

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月20日現在

機関番号：14401

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 Phases 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

研究成果の概要（和文）：Zr-Ce-Pr-O系にはZr-Ce-O系、Zr-Pr-O系に源を発する酷似した複数の安定/準安定な蛍石類似相が共存できる。この種の親戚関係にある酷似した相の間で結晶粒の整合的成長が起きるときには、粒界面への酸素欠損の導入とその酸素欠損位置への酸素挿入が誘起されると推察される。酷似した蛍石類似相が混じり合える酸化物組成に調整した粉末はこの期待と矛盾することなく、排ガス浄化のための酸素放出吸収、メタン水蒸気改質反応など酸化還元の高速反応場として比較的低温でも優秀な特性を発揮することが分かった。

研究成果の概要（英文）：Several resembling CaF_2 -like phases could coexist in the Zr-Ce-Pr-O system which were originated from the Zr-Ce-O and Zr-Pr-O systems. When the analogous particles with appropriate compositions are connected coherently by sintering, oxygen deficient-sites may be introduced and on the contrary oxygen intercalation may also occur in the interface region. When optimizing the phenomena, complex oxides involving stable/metastable phases have demonstrated their potentials as superior reaction fields for exhaust gas catalyst and methane-steam reforming.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	32,400,000	9,720,000	42,120,000
2008年度	20,300,000	6,090,000	26,390,000
2009年度	20,300,000	6,090,000	26,390,000
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
総計	86,900,000	26,070,000	112,970,000

研究分野：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、メタン水蒸気改質、脱白金

1. 研究開始当初の背景

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 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 系粉末の基本組成は $x(\text{CeO}_2)=0.5$ 近傍となっている。これは、陽イオンが規則配置するパイロクロア (pyro.)型安定相 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を酸化した場合に、蛍石 (CaF_2)構造からみた酸素欠損位置に酸素イオンが速やかに挿入されて熱力学的に準安定な $\kappa\text{-CeZrO}_4$ 相となる現象に基づい

ている。陽イオンの規則配置を維持した安定-準安定相間での酸素移動は低温でも速やかに起きるが、 κ 相が 1050°C 以上で二相に分解するなど準安定相の常である劣耐熱性の改善が必要とされている。この鍵となる安定/準安定な相が混合する酸化物反応場の理解に必須となる(1)反応場の酸素欠損と酸素イオンの挿入、安定/準安定相のナノスケール混合状態、熱的安定性への影響などを研究し

た例は極めて少なく、ましてや(2)触媒金属と酸化物担体の相互作用を混合状態にある相の結晶構造の観点から議論した研究は皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では CaF_2 類似相を複数含有する可能性のある酸化物組成にターゲットを絞り、まずは陽イオンが不規則配置をとる CaF_2 あるいは CaF_2 類似構造の相を探索し、① CaF_2 類似構造の安定相中に安定/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図る。酸素の移動パスと吸収供給源が分担された異種相混合状態は低温での酸素放出吸収挙動の発現に有利と期待され、アイドリングストップ、ハイブリッドエンジンなど自動車排ガスの低温化の流れにも対応する。最終的には② 200°C 以下での酸素の放出吸収、③ 600°C 以下でも高効率なメタン水蒸気改質など、低温で作用する高速反応場を供する。また、反応場に触媒金属を担持させて金属と酸化物担体の相互作用を調べ、白金類の使用量を削減した触媒開発の可能性についても検討する。

3. 研究の方法

出発試料粉末は大きく分けて2つの方法で作製した。通常の共沈法では、所定濃度の Ce , Pr , Zr 硝酸塩混合水溶液をアンモニア水中に滴下し、沈殿粉末を 400°C で仮焼、さらに種々な金属の含浸も行う。その後に O_2 中 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼鈍、次に 1100°C で H_2 還元、さらに O_2 中、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ なる低温での酸化と3段階の処理を行った。各段階の試料について、①粉末X線回折とラマン分光による相の同定を行い、出現する相の種類と安定性について評価した。第1段階の酸化焼鈍後の試料については、②酸素貯蔵能力(OSC)を $Q\text{-mass}$ 式分析装置とOSC測定装置を用いて、また昇温降温に伴う酸素放出吸収挙動は熱天秤を用いて評価し、さらに③状態図の評価のために必要な高精度の酸素放出吸収データは市販装置の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を用いて得た。

組成均一性が良く、かつBET値と結晶性を変化させた試料を作製するには、 Ce , Pr , Zr 硝酸塩混合水溶液に加熱(水熱合成)処理を行い、得られたコロイド状の複合含有塩溶液をアンモニア水中に添加することにより、まずはBET値の高い粉末を得た。この前駆体を $400\sim 1200^\circ\text{C}$ の所定温度で焼成してBET値と結晶性を変化させた担体試料粉末を得た。X線回折とラマン分光により相を同定した後、ニッケルなどの遷移金属や貴金属の硝酸塩溶液を含浸させて 500°C で仮焼した。こ

のように同一触媒金属でも担体の結晶状態が異なる複数の触媒試料を作製して、④メタンによる水蒸気改質反応をガスクロ式ガス分析法で評価した。

4. 研究成果

(1) Zr-Ce-Pr-O 系における新規な CaF_2 類似相の発見と状態図；

① C -希土構造酸化物の基板上に析出させた Pr-O 系の薄膜試料において、 $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2} = \text{Pr}^{3+}_4\text{Pr}^{4+m}\text{O}_{2(4+m)-2}$ なる化合物の表記で、 pyro. 類似相に対応する $m=4$ の相を新たに見出した。 Pr-O 系の如き陽イオンが規則配置する系における基本的な相は、潜在的であっても pyro. 類似相であると確認できる重要な知見となった。② Zr-Pr-O 系の $\text{ZrO}_2\text{-PrO}_2\text{-PrO}_{1.5}$ 擬三元系において、従来は混合相領域と見られていた $\{x_{\text{Pr}}/(x_{\text{Pr}}+x_{\text{Zr}})\}=0.75$ 組成域で図1のように大きな酸素不定比性を有する CaF_2 類似な単相: $\lambda\text{-}\{\text{Zr}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\}\text{O}_{2-y}$ の存在を見出した。 Zr-Ce-O 系の対応する組成には立方晶の C 相と準安定な t' 相(C')、正方晶の準安定 t 相が知られている。 Ce と Pr イオン

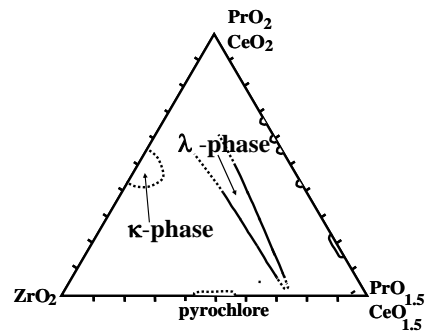


図1 λ 相(Pr-Zr-O 系)と κ 相(Ce-Zr-O 系)

の親戚関係を考慮すると、 λ 相に対応した立方晶の $\text{C}_\lambda\text{-}\{\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\}\text{O}_{2-y}$ 相の存在を推察できる。こうして Zr-Ce-Pr-O 系の $\{x_{\text{Ce}}+x_{\text{Pr}}/(x_{\text{Ce}}+x_{\text{Pr}}+x_{\text{Zr}})\}=0.75$ 組成線、すなわち $\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-y)/8}\text{Pr}_{y/8}\}\text{O}_{2-y}$ 組成は種々の CaF_2 類似相が潜在的に存在し、それらによる安定/準安定な相の混合状態が出現可能な重要な組成領域であることが分かった。

(2) CaF_2 類似相の混合状態に及ぼす遷移金属など添加元素の影響；(還元場の生成と pyro. 類似相の出現)

① $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼鈍した $\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-y)/8}\text{Pr}_{y/8}\}\text{O}_{2-y}$ 試料は粉末X線回折の結果から一見すると、互いに酷似した CaF_2 類似相である Pr リッチな λ 相($x=5.5$ 近傍組成)と Ce リッチな C_λ 相($x=0.5$ 近傍組成)の二相混合状態で

存在した。(後述のように原理的には t' , t'' , C' が含まれても良い。) この混合相状態に Cu を含浸すると $pyro.$ 類似相特有の超格子パターンが CaF_2 類似相 (λ, C_λ) に混じって出現した。 $pyro.$ 類似相の出現に Cu 添加と $3+$ を取り易い Pr および Zr^{4+} の存在は必須であり、局所的な価数の低下による $(Pr,Ce)^{3+2}(Zr,Ce)^{4+2}O_7$ の形成が推察できた。 Mn の添加では H_2 還元時に $pyro.$ 類似相が観察され、 Pr, Cu の存在は不要であった。

② Ti を単独で添加した場合、 Pr 存在下では化合物 $Pr_2Ti_2O_7$ が析出して、その後の還元酸化でも分解することなく安定に存在した。 Ti と Pr の酸性塩基性の関係から予想できる自然な結果であった。ところが Ti, Pr の添加に加えて Cu, Ni などの遷移金属を酸化粉末の粒子表面に含浸させると、 $Pr_2Ti_2O_7, Pr_2TiO_5$ などの安定であるはずの化合物は出現せずに、代わりに未知の化合物が析出するという真に奇妙な現象が、しかも Pr を少量含む特定組成においてのみで観察された。

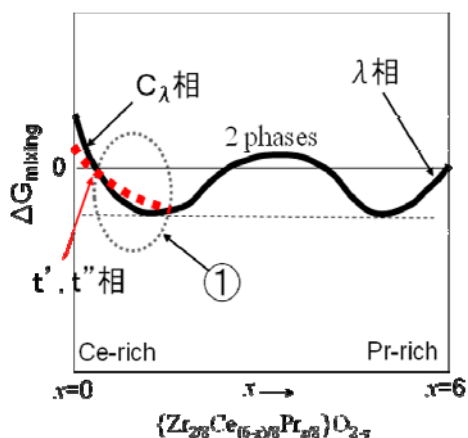


図2 $(Zr_{2/8}Ce_{6/8}O_2)-(Zr_{2/8}Pr_{6/8}O_2)$ 擬2元素の混合の Gibbs エネルギー (予想図)

③ $(Zr_{2/8}Ce_{6/8}O_2)-(Zr_{2/8}Pr_{6/8}O_2)$ 擬2元素における混合の Gibbs エネルギーは模式的には図2のようになるであろう。基本となる Ce リッチな C_λ 相と Pr リッチな λ 相は全くもって酷似する相なので、その Gibbs エネルギーは連続した W 字曲線で描ける。故に C_λ と λ 相のみを考慮するときには、上記の Ti 含有試料で奇妙な現象が現れる Pr が少ない組成は、テコの原理から考えると図3のように C_λ 相中に微量の λ 相が分散した状態と考えるのが自然である。準安定な状態としては C_λ 相中に過飽和に溶けている微量の λ 相なども想定できる。このような混合相状態では、 Ti 含有時に Cu, Ni などの添加で現れる未知の化合物は、付着した Cu, Ni などの金属粒

子直下近傍で電荷授受があるかの如く酸化母相中の陽イオン価数の低下が引き起こしながら出現していると考えるのが自然である。触媒金属が母相に影響を与えている図3のような想像図が描ける。付着した粒子下部に新たな相が広がるという意味でトルコの奇岩名勝を参照して、この仮想の相状態をカッパドキア (CD) 相状態と筆者は呼んでいる。

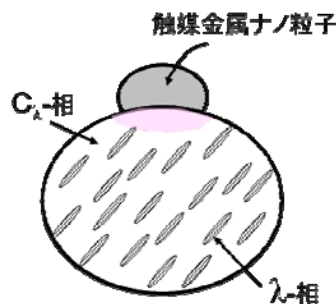


図3 C_λ 相中に λ 相が微細に析出している母相に触媒金属粒子が与える影響についての想像図

④ 異種の単一相からなる粒子同士が合体成長する別の可能性も、下記のような大胆な仮説に基づいて想定することができる。すなわち $Zr-Ce-O$ 系において報告されている準安定 t' 相は水溶液からの試料合成で普通に観察されるので C_λ よりも熱力学的な安定度は高いであろう。しかし Pr を添加していくと C_λ の Gibbs エネルギーの低下が大きくて、やがて t' と C_λ のエネルギー曲線は図2のように交差するに違いない。 Pr リッチ側での Ce の微量添加による λ 相の安定化と同様の現象が C_λ についても起きてよい。この推察は Pr を少量添加した組成域で出現する相の存在比率が C_λ 相と λ 相の関係のようなテコの原理にはよらないという重要な結論に導く。

t' 相は酸素の C 軸方向への偏倚により結晶学的には正方晶に分類されるが、陽イオンの分布は CaF_2 類似相である C_λ と同じである。全くもって酷似するこの2相が焼成により整合的にくっ付くと界面の Gibbs エネルギー低下により一層、安定化されるであろう。 C_λ 結晶粒と酸素の偏倚を伴っている t' 結晶粒の合体の頻度はこの熱力学的な安定化と関係しているだろう。格子定数に1%程度の差異を有する C_λ と t' の結晶粒が酷似する故に整合性を持って合体成長しようとする、特異点領域と呼ぶ接合部領域に多数の酸素欠損が導入されると推察する。酸素欠損の導入は陽イオンの価数低下を意味する。また、ランダムな酸素欠損の導入はその欠損位置へ酸素をランダムにトラップできることを意味す

る。すなわち、酸化性の遷移金属は特異点領域で強く結合すると予測する。こうして、結晶粒の合体成長が起きている界面近傍は元来特異な領域であり、その部分に遷移金属が捕まえられるという、カップドキア相状態とはまったく反対の概念を想像することができた。

(3)酸素吸蔵能(OSC)などの特性

Zr と Ce の量比を $\{Zr_{(8-x)/8}Ce_{x/8}\}O_{2-y}$ 表記で $4 \leq x \leq 6$ まで変化させた組成に微量の Pr を添加した種々の試料において、実測した OSC は pyro.類似相と複数の CaF_2 類似相 (C_λ と λ)などが混在する組成で大きくなった。pyro.類似相に酸素が侵入した準安定相が酸素の移動パスとして働くこと、および酸素の放出吸収源となる特異点領域を有する CaF_2 類似相との混合ナノ空間の生成が示唆された。

Ce と Pr の量比を $\{Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}\}O_{2-y}$ 表記で $0 \leq x \leq 6$ まで変化させた組成の試料の酸素放出吸収速度を比較すると、 C_λ と λ の混相状態となる Pr 添加した条件で大きくなった。低温での OSC は特異点領域が出現する組成において種々の遷移金属を添加した試料でもっとも大きくなった。試料表面に付着した Cu, Fe, Ni, Pt, Pd などの微粒子は反応サイトとしても働き、かつナノ空間生成との相乗効果を発揮することが示唆された。こうして 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た。

(4)メタン水蒸気改質反応に及ぼす触媒担体の影響

①通常の共沈法で作製した $\{Zr_{(8-x)/8}Ce_{x/8}\}O_{2-y}$; $4 \leq x \leq 8$ 組成の種々粉末に Ni 触媒金属を含浸した触媒による 600°C でのメタン水蒸気改質反応: $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$, $CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$ は、Ni への予備還元無しでは全く進行しなかった。Ni に予備還元した場合はすべての試料で改質反応は進行したが、改質率は $x=4$, $x=6$ で大きく、反応進行と担体結晶の単一性の関係の重要性が示唆された。

② $\{Zr_{(8-x)/8}Ce_{x/8}\}O_{2-y}$; $4 \leq x \leq 6$ に Pr を添加した組成に当たる、組成均一性の良い $\{Zr_{(8-x)/8}Ce_{x/8}Pr_{0.1(8-x)/8}\}O_{2-y+z}$ 粉末を種々の温度で焼結して BET 値と結晶性を变化させた担体に、Ni などの遷移金属、白金類元素などの触媒金属を含浸させた試料において、担体の機能を示唆する重要な知見が得られた。一例として Ni を含浸した $\{Zr_{2/8}Ce_{6/8}Pr_{0.2/8}\}Ni_{0.5/8}O_{2-y+z}$ 組成粉末の結果を表 1 に示す。担体の焼成温度に関係なく、予め Ni まで水素還元しておく、すべての試料でメタン水蒸気改質反応は進行した。メタン分解率の値自体は焼成温度が高くなるほど大きくなる傾向にあった。その後に酸素中での焼鈍により NiO へと転換すると、ほとんどの試料でメタン分解は進

行しなかったが、特定の担体試料組成と焼成温度においては NiO が突然に触媒作用を發揮してメタン分解反応が進行することを見出した。表 1 では最初の H₂ ガス還元後の改質反応測定を測定①として、次に O₂ ガスで酸化した NiO の状態での測定を②として示す。その後に H₂ 還元してから反応を生じさせた測定③ではすべての試料でメタン水蒸気改質反応は進行した。

焼成温度 °C	メタン分解率 / %		
	測定①	測定②	測定③
	H ₂ 処理後	O ₂ 処理後	H ₂ 処理後
1200	77.7	0.0	77.6
1100	91.2	0.0	89.9
1000	91.3	89.5	90.5
800	87.4	83.4	79.7
600	68.3	0.0	65.1

表 1 Ni 添加の前に種々の温度で焼成処理を行った $\{Zr_{2/8}Ce_{6/8}\}Pr_{0.2/8}\}Ni_{0.5/8}O_{2-y+z}$ 組成粉末を触媒に用いたメタン水蒸気改質実験でのメタン分解率の結果の一例

Ni を含浸する前の担体粉末の BET 値および粉末 XRD 回折ピークの半値幅は 600°C から 1200°C と焼成温度が高くなるほど小さくなった。試料の TEM 写真をみると、X線回折ピークの半値幅の変化から予想されるごとく、焼成温度の上昇とともに明確に結晶粒の合体成長が認められた。同組成の触媒担体を一般的共沈法で作製した場合には、種々に条件を変えても NiO 時の水蒸気改質反応を観察できていない。これらの結果は、NiO の状態で水蒸気改質反応が起きる不思議な現象は、酷似しているが微妙に異なる構造の 2 つの相が結晶性の良い状態で合体成長するときに起きるという推察と合致するが、異相の合体を裏付ける確証は得られていない。

(5)CaF₂類似相混合状態のラマン分光による検証実験

Pr 組成を変化させた $\{Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}\}O_{2-y}$ 粉末を 1000~1100°C、O₂ 中で焼鈍してラマン分光測定を行い、2 相混合状態の化学的状況を映し出す結果を得ている。即ち Pr リッチ側組成試料で見られた λ 相を特徴付ける 600 cm⁻¹ 近傍のピークは、Ce 量が増えて ($\lambda + C_\lambda$) 2 相混合領域に入るとつれてエネルギーの小さな低波数側に移動した。Ce リッチ側組成試料で見られた C_λ 相を特徴付けるピークも Pr の添加に伴いエネルギーの小さな低波数側に移動した。結晶粒が合体成長する界面近傍では酸素欠損が導入されていて、そのために結合エネルギーは低下しているであろうという予測と現象的には合致している。

(6)混合相状態での還元場の出現に関する
X線回折による検証実験

$\{Zr_{2/8}Ce_{(6-x)}Pr_{x/8}\}O_{2-y}$; $0 \leq x \leq 6$ 近傍組成に Ni, Pd を添加して 1200°C、空気中で焼鈍、次に 1100°C、 H_2 で還元処理を行い、各段階の試料の粉末 XRD 解析を行うと、特に $x=1$ 近傍で還元場の生成が認められた。前述した Ti, Ni あるいは Ti, Cu の添加実験の結果と一致している。例えば H_2 還元処理した $\{Zr_{2/8}Ce_{5/8}Pr_{1/8}\}O_{2-y}$ 近傍組成の試料について説明すると、 $\{Zr_{2/8}Ce_{6/8}Pd_{0.5/8}\}O_{2-y}$ 組成の場合には添加した金属 Pd の回折ピークが認められるが、Pr の添加で 2 相 (C_λ と λ) 共存組成に入った $\{Zr_{2/8}Ce_{5.0/8}Pr_{1.0/8}Pd_{0.3/8}\}O_{2-y}$ 組成では Zr が Pd-Zr 合金として還元されていた。同様の還元現象は Ni, Pd の共添加で Pr 無添加の $\{Zr_{2/8}Ce_{5.8/8}Ni_{0.2/8}Pd_{0.3/8}\}O_{2-y}$ 組成でも観察されており、複数の CaF_2 類似構造が多少とも存在する系では、Ni と Pd は結晶粒界面をこじ開けるようにして水素還元作用を増大させる相乗効果を発揮していると推察される。Pr, Ni, Pd をすべて添加した $\{Zr_{2/8}Ce_{4.8/8}Ni_{0.2/8}Pr_{1.0/8}Pd_{0.3/8}\}O_{2-y}$ 組成では Pd-Zr 合金とともに (Ce, Pr)-Pd 合金の生成が認められ、水素還元条件ではこの組成でもっとも強い還元場が生じているようである。Pr の添加により誘起された酷似する CaF_2 類似相の混合状態および Ni と Pd の相乗効果と仮定すると一見、矛盾なく説明できた。

(6)混合相状態での特異点領域の性質を示唆する他の実験結果

①Cu を添加した $\{Zr_{2/8}Ce_{6/8}Cu_{0.5/8}\}O_{2-y+z}$ 試料を 1200°C、空気中で焼鈍すると、平衡状態図から予想されるごとく、 CaF_2 相 (C 相) に混じって ZrO_2 リッチな正方晶 t 相が現れる。これに微量の Pr を添加すると t 相が消えるので、この現象は“Pr の添加は C 相を安定化させる”と一般には解釈されるのであろうか？しかし本研究の知見を基にすると、酷似した 2 種類の CaF_2 類似相がつくるナノ空間に t 相は溶解し、結果としては C 相を安定化させたように見えるのかもしれない。あるいは、図 2 に示すように Pr の添加により C_λ 相が安定化されて出現した、とも解釈できる。

②1100~1200°C で焼結した $\{Zr_{2/8}Ce_{(6-x)}Pr_{x/8}\}O_{2-y}$ 組成の粉末を 500°C、 O_2 中で酸素を吸収させた後に H_2 にガスを切替えて室温から昇温脱離の実験を行うと、酸素の放出量は Ce と Pr の量が等価な $x=3$ 組成になるほど小さくなった。また、触媒金属の酸化物を添加しても酸素放出量は大きくは増加しなかった。触媒金属を添加すると酸素放出速度は電撃的に大きくなることは前述した。酸素欠損が導入された特異点領域の部分で酸素量が少なくなっていること、および触媒金属の添加で還元場の強度が増すことなどに関連させ

るとこれらの結果は良好に説明できる。

(6)まとめ

酷似する複数の CaF_2 類似相が混じりあったナノ空間は、粉末 X 線回折での識別が簡単そうであるが実際には極めて困難な未知の世界である。この一見してシンプルな系で、酷似した相が混在するが故に興味深い複雑な現象が生まれている。酸素欠損の導入と還元場の生成、酸化性触媒金属との相互作用などの現象は今後の更なる確認実験を必要とはするが、白金類元素を低減化した新しいエネルギーデバイスの創生に重要な鍵となると期待される。

5. 主な発表論文等

[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 27 件)

- ①松尾伸也、触媒金属を担持したセリア系複合酸化物の不思議な世界、鉄鋼協会関西支部湯川記念講演会、2012. 4. 5、大阪科学技術センター
- ②松尾伸也、セリア系複合酸化物のナノ空間構造と触媒担体としての特性、固体イオニクス学会、第 37 回固体イオニクス討論会、2011. 12. 8、白兔会館(鳥取市)
- ③松尾伸也、小俣孝久、栗本広大、石山智大、白金類フリー触媒を目指して；Ni 担持 Zr-Ce-O 系酸化物触媒、資源・素材学会、2011. 9. 28、大阪府立大学
- ④松尾伸也、喜多正雄、触媒金属を担持したセリア系複合酸化物のナノ空間構造、電気化学会、2011. 9. 10、朱鷺メッセ(新潟市)
- ⑤松尾伸也、Zr-Ce-Pr-O 系イオン性酸化物のナノ空間での不思議な挙動、固体イオニクス学会、第 36 回固体イオニクス討論会、2010. 11. 24、仙台市情報・産業プラザ
- ⑥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、固体イオニクス学会第 35 回討論会、2009. 12. 9、グランキューブ大阪

- ⑦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、固体イオニクス学会第35回討論会、2009.12.9、グランキューブ大阪
- ⑧石山智大、松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久、金属を含浸したZr-Ce-Pr-Ti-O系酸化物粉末の相状態、資源・素材学会、2009.9.9、北海道大学
- ⑨松尾伸也、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、2009.3.26、千葉工業大学
- ⑩松尾伸也、小俣孝久、室田忠俊、新規な蛍石型 Pr_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-y} 相の酸素放出挙動、資源・素材学会、2008.10.8、仙台国際センター(仙台市)
- ⑪松尾伸也、小俣孝久、蛍石類似構造酸化物の物理化学的性質に関する考察、資源・素材学会、2007.9.27、名古屋大学

〔産業財産権〕

○出願状況 (計3件)

①

名称：触媒及びその製造法
発明者：松尾伸也、室田忠俊
権利者：大阪大学、(株)三徳
種類：特許
番号：PCT/JP2011/065971
出願年月日：2011年7月13日
国内外の別：外国

②

名称：触媒
発明者：松尾伸也、室田忠俊
権利者：大阪大学、(株)三徳
種類：特許
番号：特願 2011-005936
出願年月日：2011年1月14日
国内外の別：国内

③

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：大阪大学
種類：特許
番号：特願 2008-030770
出願年月日：2008年2月12日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

小俣 孝久 (OMATA TAKAHISA)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80267640

喜多 正雄 (KITA MASAO)
富山高等専門学校・機械システム工学科・准教授
研究者番号：00413758
(H22 から研究分担者として参画)