

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：特別研究促進費
 研究期間：2008
 課題番号：20900110
 研究課題名（和文） d-f 元素系配位高分子を前駆体とする多孔質複合酸化物の形態制御と触媒特性
 研究課題名（英文） Morphology-control and Catalytic Property of Porous Mixed Oxides Prepared from d-f Heteronuclear Coordination Polymers
 研究代表者
 坂本 政臣 (SAKAMOTO MASATOMI)
 山形大学・理学部・教授
 研究者番号：20036445

研究成果の概要：d-f 元素系配位高分子である $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱分解によって、孔が規則的に配列した多孔質複合酸化物 LaFeO_3 が調製できることを見出した。これまでの LaFeO_3 の一般的な調製法である固相反応法や共沈法ではそのような多孔質体は得られない。得られた多孔質 LaFeO_3 および Pd 担持 LaFeO_3 を触媒としてメタンの酸化反応を行い、従来法によって調製したものとの比較を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	0	3,600,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：配位高分子、多孔質、酸化物、希土類、触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) 希土類元素を含むペロブスカイト型複合酸化物などの調製方法としては、組成金属イオンの酸化物あるいは炭酸塩などを機械的に混合してから熱処理する、いわゆる固相反応法が最も一般的であり、共沈法もよく利用されている。これに対し、申請者は、これまでにヘテロ金属配位高分子錯体を前駆体とする調製法を提案してきた。これによって、非常に均一な複合酸化物が調製できる。その代表的例として、d-f 元素系配位高分子錯体である $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱分解によって、

非常に均一な LaFeO_3 を調製できることを見出した。また、1000 で調製した LaFeO_3 では、孔が規則配列していることもわかった。この LaFeO_3 を触媒として、メタンの酸化反応を行ったところ、予備的な結果ではあるが、反応率などにおいて、従来の固相反応法や共沈法によって調製した LaFeO_3 との間に違いが見られた。

2. 研究の目的

(1) 希土類を含む複合酸化物（特に、ペロブスカイト型酸化物）を、本手法、従来の固相

反応法および共沈法によりそれぞれ合成し、本手法の特徴を明確にする。

(2) 孔内への貴金属の新担持方法についても検討し、貴金属担持複合酸化物の触媒特性を調べる。その結果を、従来法と比較する。

3. 研究の方法

(1) d-f 元素系配位高分子錯体として、 $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を合成し、熱分解挙動を調べた。各温度での生成物を同定するとともに、SEM および TEM 測定により形態観察をする。

(2) 各温度で調製した複合酸化物の触媒特性を調べ、合成温度 孔サイズ 触媒機能の関係を調べた。

(3) 貴金属として Pd を取り上げ、Pd(II) のオキサラト錯体、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 、の水溶液に LaFeO_3 を浸漬した後、熱処理することによって、Pd 担持 LaFeO_3 の調製を試みた。

(4) これらの結果を、従来の固相反応法や共沈法と比較する。

4. 研究成果

(1) 配位高分子、 $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、を熱分解すると、350 以上で単相の LaFeO_3 が生成し、孔が規則的に配列した多孔体となり、分解温度の上昇とともに孔サイズが大きくなり、1000 では 100 ~ 200 nm の径を有する孔が規則配列したものが得られた。従来の固相反応法や共沈法では、1000 でも単相の LaFeO_3 が得られず、孔の規則配列も観測されなかった。

(2) 本法で調製した LaFeO_3 を触媒としてメタンの酸化反応を行った。その結果、メタンの反応率は、共沈法で調製したものよりもかなり高いことがわかった。また、固相反応法よりも若干高いこともわかった。

(3) 本法で調製した LaFeO_3 を $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ の水溶液に浸漬した後、熱処理することによって Pd を担持した Pd/ LaFeO_3 を調製することができた。この Pd/ LaFeO_3 を触媒としてメタンの酸化反応を行った結果、Pd 担持量の増加とともに反応率が高くなった。しかしながら、単純な浸漬法だけでは固相反応法や共沈法により調製した LaFeO_3 に比べて Pd 担持量がかなり少なく、担持方法のさらなる検討の必要性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Aya Nakajima, Masato Kurihara, Masatomi Sakamoto, Daisuke Yoshioka, Masahiro Mikuriya, Satoshi Hamakawa, Fujio Mizukami, Extraordinary dissolution of coordination polymer, $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, in ethylene glycol/water mixed solvent and structural determination of dissolved species, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 11, pp.323-325 (2008), (査読有り).

Masahiro Furukawa, Takuji Iseya, Shun Itoh, Akane Anzai, Keiko Sato, Masato Kurihara, Masatomi Sakamoto, Hiromichi Aono, Yoshihiko Sadaoka, Satoshi Hamakawa, Yasushi Hoshi, Fujio Mizukami, Effect of preparation techniques of LaFeO_3 perovskite-type oxide on its surface morphologies, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 115, pp.640-642 (2007), (査読有り).

[学会発表](計5件)

佐藤慶子、古川昌弘、栗原正人、坂本政臣、濱川 聡、水上富士夫、d-f 元素系配位高分子を前駆体とするペロブスカイト型酸化物の調製とパラジウム担持、第58回錯体化学討論会、2008年9月21日、金沢大学(金沢市)。

古川昌弘、安在 茜、佐藤慶子、栗原正人、坂本政臣、青野宏通、定岡芳彦、濱川 聡、星 靖、水上富士夫、錯体分解法による多孔質 LaFeO_3 の調製とその触媒特性、第25回希土類討論会、2008年5月30日、タワーホール船橋(東京)。

古川昌弘、伊瀬谷卓司、中島 彩、安在 茜、佐藤慶子、栗原正人、坂本政臣、濱川 聡、星 靖、水上富士夫、d-f 元素系配位高分子を利用したサブマイクロ多孔体の調製と触媒特性、第57回錯体化学討論会、2007年9月26日、名古屋工業大学(名古屋市)。

古川昌弘、伊瀬谷卓司、中島 彩、安在 茜、佐藤慶子、栗原正人、坂本政臣、濱川 聡、星 靖、水上富士夫、 LaFe ヘテロ金属配位高分子の熱分解による多孔質 LaFeO_3 の調製と触媒特性、平成19年度化学系学協会東北大会、

2007年9月22日、山形大学(山形市)。

伊藤 俊、中島 彩、伊瀬谷卓司、栗原正人、坂本政臣、吉岡大輔、御厨正博、濱川 聡、水上富士夫、エチレングリコール錯体を前駆体とした LaFeO_3 の調製およびそれを利用したガス分離膜への展開、

平成19年度化学系学協会東北大会、
2007年9月22日、山形大学(山形市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 政臣 (SAKAMOTO MASATOMI)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：20036445