

N₂O 分解のための高性能ペロブスカイト型酸化物触媒の開発

北海道大学大学院地球環境科学研究院 准教授 大友 亮一

1. 序論

亜酸化窒素 N₂O は、CO₂ の約 310 倍の温暖化係数をもった温室効果ガスである[1]。大気中の N₂O 濃度は年々増加傾向にあり、大気中の N₂O が環境に及ぼす影響が懸念されている。人為的な N₂O 発生源には農業、化学産業、発電などがあり、発生源によって N₂O 濃度や周囲の温度が大きく異なる。例えば硝酸を用いたアジピン酸合成では 20~50 %、火力発電所では数十 ~ 数百 ppm の濃度で N₂O が生成される。

N₂O を除去するための方法として、N₂O を N₂ と O₂ に変換する直接分解反応 ($2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$) がある。N₂O 直接分解を促進するため、数多くの触媒が検討されており、貴金属 (Pt, Au, Ru, Rh)、金属酸化物 (NiO, Co₃O₄, La_{1-x}Sr_xFeO₃)、遷移金属をイオン交換または担持したゼオライトなどが例として挙げられる[1]。

N₂O 直接分解に対する触媒活性は、N₂O を含む排ガスの温度や排ガス中の共存物質に左右される。例えば火力発電所で発生する N₂O を含む排ガスは高温であり熱安定性が低い材料では、触媒の劣化が起こる恐れがある。また、排ガス中の水蒸気や酸素は活性を低下させる原因となる。

ペロブスカイト型酸化物は構造耐久性、化学吸着特性、酸素モビリティなどに優れた材料であり、比較的高温で N₂O 直接分解を促進するための触媒として理想的な材料である。Karlsen らは、ペロブスカイト型酸化物を用いた N₂O 直接分解が格子酸素欠損において起こることを提案している[2]。したがって、自発的に格子酸素を放出するペロブスカイト型酸化物が N₂O 直接分解に対して特に有効な触媒であると予想される。

ペロブスカイト型酸化物の中には可逆的に格子酸素の放出/吸蔵をするものがあり、この特性を利用して酸化触媒や酸素吸蔵材料などとして応用が検討されている。このようなペロブスカイト型酸化物の一つに SrFeO₃ がある。SrFeO₃ は格子酸素を放出するとブラウンミレライト型に構造変化し、逆に酸素を吸蔵して格子酸素が再生されるときにペロブスカイト型に戻る (図 1 左側)。我々はこの SrFeO₃ に対して異種金属を“支柱=ピラー”として導入して高性能化する方法を開発し、酸化触媒として応用する研究に取り組んできた[3]。例えば、SrFeO₃ に Sn をピラーとして導入した SrFe_{1-x}Sn_xO₃ では、Fe 原子より大きな Sn 原子がピラーとなって結晶格子を拡大することで格子内の Fe-O 結合が伸長して格子酸素の放出速度が上昇する (図 1 右側)。また、Sn がピラーとなって格子酸素放出後もペロブスカイト構造を維持するため格子酸素の再生に伴う結晶全体の構造変化を必要とせず、格子酸素の再生速度も大幅に上昇した。Sn ピラーによって格子酸素あたりの放出/吸蔵速度は最大で 10 倍まで上昇した。格子酸素の放出/吸蔵速度を上昇させるピラー構造の構築は、N₂O 直接分解に対して高活性なペロブスカイト型酸化物を得るためにも有効であると考

えられる．本研究では，ピラー構造の構築による高性能化のコンセプトに基づいて， N_2O 直接分解に対して高活性を示すペロブスカイト型酸化物触媒を開発した．

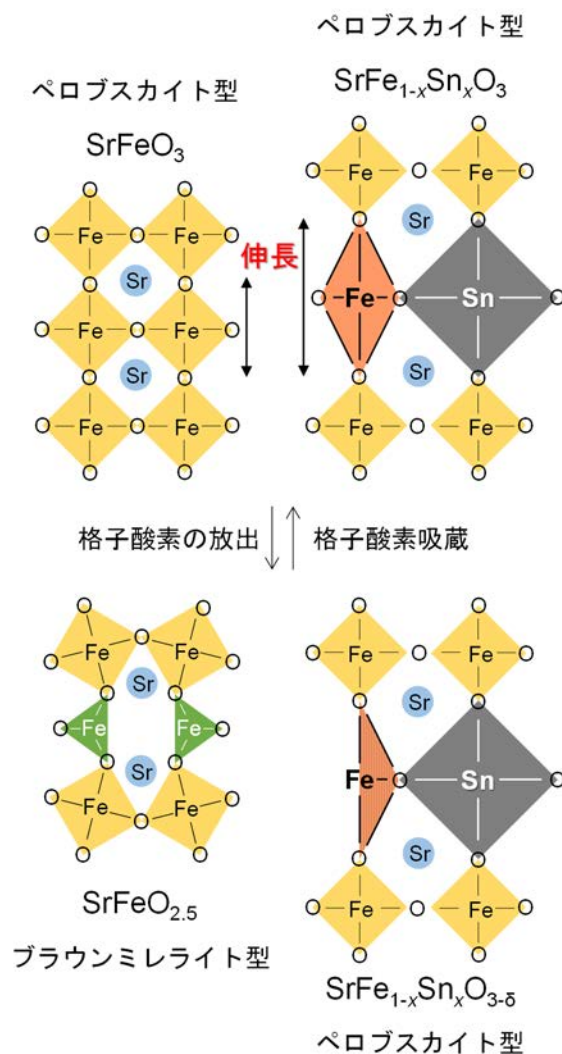


図1 SrFeO_3 , $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ の格子酸素放出/吸蔵に伴う構造変化

2. 実験

2.1. 錯体重合法によるペロブスカイト型酸化物の合成

SrFeO_3 などのペロブスカイト型酸化物は錯体重合法によって合成した．例として SrFeO_3 の合成について記す． $\text{Fe}(\text{acac})_3$ と SrCO_3 , citric acid monohydrate, ethylene glycol をビーカーに加え， 70°C のホットスターラーで加熱しながら粉末状の試薬が溶けきるまで攪拌し，均一な溶液を得た．ホットスターラーの温度を 170°C に升温し，さらに攪拌した．ゲル化して流動性のなくなった固体を 300°C で 5 h 加熱して炭化させた．炭化し

た固体をアルミナるつぼに入れ, 1000℃で 5 h 空気焼成して試料を得た. この試料を SFO と呼称する. Fe の 10 mol%をピラーとして異種金属 M で部分置換した $\text{SrFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ も 錯体重合法によって同様に合成した. 異種金属 M として Sn の他に Ti, Co, Ge, Zr, Hf を選択した. 以降, これらの試料は SFSO10, SFTO10, SFCO10, SFGO10, SFZO10, SFHO10 と表記する.

2.2. N_2O 直接分解

N_2O 直接分解は固定床流通式反応装置を用いて反応を行った. 所定量の触媒試料を石英砂によって質量基準で 10 倍に希釈した混合物を石英ガラス製反応管に詰め, O_2 気流中, 700℃で 1 h 前処理を行い, 200℃まで降温した. 次に N_2O と He を 0.1 % $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ となるように混合し, 触媒層に流通させた. 触媒層の温度を 5℃/min で 200℃から 700℃まで昇温し, 出口ガスをマイクロ GC で分析し, N_2O のピーク面積から N_2O 転化率を求めた. 酸素共存下で N_2O 直接分解を行った際には, $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{He} = 0.1/20.0/79.9$ の組成の混合ガスを用いた.

3. 結果と考察

3.1. ペロブスカイト型酸化物 SFMO10 の合成

SFO の Fe の 10 mol%を異種金属 M (M = Ti, Co, Ge, Zr, Sn, Hf) で置換した SFMO10 の XRD パターンを図 2 に示す. また, 置換元素のイオン半径, 最強回折線位置, 格子定数, 結晶子径を表 1 に示す[4]. 結晶子径は, Scherrer の式に従って $2\theta = 31^\circ - 34^\circ$ の回折線を用いて計算した. 合成した試料はいずれも立方晶 SrFeO_3 に帰属される回

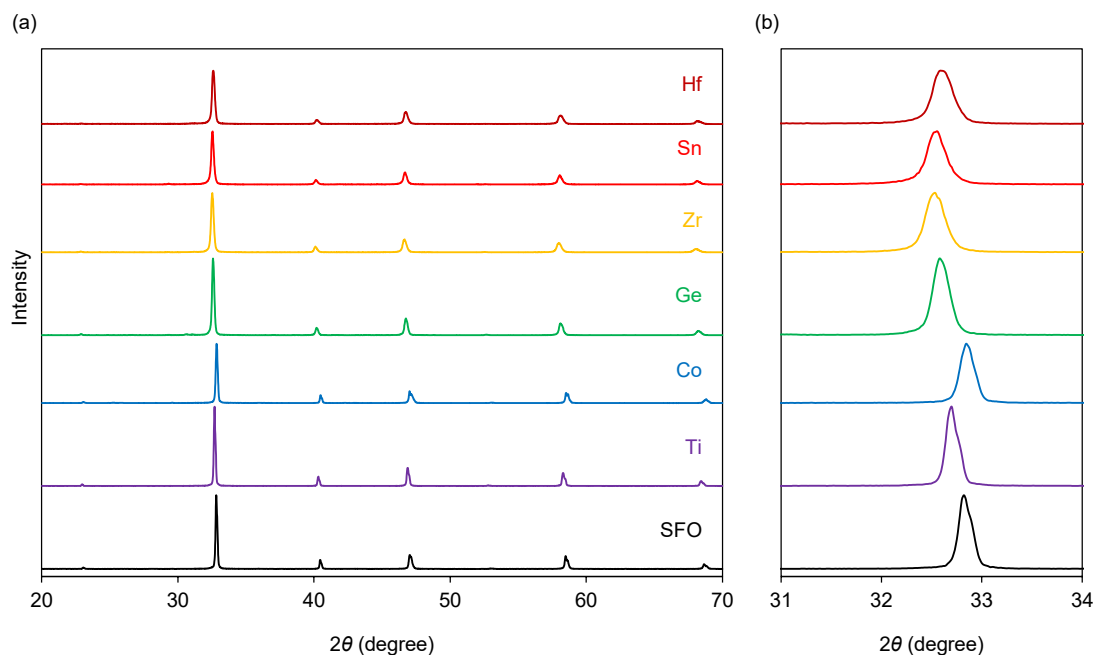


図 2 SFMO10 の XRD パターン. (a) $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$, (b) $31^\circ - 34^\circ$

折パターンを示した。(110)面に帰属される回折線がSFOでは $2\theta=32.848^\circ$ にみられたが、異種金属で置換した試料では低角度側へシフトした。これは Fe^{4+} が、それより大きいイオン種に置換されることで格子定数が拡大したことを示している。6 配位 Co^{4+} , Ge^{4+} は Fe^{4+} に比ベイオン半径が小さいため、SFCO10 と SFGO10 では回折線が高角度側へのシフトを予想したが、ほとんど変わらないか、逆に低角度側へシフトした。XRD 測定から、異種金属が固溶化してFeとMの両方が導入された試料が得られたと判断した。

表 1 SFMO10 の異種金属のイオン半径，最強回折線位置，格子定数，結晶子径

試料	異種金属 * (nm)	2θ (degree)**	格子定数 (nm)	結晶子径 (nm)
SFO	Fe^{4+} (0.0585)	32.848	0.3853	46.9
SFTO10	Ti^{4+} (0.0605)	32.695	0.3870	48.8
SFCO10	Co^{4+} (0.0530)	32.817	0.3856	48.3
SFGO10	Ge^{4+} (0.0530)	32.583	0.3884	43.4
SFZO10	Zr^{4+} (0.0720)	32.530	0.3890	36.9
SFSO10	Sn^{4+} (0.0690)	32.578	0.3884	41.9
SFHO10	Hf^{4+} (0.0710)	32.653	0.3875	35.5

* カッコ内の数値はイオン半径である。 ** 最強回折線の 2θ を指す。

3.2. SFMO10 を用いた N_2O 直接分解

図 3 に SFMO10 を用いた N_2O 直接分解における転化率のライトオフ曲線を示す。表 2 には転化率 50%に達した温度 (T_{50}) と SFMO10 比表面積を示している。Co, Zr, Sn, Hf を導入した試料で異種金属の導入による活性上昇がみられた。これらの試料は SFO よりも低い温度から活性を示し、 T_{50} は SFO の 660°C からそれぞれ 640, 650, 590, 648°C に低下した。一方、Ge および Ti を導入した試料では活性が低下した。SFO よりも低い温度から活性を示す箇所もあったが、SFGO10 の T_{50} は 648°C であった。Ti を導入した SFTO10 は転化率 50%には達しなかった。試料の比表面積と N_2O 転化率との間に相関性は確認されなかった。

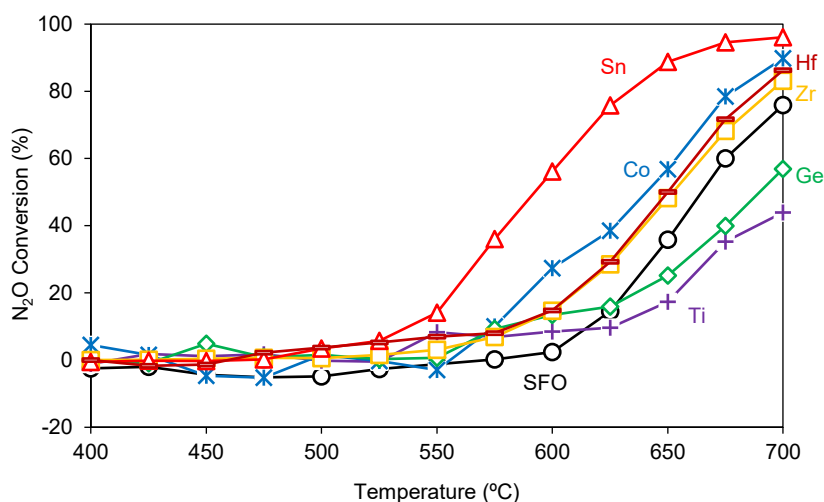


図 3 SFMO10 を用いた N_2O 直接分解のライトオフ曲線

表 2 SFMO10 の表面積および N_2O 直接分解における T_{50}

Sample	T_{50} (°C)	S_{BET} (m^2/g)
SFO	660	2.1
SFTO10	n.a.	2.2
SFCO10	640	3.8
SFGO10	690	3.0
SFZO10	650	2.4
SFSO10	590	2.9
SFHO10	648	3.0

N_2O 直接分解反応後の SFMO10 の XRD パターンを図 4 に示す。SFO や Fe より還元されやすい Co を含む SFCO10 では、ブラウンミレライト型構造である直方晶 $\text{SrFeO}_{2.5}$ に帰属される回折パターンが主にみられ、元のペロブスカイト型構造から大きく構造変化した。これに対して、ほかの難還元性金属で置換された試料ではペロブスカイト型構造が保持されており、難還元性金属がピラーとなってペロブスカイト型構造が安定化されたことが示唆された。ペロブスカイト型構造が維持されることで大きな構造変化を伴わずして容易に格子酸素の放出/吸蔵が可能になり、 N_2O 直接分解に対する活性が上昇したと考えられる。

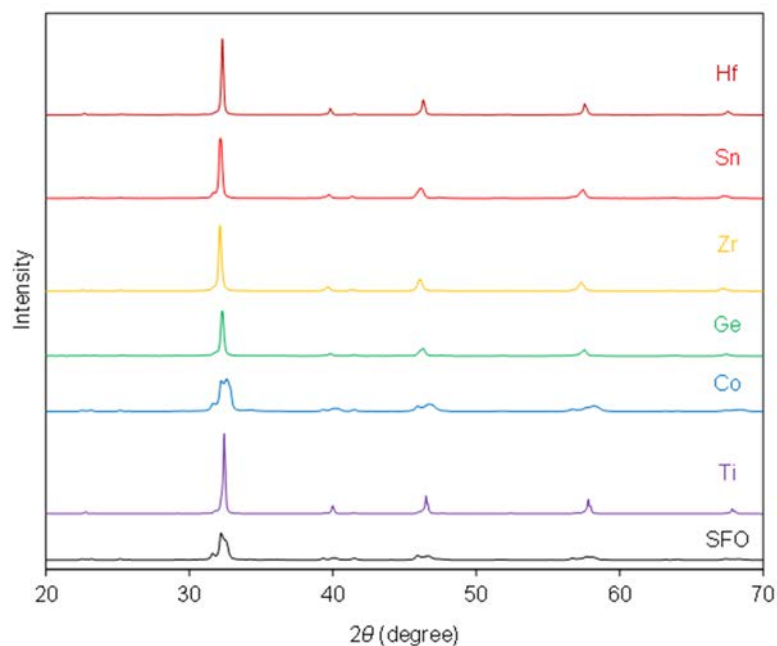


図4 N₂O 直接分解に使用後の SFMO10 の XRD パターン

3.3. SFMO10 の格子酸素放出特性

熱重量分析装置を用いて SFMO10 を He 気流中で加熱することで酸素放出特性を調べた (図 5). SFO では 1000°C までに約 1.92 % の重量減少が観測された. 異種金属で置換された SFMO10 は Co を除いて, 1000°C までの酸素放出量が減少していた. これは, 異種

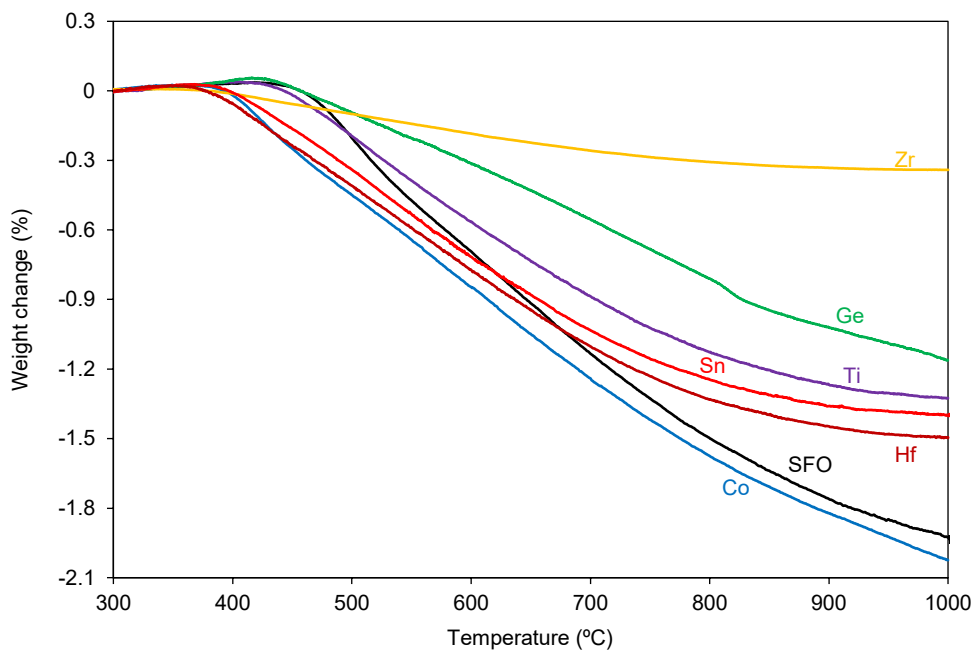


図5 SFMO10 の格子酸素放出特性

金属が Fe よりも還元されにくく、異種金属と結合している酸素が放出されなかったことが原因と考えられる。例外として Co は Fe よりも還元されやすいため、SFO よりも放出量が増加した。格子酸素放出開始温度を比較したところ、SFO は 430℃ から重量減少が始まっており、すべての異種金属で置換したサンプルで放出開始温度が低温化した。特に Co, Zr, Sn, Hf では、50℃ 以上低温化した。このように異種金属置換によって格子酸素の放出が容易になることが確かめられた。Zr, Sn, Hf は Fe より難還元性金属であることから、置換金属自体の還元を伴う酸素放出は容易ではなく、Fe の還元を伴った酸素放出が容易になったと考えることが妥当である。これらの異種金属イオンは Fe^{4+} よりイオン半径が大きく結晶格子が拡張されたため、格子内の Fe-O 結合が伸長され酸素が放出されやすくなったと推察される。これらの結果から、Zr, Sn および Hf で置換した場合には、これらの金属がピラーとなって結晶格子を拡大することで酸素欠損サイトが低温で形成され、低温での N_2O 直接分解の活性が上昇したと考えられる。

3.4. SFSO_x を用いた N_2O 直接分解

3.3 において顕著な活性上昇がみられた Sn 置換について、置換量を変えた $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ を合成し、活性評価を行った。ここでは $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ を SFSO_y (y は Sn のモル百分率), SrSnO_3 を SSO と表記する。図 6 に $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ を用いた N_2O の直接分解における N_2O 転化率のライトオフ曲線を示す。

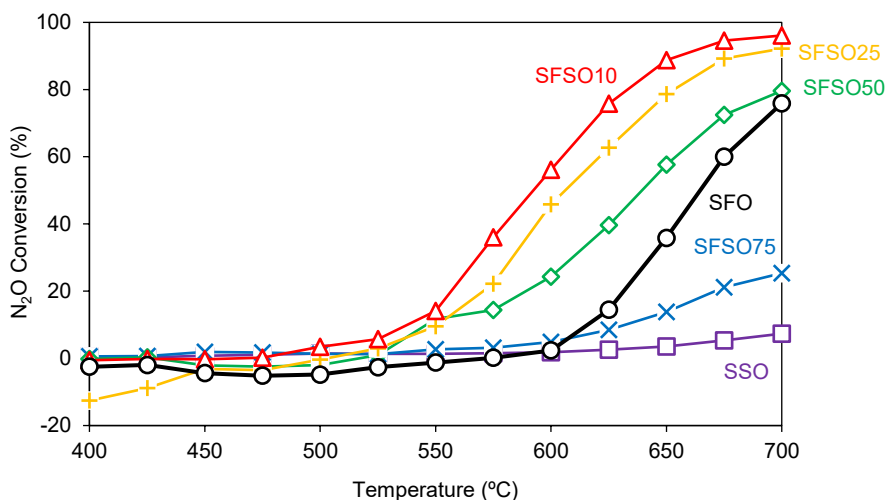


図 6 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ を用いた N_2O 分解ライトオフ曲線

最も高い活性を示したのは、SFSO10 で T_{50} は 590℃ であった。これに続いて、SFSO25, SFSO50 の T_{50} がそれぞれ 605, 637℃ となり、Sn 置換による活性向上の効果がみられた。しかし、SFSO75 や SSO は低活性またはまったく活性を示さなかった。これらのことから、Fe-O-Fe のような Fe 周囲の格子酸素欠損が本反応の活性点であり、Sn と結合してい

る Sn 周囲の格子酸素である Fe-O-Sn, Sn-O-Sn は反応には直接関与していないと推測できる。

3.5. SFSO_x を用いた O₂ 共存条件での N₂O 直接分解および長期活性試験

図 7 に SFO および SFSO10 の 20% O₂ 共存下における N₂O 分解活性を示す。SFO の T₅₀ は、O₂ 非共存下で 660℃、O₂ 共存下で 680℃となり、O₂ 共存下で 20℃上昇した。SFSO10 ではそれぞれ 590, 610℃となり、やはり 20℃上昇した。これは流通ガス中の O₂ が活性サイトである格子酸素欠損に吸蔵されるため、有効な活性点が減少することが原因だと考えられる。同じくペロブスカイト型酸化物である LaCoO₃ を用いた N₂O 分解反応の例では、0.5 % N₂O/ He + 10 vol%O₂ 気流中で T₅₀ が 50℃以上上昇した結果があり[5]、SFO および SFSO10 は LaCoO₃ と比べて共存 O₂ によって活性低下しにくい触媒といえる。

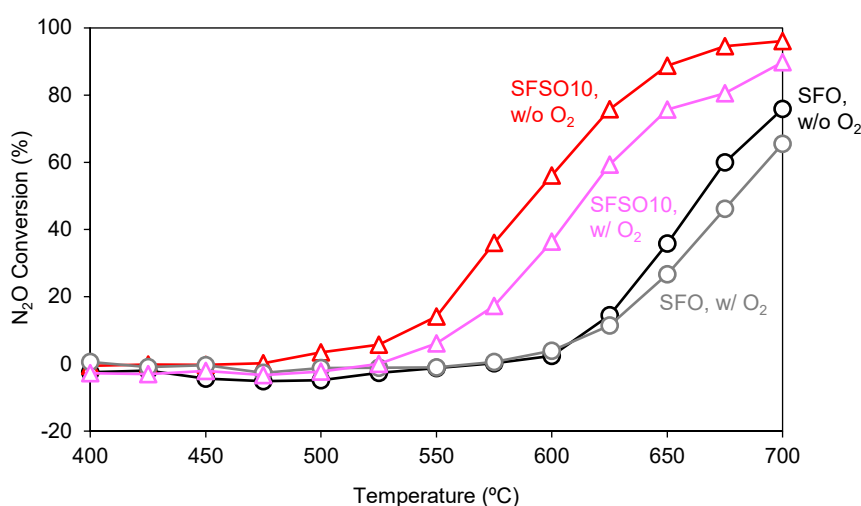


図 7 SFO および SFSO10 を用いた O₂ 共存下での N₂O 分解ライトオフ曲線

図 8 に SFSO10 を用いた N₂O 直接分解長期試験における N₂O, N₂ および O₂ 濃度を示している。触媒量を 2 倍に増やし、600℃で 24 h 反応にかけた。600℃に達した時点での N₂O 濃度は 320 ppm であったが、時間経過とともに濃度が低下し、最終的には 220 ppm になった。つまり、時間経過によって活性上昇した。この理由として、N₂O 直接分解に伴う発熱によって触媒層内で局所的に温度の高い場所が発生し、その周囲でより分解が進んだと推測している。24 h の反応中に活性の低下はみられなかった。N₂, O₂ の濃度はそれぞれ 680 ~ 750 ppm, 300 ~ 380 ppm の濃度で推移し、N₂O 直接分解における N₂, O₂ の量論比に近い濃度比であった。N₂O の直接分解のみが進行したことが確かめられた。SFSO10 は長期間にわたって連続的に使用することのできる耐久性を備えた触媒であった。

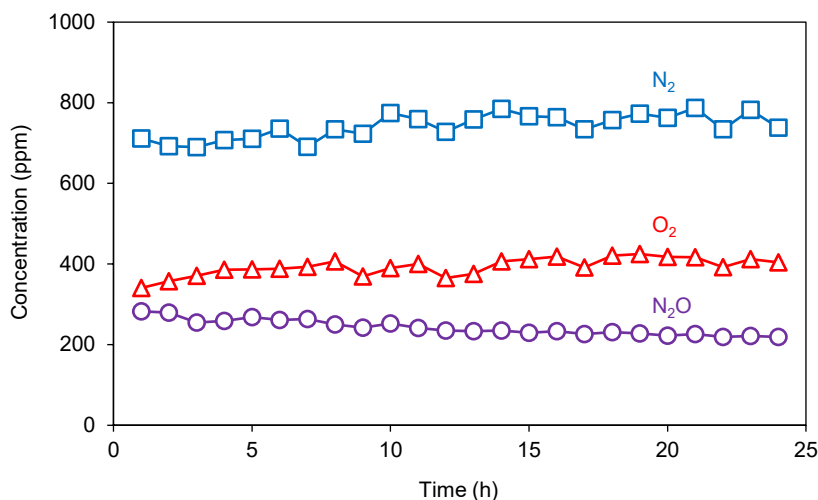


図 8 SFISO10 を用いた N₂O 直接分解の長期試験

4. 結論

本研究では、N₂O 直接分解に対して高活性なペロブスカイト型酸化物の開発を目的として、ペロブスカイト型酸化物 SrFeO₃ への異種金属置換による触媒性能の向上に取り組んだ。SrFeO₃ の Fe を異種金属で 10 mol% 部分置換した SFMO10 を合成し、結晶構造、N₂O 分解活性、格子酸素放出特性を検討した。Co, Zr, Sn, Hf で部分置換した場合に N₂O 分解の活性が上昇し、Sn で最も高い活性が得られた。異種金属置換によって結晶格子の拡張が起こり、格子内の Fe-O 結合が伸長したと考えられる。これによって格子酸素の放出が容易になり、触媒の活性が上昇した。次に、Sn 置換割合の異なる SrFe_{1-x}Sn_xO₃ を合成し、置換割合の影響を検討した。SFISO10 が N₂O 直接分解に対して最も高い活性を示した。SFISO10 は、O₂ 共存下であっても活性の著しい低下はみられなかった。また、SFISO10 を用いた長期試験で活性劣化はみられず、N₂O の直接分解のみが進行した。

以上のように、Sn を難還元性ピラーとして SrFeO₃ に導入することにより結晶格子が拡大し、格子酸素欠損の生成が容易になった。これにより N₂O との反応が比較的低温で起こるようになり、吸蔵された酸素の放出も容易に起こるため、活性が上昇したと結論付けた。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団技術研究助成の支援を得て実施されました。ここに深謝の意を表します。

参考文献

- [1] K. Michalis, ACS Catal., 2015, 5, 6397-6421.
- [2] E. J. Karlsen, L. G. M. Pettersson, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 5719-5721.
- [3] K. Hashimoto, R. Otomo, Y. Kamiya, Catal. Sci. Technol., 2020, 10, 6342-6349.

- [4] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, 32, 751–767.
- [5] N. Russo, D. Mescia, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 4226-4231.