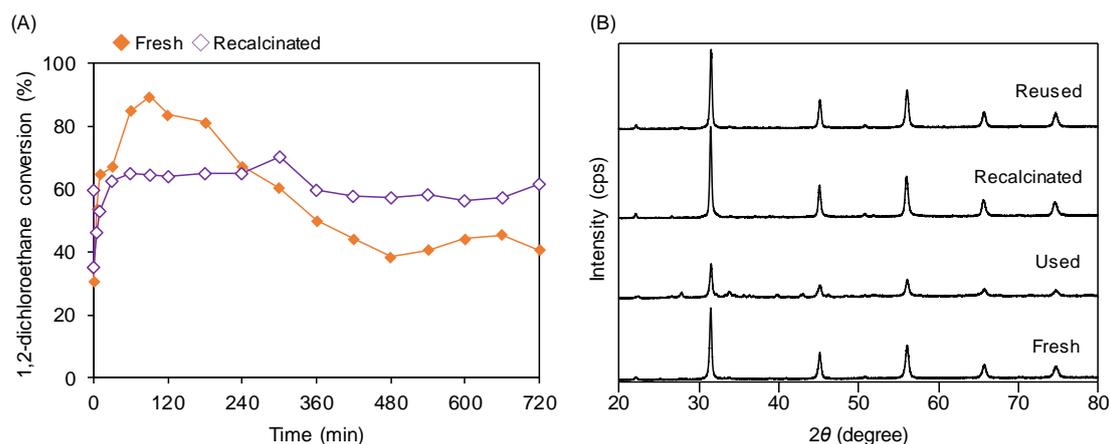


Fig. 3-8 450 °C で長時間反応を行った SFSO75 を再焼成した触媒の 1,2-ジクロロエタン活性(A)および反応前後の XRD パターン(B).

(触媒量 0.50 g, $C_2H_4Cl_2/O_2/He = 0.1/20/79.9$, 総流量 33.3 mL/min; WHSV = 4 L/g·h)

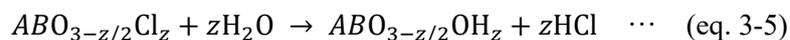
Table 3-1 長時間反応に使用した前後と再焼成した SFSO75 の比表面積.

Sample (SFSO75)	Surface area (m^2/g)
Fresh	11.7
Used	5.0
Recalcinated	5.0

3-3-5 1,2-ジクロロエタン酸化分解における添加水蒸気の効果

3-3-1 で述べたように、反応中にペロブスカイト構造が壊れるため、触媒活性が徐々に低下する。反応中の構造崩壊を抑制できれば触媒の長寿命化が期待できる。

有機塩素化合物の酸化分解において、触媒の活性低下を抑制するために反応ガスへの水蒸気添加がしばしば行われる。触媒表面に吸着した Cl は H₂O と反応して HCl となって触媒表面から除去される (eq. 3-5)。



そこで、SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} を触媒とした 1,2-ジクロロエタン酸化分解反応において、反応ガスへの水蒸気の添加が、触媒性能や反応中の触媒の構造変化に与える影響について調べた。

水蒸気添加条件での SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} を触媒とした 1,2-ジクロロエタン酸化分解のライトオフ曲線を Fig. 3-9 に示す。Fig. 3-1 に示した水蒸気を添加していない場合に比べ、いずれの触媒も転化率が低下した。これは触媒表面への反応基質の吸着が H₂O により阻害されたためと予想される。

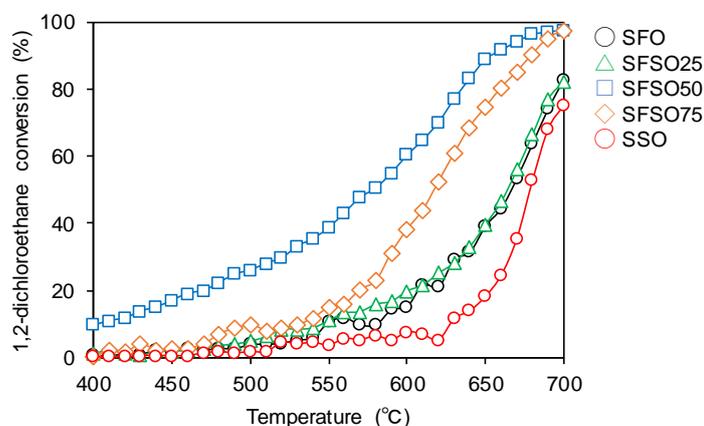


Fig. 3-9 SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} を触媒とした水蒸気添加条件での 1,2-ジクロロエタン酸化分解のライトオフ曲線。

(触媒 0.20 g, C₂H₄Cl₂/O₂/H₂O/He = 0.1/20/2.7/77.2, 総流量 66.6 mL/min; WHSV = 20 L/g·h)

反応後の触媒の構造を XRD で調べたところ、SFO と SF5025 では水蒸気の添加によってペロブスカイト構造の崩壊とそれに伴う $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ などの生成が抑制された (Fig. 3-10). SF5050 は水蒸気を添加しても反応後にはペロブスカイト構造が著しく崩壊しており、水蒸気添加による構造崩壊抑制の効果は限定的であった。SF5075 と SSO については水蒸気を添加していない条件と同様に、反応後の顕著な構造変化は観察されなかった。従って、SF5050 を除き、水蒸気の添加により反応中のペロブスカイト構造の崩壊を抑制することができた。

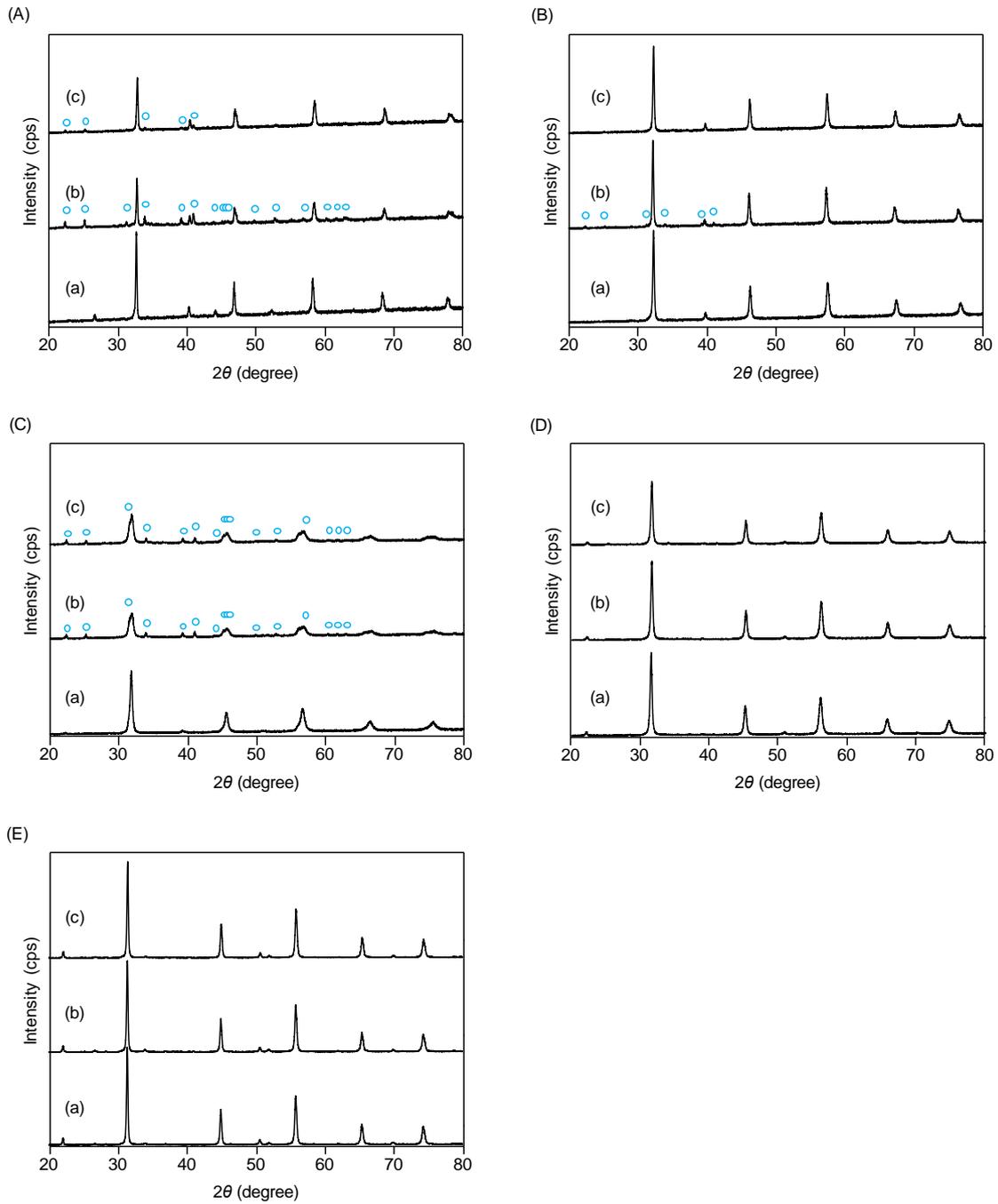


Fig. 3-10 水蒸気添加 1,2-ジクロロエタン酸化分解(昇温反応)使用前後の $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の XRD パターン. (a)フレッシュ, (b)水蒸気無添加, (c) 水蒸気添加条件での反応後の (A) SFO, (B) SFSO25, (C) SFSO50, (D) SFSO75, (E) SSO.

SFSO50 と SFSO75 について、反応ガスに水蒸気を添加して反応温度 450 °C での長時間反応を行い、触媒寿命に対する水蒸気添加効果を評価した。SFSO50 では、反応開始直後は転化率が $\geq 99\%$ であったが水蒸気無添加の場合と同じく急速に転化率が減少した (Fig. 3-11(A)). しかし、水蒸気無添加の条件と異なり、420 min 以降は転化率が 40% 程度で一定となった。また、反応後の触媒の XRD パターンではペロブスカイト構造の回折線強度の低下と、 SrCl_2 や $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の回折線が現れたが、水蒸気無添加の場合と異なり SnO_2 の回折線はみられなかった (Fig. 3-11(C)). 従って、SFSO50 は水蒸気を添加しても初期の急激な劣化は抑えられないが、緩慢な劣化に対しては水蒸気添加により抑制効果がみられた。

一方、SFSO75 では水蒸気無添加の場合に比べ最大転化率はやや低下したものの、70% 程度の転化率を長時間に渡って維持し、顕著な触媒劣化は見られなかった (Fig. 3-11(B)). また反応後も反応前と同じペロブスカイト構造 SFSO75 は構造が保持されていた。すなわち、添加水蒸気によってペロブスカイト型構造の崩壊が抑制された (Fig. 3-11(D)). これは、SFSO75 が有する高い構造耐久性のために Cl による浸食深度が浅く、添加した水蒸気によって HCl へと変化し、触媒表面から迅速に除去されたためであると考えられる (eq. 3-5).

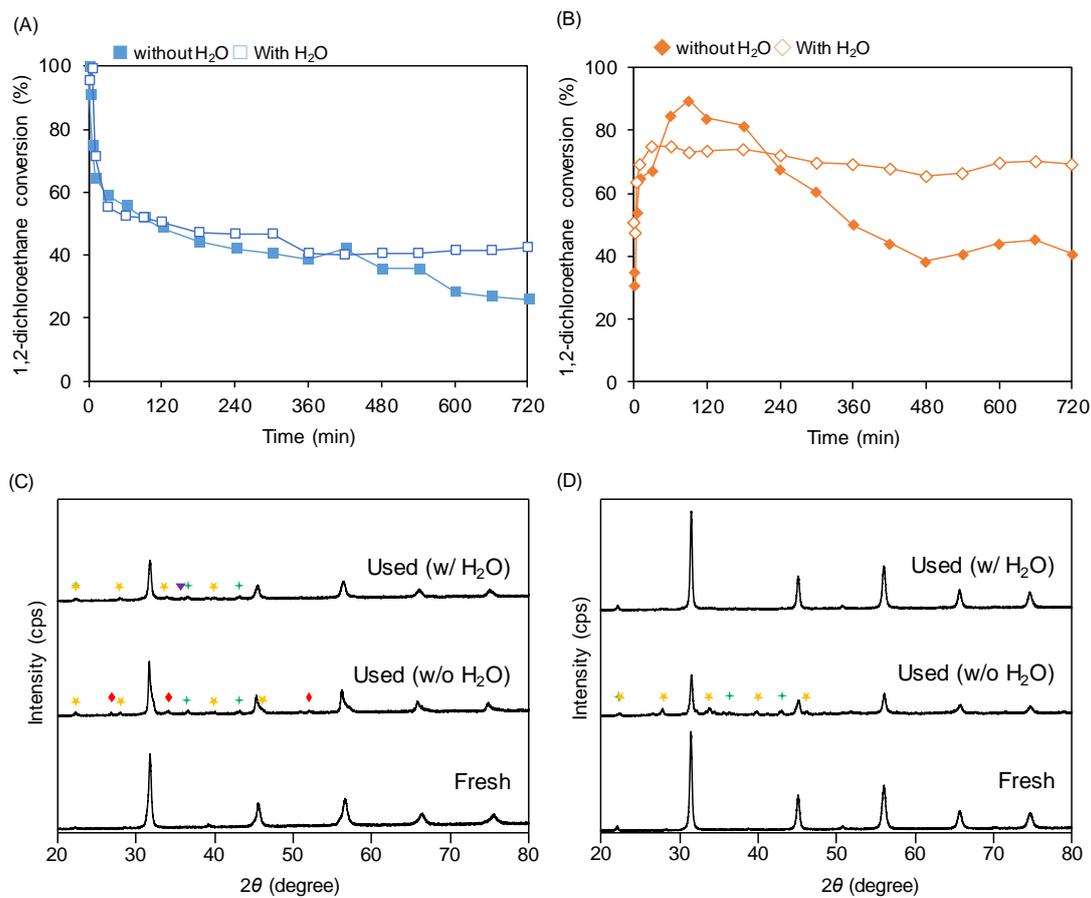


Fig. 3-11 (A) SFSO50 および(B) SFSO75 を触媒とする 1,2-ジクロロエタン酸化分解反応における水蒸気の添加効果. (C) SFSO50 と(D) SFSO75 の XRD パターン.

◆: SrCl₂, ★: SrCl₂·2H₂O, ▼: Fe₂O₃, ◆: SnO₂.

(触媒量 0.50 g, C₂H₄Cl₂/O₂/H₂O/He = 0.1/20/2.7/77.2, 総流量 33.3 mL/min; WHSV = 4

L/g·h)

3-4 結論

$\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を触媒として 1,2-ジクロロエタン酸化分解反応を行った。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。SFSO50 を除く SFSO $_y$ は、SFO に比べ反応後も触媒構造が維持されていた。SFSO75 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。CO $_2$ と HCl に対する耐久試験より、SFSO75 は SFO よりも高い CO $_2$ と HCl に対する耐久性を有していることが確かめられた。反応ガスに水蒸気を添加することで長時間の反応でも SFSO75 のペロブスカイト構造の崩壊が抑制され、高い活性が維持された。従って、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。

3-5 参考文献

- 1 I. Sreedhar, B. Agarwal, P. Goyal and A. Agarwal, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, **24**, 1239–1270.
- 2 Z. Zhao, L. Liu, X. Zhang, W. Wu, B. Tu, D. Cui, D. Ou and M. Cheng, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, **38**, 15361–15370.
- 3 A. Demizu, K. Beppu, S. Hosokawa, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 19358–19364.
- 4 D. Kießling, R. Schneider, P. Kraak, M. Haftendorn and G. Wendt, *Appl. Catal. B*, 1998, **19**, 143–151.
- 5 K. Poplawski, J. Lichtenberger, F. J. Keil, K. Schnitzlein and M. D. Amiridis, *Catal. Today*, 2000, **62**, 329–336.
- 6 W. Long, Q. Meng, Y. Xue, X. Weng, P. Sun and Z. Wu, *J. Catal.*, 2018, **366**, 213–222.
- 7 X. Weng, Q. Meng, J. Liu, W. Jiang, S. Patisson and Z. Wu, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 884–893.
- 8 C. Zhang, C. Wang, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Baylet and A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal. B*, 2013, **129**, 509–516.
- 9 C. Zhang, W. Hua, C. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Baylet and A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal. B*, 2013, **134–135**, 310–315.
- 10 Y. Lu, Q. Dai and X. Wang, *Catal. Commun.*, 2014, **54**, 114–117.
- 11 S. X. Chen, Y. Wang, A. P. Jia, H. H. Liu, M. F. Luo and J. Q. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **307**, 178–188.
- 12 C. Bin He, K. L. Pan and M. B. Chang, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**, 11584–11594.

- 13 A. P. Amrute, C. Mondelli, M. Moser, G. Novell-Leruth, N. López, D. Rosenthal, R. Farra, M. E. Schuster, D. Teschner, T. Schmidt and J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.*, 2012, **286**, 287–297.
- 14 D. Teschner, R. Farra, L. Yao, R. Schlögl, H. Soerijanto, R. Schomäcker, T. Schmidt, L. Szentmiklósi, A. P. Amrute, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, G. Novell-Leruth and N. López, *J. Catal.*, 2012, **285**, 273–284.
- 15 S. Kasaoka, Y. Sakata and M. Shirata, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1977, **1977**, 1728–1736.

第四章

ペロブスカイト型酸化物 $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の酸化還元能と
ベンゼン燃焼活性に与える Sn 置換の効果

4-1 緒言

第二章では、異常高原子価の鉄 Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物 SrFeO_3 において、B サイト Fe の一部を Sn で置換するとベンゼン燃焼活性が向上することを示した。またこの活性向上は、イオン半径の大きい Sn^{4+} で B サイト Fe^{4+} を部分置換することで Fe-O 結合が伸長し、Fe あたりの酸化還元速度が上昇したためにもたらされたと推測した。 Sn^{4+} よりもさらにイオン半径の大きい元素で B サイトを部分置換すれば、さらなる高活性が望めると予想される。しかし、置換元素のイオン半径が大きすぎるとペロブスカイト型構造を取ることができなくなる。そこで第四章では A サイトに着目し、A サイト Sr^{2+} をよりもイオン半径の大きい Ba^{2+} で置き換えたペロブスカイト型酸化物に着目した。

A サイトが Ba^{2+} の $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と同じく異常高原子価の鉄 Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物であり (Fig. 4-1), 格子酸素の吸蔵・放出を伴う $\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ に由来する酸化還元能を有する。¹⁻³ 本章では、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ を対象にして、A サイト元素が Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物の構造、酸化還元特性および触媒性能に及ぼす影響を考察する。また、B サイトの Fe を Sn で部分的に置換した $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を合成し、 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ における Sn 置換の影響も検討した。

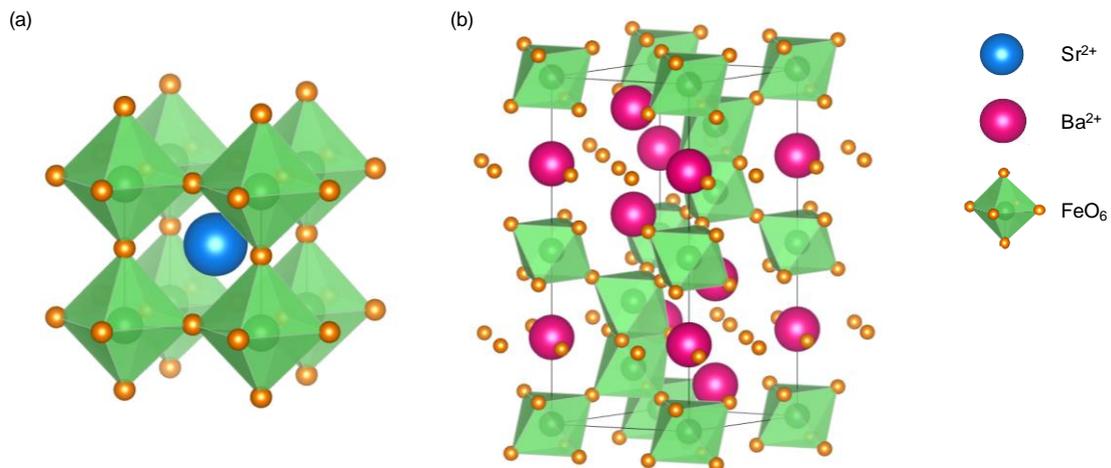


Fig. 4-1 (a)立方晶 SrFeO_3 と(b)六方晶 BaFeO_3 の結晶構造.

4-2 実験

4-2-1 触媒合成

$\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) は Swatsitang らの報告を参考に、錯体重合法によって合成した。⁴ Fe と Sn の総物質量を 5 mmol に固定し、 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Fe})$ が 0, 0.25, 0.50, 0.75 となる量の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Sigma-Aldrich, 99.9%) と $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬, 96%) と、 BaCO_3 (和光純薬, 99.9%) 5 mmol, citric acid monohydrate (和光純薬, 99.5%) 120 mmol, ethylene glycol (和光純薬, 99.5%) 175 mmol を 100 mL ビーカーの中で、室温で 1 h 攪拌した。ビーカーを 70 °C のオイルバスで加熱しながら、さらに 1 h 攪拌し、均一な溶液を得た。続いてオイルバスの温度を 150 °C に昇温し、そのまま 10 h 攪拌した。生成した固体を空气中、300 °C で 5 h 加熱して炭化させ、グラインドした後に空气中、1000 °C で 5 h 焼成し、試料を得た。これ以降、 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ は BFO, $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ は BFSO_y ($y = 100x$) と表記する (例 ; $\text{BaFe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta} \Rightarrow \text{BFSO}_{25}$)。

4-2-2 キャラクターゼーション

試料の還元挙動は多機能触媒分析装置 BEL-CAT (マイクロトラック・ベル株式会社) を用いて H_2 を還元剤とする昇温還元法によって調べた。試料に含まれる Fe 含有量が 52.3 μmol となるように試料を秤量し、石英製試料管に充填した。酸素気流中 (29 mL/min), 700 °C で 1 h 前処理を行い、100 °C まで降温後、He (29 mL/min) で 0.5 h パージした。続いて、1% H_2/Ar を 50 mL/min で流通しながら試料を昇温速度 10 °C/min で 700 °C まで昇温し、その際の水素消費量を熱伝導度検出器を使って定量した。

4-2-3 ベンゼン燃焼反応

ベンゼン燃焼反応は第二章と同様の操作で行った。

4-3 結果と考察

4-3-1 BaFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}の構造

合成した BFO と BFSO_y の XRD パターンを Fig. 4-2 に示す。BFO は六方晶 BaFeO₃ (JCPDS #23-1024) に帰属される回折パターンを示した。BFSO_y の回折パターンには、立方晶 BaSnO₃ (JCPDS #15-0780) と類似した回折パターンがみられた。BFSO25, BFSO50 では立方晶、六方晶の回折パターンが混在していたが、BFSO75 は立方晶の回折パターンのみを与えた。立方晶ペロブスカイトの回折線に注目すると、Sn 置換量の増加に伴い回折角が低角度側へシフトした (Fig. 4-2(b))。これは SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} と同様に B サイトの Fe⁴⁺ (0.0585 nm) がイオン半径の大きい Sn⁴⁺ (0.0690 nm) で置換され、格子面間隔が拡張したことによる。⁵

BaFeO₃ は通常の空気焼成では六方晶や菱面体晶をとるとされ、立方晶が形成されるには高圧下での合成やオゾンを用いた特別な合成法が必要である。⁶ 一方、BaFeO₃ の Fe を Sn や In で部分的に置換すると、通常の空気焼成であっても立方晶ペロブスカイトが生成すると報告されている。^{7,8}

第一章で議論した Tolerance factor に基づいて BFSO_y の立方晶構造の安定性を考える。SrFeO₃ の Tolerance factor は 1.02 であり、BaFeO₃ では 1.08 であることから、BaFeO₃ は SrFeO₃ に比べて立方晶構造をとりにくいことがわかる。BaSnO₃ の Tolerance factor は 1.03 であり、BaFeO₃ よりも立方晶構造をとりやすいと言える。よって、BFSO_y において Sn 置換量の増加に従って Tolerance factor が小さくなり、BaSnO₃ の 1.03 に近づくため、最も Sn 置換量の多い BFSO75 が最も安定に立方晶構造を形成したと考えられる。従って、BaFeO₃ への Sn 置換は立方晶ペロブスカイト型構造の形成をもたらしたといえる。

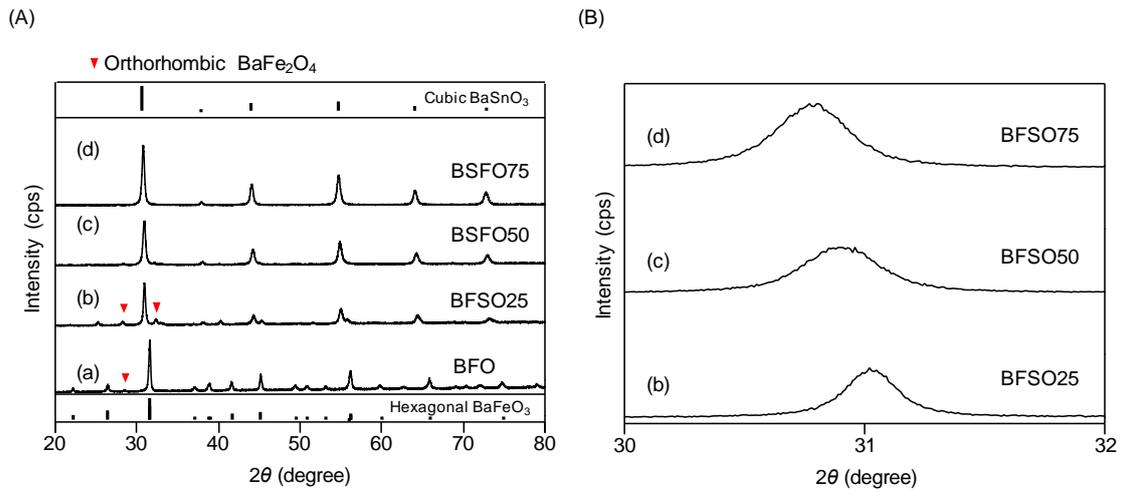


Fig. 4-2 BaFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} の XRD パターン. (A) 2θ = 20° – 80°, (B) 30° – 32°.

(a) BFO, (b) BFSO25, (c) BFSO50, (d) BFSO75.

各試料の X 線回折パターンの回折角とミラー指数から Fe-O 結合距離を概算した。SFO は正方晶 SrFeO_{3-δ}, BFO は六方晶 BaFeO_{3-δ}, SFSO75 と BFSO_y は立方晶として計算した。六方晶の BFO は 2θ=31.5°付近の(110)面と 39°付近の(006)面を計算に用い、それ以外の試料については 31°付近の(110)面から算出した。六方晶 BFO では長さの異なる 2 種類の Fe-O 結合があるが、結合距離の違いは約 2%と小さく、また各々の計算も困難なため、2 つの平均値を Fe-O 結合距離とした。各試料の Fe-O 結合距離と比表面積を Table 4-1 にまとめた。BFO の Fe-O 結合距離は 0.2003 nm であり、Kawano らにより報告された六方晶 BaFeO_{3-δ} のそれ (0.2005 nm) とほぼ同じであった。⁹ BFO の Fe-O 結合距離は SFO のそれ (0.1930 nm) より長かった。Ba²⁺ (0.161 nm) が Sr²⁺ (0.144 nm) より大きいことに由来すると考えられる。BFSO_y については、Sn 置換量が増加すると Fe-O 結合が長くなり、BFSO75 で 0.2053 nm となった。これらの結果より、Ba²⁺が Sr²⁺より大きいため BFO の Fe-O 結合距離は SFO よりも長くなり、また SFSO_y と同様に、BaFeO_{3-δ}についても B サイト Fe を Sn で部分的に置換することで Fe-O 結合が長くなり、BFSO75 が最大の Fe-O 結合距離を有することが分かった。

Table 4-1 に示したように、BFO は SFO の約 10 倍の比表面積を有していた。これは、BFO が SFO (焼成温度 1000 °C) よりも低温の 800 °C の焼成で合成されたためであると考えられる。BFSO_y は合成時の焼成温度が 1000 °C であるにもかかわらず、BFSO25 は BFO とほぼ同じ比表面積を持ち、また BFSO50, BFSO75 は BFO よりも大きな比表面積を有していた。

Table 4-1 各試料の結晶構造, Fe-O 結合距離と比表面積.

Sample	Crystal phase	Fe-O distance (nm)	Surface area (m ² /g) ^a
BFO	Hexagonal	0.2003 ^b	3.9
BFSO25	Hexagonal, Cubic	0.2039	3.4
BFSO50	Hexagonal, Cubic	0.2047	11.5
BFSO75	Cubic	0.2053	5.1
SFO	Tetragonal	0.1930	0.4

^a BET surface area, ^b Average of two types of Fe-O distances.

4-3-2 BaFe_{1-x}Sn_xO_{3.5}の還元特性

合成した BFO, BFSO_y, SFO について H₂-TPR 測定を行い、還元特性を調べた (Fig. 4-3). SFO は 445 °C に大きな還元ピークを示した。この還元ピークは第二章でも述べたように、Fe⁴⁺の Fe³⁺への還元由来と考えられる。BFO は SFO よりもやや低温の 433 °C に還元ピークを示した。この還元ピークが低温に現れた理由として、BFO は SFO よりも Fe-O 結合が長いため Fe-O 結合が弱く、結果として還元性が高くなったことが挙げられる。BFSO_y は 250 – 450 °C と 450 °C 以上に還元ピークを示した。低温側のピークは Fe⁴⁺から Fe³⁺への還元、高温側のピークは Fe³⁺から Fe²⁺への還元もしくは Sn⁴⁺の還元由来と考えられる。低温側のピークに注目すると、Sn 置換量の増加に伴

ってピーク温度が低温化し，BFSO75 では 330 °C まで還元ピーク温度が低下した．一方，BFSO25 では BFO よりも還元ピークが高温に現れた．

BFO に比べて BFSO_y ではピーク面積，つまり還元に使われる水素消費量が著しく小さくなった．これは Sn 置換によって Fe-O 結合が弱くなり，その結果，前処理の段階ですでに自発的な酸素脱離による還元が進行し，試料中の Fe⁴⁺が減少したためと考えられる．以上をまとめると，SFO より Fe-O 結合距離の長い BFO ではより低温で Fe⁴⁺から Fe³⁺への還元が進行し，さらに Fe⁴⁺の一部を Sn⁴⁺で置換した BFSO_y では BFSO25 を除いて，さらに低温で還元が進行した．

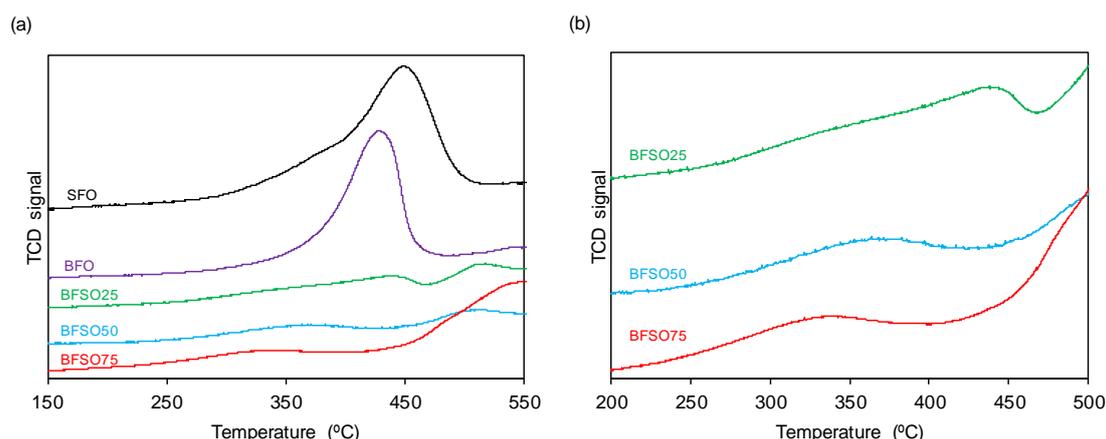
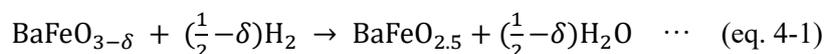


Fig. 4-3 SFO, BFO, BFSO_y の H₂-TPR プロファイル. (a) 全サンプル, (b) BFSO_y について 200 – 500 °C の拡大図.

H₂-TPR 測定後の BFO と BFSO_y の XRD パターンを Fig. 4-4 に示す．BFO は単斜晶ブラウンミレライト型酸化物 BaFeO_{2.5} に帰属される回折パターンを示した．これは H₂-TPR 測定中に eq. 4-1 に示す還元反応が進行し，これにより Fe⁴⁺が Fe³⁺に還元されたことを示す．



一方, BSFO_y では H_2 -TPR 測定後に $\text{BaFeO}_{2.5}$ の回折線が現れるものの, ペロブスカイト型構造の回折パターンが引き続きみられた. また, Sn 置換量が多いほどペロブスカイト型構造の回折線強度が高かった. 同様の効果が他のペロブスカイト型酸化物においても報告されている^{8,10,11}. よって, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ への Sn 置換によって還元条件におけるペロブスカイト型構造の安定性が向上し, Sn 置換量が多いほど立方晶ペロブスカイト型構造が保持された.

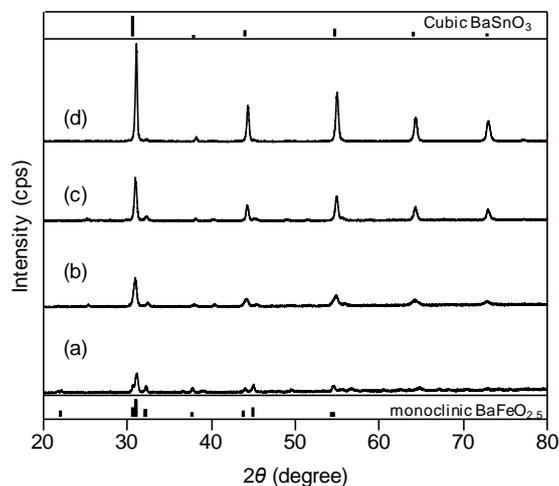


Fig. 4-4 H_2 -TPR 測定後の $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ の XRD パターン.

(a) BFO, (b) BFSO25, (c) BFSO50, (d) BFSO75.

4-3-3 $\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ によるベンゼン燃焼

BFO, BFSO_y , SFO, SFSO75 を触媒とするベンゼン燃焼反応のライトオフ曲線を Fig. 4-5 に示す. BFO は SFO よりも低温から反応が進行し, ベンゼン転化率は 550°C で 50%, 630°C で 90% に達した. BFSO_y でも低温から反応が進行し, 中でも BFSO75 は最も高い活性を示し, ベンゼン転化率は 530°C で 50%, 590°C で 90% に達した. BFSO75 の特筆すべき点は, $400 - 540^\circ\text{C}$ の温度域で, 第二章で最も高い活性を示した SFSO75 を超えるベンゼン転化率を示した点である. しかし, 550°C 以上の高温では SFSO75 の

方が高い転化率を示した。これは、BFSO75はFe-O結合が長すぎるために、格子酸素の自発的な脱離が起こりやすく、500℃以上の高温において自発的な酸素脱離が優勢となり燃焼反応の活性酸素種である格子酸素量が減少してしまったためと考えられる。一方、BFSO25についてはSFOと同程度の活性しか示さなかった。H₂-TPR測定においてBFSO25は還元ピークがBFOよりも高温にみられたことから、BFSO25は酸化還元能が低いと推測される。

触媒活性に対する触媒の比表面積の影響を考察する。Table 4-1に示した各触媒の比表面積と触媒活性の関係を見ると、BFSO25はSFOの8倍の比表面積を有するにもかかわらずSFOと同程度の活性しか示さないこと、またBFO, BFSO25, BFSO75は3-5 m²/gと比表面積がほぼ同じであるにもかかわらず活性が大きく異なることから、比表面積は触媒性能を支配する因子ではない、もしくはあったとしても限定的であるといえる。

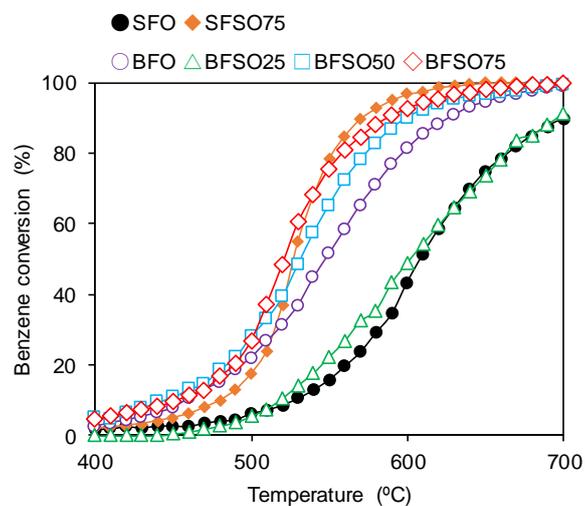


Fig. 4-5 SFO, SFSO75, BFO, BFSO_y を触媒とするベンゼン燃焼反応のライトオフ曲線.

(触媒 0.10 g, C₆H₆/O₂/He = 1/20/79, 総流量 50 mL/min; WHSV = 30 L/g·h)

H₂-TPR 測定でみられた低温の還元ピークの温度に対して、ベンゼン転化率が 50%および 90%に達する温度 (それぞれ T₅₀ および T₉₀ とする) をプロットしたグラフを Fig. 4-6 に示す. 大まかな傾向として、還元ピーク温度が低温であるほど T₅₀, T₉₀ の温度が低下した, すなわち触媒活性が上昇した. 従って, A サイトに Ba を配し, B サイト Fe を Sn で部分的に置換することで Fe⁴⁺-O 結合を伸長させることができ, それに伴う還元特性の向上によりベンゼン酸化活性を向上させることができたといえる. ただし, T₅₀ および T₉₀ のいずれにおいても BFO はその傾向から外れていた. これは BFO が六方晶構造であることに由来すると考えられ, 酸化還元能ではなくベンゼン吸着特性や吸着酸素の反応性など, 別の要因が影響している可能性がある.

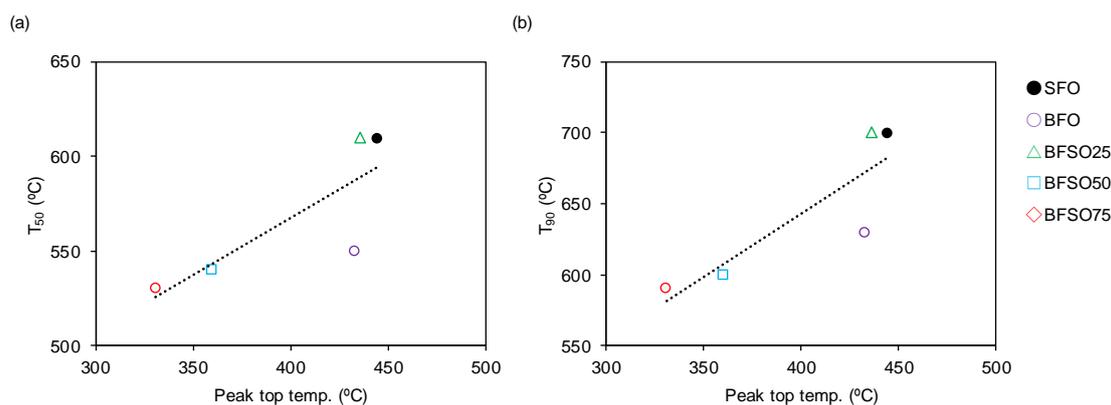


Fig. 4-6 H₂-TPR の低温還元ピーク温度とベンゼン転化率 (a) 50%到達温度 T₅₀, (b) 90%到達温度 T₉₀ の関係.

4-4 結論

A サイトが Ba²⁺の鉄系ペロブスカイト型酸化物 BaFeO_{3-δ} (BFO) は六方晶構造を形成し, B サイトの Fe を Sn で部分置換した BaFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} のうち x=0.25 と 0.50 (BFOBFSO25, BSFO50) は立方晶と六方晶の混相, x=0.75 (BSFO75) では立方晶構造を形成した. BFO は SrFeO_{3-δ} (SFO) に比べて Fe-O 結合距離が長く, さらに BFSO_y では Sn 置換によって

Fe-O 結合がより伸長した。Fe-O 結合の伸長と H₂-TPR の還元ピーク温度には相関性がみられ、伸長の度合いが増すと低温化する傾向がみられた。BFSO75 はベンゼン燃焼反応に対して低温から高い活性を示した。触媒活性と触媒の還元されやすさには明確な相関関係がみられた。従って、A サイトに Ba²⁺を配し、かつ B サイトの Fe⁴⁺を Sn⁴⁺で部分的に置換することでベンゼン燃焼反応に対する触媒性能が向上すると結論付けた。

4-5 参考文献

- 1 S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1966, **49**, 600–605.
- 2 J. M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regí and J. C. Grenier, *J. Solid State Chem.*, 1990, **86**, 149–159.
- 3 M. Parras, J. M. Gonz, V.-R. M and J. C. Grenier, *Solid State Ion.*, 1993, **63**, 714–718.
- 4 S. Hunpratub, A. Karaphun, S. Phokha and E. Swatsitang, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **380**, 52–59.
- 5 R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751–767.
- 6 N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori and M. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 12547–12550.
- 7 C. Huang, Y. Zhu, X. Wang, X. Liu, J. Wang and T. Zhang, *J. Catal.*, 2017, **347**, 9–20.
- 8 Y. Lu, H. Zhao, X. Cheng, Y. Jia, X. Du, M. Fang, Z. Du, K. Zheng and K. Świerczek, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 6202–6214.
- 9 J. Hombo, Y. Matsumoto and T. Kawano, *J. Solid State Chem.*, 1990, **84**, 138–143.
- 10 A. J. Fernández-Ropero, J. M. Porrás-Vázquez, A. Cabeza, P. R. Slater, D. Marrero-López and E. R. Losilla, *J. Power Sources*, 2014, **249**, 405–413.
- 11 S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti and P. Porta, *Appl. Catal. B*, 2003, **43**, 397–406.

第五章

総括

本研究では、高活性な酸化触媒開発の設計指針を得ることを目的とし、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る触媒性能の向上に取り組んだ。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る酸化還元能や構造耐久性、そして酸化触媒活性の向上を目指した (第二章, 第三章)。さらに、より高活性な触媒を開発するため、 Fe-O 結合の伸長を目的とした触媒設計を行い、酸化活性の向上を狙った (第四章)。

得られた結果および知見を示す。

第二章では、異常高原子価 Fe^{4+} を有するペロブスカイト型酸化物 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の B サイトの Fe を Sn で部分的または完全に置換した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ を合成し、その構造、酸化還元能、ベンゼン燃焼活性を調べた。 Sn 置換によって比表面積の増大と Fe-O 結合の伸長がみられた。 Sn 置換したことで触媒の Fe^{4+} 含有量は減少するが、 Fe^{4+} の酸化還元速度が向上した。ベンゼン燃焼活性は Sn 置換によって向上し、 $\text{SrFe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ (SFSO75) が最も高い活性を示した。 Sn 置換による比表面積の増大と酸化還元速度の向上が、ベンゼン燃焼活性の向上をもたらしたと結論した。

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。SFSO $_y$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (SFO) や SrSnO_3 (SSO) よりも高い触媒活性を示した。SFSO50 を除いて反応後もペロブスカイト構造が維持されていた。SFSO75 は SFO よりも長時間に渡って高活性を維持した。 CO_2 と HCl に対する耐久試験の結果より、SFSO75 は SFO よりも CO_2 と HCl に対して高い耐性を有していることがわかった。また、長時間の反応によって劣化した SFSO75 は再焼成によって再生された。反応ガスに水蒸気を添加することで、SFSO75 はペロブスカイト構造が壊れず、長時間の反応で

も劣化がみられなくなった。Sn 置換は 1,2-ジクロロエタン酸化に対する触媒活性の向上と CO₂ および HCl への耐性向上による長寿命化を与えたと結論した。

第四章では、より高活性な酸化触媒の開発を目指し、Ba を A サイトに配した BaFeO_{3-δ} (BFO) と B サイトの Fe を Sn で部分的に置換した BaFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} (BF_{SO}_y, y = 100x) 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。Ba²⁺は Sr²⁺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 BF_{SO}_y では Fe-O 結合がより長くなった。BFO と BF_{SO}_y の Fe⁴⁺は SFO よりも低温で還元されることがわかった。BF_{SO}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 SF_{SO}₇₅ よりもさらに高い活性を示した。しかし、BF_{SO}₇₅ は Fe-O 結合が伸長しすぎることに由来し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。H₂-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 Fe⁴⁺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。

異常高原子価 Fe⁴⁺を有するペロブスカイト型酸化物の酸化触媒としての活性向上にはまだまだ大きな余地がある。構造や電子状態を理解し、適切に触媒設計を行うことでさらなる高活性な触媒の開発が可能である。本博士論文で得られた Fe⁴⁺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。

研究業績

1. 論文（学位論文関係）

- (1) Kazutaka Hashimoto, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya “SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} nanoparticles with enhanced redox properties for catalytic combustion of benzene.” *Catalysis Science & Technology* vol. 10, pp. 6342-6349 (2020).

2. 講演（学位論文関係）

- (1) 橋本和孝, 大友亮一, 神谷裕一：「異元素置換した SrFeO₃ による低級炭化水素酸化」日本化学会北海道支部, 2018 年夏季研究発表会（平成 30 年 7 月）
- (2) 橋本和孝, 大友亮一, 神谷裕一：「異元素で部分置換した SrFeO₃ による低級炭化水素酸化」触媒学会, 触媒学会若手会 第 39 回夏の研修会（平成 30 年 8 月）
- (3) 橋本和孝, 大友亮一, 神谷裕一：「B サイトを部分置換した SrFeO₃ の酸化触媒特性」触媒学会, 第 122 回触媒討論会（平成 30 年 9 月）
- (4) Kazutaka Hashimoto, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya “Redox properties and catalytic performance of a perovskite-type metal oxide SrFe_{1-x}Sn_xO₃.” The Catalysis Society of Japan, 17th Korean-Japan Symposium on Catalysis（令和元年 5 月）
- (5) 橋本和孝, 大友亮一, 神谷裕一：「Sn による Fe の部分置換が SrFeO₃ のベンゼン酸化分解活性に与える効果」触媒学会, 第 124 回触媒討論会（令和元年 9 月）

謝辞

本博士論文は北海道大学大学院環境科学院博士課程在籍中，神谷裕一教授，大友亮一准教授のもとで行った研究内容により構成されています。

北海道大学大学院地球環境科学研究院教授 神谷裕一先生には，指導教官として本研究を行う機会を与えて下さり，貴重なご意見，ご指導を戴きました。同准教授の大友亮一先生には 5 年間にわたって基礎的な部分から研究のまとめまで終始ご指導を戴きました。心より御礼申し上げます。

北海道大学大学院地球環境科学研究院教授 八木一三先生，同教授 小野田晃先生にはご多忙の中，副査として本論文の添削・助言を戴きました。拝謝申し上げます。

北海道大学大学院理学研究院准教授 分島亮先生にはメスバウアー分光分析の測定とデータ解析に際しご指導賜りました。拝謝申し上げます。

学部時代に触媒化学の基礎をお教えたいただきました北見工業大学工学部准教授の射水雄三先生，同技術員の山田洋文先生に拝謝申し上げます。

また，毎日研究のサポートをしてくださった秘書の皆様，そして楽しく有意義な研究生活を過ごさせてくださった卒業生の先輩，同期，後輩の皆様，現研究室メンバーの皆様に感謝いたします。

最後に，27 年間常に自分を支えて下さった父，母，祖母，二男，三男に深く感謝し致します。

神谷研究室 橋本和孝