

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 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560763

研究課題名（和文） 層間イオンの局所構造制御による新規酸素吸蔵材料の開発

研究課題名（英文） Development of new oxygen storage material by local structure control of cation in interlayer.

研究代表者

中田 真一 (NAKATA SHINICHI)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：70312692

研究成果の概要（和文）：新規酸素吸蔵材料としてデラフォサイト型銅酸化物に注目し、その酸素吸蔵特性と高温酸化還元雰囲気下における構造安定性の検討を行った。その結果、Cu-Cr 系酸化物における酸素吸蔵能は還元雰囲気下でのスピネル相の生成を伴うデラフォサイト相の分解と、酸化雰囲気下におけるデラフォサイト相の再生により発現することが明らかになった。さらにデラフォサイト型構造中の八面体サイトの置換により Cu-Cu 間距離が変化し酸素吸蔵能を制御できることなど、新規酸素吸蔵材料の設計指針が得られた。

研究成果の概要（英文）：Oxygen storage property of delafossite-type copper oxides and their structural stability under oxidative/reductive atmosphere at high temperature have been investigated. It is found that oxygen storage behavior of Cr containing delafossite was caused by reductive decomposition of the delafossite-phase to spine-type phase and metallic copper, and regeneration of the delafossite-phase under oxidative atmosphere. Oxygen storage property was controlled by adjustment of Cu-Cu distance in the delafossite lattice by means of cation substitution on octahedral site.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：酸素吸蔵材料

1. 研究開始当初の背景

気体分子を吸蔵・放出するストレージ機能を有する材料は、高圧ボンベに代わる容器と

しての利用や有害物質の除去、回収への応用、あるいは酸化反応などの気相反応に対する触媒材料として注目されている。その中で、

酸素吸蔵能 (Oxygen storage capacity: OSC) を有する材料としては CeO_2 - ZrO_2 系固溶体が知られており、現在、主にガソリンエンジン自動車の排ガス中の酸素分圧を三元触媒が有効に機能する領域に調整するための助触媒として利用されている。特に低温域での触媒活性の向上や酸素濃度の高い希薄燃焼ガソリンエンジンの排ガスに対応するため、より作動温度が低く、酸素吸蔵能が高い材料の開発が期待されている。また、排ガス中の酸素濃度変化に伴う酸素の吸蔵・放出が起こる際、吸蔵材料の結晶構造変化に伴う体積変化が大ききときには、材料が破壊することがある。そのため、酸素吸蔵材料は高い吸蔵能を有するとともに、温度および雰囲気の変化により結晶構造が大きく変化しないことが望ましい。酸素吸蔵・放出は酸化物中における金属イオンの酸化、還元を伴うため、著しい結晶構造変化が起こる場合もあり、酸素の吸蔵・放出の容易さと雰囲気に対する安定性は相反する関係にある。この「酸素吸蔵能」と「構造の安定性」の両立が、新材料開発における重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、高い OSC と酸化・還元雰囲気に対する構造安定性を両立した材料の開発を行った。上記の要求に対応できる酸素吸蔵材料の候補として層状構造をもつ酸化物に注目した。これは、層状構造における酸化物層が構造を維持する機能、層間に位置する遷移金属イオンとその周囲の空間が酸素吸蔵機能をそれぞれ分担することにより、構造安定性と吸蔵能の両立が可能になるとの考えに基づくものである。具体的には、層状構造を有するデラフォサイト型銅酸化物に注目し、酸化物層を構成する金属イオンのサイズによる、結晶構造の制御により、酸化物層間の Cu イオンの局所構造および酸化還元特性を調整することで、新規な酸素吸蔵材料の合成を目指した。

本研究では、デラフォサイト型銅酸化物 CuMO_2 (M: +3 価金属イオン) を対象物質として、構造保持を受け持つ MO_6 八面体層の組成を種々変化させた酸化物の酸素吸蔵特性と構造安定性の評価を行い、酸化還元特性の制御因子を明らかにするとともに、高い OSC と酸化還元雰囲気に対する高い安定性を有する酸化物の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

デラフォサイト型 CuMO_2 は固相反応法により合成した。出発原料として Cu_2O 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 および Y_2O_3 を用い、目的の組成となるように秤量し、ボールミルにより湿式混合した。スラリーを乾燥後、100 MPa の圧力で 10 mm ϕ のペレットに加圧成型

し、 N_2 気流中 (200 cm^3/min)、960~1150°C で 24~48 h 焼成を行った。焼成後の試料について粉末 X 線回折法 (XRD) により相同定を行った。OSC の測定は粒径 355~600 μm に整粒した試料 25 mg を用い、パルス反応装置により 50% O_2/He および H_2 ガスを交互に試料に導入し、酸素吸蔵放出挙動が定常となったときの O_2 消費量から酸素吸蔵能を評価した。測定は 200~800°C の温度範囲で行った。OSC 測定後の各試料の構造安定性は XRD により評価した。

デラフォサイト型酸化物の酸化挙動は示差熱・熱重量分析法 (TG-DTA) を用いて検討した。測定条件は空气中、昇温速度 10°C/min とした。また還元挙動は、水素昇温還元法 (H_2 -TPR) により検討した。粒径 355~600 μm に整粒した試料 50 mg を石英反応管に充填した。試料に 5% H_2/Ar ガスを 100 cm^3/min で流し、10°C/min で室温~1000°C まで昇温しながら、反応管から流出するガス中の H_2 量の変化を熱伝導度検出器 (TCD) で測定した。

4. 研究成果

(1) CuMO_2 (M=Fe, Mn, Cr, Al, La, Y) の酸素吸蔵特性

デラフォサイト型酸化物 CuMO_2 の OSC と還元特性の検討を行った。 CuMO_2 (M=Fe, Mn, Cr, Al) において、M=Fe, Mn の場合は 400°C 以上で酸素吸蔵挙動が発現し、700°C で 700 $\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$ 以上の OSC を示した。OSC 測定後の XRD パターンより、M=Fe ではデラフォサイト構造が Cu と Fe_3O_4 に M=Mn の場合は Cu、 Cu_2O および Mn_3O_4 に分解することが示され、還元雰囲気下での構造安定性が低いことがわかった。一方、M=Cr, Al の場合は 200 $\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$ を上回る OSC を示すためには約 700°C 以上の

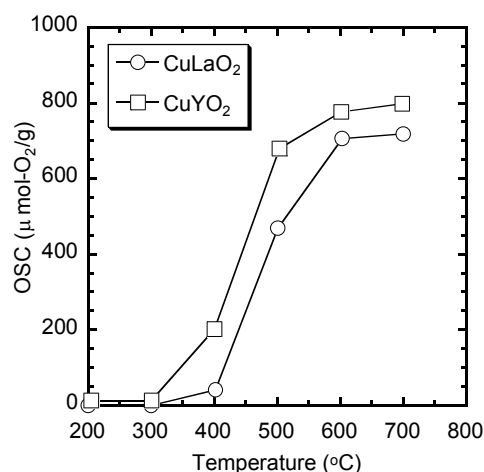


Fig. 1 CuMO_2 (M=La, Y) における酸素吸蔵能の温度依存性

高温が必要であったが、OSC 測定後においてもデラフォサイト型構造の分解が見られず、構造安定性が高いことが示された。

M イオンとして希土類イオンを含む CuLaO_2 および CuYO_2 の OSC の温度依存性を Fig. 1 に示す。M=La および Y の場合、700°C でそれぞれ 718, 798 $\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$ の OSC を示した。800°C で OSC を測定した後の試料においては、 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ および La_2CuO_4 の生成が認められ、酸素吸蔵過程において CuMO_2 中の Cu^+ の酸化によりデラフォサイト型構造が分解することがわかった。

CuLaO_2 について酸素吸蔵挙動を詳細に検討するため、400、500 および 600°C で OSC 測定と同条件で熱処理を行い、 O_2 酸化および H_2 還元した状態の試料をそれぞれ採取し、XRD による相同定を行った。400°C における主生成物のピークは、 $a=0.668\text{ nm}$ 、 $c=1.117\text{ nm}$ の六方晶として指数付けできた。これは、 $\text{CuLaO}_{2.66}$ に近い値であることから、酸素過剰組成のデラフォサイト型 $\text{CuLaO}_{2+\alpha}$ が生成していると考えられた。同様に、500°C においては、 $\text{CuLaO}_{2+\alpha}$ と少量の CuLa_2O_4 が、600°C においては CuLa_2O_4 と $\text{Cu}_2\text{La}_2\text{O}_5$ が主に存在することが分かった。以上の結果から、 CuLaO_2 は低温域 (~500°C) ではデラフォサイト構造を維持したまま OSC を発現していると考えられ、高温域 (500~700°C) では、 CuLaO_2 が酸化されて生成した CuLa_2O_4 と $\text{Cu}_2\text{La}_2\text{O}_5$ によって OSC を発現していると考えられた。

(2) M サイト置換の酸素吸蔵能に対する影響

400°C 程度の温度域から高い OSC を示す CuFeO_2 の Fe^{3+} サイトを Al^{3+} で置換した固溶体 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の合成を行い、OSC および酸化・還元特性の検討を行った。 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ において、OSC は $x=0$ に比べ、 $x=0.1$ 、 0.3 では向上した。しかしながら、 $x \geq 0.5$ 以上では置換量増加に伴い OSC 発現温度は高温側にシフトし、最大 OSC 値も減少した。OSC 測定後の $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の XRD パターンより、 $x=0$ ではデラフォサイト構造が Cu と Fe_3O_4 と Cu_2O に分解したが、 $x=0.1$ ではデラフォサイト構造が維持された。この構造安定性の向上が高温で高い OSC を示した原因の一つと考えられる。また $x=0.3 \sim 0.9$ では、デラフォサイト型構造の一部が分解し、 Cu と Fe_3O_4 の生成が見られた。

$\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の空気中における TG 測定においては $x=0.9$ 、 1 では 800°C 以下の温度範囲で重量変化が見られず、測定後の XRD パターンから構造が分解しないことが示されたことから、これらの組成では空気中での安定性が高いことがわかった。 $x \leq 0.7$ の組成では 400°C 付近から重量の増加が見られ、TG 測定後の XRD パターンから酸素吸蔵に伴ってスピネル型の $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ と CuO に分解することがわかった。このことから空気中における重量増加はデラフォサイト中の Cu^+ の酸化によると考えられた。また、 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の H_2 -TPR

曲線において、水素消費ピークは Al^{3+} 置換量増加に伴い、高温側にシフトする傾向が見られた。 H_2 -TPR 測定後の試料の XRD パターンに Cu のピークが見られたことから、水素消費はデラフォサイト中の Cu^+ の還元によるものと考えられた。

$\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ では Al^{3+} の置換量増加に伴い格子定数が Vegard 則に従って直線的に減少した。 CuMO_2 中の a 軸長は MO_6 八面体中の M-O 間距離と相関があり、イオン半径が Fe^{3+} (0.635nm) > Al^{3+} (0.535nm) であることを反映している。この結果より、 Al^{3+} 置換による a 軸長の減少に伴い層間の Cu^+-Cu^+ 間距離が減少することで層間への O^{2-} イオンの挿入が阻害され、デラフォサイト相の酸化温度が高温側に移動したことが推定された。

以上の結果より、デラフォサイト型酸化物における MO_6 八面体サイトの金属イオンのサイズを調節することにより、層間の Cu^+ イオンの局所構造を変えることにより、酸素吸蔵特性を制御できることが示された。

(3) デラフォサイト型酸化物の酸素吸蔵機構の検討

デラフォサイト型 CuCrO_2 系固溶体に注目して酸素吸蔵機構を検討した。Fig. 2 に Cr^{3+} サイトに Fe^{3+} を置換した $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ における OSC の温度依存性を示す。 Fe^{3+} 置換量の増加に伴い OSC 発現する温度が低温側にシフトした。さらに $x=0.5$ 組成で 400°C 以上における OSC が CuCrO_2 に比べ向上し、OSC の最大値は CuFeO_2 ($x=1$) に匹敵することがわかった。Fig. 3 に示した H_2 -TPR 曲線より、試料の還元温度は CuCrO_2 ($x=0$) に比べ、 $x=0.1$ 、 0.2 組成で高温側にシフトし、 $x=0.5$ 組成で低温側にシフトした。 H_2 -TPR 測定後の試料の XRD パターンより、いずれの組成においても金属 Cu の生成が見られ、 $x=0 \sim 0.2$ では Cr_2O_3 が存

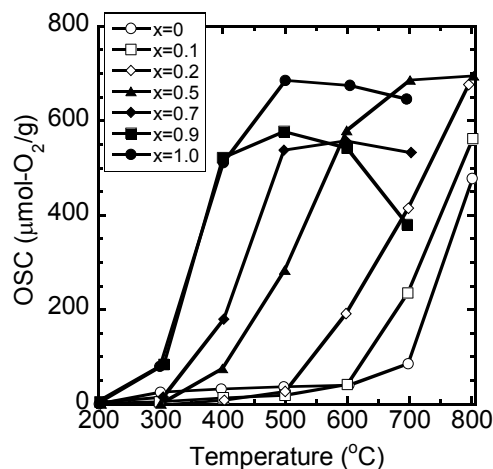


Fig. 2 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ における酸素吸蔵能の温度依存性

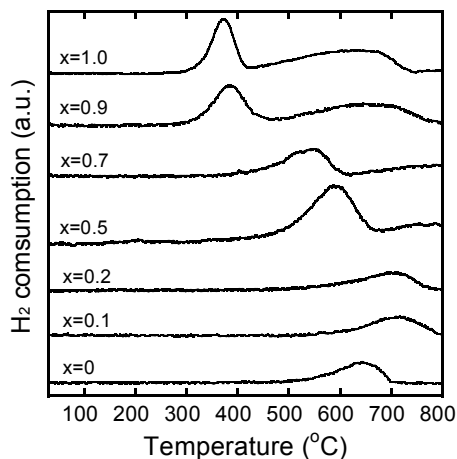


Fig. 3 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ の H_2 -TPR 曲線

在した。また、 $x \geq 0.1$ 組成ではスピネル型の $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ 相が生成し、 $x=0.5$ では Cr_2O_3 が生成しなかったことから、 Fe^{3+} 置換により Fe を含むスピネル型 $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ が生成し易くなったことがデラフォサイト相の還元特性に影響したと考えられる。

酸素吸蔵・放出時の結晶相の変化を詳細に検討するため、 $x=0.5$ 組成について 800°C で O_2 または H_2 パルスを導入した後の試料について XRD により相同定を行った。 H_2 還元後には金属 Cu とスピネル相のピークが見られたが、還元試料を O_2 で再酸化した後はデラフォサイト相のみが存在した。これらのことから $\text{CuCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.5$ 組成) においては、還元雰囲気下でのスピネル相の生成を伴うデラフォサイト相の分解と、酸化雰囲気下におけるデラフォサイト相の再生により酸素吸蔵能が発現することが明らかとなった。

Cr^{3+} を Mn^{3+} で置換した $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ についても Fe^{3+} 置換系と同様の検討を行った。 $x=0 \sim 0.2$ 組成では Mn^{3+} 置換量の増加に伴い OSC の発現温度は低温側へシフトし、 $x=0.8, 0.9$ 組成では $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で $x=1.0$ 組成よりも高い OSC を示した。また、 $x=0.8 \sim 1.0$ 組成では Mn^{3+} 置換量が大きい組成ほど低温域から高い OSC を示した。これは Mn^{3+} 置換による MO_6 八面体層の拡大に伴い、酸素が挿入される $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$ 間の距離が増加し酸化が容易になったことが一因と考えられる。OSC 測定後の試料の XRD パターンにおいては、 $x=0 \sim 0.2$ 組成ではデラフォサイト構造が維持されていたが、 $x=0.8 \sim 1.0$ 組成ではデラフォサイト相の一部が Cu 、 Cu_2O および Mn_3O_4 に分解した。これは低温域での OSC が高い $x=0.8, 0.9$ 組成では Cr^{3+} に比べ還元されやすい Mn^{3+} の含有量が多いため耐還元性が低下したと考えられた。

$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の H_2 -TPR 測定においては、低温域の酸素吸蔵能が高い $x=0.8 \sim 1.0$ 組成で還元温度が低くなった。 H_2 -TPR 測定後の試料の

XRD パターンより、いずれの組成においても金属 Cu と Mn_3O_4 が見られた。これはデラフォサイト型酸化物中の Cu^+ と Mn^{3+} のいずれのイオンも還元されていることを示しており、さらに観測された還元ピークの数はいずれの組成でも 1 本であったことから Cu^+ と Mn^{3+} は同じ温度領域で還元されることが推定された。以上の結果より $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ において八面体サイトを占有するイオンの還元特性がデラフォサイト相の還元特性を支配する因子の 1 つであることを明らかにした。

(4) まとめ

本研究では、デラフォサイト型銅酸化物 CuMO_2 について酸素吸蔵能と酸化・雰囲気下における構造安定性について、M サイトの組成に注目して検討を行った。その結果、酸化特性に対しては M イオンのイオン半径の影響が大きく、M イオン半径の増大に伴って酸素が挿入される層間の $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$ 距離が短くなると、酸化開始温度が高くなることがわかった。また、還元特性には M イオンの還元特性の影響が大きく、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} を含む場合に還元温度が低下することがわかった。

以上からデラフォサイト型酸化物 CuMO_2 について、高い OSC と構造安定性の両立を目指した組成の最適化をするための M イオンの選択指針に関する知見を得ることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

S.Kato, H.Sato, M.Ogasawara, T. Wakabayashi, Y.Nakahara, S. Nakata, Oxygen storage capacity of delafossite-type CuLnO_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) and their stability under oxidative/reductive atmosphere, *Solid State Sciences*, 14, 177-181 (2012). 査読有

DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.021

[学会発表] (計 3 件)

(1) 加藤純雄、鈴木聖、小笠原正剛、中田真一、若林誉、中原祐之輔、デラフォサイト型 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ の合成と酸素吸蔵特性、日本セラミックス協会平成22年度年会、平成23年3月18日、静岡大学 (浜松市)

(2) 川島龍之介、加藤純雄、小笠原正剛、中田真一、Cu-Mn系デラフォサイト型酸化物の合成と酸素吸蔵特性、平成24年度化学系学協会東北大会、2012年09月15日～2012年09月16日、秋田大学 (秋田市)

(3) 川島龍之介、加藤純雄、小笠原正剛、中田真一、Cu-Cr系デラフォサイト型酸化物の合成と酸素吸蔵特性、平成24年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2012年11月08日～2012年11月09日、秋田大

学（秋田市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 真一 (NAKATA SHINICHI)
秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授
研究者番号：70312692

(2) 研究分担者

加藤 純雄 (KATO SUMIO)
秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授
研究者番号：50233797