

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19106014

研究課題名（和文）安定／準安定ナノ空間を制御した超耐熱・高速バルク反応場の創生と応用

研究課題名（英文）High Speed Reaction Field of Stable/Metastable Bulks Mixed In Nano-Scale and Its Applications

研究代表者

松尾 伸也（MATSUO SHINYA）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90029299

研究代表者の専門分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学・各種製造プロセス

キーワード：希土類酸化物、セリア、蛍石類似構造、排ガス触媒、水蒸気改質

1. 研究計画の概要

Pt系自動車触媒に酸素放出吸収剤（助触媒）として混合される $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系粉末は、 $x(\text{CeO}_2)=0.5$ 近傍が基本組成であり、安定-準安定相間での酸素の速やかな移動現象を利用して、パイロクロア(pyro.)安定相 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を酸化すると、Ce、Zr イオンの規則配置を保ったまま酸素イオンが挿入されて熱力学的に準安定な $\kappa\text{-CeZrO}_4$ 相となる。しかし κ 相は準安定であるため耐熱性に劣り、 1050°C 以上では二相に分解する。

本研究では母相の候補として、陽イオンが不規則混合した CaF_2 あるいは CaF_2 類似構造相を探索し、その安定相中に安定／準安定ナノ空間を創生する原理について探求する。酸素イオンの侵入により生じる準安定相と構造が酷似する CaF_2 類似安定相の微細混合により、準安定→安定なる相変化の抑制をはかる。酸素の移動パスと吸収供給源が分担された二相混合状態は低温での酸素放出吸収に有利であり、ハイブリッドエンジンなど自動車排ガス低温化の流れにも対応する。最終的には 200°C 以下での酸素の放出吸収、あるいは 400°C 以下でのメタンによる水蒸気改質など、低温で作用する高速反応場を供する。

2. 研究の進捗状況

硝酸塩混合水溶液をアンモニア水中に添加し、沈殿粉末を 400°C で仮焼、さらに金属の含浸も行う。まず O_2 中 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼鈍、次に 1100°C で H_2 還元、さらに低温で O_2 中の酸化と3段階の処理における試料について下記の実験方法により評価を行っている。(1) X線回折とラマン分光による相の同定。(2) 酸素貯蔵能力(OSC)は Q-mass 式分析装置

とOSC測定装置。昇温降温に伴う酸素放出吸収挙動は熱天秤。(3) 状態図の評価は市販装置の100倍以上の感度を誇る自作のジルコニア式酸素分析装置。(4) メタンによる水蒸気改質はガスクロ式ガス分析法で、ニッケルあるいは貴金属を担持した試料を評価。

Pr-Zr-O系の従来は2相領域と見られていた $\{x_{\text{Pr}}/(x_{\text{Pr}}+x_{\text{Zr}})\}=0.75$ 組成で CaF_2 類似の単相: $\lambda\text{-}\{\text{Zr}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\}\text{O}_{2-8}$ を発見した。Ce-Zr-O系でのC相と t' 相(C')の存在、およびCeとPrイオンの親戚関係から、Ce-Pr-Zr-O系の $\{x_{\text{Ce}}+x_{\text{Pr}}/(x_{\text{Ce}}+x_{\text{Pr}}+x_{\text{Zr}})\}=0.75$ 組成、すなわち $\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}\text{O}_{2-8}$ 組成は CaF_2 類似構造が相対的(潜在的)に安定な重要な領域であることを見出し、本研究の基本組成とした。次に遷移金属など添加の影響を調べた。 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼鈍した $\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}\}\text{O}_{2-8}$ は Prリッチな λ 相($x=5.5$ 近傍)と CeリッチなC相(t' , C') ($x=0.5$ 近傍)の二相混合状態で存在した。さらにCuなどを含浸するとpyro.類似構造特有の超格子パターンを呈する相が CaF_2 類似相(λ , C)に混じって出現することを見出した。同様にしてFe, Ni, Mn, La, Ti, Sn, Pt, Pdなどの添加の影響を調べた。酸素吸蔵能と相状態の関係、水蒸気改質における触媒担体の組成などの基礎的な研究で新規な発見が続出している。

3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。

安定相としての CaF_2 類似相および準安定相前駆体としてのpyro.類似相を見出し、本研究の最低条件であるナノ空間創生に成功

した。本研究は、遂行を諦めた応用実験さらには研究成果公表の遅れなど、表面上は当初の計画から遅れている。しかし、それは膨大な実験データの採取と整理に時間をかけたことを意味し、その成果として基礎的な大発見が相次いでいる。本研究での更なる大発見と人類に貢献する多大な成果が見込まれる。以下、重要な現象を詳細に述べる。

CaF_2 類似相に関する安定/準安定ナノ空間において、遷移金属微粒子の付着が粒子直下の相状態に影響を与える新規な現象を見出した。当初に予想もしなかったこの状態をカップドキア(CD)相状態と命名した。発現する状態は、含浸前の母相状況から次の3つの論理：i)母相に pyro.相生成元素が過飽和に溶解、ii) CaF_2 類似相に pyro.類似相が過飽和に溶解した母相の組成、iii)母相が2種類の CaF_2 類似相の過飽和溶解状態、に分類できた。CD相状態の制御により酸素放出吸収特性が変化する。pyro.類似相と複数の CaF_2 類似相(λ, C)などが混在した試料では大きな酸素放出吸収速度が観測され、酸素の移動パスとなる準安定相と CaF_2 類似相が混合したナノ空間の生成が示唆された。試料表面に付着した $\text{Cu, Fe, Ni, Pt, Pd}$ などの微粒子は反応サイトとしても働き、ナノ空間生成との相乗効果を発揮した。論理 i), iii)により、 1200°C 焼鈍後も 200°C と低温で酸素を放出吸収する反応場の創生に成功している。Tiを添加した試料では $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 化合物が析出して水素還元でも安定に存在したが、特定組成で遷移金属を含浸すると $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が析出しない不思議な現象が起きた。粒子近傍で電荷授受があるかのような、母相中の陽イオン価数の低下とその安定化が生じている。この現象は新規な低温作動型固体イオニクス導電体が創生できることを示唆している。

$(\text{Zr}_{(1-x)/8}\text{Ce}_{x/8})\text{O}_{2-6}$ ($4 \leq x \leq 8$)の種々組成の粉末担体にNi触媒を含浸してメタン水蒸気改質を行い、 κ 相の $x=4$ と λ 相の $x=6$ 組成近傍においてメタン分解率の極大を観察した。Ce-Zr-O系においても λ 相と同組成の CaF_2 類似構造(便宜上C相と呼ぶ)が眠っていることを示唆する論理の一致である。また、メタン分解率は 600°C で96%、 400°C で15%と低温での水蒸気改質に成功している。

4. 今後の研究の推進方策

CD相状態生成の3つの論理を積極的に用いて触媒金属直下のナノ空間を制御し、より低温でのOSCの発現とカーボン析出を抑えた高効率水蒸気改質を達成する反応場を創生する。母相組成、CD相状態と陽イオンの価数低下などの不思議な現象と関係について理解を深める実験を行い、不均一なナノ空間領域の探求を進める。酷似する CaF_2 類似相の微細な性質を見極める上で重要となる、

種々条件下で得た沢山の貴重なデータを整理、公表していく。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計3件)

- (1)室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久：“Zr-Ce-Pr-O系酸化物の相平衡と酸素放出・吸収特性”，日本金属学会誌、(査読有) 73, (2009), pp.262-267.
- (2)室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久：“Zr-Ce-Pr-Cu-O系酸化物の相平衡と酸素放出・吸収特性”，日本金属学会誌、(査読有) 73, (2009), pp.268-274.
- (3)T. Murota, K. Sogawa, S. Otsuka-Yao-Matsuo, T. Omata：“A Cu-added Zr-Ce-Sn-Pr-O mixed oxide phase with a high oxygen storage capacity”，J. Phys.: Conf. Ser., (査読有) 165, (2009), pp.12090-093. [学会発表] (計16件)
- (1)石山智大、松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久：“Niを含浸したZr-Ce-Pr-Ti-O系酸化物の酸化還元に伴う相変化”，資源・素材学会平成22年度春季大会講演要旨集、(査読無) pp. 7-8, 2010年3月30日，東京大学駒場キャンパス (東京)
- (2)松尾伸也、石山智大、室田忠俊、小俣孝久：“種々の金属を含浸含有させたZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素放出挙動”，第35回固体イオニクス討論会講演要旨集、(査読無) pp. 162-163, 2009年12月9日，グランキューブ大阪 (大阪国際会議場) (大阪) .
- (3)松尾伸也、杉村和昭、室田忠俊、小俣孝久：“Niを担持した(1-x)ZrO₂-xCeO₂系酸化物触媒によるメタン水蒸気改質”，第35回固体イオニクス討論会講演要旨集、(査読無) pp. 164-165, 2009年12月9日，グランキューブ大阪 (大阪国際会議場) (大阪) .
- (4)松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久：“新しい相状態：カップドキア相状態の出現とその概念”，資源・素材学会平成21年度春季大会講演要旨集、(査読無) pp. 1-2, 2009年3月26日，千葉工業大学津田沼校舎 (習志野) .

その他、12件

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称：酸素放出吸収特性を有する複合酸化物
発明者：松尾伸也、小俣孝久
権利者：国立大学法人大阪大学
種類：特許権
番号：特願 2008-030770,
出願年月日：2008年2月12日
国内外の別：国内
その他、1件