

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

寺岡 靖剛

(九州大学大学院総合理工学研究院 教授)

「ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築」

1. 研究実施の概要

ナノレベルで制御された前駆体合成を中心に据えた組成均一性の高いペロブスカイト超微粒子のウェットプロセッシングを基盤技術として、機能と構造をナノ、メソ、マクロのサイズ階層的に制御することにより、排ガス浄化触媒、空気-金属電池および固体酸化物形燃料電池用電極触媒、酸素選択透過型メンブレンリアクターの高性能化を達成し、実用性をもったペロブスカイト触媒システムの開発を目指す。ナノ制御前駆体および微粒子合成を可能にするウェットプロセッシング法の開発と高度化（ナノプロセッシング）、ナノ粒子の高分散担持や凝集状態、空間的分布、ヘテロ界面の制御などのメソプロセッシングを通してマクロサイズの高性能触媒システムを構築していく。

2. 研究実施内容

本研究では、ナノレベルで制御された前駆体合成を中心に据えた組成均一性の高い微粒子のナノプロセッシングを基盤として、機能と構造をナノ、メソ、マクロのサイズ階層的に制御することにより、環境・エネルギー分野で重要な排ガス浄化触媒、電極触媒システム、酸素透過型メンブレンリアクターの高性能化を目指している。平成15年度に得られた主な成果は以下の通りである。

I 排ガス浄化触媒

ペロブスカイトナノ粒子を安定に担持する方法として、アルミナ細孔内を反応場とする逆均一沈殿（RHP）法やIncipient wetness法を見出した。これらの方法によりアルミナに担持した LaMnO_3 、 LaFeO_3 触媒は、RHP法により別途合成した前駆体水酸化物の含浸法や硝酸塩水溶液の蒸発乾固法などで調製した触媒より高いプロパンの完全酸化活性を示すこと、活性が650-850°Cの間では焼成温度に依存しないことなどを明らかにし、これらの調製法は合成プロセスの簡便性などからも有効な方法であることがわかった。

貴金属-ペロブスカイト系触媒の検討において、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$ という触媒としては新しい材料が、 Sr-Pd-O を高分散に担持でき、高いNO-CO反応活性を示すPdの特異な担体として働くことを見出した。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ペロブスカイトにRh、Ruは固溶するが、Pt、Pdの固溶は困難であること、これらの貴金属添加では酸化活性は向上しないことなどを明ら

かにした。

ディーゼル排ガス中のパーティキュレート (PM) 酸化触媒として高い活性を示すMn系複合金属酸化物触媒の耐SO_xを評価したところ、Mn系ペロブスカイト触媒はSO_x被毒の影響を大きく受けるのに対し、K₂Mn₄O₈が耐SO_x性を兼ね備えた高活性触媒であることを見出した。

II 空気電池用酸素還元電極触媒

本研究ではペロブスカイト型酸化物前駆体の作製およびカーボン担体への担持法として逆ミセル法および逆均一沈殿法を用い、高い酸素還元特性を有する電極の開発を目指している。H15年度は両作製方法の最適化を中心に検討した。

逆ミセル法 安定な逆ミセルが得られる温度条件 (ポリオキシエチレン (6) ノニルフェニルエーテル) : 5~20°C, ポリオキシエチレン (5) ラウリルエーテル : 5~10°C) , および得られる酸化物の粒子径と最大収率の関係 (LaMnO₃の場合, 直径20, 50 nm でそれぞれ0.72, 13 g/L) を明らかにした。さらに, 調製中のMnイオンの還元を防ぐ方法として逆ミセル中に酸化剤 (過マンガン酸カリウム) を導入する方法を考案し, これらを基にして作製したLa_{0.4}Ca_{0.6}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O₃微粒子を担持したカーボン電極は, 市販の白金電極を凌ぐこれまでに報告例のない優れた特性を有することがわかった。

逆均一沈殿法 カーボン電極上にペロブスカイトを高分散に担持するためには, 微粒子が安定に分散したペロブスカイト前駆体水酸化物ゾルを作製する必要がある。従来の逆均一沈殿法にキレート剤 (EDTAなど) を併用した修飾逆均一沈殿法を開発し, LaMn系ペロブスカイト前駆体水酸化物ゾルが得られること, 本法によって作製した電極は逆ミセル法と同等な酸素還元特性を示すことを明らかにした。

III SOFC電極触媒のナノメゾーマクロ構造制御

SOFC電極触媒のナノメゾーマクロ構造制御の一環として, 炭化水素系燃料を供給した場合のアノード電極表面のナノ構造の変化を既存の電極材料で詳細に観察し, ペロブスカイトを含む電極と電解質との界面における微細構造制御研究への基盤的知見を得ることを目的とした。既存のアノード電極である多孔質のNiO-YSZサーメットの代わりにNi多結晶板を用い, n-Decaneを直接供給した内部改質後の微構造観察と表面状態の分析を行い, 炭素 (グラファイト) 析出が結晶粒界近傍で起こることなどを明らかにした。

IV 酸素透過型メンブレンリアクター

これまで酸素透過膜として応用されているペロブスカイト型酸化物混合導電体はコバルト系がほとんどであったが, 耐久性やメタン部分酸化用リアクターへの展開を図るには高い酸素透過性と耐還元性を併せ持つ材料の開発が必要である。この観点から材料探索を行い, La-Sr-Mn-Fe系やBa-Sr-Mn-Fe系ペロブスカイト型酸化物が既存のCo含有材料と同等かそれ以上の酸素透過特性を示すこと, 高温, 還元雰囲気 (例えば, 5%H₂/95%N₂, 1000°C) 中でもペロブスカイト構造を安定に保つことを明らかにした。さらに本材料はメタン部分酸化用メンブレンリアクターとして安定に作動することも確かめた。

酸素透過速度に対する表面反応 (酸素解離, 再結合) と酸化物イオンのバルク拡散の影響を明らかにすることは, 高性能な酸素透過膜開発の基礎的知見として必須である。代表

的な酸素透過膜材料であるLa-Sr-Co-Fe系ペロブスカイトの酸素透過能に対する膜表面の幾何学因子（ラフネス，表面積）と膜厚の影響を系統的に調べ，膜厚が薄くなるほどまた温度が高くなるほど酸素透過に対する表面状態の影響（即ち酸素透過における表面反応速度の寄与）が大きくなるということが明らかになった。

実用性をもった酸素透過メンブレンリアクターを構築するためには，緻密な酸素透過薄膜を支持するペロブスカイト多孔体の作製が必須である．ペロブスカイト前駆体を工夫することにより異方性の高いペロブスカイト粒子の合成法を開発し，それを利用することにより多孔質支持体の作製が可能であることを見出した。

3. 研究実施体制

九州大学グループ

- ① 研究分担グループ長：寺岡靖剛（九州大学大学院総合理工学研究院・教授）
- ② 研究項目：
 - ・液相法によるペロブスカイトのナノ・メソプロセスング
 - ・排ガス浄化触媒（ガソリン車用三元触媒，ディーゼル排ガス浄化触媒）
 - ・空気－金属電池用電極触媒
 - ・固体酸化物形燃料電池用電極触媒
 - ・薄膜型メンブレンリアクター

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- M. Hayashi, H. Uemura, K. Shimano, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Electrochemical Soc.*, 151(1) A158-A163 (2004)
- K. Sasaki, K. Watanabe, and Y. Teraoka, Direct-Alcohol Solid Oxide Fuel Cells: Current-voltage characteristics and fuel gas compositions, *J. Electrochem. Soc.*, **151** [7] A965-A970 (2004).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：0件）