

ORIGINALS (3)

Mn, Co系ペロブスカイト型酸化物の 酸素収脱着挙動と触媒作用

張 華民・寺岡 靖剛・山添 昇

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 〒816 春日市春日公園 6-1

(1987年1月19日 受理)

Oxygen-Sorptive and Catalytic Properties of Mn- and Co-Based Perovskite-Type Oxides

Hua-Min ZHANG, Yasutake TERAOKA and Noboru YAMAZOE

Department of Materials Science and Technology, Graduate
School of Engineering Sciences, Kyushu University
Kasuga-koen 6-1, Kasuga-shi, Fukuoka 816

(Received January 19, 1987)

The oxygen sorptive and catalytic properties of Mn-based perovskite-type oxides were investigated and compared with those of Co-based oxides. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ could be classified in two groups according to both the profiles of TPD chromatograms of oxygen and the defect structure. The first group ($x=0$ and 0.2) showed a large desorption peak centered at ca. 700°C (high-temperature peak). It was proposed that in these systems cation vacancies associated with the formation of Mn^{4+} were incorporated into the crystal lattice to mitigate the static Jahn-Teller distortion of Mn^{3+} at low temperatures and that on heating the vacancies were eliminated while giving rise to the oxygen desorption. On the other hand, the second group ($x=0.4-1.0$) were almost stoichiometric and it showed a small and plateau-like oxygen desorption peak below 500°C (low-temperature peak). The catalytic activities of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ were found to increase with increasing x and to reach a maximum at $x=0.8$. This trend coincided with that of the amounts of oxygen desorbed in the region of low-temperature peak. It is inferred that $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ catalyzes oxidation reactions by "intrafacial" mechanism, in which oxygen vacancies in the bulk play an important role, while $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ does by "suprafacial" mechanism, in which surface oxygen plays dominant roles. In $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, the amounts of desorbed oxygen increased monotonously with increasing y while the catalytic activity reached a maximum at a value of y .

1. 緒 言

基本化学組成 ABO_3 で示されるペロブスカイト型酸化物は*, 結晶学的にきわめて安定な構造をもつ代表的な複合酸化物の一つである。この構造をとる化合物は多数存在するが, そのうちBとして遷移金属, 特にCoやMnが占めるものが完全酸化活性が高く, 自動車排ガス

浄化触媒や触媒燃焼用触媒として注目されている。

ペロブスカイト型酸化物の触媒作用については多数報告されており¹⁾, 例えば LaMO_3 (M: 遷移金属) では, Mの単独酸化物の酸化活性が高いものほど高活性である^{2,3)}。しかし触媒活性の点からみると, Aサイトの一部を低原子価イオンで置換したり (例えば $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ²⁾, $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ⁴⁾) のようにBサイトを部分置換したものが高活性であり, このような置換型ペロブスカイト型酸化物について活発な研究がなされている。部分置換による活性増大は, 酸素欠陥量, Bイオンの原子価状態や金属-酸化物イオン間の結合エネルギーなどの触

* ここでとりあげる Co, Mn 系ペロブスカイト型酸化物は不定比性をとるものが多く, 正確には $\text{ABO}_{3-\delta}$ や $\text{ABO}_{3+\delta}$ (δ : 不定比量) と書くべきであるが, ここでは簡単のためすべて ABO_3 の形で記述した。

Table 1 Structure of prepared samples.

Sample	Structure*	Lattice constant (Å)
LaMnO ₃	O	$a=5.541, b=5.476, c=7.769$
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	O	$a=5.541, b=5.476, c=7.769$
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	O	$a=5.532, b=5.472, c=7.756$
La _{0.4} Sr _{0.6} MnO ₃	O+H	—
La _{0.2} Sr _{0.8} MnO ₃	O+H	—
SrMnO ₃	H	$a=5.439, c=9.077$
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Co _{0.2} O ₃	C	$a=3.896$
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.6} Co _{0.4} O ₃	C	$a=3.891$
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.4} Co _{0.6} O ₃	C	$a=3.879$
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.2} Co _{0.8} O ₃	C	$a=3.862$
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	R	$a=5.445, c=13.272^{**}$
La _{0.4} Sr _{0.6} Mn _{0.8} Co _{0.2} O ₃	C	$a=3.871$
La _{0.4} Sr _{0.6} Mn _{0.6} Co _{0.4} O ₃	C	$a=3.866$
La _{0.4} Sr _{0.6} Mn _{0.4} Co _{0.6} O ₃	C	$a=3.860$

* O: orthorhombic, C: cubic, H: hexagonal, R: rhombohedral.

** lattice constants based on a hexagonal unit cell.

媒バルクの特長変化と関連づけて説明されていることが多い。我々も、La_{1-x}Sr_xCoO₃ 系⁵⁾や La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ 系⁶⁾について、バルク内の酸素欠陥量を反映する酸素の収脱着挙動を調べ、バルク内酸素の反応性の変化により触媒活性が説明できることを示した。本研究では、Mn 系ペロブスカイトについて酸素の収脱着挙動を調べ、それらが欠陥構造や触媒作用といかに関わっているかを明らかにするとともに、Co, Mn 系ペロブスカイト型酸化物の触媒特性の相違についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

本研究では La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$), La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-y}Co_yO₃ ($y=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) および La_{0.4}Sr_{0.6}Mn_{1-y}Co_yO₃ ($y=0, 0.2, 0.4, 0.6$) の3系列の試料を合成し、用いた。

出発原料として組成金属の酢酸塩を用い、所定の割合で水に溶解させ、かくはんしながら蒸発乾固した後、350°C で分解させた。その分解生成物を粉碎後、空气中 850°C で 10 時間焼成して触媒試料を得た。調製した試料の結晶構造は CuK α 線源を用いて X 線回折により同定した。試料の表面積は窒素吸着による BET 法で測定した。

2.2 酸素の昇温脱離 (TPD)

TPD 装置は既報⁷⁾と同様のものを用いた。石英製反応管に 20~60 メッシュに整粒した試料を 0.5~1.0 g つめ、800°C まで昇温して 1 時間排気した。酸素 100

Torr 導入して同温度でさらに 1 時間保持した後、同雰囲気中で室温まで冷却して 1 時間排気した。ここまでの前処理が終わったら、装置を真空系から流通系に切り換え、ヘリウムキャリアガス中で室温から 850°C まで 10 °C/min の速度で定速昇温し、脱離酸素を TCD で検出して脱離スペクトルを得た。以上の方法を標準的操作とし、吸着条件を変えた場合には本文中に明記した。なお、本研究での TPD の結果は、くり返し測定しても再現性よく得られた。

2.3 接触酸化反応

n-ブタンを被酸化物とし、通常の固定床流通式反応装置を用いた。反応ガス組成は、n-C₄H₁₀: 2%, O₂: 20%, N₂ バランスで接触時間 1.2 s·g-cat/cm³ で行った。テストしたすべての触媒上で二酸化炭素と水を生成する完全酸化反応が進行した。原料ガス、生成物の分析はガスクロマトグラフィにより行った。

3. 結果と考察

3.1 結晶構造

Table 1 に合成した試料の X 線回折により確認された結晶構造を示す。La_{1-x}Sr_xMnO₃ 系では $x=0\sim 0.4$ で斜方晶系に帰属できる単相のペロブスカイト型酸化物が生成しており、一方、 $x=1.0$ では六方晶 SrMnO₃ 構造⁸⁾である。これらに対し、 $x=0.6, 0.8$ では斜方晶ペロブスカイトと六方晶 SrMnO₃ の混合相であり、六方晶 SrMnO₃ の生成割合は $x=0.8$ のほうが多い。このような結晶構造の Sr 置換量依存性は Nitadori らの報告⁹⁾と一致する。ただし、焼成温度を 1100°C とすれば

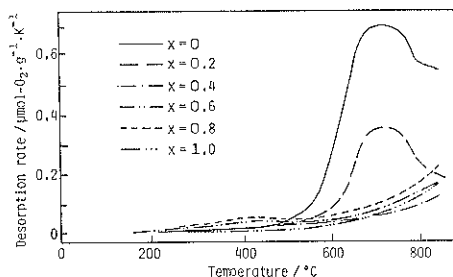


Fig. 1 TPD chromatograms of oxygen from $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

$x=0.8$ でも単相の斜方晶系ペロブスカイトが生成するという報告¹⁰⁾もあり、本研究で、特に高 Sr 置換量側で混合相となるのは、850°C という比較的低い焼成温度を用いたためであろう。一方、Bサイトに Mn と Co を複合した系では Sr 置換量や Mn と Co の組成に関係なく、立方晶ペロブスカイト型構造となり、格子定数は Co 量の増加とともに単調に減少した。

3.2 酸素の昇温脱離 (TPD)

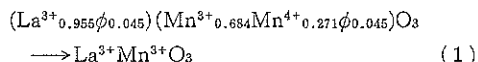
3.2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系

Fig. 1 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系からの酸素の TPD クロマトグラムを示す。クロマトグラムの形状から、500°C 付近から脱離が始まり約 700°C に大きなピークをもつグループ I ($x=0.02$) と、500°C 以下でブロードで小さいピークを示したのち、850°C まで単調に増加するグループ II ($x=0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) に分けられ、両グループ間で酸素の脱離挙動や脱離酸素の性質が異なると考えられる。Table 2 に 850°C までの脱離酸素量とその表面被覆率 θ ($4.0 \mu\text{mol-O}_2/\text{m}^2$ を 1 として計算した)を示す。脱離酸素量は Sr 置換とともに初期に低下し、 $x=0.4$ で最小となったのち再び増加する。またグループ II では θ がほぼ 1 であるのに対し、グループ I では 5.8 ($x=0$), 2.3 ($x=0.2$) といずれも 1 以上となっており、バルクからの脱離の寄与が大きいたことがわかる。

著者ら^{6,9)}および御園生ら^{2,11)}はこれまでに、Co 系、

Fe 系および Co と Fe を複合した系について TPD を調べ、これらの系では酸素脱離量は Sr 置換とともに単調に増加し、これは La^{3+} サイトへの Sr^{2+} 置換による酸素欠陥量の増加により説明できることを示した。これらに対して一見複雑にみえる Mn 系の酸素収脱挙動も欠陥構造との関係で以下のように説明できる。

量論的な LaMnO_3 中の高スピン Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$) は、Jahn-Teller イオンであり、その静的 Jahn-Teller 効果のために低温では格子の斜方歪みが大きい³⁾、600°C 以上に加熱するか、あるいは低温でも約 25% の Mn^{4+} を含めば歪みは緩和され、より安定化する¹²⁾。空气中、850°C で焼成し室温まで徐冷した試料を 10% H_2 +90% N_2 中で還元したときの重量減少から求めた組成式は $\text{LaMnO}_{3.142}$ であらわれ、金属に対して酸素過剰である。しかし、ペロブスカイト構造のなかでは過剰の酸化物イオンを収容できる余地はなく、実際には酸素過剰のかわりにマンガン 4 価とカチオン空孔 ϕ を含む $(\text{La}^{3+}_{0.955\phi_{0.045}})(\text{Mn}^{3+}_{0.684}\text{Mn}^{4+}_{0.271\phi_{0.045}})\text{O}_3$ のカチオン欠陥型の示性式が妥当であると考えられる。Tofield と Scott は¹³⁾、 $\text{LaMnO}_{3.12}$ に対して $(\text{La}_{0.94\phi_{0.06}})(\text{Mn}^{3+}_{0.745}\text{Mn}^{4+}_{0.235\phi_{0.02}})\text{O}_3$ という A サイト空孔と B サイト空孔の量が異なる示性式を提案しているが、ここでは両者を同量として取り扱った。これを加熱していくと 550°C 付近から Mn^{4+} の Mn^{3+} への還元が起こり (MnO_2 の Mn_2O_3 への熱分解温度は 535°C)、それに伴い酸素が脱離する。850°C の時点での組成を脱離量から計算すると $\text{LaMnO}_{3.057}$ となり、これを室温まで冷却した場合の結晶構造は量論的な LaMnO_3 のそれ (ASTM カード、33-713) とほぼ一致した。これより高温側の酸素脱離は (1) 式のようにカチオン空孔の消滅と Mn^{4+} の還元



対応すると考えられる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (欠陥スピネル) は Fe_3O_4 (スピネル) との間で可逆的な酸化還元を行うが、この場合には表面での酸化物層の形成、除去とそれに

Table 2 The amounts of oxygen desorption from $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Sample (x)	Surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Amount of oxygen desorption/ $\mu\text{mol O}_2\cdot\text{g}^{-1}$	surface coverage*(θ)
0	7.3	170.2	5.8
0.2	8.2	74.6	2.3
0.4	8.7	23.8	0.7
0.6	10.3	36.2	0.9
0.8	8.8	46.0	1.3
1.0	3.8	20.9	1.3

* One surface layer was assumed as $4.0 \mu\text{mol-O}_2\cdot\text{m}^{-2}$.

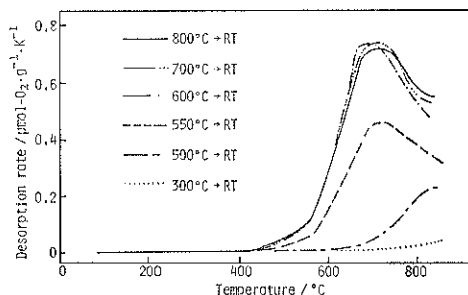
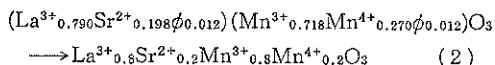


Fig. 2 Variation of TPD chromatograms of oxygen from LaMnO_3 with the oxygen-preadsorption condition.

もう Fe イオンの拡散により進行することが報告されている¹⁴⁾。(1)式の変化も、表面からの酸素の脱離とカチオンの内部への移動が併発するという形式で進行するものと考えられる。Fig. 2 は LaMnO_3 を 800°C で一時間排気し、真空中で所定温度 $T^\circ\text{C}$ まで降温したのち酸素を導入し、室温まで冷却するという処理 ($T^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$) を施した場合の TPD クロマトグラムを示している。このうち $800^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ の処理が Fig. 1 と同様である。 600°C 以上からの酸素処理では高温側のピークが再現されるが、それ以下の温度からの処理では脱離量が減少し、 $300^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ では高温側ピークは完全に消失する。このように酸化過程に比較的高温を必要とするのは、上述したように酸化過程では格子内部から表面への金属イオンの拡散を伴うためであろう。

$x=0.2$ の場合も室温まで徐冷後の水素還元からは、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3.06}$ と酸素過剰をとるが、これは(2)式の左辺の示性式であらわされるものとみられる。 850°C まで昇温したときの組成を酸素脱離量から計算すると $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3.001}$ とほぼ定比組成であり、この場合にも高温側のピークは(2)式のようにカチオン空孔の消滅に対応するものと考えられ、カチオン空孔量が $x=0$ に比べて少ないために酸素脱離量も減少したものと考えられる。



以上のように $x=0, 0.2$ はカチオン欠陥構造をとり、高温側での特徴的な脱離ピークはカチオン空孔との関連で説明することができた。これらに対して Sr 置換量が大きな $x \geq 0.4$ では、電荷補償のために生成する Mn^{4+} 量が十分大きくなり、歪み解消のためのカチオン空孔の生成は必要がない。このため酸素雰囲気下で試料を降温しても、カチオン空孔のない定比組成にとどまり、昇温しても高温側の脱離ピークがあらわれないものとみられる。なお Sr 置換によって生成する Mn^{4+} は安定で、昇

温しても測定温度範囲では Mn^{3+} に還元されないものと考えられる。一方、ブロードで小さな低温側ピークの脱離量は $x=1.0$ では減少するものの、 0.8 までは Sr 量とともに増加する。このような傾向は Co や Fe 系のものと一致するが、 Co や Fe 系では脱離量が多くバルクの酸素脱離(酸素欠陥生成)としてはじめて説明できるのに対し、 Mn 系での脱離量は高々表面 0.3 層分の酸素量に過ぎず、必ずしもバルクからの酸素脱離とは言えない。また Mn^{4+} が安定な Mn 系では、測定温度域で Co 系や Fe 系のような酸素欠陥生成の必然性もない。これらのことを考えあわせると、低温側ピークは吸着酸素もしくはゆるく結合した表面酸素の脱離であり、その量が Sr 量とともにわずかつづ増加すると考えるのが妥当であろう。なお、 x が非常に大きなところでは少量の酸素欠陥が生成するとの報告¹⁰⁾があることを付記しておく。

3.2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系

上で述べたように $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は Sr 組成によりカチオン欠陥型から定比組成型へと変化し、一方 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は全組成域で酸素欠陥型をとる。このように性質の異なる Mn 系と Co 系を複合すればどうなるであろうか。これを定比組成型である $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ とカチオン欠陥型である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に Co を複合することにより調べた。Fig. 3 は $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系の結果である。 Co 置換により 800°C 以上で鋭く起こる酸素脱離と、それ以下の幅広い温度範囲でおこる酸素脱離が観測されるようになり、それらは置換量 y の増加とともに増大する。前者の鋭い脱離ピークは3価のコバルトの一部が2価に還元されることに対応しており、また、後者の幅広い脱離は酸素空孔の生成と関連したものである¹⁵⁾。 $y=0.4$ および 0.6 での低温部の酸素脱離量は、表面被覆率でそれぞれ $3.3, 3.8$ であり、明らかにバルクからの酸素脱離と考えねばならない。

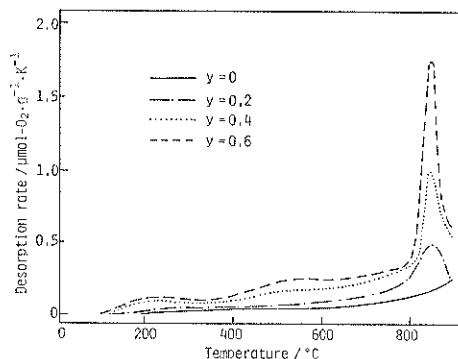


Fig. 3 TPD chromatograms of oxygen from $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$.

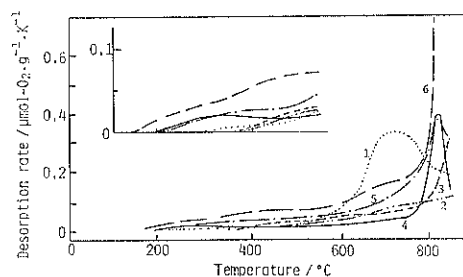


Fig. 4 TPD chromatograms of oxygen from $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$.
1. $y=0$, 2. $y=0.2$, 3. $y=0.4$, 4. $y=0.6$,
5. $y=0.8$, 6. $y=1.0$

$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系では、本来、Sr 置換量に相当する Mn^{4+} が安定に生成するならば $y=0.6$ までは酸素空孔が生成する余地はない。低温部の脱離量が Co 量とともに増加することは、Co のほうが Mn に比べ酸素空孔を形成しやすいこととともに、 Mn^{4+} の割合は Sr 置換量から期待されるものよりも少ないことを示している。このように、この系では Co 置換量とともに酸素空孔が生成しやすくなり、純 Mn 系でみられた表面からの酸素脱離に加えて、酸素空格子点へ収着した酸素の脱離が低温部でおこるようになると理解される。

Fig. 4 は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系の結果である。600°C 以上の高温部は試料により大きく変わり複雑である。 $y=0$ でみられる 700°C 付近のピークは、前述のように Jahn-Teller 歪みと関係するものであるが、Co を 20% 複合することによりほぼ消失しており、これ以上の組成ではカチオン空孔型でなくなることを示している。600°C 以下での脱離量は少量であるが、 y の増加とともに脱離量は徐々に増加し、また脱離開始温度も低下して、上記 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系と似た挙動を示す。

3.3 バタンの接触酸化反応

3.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系

Fig. 5 に 227°C におけるブタン酸化速度と Fig. 1 より求めた 500°C 以下での酸素脱離量の Sr 量依存性を示す。両者は同様の傾向を示し、斜方晶系ペロブスカイト型酸化物単相が得られる $x=0, 0.2$ および 0.4, あるいはそれが大部分を占める $x=0.6$ および 0.8 では Sr 量とともに増大し、六方晶系単相となる $x=1.0$ で逆に低下する。前述したように、500°C 以下での酸素脱離は表面酸素の脱離と考えられることから、ゆるく結合した表面酸素が多いほど触媒活性も高いと言え、斜方晶系の結晶構造をとる限りにおいては、Sr 置換とともに表面 Mn^{4+} 濃度の上昇などの理由で表面活性酸素種が増加し、それに伴い触媒活性も向上するものと思われる。

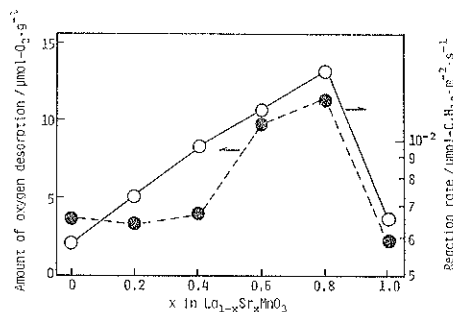


Fig. 5 Effects of Sr substitution for La of LaMnO_3 on catalytic activity for *n*-butane oxidation (227°C) and amounts of oxygen desorption below 500°C.

$x=0, 0.2$ では高温側でカチオン欠陥の消滅や結晶構造の変化を伴い多量の酸素を脱離するが、上記のように表面酸素の活性が重要な Mn 系ペロブスカイトにおいては、このようなバルクの特性を反映した酸素脱離（バルク酸素の活性）と触媒活性との関連性は小さいものと考えられる。

これまでに $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の触媒作用については数多く報告されている。例えば清水と森若¹⁰⁾は、1100°C で 4 時間焼成した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を用いて CO の酸化反応を行い、単相のペロブスカイトが生成する $x \leq 0.8$ の範囲では、 $x=0.7 \sim 0.8$ で最大活性を示すと報告しており、また Nitadori ら⁹⁾は、プロパン酸化活性が $x=$

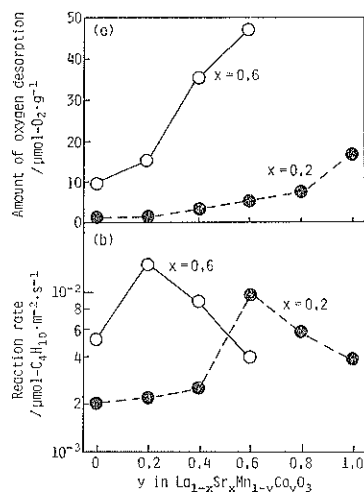


Fig. 6 Effects of Co substitution for Mn of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ on the catalytic and oxygen-desorptive properties.

- (a) amount of oxygen desorption below 500°C
- (b) rate of *n*-butane oxidation at 190°C

Table 3 Defect structure and catalysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

	Defect structure	Effect of Sr substitution	Catalysis
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	Oxygen vacancy ($0 \leq x \leq 1.0$)	Control of the amount and activity of active oxygen in the bulk	Intrafacial
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Cation vacancy ($x=0, 0.2$) Stoichiometric ($0.4 \leq x \leq 1.0$)	Modification of surface properties such as oxidation power, oxygen adsorptive property	Suprafacial

0.6 で最大となり, これは触媒の酸化力, 300°C での可逆吸着酸素量, 酸素の同位体平衡化活性の序列と平行関係にあると報告しており, 本研究の結果もほぼこれらと合致する。

以上のことから $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の酸化活性は Sr 置換量 0.6~0.8 で最大活性を示すが, これは Sr 置換による表面酸素の性質の改変の結果あらわれると考えられ, バルクの特性変化で説明できる Co, Fe 系とは対照的である。研究者により最高活性を示す組成が異なるのは, このような高 Sr 組成領域では, 焼成条件によりペロブスカイト単相が生成する場合や低活性な SrMnO_3 との混合相になる場合があり, 混合相となる場合には生成割合がわずかな調製条件の差により異なるためであると推定される。

3.3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系

Fig. 6 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 系 ($x=0.2, 0.6$) のブタン酸化活性 (190°C)*と 500°C 以下での酸素脱離量の Co 置換量依存性を示す。Fig. 6 (a) から明らかなように, 両系の酸素脱離量は y とともに増加するが, 触媒活性 (Fig. 6 (b)) はその傾向と一致せず, $y=0.2$ ($x=0.6$) $y=0.6$ ($x=0.2$) で最高活性を示した。このような活性序列を与える理由は今のところ明らかではないが, これまで最も活性が高いと言われてきた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系を複合することによって活性がさらに増大することは興味深い知見である。我々はこの他にも $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 系を複合することによっても活性が増大することを見出している¹⁰⁾。従来, ペロブスカイト型酸化物の触媒特性に対する A サイト置換効果はよく調べられているが, 上記の結果は B サイト置換によっても活性を制御できることを示しており, A サイトや B サイトに適当な金属を複合することにより, さらに高性能な触媒が設計できる可能性を示唆している。

4. Mn 系と Co 系ペロブスカイト型酸化物の触媒特性の比較

我々のこれまでの Co 系における結果⁵⁾とここで得られた Mn 系での結果をあわせて, 両系の欠陥構造と触媒作用を Table 3 に示した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系では x の全範囲において酸素欠陥型であり, 酸素空孔に収着した酸素の反応性と量により酸化触媒特性を制御している。Voorhoeve ら¹⁷⁾はペロブスカイト型酸化物上での触媒反応を, バルク酸素が関与する, いわゆるレドックス機構で進む Intrafacial 反応 (I-機構) と, 表面反応で進む Suprafacial 反応 (S-機構) に分類している。この分類に従えば, Co 系の触媒作用はバルク内の酸素欠陥が重要な働きをする I-機構であるといえる。これに対して $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では, $x=0$ および 0.2 でカチオン欠陥型, $x \geq 0.4$ ではほぼ定比組成型となる。ただし, x が大きいところでは酸素欠陥が生成する可能性もあるが, その量は Co 系に比べて非常に少ないものであろう。御園生らは, $\text{Co}^{18)}$ および Mn 系⁹⁾の同位体交換反応を行い, Co 系ではバルク内部まで交換にあずかるのに対し, Mn 系では表面に限られると報告しており, この結果は Mn 系の格子中での酸化物イオンの拡散が遅い, 即ち酸素欠陥量が少ないことを示していると考えられる。このような Co 系と Mn 系の欠陥構造の違いは, Mn にくらべて Co は 4 価が不安定あるいは生成しにくいことに由来すると考えられる。Mn 系の触媒作用については, 活性と低温側ピークの脱離量とに良い相関性があるものの, その量が表面 1 層分よりはるかに少ないことにより, 表面の酸素活性化能や酸化力などが重要で, S-機構が支配的であろう。Sr の置換効果は表面での Mn^{4+} や酸素欠陥濃度を上昇させ, 上記のような表面の性質を改変することにあると考えられる。

B サイトを複合した系では, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ のように両エンドメンバー ($y=0$ および $y=1.0$) とともに I-機構が支配的なものの複合では, 酸素脱離量 (酸素欠陥量) により触媒活性が説明できるが¹⁰⁾, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}$

* 転化率が 30% 以下の領域で比較するために, Fig. 5 (227°C) と異なり, 190°C での酸化速度を用いた。

Co_3O_4 のように I-機構と S-機構で進むものの複合では両者の相関性は見られない (Fig. 6)。この場合、両機構の兼ね合いにより触媒活性が向上した可能性もあり、今後さらに詳細な検討が必要である。

文 献

- 1) 山添 昇, 寺岡靖剛: 触媒 **25**, 196 (1983).
- 2) 中村悌二, 御園生誠, 内島俊雄, 米田幸夫: 日化 **1980**, 1679 (1983).
- 3) 寺岡靖剛, 田上義實, 山添 昇, 清山哲郎: 九大総合理工研究科報告 **6**, 9 (1984).
- 4) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr. and E. M. Vogel: J. Am. Ceram. Soc. **60**, 28 (1977).
- 5) 寺岡靖剛, 古川祥一, 山添 昇, 清山哲郎: 日化 **1985**, 1529 (1985).
- 6) Y. Teraoka, H. M. Zhang and N. Yamazoe: Chem. Lett. **1985**, 1367 (1985).
- 7) M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira and T. Seiyama: J. Phys. Chem. **80**, 1989 (1976).
- 8) T. Negas and R. S. Roth: J. Solid State Chem. **1**, 409 (1970).
- 9) T. Nitadori, S. Kurihara and M. Misono, J. Catal. **98**, 221 (1986).
- 10) 清水 崇, 森若幸弘: 日化 **1978**, 1462 (1978).
- 11) T. Nitadori and M. Misono: J. Catal. **93**, 459 (1985).
- 12) R. J. H. Voorhoeve: "Advanced Materials in Catalysis" (Academic Press, New York, 1977) p. 129.
- 13) B. C. Tofield and W. R. Scott: J. Solid State Chem. **10**, 183 (1974).
- 14) K. Sakata, T. Nakamura, M. Misono and Y. Yoneda: Chem. Lett. **1979**, 273 (1979).
- 15) Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe and T. Seiyama: Chem. Lett. **1984**, 893 (1984).
- 16) 張 華民, 寺岡靖剛, 山添 昇, 清山哲郎: 第4回表面科学会討論会予稿集, p. 57 (1984).
- 17) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble: Ann. N. Y. Acad. Sci. **272**, 3 (1976).
- 18) T. Nakamura, M. Misono and Y. Yoneda: Bull. Chem. Soc. Japan. **55**, 394 (1982).