

N₂O 分解のための鉄系ペロブスカイト型酸化物微粒子の合成

北海道大学 大学院地球環境科学研究所

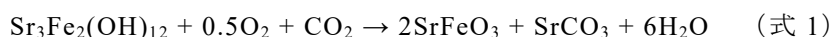
大友 亮一

1. はじめに

亜酸化窒素 N₂O は CO₂ の約 300 倍の高い温暖化係数を持ち、半減期（約 110 年）の長い温室効果ガスである。大気中の N₂O 濃度は上昇し続けおり、N₂O が環境にもたらす影響が強く懸念されている。人為起源で発生した N₂O を根本的に除去するための方法として N₂O 分解（2N₂O → 2N₂ + O₂）が効果的である。N₂O 分解を促進するための触媒の研究開発が活発に行われており、これまでにロジウムなどの担持貴金属触媒が高い活性を示すことが知られている[1]。しかし、貴金属が高価であること、高温では構造変化によって失活しやすいことなどの問題があり、担持貴金属触媒に代わる新たな触媒材料の開発が求められている。

我々はペロブスカイト型酸化物に対して異種元素を“ピラー＝支柱”として導入して高性能化する材料設計を開発し、触媒として応用する研究に取り組んできた[2]。本研究の予備検討として行った N₂O 分解において、鉄系ペロブスカイト型酸化物 SrFeO₃ に Sn をピラーとして導入した SrFe_{1-x}Sn_xO₃ では N₂O 転化率が大幅に上昇した。ただし、担持貴金属触媒と比べて SrFe_{1-x}Sn_xO₃ の触媒活性は不十分であった。その原因は SrFe_{1-x}Sn_xO₃ の比表面積が小さいことにあった。比表面積の大きな SrFe_{1-x}Sn_xO₃ を合成することで触媒活性を上昇できると考えられた。

従来、SrFe_{1-x}Sn_xO₃ は錯体重合法で合成してきた。この合成法は、Sr, Fe, Sn の 3 種類の金属を偏析させることなく結晶化させることが可能であり、均一な結晶が得られる特徴がある。一方で、高温での焼成が不可欠であり、焼成中に起こる粒子成長によって比表面積の大きな微粒子は得られない問題があった。Otaguro らは、ハイドロガーネット Sr₃Fe₂(OH)₁₂ を前駆体とした SrFeO₃ の合成を報告した[3]。この合成法では、ハイドロガーネットを空气中で焼成することによって、ハイドロガーネットを SrFeO₃ および SrCO₃ に分解し（式 1）、その後に酢酸などを用いた酸処理によって SrCO₃ のみを除去することによって SrFeO₃ を得る（式 2）。SrCO₃ が除去された位置にランダムな細孔が形成されるため、比表面積の大きい多孔質 SrFeO₃ が得られる。



本研究では、ハイドロガーネット前駆体を用いた合成法を駆使して、比表面積の大きい多孔質 SrFe_{1-x}Sn_xO₃ を合成し、N₂O 分解に対して高い活性を有する触媒の開発を行った。

2. 多孔質 SrFeO₃ の合成および N₂O 分解活性の評価

Otaguro らの報告を参考にして多孔質 SrFeO₃ を合成し、N₂O 分解活性を評価した。はじめに、ハイドロガーネット Sr₃Fe₂(OH)₁₂ を合成するため、塩基濃度、Sr/Fe 原料比、母ゲルの濃度、水熱処理条件などの合成条件を最適化し、純度の高い Sr₃Fe₂(OH)₁₂ を得られた。次に、

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ を 600°C で空気焼成した．焼成後のサンプルの XRD パターンには， SrFeO_3 および SrCO_3 の回折パターンがみられた（図 1）．

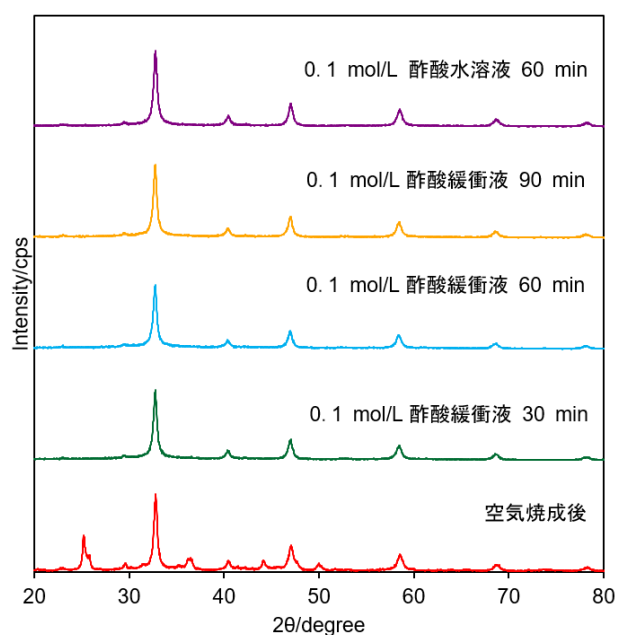


図 1 酢酸水溶液および酢酸緩衝液で酸処理したサンプルの XRD パターン．

焼成後のサンプルから SrCO_3 を除去するため， 0.1 mol/L 酢酸水溶液および酢酸－酢酸ナトリウムの緩衝溶液を用いて酸処理を行った．焼成後のサンプルを 0.1 mol/L 酢酸水溶液では 60 min ， 0.1 mol/L 酢酸緩衝液では $30, 60, 90\text{ min}$ 撹拌した．洗浄後すべてのサンプルで SrCO_3 の回折パターンはみられず， SrFeO_3 の回折パターンのみがみられた．ハイドロガーネットおよび焼成後のサンプルでは Sr/Fe 原子比が約 1.5 であったが，酢酸水溶液および酢酸緩衝液を用いた酸処理後のサンプルでは Sr/Fe 原子比が 0.6 程度に低下した（表 1）． SrCO_3 だけでなく， SrFeO_3 から一部 Sr が溶出したことが考えられた．酸処理を行ったサンプルではいずれも BET 比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ となり，錯体重合法で合成したもの（ $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ ）と比べて大幅に拡大した．

表 1 酸処理前後のサンプルの組成および比表面積．

Sample	Sr/Fe ratio (-)	S_{BET} (m^2/g)
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$	1.50	—
600°C 焼成後	1.52	10.6
酢酸緩衝液 30 min	0.64	57.5
酢酸緩衝液 60 min	0.62	80.5
酢酸緩衝液 90 min	0.61	63.1
酢酸水溶液 60 min	0.60	87.9
錯体重合法 SrFeO_3	1.00	2.1

酸処理後のサンプルの SEM 像を図 2 に示す. 酢酸緩衝液で処理したサンプルの粒子表面に, 約 10 nm 程度の白色粒子状の付着物が観察された. これらは XRD では検出されなかったが, 未反応あるいは残存した SrCO_3 であると考えられた. 可能性が示唆される. この付着物の存在が, 他条件のサンプルと比較して Sr/Fe 比がわずかに高くなった要因の一つであると考えられる. その他のサンプルでは, 粒子表面にランダムな細孔の存在が確認された. 比表面積が大きくなった原因であると考えられた. これらの結果から, 比表面積の大きな多孔質 SrFeO_3 を合成できたと結論した.

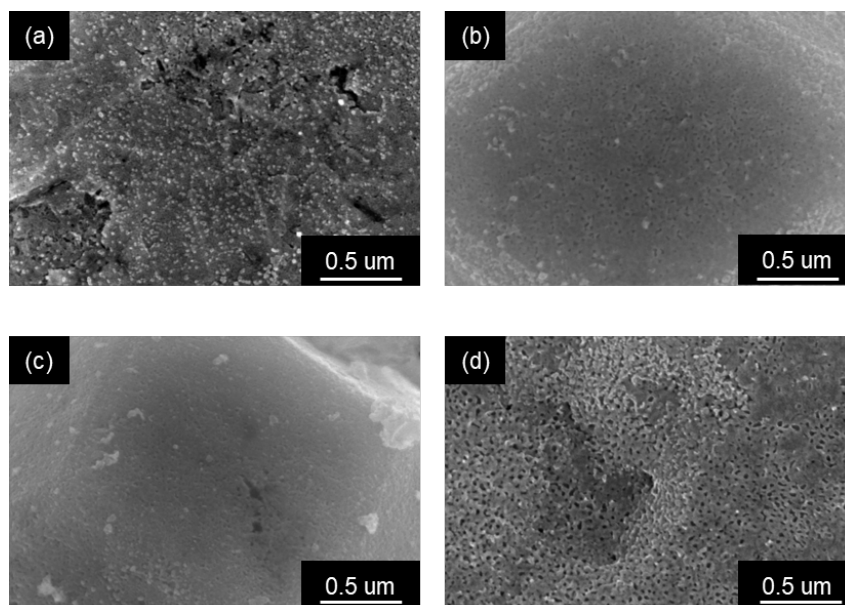


図 2 酢酸緩衝液で(a) 30, (b) 60, (c) 90 min 処理したサンプルおよび(d) 酢酸水溶液で酸処理したサンプルの SEM 像.

酸処理したサンプルを用いた N_2O 分解のライトオフ曲線を図 3 に示す. 酸処理後のサンプルではいずれも 400 – 450 °C において N_2O 分解が開始し, 650 °C までに転化率 100%に達した. 錯体重合法で合成した SrFeO_3 は 500 °C 以上で活性が現れ, 700 °C までに転化率 100%に達することはなかった. 酸処理後のサンプルは粒子内に細孔を有し, 比表面積が大きいため N_2O 分解に対して高い活性を示したと考えられる. 酸処理に用いた溶液の種類および酢酸緩衝液の処理時間によって活性に大きな違いはみられなかった. 以上の結果より, ハイドロガーネット前駆体を用いた合成法を駆使して, 比表面積の大きい多孔質 SrFeO_3 を合成することに成功し, N_2O 分解に対して高い活性を有する触媒が得られた.

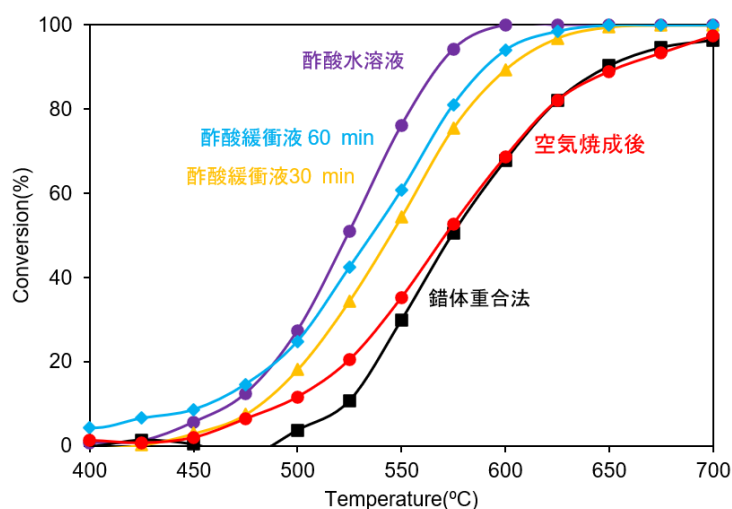


図 3 酸処理後によって得られた多孔質 SrFeO_3 および錯体重合法で合成した SrFeO_3 を用いた N_2O 分解のライトオフ曲線。

3. 多孔質 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ への展開

次に、ハイドロガーネットを前駆体としたペロブスカイト型酸化物の合成法を $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ に展開し、さらなる高活性化を図った。

SrFeO_3 に関して最適化した合成条件において、Fe の 10% を Sn に置換してハイドロガーネットの合成を行った。ハイドロガーネットを合成する際に、シュウ酸ナトリウムを Sn に対して 10 倍程度加えることによって、Sn がハイドロガーネットに導入されやすくなった。水熱合成中にシュウ酸イオンによって Sn^{4+} が Sn^{3+} に還元されることで価数の等しい Fe^{3+} を置換しやすくなったためであると考えられた。酢酸水溶液で処理したサンプルはやはり細孔を有しており（図 4），BET 比表面積は $83.4 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きな値であった。酸処理後のサンプルの組成は， $\text{Sr}_{0.59}\text{Fe}_{0.88}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ であったため，Sn が導入されていることが確かめられた。このサンプルを SFSO10 と呼称する。

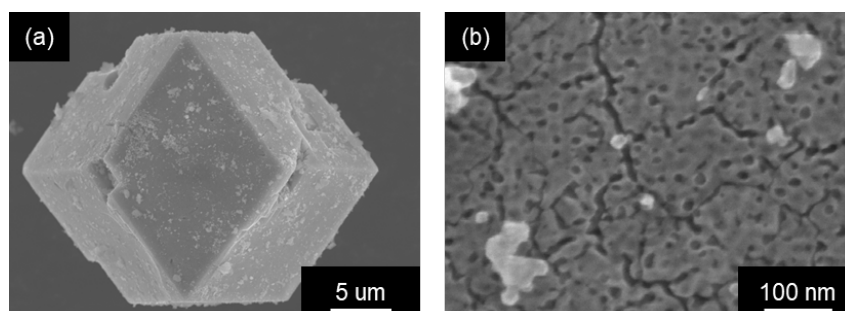


図 4 SFSO10 の(a) 粒子全体および(b)粒子表面付近の SEM 像。

SFSO10 を用いた N_2O 分解のライトオフ曲線を図 5 に示す。SFSO10 は錯体重合法で合成した SrFeO_3 および SFSO10，さらに本研究で合成した多孔質 SrFeO_3 よりも高い活性を示した。400°C においてすでに N_2O 分解が開始し，600 °C までに転化率 100%に達した。これは，多孔

質化したことで比表面積が大きくなり有効な活性点が増加したことと、 Fe^{4+} より大きなイオンである Sn^{4+} がペロブスカイト型構造に取り込まれたことで、 Fe-O 結合が伸長し、格子酸素の反応性が上昇したためであると考えられる[1]。以上の結果より、ハイドロガーネットを前駆体とした合成法により多孔質 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ を合成し、 N_2O 分解に対して高活性を示す鉄系ペロブスカイト型酸化物触媒を開発することに成功した。

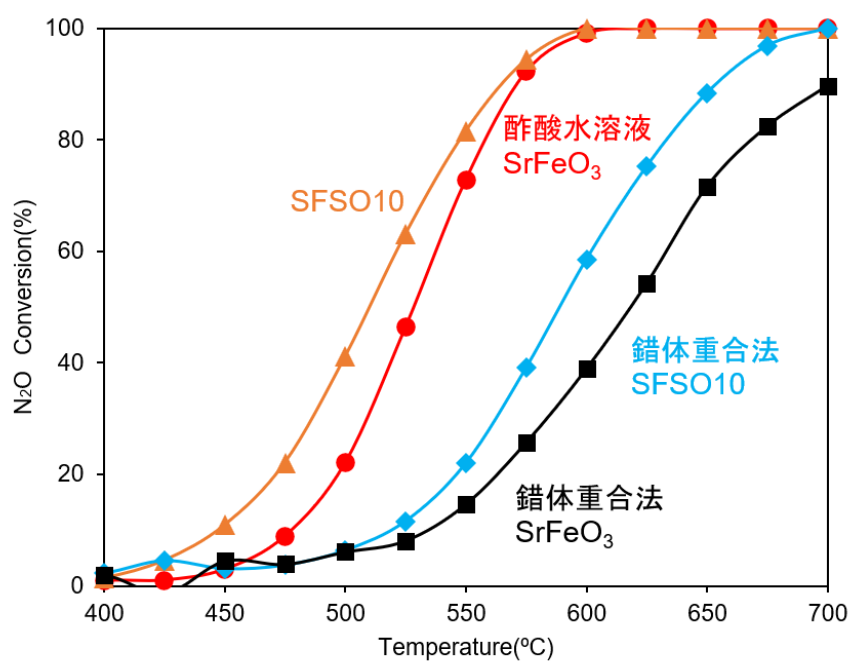


図 5 異なる方法によって合成した SrFeO_3 および SFSO10 を用いた N_2O 分解のライトオフ曲線。

9. まとめ

本研究では、本研究では、ハイドロガーネット $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ を前駆体とする水熱合成法を用い、高比表面積を有する多孔質鉄系ペロブスカイト型酸化物 SrFeO_3 および Sn 部分置換体の合成を行い、それらの N_2O 分解特性を評価した。 Sn で Fe を 10 %部分置換した SFSO10 は高表面積化および Sn 導入による格子酸素の反応性の向上によって、 N_2O 分解に対して従来の錯体重合法で合成したものを大きく超える高い活性を示した。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- [1] M. Konsolakis, *ACS Catal.* **2015**, 5, 6397.
- [2] K. Hashimoto, R. Otomo, Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 6342.

- [3] H. Otaguro, T. Takeno, R. Sugimoto, S. Hosokawa, H. Akamatsu, T. Yamamoto, K. Nakanishi, K. Hayashi, G. Hasegawa, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 6423.