

「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

微粒子担持触媒の調製法として前年度見出した担体細孔内を反応場とするIW (Incipient Wetness) 法について詳細な検討を行った。また排ガス浄化触媒では、貴金属含有 (担持) 触媒において貴金属使用量のミニマム化 (究極的には貴金属フリー) を目標とし、La-Sr-Mn系ペロブスカイトを宿主とした貴金属添加触媒の調製と特性評価を行った。さらにディーゼルパーティキュレート除去では、セラミックフォームをベースとしたフィルターを作製し、ディーゼルパーティキュレート除去能の評価を行った。金属-空気電池電極触媒に関しては逆ミセル法で作製した酸素還元電極の強アルカリ水溶液中における化学的および電気化学的安定性について評価した。固体酸化物形燃料電池 (SOFC) については、炭化水素系燃料などを供給した場合の電極表面のナノ構造変化を詳細に観察した。薄膜型メンブレンリアクターでは、前年度見出したBa-Sr-Mn-Fe系ペロブスカイト混合導電体を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクターの評価を行い、NiやRuをベースとした部分酸化触媒についての検討も行った。また、酸素分離膜用新規ペロブスカイト型酸化物の探索とマクロ多孔体を支持体とする薄膜型高性能酸素分離膜の開発を行った。環境物質計測デバイスでは、ペロブスカイト超微粒子、ナノ・メソ粒子を用いた厚膜・薄膜の合成法の確立、及びそれら厚膜・薄膜を電極に用いた水溶液中の環境イオン (リン酸水素イオン、硝酸イオン) 物質を電気化学的に計測するデバイスの基礎について検討を行った。

### 2. 研究実施内容

#### **排ガス浄化触媒**

IW法により調製した $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のXRD測定では20wt%担持においても結晶相の生成は認められなかったが、透過型電子顕微鏡観察および電子線回折により、結晶性のペロブスカイトナノ粒子が高分散担持されていることが確認された。また、アルミナ担体へのペロブスカイト触媒の担持量および、IW法による調製時の担体細孔利用率のプロパン完全酸化活性に対する影響を評価し、担持量は10-20wt%、細孔利用率は50-75%が最適であることを見出した。さらに種々のアルミナ担体にて評価したところ、不純物として硫黄分を含まず、細孔容積が大きくかつ細孔径分布の広いものが高活性を示す傾向があることがわかった。

本法は、極めて簡単な操作、使用溶液量ミニマムで高活性触媒が調製できるグリーン触媒調製法と位置付けられる。

La-Sr-Mn系ペロブスカイトへPt, Pd, Ru, Rhを添加した触媒のうち、格子中に固溶するRuやRh、特に前者で貴金属が表面に濃縮される組成傾斜型触媒としての可能性が示唆された。さらにディーゼルパティキュレート除去触媒では前年度見出した高いスス燃焼活性および耐SO<sub>x</sub>性を示すK<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>をコートしたセラミックフォームでディーゼル発電機排ガスの浄化試験を行った。作製した触媒付きフィルターにより、50%以上の排出パティキュレートの削減とフィルター再生温度の低下が可能であった。

#### 金属-空気電池電極触媒

逆ミセル法および逆均一沈殿法を用いてペロブスカイト型ナノ酸化物を作製し、これをカーボン粒子上に高分散担持することにより、高い酸素還元特性を有する電極の開発を目指した。逆ミセル法では、過マンガン酸カリウムを含有する逆ミセルを用いた部分置換ペロブスカイト型酸化物について、強アルカリ水溶液中での酸化物の安定性を評価するために、部分置換の効果、熱処理プロセスの最適化などを検討した。逆均一沈殿法では、昨年度開発した修飾逆均一沈殿法について作製条件の最適化、担持状態の解析、最適担持などの詳細について検討した。まず無置換系のLaMnO<sub>3</sub>について安定性を検討したところ、僅か3時間の分極で、電極活性は低下しないものの、酸化物の一部が分解することが明らかになり、またその分解量は焼成温度の増大に伴い、減少することがわかった。しかし、電極の焼成は700℃が限界であり、その焼成温度でも10%以上の分解が起こることから、BサイトのFe置換による安定化について検討した。Feで部分置換した電極は、無置換と比べ、高い安定性を示すことがわかったが、5日間の分極で17%の分解が見られた。そこで、Aサイトについても最適化を行ったところ、La<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>の電極において、分解量が5.5%まで抑制できることがわかった。この電極は、分解量が分極2日目で5.5%、5日目でも同じ5.5%であることから、長期の作動に優れていると考えられ、現在長期の分極評価を行っている。また、これらの安定性はBサイトのFe置換効果、およびAサイトのCa置換によるMnの高価数によると考えられる。

EDTAを添加した修飾逆均一沈殿法において、水酸化物粒子の凝集に及ぼすpH、温度、アルカリ量などについて検討を行い、数日間安定なゾルを得る条件を見出した。また、これを用いた電極への担持量と触媒の分散状態について調べたところ、わずか10wt.%担持でも逆均一沈殿法よりも高い酸素還元特性を示すことを明らかになり、電子顕微鏡による電極の微細構造観察から、酸化物粒子は逆均一沈殿法よりもさらに微細で、カーボン上に均一に高分散していることを確認した。

#### 固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極触媒

固体酸化物形燃料電池(SOFC)については、炭化水素系燃料などを供給した場合の電極表面のナノ構造変化を詳細に観察した。具体的には、電極表面のナノ構造を観察するためにまず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板を用い、燃料を直接供給した際の微細構造観察と表面状態の分析を行った。炭化水素燃料を用いる場合は

電池性能の劣化が測定されたが、アルコールやバイオガスを模擬した燃料供給時においては安定した発電特性が得られることが明らかになった。

### 環境物質計測デバイス

ペロブスカイト超微粒子、ナノ・メソ粒子を用いた厚膜・薄膜の合成法の確立、及びそれら厚膜・薄膜を電極に用いた環境イオンセンサデバイスの設計について検討した。酸化物微粉体は、高分子前駆体法、薄膜・厚膜作製法は、高分子前駆体法及び電気泳動法により行った。高分子前駆体法を用いた多成分系La系ペロブスカイト型酸化物 ( $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ : A': Ca, Sr, Ba, Ce B, B': Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 超微粒子の低温合成法を開発した。さらに、高分子前駆体の中間体ゲルを用いたスピニング法により、種々のペロブスカイト型酸化物薄膜が合成できることを見出した。高分子前駆体法から作製したLa-B-O系酸化物薄膜を電極に用いた素子により、リン酸水素イオン、硝酸イオンなどの環境イオン物質を電気化学的に計測できる新規なセンサデバイスを開発できる可能性を見出した。特に、La-Co-O系が高いセンシング特性を有することがわかった。

ペロブスカイト型酸化物ヘテロ緻密膜や傾斜材料の開発を目指し、高分子前駆体法で作製した酸化物微粉体を出発原料に用いた電気泳動法による酸化物厚膜の作製法を検討した。アルコールベースの電解浴中で、各種添加剤、槽電圧、pH等を調整することにより、ペロブスカイト型酸化物厚膜を電気泳動法により作製可能なことを見出しつつある。

### 薄膜型メンブレンリアクター

省エネルギー型酸素分離プロセスを目的とした、酸素分離膜用新規ペロブスカイト型酸化物の探索とマクロ多孔体を支持体とする薄膜型高性能酸素分離膜の開発を目指した。新規ペロブスカイト型酸化物としてZr置換Ba-Fe系材料について検討を行った。また、マクロ多孔体を支持体とする分離膜では支持体作製の最適化を行った。Zrの置換量 (Zr=1.0%~10%) が酸素透過能に及ぼす影響について検討を行ったところ、Zrの置換量が2.5%のときに高い酸素透過能特性を示すことがわかった。また、置換量と結晶構造の関係を調べたところ、2.5%~10%置換の場合にはいずれも室温で立方晶構造を示すが、無置換系では六方晶であり、本系においても立方晶系が低温からの酸素分離に有用であることが確認された。また、酸素透過能の違いが何に起因しているかを調べるために、ヨードメトリ法を用いて酸素欠陥量を評価したところ、酸素欠陥量と酸素透過能の間に相関が見られ、酸素欠陥が多いほど高い酸素透過能を有することがわかった。その他、仮焼成温度や組織の微細構造についても有用な知見が得られた。

多孔質支持体材料に関しては $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{CoO}_3$  (A=Sr, Ca) の検討を行った。化学量論比で $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{CoO}_3$  (A=Sr, Ca) となるように試料を調製した場合、Sr, Caどちらを置換した系においてもXRDパターンからは単相の立方晶ペロブスカイト相は確認されず、蛍光X線による組成分析からもSr, Caのほとんどが原料組成比よりも少なくなっていることが確認された。そこで、目的の組成が得られるようにSr, Ca, Coの最適仕込量を検討したところ、La: Sr: Co=0.6: 1.5: 1.2およびLa: Ca: Co=0.6: 0.6: 1.2の場合に、目的とする組成比に近いペロブスカイト酸化物が得られることがわかった。得られた多孔質支持体の空気透過率は、

Sr置換系では $4.1 \text{ ml cm cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (1200°C焼結), Ca置換系では $0.5 \text{ ml cm cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (1150°C焼結)とCa置換系の方が小さいものの, 支持体として十分な値であった. これら試料の細孔分布は, Srでは $1\sim 3 \mu\text{m}$ に, Caでは約 $1\sim 2 \mu\text{m}$ に細孔直径のピークがみられ, Sr, Caのどちらの置換系でも支持体としての要件をほぼ満たすことができたが, Sr置換系は原料の仕込量が理論組成の約4倍であり, 原料の消費量が多くなるため, Ca置換系の方が好ましいと考えられた. さらに, Ca置換系について, さらに前駆体調製条件, 仮焼温度, 成型圧力などの検討を行なったところ, 細孔直径および細孔体積も制御できることが明らかになった.

前年度見出した高い耐還元性と酸素透過能を有するBa-Sr-Mn-Fe系ペロブスカイト緻密膜を用いてメタンの部分酸化反応を行った. その結果, 部分酸化触媒としてNiあるいはRuをベースとした酸化物を用いることで, 合成ガス(水素+一酸化炭素)の生成が確認された. この中では $\text{LaNiO}_3$ ペロブスカイト触媒が最も高活性を示すことが明らかになった.

### 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

- Masayoshi Yuasa, Go Sakai, Kengo Shimano, Yasutake Teraoka, Noboru Yamazoe, "Exploration of reverse micelles synthesis of carbon-supported  $\text{LaMnO}_3$ ", *Journal of The Electrochemical Society*, **151 (9)**, A1477-A1482 (2004).
- Shin Imaizumi, Kengo Shimano, Yasutake Teraoka, Norio Miura, Noboru Yamazoe, "Preparation of carbon-supported perovskite-type oxides  $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$  based on reverse homogeneous precipitation method", *Journal of The Electrochemical Society*, **151 (10)**, A1559-A1564 (2004).
- Masayoshi Yuasa, Go Sakai, Kengo Shimano, Yasutake Teraoka, Noboru Yamazoe, "Reverse micelle-based preparation of carbon-supported  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$  for oxygen reduction electrode", *Journal of The Electrochemical Society*, **151 (10)**, A1690-A1695 (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], A965-70 (2004).
- K. Sasaki, K. Watanabe, K. Shiosaki, K. Susuki, and Y. Teraoka, "Multi-fuel Capability of Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electroceramics*, **13**, 669-675 (2004).
- T. Iseri, M. Kawasaki, S. Takase, and Y. Shimizu, "Sol-Gel Synthesis of Perovskite-Type Oxide Thin-Film with Acetylacetonate-Modified Poly(VinylAlcohol)-Based Polymeric Precursor Method at Low Temperature for Chemical Sensor", *ITE Letters.*, **5** (3), 231-236 (2004).
- Y. Shimizu, S. Takase, N. Higuchi, and M. Kawasaki, "Amperometric Sensor for Hydrogen-Phosphate Ion with Perovskite-type Oxide Thin-Film", *Electrochemical Society Proceedings* Volume **2004-8**, Chemical and Biological Sensor and Analytical Method II, pp. 232-237 (2004).
- K. Tsuchida, S. Takase, and Y. Shimizu, "Sol-Gel Synthesis of Perovskite-Type Oxide Thin-Film with Metal Organic-Acid and Its Application to Amperometric Hydrogen-Phosphate Ion Sensor", *Sensors and Materials.*, **16**, (3), 171-180 (2004).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：2件）