

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654089

研究課題名(和文) 強誘電性電荷揺らぎを利用する新形態触媒の実現

研究課題名(英文) Novel catalysis assisted by ferroelectric charge fluctuation

研究代表者

狩野 旬 (Kano, Jun)

岡山大学・自然科学研究科・講師

研究者番号：50375408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：触媒開発は、半ば経験的な知見をもとにコンビナトリアルな探索法に頼らざるを得ず、ゴール予測が難しくセレンディピティを期待するしかなかった。申請者は本研究にて、強誘電体が持つワイドギャップ半導体特性とコヒーレントな分極揺らぎ現象に着目した、誘電体を母体とした革新的な触媒デザインスキームの構築を提案した。

研究成果の概要(英文)：For the development of novel catalyst, the route to the optimum solution is through experiments. Here we propose the novel functional catalyst using ferroelectrics based on the semiconducting property and the coherent ferroelectric fluctuation.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：誘電体 触媒設計

科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

今までの触媒化学分野は、半ば経験的にコンビナトリアルな探索法に頼らざるを得ず、ゴール予測が難しくセレンディビティを期待するしかなかった。現行の燃料電池電極や排ガス浄化触媒は貴金属材料に依存しており、価格と寿命をいかに現実化するかが、その普及の鍵である。

申請者は、卑金属を含む強誘電体微粒子の研究途中で、強誘電体表面にサイズ4ナノメートルの酸化しない鉛粒子が安定に存在することを見いだした。鉛ナノ粒子の振舞いは、あたかも金やプラチナと同じ構造変動を示すものであった。さらにその微粒子エタノールから水素を発生するという触媒作用を有することを見いだした。この成果をきっかけに、NO_x除去などの環境浄化、燃料電池など水素エネルギー生産利用技術を、貴金属でなく卑金属-誘電体界面接合を用いて極安価に実用化することが現実的になってきた。

2. 研究の目的

申請者は、強誘電体表面層でコヒーレントに大きく揺らぐ電気双極子が、界面接合した金属ナノ粒子に電子-正孔ペアを形成させ金属に非酸化機能性を発現させるのと同時に、近接する炭化水素の脱水素反応を誘発させると考えている。本研究では、この一連の新物性理解を徹底的に解明し深化させ、誘電体触媒実用化の方向性を開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題では、以下のように4つの項目に分け研究を実施した。

- (1) 強誘電体ナノ粒子開発
- (2) 軟X線吸収微細構造実験
- (3) メスバウアー分光
- (4) 誘電体触媒バンドダイアグラムの構築

4. 研究成果

本研究課題の成果について、以下(1)から(4)について順に述べる。

(1) 強誘電体BaTiO₃にFe, Cu, Pbなど非貴金属のナノ粒子をサイズ・価数を均一化させ高分散固定化させる技術の開拓を行った。一般に貴金属ナノ粒子の酸化物への担持法は確立されているが、非貴金属系については同様の手法が使えない。含浸時のpH調整と焼成条件に最適化が必要であることが最近の進捗過程で

明らかになった。研究期間内での成果として、Fe酸化物の価数(0, 2+, 3+)と粒子サイズを制御させBaTiO₃に界面接合させる技術を確立させた。今後はFe系で確立させた非貴金属ナノ粒子の高分散固定化技術をCu, Pbなどへ応用させる予定である。

(2) 本研究2年目に初実験を実施した。大型施設での実験のため、マシンタイム確保が難しい中での予備実験的なものであったが、Pd/BaTiO₃のL3端の吸収スペクトルが精度良く観察することに成功した。強誘電体に界面接合した金属は、明らかに通常と異なる価数を持つことが本実験より明らかになった。その後、継続的な実験環境を構築するために、Spring-8の研究者とワーキンググループを形成させた。本研究期間が終了した後にはなるが、大型施設の継続的利用が可能になったため、今後は計画書通りの実験を進める予定である。

(3) 担体が強誘電体(BaTiO₃)と強誘電体でない(ZrO₂)の場合での比較実験を行った。まずBaTiO₃界面接合させたFe化合物の電子状態が、強誘電相の温度領域と実際に触媒作用が発現する常誘電相の温度領域で異なる挙動を示すことを明らかにした。BaTiO₃と同じ熱平衡条件でZrO₂表面のFe化合物の電子状態についても調べた。その結果、強誘電体に界面接合した金属は、常誘電相温度領域において、通常の熱平衡状態とは異なる価数変化を示すことが明らかになった。本研究期間終了間際ではあるが、京大原子炉の共同利用に採択されたため、今後はFe以外の核種(Sn, Au)での実験が可能となった。平成26年度上期は周辺装置の立ち上げを含めた予備実験的な作業を行う予定である。

(4) バンドダイアグラム可視化のため、紫外光電子分光測定(UPS)の最適化を行った。UPSは測定原理上、強誘電体のような高絶縁性の物質に対して光電子フローの定量測定に困難

さを伴わせる。我々は、試料形状と試料電極間のジオメトリーに改良を加えることにより、強誘電体の価電子帯上端の真空準位からの深さを定量的に求めることに成功した。今後はUPS実験も継続させつつ、インピーダンス解析によるショットキー準位測定、表面電位顕微鏡 (KFM) での仕事関数測定の作業を始める。

以上のように、各研究項目は当初の計画通り実施され一定の成果を得ることができた。本研究の成果の一部については、「5. 主な発表論文等」で述べる以外にNature Communicationsにて査読中である。また研究期間中に科学技術振興機構さきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」に本研究を発展させた提案で採択された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件、すべて査読有)

- (1) J. Kano, T. Okamoto, S. Nakamura, A. Fuwa, T. Otoyama, Y. Nakazaki, H. Hashimoto, J. Takada, N. Oshime, M. Ito, and N. Ikeda
"Valence instability of iron oxide ultrafine particles on ferroelectrics studied by Mössbauer spectroscopy"
Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FB24 (2014)
- (2) 狩野旬, 強誘電性電荷揺らぎを利用した触媒設計 セラミックス **48**, 525-531 (2013)
- (3) T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, N. Ikeda
"Magnetoelectric Effect Driven by Magnetic Domain Modification in LuFe2O4"
Phys. Rev. Lett. **110**, 117602(5pp) (2013)
- (4) T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyrherm, P.E. Janolin, J.M. Kiat, N. Ikeda
"Nonlinear Electric Conductivity of Charge Ordered System RFe2O4 (R = Lu, Yb)"
Ferroelectrics **442**, 45-49 (2013)
- (5) T. Okamoto, J. Kano, S. Nakamura, A. Fuwa, T. Otoyama, Y. Nakazaki, H. Hashimoto, J. Takada, M. Ito, N. Ikeda
"Carrier mobility of iron oxide nanoparticles supported on ferroelectrics studied by Mössbauer spectroscopy"
Hyperfine Interact. **219**, 147-152 (2013)

- (6) M. S. Islam, J. Kano, Q. R. Yin, and S. Kojima
"Doping effects on dynamical physical properties of Ca0.6Sr0.4Bi4Ti4O15 ferroelectric ceramics with layered-perovskite structure"
J. Electroceram. **28**, 89-94 (2012)
- (7) D. Nakatsuka, T. Yoshino, J. Kano, H. Hashimoto, M. Nakanishi, J. Takada, T. Fujii
"High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic property of ilmenite-type FeGeO3"
J. Solid State Chem. **198**, 520-524 (2013)
- (8) K. Yoshii, N. Ikeda, Y. Nishihata, D. Maeda, R. Fukuyama, T. Nagata, J. Kano, T. Kambe, Y. Horibe, and S. Mori
"Exchange Bias in Multiferroic RFe2O4 (R=Y, Er, Tm, Yb, Lu, and In)"
J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 033704(4pp) (2012)
〔学会発表〕(計11件、以下招待講演のみ記載する)
(1) 狩野旬、金属 - 強誘電体相界面下での触媒作用、真空に関する連合講演会、大阪府立大学、2014/11/18-20 (発表予定)
(2) 狩野旬、金属 - 強誘電体界面で実現する新形態触媒デザイン、三井金属鉱業株式会社機能材料研究所講演会、三井金属鉱業株式会社機能材料研究所、2014/5/27 (発表予定)
(3) 狩野旬、池田直、金属 - 強誘電体界面で発現する触媒作用、2014年第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014/3/20
(4) J. Kano and N. Ikeda, Valence instability of metal at the interface of metal nanoparticles and ferroelectric substrate, Joint international workshop of WFF&WFSM, Sapporo, February 21-22, 2014
(5) 狩野旬、誘電体触媒の開発、第1回室蘭マテリア講演会、室蘭工業大学、2013/11/25
(6) N. Ikeda, T. Kambe, T. Nagata, J. Kano, and M. Fukunaga, "Physics and application of rare-earth iron oxide RFe2O4" the 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, September 18, 2013
(7) J. Kano, "Catalytic activity stimulated by the ferroelectric polarization fluctuation" Joint International Workshop of WFF&WFSO 2013, Sapporo, Japan, March 4-8, 2013.
(8) "強誘電性電荷揺らぎを利用する新しい触媒のデザイン" 物構研談話会 12-27, 高エネルギー加速器研究機構, 12月5日, 2012.
(9) "強誘電性分極揺らぎにアシストされる触媒のデザイン" セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム, 名古屋大学, 9月19-22日, 2012.

〔産業財産権〕

出願状況（計2件）

名称：強誘電体担体触媒

発明者：狩野旬、池田直、太田美穂、三津井知宏、中島昭、小松通郎

権利者：国立大学法人 岡山大学、日揮触媒化成株式会社

種類：特許

番号：特願2013-035963

出願年月日：25年2月26日

国内外の別：国内

名称：強誘電体担体触媒及びその製造法

発明者：狩野旬、池田直、太田美穂、三津井知宏、中島昭、小松通郎

権利者：国立大学法人 岡山大学

種類：特許

番号：PCT/JP2014/54771

出願年月日：26年2月26日

国内外の別：国外

取得状況（計1件）

名称：触媒製造方法および触媒

発明者：狩野旬、小島 誠治、木塚 徳志、鹿内 文仁

権利者：国立大学法人 岡山大学

種類：特許

番号：特許第5460969号

取得年月日：26年1月24日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

狩野 旬 (KANO JUN)

岡山大学・自然科学研究科・講師

研究者番号：50375408

(2)研究分担者

橋本 英樹 (HASHIMOTO HIDEKI)

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：60579556

(ただしH24年度のみ)