

学術論文

LaMnO₃ ペロブスカイト型酸化物のマイクロ波加熱昇温特性を支配する 因子についての考察

Research on Factors Controlling the Heating Behavior of LaMnO₃ Perovskite-type Oxides under Microwave Irradiation

永長 久寛^{1*}、那須 勇作²、小田 学²
Hisahiro Einaga, Yusaku Nasu, Manabu Oda

1. 九州大学大学院総合理工学研究院、2. 九州大学大学院総合理工学府

1. 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1, 2. 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

1. Department of Material Sciences, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka, 816-8580, Japan

2. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka, 816-8580, Japan

corresponding author*, e-mail address : einaga.hisahiro.399@m.kyushu-u.ac.jp

キーワード: マイクロ波、ペロブスカイト型酸化物、昇温特性、誘電加熱

Keywords: microwave, perovskite-type oxides, heating behavior, dielectric heating

Abstract

Microwave-assisted catalytic oxidation process is expected to be an alternative pollution control technology to the supported metal catalyst combustion method. Perovskite-type oxides containing transition metals as B-sites have high oxidation capabilities and excellent temperature enhancement properties by microwave heating. In this paper, we report on LaMnO₃. The effects of sample treatment conditions, such as catalyst calcination temperature, grain preparation conditions, and post-heating treatment, were investigated in detail.

1. 緒言

触媒酸化反応は重要な環境浄化プロセスであり、白金、パラジウム等の貴金属を活性成分としてアルミナなどに高分散担持された触媒が固定発生源用の排ガス浄化触媒として用いられている。しかし、これらの貴金属は希少元素であり、近年著しく高騰しているため、貴金属を使用しない新しい触媒プロセスの開発が強く求められている。貴金属代替触媒としてペロブスカイト型酸化物が有望であり、その触媒酸化特性について詳

細に検討されている^{1,2}。ABO₃型ペロブスカイト型酸化物では、Bサイト金属イオンが6つの酸化物イオンと結合し、BO₆ユニットを形成する。これは酸素原子を介して隣接するユニットと連なり、12面体サイトにAサイト金属イオンが配置される(図1)。ペロブスカイト型酸化物のBサイトにMn、Coを配置すると高い酸化還元機能が発現し、Aサイトイオンの価数や大きさを変えることでその特性がさらに向上する。また、マイクロ波加

熱に寄与する物性（導電性、誘電性、磁性）はペロブスカイト型酸化物の組成に依存する³。従って、その構成元素を適宜選択することによりマイクロ波照射下におけるペロブスカイト型酸化物の触媒酸化特性を制御することが可能である。

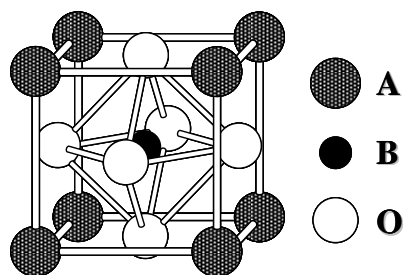


図1 ペロブスカイト構造

ABO₃ ペロブスカイト型酸化物の構造安定性は式(1)に示されるトレランスファクター(*t*)により規定される。

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

ここで、*r_A*、*r_B*、*r_O*はそれぞれイオンA、B、Oの半径を示す。一般にペロブスカイト構造をとるためには *t* が 0.71 以上であることが必要であり、その値が 1 となれば対称性の高い理想的なペロブスカイト構造となる。

マイクロ波加熱による触媒酸化反応では、触媒酸化特性に加えて、その昇温特性、すなわちマイクロ波吸収特性が重要な支配因子である。固体材料により吸収されるマイクロ波電力量 *P* は固体材料の誘電特性より求められる (式2)。

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta |E|^2 \quad (2)$$

ここで、 σ は総有効導電率、*E* は内部電界の大きさ、 ϵ_0 は真空の誘電率、*f* はマイクロ波周波数を表す。ペロブスカイト型酸化物の誘電率はその構造に依存し、許容因子 *t* の値が 1 に近くなるにつれて誘電損失が低下する。従って、A、B サイト金属のイオン半径が重要な因子となる。また、ペロブスカイト型酸化物の陽イオン/酸素空孔の数が増えると誘電率と誘電損失が増大し、そのマイクロ波照射下での昇温特性が向上すると考えられる。

本研究では、酸化触媒特性に優れた LaMnO₃ について、マイクロ波昇温特性を支配する因子について検討した。

LaMnO₃ は 2.45 GHz のマイクロ波照射により昇温するため、これまでにマイクロ波を援用した触媒酸化反応に用いられてきた。La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物およびこれに異種元素を添加した触媒は CO^{4,5}、メタン^{6,7}、ディーゼルパーティキュレート⁸ などの接触酸化に適用され、その有効性が示されている。LaMnO₃ の調製条件を様々に変えた際の物性変化、およびこれらが LaMnO₃ の昇温特性に及ぼす影響について詳細に検討した。

表1 ペロブスカイト型酸化物試料の調製条件

試料	調製条件			図
	焼成条件	造粒条件	ポスト処理	
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	30 MPa-3min, 250-710 μm	—	4, 5, 6, 9
LaFeO ₃	950 °C, 5 h	30 MPa-3min, 250-710 μm	—	4
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	10 MPa-3min, 250-710 μm	—	7
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	50 MPa-3min, 250-710 μm	—	7
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	60 MPa-3min, 250-710 μm	—	7
LaMnO ₃	650 °C, 5 h	なし	—	8
LaMnO ₃	650 °C, 5 h	30 MPa-3min, 250-710 μm	—	8
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	30 MPa-3min, 250-710 μm	400 °C, 5 h	9
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	30 MPa-3min, 250-710 μm	500 °C, 5 h	9
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	30 MPa-3min, 250-710 μm	600 °C, 5 h	9
LaMnO ₃	950 °C, 5 h	30 MPa-3min, 250-710 μm	800 °C, 5 h	9
LaMnO ₃ -LaFeO ₃	950 °C, 5 h	物理混合後 30 MPa-3min, 250-710 μm	—	10
LaMnO ₃ -LaFeO ₃	950 °C, 5 h	物理混合後 30 MPa-3min, 250-710 μm	850 °C, 5 h	11

2. 方法

2-1. LaMnO₃ の調製

LaMnO₃ は La(NO₃)₃・6H₂O (>99.9 %, Wako)、Mn(NO₃)₂・6H₂O (>99.9 %, Wako) を原料とした蒸発乾固法により調製した。金属硝酸塩を組成比と同じになるように秤量し、蒸留水に溶解した後、全金属モル数の 1.5 倍の

リンゴ酸 (>99.0 %, キンダ化学、図2) をさらに添加した後、この溶液を攪拌しながら加熱し、蒸発乾固させた。得られた前駆体を乳鉢で15分間混合し、電気炉を用い650–950°Cにて5時間焼成した。蒸発乾固の際、リンゴ酸(図2)を金属硝酸塩水溶液に加えることにより均質な前駆体を得られ、550°C以上の加熱処理でペロブスカイト相が形成することを確認している。

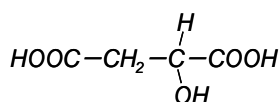


図2 リンゴ酸

ペロブスカイト型酸化物の結晶構造はXRD(RIGAKU RINT 2200)により測定した。試料の表面積は77 Kにおける窒素吸着等温線よりBET法により求めた(LaMnO₃の表面積 650°C焼成: 17.8 m²/g、950°C焼成: 3.2 m²/g、L、LaFeO₃の表面積 950°C焼成: 1.6 m²/g)。試料を整粒する際には、一軸加圧器に試料1.0 gを充填し、10–60 MPaで加圧した後、得られたディスクを粉砕し、250–710 μmに分級した。特に表記がない限り、整粒時の加圧条件を30 MPaとした。各試料の調製条件および成型・加圧条件、ポスト処理条件を表1に示す。

2-2. マイクロ波照射下におけるペロブスカイト型酸化物の昇温プロファイル測定

マイクロ波加熱はIDX製グリーンモチーフIIにより、2.45 GHzにて行った。所定量のペロブスカイト型酸化物を充填したパイレックスガラス製試験管(外径18 mm φ、長さ180 mm)もしくは石英製三重管リアクタ(図3)をマイクロ波照射装置の導波管内中央部に配置し、所定の出力(30–500 W)にてマイクロ波を照射した。触媒層温度の測定には光ファイバー温度センサ(アンリツ

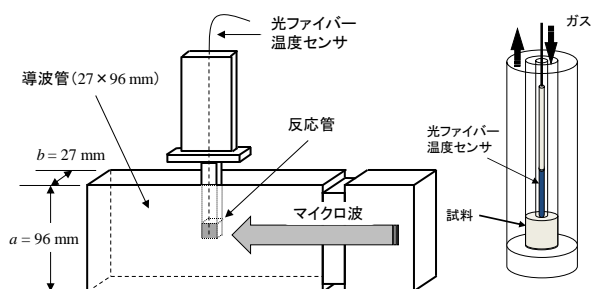


図3 マイクロ波照射装置
(左) 導波管、(右) 三重管リアクタ

計器 AMOTH FL-2000、FS400)を用い、いずれのリアクタを用いた場合もガラス管を挟んで温度センサを触媒層と接触させた。所定の設定電力でマイクロ波を照射させ、消費電力および触媒層温度の経時変化を定常温度に達するまで追跡した。なお、三重管リアクタを用いた場合には20%-O₂/80%-N₂混合ガスを100 mL/minで流通させた状態にて、もしくは三重管リアクタ混合ガスで予めパージした後にマイクロ波を照射した。

3. 結果と考察

3.1 各種ペロブスカイト型酸化物の昇温特性

本実験で用いているマイクロ波加熱装置は、反射波との合成によって導波管(反応炉)内に定在波が生じ、電界の最大振幅と、磁界の最大振幅の位置が1/4波長分だけずれた状態となっている(図4)。導波管内における試料の位置を変えることで、試料の一定出力照射下における定常温度と電磁界のエネルギー密度との相関関係について調べた。整粒後の試料(0.2 g)をA(導波管内の磁界強度が強い位置)、B、C(電界強度が強い位置)の3箇所それぞれに設置し、試料層の温度変化を定常温度に達するまで測定した。

図5(a)、(b)にLaMnO₃、LaFeO₃の定常温度を示す。定常温度は試料設置位置によって異なり、導波管中央部

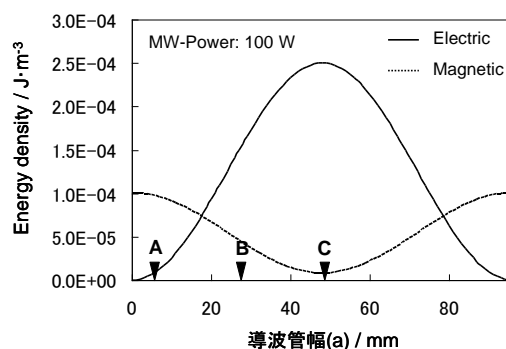
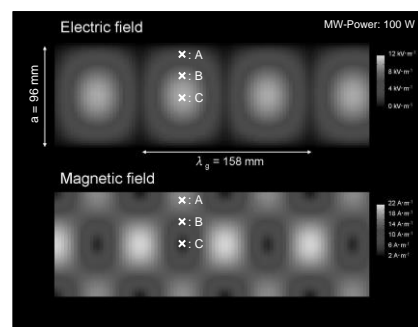


図4 導波管内における電界および磁界のエネルギー密度分布。A、B、Cは試料設置位置

(C) に向かうにつれて高くなった。この挙動と図3のエネルギー密度の分布を比較すると定常温度は電界エネルギー密度が上昇するにつれて増大し、磁界エネルギー密度分布の影響をほとんど受けないことが確認された。ペロブスカイト型酸化物は主にマイクロ波の電界により加熱されること、すなわちペロブスカイト酸化物のマイクロ波加熱に寄与する因子は主に誘電損失であることがわかった。

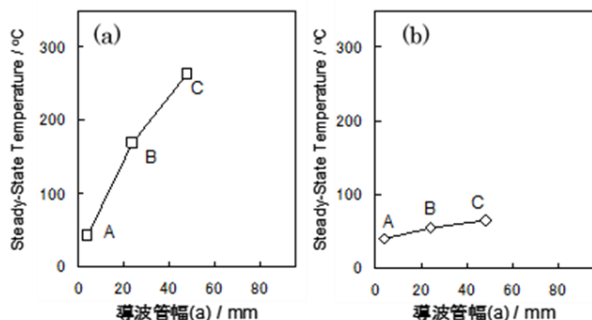


図5 マイクロ波照射下での触媒層温度の導波管内位置依存性。(a)LaMnO₃、(b)LaFeO₃

なお、LaMnO₃、LaFeO₃ いずれも昇温挙動について良好な再現性を得ることが可能であり、マイクロ波出力に応じた定常温度が得られた。一方、酸化マンガン、酸化鉄を試料とした際には触媒反応に最適な温度範囲(200~400°C)にて定常温度が得られ難く、温度を制御することが困難であった。

950°Cで焼成したLaMnO₃試料を電界強度が最大となる位置に固定し、マイクロ波出力を変えた際の昇温プロファイルを図6に示す。一回目の照射実験では、50~250 Wの出力範囲でマイクロ波出力の増加に伴って温度が上昇し、いずれもほぼ定常温度を示した。しかし、マイクロ波出力300 W時には180°Cを超えて急激に温度が上昇する傾向が見られた。続いて、この試料を降温させた後に再度加熱昇温すると、一回目に比べて同じマイクロ波出力でも温度上昇しやすくなった。さらに続けて降温-昇温プロセスを繰り返したところ、二回目と同様の昇温プロファイルを示し、再現性も良好であった。この「マイクロ波照射効果」はBサイトの金属種をCo、Feに変えた際にも発現した。

マイクロ波照射後のLaMnO₃試料を一旦試料管から出した後、再度試料管に装填し、同様にマイクロ波照射を

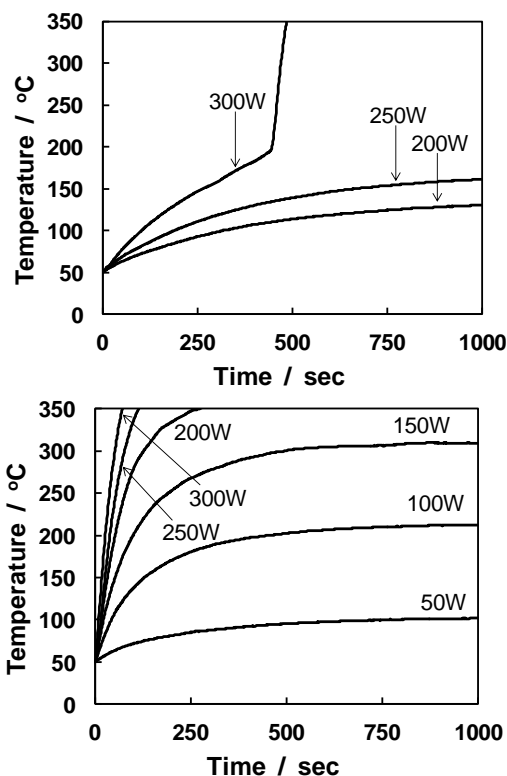


図6 LaMnO₃のマイクロ波照射下における昇温特性(上)照射1回目、(下)2回目

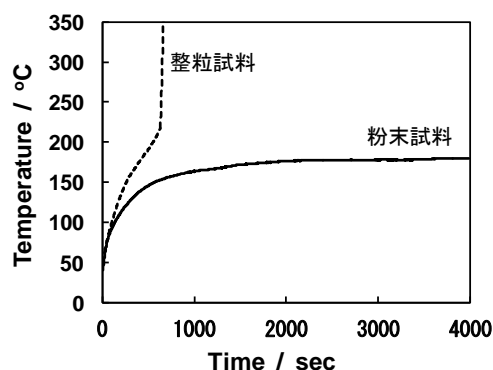


図7 マイクロ波照射下(出力300W)におけるLaMnO₃の試料温度変化

行っても昇温プロファイルは変化しなかった。一方、マイクロ波加熱昇温後の試料を再度粉碎した後に再度整粒してマイクロ波照射を施すと、一回目のマイクロ波照射時と同様の昇温プロファイルを示した。LaMnO₃の粒子間の接触性がマイクロ波加熱特性に影響を及ぼすと考えられる。なお、マイクロ波加熱下、酸素欠陥サイトの生成により導電率が増加し、昇温特性が向上した可能性がある。LaMnO₃のXRDパターンはマイクロ波加

熱前後で変化が見られず、格子欠陥サイトの生成は確認できなかった。

ず、整粒した試料に比べ昇温特性が低かった (図 7)。整粒過程では高次粒子径を 250-710 μm に分級するた

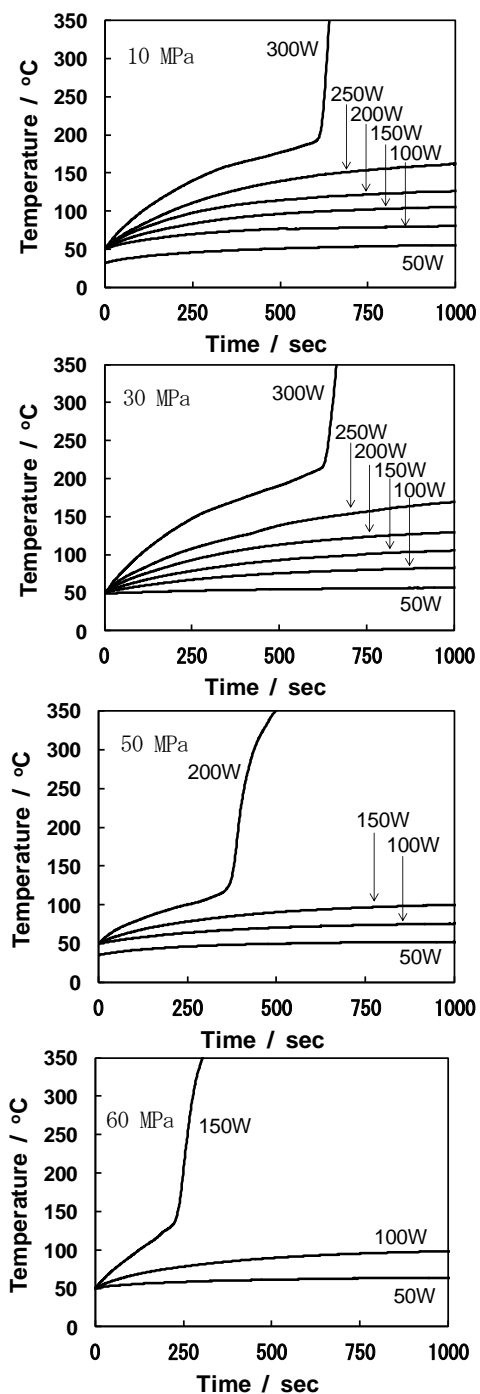


図 8 整粒時の加圧条件を変えた LaMnO₃ 試料のマイクロ波昇温特性

3.2 昇温特性試料形態依存性

試料の整粒がマイクロ波加熱昇温特性に与える影響について検討した。950°Cで焼成した LaMnO₃ 試料を乳鉢で粉砕したのみの粉末試料では急速昇温挙動が発現せ

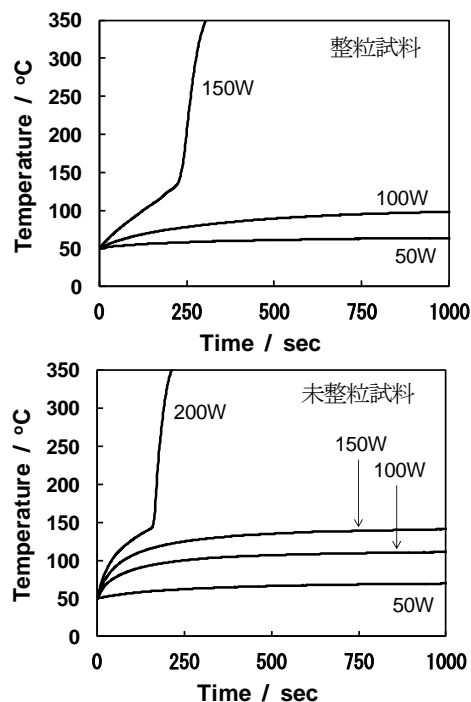


図 9 650°Cで焼成した LaMnO₃ のマイクロ波昇温特性

め、試料を加圧成型後に粉砕している。従って、整粒試料と未整粒の粉末試料では一次粒子間の接触性が異なり、整粒過程で一次粒子間が圧縮されて接触性が変化し、マイクロ波昇温特性が向上すると推察された。なお、ディスク成型した試料は昇温しにくいのに対し、これを粉砕した試料は昇温しやすくなることがわかった。試料を成型することでマイクロ波が試料に侵入しにくくなり、粒子が小さくなることでマイクロ波が浸透する試料量が増大すると考えられる。

一次粒子間の接触性が LaMnO₃ のマイクロ波加熱特性に及ぼす効果について検討するため、950°Cで焼成した試料を加圧成型する際の印加圧力を 10-60 MPa の範囲で変えてマイクロ波照射時の LaMnO₃ 触媒層温度を追跡した (図 8)。印加圧力を 10 MPa とした試料では 30 MPa 加圧試料と同様の温度プロファイルを示した。一方、印加圧力を増加させると、急速昇温現象が発現する温度が 200°C から 150°C に低下した。一次粒子間の接触性が変化することにより、マイクロ波昇温特性がさらに向上し、急速昇温が開始する温度が低下するものと考えられる。

3.3 LaMnO₃の昇温特性の焼成温度依存性

LaMnO₃のマイクロ波昇温特性は焼成温度に依存した。650°Cで焼成したLaMnO₃について、整粒試料と未整粒試料の昇温特性を図9に比較する。650°Cで焼成した試料ではマイクロ波出力150Wにおいて急速昇温が発現した。焼成温度を低下させることで結晶子径が低下し、表面

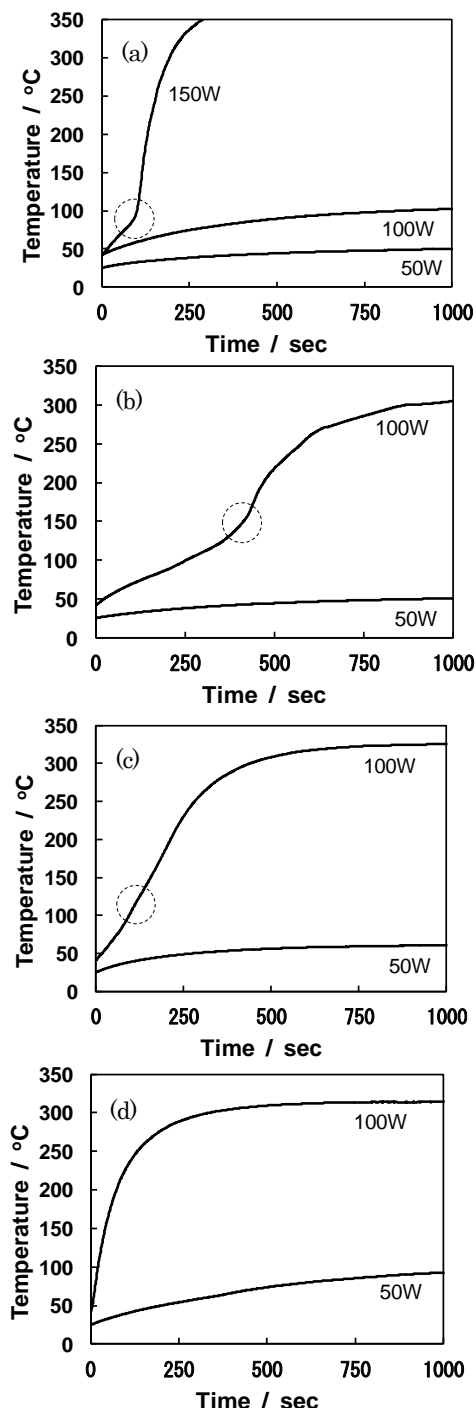


図10 整粒およびポスト加熱処理後のLaMnO₃のマイクロ波加熱昇温特性

(a)400°C、(b)500°C、(c)600°C、(d)800°C

積が増大しており、これらの物性がマイクロ波昇温特性に影響を与えることが示唆された。

3.4 整粒試料の加熱処理による昇温特性の向上

3.2、3.3ではLaMnO₃の低温焼成および整粒により一次粒子間の接触性が向上し、マイクロ波加熱時のLaMnO₃の昇温特性が向上することを明らかにした。LaMnO₃を整粒した後、さらに加熱処理(ポスト加熱処理)を施すことで一次粒子間の相互作用を変化させ、昇温特性に影響を調べた。

950°Cで焼成したLaMnO₃試料を30 MPaで加圧成型、整粒した後、400-800°Cで5時間加熱処理した。これらの試料のマイクロ波昇温特性を図10に示す。400°Cでポスト加熱処理した試料では150 Wのマイクロ波出力下、100°C程度の触媒層温度に達すると急速昇温挙動が現れた。この温度はポスト加熱処理を施さない試料に比べて低く、整粒粒子の加熱処理がマイクロ波昇温特性の向上に資することがわかった。ポスト加熱処理温度を高くするにつれてマイクロ波照射時の触媒層温度の上昇速度が増大し、特に、800°Cでのポスト加熱処理により二段階の昇温挙動が消失し、100 W出力で約300°Cの定常温度に達した。これらの結果は、一次粒子間の接触性の変化と部分的な焼結によりペロブスカイト型酸化物粒子の昇温特性が著しく向上することを示している。

3.5 LaMnO₃とLaFeO₃の物理混合による昇温特性への影響

上述した通り、マイクロ波加熱昇温特性はLaMnO₃の一次粒子間の接触性に依存する。昇温特性の異なる異種粒子が混在した際のマイクロ波加熱昇温特性について検討した。LaMnO₃とLaFeO₃を物理乳鉢で30分間粉碎・混合した後に整粒した試料について、マイクロ波照射開始1000秒後に測定した温度を図11に示す。急速昇温挙動が観測されず、触媒層温度が低いままであった。一方、LaMnO₃-LaFeO₃混合試料を整粒後に加熱処理を施すとマイクロ波加熱昇温特性が向上し、特にLaMnO₃/LaFeO₃混合比が6/4以上で著しく昇温特性が上がった(図12)。マイクロ波加熱昇温特性はLaMnO₃粒子間の接触点に依存することが確認された。

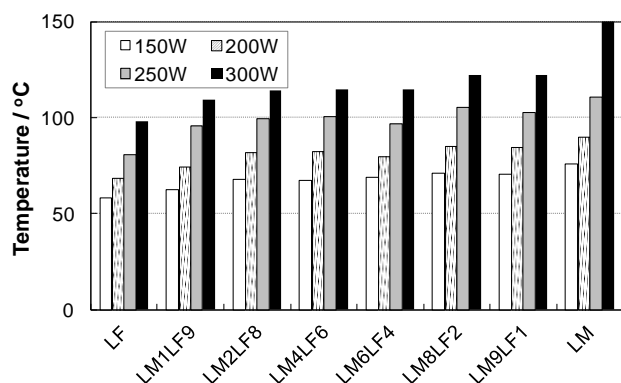


図 11 LaMnO₃-LaFeO₃ 物理混合試料の昇温特性

※マイクロ波照射開始 1000 秒後における試料温度

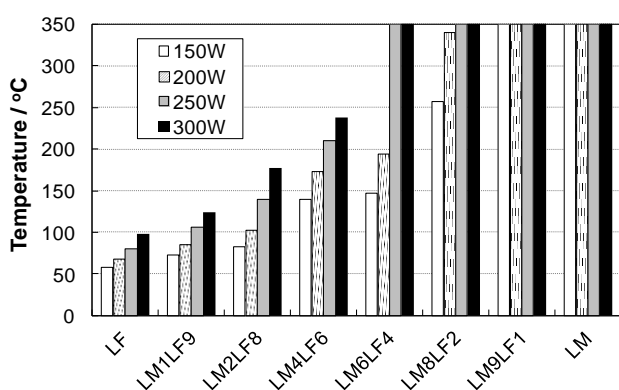


図 12 LaMnO₃-LaFeO₃ 物理混合試料 (800°C-5 時間加熱処理後) の昇温特性

※マイクロ波照射開始 1000 秒後における試料温度

5. 結論

本研究では、ペロブスカイト型酸化物 LaMnO₃ の焼成条件、整粒条件を変えた際のマイクロ波昇温特性について詳細に検討した。整粒粒子内の一次粒子間の相互作用を変化させることで昇温特性の制御ができることが可能となり、加圧処理、加熱処理を施して一次粒子間の接触点を増加させること、部分焼結を促すことにより昇温特性が著しく向上した。ペロブスカイト型酸化物を触媒とした反応では、触媒の組成のみならず高次粒子の構造制御が重要であることが明らかとなった。

6. 謝辞

本研究は JSPS A-STEP (JPMJTR20TE) の助成を受けて行った。

引用文献

1. M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Chem. Rev., 101, 1981 (2001).
2. S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyat, S. Laassiri, H. Alamdari, Chem. Rev., 114, 10292 (2014).
3. Y. Zhang-Steenwinkel, H. L. Castricum, A. Blik, E. Esveld, J. Mater. Sci., 42, 5851 (2007).
4. Y. Zhang-Steenwinkel, L. M. van der Zande, H. L. Castricum, A. Blik, Appl. Catal. B: Environ., 54, 93 (2004).
5. H. Einaga, Y. Nasu, M. Oda, H. Saito, Chem. Eng. J., 283, 97 (2016)
6. Y. Zhang-Steenwinkel, H.L. Castricum, J. Beckers, E. Eiser, A. Blik, J. Catal., 221, 523 (2004).
7. Y. Zhu, Y. Sun, X. Niu, F. Yuan, H. Fu, Catal. Lett. 135, 152 (2010).
8. Y. Zhang-Steenwinkel, L. M. van der Zande, H.L. Castricum, A. Blik, R.W. van den Brink, G.D. Elzinga, Chem. Eng. Sci., 60, 797 (2005).

Manuscript received: Jul. 25, 2021

Revised: Aug. 20, 2021

Accepted: Sep. 27, 2021