

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料

〔平成31（2019）年度研究進捗評価用〕

平成28（2016）年度採択分

令和元（2019）年5月17日現在

研究課題名（和文） 化学機械応力に立脚する革新的な高性能触媒の創生

研究課題名（英文） Creation of Novel High Performance Catalyst
Tailored by Chemo-mechanical Effects

課題番号：16H06293

研究代表者

石原 達己 (Tatsumi Ishihara)

九州大学・大学院工学研究院・教授



研究の概要：

種々の分野で化学機械応力は、物性に大きな影響を及ぼすことが指摘されているが、現在までにこのような応力と表面物性、触媒反応との関係はまったく解明されていない。本研究では、申請者が従来の研究で明らかにしてきた化学機械応力を利用する格子酸素の移動性を向上させた材料設計を利用して、現在、種々の分野で要望されている高活性、高安定性の酸素活性化触媒や環境関連触媒への展開を行い、燃料電池、NO分解、低温酸化触媒、光触媒など各種触媒反応の性能の大幅な向上を図ることを目的とする。また、表面組成とサブ表面組成の変化を、低エネルギーイオン散乱法を用いて解析し、化学機械応力の発生が表面組成の変化の抑制に有効であることを明らかにする。

研究分野：材料

キーワード：触媒、化学機械応力、ナノサイズ効果、イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

材料に種々の方式で、引っ張り応力を発生させると、化学的に応力を緩和しようとして、通常では安定でない異常原子価が安定になったり、不安定な結晶構造が安定化する。そこで、このような現象を用いると、従来の物性からは大きく異なる物性の発現が期待される。このような異常原子価状態の表面や界面は、従来とは異なる電子状態なので、酸素の活性化能や各種の触媒性能が異なり、非常に高い活性を示したり、表面相分離などが抑制され、安定性が向上するなど、新しい物性の発現が期待できる。そこで、本研究では化学機械応力に立脚する高性能酸素活性化触媒の開発を行い、従来、ほとんど明確になっていない、原子レベルでの応力と、異常原子価状態およびその分子活性化との関係を明確にする。

2. 研究の目的

本研究では、化学機械応力が表面の反応性に及ぼす影響を明確にし、積極的に利用することで、触媒活性化能の大幅な向上を目指し、新しい触媒の設計指針にする。本研究では、表面組成や構造変化を生じる化学機械応力を利用する新規な触媒材料や物性の発現を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、結晶格子定数が異なる酸化物のnmレベルの薄膜の積層またはバルク内への熱膨張係数の異なる金属または酸化物、窒化物などのナノ粒子の分散による引っ張り応力の発生と化学的な緩和過程を利用して、異常原子価を発生した種々の複合材料を合成する。発生する応力を、ラマン分光法など種々の機器分析で、観測するとともに、表面組成の変化、吸着特性の変化、バルクのイオン伝導の変化との関係を明確に示す。これらの基礎物性の変化に立脚した新奇な触媒性能として、酸素還元触媒能、ディーゼル排ガスからの黒煙状粒子（PM）酸化触媒、窒素酸化物（NO_x）の直接分解、光触媒などとの関係を検討し、新概念触媒への展開を検討する。また、巨大ひねり加工技術の応用について電子構造や結晶構造に及ぼす影響を検討する。

4. これまでの成果

（1）エピタキシャル成膜による化学機械応力の発生と電極性能の向上

ダブルカラムナー構造による化学機械応力の発生を行った。Sm(Sr)CoO₃(SSC)-Sm添加CeO₂(SDC)のカラムナーはお互いに格子を接合するように成長し、基板およびカラムナー間の

格子の整合により、SSCに圧縮応力、SDCに引っ張り応力が発生することが分かった。このSSC-SDCカラムナー層を導入した固体酸化物燃料電池では膜上に塗布するSSC粉末の空気極性能が著しく向上し、最も大きな応力が観測されたSSC:SDC=6:4において700℃で3W/cm²を超える大きな出力を発現できた。これは電極での拡散抵抗が低減されるため、カラムナー構造内での向上した酸素の拡散係数性に起因して、同じ電極でありながら、良好な酸素解離活性が発現したと考えられる。一方、組み合わせるカラムナーの組成を検討し、SSC-SDCダブルカラムナーの他にもPr₂NiO₄-SDC系のカラムナーでも、類似したSSC空気極過電圧の低減を観測することができた。またダブルカラムナー中での圧縮応力のかかったSSCのSrの表面濃縮挙動を検討したところ、通常のSSCでは表面はSrの濃縮が容易に生じるが、応力がかかった条件ではSrの濃縮が抑制されることも明らかになった。

2) 金属分散による3次元的な化学機械応力の発生と触媒作用への影響

金属と酸化物は熱膨張係数が大きく異なることから、金属を分散して焼結を行うと、冷却過程で金属に圧縮応力が、酸化物に引っ張り応力が働くと期待できる。本研究ではPr₂Ni_{0.71}Cu_{0.24}Ga_{0.05}O₄(PNCG)へのAuおよびPtの添加による化学引っ張り応力の発生と電極触媒への応用を検討した。その結果、Auを分散して焼結を行った後に、ボールミル処理で粉砕を行っても、発生させた化学機械応力は残存した。PNCGのみでは表面の酸素の解離活性は低く、空気極としては活性が低いが、Auを分散したPNCGでは過電圧が大きく低減でき、セルとしての発電特性が大きく向上することが分かった。また化学機械応力の働く範囲をSTEM-EELS分析により可視化できた。

金属分散により、導入される化学機械応力の光触媒活性に及ぼす影響をTiO₂およびSrTiO₃について検討した。TiO₂では興味あることにAuを分散後、焼結を行うと、低温安定性のアナタース型構造が高温まで安定化することが分かった。Auの分散量が、1.5wt%時において最も大きなアナタースの安定化の効果があることが分かった。一方、Au分散は水の光分解活性の向上に有効であり、1.5wt%のAu分散したTiO₂は、メタノールの犠牲剤を用いた条件で、Auを分散していないTiO₂より、1ケタ近いH₂の生成速度の向上を生じること

を見出した。SrTiO₃では結晶相が変化しないので、Auを分散すると大きな引っ張り応力を発生でき、この時にH₂の生成速度が高くなることを明らかにした。このような格子歪により光触媒活性の向上する機構を蛍光分光法で検討したところ、格子歪を導入したTiO₂では蛍光強度が大きく低減したため、励起電子の移動度が向上し、活性サイトに提供されやすくなると推定される。またナノシートを用いて光触媒サイトの可視化に成功した。

(Y_{0.99}Ba_{0.01})₂O₃によるNOの直接分解活性に及ぼすAuの分散効果を検討した。この系でもAuを分散後、焼結を行い、ボールミル粉砕を行うと、格子が伸長する化学引っ張り効果を導入することができた。作成した触媒は、500℃程度より、O₂、N₂の生成が可能であり、NOの直接分解活性の低温化を実現できた。

5. 今後の計画

(1) 引き続き化学機械応力を導入した材料のユニークな電子構造や表面構造の変化、触媒性能の変化を検討し、低温でも優れた酸素の解離、再結合を示す種々の触媒を検討する。
(2) 新しい化学機械応力の発現方法として格子からの析出法について検討し、ナノ粒子でありながら焼結せず、かつ優れた触媒能を発現する担持金属系触媒への展開を図る。

6. これまでの発表論文等

(1) Strain Effects on Oxygen Reduction Activity of Pr₂NiO₄ Caused by Gold Bulk Dispersion for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, S.J. Kim, T. Akbay, J. Matsuda, A. Takagaki, T. Ishihara, ACS Applied Energy Materials, 2, 1210-1220, (2019)

(2) Nano strain induced double columnar oxide as highly active oxygendissociation electrode for Ni-Fe metal supported solid oxide fuel cells, B.S. Kang, J. Matsuda, Y.W. Ju, H.H. Kim, T. Ishihara, Nano Energy, 56, 382-390, (2019)

(3) A Cocatalyst that Stabilizes a Hydride Intermediate during Photocatalytic Hydrogen Evolution over a Rhodium-Doped TiO₂ Nanosheet, S. Ida, K. Sato, T. Nagata, H. Hagiwara, M. Watanabe, N. Kim, Y. Shiota, M. Koinuma, S. Takenaka, T. Sakai, E. Ertekin, T. Ishihara, Angewandte Chemie Int. Ed., 57(29), 9073-9077, (2018)

他 59 報

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/ishihara@cstf.kyushu-u.ac.jp>