

「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、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前年度に引き続き行った結果、IW 調製触媒 ($10\text{wt}\%\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ALO-8})$) は極めて耐熱性が高く、 950°C , 5h, 1000°C , 20h 焼成以上の高温処理条件下でそれぞれ LaMnO_3 粒子触媒, アルミナ担持白金担持触媒 (Wako: $5\text{wt}\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を上回るプロパン酸化活性を示すことがわかった。本法は今後の排ガス浄化触媒等の調製法として有望であると考えられる。また排ガス浄化触媒に関して、貴金属使用量のミニマム化を目標とし、La-Sr-Mn-Ru 系ペロブスカイトの検討を行ったところ、Ru 置換量 1~5% という微量の置換で NO-CO 反応活性が大幅に向上するということを見出した。ディーゼルパティキュレート除去触媒では、La-K-Mn 系ペロブスカイトおよび $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ の耐 SOx 被毒性についての評価を行ったところ、ペロブスカイト表面における K 濃度の低下と Mn の硫酸塩化が活性低下の一因であることが示唆された。

金属-空気電池電極触媒に関しては前年度に引き続き、逆ミセル法および(修飾)逆均一沈殿法による酸素電極の高性能化について検討した。これまで主に用いてきたカーボンブラック(ケッチェンブラック: 中程度の親水性)を用いた電極では酸素還元活性はかなり高いものの、50 時間程度の電解で徐々に性能の低下が起こった。この劣化は反応層が集電体から剥離することから生じており、電極自体が構造的に弱いことが明らかになった。一方で、疎水性カーボンと親水性カーボンを混合して担体とした場合では、酸素還元活性は低いながらも安定した動作を示すことがわかった。

固体酸化物形燃料電池(SOFC)では、更なる高性能化を目指して多層構造化を行い、階層的構造制御による電極過電圧の低減について検討した。これまで、アノード側の構造制御には目途をつけたので、平成 17 年度からはアノードでの結果と比較しながら、ペロブスカイトの階層的構造制御を行なったカソードについて、電気化学特性評価のみならず構造安定性の評価検討を行なった。さらに、電解質材料などとの複合化による電極特性向上およびセル電圧の経時安定性の向上の可能性を調べることによって、高性能・高耐久性 SOFC のペロブスカイト電極設計指針を検討した。

薄膜型メンブレンリアクターでは前年度までに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、部分酸化触媒としては NiO、 La_2NiO_4 、ハイドロタルサイト(以下 HT)前駆体 Mg(Ni)-Al 複合酸化物を用いてメタンの部分酸化反応を行った。その結果、HT 前駆体 Mg(Ni)-Al 複合酸化物の CH_4 反応速度は今回合成した CH_4 部分酸化触媒で最大となった。これは、HT 前駆体 Mg(Ni)-Al 複合酸化物の表面積が最も大きく、還元処理により析出した Ni がより有効に働いているためだと考えられる。薄膜型高性能酸素分離膜の作製については、前年度の検討で得られた良好な多孔質支持体上に緻密な薄膜を形成する方法について検討した。製膜条件について詳細に検討した結果、約 $10\ \mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 緻密膜を得ることに成功し、この酸素分離特性を調べたところ、膜厚 $1200\ \mu\text{m}$ の厚膜に比べて 8.8 倍もの酸素透過能を確認した。

環境物質計測デバイスにおける La 系ペロブスカイト型酸化物超微粒子、ナノ、メソ粒子の合成法については、従来のオキシ酸添加前駆体法に比べてさらに低温合成が可能な高分子 (PVA, PVP) 前駆体法を見出した。薄膜作製法については、本高分子前駆体法が応用可能なこと、有機金属カルボン酸法が有効なことを確認した。また、環境イオン検知において La-Co-O 系ペロブスカイト型酸化物系薄膜が高いパフォーマンスを示すことが明らかとなった。積層型であるインピーダンス型素子については、格子定数などのマッチングが、電流検知型とエレクトロクロミズム型については、表面電極反応がキーとなることが明らかになりつつあるが、詳細は、回転リング・ディスク電極法等によりさらに検討を進める予定である。

多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化では、現在、 10nm 程度の良分散有機多核金属錯体(Sm-Fe 系)を合成するに至っている。今後、超微粒子の構造解析を継続して進めるとともに、ナノ金属酸化物微粒子における表面の元素分布のずれ、表面欠陥への粒子サイズの効果等について明確にする。

2. 研究実施内容

排ガス浄化触媒

前年度に引き続き、IW 法により調製した $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ についてのより詳細な検討を行った。まず、IW 調製触媒の TEM 観察を行い、IW 調製触媒における担持状態が薄相(コーティング状態)であることを明らかとし、この形態がペロブスカイトの高表面積化と担体との相互作用が強い等の理由で粒成長に対して有効に働いている可能性が高いことを明らかとした。次に、 $1300\text{--}850^\circ\text{C}$ まで焼成温度範囲を広げたところ、IW 調製触媒では 1000°C 焼成においても触媒有効表面積低下が殆どなくプロパン酸化活性低下のないことを明らかとした。 1100°C 付近より触媒成分の La と担体であるアルミナが反応することで徐々に活性が低下する傾向が現れるが、 1100°C 付近より触媒成分の La とアルミナ(担体)が反応することで生成する $\text{La}\cdot\beta$ -アルミナ相がアルミナの α 相転移を抑制し、結果として担体自体の耐熱性向上をもたらすことで、高温焼成時における触媒有効表面積の低下を抑制していることを明らかとした。その結果、IW 調製触媒

(10wt%LaMnO₃/Al₂O₃(ALO-8))は極めて耐熱性が高く、950℃、5h、1000℃、20h 焼成以上の高温処理条件下でそれぞれ LaMnO₃ 粒子触媒、アルミナ担持白金担持触媒(Wako:5wt%Pt/Al₂O₃)を上回るプロパン酸化活性を示すことがわかった。

貴金属含有ペロブスカイト触媒として La-Sr-Mn-Ru 系についての詳細な検討を行ったところ、Ru 置換量 1～5%という微量の置換で NO-CO 反応活性が大幅に向上するということを見出した。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までに見出した高いスス燃焼活性を示す K₂Mn₄O₈ について La-K-Mn 系ペロブスカイトとの耐 SO_x 被毒性についての検討を行った結果、La-K-Mn 系ペロブスカイトは SO_x 被毒の影響を大きく受けるのに対し、K₂Mn₄O₈ はスス燃焼活性が被毒前後で殆ど変化しなかった。このことは XPS による深さ方向分析の結果から、被毒後の La-K-Mn 系ペロブスカイト表面に Mn の硫酸塩が生成し、かつ K が存在しないためであることが示唆された。

金属－空気電池電極触媒

前年度に引き続き、逆ミセル法および（修飾）逆均一沈殿法による酸素電極の高性能化について検討した。逆ミセル法を用いた酸素電極では、ペロブスカイト型酸化物の組成と酸化物触媒の安定性との関係が明らかになり、省電力型食塩電解槽への実用へ向けた長期作動に耐えうる電極構造の検討を行った。これまで主に用いてきたカーボンブラック（ケッチェンブラック：中程度の親水性）を用いた電極では酸素還元活性はかなり高いものの、50 時間程度の電解で徐々に性能の低下が起こった。この劣化は反応層が集電体から剥離することから生じており、電極自体が構造的に弱いことが明らかになった。一方で、疎水性カーボンと親水性カーボンを混合して担体とした場合では、酸素還元活性は低いながらも安定した動作を示すことがわかった。以上の結果から、今後、カーボン担体および結着剤であるテフロンの種類、製膜法などの再検討が必要であることがわかった。修飾逆均一沈殿法では、安定なゾルを得るための条件（pH、温度、出発材料の濃度）について検討し、さらに LaMnO₃ に対する Fe（B サイト）の部分置換を試みた。その結果、条件を最適化することで Fe も部分置換が可能であることが明らかになった。

薄膜型メンブレンリアクター

前年度までに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引き続き行った。部分酸化触媒としては NiO、La₂NiO₄、ハイドロタルサイト(以下 HT)前駆体 Mg(Ni)-Al 複合酸化物を用いた。これらは還元により生成する Ni⁰が活性点として働くが、電子顕微鏡観察の結果 NiO の場合には Ni の粒子径が大きい（有効表面積が小さい）のに対し、La₂NiO₄、LaNiO₃ の場合は La₂O₃ 上に金属 Ni が高分散に析出し、Ni の絶対量の多い LaNiO₃ が活性点濃度が高いために良好な性能を示したと考えられる。又、HT 前駆体 Mg(Ni)-Al 複合酸化物も CH₄ 転化率は約 74%、H₂、CO 選択率はそれぞれ約 97%、80%と比較的良好な結果を示し、CH₄ 反応速度は今回合成した CH₄ 部分酸化触媒で最大となった。これは、HT 前駆体 Mg(Ni)-Al 複合酸化物の表面積が最も大きく、還元処理により析出した Ni がより有効に働いているためだと考えられる。薄膜型高性能酸

素分離膜の作製については、前年度の検討で得られた良好な多孔質支持体上に緻密な薄膜を形成する方法について検討した。多孔質支持体の細孔径は1 μm 前後であるため、薄膜材料として粒径1 μm 前後の $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ゼルを作製し、それを支持体上に滴下することで緻密膜を作製した。製膜条件について詳細に検討した結果、約10 μm の $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 緻密膜を得ることに成功し、この酸素分離特性を調べたところ、膜厚1200 μm の厚膜に比べて8.8倍もの酸素透過能を確認した。本来このペロブスカイト型酸化物は酸素透過能が低い材料であるが、薄膜にすることで飛躍的に酸素透過が向上しており、今後透過能が高い材料を適用することで画期的な酸素透過性能が期待される。

極性有機溶媒を用いる酸化物合成のための新規逆均一沈殿法の開発

極性有機溶媒中で逆均一沈殿法を行うことによって、低温で結晶性のナノ粒子ゾルが得る新規湿式微粒子調製法について検討した。単独酸化物ナノ粒子の合成を試みた結果、Zn, Mn, Sn, La, Fe, Inの酸化物について、250℃での還流によって粒径数nmの安定な結晶性酸化物ゾルを得ることに成功した。特にMn酸化物については、還流雰囲気は空気中および窒素中で酸化物の価数が異なっており、還流雰囲気によって価数が制御できる可能性を見出した。また、複合酸化物 LaFeO_3 ナノ粒子ゾルの合成については、各種エチレングリコールを溶媒として比較した結果、ジエチレングリコールやテトラエチレングリコールに比べてトリエチレングリコールを用いた場合が特に LaFeO_3 相の生成温度が低く、300℃の焼成でペロブスカイト相が生成することがわかった。また、出発材料の違い（硝酸塩・酢酸塩）や合成時における還流雰囲気の違い（空気中・窒素中）では LaFeO_3 相の生成温度が大きく異なることがわかった。

固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極触媒

カソード構造を最適化した電池セル作成のために、反応層(anode functional layer: AFL, cathode functional layer: CFL)および集電体(anode current collector layer: ACCL, cathode current collector layer: CCCL)からなる2重構造電極の採用し以下の試みを行った。今回から、ロールミルで作成した電極ペーストをセルの作製に使用した。Table 1に、アノードおよびカソードペーストの詳細を示す。

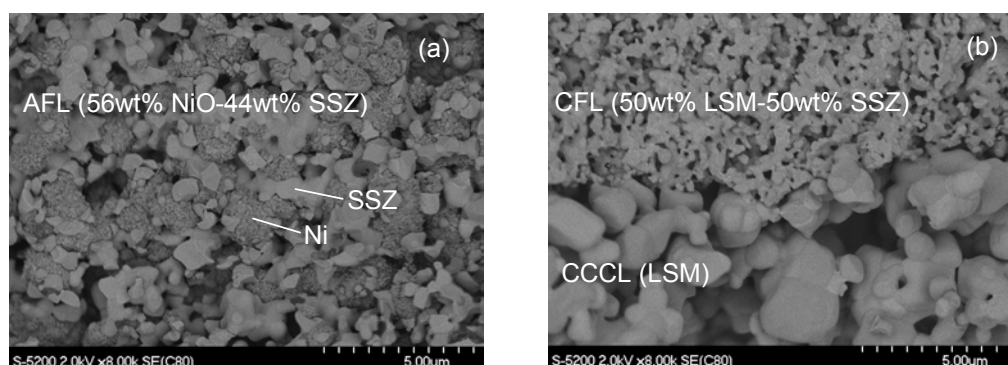
Table 1: Electrode pastes for screen printing made with three roller mill

Paste No.	Composition	
P8 (for AFL)	56wt% NiO-44wt% SSZ*	(ball milled 24 h)
P9 (for AFL)	56wt% $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}^{**}$ -44wt% SSZ*	(ball milled 24 h)
P10 (for AFL)	56wt% $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.095}\text{Al}_{0.005}\text{O}_x^{**}$ -44wt% SSZ*	(ball milled 24 h)
P11 (for ACCL)	56wt% NiO-44wt% SSZ*	(ball milled 24 h, sintered at 1400 °C, 5 h)
P12 (for CFL)	50wt% $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -50wt% SSZ*	(ball milled 24 h)
P13 (for CCCL)	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	(sintered at 1400 °C, 5 h)
*	10Sc1CeSZ	
**	calcined at 800 °C for 5 h	

様々な試みの結果、以下の方法で高性能セル 0307-1 および 0307-2 を作製することができた。①AFL ペースト P8 をスクリーンを用いて SSZ (直径: 20mm、厚さ: 200 μ m) 上に塗布した。②乾燥後、③再度 P8 を重ね塗りし、その直後、④白金メッシュを固定した。⑤1250 $^{\circ}$ C で 3 時間焼成し、アノードとした。続いて、⑥反対側の面に CFL ペースト (P12) を用いて印刷した。⑦乾燥後、⑧さらに CCCL ペースト (P13) を CFL 上に重ね塗りし、⑨白金メッシュを固定した。⑩この CFL と CCCL を 1150 $^{\circ}$ C で 5 時間共焼結させ、カソードとした。

測定前のアノードの還元時間は 2 時間とし、セル 0307-1 に水素を供給した場合の 1000 $^{\circ}$ C および 800 $^{\circ}$ C における I-V 特性を従来のセルと比較した結果、著しく高い性能を示した。電流密度が 400mAcm $^{-2}$ の時、作動温度 1000 $^{\circ}$ C および 800 $^{\circ}$ C において、従来よりもそれぞれ 215mV および 235mV 高い電圧を記録した。また、800 $^{\circ}$ C、0.7V における電流密度は、従来のセルでは 212mAcm $^{-2}$ であるのに対し、0307-1 セルは、倍の 424mAcm $^{-2}$ を記録した。この大幅な性能の向上は、均一な電極ペーストの作製などによるものである。

次に、発電試験終了後に撮影した 0307-2 セルの (a) アノードおよび (b) カソードの FESEM 像を以下に示す。(a) のように、0307-2 (0307-1) セルのアノードは AFL の 1 層である。FESEM 写真のように、Ni と SSZ が均一に分散されており、56wt% の NiO でも Ni のチェーンつまり導電パスを形成するのに十分な量であることが分かる。カソード ((b)) は、サブミクロンオーダーの微細な粒子からなる CFL (反応層) と粗大な粒子からなる CCCL (集電体) の 2 重構造をとっている。このような構造を採用することにより、カソード過電圧を抑制することができたと考えられる。



環境物質計測デバイス

La 系ペロブスカイト型酸化物超微粒子、ナノ、メソ粒子の合成法については、従来のオキソ酸添加前駆体法に比べてさらに低温合成が可能な高分子 (PVA, PVP) 前駆体法を見出した。薄膜作製法については、本高分子前駆体法が応用可能なこと、有機金属カルボン酸法が有効なことを確認した。また、酸化物厚膜は、各種電気伝導性基板上に、各種湿式法で作製した微粒子を用いて電気泳動法で作製できることを見出している。環境イオンセンサデバイスの電流検出型センサについては、La-Co-O 系ペロブスカイト型酸化物系薄膜のア

ノード酸化電流変化を用いれば、 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ – $1 \times 10^{-2} \text{M}$ レベルのリン酸水素イオンを高選択的に検知できることが分かった。また、酸化物薄膜のエレクトロクロミズムを用いる新しいタイプの環境イオンセンサを構築できることが分かった。例えば、Mn-Co-O 系酸化物薄膜のアノード酸化反応は、エレクトロクロミズムを伴い、500 nm での吸光度変化がリン酸水素イオン濃度 ($1 \times 10^{-6} \text{M}$ – $1 \times 10^{-2} \text{M}$) で起こり、高感度な検知が可能なることを見出した。また、低波長領域では、硝酸イオンを選択的に検知可能なことも明らかになりつつある。さらに、これまでのセンサは、いずれも対極や参照電極を検知溶液中に設置する必要があったが、酸化物／固体電解質の積層型素子を作製し、固体電解質側のインピーダンス変化を検知信号として用いる新しいコンセプトの新規環境イオンセンサを提案した。LaCoO₃/Na 導電体型デバイスは、リン酸水素イオン濃度に対して Na 導電体のインピーダンス変化が可逆的に起こり、高選択的リン酸イオン検出が可能なることが明らかになりつつある。環境イオン検知において、La-Co-O 系ペロブスカイト型酸化物系薄膜が高いパフォーマンスを示すことが明らかとなった。積層型であるインピーダンス型素子については、格子定数などのマッチングが、電流検知型とエレクトロクロミズム型については、表面電極反応がキーとなることが明らかになりつつあるが、詳細は、回転リング・ディスク電極法等によりさらに検討を進める予定である。

多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化

サブミクロンの金属酸化物で構成される薄膜の形成は、効率よく帯電堆積法で行え、膜厚は、スクリーンプリントに比べかなり均質性に優れていることが確認できた。確認された調製条件は、ナノペロブスカイト型金属酸化物に対して適用できることから、担体表面の導体化処理により、異形担体上に均一な皮膜を形成することが可能となった。これらは、分子ふるい膜、積層傾斜薄膜、触媒積層膜への展開が期待され、この方法で作成したガスセンサの優位点が認められている。次に、有機多核金属錯体の熱分解によって調製したペロブスカイト型酸化物 $\text{SmFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ の CO 酸化触媒特性について評価した。700°C での有機多核金属錯体の熱分解処理により調製した SmCoO_3 触媒は 100°C 以下の低温において CO 酸化反応に活性を示した。また、 SmCoO_3 触媒に Fe を添加した $\text{SmFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ 触媒では $x=0.1-0.3$ で最も高い CO 酸化活性を示し、B サイト置換による活性向上効果が確認できた。今後は、多核錯体を出発原料とした担持や導体化した担体上への EPD 担持を行い、さらに高い活性を示す担持ペロブスカイト触媒の開発を行う。 Sm-Fe 系ペロブスカイト金属酸化物は、p-型半導体特性を示し、酸素、オゾン、二酸化窒素に対し、伝導度の増加、有機蒸気に対しては伝導度低下もしくは不変の特性を示し、オゾンに対しては非常に高い感度を有する。特性(触媒活性、導電性など)の改善のため、Fe サイトの Co 一部置換により、基準となる空気中における伝導性を高めることが可能となり、検出作動温度の低温化が可能となった。また、オゾンと NO₂ に対する感度特性が異なることから、両者の識別分離検出の可能性が示唆された。

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所、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
- ・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

「九州工業大学」グループ

①研究分担グループ長：清水 陽一（九州工業大学、教授）

②研究項目：環境物質計測デバイス

「愛媛大学」グループ

①研究分担グループ長：定岡 芳彦（愛媛大学、教授）

②研究項目：

- ・多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化
- ・基盤合成技術
- ・マイクロマクロ形態制御技術
- ・機能特性の評価
- ・オゾン検出特性の評価

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1） 論文（原著論文）発表

- S. Imaizumi, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
Oxygen reduction property of ultrafine LaMnO₃ dispersed on carbon support
Electrochemical. and Solid-State Letters., Vol. **8**(No.6), pp. A270-272, (2005).
- J. P. Lukaszewicz, S. Imaizumi, M. Yuasa, K. Shimanoe N. Yamazoe
New approach towards preparation of efficient gas diffusion-type oxygen reduction electrode
Journal of Materials Science, accepted. (2005.11.29)
- Mariko Yoshida, Norahim B. Ibrahim, Yang L. Aung, Satoko Takase, and Youichi Shimizu,
“A Hydrogen-Phosphate Ion Sensor Using Solid Electrolyte Impedance Transducer and Perovskite-Type Oxide Receptor”, *Electrochemistry*, **74** (2), 163-165 (2006).

（2） 特許出願

H17 年度出願件数：1 件（CREST 研究期間累積件数：4 件）