

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

寺岡 靖剛 (九州大学、総合理工学研究院、教授)

共同研究者

島ノ江 憲剛 (九州大学、総合理工学研究院、教授)

佐々木 一成 (九州大学、工学研究院、教授)

清水 陽一 (九州工業大学、工学部、教授)

定岡 芳彦 (愛媛大学、理工学研究科、教授)

八尋 秀典 (愛媛大学、理工学研究科、教授)

Kjell Jansson (ストックホルム大学、アレニウス研究所)

3. 研究内容及び成果

<九州大学グループ>

(1) **ナノ・メソプロセスング**: ナノ/メソ/マクロ制御を戦略とした高性能触媒システムの構築、開発に対して、それぞれに最適なプロセスングを開発した。アルミナ担体へのペロブスカイトの高分散担持に対して、細孔内を反応場としてペロブスカイト(主に LaMnO_3) やその前駆体を in-situ 合成をする方法が極めて有効であることを見出した。Incipient Wetness (IW) 法や細孔内で制御して水酸化物前駆体を合成することにより、高活性、高耐熱性アルミナ担持 LaMn(Fe)O_3 触媒の調製に成功するとともに、高担持量触媒調製のための細孔内外への選択的なペロブスカイト生成を可能にする方法を開発した。カーボン担体へのペロブスカイトの担持においては、逆ミセル法では、サイズ、収量の観点からペロブスカイトナノ粒子調製に最適な条件を見出すとともに、高原子価 Mn を安定に生成させる酸化還元を利用した逆ミセル法を開発した。逆均一沈殿法では、より微細なナノ粒子を調製するためにキレートを添加した修飾逆均一沈殿法を開発した。

(2) **排ガス浄化触媒**: 上記の IW 法で合成した 10wt% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のプロパン完全酸化活性は、650-1000 焼成の範囲内でほぼ一定で、1000 /20h 焼成ではアルミナ担持白金触媒を上回る高活性、高耐熱性アルミナ担持ペロブスカイト触媒であること、10wt% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を Pd の担体として用いることで、Pd/ Al_2O_3 を大きく上回る NO-CO 反応活性を示すことを見出し、 $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、それ自身の触媒特性のみならず、貴金属量低減のための担体としても有効である可能性を見出した。さらに、新規触媒材料である $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$ (SLM) と Pd の複合系における活性種としての Sr-Pd-O 複合金属酸化物、Pd/SLM や Rh/La-Sr-Mn-O 系におけるメカノケミカル法による貴金属のポスト固溶による組成傾斜型粒子の合成など、三元触媒における貴金属低減つながる知見を得た。

ディーゼルパティキュレート除去触媒では、耐 SO_x 性を兼ね備えた高活性触媒である $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ の開発、 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ のスス燃焼活性と表面積、活性種(K)の表面濃度、モルフォロジーの関係を明らかにするとともに、セラミックフォーム表面を $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ でコートして作製した触媒化 DPF の作製と特性評価を行い、非貴金属系の PM 除去触媒材料及び触媒化 DPF の設計指針に関する重要な知見を得た。

(3) **金属 空気電池電極触媒**: 酸素収脱着特性に優れているペロブスカイト型酸化物をナノ粒子化し、さらにそれをカーボン担体上に均一に分散担持した電極触媒を作製する技術、さらにこれらのサイズをナノおよびメソレベルで制御し、ガスおよび反応生成物の拡散を考慮した電極構造の設計について検討した。本研究の成果により、Pt/C 触媒を超える活性を示すペロブスカイト/C 触媒の開発に成功し(図 1)、金属 空気電池および次世代型食塩電解の新たな展開へ

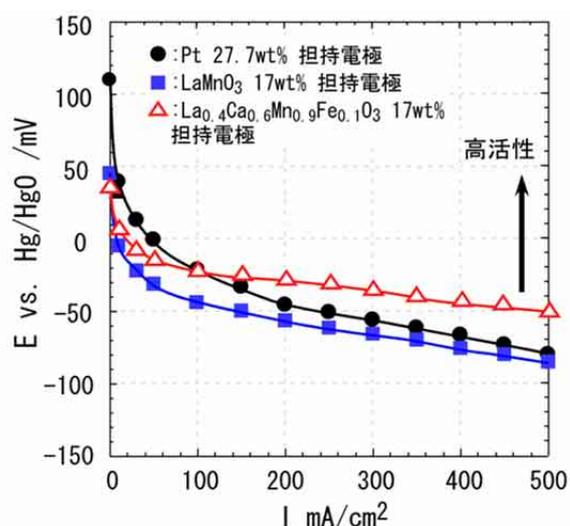


図1 逆ミセル法で作製した触媒の酸素還元特性(80℃、9MNaOH中)

の段階に移った。

(4) **薄膜型メンブレンリアクター**: 省エネルギー型酸素分離とそれを利用したメンブレンリアクター (MBR) への応用を目指して、新規ペロブスカイト混合導電性材料の探索、酸素透過膜デバイスの構造設計及びメタン MBR について検討した。新規材料については、Ba-Fe-O 系材料を中心に検討し、Fe の一部を Zn, Zr, In, Ce で、Ba の一部を La で部分置換することにより酸素透過性の優れた材料が得られること、Fe を Ga, Al で、Ba を Sr で部分置換した Ba-Sr-Fe-Ga(Al)-O 系材料が、酸素透過性と耐還元性を併せ持ちメタン部分酸化 MBR 用材料として極めて有望であることを明らかにした。さらに、実用性を備えた酸素透過膜デバイスとしての非対称構造膜の作製技術の確立、酸素吸脱着能を利用した温度あるいは温度 圧力スウィング酸素分離法の検討により、高温から中温排熱を利用した省エネルギー型酸素分離プロセスの構築の基盤を築いた。

(5) **固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極触媒**: 固体電解質である Sc_2O_3 安定化 ZrO_2 粉末と電極材料である $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ (LSM) の混合物を固体電解質側に配置して三相界面の増大を、高温焼成により粒子を肥大化させた LSM を集電体である Pt メッシュ (空気) 側に配した集電特性と多孔化によるガス拡散性の向上を可能にした 2 層構造電極が、発電特性、耐久性ともに優れていることを明らかにした。

<九州工業大学グループ>

ペロブスカイトを電極と固体電解質を組み合わせた新規な全固体型セリン酸水素イオンセンサを提案し、その作動を検討した。固体電解質 ($\text{Na}_5\text{DySi}_4\text{O}_{12}$) ディスク上に LaCoO_3 等のペロブスカイト型酸化物薄膜と一対の金電極を取り付けた素子において、低周波数域での交流応答を用いれば、抵抗成分変化がリン酸水素イオン濃度の対数に比例して減少し、 NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- に対する選択性も良好な全固体型リン酸水素イオンセンサが構築できることを実証した。

<愛媛大学グループ>

(1) **ペロブスカイトナノ粒子の合成とマイクロ マクロ形態制御技術**: 遷移および希土類元素を 1:1 で含むヘキサシアノ有機金属錯体は、シアノ基の熱分解温度以下の 250 °C の低温においても緩やかに分解して 10 nm 程度のペロブスカイトを生成し、熱処理条件により表面積は 3 - 120 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ の範囲で制御できた。さらに、水溶性のニトロソ基を含む金属錯体及びその類似錯体を新たに合成し、熱分解により目的とする複合金属酸化物を得ることに成功し、金属錯体分解法によるペロブスカイトのナノ/マイクロ/マクロプロセッシングの水溶液系への展開を可能にした。

(2) **触媒活性の評価**: 結晶性金属シアノ錯体 $\text{Sm}[(\text{Co}(\text{CN})_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}[(\text{Fe}(\text{CN})_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 500-1000 °C で焼成して得たペロブスカイト型酸化物 (SmCoO_3 , SmFeO_3) の CO 酸化触媒活性は、450-600 °C 焼成で最大を示した。焼成温度の上昇による結晶性向上、表面炭酸イオンの存在による酸化物粒子の成長の抑制とその脱離による活性サイトの出現の兼ね合いで説明でき、金属錯体分解法で合成したペロブスカイト粒子の触媒活性からみた表面特性を明らかにできた。

(3) **大気ガスセンサ(オゾン, NO_x , VOC)**: Sm-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の Fe の一部を Co で置換することにより、基準となる空気中における伝導性を高め、検出作動温度の低温化が可能となり、結果としてオゾンと NO_2 の識別分離検出が可能となった。また、固体電解質 (YSZ) を用いる開放式センサの片側の Pt 電極を SmFeO_3 でコートすることにより (SmFeO_3 , Pt/YSZ/Pt)、EtOH、酢酸、ベンゼンなどの VOC に対する応答性を向上させることができた。

今後の展望: ペロブスカイトを対象とした本研究において、機能と構造の「ナノ/メソ/マクロ制御」の有効性が実証できたと思われる。酸素還元電極触媒に代表される貴金属代替を目標としたペロブスカイト触媒システムの実用指向研究を推進するとともに、省エネルギー・環境保全のコア技術である触媒システムの一環として基盤技術を確認し、この分野の科学技術の進展に寄与してほしい。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	1	24	83	39	35	31	5	0

論文は、質の高いジャーナルに投稿された。新聞発表がなかったのは惜まれる。

4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

直面する環境、エネルギー問題の解決に資する触媒材料、触媒システムとして注目されているペロブスカイト

を基盤材料にした実用化を目指した基盤研究を実施し、戦略目標に直接的に貢献できた研究チームである。その中で、酸素還元電極触媒として Pt/C の活性を超えた La-Ca-Mn-Fe-O/C の研究は、ペロブスカイトの目標の一つであった貴金属触媒を実質的に凌駕した点で注目される。これは活性点の原子レベル制御だけでなくナノ・メソ・マクロの階層構造を総合的に制御して初めて実現したものであり、昨今の元素戦略の観点で注目すべき成果である。

担持ペロブスカイト触媒、酸素透過膜、SOFC カソードなども、既知材料へのナノ/メソ/マクロ制御の戦略の有効性を示すものである。ペロブスカイトを用いた新しい環境センサの提案と実証、貴金属使用量の低減に繋がる新たな組成傾斜粒子の合成、ディーゼルパーティキュレート燃焼用の触媒、システム開発に対する基礎的知見は、それぞれの分野での新たな基礎科学展開や技術的なブレークスルーに貢献できる。何れも次世代の高性能省エネルギーデバイス、プロセスで、省エネルギーを通しての環境貢献が期待できる。DPM の燃焼触媒に関しては、大手自動車メーカーと共同研究して実用化を目指している。

4 - 3 . その他の特記事項 (受賞歴など)

受賞者	山添 昇	授与機関	日本国	受賞日	平成 15 年 5 月 1 日
賞の名称	紫 綬 褒 章				
受賞者	清水 陽一	授与機関	米国、国際技術交流協会	受賞日	平成 16 年 5 月 1 日
賞の名称	ITE Research Award 受賞				
受賞者	清水 陽一	授与機関	電気化学会化学センサ研究会	受賞日	2005 年 1 月 18 日
賞の名称	清 山 賞				

昇任・昇格など

・佐々木 一成:九州大学、助教授 教授