

(様式第4号)

実施課題名 酸化物担体上に担持されたペロブスカイト型ナノ触媒  
の局所構造解析

Local structure analysis of perovskite-type nano-catalysts on oxide supports

著者氏名 永長 久寛・兵頭伸哉  
Hisahiro Einaga and Shinya Hyodo

著者所属 九州大学総合理工研究院  
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

1. 概要

高表面積の担体に担持されたペロブスカイト触媒は揮発性有機化合物などの完全酸化反応に有効な触媒である。本研究では、含浸法で酸化ジルコニウム上に担持されたペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{LaMnO}_3$ ) の局所構造を EXAFS により検討した。ペロブスカイトの生成は担体である酸化ジルコニウムの調製条件に依存することがわかった。

(English)

Perovskite catalysts supported on supporting materials with high surface area are effective for the complete oxidation of volatile organic compounds. In this study, we investigated the local structure of perovskite-type mixed oxide ( $\text{LaMnO}_3$ ) supported on  $\text{ZrO}_2$  by impregnation technique based on EXAFS studies. Our results revealed that the formation behavior of perovskite structure strongly depended on the preparation condition of  $\text{ZrO}_2$  support.

2. 背景と研究目的：

ペロブスカイト型複合酸化物（化学式  $(\text{ABO}_3)$ ）は、酸化特性などの多様な機能を有する材料であり、A サイト、B サイトの元素を変えることによりその物性を制御することが可能であるため、環境材料としての応用がさらに期待されている。本研究では、ジルコニアやアルミナなどの高表面積担体に担持されたペロブスカイト型複合酸化物ナノ粒子の局所構造を EXAFS 測定により調べることを目的としている。これまで、ペロブスカイト酸化物前駆体の特徴を利用したウェットプロセッシング法を用いることにより、高い活性を示す酸化触媒が得られており、現在、この手法を高度化して、オゾン酸化剤とすることにより室温付近でさらなる高い揮発性有機化合物 (VOC) の酸化活性を示す担持触媒の開発を行っている。従来の VOC 酸化分解に用いられている高価かつ希少な貴金属触媒 (Pt, Pd) に比べて安価な脱貴金属型触媒の開発が本研究の特色である。

申請者らの研究から、 $\text{LaMnO}_3$  型ペロブスカイトが有効なベンゼン酸化触媒であることが明らかになっており、さらなる高活性化のために酸化ジルコニウムに担持した触媒材料の開発に

取り組んでいる。本研究では、これら担持触媒上での複合酸化物の微細構造について検討を行った。これらの触媒では Mn 種の担持量が低いため X 線解回折法などの手法では分析が難しく、シンクロトン放射光を用いた XAFS による検討が不可欠である。

3. 実験内容：

担体である酸化ジルコニウムは塩化酸化ジルコニウムをアンモニア水で加水分解することにより合成し、 $110^\circ\text{C}$  で乾燥、もしくは  $350^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$  のいずれかの温度で予備酸化焼成した。続いてこれに硝酸ランタン、硝酸マンガンを含浸法で担持した後、 $650^\circ\text{C}$  または  $850^\circ\text{C}$  で焼成処理した。担持量は  $\text{LaMnO}_3$  として酸化ジルコニウムに対し 10wt% とした。一方、標準試料として担体に担持されていない  $\text{LaMnO}_3$  試料も調製し、XRD により予めペロブスカイト構造の生成を確認した。

ジルコニアやアルミナ上に担持されたペロブスカイト複合酸化物触媒 ( $\text{LaMnO}_3$ ) の局所構造を観測するため、マンガンの K 吸収端付近の EXAFS を測定した。マンガンの担持量および表面積や結晶構造、焼成温度の異なるジルコニア、

アルミナを担体とし、計10サンプルについて測定する。試料は直径10mmφ×厚さ1mmのウェーハ状であり、これを透過法もしくは蛍光法により測定した。得られたスペクトルはREX2000を用いてk=3~12の範囲でフーリエ変換した。

#### 4. 結果、および、考察：

図1に未担持のLaMnO<sub>3</sub>試料のMn-K EXAFSスペクトルを示す。R=1.5ÅおよびR=3.2Å付近にピークが観測された。FEFF ver.8によるシミュレーションから、前者がM-O後者がMn-La、Mn-Oによるピークであると結論した。

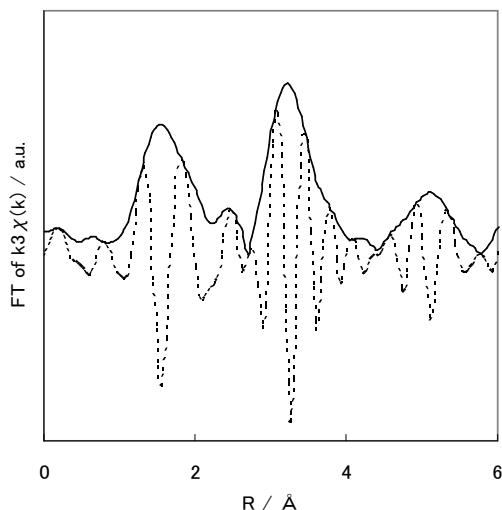


Fig. 1 LaMnO<sub>3</sub>のEXAFSスペクトル  
(点線は虚数部を示す)

650°Cもしくは850°Cで予備焼成した酸化ジルコニウムにLaMnO<sub>3</sub>を10wt%担持した試料のMn-K EXAFSスペクトルでは、同様にピークがR=1.5Å、R=3.2Åに観測されており、ペロブスカイト相の生成が確認された。但しMn-Laの配位数がペロブスカイトの配位数(8)よりも小さかったことから、Mn、Laの単独酸化物も存在していると考えられる。一方、酸化ジルコニウムを110°Cで乾燥もしくは350°Cで予備焼成した試料ではM-Oのピークのみが観測され、ペロブスカイトの生成は全く確認できなかった。なお、以上のいずれの試料においてもMnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>に帰属されるピークは観測されなかった。以上のように、ペロブスカイト構造を生成させるためには、酸化ジルコニウムの予備焼成が重要であることが分かった。これらの試料について空気気流中ベンゼンの酸化反応を行ったところ、650°Cもしくは850°Cで予備焼成した酸化ジルコニウムとした際に最も表面積当たりの酸化速度が大きくなることが分か

った。

#### 5. 今後の課題：

本研究では、Mn-K EXAFSスペクトルを測定することにより、LaMnO<sub>3</sub>ペロブスカイトを生成するために必要な酸化ジルコニウムの前処理条件について知見を得ることができた。今後はさらに選択的にペロブスカイト相を生成するための調製条件を探索する必要がある。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

- 1) 兵頭伸哉、草場一、永長久寛、寺岡靖剛、La-Mn-O系複合酸化物触媒によるベンゼン酸化分解反応、第102回触媒討論会、2008.9.26、名古屋
- 2) 兵頭伸哉、草場一、永長久寛、寺岡靖剛、ペロブスカイト型複合金属酸化物触媒によるベンゼンの完全酸化反応、第45回化学関連支部合同九州大会、2008.7.5、北九州

#### 7. 参考文献

- 1) Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO<sub>3</sub> Perovskite, S. Cimino, et al., *J. Catal.* **205**, 30-317 (2002).
- 2) Catalytic Activity of LaMnO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> Perovskites towards VOCs Combustion, R. Spinicci, et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **197**, 147-155 (2003).

#### 8. キーワード

・ペロブスカイト

ABO<sub>3</sub>型の構造を有する複合酸化物で、導電性や磁性、強誘電性など多くの機能を持つ。特にAサイトにLaなど、BサイトにMnやCoが配置した材料が高い酸化力を有する触媒として広く研究されている。しかしその一方、比表面積が小さいといった欠点も指摘されている。

・揮発性有機化合物

ベンゼン、トルエン、ジクロロメタンなどの有機化合物はそれ自体が人体に有害であるとともに室温付近で揮発して大気中で光化学オキシダント生成の原因となっている。

