

5-1-1 遷移金属含有六方晶希土類—鉄複合酸化物による 炭化水素燃焼特性

(京大院工) ○増田祐一、西村達也、細川三郎、井上正志

Catalytic Activities of Hexagonal Rare Earth-Iron Mixed Oxide Doped with Various Transition Elements

○Y. Masuda, T. Nishimura, S. Hosokawa, M. Inoue
(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

SYNOPSIS

Metastable hexagonal YbFeO_3 ($h\text{-YbFeO}_3$) can be synthesized by the solvothermal reaction of ytterbium acetate and iron acetylacetonate in 1,4-butanediol, although the stable phase for this composition is the orthorhombic phase. In a previous work, we found that $h\text{-YbFeO}_3$ catalysts show higher activities for combustion reaction than orthorhombic YbFeO_3 . In this work, $h\text{-YbFeO}_3$ doped with various amounts of Mn were prepared by the solvothermal and polymerized complex methods and the activities for combustion of C_3H_8 were examined. Of the catalysts examined in this work, $h\text{-YbFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ prepared by the solvothermal method showed the highest activity.

1. 緒言

ペロブスカイト型希土類—鉄複合酸化物 (REMeO_3 : Me=Fe, Co, Mn, etc) はセラミックス材料としてさまざまな分野に応用されている。また、この複合酸化物の特徴は、希土類元素や遷移元素のサイトに異種金属を固溶させることで遷移金属の電子状態が制御でき、酸素欠陥が生成するところがあり、 $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ は自動車排気ガス処理触媒として高い活性と耐熱性を有していることが報告されている¹⁾。

REFeO_3 の結晶構造にはペロブスカイト構造を有する斜方晶系と準安定相である六方晶系が存在する。当研究室では、酢酸イッテルビウムと鉄アセチルアセトナートの量論混合物を 1,4-ブタンジオール中でソルボサーマル反応させると、六方晶 REFeO_3 ($h\text{-YbFeO}_3$) が比較的低温で得られることをすでに報告している²⁾。さらに、 $h\text{-YbFeO}_3$ は斜方晶 YbFeO_3 に比べ高いメタン燃焼活性を示すことも報告している³⁾。また、異種元素を固溶させた $h\text{-YbFeO}_3$ の燃焼反応を検討したところ、Mn 固溶 $h\text{-YbFeO}_3$ が高い触媒活性を示すことも見出している⁴⁾。

そこで本研究では、ソルボサーマル法および錯体重合法により Mn 固溶 $h\text{-YbFeO}_3$ を合成し、その炭化水素燃焼特性を検討した。

2. 実験

【ソルボサーマル(ST)法による $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の合成】化学量論量の $\text{Yb}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ および $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を 1,4-ブタンジオール中に懸濁させ、その懸濁液を試験管に移しオートクレーブに仕込み、系内を窒素置換した後、 315°C で 2 h 反応させた。生成物はメタノールで洗浄し風乾することで $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ を得た。これを空气中、 500°C で 30 min 焼成し触媒とした。

【錯体重合(PC)法による $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の合成】 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をクエン酸を含むイオン交換水に溶解させ 80°C で 2 h 加熱後、エチレングリコールを加え 130°C で 5 h 加熱することでゲル状生成物を得た。そのゲル状生成物を 350°C で煅焼し、 800°C で 2 h 焼成し $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ を得た。

【燃焼試験】触媒は、打錠成形、破碎し、10–22 mesh に分級して使用した。反応ガス (O_2 17%, C_3H_8 3000 ppm, He balance) を $W/F = 0.3 \text{ g s ml}^{-1}$ で流通させ、出口ガスをガスクロマトグラフを用いて分析した。

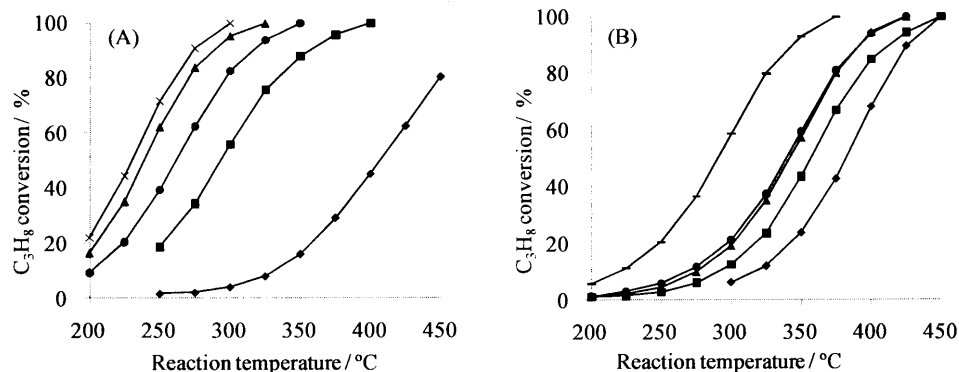


Fig. 1 C_3H_8 combustion activities of $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ synthesized by the ST (A) and the PC (B) methods: $\blacklozenge$, $x=0$; $\blacksquare$, $x=0.2$; $\blacktriangle$, $x=0.4$; $\times$, $x=0.5$; $\bullet$, $x=0.6$; $-$, $x=1$.

3. 結果と考察

ST 法により合成した Mn 固溶 $h\text{-YbFeO}_3$ 触媒によるプロパン燃焼試験結果を Fig. 1A に示す。Mn 仕込み比の増加とともに活性は向上したが、 $x=0.6$ では活性が低下した。

次に、PC 法により合成した Mn 固溶 $h\text{-YbFeO}_3$ 触媒による燃焼試験結果を Fig. 1B に示す。 $h\text{-YbFeO}_3$ 自体の活性は PC 法により合成したものの方が、ST 法で合成したものより高かったが、Mn の固溶による活性の顕著な向上は認められず、いずれの触媒の活性も ST 法により合成した $h\text{-YbFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 触媒のものより低かった。

これらの触媒の XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。ST 法で合成した $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ では Mn 量の増加により結晶性が大きく低下した。また、ST 法で合成した $h\text{-YbFeO}_3$ では、 c 軸方向への結晶成長が ab 軸方向への結晶成長に比べ抑制されているが、Mn の固溶により (001) 面に由来するピークの強度が顕著に変化し、300 回折ピーク (53° 付近) と 002 回折ピーク (15° 付近) から求めたアスペクト比は増大した。この結果は、 c 軸方向への結晶成長が Mn の固溶でさらに抑制され、薄い板状結晶が生成したことを示唆している。

一方、PC 法により合成した試料では、Mn の添加の有無に関わらず、XRD パターンに変化は認められなかった。物性に大きな変化を示さなかった PC 法で合成した試料においても Mn の添加により活性が向上していることから、Fe の一部を Mn に置換することによりレドックス特性が向上した可能性が考えられる。ST 法で合成した試料では、Mn の固溶による形態の変化も高い活性を示した要因であると考えられる。

4. 結論

ST 法により合成した $h\text{-YbFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 触媒はプロパン燃焼反応に対して極めて高い活性を示した。Mn

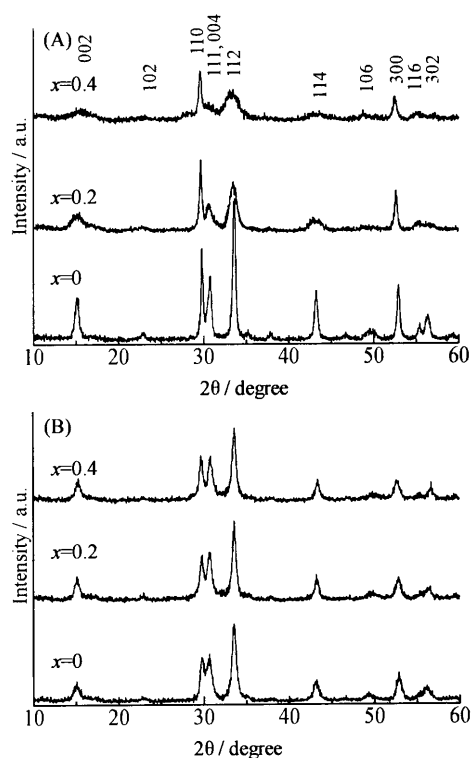


Fig. 2 XRD patterns of $h\text{-YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ synthesized by the ST (A) and the PC (B) methods.

の固溶によるレドックス特性の向上、ならびに結晶形態の変化が活性向上の要因と考えられる。

参考文献

- 1) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature*, **418** (2002) 164.
- 2) M. Inoue, T. Nishikawa, T. Nakamura, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 2157.
- 3) S. Hosokawa, H.-J. Joen, M. Inoue, *Res. Chem. Intermed.*, in press.
- 4) 増田祐一、西村達也、細川三郎、井上正志、第 58 回 日本希土類学会 2B10 (2011)。