

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560948

研究課題名(和文)アッセンブリタイプペロブスカイト型酸化物の選択的酸化触媒への応用

研究課題名(英文) Selective oxidation of assembled perovskite-type oxide catalyst

研究代表者

八尋 秀典 (YAHIRO, Hidenori)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90200568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属シアノ錯体の熱分解によってペロブスカイト型酸化物を調製した。流通ガス中の酸素濃度はペロブスカイト型酸化物の形成に影響を与えた。また、複核シアノ錯体の配位子の酸化熱(燃焼熱)によりペロブスカイト相が形成されていることが明らかとなった。シアノシリル化反応活性はペロブスカイト型酸化物の焼成温度の増加とともに増加した。ペロブスカイト型酸化物の結晶成長がシアノシリル化反応活性に影響を与えると結論した。

研究成果の概要(英文)：Perovskite-type oxide was prepared by the thermal decomposition of cyano complex as a precursor. It was found that the formation of perovskite-type oxide was affected by the oxygen concentration during calcination process of precursor. In addition, the perovskite-type oxide was formed by the heat derived from oxidation of ligands. Catalytic activity for cyanosilylation increased with increasing calcination temperature of perovskite-type oxide catalyst. This result suggests that catalytic activity for cyanosilylation was influenced by increasing with crystallite size.

研究分野：触媒化学

キーワード：ペロブスカイト型酸化物 シアノ錯体 シアノシリル化反応

## 1. 研究開始当初の背景

複合金属酸化物は単独金属酸化物とは異なる機能が発現するために、その有用性は高く評価されてきた。複合金属酸化物の合成は金属酸化物原料の混合物を固相拡散が誘発される温度まで高温焼成する方法(第一世代)、混合溶液から生成するゾルゲルや水酸化物前駆体の焼成(第二世代)によって行われてきた。省エネルギーの観点から考えて調製法に関する共通認識は、いかに低温で不純物が少ない複合金属酸化物を得るかである。ただし、材料の利用目的によって得たいものの物性は異なる。例えば、ペロブスカイト型複合金属酸化物材料を例にすると、磁性や誘電材料には粒界が少ない結晶性の高いものが要求されるが、触媒や燃料電池電極材料にはむしろ表面積が高い、ナノ粒子が求められる。これまで多くの複合金属酸化物の調製が提案されているが、本研究ではさらに発展的な第三世代の複合金属酸化物合成法を提案したい。研究代表者のグループは、結晶性固体の金属シアノ錯体の熱焼成により結晶性ペロブスカイト型複合金属酸化物触媒の合成を検討してきた(*Catal. Surv. Asia*, **13**, 221-228 (2009); *Topics in Catal.*, **52**, 823-827 (2009); *Catal. Today*, **139**, 125-129 (2008); *Catal. Today*, **175**, 534-540 (2011))。金属シアノ錯体とペロブスカイト型酸化物はその結晶構造が非常に類似しており、その結果、低温での合成が可能となることを証明した。すなわち、前駆体のインヒレント(inherent)をそのまま生かした新しい合成法と捉えることができる。また、結晶性シアノ金属錯体は原子状態で混合された究極の複合金属酸化物の前駆体とも考えられ、室温で容易に調製できることが特徴である。さらに、この研究を遂行中、種々の形状を持つ金属シアノ錯体が調製できること、金属シアノ錯体を低温でゆっくりと熱分解するとペロブスカイト型酸化物微粒子の集合体(アッセンプリ)が形成できること、その集合体は  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上の高表面積を持つこと、外郭形状は元の金属シアノ錯体の形状を維持していることを明らかにした(*Catal. Today*, **175**, 534-540 (2011))。

これまで多く研究者がペロブスカイト酸化物の高表面積化に関して検討してきている。例えば、Luら(*J. Supercritical Fluids*, **46**, 77 (2008))は超臨界反応システムにおいて、

$70\text{-}100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の驚異的は表面積を有するペロブスカイト型  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  を得ている。また、Sazaboら(*Appl. Catal. B*, **37**, 175 (2002))はメカニカルミリングにより発生した熱で固相反応を行うリアクティブグリーンディング法を開発し、 $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上の  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  を得ている。しかしながら、これらの調製法は特殊な装置、特別な雰囲気下で調製しているため、実用化には不向きである。そこで、我々は、比較的簡便に、かつ高表面積で不純物の含有量が少ない金属複合酸化物触媒を得るための方法の開発を行った。また、ペロブスカイト型酸化物は、一般的にCO酸化やNO分解反応など気固系反応触媒やPM燃焼など固固系反応触媒として用いられているが、液固系反応触媒としての報告例は少ない。そこで、液固系反応へのペロブスカイト型酸化物触媒の応用について検討を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では、ペロブスカイト型酸化物触媒を実用化させるための指針を与えることを目的として以下の二項目について検討を行った。

(1) ペロブスカイト型酸化物の前駆体として複核金属シアノ配位高分子錯体前駆体を合成し、ガス流通系焼成装置を用いて、焼成時の雰囲気や温度を調整し、それらの条件が熱焼成後に得られた酸化物の物性や触媒性能に与える影響について検討した。

(2) 種々の条件で合成したペロブスカイト型酸化物触媒を用いて、液固系反応としてシアノシリル化反応を行い、ペロブスカイト型酸化物の液固系反応に対する触媒特性を検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 複核金属シアノ配位高分子錯体の合成とそれを前駆体としたペロブスカイト型酸化物生成

複核金属シアノ配位高分子錯体  $\text{Ln}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ;  $x = 0, 0.5, 1.0$ ) を合成した後、得られた錯体をマッフル炉を用い、大気雰囲気下で焼成することによりペロブスカイト型酸化物触媒  $\text{LnFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  を得た(以下、CN法)。また、逆均一沈殿法(RHP法)、高分子前駆体法(PP

法)でも同様の触媒を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD, BET, XPS 測定を行った。

複核金属シアノ錯体  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を合成した後、ガス流通系焼成装置を用い、得られた錯体を様々な雰囲気下で焼成することによりペロブスカイト型酸化物触媒  $\text{LaFeO}_3$  を得た。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD, BET, 測定を行った。

(2) 調製したペロブスカイト型酸化物の触媒活性を評価するために、ベンズアルデヒドとシアン化トリメチルシリル(TMSCN)のシアノシリル化反応を次のような条件：触媒量 (0.05 or 0.025 g), ベンズアルデヒド (0.5 or 0.25 mmol), TMSCN (1 or 0.5 mmol), 溶媒ジクロロメタン (12 or 3 mL), 内部標準(ナフタレン or o-ジクロロベンゼン), 反応温度 (30 or 20 °C), 反応時間 (1 h), 空気雰囲気で行った。生成物の分析は、GC-FID を用い、生成物の生成量により触媒活性を評価した。

#### 4. 研究成果

(1) 複核金属シアノ配位高分子錯体の合成とそれを前駆体としたペロブスカイト型酸化物生成

マッフル炉を用いた大気雰囲気下で焼成温度・時間がペロブスカイト型酸化物生成に与える影響についての検討を行った。

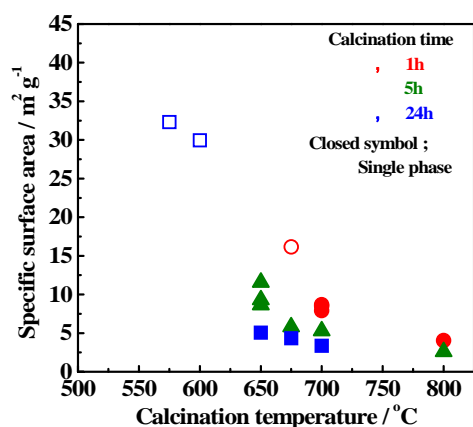


Fig. 1 Relationship between specific surface area and calcination temperature of  $\text{SmFeO}_3$ .

Fig. 1 に CN 法を用いて大気中で焼成して得られたペロブスカイト型酸化物  $\text{SmFeO}_3$  の比表面積と焼成温度・焼成時間の関係を示す。焼成温度の増加とともに、比表面積は低下した。さらに、焼成温度が同じときに

は、焼成時間の増加とともに比表面積は低下した。650 °C, 5 h の大気中で焼成して得られた単一相の  $\text{SmFeO}_3$  で比表面積が最も大きくなった ( $9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )。A サイトが La の場合も Sm と同様な傾向を示した。500 °C, 24 h の大気中で焼成して得られた単一相の  $\text{LaFeO}_3$  で比表面積が最も大きくなった ( $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )。従って、焼成温度を低く、焼成時間を短くした方が、より比表面積の大きなペロブスカイト型酸化物が得られることがわかった。

ガス流通系焼成装置を用いて、焼成時の雰囲気や温度を調整し、それらの条件が熱焼成後に得られた酸化物の物性や触媒性能に与える影響について検討した。

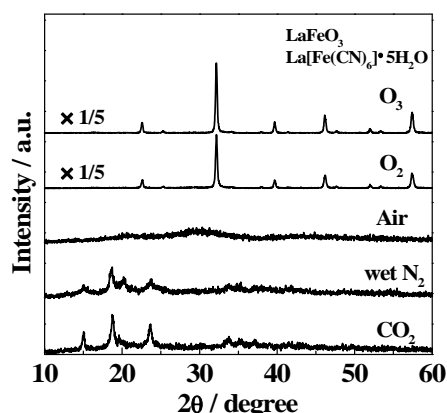


Fig. 2 XRD patterns of samples calcined from  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  under several atmospheres.

Fig. 2 に、オゾン、酸素、空気、湿潤窒素、二酸化炭素を流通させて 300 °C で 1 h 焼成して得られた試料の XRD 測定結果を示す。オゾンと酸素を流通して焼成した場合、ペロブスカイト型酸化物に帰属されるピークが認められ、 $\text{LaFeO}_3$  の単一相の形成が確認された。空気を流通させた場合、ブロードなアモルファスのピーク、湿潤窒素、二酸化炭素の場合、シアノ錯体に帰属されるピークが観測され、ペロブスカイト型酸化物は形成しなかった。これより、焼成雰囲気はペロブスカイト型酸化物の形成に大きく影響を及ぼすことがわかった。オゾンや酸素雰囲気下では、さらに焼成温度を下げた 250 °C, 1 h の焼成条件でも  $\text{LaFeO}_3$  の単一相の形成が確認された。

ガス流通系焼成装置中における試料の熱分解過程を調べるために、試料の流通ガスの入口側と中央部分、出口側のそれぞれ 3 か所 (Fig. 3) に熱電対を挿入し、異なる焼成条件 (温度、時間、雰囲気) で焼成し、試料の温

度変化を追跡した。

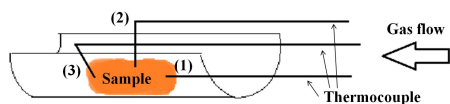


Fig. 3 Schematic diagram for temperature measurement of the sample at inlet side (1), middle (2), and outlet side sites (3).

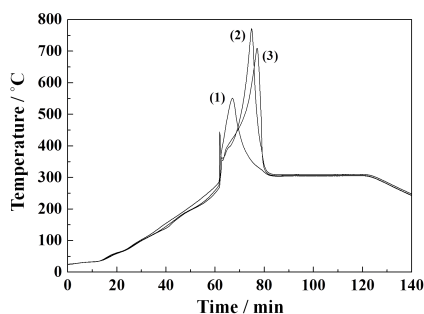


Fig. 4 Change in the sample temperatures at (1)-(3) sites shown in Fig. 1. The sample was calcined under 100 % O<sub>2</sub> flow.

焼成炉の最大温度を 300 °C に設定したときの試料の温度変化を Fig. 4 に示す。100 % O<sub>2</sub> 流通条件下で、約 60 分後に 265 °C に達すると急激に温度が上昇し、中央部分で 771 °C に達した(Fig. 3 (2))。流通ガスを air (20 % O<sub>2</sub>) に変えたところ、同様に温度が上昇するが、そのピークは鈍く、最高到達温度は 400 °C であった。これに対し、N<sub>2</sub> 中では発熱ピークは認められなかった。異なる酸素分圧下で焼成し、それぞれの試料について、XRD 測定を行った。酸素分圧が 50 % 以上で焼成したものは、単一相のペロブスカイト型酸化物が認められ、air (20 % O<sub>2</sub>) 中ではアモルファス相、N<sub>2</sub> 中では前駆体に帰属されるピークが認められた。この結果から複核シアノ錯体の配位子の酸化熱(燃烧熱)によりペロブスカイト相が形成されていることが明らかとなった。異なる酸素分圧下で焼成した試料を用いてシアノシリル化反応に対する触媒活性を調べたところ、より高い酸素分圧下で焼成した試料ほど、比表面積当たりの触媒活性が高くなるのがわかった。

#### (2)シアノシリル化反応に対するペロブスカイト型酸化物の触媒特性

種々の条件で合成したペロブスカイト型酸化物触媒を用いて、ベンズアルデヒドのシアノシリル化反応を行い、ペロブスカイト型酸化物の液 固系反応に対する触媒特性を

検討した。

CN 法, PP 法, RHP 法で調製したペロブスカイト型酸化物 SmFeO<sub>3</sub> の比表面積当りのシアノシリル化活性の序列は CN 法 > PP 法 > RHP 法となった。従って、CN 法で調製した SmFeO<sub>3</sub> はシアノシリル化反応に対して有効な調製法であることがわかった。SmFeO<sub>3</sub> の(111)面のピークを用いてシェラーの式から求めた各調製法における結晶子径を比較すると、40 nm (CN 法) > 37 nm (PP 法) > 34 nm (RHP 法) となり、CN 法が最も結晶成長が進んでいた。

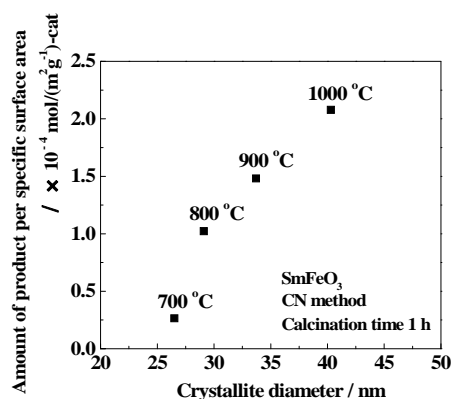


Fig. 5 Relationship between catalytic activity and crystallite diameter of SmFeO<sub>3</sub>.

Fig. 5 に様々な焼成温度で CN 法を用いて調製した SmFeO<sub>3</sub> の比表面積当りのシアノシリル化反応活性と結晶子径の関係を示す。結晶子径が大きくなるにつれて比表面積当たりの触媒活性が高くなる傾向を示した。以上のことから、ペロブスカイト型構造を形成する結晶成長が、触媒活性を向上させた原因であると推測している。

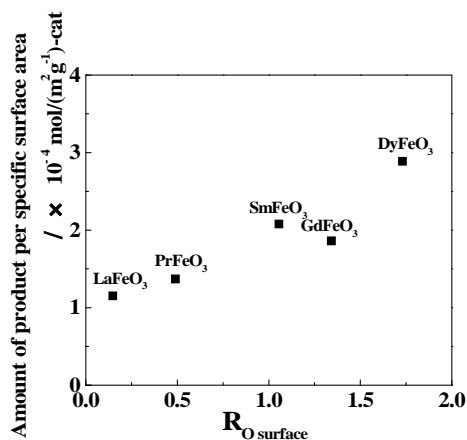


Fig. 6 Relationship between catalytic activity and surface oxygen concentration on LnFeO<sub>3</sub>.

A サイト金属イオンを変えて CN 法を用いて調製したペロブスカイト型酸化物の比表面積当りの触媒活性は、A サイトランタノイド種のイオン半径が小さくなるにつれて高くなる傾向を示した。Fig. 6 に XPS 測定により求めた各触媒の表面酸素濃度( $R_{O\ surface}$ )と比表面積当りの触媒活性の関係を示す。表面酸素濃度が高くなるにつれて、比表面積当りのシアノシリル化活性が高くなる傾向を示した。プレステッド酸点はカルボニル化合物のシアノシリル化反応の活性点であることが知られている。また、表面酸素濃度が増加すると、プレステッド酸量が増加することが報告されている。従って、本系においても、表面酸素濃度が増加し、活性点であるプレステッド酸点が増加したことによりシアノシリル化反応に対する触媒活性が向上したと考えられる。

#### 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 16 件)

S. Yamaguchi, T. Okuwa, H. Wada, H. Yamaura, H. Yahiro, Cyanosilylation of benzaldehyde with TMSCN over perovskite-type oxide catalyst prepared by thermal decomposition of heteronuclear cyano complex precursors, Res. Chem. Intermed., in press, 査読有.  
DOI: 10.1007/s11164-015-1980-y

S. Yamaguchi, T. Fukura, K. Takiguchi, C. Fujita, M. Nishibori, Y. Teraoka, H. Yahiro, Selective hydroxylation of cyclohexene over Fe-bipyridine complexes encapsulated into Y-type zeolite under environment-friendly conditions, Catal. Today, 242, 2015, 261-267, 査読有.  
DOI: 10.1016/j.cattod.2014.07.038

Y. Itagaki, K. Shinohara, S. Yamaguchi, H. Yahiro, Anodic performance of bilayer Ni-YSZ SOFC anodes formed by electrophoretic deposition, J. Ceram. Soc. Jpn., 123, 2015, 235-238, 査読有.  
DOI: 10.2109/jcersj.2.123.235

K. Sugihara, M. Asamoto, Y. Itagaki, T. Takemasa, S. Yamaguchi, Y. Sadaoka, H. Yahiro, A quantitative analysis of influence of Ni particle size of SDC-supported anode on SOFC performance: Effect of particle

size of SDC support, Solid State Ionics, 262, 2014, 433-437, 査読有.

DOI: 10.1016/j.ssi.2014.02.012

K. Sagata, Y. Kaneda, H. Yamaura, S. Kobayashi, H. Yahiro, Influence of coexisting  $Al_2O_3$  on the activity of copper catalyst for water-gas-shift reaction, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 20639-20645, 査読有.

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.021

M. Ghorbanloo, R. Tarasi, J. Tao, and H. Yahiro, Selective oxidation of sulfides and hydrocarbons with  $H_2O_2$  over manganese catalyst supported on nanoparticles, Turkish Journal of Chemistry, 38, 2014, 488-503, 査読有.

DOI: 10.3906/kim-1307-50

H. Yahiro, K. Sugihara, T. Takemasa, M. Asamoto, Y. Itagaki, S. Yamaguchi, Y. Sadaoka, Influence of Ni particle size of SDC-supported anode on SOFC performance, MRS Online Proceedings Library, 1676, 2014, 815/1-815/6, 査読有.

DOI: 10.1557/opl.2014.815

K. Sagata, N. Imazu, H. Yahiro, Study on Factors Controlling the Catalytic Activity for Low-Temperature Water-Gas-Shift Reaction over Cu-based Catalysts, Catal. Today, 201, 2013, 145-150, 査読有.

DOI: 10.1016/j.cattod.2012.03.064

M. Ghorbanloo, S. Rahmani, and H. Yahiro, Encapsulation of a binuclear manganese(II) complex with an amino acid-based ligand in zeolite Y and its catalytic epoxidation of cyclohexene, Transition Metal Chemistry, 38, 2013, 725-732, 査読有.

DOI: 10.1007/s11243-013-9742-4

S. Yamaguchi, N. Kimoto, H. Sasagawa, K. Takiguchi, T. Okuwa, M. Asamoto, H. Yahiro, Preparation of Perovskite-Type Oxides from Heterometal Coordination Polymer Precursors Linked by Oxalate Ligands,  $\{Sm[M(ox)_3] \cdot nH_2O\}_x$  (M = Fe or Co), J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 2013, 84-88, 査読有.

DOI: 10.2109/jcersj.2.121.84

Y. Ikushima, M. Ikushima, S. Yamaguchi, and H. Yahiro, Elimination of  $H_2S$  Contained in Biogas by Metal-supported Active Carbon Adsorbents, Journal of the Japan Petroleum Institute, 51, 2012, 371-375, 査読有.

DOI: 10.1627/jpi.55.371

M. Sueyoshi, R.S. Al-Maamari, B. Jibril, M. Tasaki, K. Okamura, H. Kuwagaki, H. Yahiro, K. Sagata, Y. Han, Preparation and Characterization of Adsorbents for Treatment of Water Associated with Oil Production, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 97, 2012, 80-87, 査読有. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.04.003

S. Yamaguchi, T. Fukura, C. Fujita, H. Yahiro, Selective Hydroxylation of Cyclohexene in Water as an Environment-Friendly Solvent with Hydrogen Peroxide over Fe-Bipyridine Complexes in Y-type Zeolite, Chem. Lett., 41, 2012, 713-715, 査読有. DOI: 10.1246/cl.2012.713

Y. Itagaki, S. Watanabe, T. Yamaji, M. Asamoto, H. Yahiro, Y. Sadaoka, Electrophoretic deposition of bi-layered LSM/LSM-YSZ cathodes for solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 214, 2012, 153-158, 査読有. DOI: 10.1016/j.powsour.2012.01.079

K. Sagata, H. Yahiro, Redox properties of Fe-Promoted Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Active for Water-Gas-Shift Reaction, Bull. Chem. Soc. Jpn., 85, 2012, 511-516, 査読有. DOI: 10.1246/bcsj.20110283

M. Asamoto, Y. Iwasaki, S. Yamaguchi, H. Yahiro, Synthesis of perovskite-type oxide catalysts, Ln(Fe, Co)O<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb), from the thermal decomposition of the corresponding cyano complexes, Catal. Today, 185, 2012, 230-235, 査読有. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.09.023

〔学会発表〕(計 17 件)

和田啓暉・D. S. Rodriguez・山口修平・八尋秀典, 様々な焼成雰囲気下で複核シアノ錯体から調製したペロブスカイト型酸化物触媒を用いたシアノシリル化反応, 第 115 回触媒討論会, 2015 年 3 月 23 日, 成蹊大学 (東京)

山口修平・大桑昇久・八尋秀典, シアノ錯体から調製したペロブスカイト型酸化物触媒を用いたシアノシリル化反応, 第 114 回触媒討論会, 2014 年 9 月 26 日, 広島大学 (広島)

和田啓暉・大桑昇久・山口修平・八尋秀典, 複核シアノ錯体の配位子酸化による発熱を利用したペロブスカイト型酸化

物触媒の合成と触媒活性, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9 日, 鹿児島大学 (鹿児島)

八尋秀典 (招待講演), ペロブスカイト型酸化物触媒の調製とその利用, 第 8 回触媒道場, 2014 年 9 月 2 日, 北九州ハイソ (北九州)

H. Yahiro, S. Yamaguchi, H. Yamaura (Invited), Preparation of Mixed Metal Oxide Nanoparticles and Their Catalytic Properties in Liquid Phase, EMN Conference, 2014 年 3 月 2 日, Las Vegas (USA)

H. Yahiro, S. Yamaguchi (Invited), New preparation method of perovskite-type oxide from cyano metal complex and their catalytic activity for gas- and liquid-phase reactions, Composites At Lake Louise 2013, 2013 年 11 月 3 日, Lake Louise (Canada)

山口修平・佐々川裕敏・記本尚哉・浅本麻紀子・八尋秀典, オキサラトで架橋した配位高分子錯体を前駆体としたペロブスカイト型酸化物の調製, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋大学 (名古屋)

H. Yahiro (Invited), Preparation of Perovskite-type Oxide Catalysts by Thermal Decomposition of Cyano Complexes, 8th International Conference on f-Elements, 2012 年 8 月 26 日, Udine (Italy)

(他 9 件)

〔図書〕(計 1 件)

山口修平, 八尋秀典, 技術情報協会, 触媒の設計・反応制御 事例集, 2013 年, pp. 224-229

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八尋 秀典 (YAHIRO, Hidenori)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 90200568

(2) 研究分担者

山口 修平 (YAMAGUCHI, Syuhei)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 50397494