

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「**環境保全のためのナノ構造制御触媒
および新材料の創成**」

研究課題
「ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年3月

研究代表者：寺岡 靖剛
(九州大学大学院総合理工学研究院、教授)

1 研究実施の概要

ペロブスカイトは環境・エネルギー関連触媒として極めて高いポテンシャルを持っているが、表面積が小さいことと担体への高分散担持が困難であることが高性能化や実用化への大きな障害である。この克服のためにはペロブスカイトのナノプロセッシングの開発が必須である。しかし、高性能触媒システムを実現するためには、反応物の拡散や担体との相互作用などを左右するメソオーダーでの制御、実用サイズで性能を発揮するためのマクロサイズオーダーでの制御が不可欠との観点から、ナノプロセッシングを基盤とした機能と構造の「ナノ/メソ/マクロサイズ階層的制御」を戦略として（図1）、環境・エネルギー関連触媒システムの構築に取り組んだ。

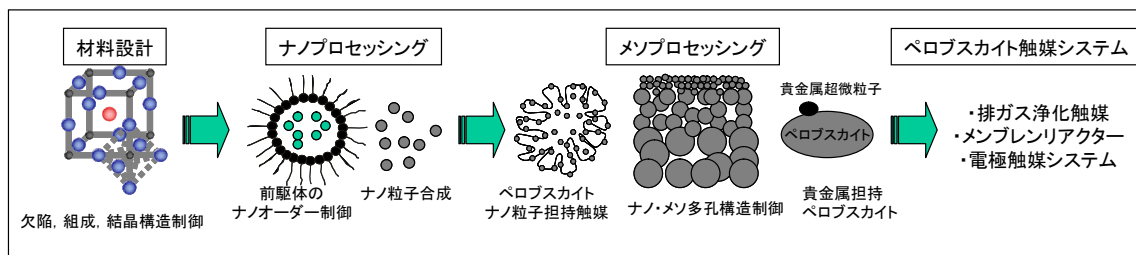


図1 ペロブスカイト触媒システム構築のためのナノ/メソ/マクロサイズ階層的制御

本研究チームは、研究代表者のもとに、ペロブスカイトの合成と環境触媒、電気化学系触媒への応用に実績のある「九州大学グループ」、「愛媛大学グループ」、「九州工業大学グループ」、並びに電子顕微鏡による金属酸化物のナノ構造解析に実績のある「ストックホルム大学グループ」を組織して取り組んだ。グループ毎に、それぞれ得意とする触媒デバイス、システムを対象にして、その構築のために最適の材料設計とナノプロセッシングの開発と高度化、触媒化やデバイス化に不可欠なメソプロセッシングの開発を通して、ガソリン車用三元触媒、ディーゼルパティキュレート除去触媒を中心とする環境触媒、酸素還元や固体酸化燃料電池（SOFC）の電極触媒、選択的酸素透過性能を利用したメンブレンリアクター、および環境ガス、イオンセンサなど、環境・エネルギー分野で重要な触媒システム、デバイスの開発に取り組んだ（図2）。

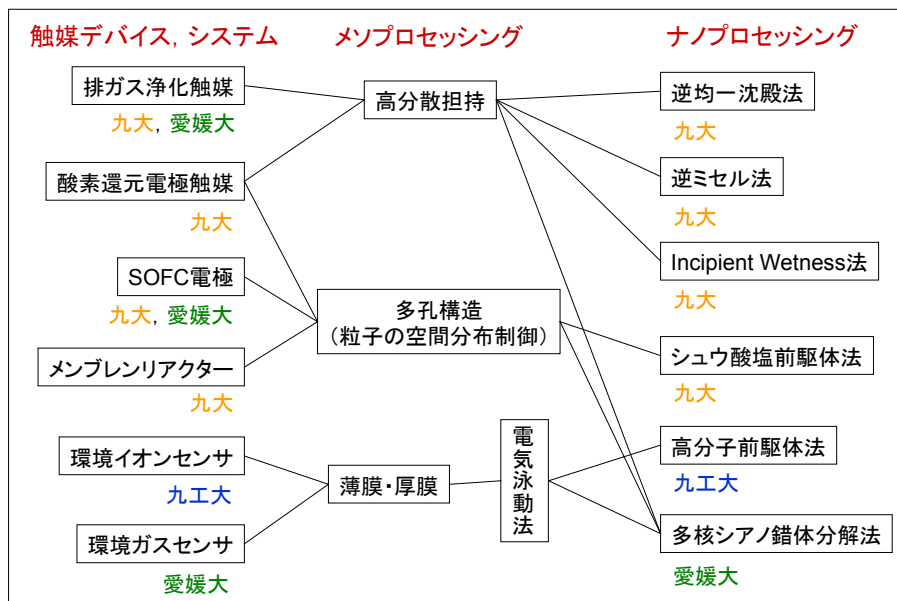


図2 「ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築」の研究対象と戦略

環境・エネルギー関係触媒としてペロブスカイトに要求されるものの一つは、貴金属代替あるいは貴金属使用量ミニマム化への貢献である。この範疇に入るものとして、排ガス浄化触媒及びアルカリ型酸素還元電極があげられる。特に後者では、炭素担体上への高活性ペロブスカイトナノ粒子の高分散担持法を開発することにより白金触媒の活性を超える電極触媒系を実現できたことは、特筆に価する成果の一つである。さらに、活性、耐熱性を有するアルミナ担持ペロブスカイト触媒の調製とその貴金属担体への展開、貴金属フリーのディーゼルパティキュレート酸化触媒の研究は、実用化研究への展開の可能性を示す、あるいはそれをサポートする成果である。また、材料面では、貴金属含有複合酸化物粒子の組成傾斜化による貴金属量低減の可能性を示唆する基礎的知見も得ている。

ペロブスカイトに要求されるもう一つは、ペロブスカイトならではの応用、あるいはペロブスカイトを用いることにより高性能化が期待される分野で、電気化学的応用の多くがこの範疇に入る。混合導電性ペロブスカイトの特徴を活用した電気化学的酸素透過膜の材料探索とサイズ階層制御を駆使した非対称性薄膜デバイスの作製、酸素透過膜と温度スウィング酸素吸脱着を併用した中高温排熱利用酸素分離法、メタン酸化メンブレンリアクターへの応用において、この分野を先導する成果が得られている。さらに、ナノプロセッシングとサイズ階層制御を最大限に活用して SOFC カソード構造の最適化や、ペロブスカイトを用いた NO_x、VOC、リン酸水素イオンなどの新しい環境物質計測用センサの開発、高性能化を達成した。

以上の応用、機能面での成果は、メソ構造制御を視野に入れた種々のナノプロセッシング法の開発などの、プロセッシングに関する基礎的研究に支えられている。ペロブスカイトを素材とした「ナノ/メソ/マクロサイズ階層的制御」による環境・エネルギー関連触媒をターゲットにした本プロジェクトでは、実用に直接繋がる可能性がある成果、実用化研究への展開を示唆する成果、並びに基礎的、基盤的成果を得ることができ、実用化を目指した基礎研究として十分な成果をあげることができた。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

<九州大学グループ>

1) ナノ・メソプロセッシング：

新規合成法の開発、改良（逆均一沈殿法、逆ミセル法、シュウ酸塩分解法など）

- それぞれの高性能触媒（システム）の構築に適したナノ・メソプロセッシングの確立
- 湿式法をベースとしたペロブスカイト触媒プロセッシングに関するサイエンスの確立

2) 排ガス浄化触媒

- 三元触媒における貴金属使用量ミニマム化を目標とした貴金属担持（含有）ペロブスカイト関連複合金属酸化物触媒材料と新規合成法（貴金属含有複合金属酸化物、貴金属組成傾斜型ペロブスカイト粒子など）
- 担体細孔内を反応場とした高活性、高耐熱性担持ペロブスカイト触媒
- セラミックフォームを基材とする触媒化 DPF についての将来展開への基盤確立

3) 金属-空気電池電極触媒

- 逆ミセル法、逆均一沈殿法などによるナノ・メソプロセッシングを適用して、反応物、生成物のスムーズな拡散と触媒／酸素ガス／電解液の三相界面の増大の観点からペロブスカイト-炭素複合ガス拡散電極の構造を最適化することによる（例えば粒子径と細孔径の傾斜構造など）、低過電圧、高電流密度を示す高性能な酸素還元電極の構築

4) 固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極触媒：

- 三相界面の拡大と安定化、ガスの高い拡散性、均一かつ高効率な集電が可能なナノ-メソ-マクロ階層構造ペロブスカイト電極の構築のためのプロセッシング、基盤の確立（多層構造電極）

5) 薄膜型メンブレンリアクター

- 高酸素透過性及び耐還元性を持つ新規材料の開発
- 純酸素製造膜に関しては、表面のナノメソ構造制御や酸素解離、再結合触媒を組み合わせた高性能化、マクロ多孔体と緻密膜原料としてのナノ粒子を利用した非対称膜型酸素分離デバイスの基盤技術確立
- メタン部分酸化メンブレンリアクターへの応用と高性能化

新しい展開

- ・ アルミナなどの担体細孔内を反応場とする高活性、高耐熱性担持ペロブスカイト触媒調製法を開発し、その貴金属担体としての可能性を見出した。
- ・ メカノケミカル反応、溶解再共沈法やイオン交換・焼成法など、高活性な貴金属含有（担持）ペロブスカイトの新たな合成法を開発した。
- ・ ディーゼルパティキュレート除去触媒およびそのシステム開発に必要な材料、システム設計指針を確立した。
- ・ 酸素還元電極の長期安定性のために、厚膜化により性能を維持した強度の改善を行った。

<九州工業大学グループ>

6) 環境物質計測デバイス

ペロブスカイト超微粒子、ナノ、メソ粒子を用いた厚膜の合成法の確立、高分子前駆体法を用いた薄膜の合成法の確立、及びそれら厚膜・薄膜を電極に用いた水溶液中のリン酸水素イオン、硝酸イオンなどの環境イオン物質を電気化学的に計測するためのデバイスの開発を行う。さらに、回転リング・ディスク電極装置、機器分析を用いたペロブスカイト型酸化物触媒上での環境イオンの電気化学的反応機構を解析する。また、ヘテロ緻密膜、傾斜膜、多孔質膜系ペロブスカイト型酸化物を用いた環境物質計測素子を開発する。

新しい展開

- ・ ペロブスカイト型酸化物厚膜の作製について電気泳動法により焼成後処理なしで、炭素系電極基板上に作製できることを見出した。
- ・ ペロブスカイト型酸化物薄膜の高分子前駆体法による低温湿式合成プロセスを開発した。
- ・ ペロブスカイト型酸化物薄膜／固体電解質を積層したインピーダンス検出型デバイスがリン酸イオンセンシングセンサとして機能することを初めて見出した。

<愛媛大学グループ>

7) 多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化

ペロブスカイト微粒子集合体のメソ・マクロ構造を制御することにより、環境・エネルギー分野で重要な排ガス浄化触媒、大気ガスセンサ、燃料電池用電極触媒としての高性能化を目指す。これらを実現するため有機多核金属錯体を出発原料とした複数の d-f 電子系金属を含むペロブスカイト微粒子の低温合成・結晶化を検討する。結晶化は、温度ならびに雰囲気に影響を受けることから、特に一次粒子サイズへの雰囲気条件との相関性について検討する。出発原料のマクロ形態は、ペロブスカイトのマクロ形態に反映することから、サブミクロン細孔を有する多孔性ペロブスカイト集合体の制御法について詳細に調査する。一次粒子を原料とした薄膜形成に適用できる電気泳動条件を調べ、導体上へのサブミクロン薄膜形成を目指す。また、電気泳動法による多孔質担体表面へのペロブスカイト担持法を開発する。まず基盤となる合成技術の確立を行う。本研究では、主にシアノ錯体の熱分解法による合成を行うが、その際の合成条件（温度、雰囲気）と生成物の特性との相関性について明らかにする。そのために、熱分解過程の解析を行い、粒子制御因子の解明を行う。次の段階として、粒径制御された酸化物を出発物質として、その集合体たる薄膜の形成法を確立する。これにより、電解質/ペロブスカイト二層構造を構築し、燃料電池や化学センサへ展開する。また、各微粒子の触媒性能評価もあわせて行う。

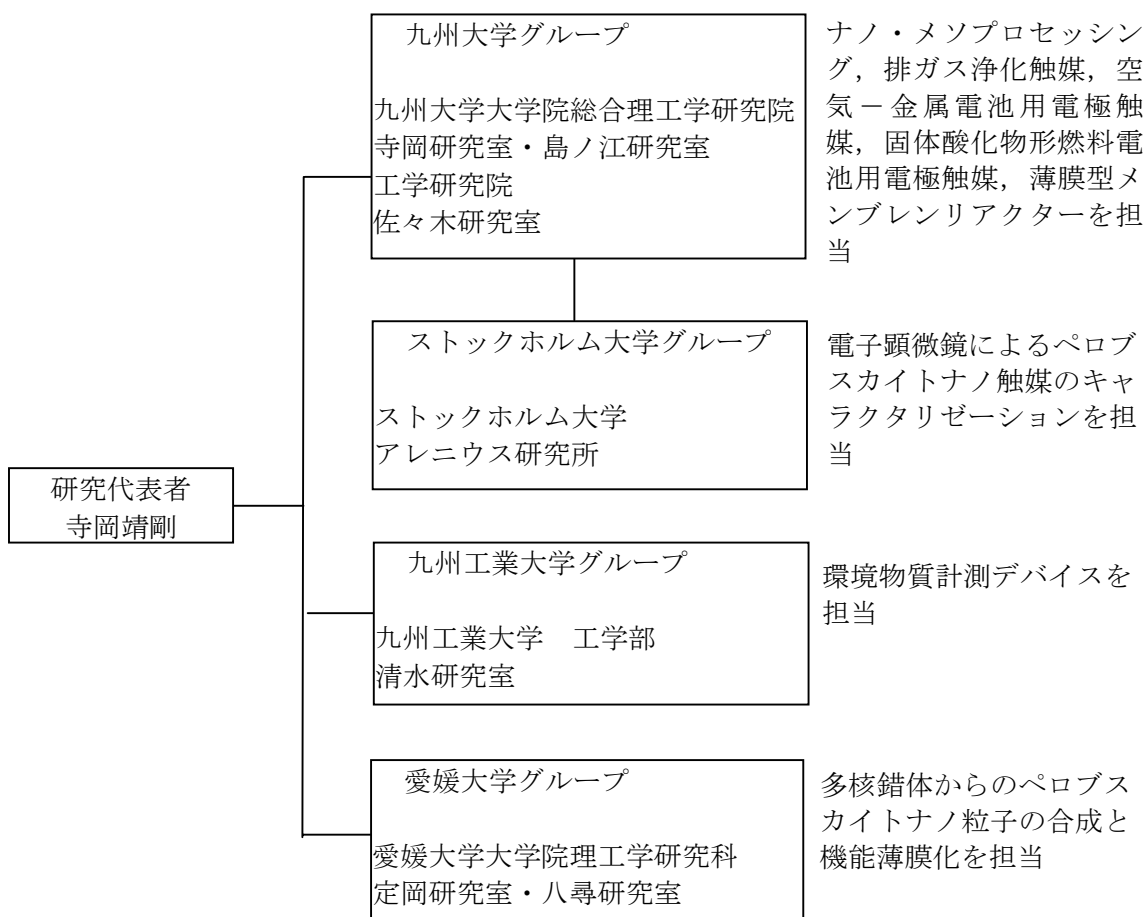
新しい展開

シアノ錯体に加え、水溶性のニトロソ基を含む金属錯体を新たに開発することができ、熱分解により目的とする複合金属酸化物を得ることに成功した。この水溶性錯体を利用すれば、各種触媒担体、多孔質担体などへのオーバーコートが可能であり、新たな目標として設定するに至った。さらに、遷移および希土類元素を 1:1 で含み、水に可溶である類似有機金属錯体も合成した。これらの水溶性錯体の混合溶液を用い、アルカリ土類、遷移および希土類元素を含む複合酸化物の微粒子合成を目的とし、それらを可能とした。

<ストックホルム大学グループ>

寺岡グループに所属するグループが開発したペロブスカイト触媒材料及び触媒システムのナノ、メソ構造を電子顕微鏡を中心とした機器分析により解析するとともに、その結果を触媒合成側にフィードバックして高性能触媒（システム）の構築を目指すことを目標として、研究計画 4 年目の平成 18 年度から参加した。なお、寺岡グループのサポートが主な役割であるため、以下では寺岡グループの成果に含めて記述した。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 寺岡チーム内共同研究

寺岡チームでは、各グループ固有のペロブスカイトナノ粒子合成法を駆使して、ナノ・メソ・マクロ制御により環境触媒、環境センサ等のシステム、デバイスとして性能を発揮することを目指して研究を進めてきた。しかし、ナノ粒子自体の機能、特徴を把握することが、高機能化などの今後の展開やペロブスカイト触媒材料の基礎的理解に不可欠との観点から、同一の材料（今回は SmFeO_3 を選択）を各グループ固有の方法で合成し、XRD、XPS、表面積測定などのによるキャラクタリゼーションと CO 酸化反応に対する触媒活性 ($\text{CO} = 1\%$ 、 $\text{O}_2 = 20\%$ (He バランス)、 $\text{W/F} = 0.01 \text{ g-cat} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-3}$) を測定した。今回使用した合成法は、シアノ錯体熱分解法 (CN、愛媛大 G)、高分子前駆体法 (P、九工大 G)、逆ミセル法 (RM、九大・島ノ江 G)、逆均一沈殿法 (RHP、九大・寺岡 G) と、比較のための硝酸塩水溶液の蒸発乾固法 (EV) である。

図 3 に表面積の熱処理温度依存性を示す。焼成温度の上昇とともに比表面積は減少し、 800°C での焼成後は $2\text{--}4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に収束しており、低温焼成でペロブスカイトを結晶化させることがナノ粒子合成に不可欠であることがわかる。詳しく見ると、水酸化物前駆体を焼成する RM、RHP 法触媒の表面積が、有機物を含む前駆体を経由する CN、P 法触媒より大きい傾向にある。原理的に水酸化物から酸化物への脱水反応でペロブスカイトが生成する前者のグループ（以下、水酸化物前駆体法）と、有機基の分解、燃焼を伴う後者のグループ（以下、有機物前駆体法）で、ペロブスカイトの粒子径や凝集、焼結状態が異なる可能性がある。

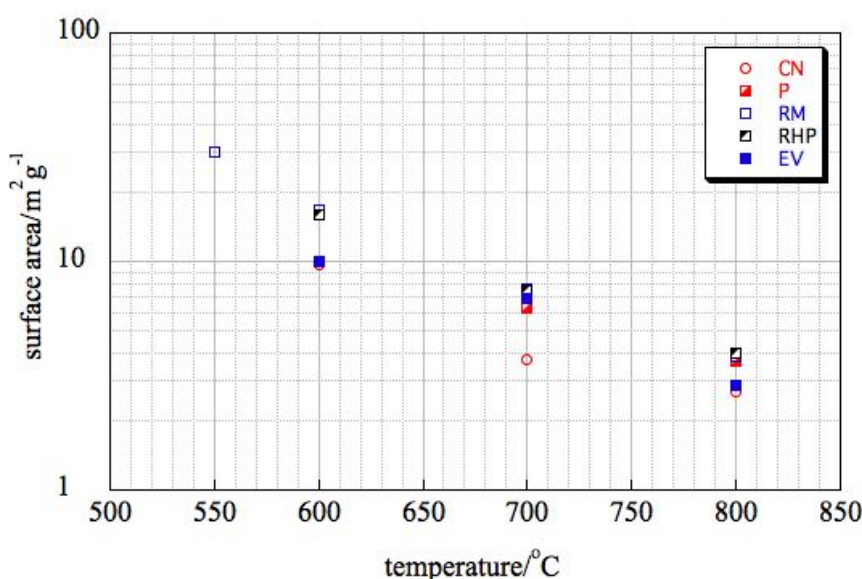


図 3 SmFeO_3 の比表面積の熱処理温度依存性
(EV 法での合成物は Sm_2O_3 を含むことを XRD で確認)

図 4 に CO 酸化活性（転化率が 50% になる温度を重量当りの活性の指標として用いた）を比表面積に対してプロットした。比表面積の増加とともに活性は高くなっており、高表面積酸化物（ナノ粒子）合成が触媒活性の向上に繋がっていることがわかる。さらに、水酸化物前駆体法（+蒸発乾固法）と有機物前駆体法とは異なる相関線にのっており、同じ表面積では水酸化物前駆体法で合成したものが高活性である。なお、EV 法で合成したものは比較的活性が高いが、単一相のペロブスカイトが得られないので、以下の議論では省略した。

この原因を調べるために、XPS による表面分析、昇温脱離による表面からの脱ガス成分測定を行ったところ、1) 合成法により表面金属イオン組成比 (Fe/Sm) が異なり、水酸化

物前駆体法のほうが表面 Fe 組成は高い傾向にある、2) O1s シグナルには 2 つのピークが認められ、低 BE 側の格子酸素に帰属されるピーク強度は Fe/Sm 組成比とともに増加する、3) 表面からの CO₂ の脱離は、水酸化物前駆体法試料では 400℃までに終了するが、有機物前駆体法試料ではそれに加えて 400～600℃での脱離種が認められ、表面炭酸根の存在が示唆された。

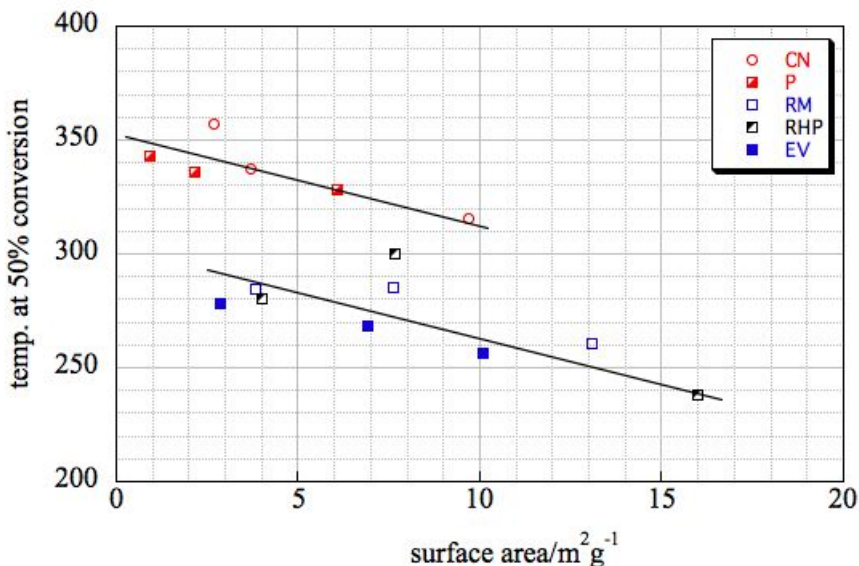


図 4 SmFeO₃ の CO 酸化活性の表面積依存性（縦軸は CO 転化率が 50%になる温度）

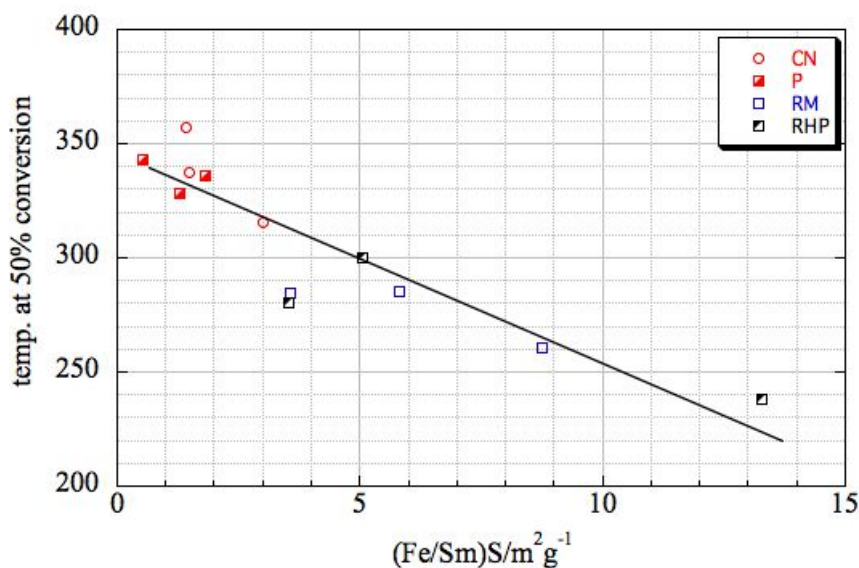


図 5 SmFeO₃ の CO 酸化活性の表面 Fe 濃度依存性

これらの結果並びにペロブスカイトでは B サイトイオン (Fe) が活性点であることを考慮して、表面の鉄濃度 (表面 Fe/Sm 比×比表面積) に対して CO 酸化活性をプロットした (図 5)。概ね、合成法によらず一本の相関線であらわすことができたことから、CO 酸化活性の高いペロブスカイトは、表面鉄濃度の高い微粒子と結論できる。有機物前駆体法では表面に炭酸根が多く存在し、それにより活性な酸化物表面の露出量が少ないとも言えよう。

以上の結果から、水酸化物前駆体法のほうが高表面積酸化物を得やすい、CO 酸化活性から評価したペロブスカイト粒子の表面活性は、Fe の表面濃度が高い (表面炭酸根の少ない) 水酸化物前駆体法触媒が高いと結論できる。なお、ここでの議論はペロブスカイト粒子自

身の表面特性を CO 酸化活性で評価したものであり、我々のチームで検討している触媒システム、デバイスの構築に対しては、これ以外の、粒子のモルフォロジー、粒径分布、電気泳動法などを利用した薄膜、厚膜形成に対する特性などのメソ、マクロプロセッシングに対する粒子特性などが影響することを付記しておく。

3.2 九州大学グループ

(1)研究実施内容及び成果

ナノ・メソプロセッシング

ペロブスカイトを触媒として実用する場合には、ナノ粒子そのものを合成するより、その合成技術を基盤とした担持触媒の合成が重要であるとの観点から、排ガス浄化触媒を目指したアルミナ担持触媒、酸素還元電極への応用を目指したカーボン担持触媒を中心に研究を進めた。

①「アルミナ担持触媒」

我々は、ペロブスカイトナノ粒子やその前駆体である水酸化物コロイドの合成法として逆均一沈殿（RHP）法を開発している。LaMnO₃、LaFeO₃を目的酸化物として、RHP法で ex-situ 合成したナノ粒子やコロイド前駆体から担持した場合にはアルミナの細孔を有効に利用できないために活性が低く、細孔内を反応場とする調製法に着目した。

γ -Al₂O₃（触媒学会参照触媒 JRC-ALO-8）を担体として用い、以下に示す担持触媒調製法により LaMO₃/Al₂O₃（M=Mn、Fe）の調製を行った。

①【物理混合（MM:Mechanical Mixing）法】RHP 法にて調製した水酸化物前駆体を焼成してペロブスカイト型酸化物を合成後、Al₂O₃ と乳鉢にて混合する方法。

②【水酸化物前駆体含浸（I-RHP）法】通常の RHP 法で得られた水酸化物前駆体を蒸留水に超音波分散させた後に、Al₂O₃ を加えて蒸発乾固、焼成する方法。

③【細孔内逆均一沈殿（P-RHP）法】Al₂O₃ に 28%アンモニア水を細孔容積の 1/2 にあたる体積添加して十分に吸い取らせ、次いで La-M 硝酸塩混合水溶液を同様に細孔容積の 1/2 にあたる体積添加、吸い取らせた後、650～850℃、空气中で 5 h 焼成する方法。アルミナ担体とアンモニア、硝酸塩との混合はポリ塩化ビニリデンフィルム中で行い、アンモニア水と各種硝酸塩水溶液はマイクロピペットを用いて滴下を行う。

④【Incipient Wetness (IW) 法】アンモニア水を加えずに La-M 硝酸塩混合水溶液のみを P-RHP 法と同じく Al₂O₃ に添加し、焼成を行う方法。

⑤【硝酸塩分解（NIT）法】金属硝酸塩水溶液に Al₂O₃ を添加後、蒸発乾固、焼成を行う合成法。

⑥【細孔内均一沈殿（P-NHP）法】P-RHP とは逆の操作を行う合成法。すなわち、La-M 硝酸塩混合水溶液を十分に担体に吸い取らせた後にアンモニア添加を行う。

10wt%LaMnO₃/Al₂O₃(ALO-8) の XRD 測定の結果、I-RHP、P-RHP および MM 法で調製した試料ではペロブスカイト相に帰属されるピークが確認されたが、P-NHP、IW、NIT 法により調製した担持触媒ではペロブスカイト相に帰属されるピークが全く認められなかった。

各担持触媒のプロパン酸化活性を図 6 に示す。この結果より、細孔内で in-situ 合成した触媒は I-RHP、MM 調製触媒と比較し非常に活性が高く耐熱性も兼ね備えていることがわかる。

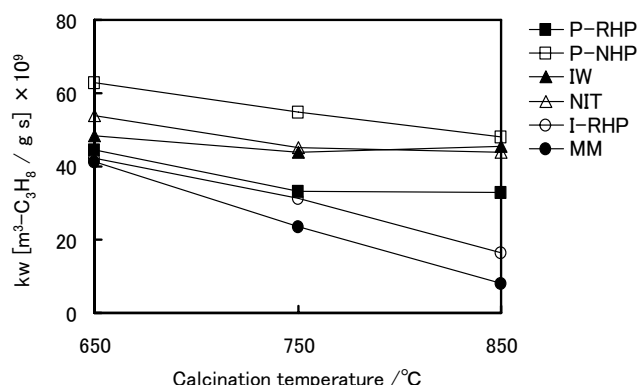


図 6 各調製法により調製した 10wt%LaMnO₃/Al₂O₃(ALO-8)のプロパン酸化活性. W/F=0.4g・s/cm³

特に、IW 法で調製した担持触媒では 850～650℃の範囲で活性の焼成温度依存性が殆どなく、高性能担持触媒調製法として優れていることが明らかとなった。従来の NIT（硝酸塩分解）法においても高活性の担持触媒の調製が可能であるが、溶媒の蒸発速度などの調製条件によりその活性が大きく変化した。

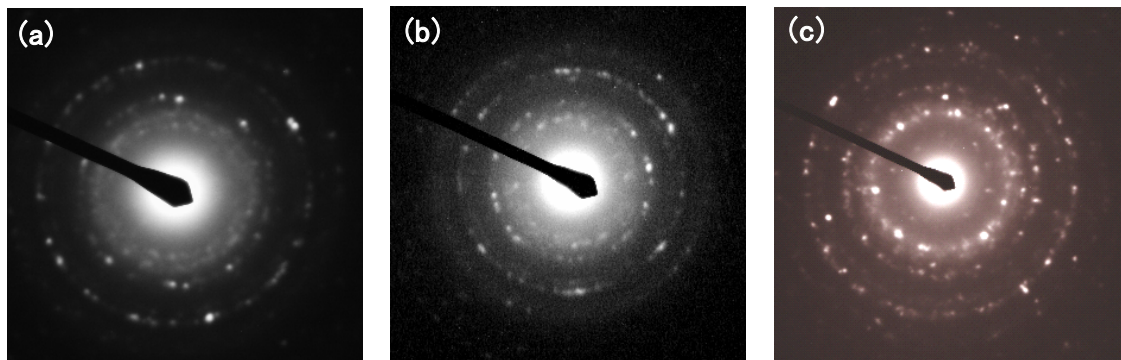


図7 (a)Al₂O₃, (b)10wt%LaMnO₃/Al₂O₃, (c)30wt%LaMnO₃/Al₂O₃(ALO-8)の電子線回折像

XRD において相生成の確認ができなかった IW 法調製 10wt%LaMnO₃/Al₂O₃ (ALO-8) に対して透過型電子顕微鏡を用いた電子線回折（カメラ長：60cm、電子線波長：0.0251 Å）による相生成確認を試みた。しかし、 γ -アルミナのスポット位置とペロブスカイトのそれが重なるため明確には相生成を確認できなかったが、担持量の増加に伴い回折強度の強いスポットが増加したため、これらは担持物（ペロブスカイト）に起因するものと考えられる（図 7）。また、回折像より計算で求めた d 値と JCPDS (LaMnO_{3.15}) カードとの比較を行ったところ、それらは非常に良く一致したことより 10wt%の担持量においてもペロブスカイト相の形成が示唆された。図 8 に 10wt%LaMnO₃/Al₂O₃ (ALO-8) の TEM 明視野像を示した。観察像より IW 調製触媒における担持状態は大部分が薄層（コーティング状態）であることが示唆され、この形態がペロブスカイトの高表面積化と担体との相互作用が強い等の理由で粒成長に対して有効働いていることが推測された。このことは IW 調製触媒は 10wt%の担持量では XRD においてペロブスカイト相に帰属されるピークが見られないことを支持する観察結果である。

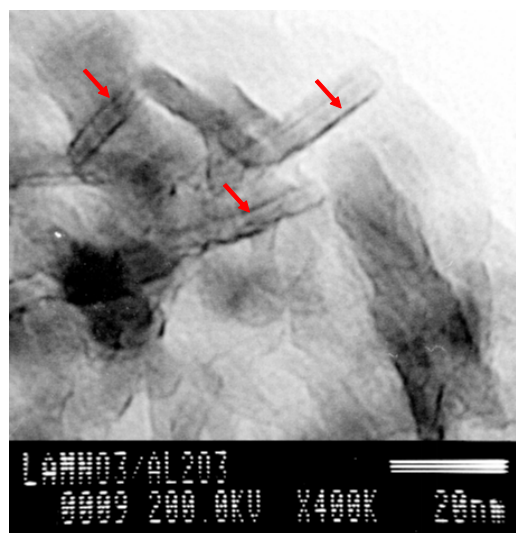


図8 10wt%LaMnO₃/Al₂O₃(ALO-8)の明視野像(850℃焼成)

図 9 に IW 調製触媒(10wt%LaMnO₃/Al₂O₃(ALO-8))と LaMnO₃ (未担持)、アルミナ担持白金担持触媒 (Wako:5wt%Pt/Al₂O₃) との活性を比較した。この結果より、白金担持アルミナや未担持のペロブスカイトでは焼成温度の上昇に伴いシンタリングによる粒成長や凝集に伴う大きな活性低下が見られるが、IW 調製触媒ではその低下が殆ど見られず、1000℃、20h 焼成では IW 調製触媒は白金担持アルミナを上回る活性を示した。IW 法調製触媒の高温焼成における XRD パターンより担持触媒では 1100℃焼成付近から La・ β -アルミナ相 (LaAl₁₁O₁₈) に帰属されるピークが検出され、1200℃焼成時で両者を比較すると、未担持のアルミナでは完全に結晶性の高い α -アルミナに変化しているのに対し、担持触媒では γ 、 θ 、 α -アルミナ、LaAl₁₁O₁₈ の混合相であることがわかった。また、その際の比表面積は未

担持のアルミナが $6.4\text{m}^2/\text{g}$ であるのに対して、担持触媒では $29.4\text{m}^2/\text{g}$ と高表面積を維持しており、未担持のものと比較して La のアルミナへの固溶に伴いアルミナ自体の耐熱性が向上したと考えられる。また、IW 法で合成したアルミナ担持マンガン単独酸化物は 1000°C 焼成以上の高温焼成時に高活性を示すことが明らかになった。以上のことより、担体細孔内を反応場とした $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温焼成時の活性維持は、触媒成分の La とアルミナ（担体）が反応することで生成する $\text{La}\cdot\beta\text{-Al}$ アルミナ相がアルミナの α 相転移を抑制することやその結果生成するマンガン単独酸化物あるいは $\text{La}\cdot\beta\text{-Al}$ アルミナ相に固溶した Mn の高活性化（活性種の高分散化）が寄与していることが示唆された。同様の現象は SmMnO_3 でも見られたが LaFeO_3 や SmFeO_3 については異なる傾向を示したため（高温焼成で活性が大幅に劣化する）、特に Mn 系に顕著に見られる特性であることがわかった。

さらなる高担持量触媒を調製することを目的に細孔内外に選択的に触媒成分を配置することについて検討した。I-RHP 法では選択的に触媒成分を細孔外担持することが可能であるという知見が得られており、細孔外担持には I-RHP 法を用いることとし、細孔内担持には IW 法を用い、細孔外に 10wt%、細孔内に 20wt%、トータル 30wt% の担持触媒 ($\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) の調製を行った。その際の担持順番としては、細孔外担持ペロブスカイトによる細孔閉塞によって細孔内ペロブスカイトの活性が阻害されることを防ぐために、先に細孔外担持を行い、その後細孔内担持を行うこととした。実際、担持順番により大きく活性は変化することを確認しており、細孔外担持に引き続き細孔内担持を行った場合に高活性が得られる。図 10 に細孔内外担持により調製した 30wt% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ALO-1) のプロパン完全酸化活性を示した。その結果、細孔内外に選択的に触媒成分を配置させた高担持量担持触媒にて高活性が得られ、最大で約 20% の活性向上が認められた（IW 調製触媒比、反応温度 350°C ）。

IW 法で合成したアルミナ担持ペロブスカイトは、表面積を始めとする粒子特性はアルミナと大差ないことから、これを活性、耐熱性担体と捉えて、貴金属 (Pd) の担持としての可能性について検討した。La、Mn を等モル量含む La-Mn 硝酸塩水溶液を用いて、IW 法空气中 $650\sim 1000^\circ\text{C}$ で 5 時間焼成して 10% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。同様にパラジウム硝酸塩水溶液と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、10% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた IW 法により 1%Pd/ Al_2O_3 、1%Pd/10% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。触媒活性の評価はプロパンの完全酸化および NO-CO 反応の活性試験により行った。プロパン酸化では測定条件として反応ガスを $\text{C}_3\text{H}_8(0.8\%)\text{-O}_2(25.5\%)\text{-He(Balance)}$ 、接触時間 (W/F) を $0.2\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ とした。また NO-CO 反応では反応ガスを $\text{NO}(0.51\%)\text{-CO}(0.49\%)\text{-He(Balance)}$ 、接触時間を $0.36\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ とした。

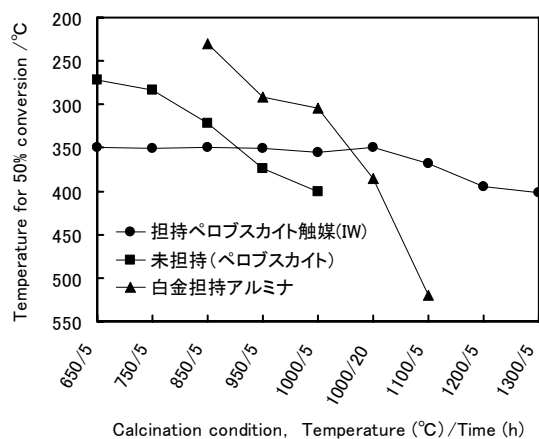


図 9 IW 法調製 10wt% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ALO-8) と LaMnO_3 、5wt%Pt/ Al_2O_3 (Wako) とのプロパン酸化活性比較 (W/F= $0.4\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$)

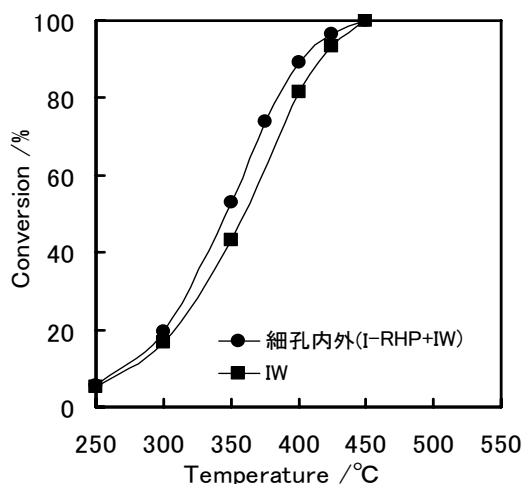


図 10 細孔内外担持により調製した 30wt% $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ALO-1) におけるプロパン完全酸化活性 (触媒焼成温度: 850°C , W/F= $0.2\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$)

プロパン酸化活性を、転化率が50%の時の反応温度で評価し（低温ほど高活性）、図11に示す。1%Pd/10%LaMnO₃/Al₂O₃が10%LaMnO₃/Al₂O₃より高活性で、アルミナ担持ペロブスカイトにPdを共担持することにより活性が向上することがわかった。また1%Pd/Al₂O₃と比較すると、焼成温度650℃での活性は劣るものの、1000℃焼成時に活性の逆転が起こり、LaMnO₃を担持することによる熱安定性の向上が確認された。これは、10%LaMnO₃/Al₂O₃でも確認されたLaMnO₃担持による高温での表面積低下の抑制が効いているものと考えられる。

NO-CO反応において、CO転化率が50%の時の反応温度で活性を評価して、図12に示す。10%LaMnO₃/Al₂O₃は非常に低活性であり図中には示していない。1%Pd/10%LaMnO₃/Al₂O₃は650-1000℃焼成温度の範囲で1%Pd/Al₂O₃よりも高い活性を示し、NO-CO反応ではPdとLaMnO₃の混合担持効果により活性が向上することがわかった。1%Pd/10%LaMnO₃/Al₂O₃のXRD測定結果より、650-850℃焼成の場合はγ-Al₂O₃のみが確認され、PdとLaMnO₃の高分散担持が示唆される。1000℃焼成時には粒成長によるPdOのピークとLaAlO₃の生成が確認されたが、1%Pd/Al₂O₃よりも高比表面積を示した。

以上のようにIW法で合成した10%LaMnO₃/Al₂O₃をPdの担体として用いることにより、特にNO-CO反応で顕著な活性向上が認められた。その効果の発現の原因は不明であるが、LaMnO₃とPdの共担持（相乗効果）による高活性化はPd使用量の低減に繋がる可能性を示す結果である。

②「カーボン担持触媒」

逆ミセル法における前駆体のサイズおよび組成の制御では、界面活性剤の種類、逆ミセル作製のRw値、有機溶媒の割合、温度などについて系統的に検討を行い、詳細な結果を得た（後述）。また、部分置換を可能にするために酸化剤を添加する酸化還元逆ミセル法も見出した。一方逆均一沈殿法では、前駆体のサイズ制御が困難であることがわかり、これを解決するためにキレート剤を添加する修飾逆均一沈殿法を見出した。担体表面の修飾法の検討では、担体の分散溶媒を最適化するとともに、担体表面を硝酸などで親水化することにより、担持状態を改善できることがわかった。担体内包逆ミセル法の作製と逆ミセル内での担体上への固定化・制御では、カーボン担体の水溶液中での分散が大きな障害となることが明らかになった。金属酸化物担体上への担持では、La-Ni系ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子上へのLa-Mn系ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子のヘテロ接合を検討し、酸化物同士では固定化が可能であることがわかった。結晶性ゾル粒子の新規調製法では、水の代わりに極性有機溶媒を用いた逆均一沈殿法により、溶媒中で酸化物ナノ結晶ゾルが得られること、複合酸化物の系では得られた水酸化物が350℃以下の低温で酸化物になることなどが明らかになった。均一急速ゲル化技術では、担体と前駆体の混合溶液にアルコールを添

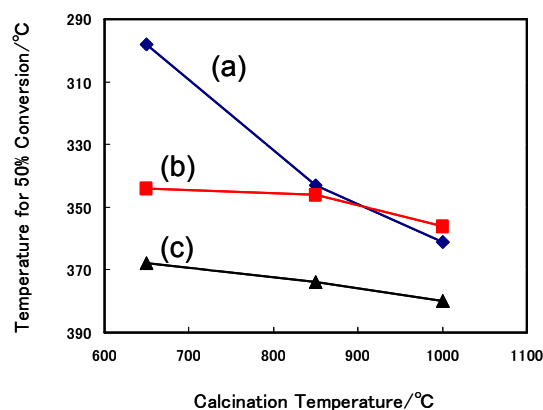


図11 プロパンの酸化活性の比較
(a)1%Pd/Al₂O₃,
(b)1%Pd/10%LaMnO₃/Al₂O₃
(c)10%LaMnO₃/Al₂O₃

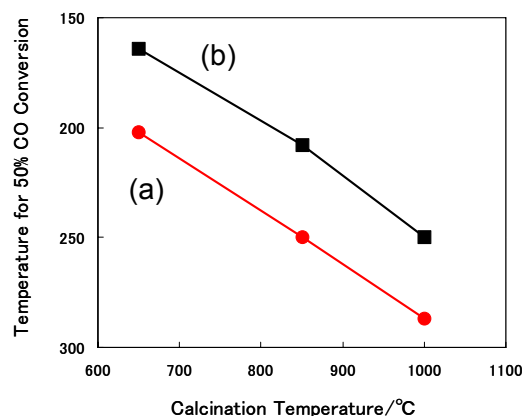


図12 NO-CO反応活性の比較
(a)1%Pd/Al₂O₃
(b)1%Pd/10%LaMnO₃/Al₂O₃

加することにより、逆ミセル分解や表面電荷変化が起こり、ゲル化が促進すること、その際温度を制御することでゲル化速度が速くなることがわかった。

排ガス浄化触媒

③「ガソリン車用三元触媒」

貴金属の使用量のかなりの部分を占める自動車排ガス浄化触媒からの貴金属使用量の低減は、重要な社会的要請である。そのためには、新たな触媒設計や材料の開発が不可欠で、本研究ではペロブスカイトの関連化合物として最も代表的な K_2NiF_4 型化合物のうち、これまで触媒としての応用例のない Mn を含む酸化物 ($La_xSr_{2-x}MnO_4$) に着目し、その合成、触媒機能の解明及び Pd の担持、固溶材料として検討を行った。

まず K_2NiF_4 型化合物 $La_xSr_{2-x}MnO_4$ の合成及びキャラクタリゼーションと NO-CO 反応活性評価を行った。硝酸塩を原料とした蒸発乾固法を用いて、これまでの合成例の中で最も低温である 800 °C で単一相の $La_xSr_{2-x}MnO_4$ の合成に成功し、本合成条件における La の固溶限界は $x=0.5$ 付近であること (図 13)、酸素含有量は La の固溶量の増加に伴い酸素欠損型 ($x=0.1$) から量論 ($x=0.2$)、酸素過剰型 ($x=0.4-0.5$) へと移行することを見出した。図 14 にこれらの触媒の NO-CO 反応活性を示した。その結果、単一相が生成する $x \leq 0.5$ の範囲で La 置換量 (x) とともに増加した。最も高活性な $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ の活性は、同じ構成元素からなるペロブスカイト酸化物 ($La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$) より低いものの同じ温度領域である程度の活性を発揮することを見出した。

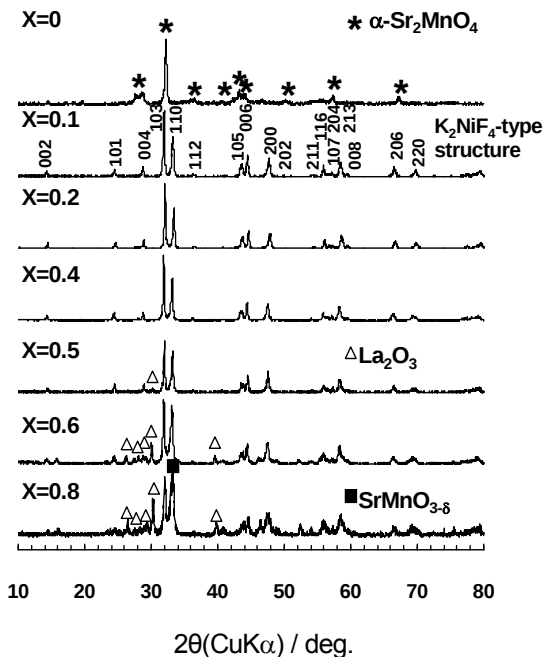


図 13 $La_xSr_{2-x}MnO_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) の XRD パターン (800°C、10h 焼成)。

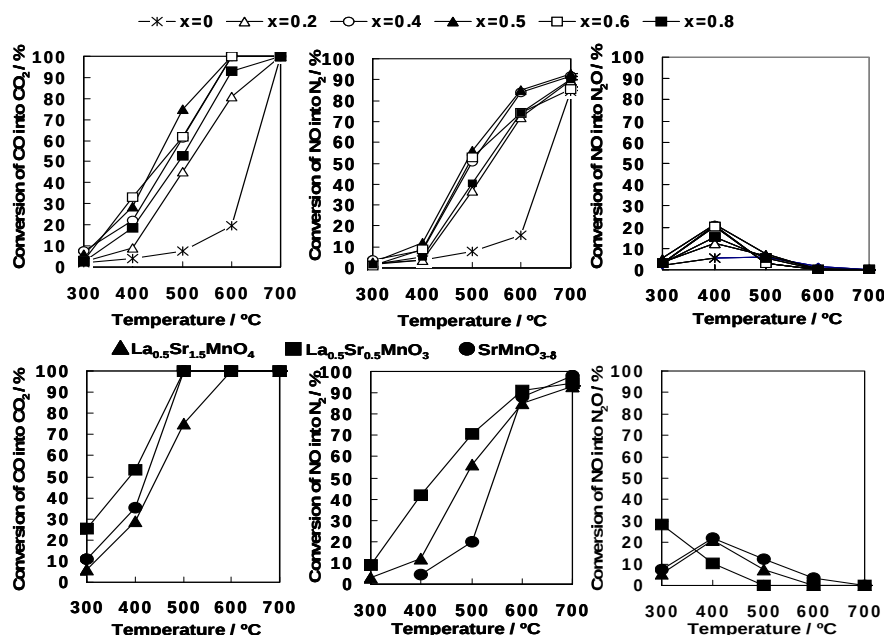


図 14 $La_xSr_{2-x}MnO_4$ ($x=0-0.8$), $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ および $SrMnO_{3-δ}$ の NO-CO 反応活性

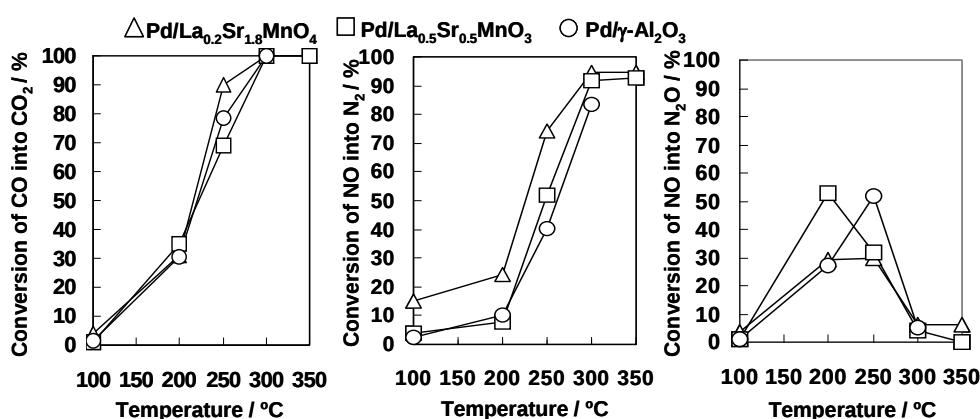


図 15 Pd/La_{0.2}Sr_{1.8}MnO₄, Pd/La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ および Pd/Al₂O₃ の NO-CO 反応活性

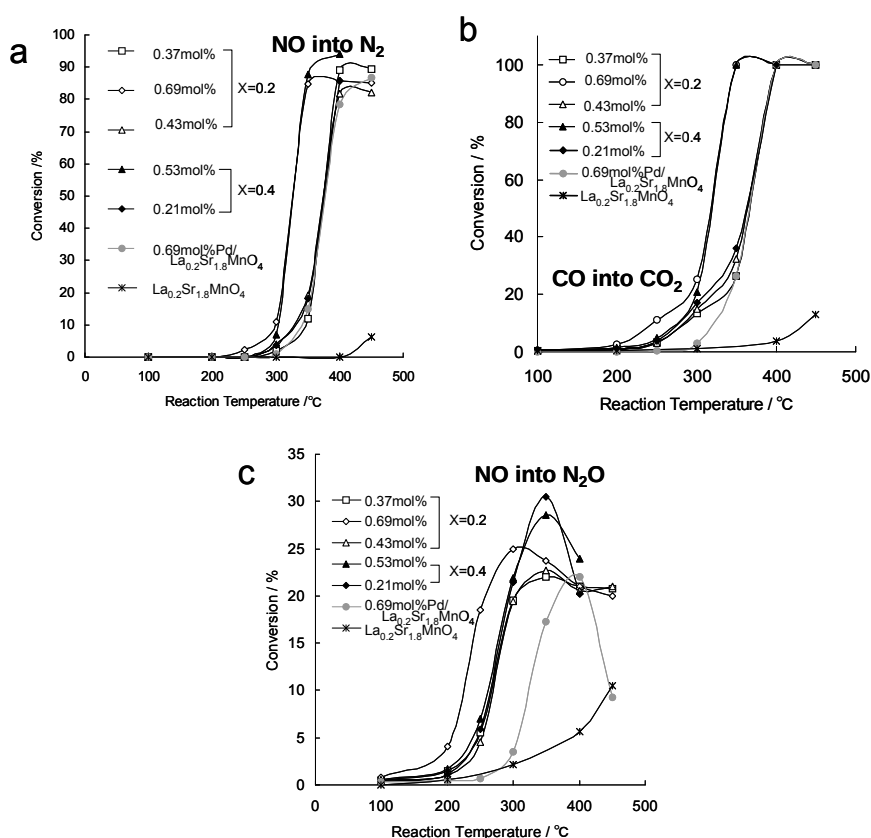


図 16 La_xSr_{2-x}MnO₄ (x=0.2, 0.4) への Pd 固溶触媒, 0.69mol%Pd/La_{0.2}Sr_{1.8}MnO₄ 担持触媒 及び La_{0.2}Sr_{1.8}MnO₄ の NO-CO 反応活性

次に La_xSr_{2-x}MnO₄ の Pd 担体への応用について検討した。La_xSr_{2-x}MnO₄ 上に担持した Pd は複合酸化物 SrPd₃O₄ を形成するのに対し、La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ ペロブスカイト上では PdO として担持されること、La_xSr_{2-x}MnO₄ 上に生成した SrPd₃O₄ 中の Pd²⁺ は La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 上の PdO 中の Pd²⁺ と比較して、電子密度が低いこと及び熱的に Pd⁰ に還元されにくいことを見出した。さらに、SrPd₃O₄ が生成している Pd/La_xSr_{2-x}MnO₄ 触媒において、表面の Pd 濃度が Pd/La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ より高く、Pd が粒子全体にわたって均一に分布していることから、SrPd₃O₄ が La_xSr_{2-x}MnO₄ 表面に均一に生成、分散している可能性を示した。また、図 15 に示すよう

に $\text{Pd/La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ は $\text{Pd/La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ や $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも高い NO-CO 反応活性と N_2 選択性を示す高性能触媒であることが明らかになり、これが SrPd_3O_4 の生成と関わっていると考えられる。FT-IR 測定による NO、CO の吸着実験から、酸化処理した $\text{Pd/La}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{MnO}_4$ (SrPd_3O_4 が存在) 上には CO はほとんど吸着せず、NO は硝酸塩として吸着すること、NO と CO の共存下では反応が進行する温度域において中間体である NCO や N_2O が生成することを見出し、これから、NO から生成する吸着種と気相 CO との Rideal-Eley 機構に基づく反応機構を推定した。

さらに、 $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ からの Sr の溶出とそれを利用した Pd の固溶について検討した。 $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ は、水中で攪拌することにより結晶格子は膨張するものの基本的な結晶構造を保ったままで Sr のみが溶出することを見出し、これが $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ 上に複合酸化物 SrPd_3O_4 が生成することに深く関わっていること、即ち、Pd 担持操作、蒸発乾固中に Sr と Pd 種が共沈し、焼成により SrPd_3O_4 が生成する溶解再共沈現象を提案した。また、La-Sr-MnO 系では K_2NiF_4 型構造を保ったままで 10% 程度の Sr (A サイト) 空孔を収容しうることを明らかにした。 $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ を Pd 水溶液中で攪拌、ろ過すること (Pd イオン交換操作) により、Sr の溶出 (A サイト空孔の生成) と表面への Pd の吸着が起こり、それを 800 °C で焼成することにより Pd の結晶内部への固溶が起こる可能性があること、このイオン交換操作を経由する Pd 固溶触媒の NO-CO 反応活性は Pd 含有量に比例し、同程度の Pd 量であれば担持触媒より高活性を示すことがわかった (図 16)。さらに XPS の深さ方向分析の結果、Pd 濃度が表面でリッチであること、すなわち組成傾斜型触媒の可能性が示唆され、このことも高活性発現の一因になっていると考えられる。

次に貴金属 (Rh) を含有した $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ (LSM) ペロブスカイトの検討を行った。評価を行った各サンプルのサンプル名、組成、合成法を下表に示す。

サンプル名	組成又は混合比	*合成法
Ev-Rh01	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{0.99}\text{Rh}_{0.01})\text{O}_3$	Ev
Ev-Rh05	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{0.99}\text{Rh}_{0.05})\text{O}_3$	Ev
EvRh00-BM	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$	BM-a
EvRh01-BM	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{0.99}\text{Rh}_{0.01})\text{O}_3$	BM-a
Mn01def-MM-Rh01	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Rh}_2\text{O}_3$	MM
Mn01def-BM-Rh01	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Rh}_2\text{O}_3$	BM-b
Mn01def-BM-Rh05	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3 + 2.5\text{mol}\% \text{Rh}_2\text{O}_3$	BM-b
Mn01def-BM-Rh10	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3 + 5\text{mol}\% \text{Rh}_2\text{O}_3$	BM-b
Mn00def-BM-Rh01	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Rh}_2\text{O}_3$	BM-b
EvRh10-BM	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Rh}_{0.1})\text{O}_3$	BM-a

*合成法

Ev: 蒸発乾固後、350°C×2h 予備焼成後、850°C×10h 焼成

BM-a: 蒸発乾固合成後に 700rpm×5h 遊星型ボールミル処理

BM-b: 蒸発乾固合成した $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0, 0.01$) と Rh_2O_3 を 700rpm×5h 遊星型ボールミル処理

MM: 蒸発乾固合成した $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0, 0.01$) と Rh_2O_3 を乳鉢混合

NO-CO 反応活性試験は、22~60 メッシュに整粒した触媒 0.2 g を充填した反応管に $\text{NO}(0.52\%)$ - $\text{CO}(0.49\%)$ - $\text{He}(\text{balance})$ を 100mL/min で流通させて行った ($W/F=0.12 \text{ g min cm}^3$)。TPR 測定は、試料を 700°C×1h 焼成を行った後に測定した。前処理として 600°C で He を 30 分、Air を 30 分流通し、Air 中にて降温した。その後 5% H_2/N_2 ガスを約 23mL/min で流通させ、5°C/min 昇温させて測定を行った。

XRD 測定において、ボールミルによる結晶子の微細化等で生じたと考えられるピークの広がりが見られた。 Rh_2O_3 を 5mol% 混合した Mn01def-BM-Rh10 では Rh_2O_3 相が確認されたが、その他の試料ではペロブスカイトに帰属されるピークのみが認められた。 Rh_2O_3 を

2.5mol%混合した Mn01def-BM-Rh05 でも Rh_2O_3 が確認されておらず、ボールミルにより Rh_2O_3 が微粒子となり高分散していると考えられる。

XPS 測定では、Ev-Rh05 は Rh_2O_3 標準試料と比較してピークシフト等は確認できず、Rh は 3 価でペロブスカイト格子中あるいは表面に存在していることが示唆された。Ev-Rh01 に関しては濃度が低すぎるために検出できなかった。

図 17 の NO-CO 活性試験の結果から、Mn01def-BM-Rh01 が Ev-Rh05 や EvRh01-BM より高い活性を示したことから、ボールミルを用いる BM-b の合成法により微量の Rh 添加により、高活性な触媒を合成できる可能性が見出された。乳鉢により混合した場合 (Mn01def-MM-Rh01) も EvRh01-BM より高活性となったが、ボールミル調製試料には及ばなかった。

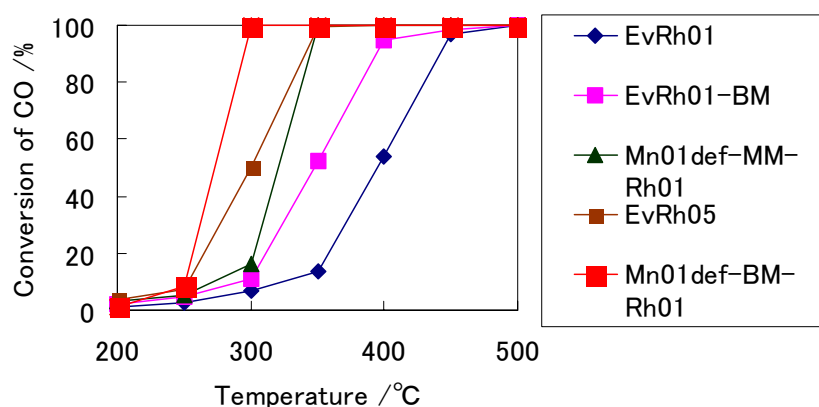


図 17 Rh 含有 LSM ペロブスカイトの NO-CO 反応活性

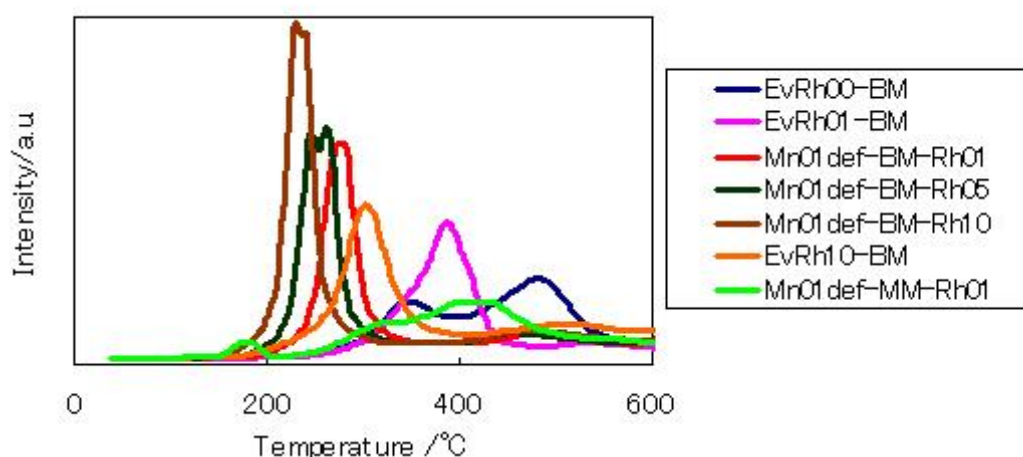


図 18 Rh 含有 LSM ペロブスカイトの水素による TPR 曲線

図 18 に TPR 測定結果を示した。各サンプルの 180~500°C 付近のピークは Rh と Mn の還元によるものであると考えられる。また Rh 未添加試料と比較すると、Rh 添加量に依存して還元ピークがシャープかつ、より低温側にシフトしていることから、Mn の還元温度が低下していることがわかる。乳鉢混合試料 (Mn01def-MM-Rh01) の定量結果から、180°C 付近に見られるピークは Rh_2O_3 の還元によるものであることが明らかになった。XRD で Rh_2O_3 が見られた Mn01def-BM-Rh10 以外の試料では 200°C 以下に還元ピークが現れていないため、その他の試料に関してはペロブスカイト相への Rh の固溶の可能性が示唆される。また、蒸発乾固調製試料 (EvRh00-BM、EvRh01-BM、EvRh10-BM) は他サンプル (BM-b 調製試料) と比べて高温側に還元ピークが現れ、水素の消費量も少ない傾向が見られた。これは、ボールミル調製 (BM-b 調製) 試料は蒸発乾固試料に比べて表面の Rh 濃度が高く、還元

より生成した Rh メタルからの水素のスピルオーバーによりペロブスカイト中の Mn の還元が促進されたとして説明できるが、詳細は今後検討する必要がある。

以上のように、貴金属含有ペロブスカイトは遊星型ボールミルで合成することにより微量な貴金属添加で大幅な NO-CO 活性が向上することが明らかになった。これは Rh_2O_3 の微粒子化あるいはペロブスカイト表面への Rh 固溶が原因と考えられるが、TPR 結果を考慮すると後者の可能性が高い。微量添加で高活性な組成傾斜型貴金属含有ペロブスカイト合成法として今後の展開が期待される。

④「ディーゼル排ガス浄化触媒」

ディーゼルエンジンから排出される NOx や PM (Particulate Matter、主成分はスス) は深刻な環境問題と健康被害を招くことが知られている。PM に関しては、wall-flow ハニカム型 DPF (Diesel Particulate Filter) と助燃焼装置の組み合わせが実用化されているが、ススの着火温度は 550 °C 以上であるため、効率的 PM 除去を目指した次世代触媒技術として以下の方法が検討されている。

- ① 触媒付 DPF (cat-DPF) による助燃焼温度の低下および助燃焼時間の短縮
- ② ディーゼル排ガス条件下での燃焼除去 (燃料後噴射による排ガス加熱の併用も含む)

これらを達成するためには、高活性触媒の開発に加えて、固体反応物である PM を流通系固定触媒床で連続的に除去する触媒技術が必須である。しかし、固 (触媒) - 固 (PM) - 気 (O_2 など) 反応の触媒化学、触媒調製化学は、基礎的にも技術的にも未開拓の分野である。究極的には、a) 高活性触媒、b) PM トラップ用基材、c) PM との接触性を考慮した触媒の粒子径、形状、基材への被覆方法のそれぞれを最適化して組み合わせる必要がある。

本研究では、触媒と PM (代替としてカーボンブラック) を予め混合した後に熱重量分析 (TG) を用いて燃焼温度 (T_{max} : 燃焼速度が最大になる温度) を決定することにより触媒活性を評価した。これまで活性、安定性などの観点からスス燃焼活性の高い Mn 系酸化物にカリウムを置換した複合金属酸化物触媒 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ などを合成し比較検討した結果、 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ が最も燃焼活性が高く有望であることを見出した。そこでさらにこれらの触媒についての耐 SOx 被毒性についての検討を行い、ススの燃焼活性の評価と SOx 被毒機構解明を試みた。その結果図 19 に示すように、(La,K)-Mn-O 系ペロブスカイトは SOx 被毒によりスス燃焼温度が大幅に上昇するのに対し、 $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ はほとんど変化せず、耐 SOx 被毒性が高いことがわかった。XPS による表面分析の結果、ペロブスカイト系は被毒後に表面の K 濃度が低下しており、このことがスス燃焼活性の低下にも関連していると考えられる。

次に、PM 活性化成分として近年注目されている Ag 系について検討した。図 20 は触媒と 5wt% のカーボンブラックを乳鉢で良く混合した (tight contact、TC) 後に、空气中で TG により燃焼活性を調べた結果である。X 線的に Ag メタルがほとんど観測されない $\text{Ag}_{0.1}\text{Co}_{2.9}\text{O}_4$ (500 °C 焼成) が $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ に匹敵する活性を示し、 Co_3O_4 の酸化活性と高分散した Ag の PM 活性化能が効果的に発現した最も高活性な PM 酸化触媒の一つであ

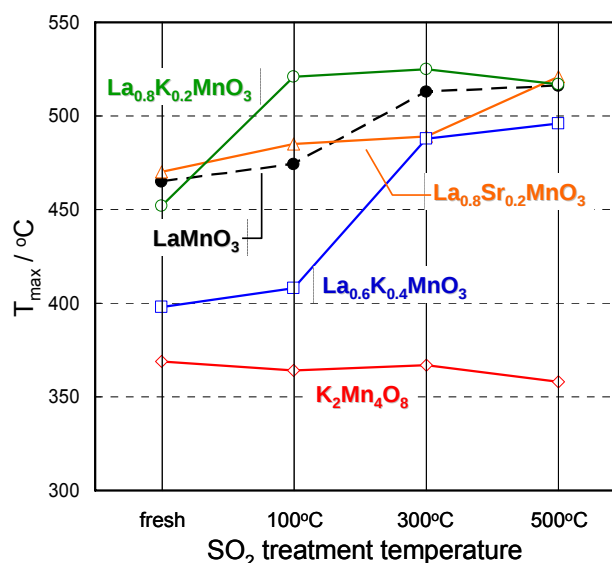


図19 スス燃焼温度 T_{max} の SO_2 処理温度依存性

ることがわかった。しかし、焼成温度や PM 燃焼反応使用温度が 500℃を超えると表面積の低下と Ag メタルの析出（凝集）が認められ、PM 燃焼活性が低下した。

上記の結果は、PM との接触性に関係する表面積と PM 活性化種（この場合は Ag）の分散性、表面濃度の重要性を示唆している。そこで、K を PM 活性化種とする $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LKM82) について詳細に調べた。LKM82 を種々の方法、焼成温度で調製して表面積を約 1 から $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ まで変化させ、TC モード及び触媒と PM をスパチュラで軽く混合した loose contact (LC) モードで PM 燃焼活性を TG で調べた。PM 燃焼温度は①TC モードでは、表面積とともに低下、②LC モードでは、 $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を超えると急激に低下し、③TC と LC モード間での燃焼温度差は 150℃程度 ($10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下) から 50℃程度 ($15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以上) に減少する。これらの結果は、PM 燃焼に対する表面積の重要性を示している。一方、同等の表面積でも燃焼温度が 100℃以上異なる場合 (LC モード) があり、これは XPS で測定した K の表面濃度との関係が示唆された。PM 燃焼活性（燃焼温度）を表面積と表面 K 濃度の積に対してプロットした場合に (図 21) 最も良い相関が得られ、PM 燃焼触媒活性は、表面積 (PM との接触性) と PM 活性化種の表面濃度の制御が重要であることがわかった。

現在、PM トラップ用基材としては wall-flow 型ハニカムが主流

であるが、本研究では触媒被覆が容易なセラミックフォームタイプのフィルターを、その可能性の評価も含めて用いた。アルミナ製セラミックフォーム (CF2、開孔直径約 2mm) に、原料硝酸塩水溶液への浸漬、焼成により LKM82 を担持 (被覆) し、ディーゼル発電機 (ヤンマー (株) YDG500S 型) の排ガス中で 120 分間 PM を捕集させた後、ガスラインを Air に切り替え $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温しながら生成するガスを排ガス分析計によってオンライン分析した (図 22)。LKM82 を担持していない①に比べて担持している②③のほうが低温に燃焼ピークがあり、触媒の効果が認められる。1000℃焼成と 700℃焼成では、SEM 観察のレベルでは被覆状態に大差異はないが、低温焼成のほうが

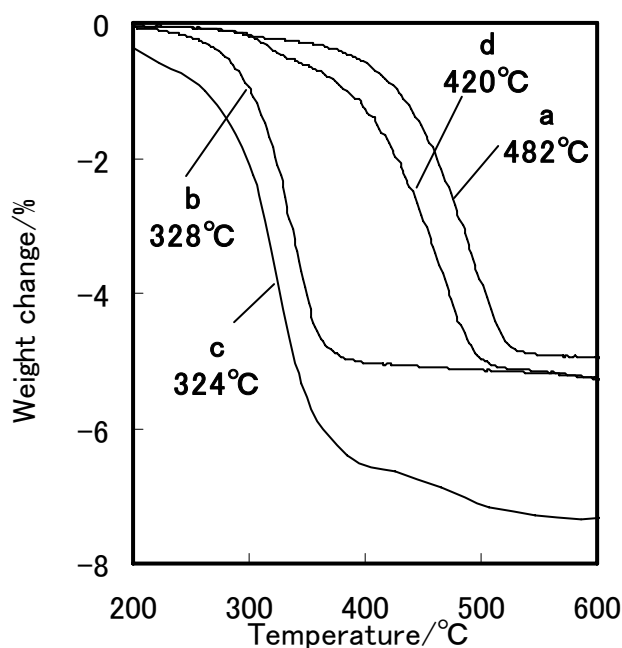


図20 (a) $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$, (b) $\text{Ag}_{0.1}\text{Co}_{2.9}\text{O}_4$, (c) $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$, (d) Co_3O_4 のスス燃焼特性(TG曲線).

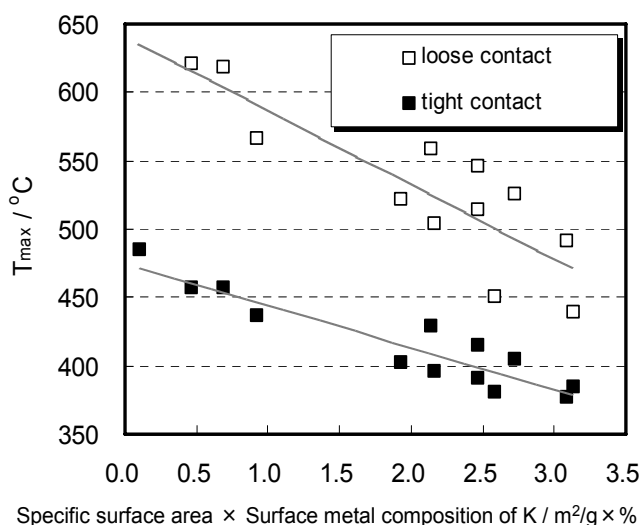


図21 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ のPM燃焼活性と表面積, 表面K濃度との関係

恐らく粒子が小さく PM との接触性も良好なため、より低温で燃焼している。また、②③の cat-DPF では、触媒との接触が良好な低温ピーク（触媒に依存）と不良な高温ピークが認められることより、PM のトラップ状態の制御の重要性も示唆される。

⑤「金属－空気電池電極触媒」

これまで(1)特定ペロブスカイトの微粒子化と電極性能評価、(2)カーボン担持触媒のサイズ別調製技術の検討、(3)ガス拡散層の最適化、(4)傾斜構造電極、(5)電極の厚膜化について検討を行ってきた。(1)(2)では、逆ミセル法を用いて高収率を得るための逆ミセル作製条件と高活性な部分置換酸化物の作製条件について検討し、NP-6 (ポリオキシエチレン(6)ノニルフェニルエーテル) を用いた場合には 5～20℃で、L-5 (ポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテル) を用いた場合には 5～10℃で、より安定な逆

ミセルが得られることを明らかにした。また、得られる酸化物の粒子径とその最大収率については、直径 20nm の LaMnO_3 粒子の場合、最大収率は 0.72g / L であり、直径 50nm の場合、13g / L であることがわかった。さらに、これらの作製条件を基に、酸素還元特性に優れる $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ の合成を試みたところ、通常の逆ミセル法では Ca 置換に伴って Mn が還元されるため合成は不可能であったが、逆ミセル中に酸化剤（過マンガン酸カリウム）を導入することで Ca 置換が可能であることを見出した（酸化還元逆ミセル法、図 23）。 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 微粒子を担持したカーボン電極は、市販の白金電極を凌ぐ、これまでに報告例のない優れた特性を有することがわかった（図 24）。逆均一沈殿法においては、カーボン担体への高分散担持のための新しい作製法について検討した。EDTA を添加した修飾逆均一沈殿法において、水酸化物粒子の凝集に及ぼす pH、温度、アルカリ量などについて検討を行い、数日間安定なゾルを得る条件を見出した。また、これを用いた電極への担持量と触媒の分散状態について調べたところ、わずか 10wt.% 担持でも逆均一沈殿法よりも高

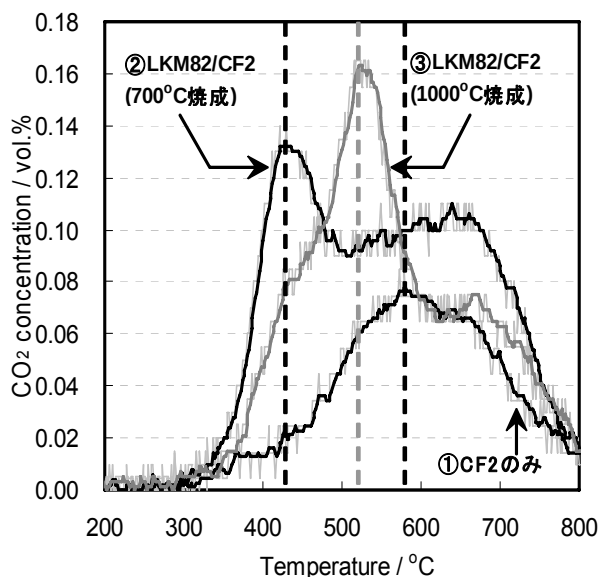


図 22 各 DPF の CO_2 濃度 TPR 曲線

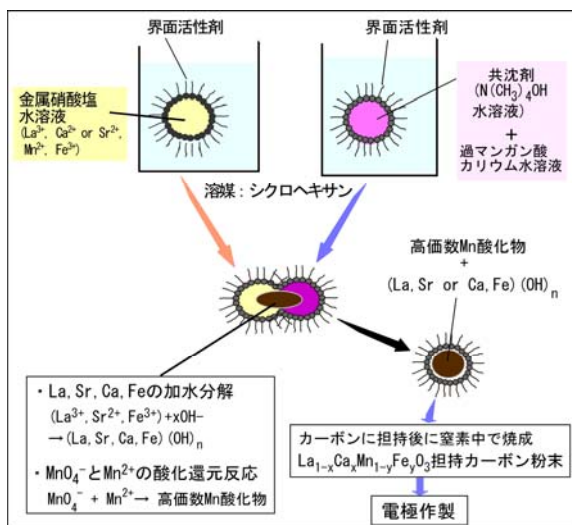


図 23 酸化還元逆ミセル法による電極作製

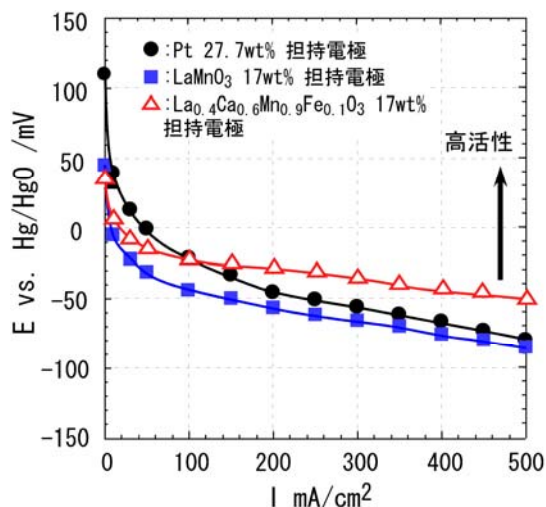


図 24 逆ミセル法で作製した触媒の酸素還元特性 (80℃、9MNaOH 中)

い酸素還元特性を示すことを明らかになり、電子顕微鏡による電極の微細構造観察から、酸化物粒子は逆均一沈殿法よりもさらに微細で、カーボン上に 10nm 以下の粒子として均一に高分散していることを確認した。さらに、B サイトを Fe で置換するための条件についても検討し、温度やキレート剤の選択など更なる検討が必要であることがわかった。

(3)(4)では、金属-空気電池より電解条件が厳しい食塩電解について、ペロブスカイト型酸化物の安定性を評価し、次に食塩電解用の電極構造を実際に作製し、電極構造の最適化について検討を行った。逆ミセル法で作製した無置換系の LaMnO_3 電極では、僅か 3 時間の分極で、電極活性は低下しないものの、酸化物の一部が $\text{La}(\text{OH})_3$ に分解することが明らかになり、またその分解量は焼成温度の増大に伴い、減少することがわかった。しかし、電極の焼成は 700°C が限界であり、その焼成温度でも 10%以上の分解が起こることから、B サイトの Fe 置換による安定化が必要と考えられた。Fe で部分置換した電極は、無置換と比べ、高い安定性を示すことがわかったが、5 日間の分極で 17%の分解が見られた。そこで、A サイトの部分置換効果を検討し、 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 電極が、極めて安定な電極であることを見出した。この電極は、分解量が分極 2 日目で 5.5%、5 日目でも同じ 5.5%であることから、長期の作動に優れていると考えられる。これらの安定性は B サイトの Fe 置換効果、および A サイトの Ca 置換による Mn の高価数の安定化によると考えられた。

(5)では、電極活性が優れていた $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ を用いて厚膜型電極を作製し、実用化を想定した作動条件で電極特性を評価したところ、反応層側の膜強度が弱く、かつガス拡散層が有効に利用されていない結果が得られた。そこで、反応物、生成物のスムーズな拡散と触媒/酸素ガス/電解液の三相界面の増大を念頭におき、電極の厚膜化について検討した。カーボンの種類、電極厚さ、ガス拡散層および反応層の組み合わせなどを検討した結果、電極を三層構造とし、ガス拡散層と反応層の間に比較的粗い粒子からなるカーボン担持触媒を中間層として形成した場合に、厚膜でも薄い膜の酸素還元活性と同じ性能を示すことを見出した。この結果は電極の高性能化に傾斜構造が有効であることを意味する。

薄膜型メンブレンリアクター

⑥「新規材料開発とメタン部分酸化メンブレンリアクターへの応用」

混合導電性(MIEC)ペロブスカイト膜を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクターは、酸素透過型であるため酸素分離プロセスが必要なく、さらに外部回路や電極等を必要とせず高効率な合成ガス製造法として注目されている。本研究では Ba-Sr-Fe-O 系ペロブスカイトの Fe サイトへの Al、Ga 置換体の合成とキャラクタリゼーションを行なった。焼結体の安定性から A サイト欠損組成の $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ga}$ and Al , $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.4$) について検討し、固溶限界は Ga、Al でそれぞれ 30mol%、20mol%であることがわかった。これらの酸素透過能を評価したところ、厚さ約 1mm の緻密焼結体膜を用いた Air/He の酸素分圧勾配の下での酸素透過速度は、 900°C において $1.0 \sim 1.2 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 程度で Ga、Al の置換とともに低下した。しかし Ba と Ga あるいは Al が共存することにより 900°C での 5% H_2 (N_2 希釈) 中でも構造を安定に保つ耐還元性を有することを明らかにした。以上の結果から、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ の酸素透過能は既知材料と比較して必ずしも高いとは言えないものの、酸素透過性と耐還元性を併せ持ち、メンブレンリアクター用膜材料としてのポテンシャルを持つ材料であることを明らかにした。

次に、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ga}$, Al) を用いてメタン部分酸化反応メンブレンリアクター特性を評価した。種々の Ni 系触媒をメタン部分酸化触媒 (Cat) として用い [Air | 膜 | Cat | CH_4 (希釈)] のリアクター構成で、 900°C においてメタン部分酸化反応を行った。メンブレンリアクター特性は、 CH_4 濃度や Ni 系触媒の種類に依存したが、本条件下において Ga および Al を置換した酸素透過膜は安定に機能し、Al 置換体より Ga 置換体を膜としたほうが優れたメンブレンリアクター特性を示すことを確認した。膜表面に塗布した Ni 含有酸化物を還元して調製する Ni^0 系触媒の特性は、Ni 含有量より生成する Ni^0 の粒子径や分散度に依存し、本研究ではハイドロタルサイト型の $[\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Al}(\text{OH})_8]1/2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を前駆

酸化物とした触媒が最も優れた性能を示した (図 25)。

⑦「酸素製造膜」

本研究では、省エネルギー型酸素分離プロセスを目的とした、酸素分離膜用新規ペロブスカイト型酸化物の探索とマクロ多孔体を支持体とする薄膜型高性能酸素分離膜の開発を目指している。

(1) 酸素透過性新規ペロブスカイト材料の探索においては、新規ペロブスカイト型酸化物として Co を含まず、耐還元性を有する Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の部分置換効果について検討を行った (図 26)。まず、B サイトの Zr 置換量 ($Zr=1.0\% \sim 10\%$) が酸素透過能に及ぼす影響について検討を行ったところ、Zr の置換量が 2.5% のときに高い酸素透過能特性を示すことがわかった。また、置換量と結晶構造の関係を調べたところ、2.5%~10% 置換の場合にはいずれも室温で立方晶構造を示すが、無置換系では六方晶であり、本系においても立方晶系が低温からの酸素分離に有用であることが確認された。また、ヨードメトリ法を用いて置換系酸化物の酸素欠陥量を評価したところ、酸素欠陥量と酸素透過能の間に相関が見られ、酸素欠陥が多いほど高い酸素透過能を有することがわかった。その他、Zn 置換 Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物においても部分置換による酸素透過能の向上が見られた。さらに、Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物では仮焼成温度や組織の微細構造も酸素透過性能に影響を及ぼすことが明らかになった。さらに、B サイト (Fe) に In, Ce を置換することで室温~900℃の広い範囲で、高い酸素透過特性に必要な立方晶構造を示し、600℃前後の低い温度でも高い特性を示すことが明らかとなった。また、A サイト (Ba) に La を置換することでも同様に、結晶構造が室温~900℃の広い範囲で立方晶構造を示した。また、 $BaFeO_{3-\delta}$ をベースとした系においては、酸素欠陥と酸素透過特性・置換元素のイオン半径と酸素透過特性・格子定数と酸素透過の活性化エネルギー間に相関があることがわかり、今後の材料設計における有用な知見が多く得られた。

次に、(2)メソ・マクロ支持体の作製と評価、(3)サイズ傾斜非対称膜作製技術において、多孔質支持体の作製技術を確認し、さらに多孔質支持体上への緻密膜作製へ展開を行た。混合導電性を有するペロブスカイト型酸化物を用いた酸素分離膜において、多孔質支持体上に緻密膜を積層させた構造は、飛躍的な酸素透過能の向上が期待されるが、この多孔質支持体には、支持体と緻

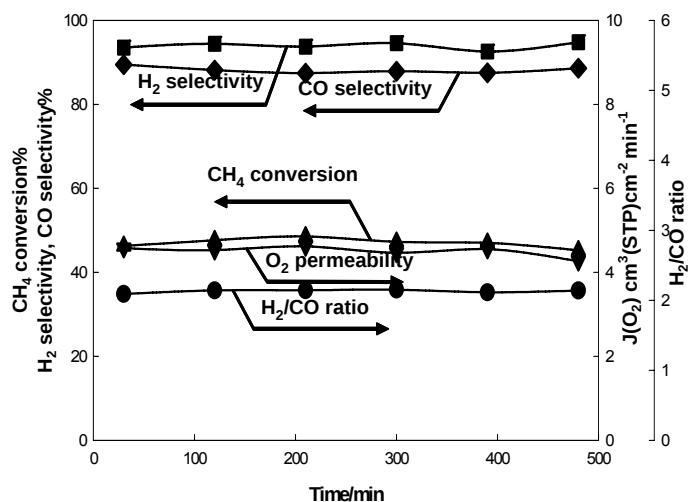


図25 メタン部分酸化反応リアクター活性の経時変化
膜; $(Ba_{0.3}Sr_{0.7})_{0.98}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$
触媒(前駆体); HT, 5.32 mg cm^{-2}
還元条件 ; 5% H_2 / 95% N_2 , 1.5 h
流通ガス ; Air 200 mL min^{-1} (cathode)
30 vol% CH_4 /Ar 50 mL min^{-1} (anode)

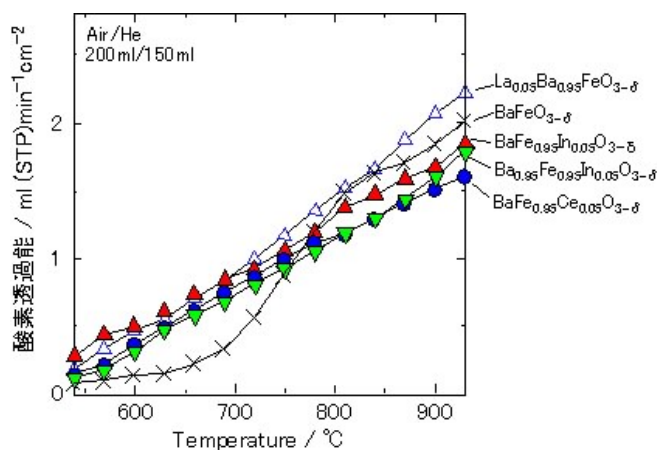


図 26 Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の酸素分離特性

密膜の熱膨張係数が近いこと、細孔直径 $1\mu\text{m}$ 程度の均一な細孔を有すること、十分なガス透過率があること、の3つの条件が必要とされている。本研究ではシュウ酸前駆体合成法について詳細に検討し、棒状粒子により構成され、多数の細孔を有する支持体が得られることを明らかにした。また、多孔性の評価として行った空気透過速度の測定では、透過速度が比較的大きく、酸素分離膜用多孔質支持体として使用できることを確認した。さらに、本方法によれば細孔直径および細孔体積も制御できることが明らかになった。このようにして作製したペロブスカイト型酸化物多孔質支持体上に、アモルファスリンゴ酸前駆体法あるいは逆均一沈殿法により作製した La-Co 系ペロブスカイト型酸化物均一粒子を積層コーティングしたところ、図 27 に示すように厚さ $10\mu\text{m}$ の厚膜作製が可能であることがわかった。このガス透過性が優れた多孔質支持体上に $10\mu\text{m}$ 前後の緻密な La-Co 系ペロブスカイト型酸化物薄膜を作製したところ、厚さ $1200\mu\text{m}$ のバルク体に比べて 4 倍以上の高い酸素透過特性を示すことが明らかになった。しかし、透過膜の膜厚依存性から酸素透過は酸素放出過程が律速であることがわかり、更に酸素透過特性を向上させるためには、薄膜表面での酸素-酸化物イオン間の反応特性向上が望ましく、薄膜表面に多孔質ペロブスカイト型酸化物層を堆積させ、表面反応サイトの増加を図った。その結果、多孔質層を薄膜表面に形成することで、バルク体の約 8 倍の高い酸素透過特性を達成した (図 28)。この特性は酸素透過能が小さな材料でも非対称膜および表面制御により酸素透過能が著しく向上することを示したものであり、検討した酸素透過特性の高い材料で上述した材料設計を行うことで、更なる高性能化が期待できる。例として、Ba-Fe 系材料で膜厚の効果を示した結果を図 29 に示すが、この材料を用いれば非対称構造の薄膜化により低温においてもかなり高い酸素透過特性が期待される。

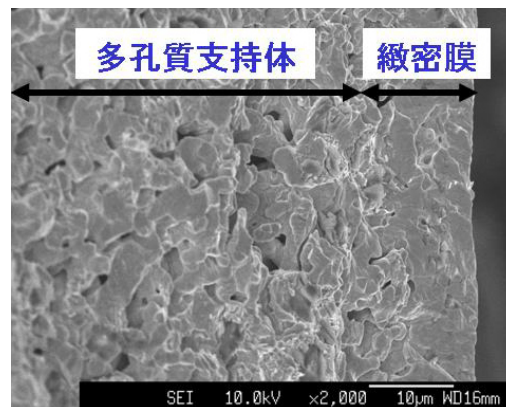


図 27 酸素分離用非対称膜 (La-Co 系ペロブスカイト型酸化物)

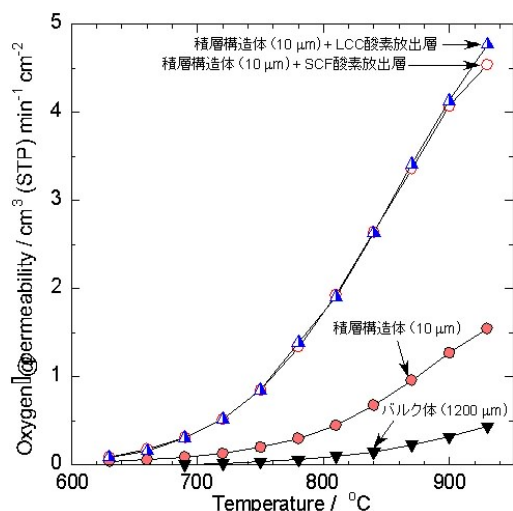


図 28 非対称膜 (La-Co 系ペロブスカイト型酸化物) の酸素分離特性

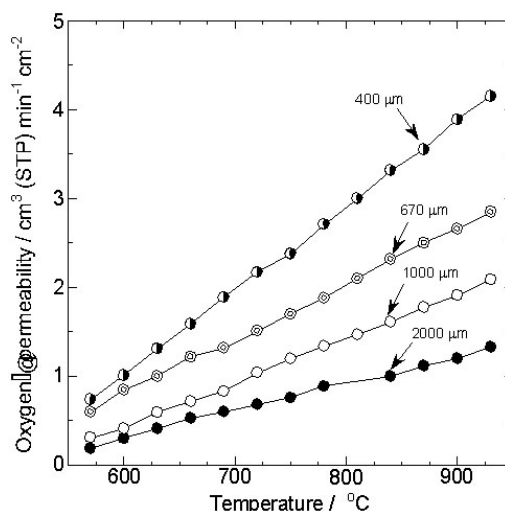


図 29 BaFe_{0.95}Zr_{0.05}O₃ ペロブスカイト型酸化物の酸素分離特性

⑧ 中温廃熱を利用した吸着法による酸素分離

ペロブスカイト混合導電体膜を用いた酸素分離では、一般的に $700\text{--}800^\circ\text{C}$ 以上の高温で作動させねばならない。しかし、特に Co や Fe をベースとしたペロブスカイトは 500°C 以下で

酸素収脱着能を有するため、吸着法では中温廃熱を利用した酸素分離が実現できる可能性がある。そこで本研究では(La)-Sr-Co-Fe-O 系ペロブスカイトに着目し、温度、圧力、圧力-温度スイング下での酸素収脱着挙動を評価した。

$\text{SrCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 及び $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ を蒸発乾固法で作製した。得られた試料の酸素脱着挙動は、He 気流中、昇温速度 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で 800°C まで昇温し、脱離酸素を TCD で検出する昇温脱離法を用いて調べた。また、それぞれの試料の酸素含有量をヨードメトリ法によって決定した。続いて He 中で所定の温度で酸素を脱着させた試料について XRD 測定を行い、酸素脱着挙動と結晶構造の関係についての検討を行った。また、 500°C で $(100\text{ppmO}_2/\text{N}_2) \Leftrightarrow$ (合成空気) の圧力スイング下で熱重量分析 (TG) を行い酸素収脱着速度について、合成空気中で $300\text{--}550^\circ\text{C}$ の温度スイング下及び $(300^\circ\text{C}, 100\text{ppmO}_2/\text{N}_2) \Leftrightarrow (550^\circ\text{C}, \text{合成空気})$ の圧力-温度スイング下でのサイクル測定を TG を用いて行い酸素収脱着特性について検討を行った。測定時の昇降温速度は $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ とし、温度スイング時は各温度で 5 分間、圧力-温度スイング下では 30 分間保持を行った。

TPD により酸素脱着挙動を測定した結果、すべての試料で多量の酸素脱着が確認された。しかし、TPD スペクトルの形状はそれぞれ異なっており、酸素脱着ピークが $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ では 1 つだけだが $\text{SrCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($0, 0.2, 0.4, 0.6$) では 2 つあることが観察された。ここで $\text{SrCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ の $200\text{--}700^\circ\text{C}$ の範囲で観察された 2 つの脱着ピークをそれぞれ低温側を $\alpha 1$ 、高温側を $\alpha 2$ とする。各温度で酸素を脱着させた $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の XRD パターンより 400°C 付近からブラウンミラライト型構造への相転移が観察された。これは $\alpha 2$ 酸素の脱着が始まる温度と一致した。また、 $\alpha 2$ 酸素脱着が見られなかった $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ でも同様の実験を行ったが 800°C 、He 中で処理してもブラウンミラライト型構造へ相転移はしなかった。このことから $\alpha 2$ 酸素はブラウンミラライト型構造への相転移と関連していることが示唆された。

500°C 、 $(100\text{ppmO}_2/\text{N}_2) \Leftrightarrow$ (合成空気) の圧力スイング下での酸素収脱着特性を TG によって評価した結果、 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ で試料重量の 0.93%、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ で 1.01% 程度の酸素収脱着が確認された。しかし、酸素収着速度に比べて酸素脱着速度が約 1/30 程度と非常に遅く、酸素脱着速度の向上が必要と考えられる。また、これらの試料について $300\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度スイング下での酸素収脱着能を TG によって測定した結果、再現性良く 1 サイクルにつき試料重量の 0.73~

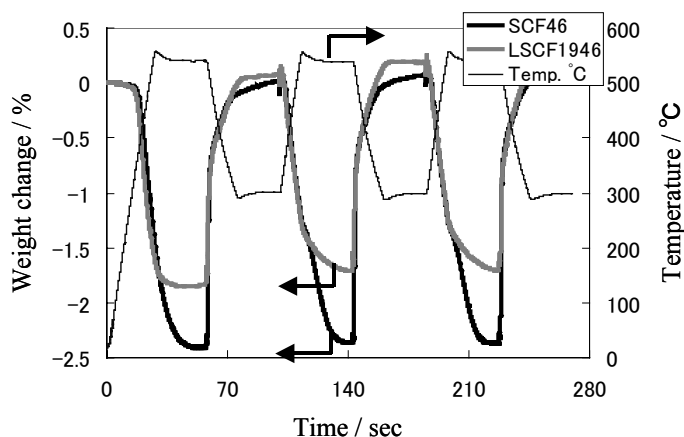


図 30 $(300^\circ\text{C}, 100\text{ppmO}_2/\text{N}_2) \Leftrightarrow (550^\circ\text{C}, \text{合成空気})$ の圧力-温度スイング下での $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF46) 及び $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1946) の重量変化

0.89%の酸素が収脱着することが明らかになった。圧力スイング時に見られたような酸素脱着速度の遅れは見られず温度スイング下では優れた酸素収脱着特性を有することが分かった。

続いて圧力-温度スイング下での酸素収脱着挙動を TG によって測定した。 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 及び $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ の測定結果を Fig. 30 に示す。 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ の 2 回目以降のサイクルにおいて脱着量が平衡に達するのに若干遅れが見られるが、比較的再現性良く酸素を収脱着していることが確認され、その量はそれぞれ試料重量の 2.43% 及び 1.87% であった。 550°C は TPD 測定で見られた $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ の $\alpha 2$ 酸素脱着ピーク温度にあたるため、 $\alpha 2$ 酸素脱着のない $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ に比べて酸素脱着量が多かったと考えられる。以上のことから中温度域 ($500\text{--}600^\circ\text{C}$ 前後) でペロブスカイト型酸化物を用いて収着法により酸素

を分離する場合には、 $\alpha 2$ 酸素脱着が観察される、すなわちブラウンミラライト型構造へ相転移するような系あるいは条件を起用することが有効であることが分かった。

⑨固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極触媒

電極表面のナノ構造を観察するために、電池セルでの評価とともに、既存のアノード電極である多孔質の NiO-YSZ サーメットの代わりに Ni 多結晶板を用い、燃料を直接供給した後の微構造観察と表面状態の分析を行い、内部改質(燃料直接供給)時の表面ナノ構造変化を調べた。

ジルコニア電解質を基板とした SOFC の炭化水素系燃料種供給時の発電特性を評価するとともに、表面を研磨した多結晶 Ni 板をアノード燃料ガス雰囲気中に一定時間保持して燃料直接供給後の Ni 表面の SEM と AFM による微構造観察および EDX と ESCA による化学分析を行った。

図 31 に n-Dodecane を内部改質のみ(直接供給)で発電させた場合と、n-Dodecane を S/C=3.5、触媒温度 800°C、LHSV=1.0h⁻¹ (液体換算の空間速度) の条件で Ru/Al₂O₃ からなる改質層を介して発電させた場合の、0.2Acm⁻² 電流印加時におけるセル電圧の経時変化を示す。改質層を介した場合、本研究の改質条件においては、液体燃料として n-Dodecane を供給した場合には改質が進み、定常的な発電が可能であることがわかっている。n-Dodecane を内部改質させた場合においては、以前の結果と比べて改善したが、部分的に改質がされている物質とみなすことのできるアルコールと比較すると、セル電圧は時間とともに徐々に低下した。よって、外部改質層なしでの SOFC 内部改質運転を実現するためにも、更なる電極触媒活性の向上が重要と考えられる。

図 32 に Ni モデル電極表面の SEM 写真を示す。H₂ を 10 時間供給後の Ni 板はサーマルエッチングによって粒界が鮮明に見えるようになるだけであった(図 32(a))。しかし n-Decane を 1 時間供給後には粒界に析出物が(図 32(b))、また 10 時間供給後には粒界および表面に 1μm 程度の粒子の形成が見られた(図 32(c))。この形成した粒子の EDX 分析を行ったところ粒界および表面ともに C 成分の分布が確認された。さらに AFM による局所抵抗測定を行った結果、その粒子は高い導

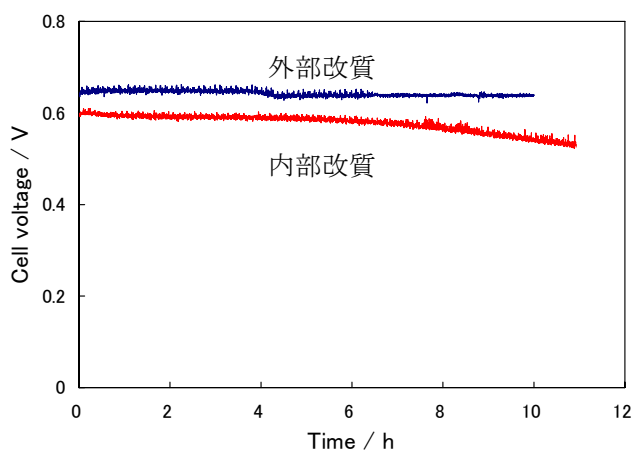


図 31 SOFC のセル電圧の経時変化 (燃料; n-Dodecane, 電流密度; 0.2Acm⁻², 温度; 1000°C).

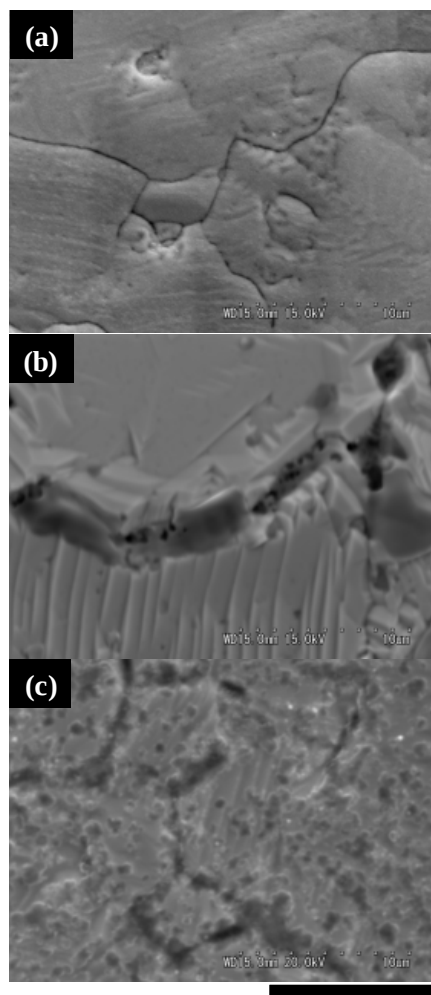
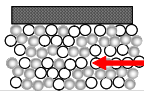
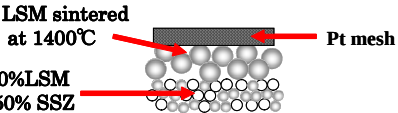
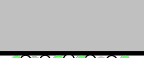
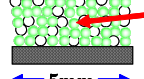
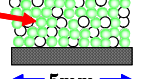


図 32 種々の雰囲気中で処理した Ni 板の SEM 写真. (a) H₂, 10h (b) n-Decane, 10h (c) n-Decane, 1h

電性を有していた。このことから EDX 分析で検出された C 成分は導電性を有するグラファイトであると示唆される。また、n-Decane を 1 時間供給後の Ni 板の表面観察(図 32(b))、EDX 分析、AFM 局所抵抗測定を行った結果、このグラファイトが粒界に偏在している傾向が確認された。したがって n-Decane 供給時に形成するグラファイトは主に粒界に核生成し成長するのではないかと考えられる。

表 1 作製したセルの種類

セル	A	B	C	D
カソード焼結温度	1150	1150	1100	1200
カソード構造				
固体電解質				
カソード				

カソード電極のマイクロ構造制御に関する研究

ペロブスカイト酸化物を用いたアノード材料の構造制御による IR 損や過電圧の低減を目的とした。作製したセルの詳細を表 1 に示す。A セルの空気極構造は 50%(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃+50%SSZ をスクリーン印刷法により二度塗布し、1150℃で焼結させた従来の構造である。新たに作製した B セルは 50%(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃+50%SSZ 上に 1400℃、5 時間で粒子を粗大化させた (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃ 1400℃ 5h を塗布し、二層構造とした。C、D セルは二層構造の空気極を 1100℃、1200℃で焼結させた。電極面積は 0.25cm² (0.5cm×0.5cm) とした。

水素燃料を供給し、測定温度 1000℃、電流印加 200mA/cm² の同一固定条件で、A、B セルを用いて測定した空気極側の IR 損 (参照極—空気極間)の値を図 33 に示す。電流を 400mA/cm² 印加したときの IR 損は A セルで 151mV あったのに対し、B セルでは約 1/5 の 31mV まで低下させることができた。この理由として、電極材料と固体電解質からなる 50%(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃+50%SSZ はガスの反応場である三相界面を増加させるが、固体電解質が絶縁体であるため抵抗の増加につながる。B セルでは 2 層目に電子導電性がよい (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃ 1400℃ 5h を塗布したため抵抗を小さくすることができ、IR 損を低下させることができたと考えられた。

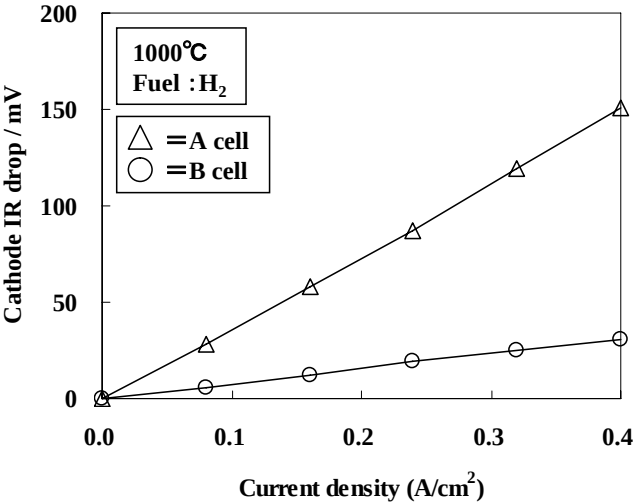


図 33 空気極と参照極間の IR 損

A cell : 50%LSM+50%SSZ
B cell : 50%LSM+50%SSZ+LSM sintered at 1400℃

A、B セルを用いて測定した空気極側の過電圧の値を図 34 に示す。電流を 400mA/cm² 印加したときの過電圧が A セルで 70mV であったのに対し、B セルで約 2/7 の 19mV まで低下

させることができた。この理由として、電極材料と固体電解質からなる $50\%(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3 + 50\%\text{SSZ}$ は粒径が小さいため燃料ガスが拡散しにくい。これも B セルの 2 層目に粒径の大きな $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ 1400°C 5h を塗布したことで燃料ガスが拡散しやすく、濃度過電圧を抑えることができたためと考えられた。

よって、A セルの空気極は $50\%(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3 + 50\%\text{SSZ}$ のみであるのに対し、B セルは $50\%(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3 + 50\%\text{SSZ}$ と $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ 1400°C 5h の二層構造であるため、材料の特徴を生かして高い発電効率を得ることができたと考えられた。

2 層構造化したセルの焼結温度を最適化した。まず、図 35、図 36、図 37 に焼結温度を 1100°C 、 1150°C 、 1200°C と変化させ作製した C, B, D セルの $50\%(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3 + 50\%\text{SSZ}$ 断面 FE-SEM 写真を示す。焼結温度の上昇とともに微粒子同士の焼結が進んだ。D セル (1200°C) の空気極は $1.5\mu\text{m}$ 程度にまで成長した粒子が見られ、C セルと比べ多孔度がかなり増加していた。焼結温度を変化させることにより空気極電極材料の粒径や空孔率をほぼ制御できることもわかった。

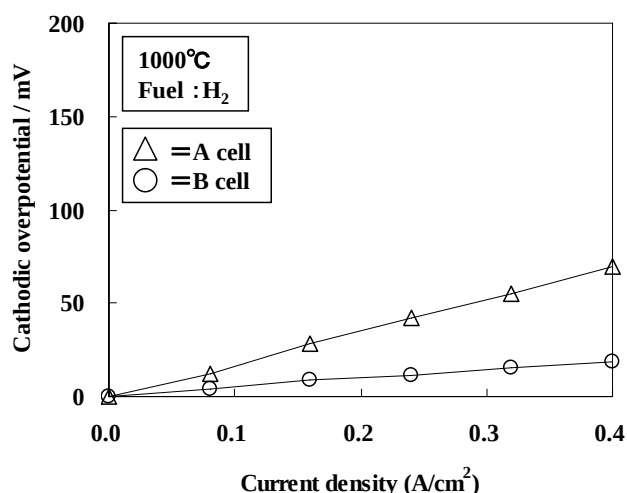


図 34 空気極過電圧

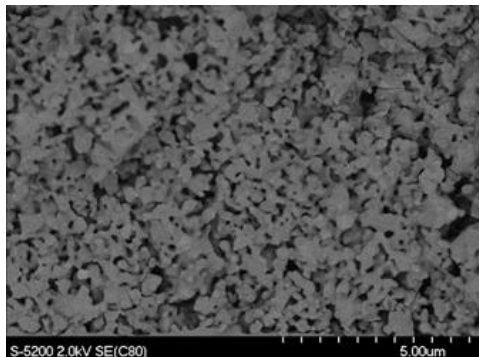


図 35 空気極断面 FE-SEM 像
C cell : $50\%(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3 + 50\%\text{SSZ}$
焼結条件 : 1100°C

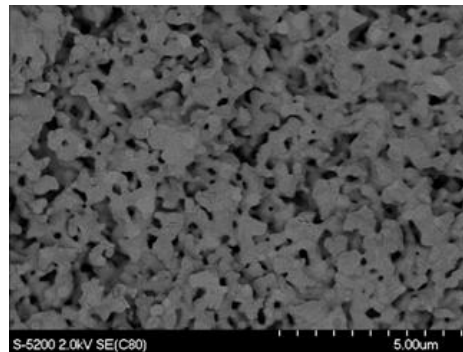


図 36 空気極断面 FE-SEM 像
B cell : $50\%(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3 + 50\%\text{SSZ}$
焼結条件 : 1150°C

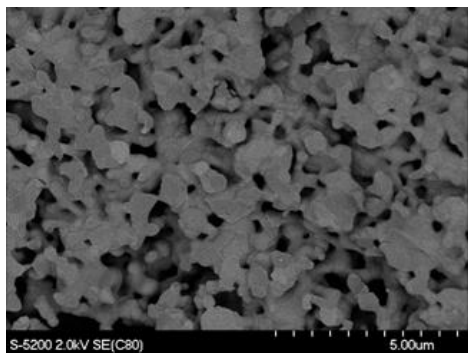


Fig. 37 空気極断面 FE-SEM 像
D cell : $50\%(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3 + 50\%\text{SSZ}$
焼結条件 : 1200°C

次に、水素燃料を供給し、測定温度 1000℃、電流印加 200mA/cm² の同一固定条件で、B, C, D セルを用いて測定した空気極側の IR 損(参照極—空気極間)の値を図 38 に示す。焼結温度の上昇に伴い IR 損を低下させることができ、B セルに比べ D セルの IR 損は約 2/3 となった。最も IR 損が小さかった D セルは空気極を 1200℃で焼結させたことにより粒子同士が凝集した。電子導電性がよい(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃ の凝集が進むと電荷の移動経路が確保されるため、IR 損が低下したと考えられた。

B, C, D セルを用いて測定した空気極側の過電圧の値を図 39 に示す。電流を 400mA/cm² 印加したときの過電圧はどれも 20mV 以下に抑えることができた。C, D セルの過電圧が 10mV 前後とほぼ同程度であったため、1100℃以上で焼結させた空気極の燃料ガス拡散性に大きな違いはないといえる。

これらの結果を総合し、1200℃で形成される電極の粒径が適当であったため電圧損失(IR 損と過電圧の和)を最も抑えることができた。焼結温度を変化させることにより空気極電極材料の粒径や空孔率をほぼ制御できることもわかった。さらに、百時間スケールの耐久試験においても、劣化もなく安定した発電特性を維持できることを確認している。よって、多層構造制御カソードは十分に実用化が可能な材料と判断できる。

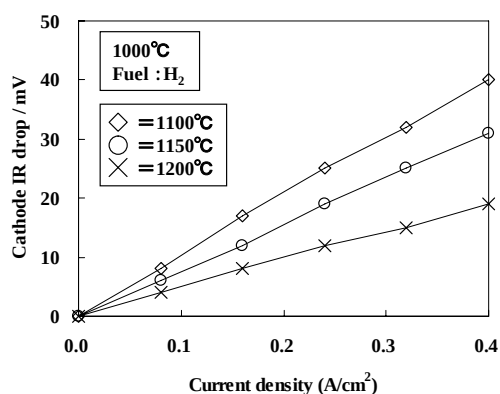


図 38 空気極と参照極間の空気極 IR

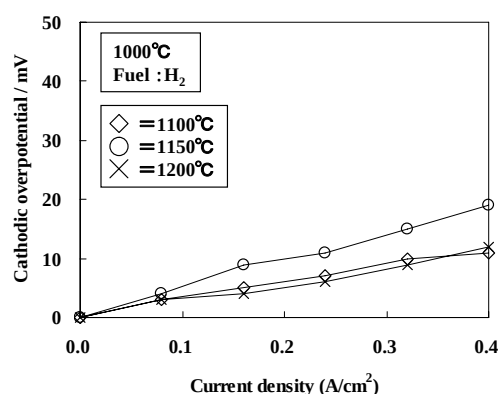


図 39 空気極過電圧

3.2 九州工業大学グループ

ペロブスカイト型酸化物の電気化学的な電極触媒作用を基盤として、環境物質計測デバイスの開発を目的とした。環境物質としては、これまでほとんど実用的な開発例の少なく、今後益々需要が見込まれる、環境イオン（リン酸イオン、硝酸イオン）を第一の目的とした。また、研究の進行に伴い、本環境イオンセンサの原理が、環境ガスへも展開できることが判明したため、研究開発が遅れている酸性ガス種（NO_x、SO_x、HCl）についての検討も加えた。

従来、環境計測用イオンセンサとして提案されたリン酸水素イオン、硝酸イオンセンサのほとんどは、イオン選択性電極(ISE)であり、起電力を応答信号として取出している。単純な構造でありながら比較的優れた応答感度と広い測定レンジを有するという特徴があり、有機金属錯体、酸化物薄膜系等多くの報告がある。ただし、原理的にイオン選択性が低いという難点がある。一方、ピルビン酸オキシダーゼを用いたバイオセンサによるリン酸イオンの検出システムが報告されているが、測定レンジ、素子の安定性等の問題も多い。

一方、これらの検知方式の他に、申請者らは、ペロブスカイト型酸化物系(La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃系)電極等のリン酸イオン中でのアノード酸化触媒作用を利用した限界電流検出方式のリン酸イオンセンサ、金属酸化物(MnCo₂O₄等)薄膜電極のエレクトロクロミズムを用いたリン酸イオンセンサを提案した。これらは、従来の起電力検出方式とは違い、特異的な電気化学

反応を利用するため、いずれも比較的高い感度を有するだけでなく、高いイオン選択性を合わせ持つことがわかった。ただし、これらはいずれも原理上検知極の他に、対極と参照極が必要であり、特に溶液系にとっては複雑なセンサ構造になるため、素子の安定性や実用化に大きな課題があった。上述の問題を解決できる新しいセンサとして、申請者らは、単純な構造を有する新型のイオンセンサを初めて提案した(図40)。すなわち、固体電解質ディスク(Naイオン導電体：トランスデューサ)と酸化物(ペロブスカイト型酸化物：レセプタ)を組み合わせた全固体型センサ素子の、固体電解質の交流インピーダンス変化を検知信号とするリン酸水素イオンセンサを構築できることを見出している。本センサは、これまでのほとんどのイオンセンサで必要であった参照極等が溶液中に不要になったばかりでなく、固体電解質の導電イオン種の影響がない、原理的に小型化が容易、全固体型素子であるため安定性が高いといった優れた特徴を有している。

このように高性能イオンセンサ用新原理を設計・開発した点において、その新規性・革新性は極めて高い。

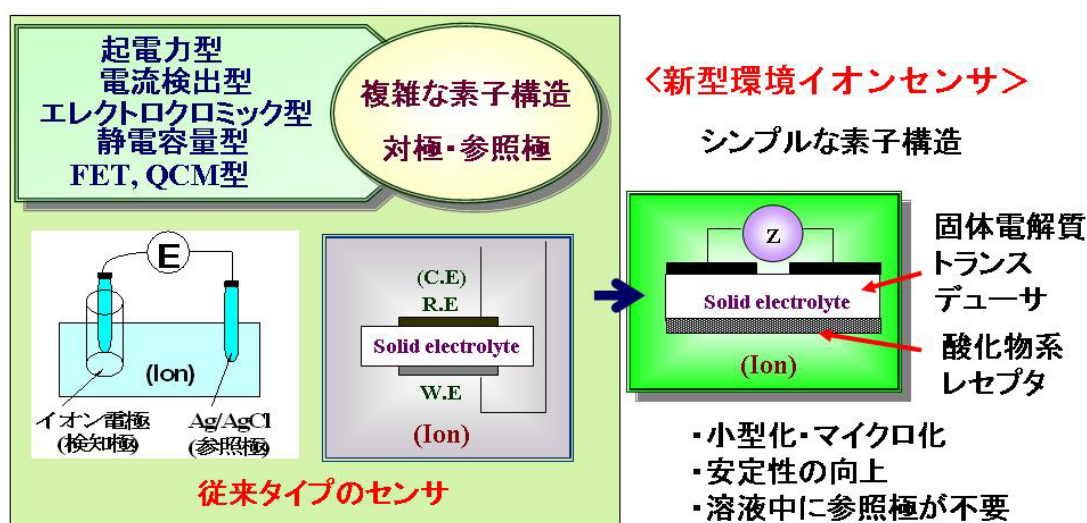


図40 本研究の特徴と本センサの独創的な点

[1] 環境計測用イオンセンサの調査

各種プラント、湾岸・湖畔・河川等用に必要な環境イオン(リン酸イオン、硝酸イオン等)センサのニーズ、特性、必要条件を調査検討した。調査は、主に被検水中のpH、導電率、温度変化、共存イオン等をpH複合電極、イオンクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー・質量分析(GC-MASS)等により行った。また、至適センサ材料(固体電解質、複合酸化物)の材料探索、各材料のディスク成形法、厚膜・薄膜作製法やそれらの積層法等の至適合成法の調査研究を行った。

[2] レセプタの作製と評価

(a) **レセプタの作製**： 高イオン検知特性を有する種々のレセプタの探索、材料設計とその合成法の開発を行う。酸化物系レセプタ材料として、種々のペロブスカイト型($A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$; A: La, Nd, Sm, Gd, A': Mg, Ca, Sr, Ba, B: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, B': Fe, Cu等)を取り上げ、それらは、ゾルーゲル法や、申請者らが開発した高分子錯体前駆体法等により高表面積微分体を作製した。

各レセプタ材料は、X線回折(XRD)、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)、赤外分光分析(FT-IR)、電子顕微鏡観察(FE-SEM、TEM)、X線マイクロ分析(EPMA)、紫外可視分光光度計(UV-vis)等により分析を行った。さらに、表面の酸化状態等をX線光電子分析(XPS)により解析した。また、各レセプタの環境水中における化学的安定性を湿式侵蝕試験(ICP 使用)により検討し

たと共に、レセプタの調製条件と結晶構造、形態、原子価状態、及び安定性との関連を調べた。

(b) レセプタの評価： 種々のレセプタの環境イオン(リン酸イオン、硝酸イオン等)に対する電気化学的相互作用を、ポリマー(テフロン、PEG、PVP等)結着型レセプタ含有カーボン電極、各レセプタを電気泳動析出、電析、キャスト等により修飾したグラッシーカーボン電極等を用いて、サイクリックボルタンメトリー(CV)、起電力測定(エレクトロメーター使用)、電流測定(ポテンシostat使用)等により検討した。

[3] 固体電解質トランスデューサの合成

固体電解質は、常温でも高イオン導電性と溶液中での化学的安定性を有する $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON)、 $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ (RE = Y, Nd, Gd: Na^+ 導電体)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M = Al, Ga; $x = 0 - 0.9$: Li^+ 導電体)等を検討し、申請者らが開発した水溶液系ゾルゲル法により、高密度な焼結体ディスクを合成した。得られた各固体電解質ディスクは、X線回折(XRD)、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)、赤外分光分析(FT-IR)、電子顕微鏡観察(FE-SEM、TEM)、X線マイクロ分析(EPMA)等により解析を行った。また、各固体電解質のイオン導電性特性をLCRメーターにより検討した。また、固体電解質ディスクの環境水中における化学的安定性を湿式侵蝕試験(ICP使用)により検討し、トランスデューサの調製条件と結晶構造、形態、イオン導電率、及び安定性との関連を調べた。

[4] センサ素子の作製と評価

(a) センサ素子の作製： 得られた各レセプタと固体電解質トランスデューサを用いて、環境イオンセンサ素子を作製する。レセプタとトランスデューサの接合は、各固体電解質ディスクに種々の酸化物微粉体を塗布、焼成、あるいは電気泳動法、電析法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法等により行った。

(b) センサ素子の評価： 各センサ素子について、環境イオン(リン酸イオン、硝酸イオン等)に対する応答特性(応答感度、精度、選択性、作動安定性等)を素子のインピーダンス変化としてLCRメーターにより測定した。また、pHや温度などの影響を検討した。さらに、インピーダンス応答の周波数特性、容量成分(ΔC)、抵抗成分(ΔR)の分離解析等を行うとともに、至適作動条件の探索を行った。

[5] 界面構造のキャラクタリゼーションと応答機構解析

(a) 界面構造解析： レセプタ/固体電解質界面について、電子顕微鏡(FE-SEM、TEM)、X線マイクロ分析(EPMA)等により構造解析、状態分析を行った。さらに、レセプタ/トランスデューサ界面のインピーダンス測定、界面とバルクの機能分析、レセプタとトランスデューサの作用機構、トランスデューサのインピーダンス変化機構等について詳細な解析を行った。また、界面に外部直流電場を印加し、インピーダンス特性とセンサ応答の関連を検討し、本新型イオンセンサデバイスの応答機構の解明を行う。

(b) 応答機構解析： トランスデューサについて、 Na^+ 導電性固体電解質以外に、常温でも 10^{-4}Scm^{-1} 以上の高イオン導電性を示す $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 系の Li^+ 導電体、あるいは、 LaF_3 系の F^- 導電体、 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 系の H^+ 導電体等を検討し、導電イオン種(カチオン、アニオン)の違いによるセンサ作動特性の変化を検討した。また、固体電解質材料以外にもトランスデューサとして応用の可能な、種々の誘電性セラミックス材料(ATiO_3 ; A = Ba, Sr, Ca, Pb; PbTiO_3 、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)、固体高分子膜(NAFION等)についても検討を加えた。

[6] マイクロセンサデバイスの開発

(a) 固体電解質の薄膜化： 固体電解質トランスデューサ用の薄膜を合成した。各薄膜は、絶縁体基板(石英、アルミナ、サファイヤ等)、金属導電体(Au、Pt)付き各種基板に、ゾルゲル法、電気泳動法等により作製する。ゾルゲル法は、酒石酸錯体前駆体を用いるスピンコート法等により行った。電気泳動法は、アルコール系溶媒を用いて、直流定電圧または定電流法により行った。作製した各種セラミックス膜は、X線解析(XRD)、赤外分光分析(FT-IR)、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)、電子顕微鏡観察(FE-SEM、TEM)、X線マイクロ分析(EPMA)等により解析を行った。また、交流インピーダンス法によりイオン導電特性を測定し、調製条件と結晶構造、形態との関連を調べた。

(b) レセプタの薄膜化： 酸化物系膜は、高分子前駆体等を用いたスピンコーティング法、電気泳動法等により作製した。金属・合金系膜は、電析法により、有機化合物系膜は、電気泳動法、電析法、キャストリング法等により合成した。作製した各レセプタ膜は、上記と同様に構造解析を行うとともに、レセプタのイオン検知機能を、サイクリックボルタンメトリー(CV)、表面電位変化測定(エレクトロメーター使用)、電流変化測定(ポテンシオスタット使用)等により検討した。

研究成果：環境物質計測デバイス

1 ペロブスカイト型酸化物セラミックス電極材料の合成

La 系ペロブスカイト型酸化物薄膜の合成手法として、有機金属カルボン酸法、高分子前駆体法が有効であることが分かった。ナフテン酸ランタンとオクチル酸コバルトの混合溶液を基板上に、スピンコート、乾燥し、純酸素雰囲気下 600℃で焼成すると結晶性の良い比較的高純度なペロブスカイト型酸化物薄膜が比較的簡単に合成できることがわかった。ただし、この方法では出発原料の金属種に限りがある。そこで、多種のペロブスカイト型酸化物薄膜の湿式作製法の開発を目指し、高分子錯体法による La 系ペロブスカイト型酸化物薄膜の合成法を検討したところ、金属硝酸塩、アセチルアセトン、高分子からなる高分子前駆体を用いることにより、500℃焼成でも、厚さ 200-300nm の緻密で良好なペロブスカイト型酸化物薄膜が合成可能なことを見出した。

また、酸化物厚膜は、各種電気伝導性基板上に、各種湿式法で作製した微粒子を用いて電気泳動法で作製できることを見出している。

一方、NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)などの固体電解質ナノ薄膜については、オキシ硝酸(塩化)ジルコニウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸アンモニウム等の水溶性塩を溶液として、混合して生じたゾルに、さらにオキソ酸(特に酒石酸)を加えて調製した高粘性ゲルをスピンコートすることにより、約 200nm の薄膜を合成できることを見出した。さらに耐久性に優れた NaDyCON 系 ($\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}:\text{RE}=\text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}$) や LATP 系 ($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) も水溶性系ゾルーゲル法によりいずれも比較的低温(1000℃)で合成できることを見出した。NaDyCON 系は、酸性中での安定性に、LATP 系は、水中での安定性に特に優れた特性を有することが分かった。

2 セラミックスナノ電極を用いた電流検出型センサ

起電力検知方式は、1960 年代から報告されているが、特に、多くのアニオン種のなかから特定の環境イオン種(リン酸イオン等)を検出するには不利である。リン酸イオン等を選択的に反応させ、その反応電流を利用できれば、電流検出型のセンサ素子が得られる可能性がある。そこで、セラミックス系電極触媒材料として、ペロブスカイト型酸化物系ナノ薄膜電極を用いて、リン酸水素イオンの検知について検討したところ、定電位における電気化学的酸化電流を利用することにより電流検出型のリン酸水素イオンセンサを構築できることを見出した。なお、起電力変化については全ての La 系ペロブスカイト型酸化物電極は、リン酸水素イオンに対して顕著な応答を示さなかった。図 41 に、LaCoO₃ 系薄膜電極系電流検出型センサの HPO₄²⁻ 応答特性を示す。1.0×10⁻⁶～1.0×10⁻²M の広範囲において電流応答を示すことがわかる。また、本

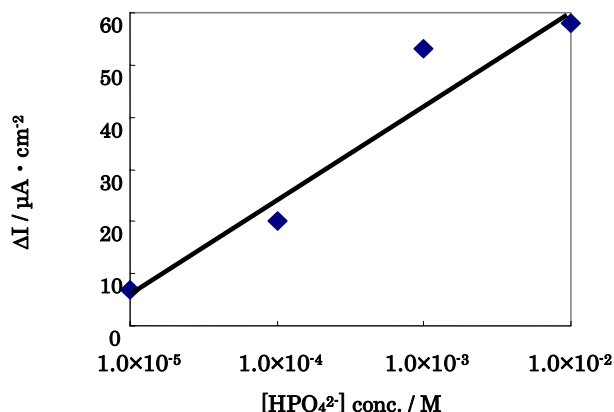


図 41 LaCoO₃ 厚膜型センサのリン酸水素イオンに対する電流検出特性

センサの各種アニオンに対する選択性は、 Γ などの一部のハロゲン化イオンに妨害を受けるものの、リン酸水素イオンに対して高いアニオン選択性を示すことがわかった。ただし、応答電流の変化量 (ΔI) がまだ小さいことや、残余電流が比較的大きく、センサの S/N 比が小さい等の課題がある。

3 固体電解質を用いたインピーダンス検出型センサ

電気化学デバイスを用いるイオンセンサは、検知極、対極、(参照極)の複数の電極を被検溶液内に設置するのが通常である。すでに普及している ISFET 系 pH センサも超小型の参照電極を巧妙にゲート近くに設置している。特にカチオン、アニオンや支持電解質など多数のイオンを含む水系の環境中で、センサデバイスのシンプル化は、次世代イオンセンサの開発の鍵と考えられる。特に、検知極以外の極を溶液中に設置することを避けることができれば非常にシンプルなセンサを構築できるものと考えられる。そこで、半導体型ガスセンサをモデルに、図 40 に示すようなシンプルなデザインのイオンセンサへの展開を考えた。イオンが関与するので、デバイスの中心 (トランスデューサー) は固体電解質とし、イオンとの相互作用を受け持つ部位 (レセプター) については、上述の電流型センサで検討してきた各種ナノセラミックス電極を用いた。なお、固体電解質は、常温作動が可能な高イオン導電性と耐水性に優れているナトリウムイオン導電体 (NaDyCON) を応用した。また、イオン導電体からの応答信号としては、固体電解質のイオン導電性の変化が起こりうると考え、交流インピーダンス変化を用いた。

LaCoO₃/NaDyCON 系素子のリン酸水素イオンセンサの 10kHz における応答曲線とインピーダンス (ΔR) のリン酸水素イオン濃度依存性を図 42 に示す。10 μ M 以上のリン酸水素濃度範囲で、良好な応答を示す全固体型セラミックスセンサを構築できることを初めて見出した。なお、応答は電極材料と周波数の影響を受け、LaCoO₃ と LaFeO₃ が、周波数は 10–100kHz がベストであった。なお、応答機構は現在解析中であり、課題もあるが、環境イオンセンサとしてはユニークなものとして新しい展開が期待される。

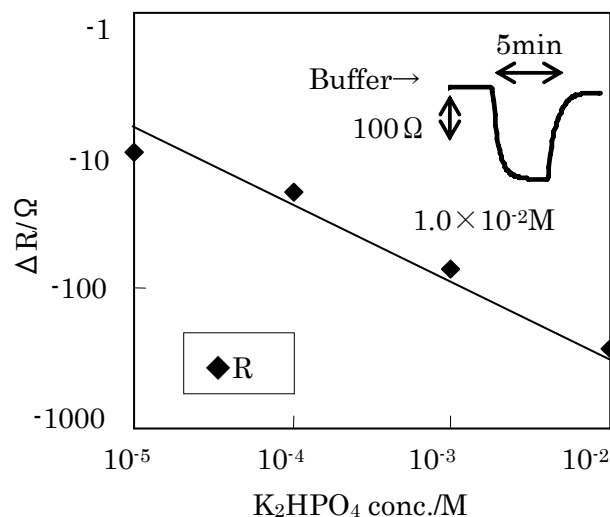


図 42 LaCoO₃/NDSO 系固体電解質インピーダンス型センサのリン酸イオン応答特性 (常温・10kHz).

3.3 愛媛大学グループ

a ペロブスカイトナノ粒子の合成とマイクロマクロ形態制御技術成果

遷移および希土類元素を 1:1 で含むヘキサシアノ有機金属錯体（水に不溶）は、図 43 に示す結晶構造を有し、各金属イオンの空間的相対位置がペロブスカイト構造と同じである。この化合物のイオン間距離は遥かに大きいこと、シアノ基の発熱分解が 330℃ 付近で起きることから、錯体の熱分解により微粒子からなる形骸構造(二次粒子)をとるペロブスカイトが低温で合成できる。この熱分解を適用し、ナノミクロマクロ構造の構築を考えた。

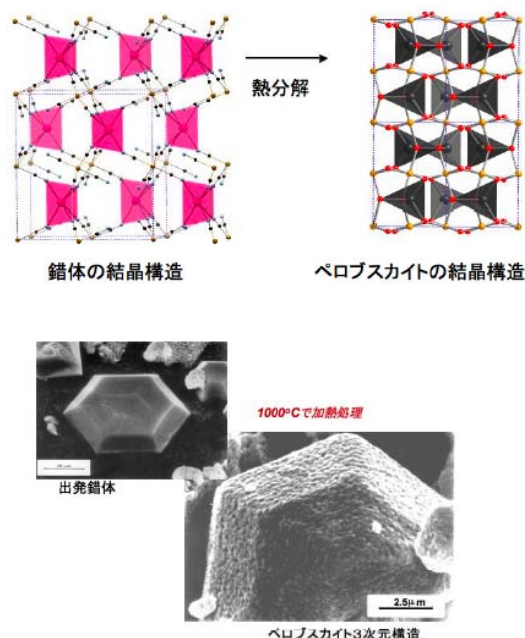


図 43 ヘキサシアノ有機金属錯体からのペロブスカイト合成

250℃（シアノ基の熱分解温度以下）においても、緩やかに分解がおり、ペロブスカイト構造に由来する回折パターンが TEM による分析から認められた。この条件において得られる粒子サイズは 10nm のオーダーであり、このことは、表面積測定からも確認された。粒子サイズは、熱処理温度を高くすることで大きくなる。また、単結晶を出発原料とした場合、もとの結晶の形骸構造を有する多孔質結晶（ペロブスカイト構造）が得られた。形骸構造を構成する結晶粒子のサイズは均一であることも観測された（三次元ハニカム製造への応用が考えられる）。種々の環境下で熱処理したペロブスカイト粉末の表面積は、3-120m²/g と幅広く制御できることが結論された（図 44）。

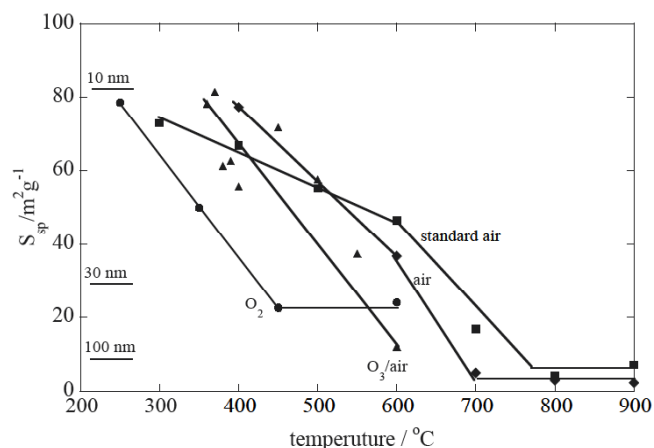


図 44 各種雰囲気中で熱分解した場合の表面積

散液を遠心分離（3000rpm）した沈殿物の粒子系分布(一次粒子の粉碎に対応)もかなりシャープであることが判った。

以上の方法で得られる粒子を触媒、各種化学センサに利用する場合、いかに均質に膜を形成するかが重要となる。従来、粒子を成膜するには、添加物を必要とする、スクリーンプリント、ドクターブレード、圧縮成形などが適用されている。しかしながら、ミクロンオーダーの厚みを有し、成膜基板が平坦でない不定形である場合、これらの手法は適切ではない。本研究では、新しい成膜法として帯電堆積法を採用し、得られた微粒子の成膜法

を開発した。帯電堆積法は、分散溶液中の粒子を帯電させ、外部電圧を印可することにより対極に析出させる方法である。新規帯電堆積法は、微細な領域に選択的に微粒子を堆積させることができる。一方、平板上に決められたエリアのみに堆積される方法として、あらかじめ金属もしくは導電性炭素をコートした基板を作成し従来の帯電堆積法を適用することもおこなった。特に、導電性炭素を用いた場合、上部に粒子を堆積させ、酸化雰囲気で熱処理することにより、絶縁性基板上に粒子薄膜層が形成できることが確認できた（化学センサ、燃料電池などへの展開が可能となる）。図 45 には、基板上に堆積させた薄膜の形態を示している。

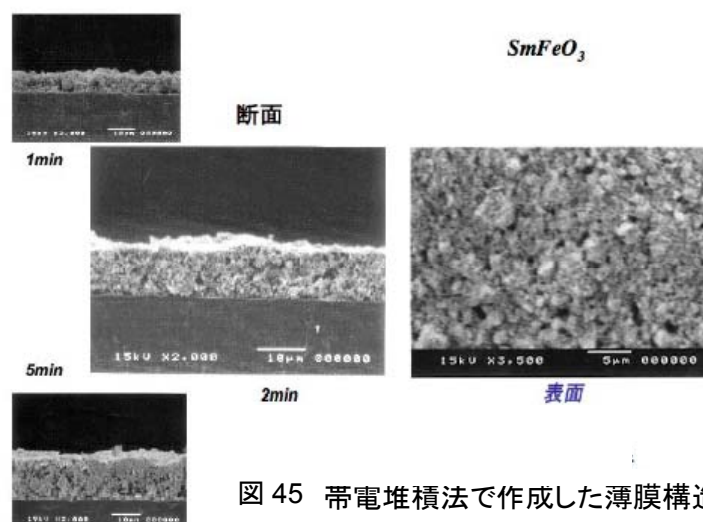


図 45 帯電堆積法で作成した薄膜構造

アルカリ土類（Mg、Ca、Sr、Ba）および希土類元素を 1:1 で含む有機金属錯体は、新しいペロブスカイトの合成に有用な出発原料と考えられる。本研究では、ニトロソ基を含む金属錯体を新たに開発し、熱分解により目的とする複合金属酸化物を得ることに成功した。この錯体は水溶性であり、各種触媒担体、多孔質担体などへのオーバーコートが可能である。関連して、遷移および希土類元素を 1:1 で含み、水に可溶である類似有機金属錯体も合成した。これらの水溶性錯体の混合溶液を用い、アルカリ土類、遷移および希土類元素を含む複合酸化物の微粒子合成を可能とした。

成果の位置づけ

250℃の温度（シアノ基の熱分解温度以下）においても、緩やかに分解がおり、この条件において得られる粒子サイズは 10nm のオーダーでありペロブスカイト構造に由来する回折パターンが TEM による分析から認められる。また、単結晶を出発原料とした場合、もとの結晶の形骸構造を有する多孔質結晶（ペロブスカイト構造）が得られた。形骸構造を構成する結晶粒子のサイズは均一であることも観測された（三次元ハニカム製造への応用が考えられる）。また、表面積が 10–120m²/g と幅広く制御できることが結論された。このように、容易に、粒子形態をナノ–ミクロ–マクロスケールで制御できる出発原料は、今まで報告されておらず、環境触媒、化学センサ材料の合成法として今後の応用と展開が期待される。

b 粒子表面特性の評価

いくつかのルートで合成したペロブスカイト酸化物粒子の表面分析をおこない、触媒、化学センサ、吸着材としての機能の発現表面について検討した（表 2）。金属硝酸塩混合物から得られる酸化物の表面は、遷移金属の占有率が低いこと（sample-A）、混合、添加物の有無でかなり変動すること（sample-B、C、D）が判明した。金属錯体を出発原料として作成した酸化物では、遷移金属の表面占有率は、同じく希土類より低い、かなり安定した表面組成が得られること、表面吸着酸素量が多いこと（活性サイトが多いことを意味する）、スパッタリング後の表面においても同様の傾向が有ることが判明した。これらの結果は、

本金属錯体法で作成した酸化物の表面活性が硝酸塩分解で作成した酸化物より優れていること示している。また、熱分解で作成した粒子を分級したそれぞれの粒子表面の分析結果から、湿式分級処理過程において、表面組成の変動がほとんど起こらないことを確認した。

表 2 SmFeO₃ の表面分析結果

XPS results of heated complex at 700 oC in air for 5h.

	before sputtering						after sputtering				
	Sm	Fe	O(lattice)	O(ad)	C		Sm	Fe	O(lattice)	O(ad)	C
sample-A	1	0.47	1.138	1.146	1.474		1	0.341	0.71	0.232	—
sample-B	1	0.841	1.519	1.286	1.65		1	0.625	0.923	0.329	0.273
sample-C	1	0.631	1.445	0.636	1.121		1	0.609	0.948	0.254	0.144
sample-D	1	0.658	1.307	0.822	1.96		1	0.56	0.853	0.29	0.319

XPS results of heat treated of the complex at 600oC for 24h in O3/air
powders were deposited by EPD on Pt/8YSZ and then heated at 700oC.

	before sputtering						after sputtering				
	Sm	Fe	O(lattice)	O(ad)	C		Sm	Fe	O(lattice)	O(ad)	C
milled before	1	0.83	1.31	1.47	1.67		1	0.55	0.34	0.73	0.3
milled after	1	0.52	0.81	1.11	0.73		1	0.47	0.27	0.82	0.17
left for 1h before	1	0.67	0.71	1.4	0.84		1	0.58	0.29	0.93	0.23
left for 1h after	1	0.73	0.83	1.34	0.78		1	0.7	0.36	0.92	0.18
3000rpm before	1	0.7	0.88	1.43	1.02		1	0.53	0.27	0.91	0.18
3000rpm after	1	0.63	0.68	1.25	0.81		1	0.56	0.28	0.93	0.17

c 触媒活性の評価

結晶性金属シアノ錯体 Sm[(Co(CN)₆)]·4H₂O、Sm[(Fe(CN)₆)]·4H₂O を 500-1000 °C で焼成して得られたそれぞれのペロブスカイト型酸化物、SmCoO₃ および SmFeO₃ の触媒特性を評価した。試料の触媒活性は CO 酸化反応 (CO+1/2O₂→CO₂) により評価した。図 46 (A)、(B)にそれぞれ SmCoO₃ および SmFeO₃ の CO 転化率を示す。いずれの試料の転化率も 200-500°C で S 字型の曲線を描いた。図 (A)、(B)に SmCoO₃ および SmFeO₃ 触媒の CO 転化率が 50%を示す温度 (T_{50%}) と焼成温度との関係を示す。活性は焼成温度とともに上昇し、最大を示した後、さらに焼成温度が増加すると大きく減少した。 活性を制御する因子を調べるために、各温度で焼成した試料の、表面積、DRIFT-IR、XRD 測定を行った。

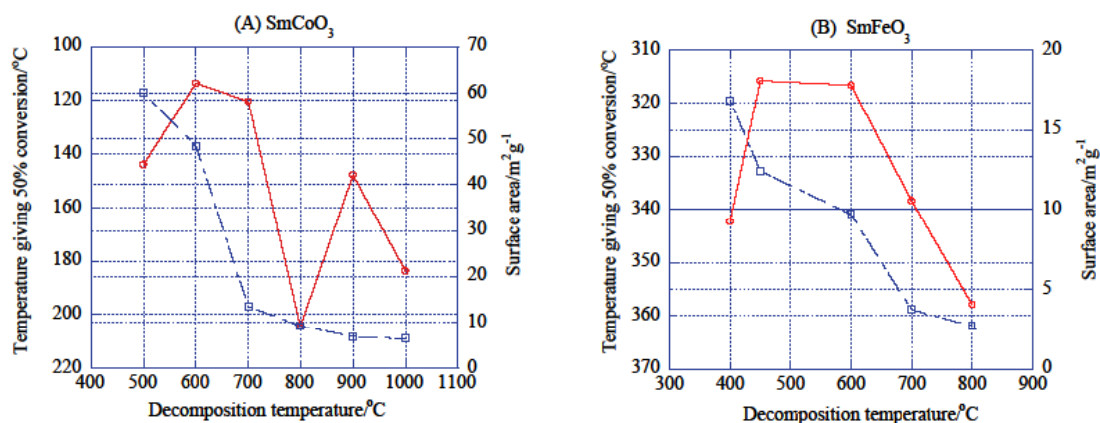


図 46 転化率 50%を示す温度(○)と表面積(□)に対する焼成温度の影響

BET 表面積は焼成温度とともに減少した。DRIFT-IR 測定から、400 °C 焼成では、2094 cm^{-1} に $\nu(\text{-CN})$ に帰属されるピークが残存していたが、500 °C 以上で消失し、新たに炭酸イオン由来のピーク、1506(ν_3 mode)、1386(ν_3 mode)、849 cm^{-1} (ν_2 mode) が出現した。炭酸イオンの IR ピーク強度は生成後焼成温度とともに減少し、特に 600-700 °C で大きく減少した。注目すべき点は IR 強度と BET 表面積の減少挙動が非常に似ている点である。すなわち、炭酸イオンの存在が酸化物粒子の結晶成長を抑制して、高表面積を維持していると考えられる。焼成温度が 700 °C 以上の試料でペロブスカイト型構造の XRD パターンが確認でき、さらに焼成温度が増加すると結晶成長が進行した。TEM 測定から 700 °C 以下の焼成でペロブスカイト構造を有した微粒子であることを考えると、本法によって調製した触媒で 450-600 °C 焼成が最大活性を示す理由として、ペロブスカイト構造の長周期の連続性による活性向上および炭酸塩脱離に伴う活性サイトの出現のプラスの効果と表面積の低下というマイナスの効果が組み合わさっているためであると考えられる。

d 大気ガスセンサ (オゾン、 NO_x 、VOC)

成果

半導体型センサ

Sm-Fe 系ペロブスカイト金属酸化物は、p-型半導体特性を示し、酸素、オゾン (図 47)、二酸化窒素 (図 48) に対し、伝導度の増加、有機蒸気に対しては伝導度低下もしくは不変の特性を示し、オゾンに対しては非常に高い感度を有する。特性 (触媒活性、導電性など) の改善のため、Fe サイトの Co 一部置換により、基準となる空気中における伝導性を高めることが可能となり、検出作動温度の低温化が可能となった。また、オゾンと NO_2 に対する感度特性が異なることから、両者の識別分離検出の可能性が示唆された。

微量 VOC センサ

Pt/8YSZ/Pt 構造の開放型センサの被検ガスに対する応答性を向上させるために、片側の Pt 電極を SmFeO_3 でコートすることを試みた。YSZ 上に金属電極を作製し、この金属電極上に酸化物膜を作製した。リード線は金属ペーストで電極上に取り付けた。反応場である 3 層界面は YSZ 界面に存在しており SmFeO_3 層は 3 相界面とは接触していない。 SmFeO_3 、Pt/8YSZ/Pt 構造のセンサの作動温度 450 °C での酢酸 (AA) に対する応答曲線から、この開放型センサに空気を流通させたときの起電力はほぼ 0V を示しており、両電極の 3 相界面の O^{2-} イオンの活量はほぼ 0 となっていた。酢酸を共存させた空気を流通

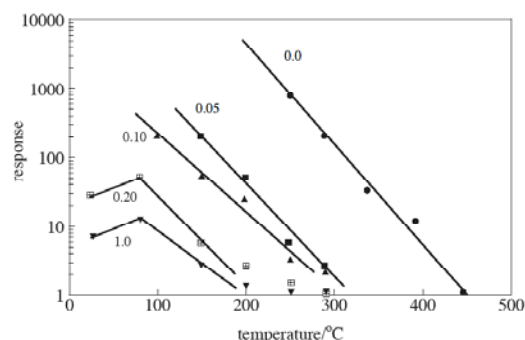


図 47 オゾンに対する伝導度変化(感度)

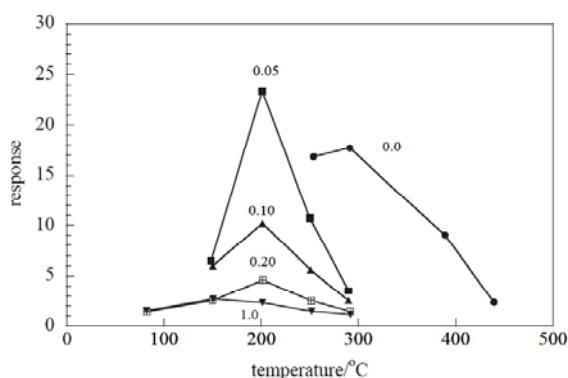


図 48 二酸化窒素に対する伝導度変化 (感度)

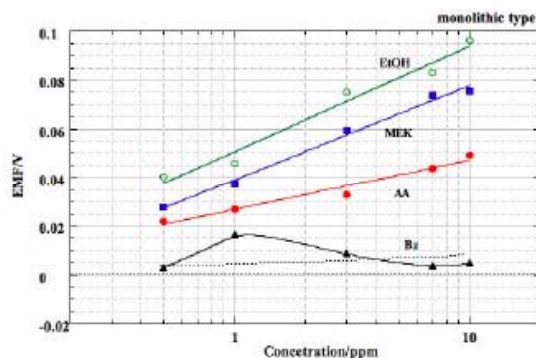


図 49 電位検出型センサの VOCs に対する感度

させると起電力は正方向に増加し、その後、緩やかに減少し一定電圧となった。酢酸共存下での起電力は、酢酸の濃度の増加により増大した。他の数種類の VOC についても同様に起電力を測定した。作動温度 450℃で VOC を暴露したときに得られる起電力と VOC 濃度の関係を示した。このセンサでも、起電力の濃度依存性が見られた。MEK・EtOH・酢酸では、濃度の増加とともに起電力は正方向に増大した。ベンゼン (Bz) においては、0.5-10ppm の濃度領域で濃度の増加により起電力は減少した (図 49)。

成果の位置づけ

平成 9 年以降厚生省が定めた室内濃度指針値においては、ホルムアルデヒド、トルエン、エチルベンゼン、アセトアルデヒド、などは、0.1ppm 程度またはそれ以下であり、アセトン、アルコール、カルボン酸、メチルエチルケトンなどは 1ppm 以下であることが言われている。わが国においても、PRTR 政令届出対象物質として多数の揮発性化学物質を指定している。生活空間における対象化学物質は ppb オーダーであること、これらの目標に対応できる連続測定が可能で、普及が見込めるコストの簡易センサは現在見当たらない、ことから、これらの規制に対応できる新規大気空気質モニターへの展開が期待できる。

e 燃料電池 (SOFC) 空気極への展開

堆積法による空気極膜の作製と評価

SOFC で要望されている低作動温度化を実現するためには、電極や関連部位の微細構造制御とその方法の確立が重要である。本研究では、特に空気極に着目し、原料微粒子材料の調製と電着堆積法を用いた電極薄膜形成を行った。原料の微粒子化は高表面積な電極膜を与える可能性がある一方、焼き付け時や電池作動中の焼結の問題がある。電着堆積法は分散状態にある原料微粒子をそのまま堆積させることから、より原料微粒子の性質を反映した成膜が期待できる。さらに電極厚さを容易に制御することが可能である。本研究では、同方法の電極作製への可能性を評価するため、空気極材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) を原料粒子とし、空気極の形成を行い、その特性評価を行った。膜形成においては、LSM のアセチルアセトン分散液を用い、Pt スパッタした電解質板を基板として、その上に空気極膜を成膜した。また、Pt スパッタ膜上にスクリーン印刷法による空気極膜も作製し、電着堆積法との比較を行った。

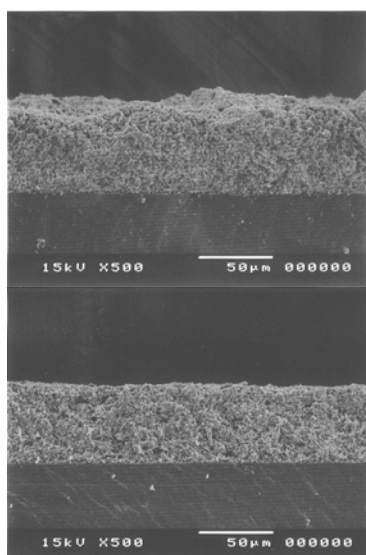


図 50 (上)スクリーン印刷法(下)電着堆積法で形成した空気極膜の SEM 写真

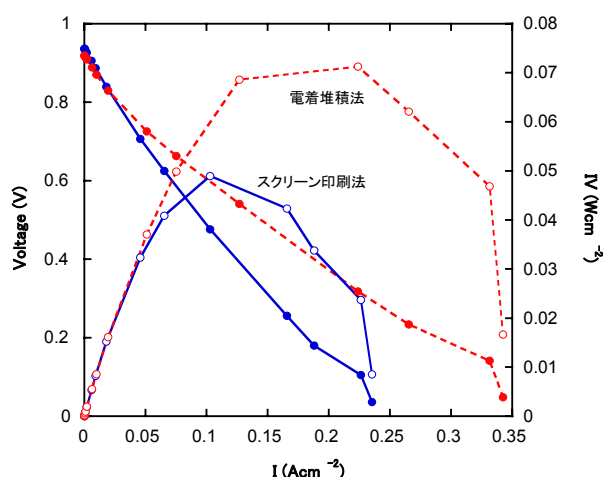


図 51 電着堆積法ならびにスクリーン印刷法により作製した単セルの I-V 特性(800℃)

両方法により膜厚約 50 μm の空気極膜を 1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼き付けて形成した(図 50)。電着堆積法ではスクリーン印刷法に比べて表面が平滑で均一な膜が形成できた。両方法をもちいて電解質板(8mol%YSZ)上に空気極を形成した単セル(燃料極はいずれもスクリーン印刷)の I-V 特性を図 51 示す。明らかに電着堆積法において高い出力が得られた。これは、電着堆積膜でより多孔性の膜が得られたためと考えられる。一方、スクリーン印刷法では膜の焼結が進行し、三相界面長の減少が生じたと考えられる。

表 3 Pt メッシュおよび LSM の EPD コート Pt メッシュを用いた電極の分極、オーム抵抗 (800 $^{\circ}\text{C}$)

	Cathodic resistances (Ωcm^2)		Anodic resistances (Ωcm^2)		Total resistances (Ωcm^2)		
	η_c	R_c	η_a	R_a	η_{ca}	R_{ca}	$\eta_{ca} + R_{ca}$
With EPD coatings	0.68	0.66	0.14	0.90	0.82	1.56	2.36
Without coatings	1.32	0.91	0.48	1.43	1.80	2.34	4.14

Ohmic resistances, R_a and R_c , include a contribution from that of the solid electrolyte.

電着堆積法による金属メッシュの被覆と集電体への応用

さらに、電極-集電体間の接触抵抗の低減をはかるべく、同様に電着堆積法を用いて集電材である Pt メッシュ(100 メッシュ)への電極コーティングを行った。さらに、被覆されたメッシュを集電体として電極表面に接合し、電流遮断法による内部抵抗測定を行った。その結果、電極コーティングにより著しくオーム抵抗、分極抵抗が減少することが分かった(表 3)。SEM 観察の結果、電極コーティングを行うことにより、コーティングしない場合に比べて、電極と集電体の有効接触面積が増加したことが分かった。また、堆積粒子は Pt ワイヤと良好に接触していることが分かった。したがって、内部抵抗の低減は、電極と集電体間の接触性の向上に伴って、電解質-電極界面を貫く電場がより均一となり、実効的な電極-電解質間の接触面積と三相界面が増加したためであると考えられる。同様の方法は空気極だけでなく燃料極にも有効であり、I-V 特性試験の結果、コーティングにより 1.8 倍の出力増加が見込めることが分かった。

成果の位置づけ

本研究では電着堆積法を用いた SOFC 空気極の成膜ならびに被覆集電体の調製を行い、いずれも SOFC の高出力化に効果的であることを見出した。これまでに、電解質層の薄膜化を目的とした電着堆積法の活用が盛んに行われてきたが、電極膜の調製についてはその報告例はほとんどなかった。しかし、電解質上に適切な導電処理を施すことで均一な空気極膜の調製が可能であることが示唆された。また、金属メッシュなどの複雑な形状をもつ基板についても均一なコーティングが可能であり、本研究では SOFC の集電体として著しい効果を示すことを見出した。

さらに、電着堆積法は非常に安価な成膜方法であることから、新たな SOFC のセル作製技術として極めて実用的であると言える。

(2)研究成果の今後期待される効果

九州大学グループ

ナノ・メソプロセスングとして、アルミナ担体細孔内を反応場とした Incipient Wetness 法や沈殿法により耐熱性に優れたペロブスカイト触媒 (LaMnO_3) を開発することに成功した。本調製法は非常に簡便かつ溶媒の使用量も少ないグリーンな手法であり、今後他の反応系や触媒に対しても応用できる可能性がある。さらに貴金属触媒との組み合わせで大幅な活性向上を達成し、社会的インパクトの大きい貴金属使用量の低減すなわち資源の有効利用に繋がる可能性がある。また、逆ミセル法や逆均一沈殿法のより詳細が明らかになり、さらにこれらを発展させた改良逆ミセル法、修飾逆均一沈殿法、新逆均一沈殿法について検討を行えば、高表面積酸化物の合成と高分散担持を可能にするナノプロセスングが可

能となると考えられる。

金属-空気電池および次世代新型食塩電解の両応用分野について、実用化に向けて急速に進展している。しかし、実用化のためには新たな電極設計が必要であり、Pt 触媒を凌駕するペロブスカイト触媒の構築を果たした本研究はその重要な基礎となる。今後さらに研究を進展させ、実用化に結びつけたい。

ガソリン車用三元触媒における貴金属使用量のミニマム化を目指し検討を行ったところ、層状ペロブスカイト型構造を有する $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ が Pd 担体として特異的な特性を示すことを明らかにした。さらに、 $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ からの Sr の溶出 (A サイト空孔) を利用した Pd 置換法、ボールミル合成法による Rh の La-Sr-Mn 系ペロブスカイトへの固溶は、貴金属使用量低減の方法論として有用である貴金属組成傾斜触媒への展開が期待される。

ディーゼル PM 除去触媒では、K 系や Ag 系の高活性な触媒の開発、PM 燃焼活性に対する触媒表面積や表面組成の影響を明らかにし、セラミックフォームに触媒をコートした実ガス下での DPF の特性評価を行った。これらは触媒付 DPF の設計、開発に対して重要な基礎的知見であり、今後の DPF 開発や固(触媒)ー固(PM)ー気(O_2 など)反応の触媒化学としての基礎学術的分野の発展に大きく貢献できると考えられる。

メタン部分酸化用メンブレンリアクターでは、耐還元性と高い酸素透過能を有するペロブスカイト膜材料 (Ba-Sr-Fe-Ga-O 系など) および Ni 系部分酸化触媒 (ペロブスカイトやハイドロタルサイト前駆体系など) を組み合わせることで合成ガスを製造することに成功した。今後は積層構造の酸素分離膜と組み合わせることでより高性能なリアクターの構築が可能であると考えられる。天然ガスの有効利用という点からもメタンからの合成ガス製造は非常に有用であり、本プロジェクトでの結果が高効率なシステム実現の足がかりになることが期待される。酸素分離膜の新規材料探索では、置換型 Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の研究を推進することで、新規材料の設計指針が得られると考えられる。また非対称分離膜の研究では、目標とする分離膜構造に大きく前進しており、実用化のためにはチューブ型作製が今後の課題となると思われる。また、酸素吸脱着を利用した酸素分離に対しても、一定温度での圧力スウィング時での脱離速度の遅さを、温度あるいは温度ー圧力スウィングにより克服することにより、現実的な速度で定量的かつ可逆的な酸素分離が可能になった。800℃以上の高温型酸素分離法である酸素透過膜と 500℃を中心とする中温型酸素分離法である温度 (ー圧力) スウィング法を併用すれば、高温・中温廃熱利用による新たな省エネルギー型酸素分離技術になり得る可能性がある。

九州工業大学グループ

本研究では、申請者らの一連の研究で推進してきたセラミック系材料開発のノウハウをもとに、まず、本新型センサデバイスの環境イオン検知用レセプタの設計開発を行った。さらに、至適固体電解質トランスデューサ材料の設計・開発及びセラミックス材料の薄膜化、積層化を行うことにより、小型の高性能な環境イオンセンサの設計、開発を目指した。

現在、 LaCoO_3 を用いた固体電解質系素子で、検出限界は、 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 程度のセンサの開発に成功した。今後、レセプタ／固体電解質トランスデューサ界面のナノ構造制御等により、高性能センサの構築が期待される。

本センサは、レセプタへのイオンの吸着あるいは吸着に伴う電荷移動等の挙動を、固体電解質トランスデューサの交流インピーダンス変化として検出しているが、このような固体電解質トランスデューサを用いる化学センサの独自の設計コンセプトは、環境イオンだけでなく、環境ガスセンサ、バイオセンサなどへの応用も期待される。

さらに、本新型センサの発現機構解析を行うことは、固体電解質／半導体界面の特異な機能の解明につながるばかりでなく、固体電気化学デバイスの新領域を開くものであると考えられる。今後の課題展開としては固体電解質膜と、レセプタ膜を組み合わせた、高性能なマイクロ環境イオンセンサを作製する。レセプタ膜とトランスデューサ膜との結合法としては、コート・焼成による化学的手法や、電気泳動、電析法等の電気化学的手法を導入し、素子の積層化や多次元制御を検討する。センサ応答特性は、素子インピーダンス変化

をLCRメーターにより測定し、応答感度、イオン選択性、応答の周波数特性、素子の安定性等を検討する。また、得られたセンサ素子の模擬廃液中での応答特性を測定し、性能評価と課題を抽出し、センサデバイス材料開発へのフィードバックを行う。さらに、PCデータ収集装置を用いて、容量成分(ΔC)、抵抗成分(ΔR)の分離測定、複数のセンサ素子からセンサ出力を同時に収集・解析できる小型環境イオンセンサシステムの試作を行う。

愛媛大学グループ

1970 年後半に、わが国で初めて実用化され、世界に普及している化学センサは、爆発事故防止を目的に開発されて、高感度化が進められているが、濃度レベルは空気中における爆発限界濃度を検出中心としており数 ppm から数 10ppm のレベルである。

平成 9 年以降厚生省が定めた室内濃度指針値においては、ホルムアルデヒド、トルエン、エチルベンゼン、アセトアルデヒド、などは、0.1ppm 程度またはそれ以下であり、アセトン、アルコール、カルボン酸、メチルエチルケトンなどは 1ppm 以下であることが言われている。これらの指針に対応できる連続計測が可能なセンサの実用化は、今後の急務であることから、現在地球規模で活発な研究開発が進められているが、耐久性、コストなどの観点から、問題が残っているのが現状である。加えて、近年、わが国だけではなく飲酒運転に対する問題が高まっており、運転者の酒気おび運転防止に効果的である車内アルコールセンサの高感度化と飲酒量の定量化に必要なセンサの開発が望まれている。一方、わが国においても、PRTR 政令届出対象物質として多数の揮発性化学物質を指定しており、関連して、平成 16 年度から、NEDO 技術開発機構が、有害化学物質リスク削減基板技術研究開発としてこれら化学物質の無害化技術の開発に取り組んでいる。これらの技術開発においては、大規模空間に対応できるものの、生活空間における対象化学物質は ppb オーダーであることから、これらの無害化技術が対象としている濃度レベルにはかなりのずれが見られる。なお、これらの目標に対応できる連続測定が可能で、普及が見込めるコストの簡易センサは現在見当たらない。

本研究で得られた材料は、大気空気質に関して、オゾン、揮発性有機化合物の微量検出に必要な感ガス材料としてかなり有望な物質であり、半導体型、電位検出型センサへの展開が容易であることから、長期安定性の確保、小型化、省エネルギー化を進めれば、大気空気質モニターの新規システムの開発が多いに期待される。また、本手法で、触媒活性を有する 3 次元多孔質酸化物の構築が可能であることから、環境改善触媒としての利用が期待される。

4 研究参加者

①九州大学グループ(ナノ・メソプロセッシング, 排ガス浄化触媒, 空気-金属電池用電極触媒, 固体酸化物形燃料電池用電極触媒, 薄膜型メンブレンリアクターの研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
寺岡 靖剛	総合理工学研究院 エネルギー物質科学部門	教 授	排ガス浄化触媒・メンブレンリアクター	H14. 11～H.20.3
山添 昇		名誉教授	金属-空気電池, メンブレンリアクター	H14. 11～H.20.3
島ノ江憲剛		教授	金属-空気電池	H14. 11～H.20.3
永長久寛		准教授	排ガス浄化触媒	H18. 9～H.20.3
木田徹也		准教授	メンブレンリアクター	H18. 9～H.20.3
酒井 剛		助 手	メンブレンリアクター	H14. 11～H15. 9
草場 一		助 教	メンブレンリアクター	H15. 4～H.20.3
湯浅 雅賀		助 教	逆ミセル法	H14.11～H.20.3
中野 賢三		CREST 研究員	新規酸化物ゾル調製	H17. 4～H18. 3
小西 優子		CREST 技術員	技術的業務全般	H17. 3～H.20.3
澤田 千佳		CREST 技術員	技術的業務全般	H16. 4～H.20.3
下川知奈美		チーム事務員	事務的業務全般	H15.4～H.20.3
今泉 心		学生	逆均一沈殿法	H14.11～H17. 3
香山 哲平		学生	逆均一沈殿法	H15. 4～H16. 3
苅田 玲子		学生	排ガス浄化触媒	H15. 4～H19. 3
姜 天龍	総合理工学府 物質理工学専攻	学生	メンブレンリアクター	H18. 4～H19. 3
下川 弘宣		学生	排ガス浄化触媒	H18. 4～H.20.3
斉藤絵梨子		学生	排ガス浄化触媒	H15. 4～H.17. 3
柴田 陽介		学生	メンブレンリアクター	H15. 4～H.17. 3
山本 梨沙		学生	排ガス浄化触媒	H15. 4～H.17. 3
浅田 照朗		学生	逆均一沈殿法	H16. 4～H.20.3
中村 竜真		学生	メンブレンリアクター	H16. 4～H.18. 3
上野 和幸		学生	排ガス浄化触媒	H18. 4～H.20.3
山下 大輔		学生	排ガス浄化触媒	H19. 4～H.20.3
渡邊 賢		学生	メンブレンリアクター	H16. 4～H.20.3
高内 大輔		学生	メンブレンリアクター	H17. 4～H19. 3
邵 林		学生	逆均一沈殿法	H18. 4～H.20.3
佐々木一成	工学研究院 機械科学部門	教 授	SOFC	H14. 11～H.20.3
白鳥 祐介		助 教	SOFC 材料探索	H18. 4～H.20.3
周 致霆		学術研究員	SOFC 顕微構造観察	H18. 4～H19. 3
金 善恵		訪問研究員	SOFC 電気化学評価	H18. 4～H19.3

②「九州工業大学」グループ(環境物質計測デバイスの研究)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
清水 陽一	九州工業大学 工学部	教授	環境物質計測デバイス	平成16年4月～ 平成20年3月
高瀬 聡子	九州工業大学 工学部	助教	環境物質計測デバイス	平成17年9月～ 平成20年3月

③「愛媛大学」グループ(多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化)

	所 属	役 職	研究項目	参加時期
定岡 芳彦	愛媛大学	教授	グループ統括	平成17年 4月～ 平成19年 9月
八尋 秀典	愛媛大学	教授	触媒活性評価	平成17年 4月～ 平成19年 9月
青野 宏通	愛媛大学	准教授	センサ特性評価	平成17年 4月～ 平成19年 9月
板垣 吉晃	愛媛大学	助教	センサ特性評価 燃料電池への適用	平成17年 4月～ 平成19年 9月
山浦 弘之	愛媛大学	助教	触媒調製と評価	平成17年 4月～ 平成19年 9月
森 雅美	愛媛大学	学生	化学合成と分解特性 センサ特性	平成17年 4月～ 平成19年 9月
浅本麻紀子	愛媛大学	学生	触媒合成と評価	平成19年 4月～ 平成19年 9月

④「ストックホルム大学」グループ(電子顕微鏡によるペロブスカイトナノ触媒のキャラクタリゼーション)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
Jansson, Kjell	ストックホルム大学	助教	電子顕微鏡によるペロブスカイトナノ触媒のキャラクタリゼーション	平成18年4月～ 平成20年3月

5 招聘した研究者等

氏 名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 1 件、国際誌 27 件) 【JST が Acknowledge されているもののみ】

Masayoshi Yuasa, Go Sakai, Kengo Shimano, Yasutake Teraoka, Noboru Yamazoe

Exploration of reverse micelles synthesis of carbon-supported LaMnO_3

Journal of The Electrochemical Society, **151** (9), A1477-A1482 (2004).

Shin Imaizumi, Kengo Shimano, Yasutake Teraoka, Norio Miura, Noboru Yamazoe,

Preparation of carbon-supported perovskite-type oxides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ based on reverse homogeneous precipitation method”

Journal of The Electrochemical Society, **151** (10), A1559-A1564 (2004).

Masayoshi Yuasa, Go Sakai, Kengo Shimano, Yasutake Teraoka, Noboru Yamazoe,

Reverse micelle-based preparation of carbon-supported $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ for oxygen reduction electrode

Journal of The Electrochemical Society, **151** (10), A1690-A1695 (2004).

K. Sasaki, K. Watanabe, and Y. Teraoka,

Direct-Alcohol Solid Oxide Fuel Cells: Current-voltage characteristics and fuel gas compositions,

J. Electrochem. Soc., **151** [7] A965-A970 (2004).

K. Sasaki, K. Watanabe, K. Shiosaki, K. Susuki, and Y. Teraoka,

Multi-fuel Capability of Solid Oxide Fuel Cells

J. Electroceramics, **13**, 669-675 (2004).

S. Imaizumi, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe

Oxygen reduction property of ultrafine LaMnO_3 dispersed on carbon support

Electrochemical. and Solid-State Letters., Vol. **8**(No.6), pp. A270-272, (2005).

J. P. Lukaszewicz, S. Imaizumi, M. Yuasa, K. Shimano N. Yamazoe

New approach towards preparation of efficient gas diffusion-type oxygen reduction electrode

Journal of Materials Science, Vol. **41**, pp. 6215-6220 (2006).

Mariko Yoshida, Norahim B. Ibrahim, Yang L. Aung, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, “A Hydrogen-Phosphate Ion Sensor Using Solid Electrolyte Impedance Transducer and Perovskite-Type Oxide Receptor”, *Electrochemistry*, **74** (2), 163-165 (2006).

H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, Y. Teraoka

Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide

Solid State Ionics, **177** 2249-2253 (2006).

Y. Teraoka, H. Shimokawa, Ch. Y. Kang, H. Kusaba and K. Sasaki

Fe-based perovskite-type oxides as excellent oxygen-permeable and reduction-tolerant materials

Solid State Ionics, **177** 2245-2248 (2006).

Y. Shimizu, D. Koba, H. Saitoh and S. Takase,

A NO_x Sensor Using Solid Electrolyte Impedance Transducer and Perovskite-Type Oxide Receptor

ECS Transactions, Vol. **1**, (No. 7), pp. 131-140 (2006).

Y. Shimizu, S. Takase, and M. Yoshida,

Electrochemical Ceramic Device for Hydrogen-Phosphate Ion Sensor

Adv. Sci. Tech., **45**, 1792-1798 (2006).

D. Koba, S. Takase, and Y. Shimizu,
A Solid Electrolyte Impedancemetric NO_x Sensor Using Oxide Receptor
ECS Transactions, **3** (10), 163-171 (2006).

S. Takase, T. Inagaki and Y. Shimizu,
Preparation and Anion Sensing Properties of Perovskite-Type Oxide Thick-Film via EPD Method
ECS Transactions, **3** (9), 211-219 (2006).

S. Takase, T. Matsumoto, and Y. Shimizu,
Preparation of Perovskite-Type Oxide Fine Powder by Polymer Precursor Method and Fabrication of
Thick-Film Device via EPD Process for Phosphate Ion Sensor,
ITE Lett., **7** (6), 579-582 (2006).

山浦弘之、岩本侑士、浅本麻紀子、八尋秀典、森雅美、板垣吉晃、定岡芳彦
有機金属シアノ錯体の分解によるペロブスカイト型酸化物触媒の調製と触媒作用
触媒、**48** (6)、380-382 (2006).

R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka
Synthesis, characterization and catalytic activity for NO-CO reaction of Pd-(La, Sr)₂MnO₄ system
Catalysis Today, **119** 83-87 (2007).

M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe,
Preparation of carbon-supported nano-sized LaMnO₃ using reverse micelle method for
energy-saving oxygen reduction cathode,
Catalysis Today, Vol. **126/3-4**, pp313-319, (2007).

R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka
Superiority of nitrate decomposition method for synthesis of K₂NiF₄-type La_xSr_{2-x}MnO₄ catalysts
Cat. Today, 126 (3-4 SPEC. ISS.), pp. 471-475, (2007).

Y. Itagaki, F. Matsubara, M. Asamoto, H. Yamaura, H. Yahiro, Y. Sadaoka
Electrophoretically coated wire meshes as current collectors for solid oxide fuel cell
ECS Transactions, **7**, 1, 1311 (2007).

M. Asamoto, S. Miyake, A. Saito, H. Yamaura, H. Yahiro, Y. Itagaki, Y. Sadaoka
Anode performances of Ni/(CeO₂)_{1-x}(LnO_{1.5})_x (Ln: Lanthanoids) in SOFCs using hydrocarbon fuels,
ECS Transactions, **7**, 1, 1711 (2007).

M. Asamoto, H. Shirai, H. Yamaura, H. Yahiro
Fabrication of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ Dense Film on Perovskite-type Oxide Substrates
J. Euro. Ceram. Soc., **27**, 4229-4232 (2007).

Y. Itagaki, M. Mori, Y. Hosoya, H. Aono, Y. Sadaoka
O₃ and NO₂ sensing properties of SmFe_{1-x}Co_xO₃ perovskite oxides
Sens. and Actuators, **B122**, pp. 315-320 (2007).

L. Chevallier, E. di Bartolomeo, E. Traversa, M. Mori, Y. Sadaoka,
Potentiometric detection of VOCs using non-Nernstian SmFeO₃/Pt/YSZ/Pt sensors,
Mater. Res. Soc. Proc. **972**, 0972-AA12-03, (2007).

H. Yahiro, H. Yamaura, M. Asamoto,
Study on the Perovskite-Type Oxide Cathodes in Proton-Conducting SOFC,

Mater. Res. Soc. Proc. **972**, 0972-AA01-06, (2007).

M.Mori and Y.Sadaoka

Synthesis and Characterization of Nanosized Perovskite-Type Oxides with Rare Earth, *International Conference on Materials for Advanced Technologies 2007, Symposium J-Materials for Advanced Sensors and Detectors*, 1-6 July, JB-9-OR32 (2007).

H. Yahiro, T. Miyamoto, N. Watanabe, H. Yamaura,
Photocatalytic partial oxidation of α -methylstyrene over TiO_2 supported on zeolite,
Catal. Today, **120**, 158-162 (2007).

K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
Preparation of oxygen evolution layer/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ dense membrane/porous support asymmetric structure for high-performance oxygen permeation
Solid State Ionics, in press

(2)その他の著作物（総説、書籍など）

清水陽一
センサ技術の基礎「ガス・イオンセンサ」
電気評論、**89** (5), 56-61 (2004).

草場 一, 寺岡靖剛
混合導電性セラミックス膜を用いる高温での酸素分離
耐火物、vol. **58**(12), pp.664-673、(2006).

島ノ江憲剛、清水陽一、定岡芳彦、寺岡靖剛
環境汚染物質のセンシング
環境管理、Vol. 42(No. 7), pp. 39-44, (2006).

(3)学会発表(国際学会及び主要な国内学会発表)【JST が Acknowledge されているもののみ】

① 招待講演 (国内会議 7 件、国際会議 9 件)

Y. Teraoka, H. Shimokawa, H. Kusaba and K. Sasaki
Fe/Mn-based perovskite-type oxides with excellent oxygen permeability and reduction tolerance”,
Mater. Res. Soc. Fall Meeting (2004.12)

清水陽一
エレクトロクロミック素子による環境センサの構築
電気化学会第72回大会，熊本，（平成17年4月）

Y. Teraoka, H. Shimokawa, Ch. Y. Kang, H. Kusaba, and K. Sasaki
Fe-based perovskite-type oxides as excellent oxygen-permeable and reduction-tolerant materials
15th International Conference on Solid State Ionics, Baden-Baden (2005.7)

佐々木一成
燃料電池と機能材料開発
第一回佐賀県水素エネルギー研究懇談会、佐賀、(平成 17 年 8 月)

清水陽一
セラミックス高機能性電極による新規センサデバイスの構築
第 40 回化学センサ研究発表会，千葉，（平成 17 年 9 月）

Y. Shimizu, S. Takase and D. Koba
A NO_x Sensor Using Solid Electrolyte Impedance Transducer and Perovskite-Type Oxide Receptor

208th Meeting of The Electrochemical Society, Los Angeles, (2005.10)

佐々木一成

燃料電池の次世代材料開発と熱工学への期待
九州伝熱セミナー、湯布院、(平成 17 年 11 月)

Y. Teraoka

Ionic-electronic Mixed Conductive Perovskites for Oxygen Permeation Membrane
11th International Ceramic Congress & 4th Forum on New Materials, (CIMTEC 2006), Sicily, Italy
(2006.6).

Y. Shimizu

Electrochemical Ceramic Device for Hydrogen-Phosphate Ion Sensor
11th International Ceramic Congress & 4th Forum on New Materials, (CIMTEC 2006), Sicily, Italy
(2006.6).

Y. Sadaoka

“Nano Structured Perovskite-type Oxides for Chemical Sensors”, (Invited Lectures),
Electroceramics X, Toledo, Spain (2006. 6)

定岡芳彦

シアノ錯体からのナノペロブスカイト型金属酸化物の調製とガスセンサへの展開
第 98 回触媒討論会, 富山大学, (2006. 9)

佐々木一成

燃料電池を核とした水素システムの現状と展望
日本機械学会 2006 年度年次大会 ST・II-W ワークショップ、熊本、(2006. 9)

H. Yahiro

“Study on the Perovskite-type Oxide Cathodes in Proton-conducting SOFC”
Material Research Society 2006 Fall Meeting, Boston, USA (2006. 12)

佐々木一成

固体酸化物形燃料電池の適用性拡大に向けた材料・プロセス研究
日本化学会第 87 春季年会、アドバンスト・テクノロジー・プログラム、関西大学、(2007.3)

Y. Shimizu, S. Takase, and D. Koba, “A NO_x Sensor Using Solid-Electrolyte Impedance Transducer”, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2007), Singapore (2007.7)

Y. Teraoka, H. Shimokawa, H. Kusaba, H. Einaga

Catalytic removal of particulate matters from diesel exhausts
Malaysia-Japan international symposium on advanced technology 2007, Kuala Lumpur, Malaysia
(2007.11)

② 口頭発表 (国内会議 89 件、国際会議 36 件)
(平成 19 年度)

Y.Iwamoto, H.Yamaura, H.Yahiro, M.Mori, Y.Itagaki, Y.Sadaoka,
Catalytic activities of perovskite-type oxides prepared by the thermal decomposition method of organic metal cyano complexes,
The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Seoul, (2007.5).

M.Mori, Y.Sadaoka

Synthesis and characterization of nano-sized perovskite-type oxides SmFeO_3

International Conference on Materials for Advanced Technologies 2007, Singapore, (2007.5).

H.Yahiro, Y.Iwamoto, H.Yamaura, M.Mori, Y.Itagaki, Y.Sadaoka

New preparation method of nano-sized perovskite-type oxide catalysts

International Conference on Materials for Advanced Technologies 2007, Singapore, (2007.5).

L. Shao, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe

Carbon-Supported Nano-Sized $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Prepared by Modified Reverse Homogeneous Precipitation Method for Oxygen Reduction Electrode

The 5th China International Conference on High-Performance Ceramics, Changsha, China (2007, 5)

K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe

Preparation of oxygen evolution layer/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ dense membrane/porous support asymmetric structure for high-performance oxygen permeation

16th International Conference on Solid State Ionics, (2007, 7)

栗原康幸, 下川弘宣, 草場一, 永長久寛, 寺岡靖剛

Ag 含有複合金属酸化物触媒によるディーゼルパティキュレート除去

第 100 回触媒討論会、札幌(平成 19 年 9 月)

下川弘宣、草場一、永長久寛、寺岡靖剛

La-K-Mn 系ペロブスカイト型酸化物のディーゼルパティキュレート燃焼活性向上に関する検討

第 100 回触媒討論会、札幌(平成 19 年 9 月)

浅田照朗、草場一、永長久寛、寺岡靖剛

担体細孔内を反応場とした高耐熱性ペロブスカイト触媒の調製

第 100 回触媒討論会、札幌(平成 19 年 9 月)

姜天龍、草場一、永長久寛、寺岡靖剛

Ba-Sr-Fe 系ペロブスカイト型酸化物を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクター

第 100 回触媒討論会、札幌(平成 19 年 9 月)

三宅信次, 浅本麻紀子, 山浦弘之, 八尋秀典, 板垣吉晃, 定岡芳彦

内部改質型 SOFC のセリア系アノードの評価—電極作製方法の検討—

電気化学会第73回大会、東京 (平成 19 年 9 月)

浅本麻紀子, 三宅信次, 山浦弘之, 八尋秀典, 板垣吉晃, 定岡芳彦

プロトン導電性 SOFC のランタンフェライト系カソードの電極微細構造の検討

電気化学会第73回大会、東京 (平成 19 年 9 月)

湯浅雅賀、古賀晃子、木田徹也、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇

ガス拡散型電極反応層の構造設計

電気化学会第73回大会、東京 (平成 19 年 9 月)

T. Asada, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka

Effect of alumina support on the preparation and catalytic activity of supported LaMnO_3 catalyst

The 3rd China-Japan workshop on environmental catalysis and eco-materials, Beijing, (2007, 10).

H. Shimokawa, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka
Factors affecting the catalytic performance of La-K-Mn-O perovskites for the oxidation of diesel particulate matter
The 3rd China-Japan workshop on environmental catalysis and eco-materials, Beijing, (2007, 10).

M. Mori, Y. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Sadaoka
Catalytic Activity of Perovskite-type Oxide Catalysts Prepared via the Thermal Decomposition of Organic Metal Cyano Complexes
The 3rd China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials, Beijing, (2007, 10).

浅本麻紀子, 三宅信次, 山浦弘之, 八尋秀典, 板垣吉晃, 定岡芳彦
CH₄直接酸化型 SOFC のセリア系アノードの研究
平成19年度触媒学会燃料電池関連触媒研究会、東京（平成 19 年 11 月）

浅本麻紀子, 八尋秀典
LSFO 空気極を用いたプロトン導電性固体酸化物燃料電池の開発
平成19年度触媒学会燃料電池関連触媒研究会、東京（平成 19 年 11 月）

草場 一、苅田玲子、永長久寛、寺岡靖剛
La-Sr-Mn-O 系 K₂NiF₄ 型酸化物と Pd との複合触媒の合成と NO-CO 反応
2007 年日本化学会西日本大会、岡山（平成 19 年 11 月）

上野和幸、草場 一、永長久寛、寺岡靖剛
Rh 含有 La-Sr-Mn 系ペロブスカイト型酸化物の合成と触媒特性
2007 年日本化学会西日本大会、岡山（平成 19 年 11 月）

岩本侑士, 森雅美, 八尋秀典, 定岡芳彦
有機金属錯体から調製したペロブスカイト型酸化物触媒の表面状態の検討
2007 年日本化学会西日本大会、岡山（平成 19 年 11 月）

Y. Sadaoka, M. Mori, H. Nishimura
Potentiometric VOCs Detections Using 8YSZ Based Oxygen Sensor in Middle Temperatures
The 7th East Asian Conference on Chemical Sensors, Singapore, (2007. 12).

Kazunari Sasaki
Fukuoka Hydrogen Project: Challenges toward Sustainable Hydrogen Society based on Fuel Cell Technologies
International Workshop on Irregular Porous Materials in Fuel Cells, Sendai, Japan, (2008. 2).

渡邊 賢、湯浅雅賀、木田徹也、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物を用いた積層構造型酸素分離膜の検討
電気化学会第 75 回大会、山梨（平成 20 年 3 月）

（平成 18 年度）

渡邊 賢、湯浅雅賀、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
La-Co 系ペロブスカイト型酸化物を用いた積層構造型酸素分離膜の検討
電気化学会第 73 回大会、東京（2006. 4）

木庭大輔、荒木友里、高瀬聡子、清水陽一
酸化物レセプタを用いた固体電解質インピーダンス検出型NO_xセンサ
電気化学会第73回大会、八王子（2006. 4）

竹安智宏、高瀬聡子、清水陽一
酸化物系エレクトロクロミック薄膜素子による環境イオンセンサ
電気化学会第 73 回大会、八王子 (2006. 4)

山浦弘之(愛媛大)、斎藤聡洋(愛媛大)、八尋秀典(愛媛大)、メタン燃料 SOFC における担持 Ni アノード過電圧に及ぼす担体の影響、電気化学会第 73 回大会、八王子市(首都大学東京)、(平成 18 年 4 月)

H. Yahiro, M. Asamoto, H. Shirai, and H. Yamaura,
Development of Proton-conducting SOFC with Low Cathodic Overpotential
Electroceramics X, Toledo, Spain (2006,6)

Y. Teraoka, T. Asada, H. Kusaba, and K. Sasaki
Preparation of alumina-supported LaMnO_3 perovskite catalyst with high activity and thermal stability by incipient wetness method
Fifth Tokyo conference on advanced catalytic science and technology, Tokyo Japan
(2006.07)

浅田照朗、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
細孔内 in-situ 合成法による担持ペロブスカイト触媒の調製と耐熱性の評価
第 98 回触媒討論会、富山 (平成 18 年 9 月)

上野和幸、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
貴金属置換 Mn 系ペロブスカイト型酸化物の合成と触媒特性
第 98 回触媒討論会、富山 (平成 18 年 9 月)

山浦弘之、岩本侑士、浅本麻紀子、定岡芳彦、八尋秀典、
有機金属錯体より調製したペロブスカイト型酸化物の物性と触媒活性との関連
第 98 回触媒討論会、富山(平成 18 年 9 月)

山浦弘之、岩本侑士、浅本麻紀子、八尋秀典、森雅美、板垣吉晃、定岡芳彦、
有機金属シアノ錯体の分解によるペロブスカイト型酸化物触媒の調製と触媒作用
第 98 回触媒討論会、富山(平成 18 年 9 月)

渡邊 賢、湯浅雅賀、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
La-Co 系ペロブスカイト型酸化物を用いた積層構造酸素分離膜への酸素放出層形成による
高性能化
2006 年電気化学秋季大会、京都 (平成 18 年 9 月)

邵 林、湯浅雅賀、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
修飾逆均一沈殿法により調製した $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ナノ粒子担持電極の作製と特性評価
2006 年電気化学秋季大会、京都 (平成 18 年 9 月)

鈴木聡一郎、高瀬聡子、清水陽一
インピーダンス検出型セラミックス系アニオンセンサ
第 42 回化学センサ研究発表会、京都 (平成 18 年 9 月)

高瀬聡子、稲垣 徹、清水 陽一
ペロブスカイト型酸化物厚膜を用いたリン酸イオンセンサ
日本セラミックス協会 第 19 回秋季シンポジウム、甲府 (平成 18 年 9 月)

山浦弘之(愛媛大)、斎藤聡洋(愛媛大)、八尋秀典(愛媛大)
メタン燃料 SOFC における担持 Ni アノード過電圧に及ぼす担体の影響
2006 年電気化学秋季大会、京田辺市(同志社大学工学部)、(平成 18 年 9 月)

S. Takase, T. Inagaki and Y. Shimizu
Preparation and Anion Sensing Properties of Perovskite-Type Oxide Thick-Film via EPD Method
2006 Joint International Meeting, 210th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, Mexico
(2006.10)

D. Koba, S. Takase, Y. Shimizu
Solid Electrolyte Impedancemetric NOx Sensor Using Oxide Receptor
2006 Joint International Meeting, 210th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, Mexico
(2006.10)

澤田千佳、渡邊 賢、湯浅雅賀、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
極性有機溶媒を用いた SnO_2 ナノ粒子の調製
2006 年日本化学会西日本大会、沖縄 (平成 18 年 11 月)

高嶋祐作、荒木孝司、清水陽一、高瀬聡子
リン酸イオンレセプターの合成とその機能評価
2006 年日本化学会西日本大会、沖縄、(平成 18 年 11 月)

草場 一、中村竜真、下川弘宣、佐々木一成、寺岡靖剛
Fe 系ペロブスカイト型酸化物を用いた酸素透過膜とメタン部分酸化用メンブレンリアクター
第 32 回固体イオニクス討論会、福岡 (平成 18 年 11 月)

CH.Y. Kang, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka
Mixed conductivity and oxygen permeability of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{MyO}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.3$, $y=0.1-0.4$ and $M=\text{Ga}, \text{Al}$)
Mater. Res. Soc. Fall Meeting 2006, Boston USA (2006.11)

CH.Y. Kang, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka
Synthesis, electrical and oxygen permeable properties of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{MyO}_{3-\delta}$,
8th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Enviromental Sciences, Pusan Korea
(2006.11)

Laure Chevallier, Elisabetta Di Baltlomeo, Enrico Traversa, Masami Mori, Yoshihiko Sadaoka,
Potentiometric Detection of VOCs using Non-Nernstian $\text{SmFeO}_3/\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{Pt}$ sensors,
MRS Fall Meeting 2006, Boston, USA. (2006. 12)

R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka
 $\text{Pd}/\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ as a potential candidate of three way catalyst,
The 8th international symposium on eco-materials processing and design, Kitakyushu Japan
(2007.01)

C.H.Y. Kang, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka
Mixed conductivity, oxygen permeability of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{MyO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ga}, \text{Al}$) and its application
for CH_4 partial oxidation membrane reactor
The 8th international symposium on eco-materials processing and design, Kitakyushu Japan
(2007.01)

H. Shimokawa, S. Taneda, E. Saitou, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka
Resistance to SO₂ poisoning of K/Mn-based catalysts for diesel soot oxidation
The 8th international symposium on eco-materials processing and design, Kitakyushu Japan
(2007.01)

T. Asada, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka
Preparation of highly active and thermally stable alumina supported perovskite-type oxide catalysts
for exhaust treatments
The 8th international symposium on eco-materials processing and design, Kitakyushu Japan
(2007.01)

佐々木一成、足立修一、芳賀健吾、内川宗幸、山本隼也、伊吉章、川副雄大、正生明宏、
野田志雲、大嶋敏宏、周致霆、白鳥祐介、伊藤衡平
高性能化・高耐久化に向けた燃料電池電極材料の研究
FCEXPO 成果発表フォーラム、東京、(平成 19 年 2 月)

森雅美, Laure Chevallier, 八尋秀典, 定岡芳彦,
各種 VOC ガス低濃度電位応答型センサの展開
,第 99 回触媒討論会,神戸大学,(平成 19 年 3 月)

高瀬聡子、稲垣 徹、清水陽一
電気泳動法によるペロブスカイト型酸化物厚膜電極の作製とイオン検知特性
第 43 回化学センサ研究発表会、野田、(平成 19 年 3 月)

渡邊賢、湯浅雅賀、木田徹也、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添昇
La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃を用いた酸素分離における律速過程の検討
電気化学会第 74 回大会、千葉 (平成 19 年 3 月)

(平成 17 年度)
湯浅雅賀、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO₃ 担持カーボン電極の酸素還元における安定性の評価
電気化学会第 72 回大会、熊本(平成 17 年 4 月)

渡邊 賢、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
置換型 La-Co 系ペロブスカイト酸化物を用いた酸素分離膜用多孔質支持体の作製
電気化学会第 72 回大会、熊本(平成 17 年 4 月)

竹安智宏、宮谷 晃、大峰成人、高瀬聡子、清水陽一、
多成分系酸化物薄膜型エレクトロクロミック素子によるリン酸イオンセンサ
電気化学会第72回大会、熊本、(平成17年4月)

木庭大輔、高瀬聡子、清水陽一
固体電解質インピーダンストランスデューサと酸化物レセプタを用いたNO_xセンサ
電気化学会第72回大会、熊本、(平成17年4月)

H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, and Y. Teraoka
Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF
perovskite-type oxide
15th International Conference on Solid State Ionics, Baden-Baden(2005.7)

高内大輔、渡邊 賢、波止 健、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
Zr 置換型 Ba-Fe 系ペロブスカイト酸化物の酸素分離特性に及ぼす酸素欠陥量の検討
2005 年電気化学秋季大会、千葉市(平成 17 年 9 月)

中野賢三、渡邊賢、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添昇
湿式法によるペロブスカイト型酸化物 LaFeO_3 の低温調製
第 96 回触媒討論会、熊本(平成 17 年 9 月)

渡邊賢、Enrico Traversa、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添昇
金属酸化物ナノ結晶の新しい湿式調製法
第 96 回触媒討論会、熊本(平成 17 年 9 月)

湯浅雅賀、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添昇
酸化剤含有逆ミセルを用いた La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の調製
第 96 回触媒討論会、熊本(平成 17 年 9 月)

中村竜真、下川弘宣、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
混合導電性 Ba-Sr-Mn-Fe 系ペロブスカイト型酸化物を用いたメタン部分酸化用メンブレン
リアクター
第 96 回触媒討論会、熊本(2005 年 9 月)

浅田照朗、香山哲平、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
アルミナ細孔内を反応場としたペロブスカイト触媒の調製とプロパンの酸化活性
第 96 回触媒討論会、熊本(2005 年 9 月)

R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, and Y. Teraoka
Synthesis, characterization and catalytic activity for NO-CO reaction of Pd-(La, Sr)₂MnO₄ system
International symposium on air pollution abatement catalysis (APAC2005), Krakow, Poland
(2005.9)

荻田玲子、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
 K_2NiF_4 型構造を有する $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) の低温合成と NO-CO 反応活性
2005 年日本化学会西日本大会、宇部(2005 年 10 月)

草場 一、柴田陽介、佐々木一成、寺岡靖剛
混合導電性ペロブスカイト型酸化物緻密膜の酸素透過特性に及ぼす表面状態の影響
2005 年日本化学会西日本大会、宇部(2005 年 10 月)

T. Asada, H. Kusaba, K. Sasaki, and Y. Teraoka
Preparation of alumina-supported perovskite catalyst with high activity and thermal stability
The 2nd Japan-China workshop on environmental catalysis and eco-materials, Fukuoka(2005.10)

K. Shimanoe, M. Yuasa, Y. Teraoka, N. Yamazoe, “High performance oxygen reduction cathode based on perovskite-type nano-sized oxides prepared through reverse micelle method”, The 2nd Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials, (2005. 10)

R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, and Y. Teraoka
High catalytic performance of Pd-(La, Sr)₂MnO₄ system for NO-CO reaction
7th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Fukuoka(2005.12)

Y. Teraoka, T. Asada, T. Kayama, H. Kusaba, and K. Sasaki
Preparation of nano-sized perovskite catalysts in the pore of alumina support with high activity for oxidation reaction
2005 international Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii (Pacifichem 2005), (2005.12)

竹安智宏、高瀬聡子、清水陽一
多成分系エレクトロクロミックリン酸イオンセンサ
平成17年度日本セラミックス協会九州支部合同大会、北九州、(平成17年12月)

木庭大輔、高瀬聡子、清水陽一
酸化物レセプタ／固体電解質インピーダンス検出型 NO_x センサ
平成 17 年度日本セラミックス協会九州支部合同大会、北九州、(平成 17 年 12 月)

白鳥祐介、寺岡靖剛、佐々木一成、
Ni_{1-x-y}Mg_xAl_yO-ScSZ サーメットアノードを適用した内部改質型 SOFC の発電特性
第 14 回 SOFC 研究発表会、東京、(平成 17 年 12 月)

寺岡靖剛
ペロブスカイト型酸化物のナノ構造制御合成と触媒特性
第 1 回ナノ粒子触媒に関する講演会、東京 (2006 年 2 月)

清水陽一、木庭大輔、高瀬聡子、湊野 裕、神後直樹
ペロブスカイト型酸化物と固体電解質を用いた新規インピーダンス検出型 NO_x センサ
日本化学会第 86 春季年会、船橋、(平成 18 年 3 月)

(平成 16 年度)
Kazunari Sasaki, Masanobu Uchimura, Keisuke Shiosaki, Katsushi Susuki, Koji Watanabe, Hajime Kusaba, Yasutake Teraoka
Multi-Fuel Capability of Solid Oxide Fuel Cells
6th Europ. SOFC Forum, (2004.7)

Y. Shimizu and M. Yoshida
Solid-State Hydrogen-Phosphate Ion Sensor Combined with Solid Electrolyte Impedance Transducer and Perovskite-Type Oxide Receptor
The 10th International Meeting on Chemical Sensors, Tsukuba (2004.7).

渡邊 賢、酒井 剛、島ノ江 憲剛、寺岡 靖剛、山添 昇
酸素分離膜用混合導電体多孔質支持体の作製
第41回化学関連支部合同九州大会、北九州 (平成16年7月)

浅田照朗、香山哲平、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
アルミナ担持ペロブスカイト微粒子触媒の調製とプロパンの酸化活性
第 94 回触媒討論会、仙台 (平成 16 年 9 月)

荻田玲子、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
Pd 担持 La_{1-x}Sr_{1+x}MnO₄ 触媒の調製と NO-CO 反応活性
第 94 回触媒討論会、仙台 (平成 16 年 9 月)

山本梨沙、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
貴金属含有ペロブスカイト型酸化物の合成と触媒特性
第 94 回触媒討論会、仙台 (平成 16 年 9 月)

中村竜真、下川弘宣、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
Mn-Fe 系ペロブスカイトを用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクター
第 94 回触媒討論会、仙台（平成 16 年 9 月）

齋藤絵梨子、種子田正一郎、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
ディーゼルパティキュレート燃焼触媒の耐 SO_x 性の評価
第 94 回触媒討論会、仙台（平成 16 年 9 月）

今泉 心、島ノ江 憲剛、寺岡 靖剛、山添 昇
修飾逆均一沈殿法によるペロブスカイト型酸化物ナノ粒子調製とカーボンへの高分散担持
第 94 回触媒討論会、仙台（平成 16 年 9 月）

湯浅 雅賀、島ノ江 憲剛、寺岡 靖剛、山添 昇
逆ミセル法により調製したペロブスカイト型酸化物ナノ粒子担持電極のカソード分極に対
する安定性評価
第 94 回触媒討論会、仙台（平成 16 年 9 月）

Yasutake Teraoka, Hironobu Shimokawa, Hajime Kusaba, Kazunari Sasaki
Oxygen Permeability of Mn/Fe-Based Perovskite-Type Oxide and Its Application to Methane Partial
Oxidation Membrane Reactor
206th Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii(2004.10).

Y. Shimizu, S. Takase, N. Higuchi, and M. Kawasaki
Amperometric Sensor For Hydrogen-Phosphate Ion With Perovskite-Type Oxide Thin-Film
2004 Joint International Meeting, 206th Meeting of The Electrochemical Society and 2004 Fall
Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Hawaii (2004.10)

S. Imaizumi, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
Preparation of Carbon-Supported LaMnO₃ Electrocatalyst by Modified Reverse Homogeneous
Precipitation Method
206th Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii (2004.10).

M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, “Stability of Carbon-Supported Perovskite-Type
Oxide under Cathodic Polarization in Strong Alkaline Media
206th Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii (2004.10).

K. Shimanoe , M. Yuasa, Y. Teraoka, N. Yamazoe
High performance oxygen reduction cathode based on perovskite-type nano-sized oxides prepared
through reverse micelle method
The 2nd Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials, Fukuoka (2004, 10)

種子田正一郎、齋藤絵梨子、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
ディーゼルパティキュレート燃焼用 Mn 系複合金属酸化物触媒の耐 SO_x 性
第 34 回石油・石油化学討論会、（平成 16 年 11 月）

寺岡靖剛、中村竜真、下川弘宣、草場 一、佐々木一成
Fe 系ペロブスカイト混合導電体膜を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクター
第 34 回石油・石油化学討論会、鹿児島（平成 16 年 11 月）

今村直史、佐々木一成、汐崎恵介、草場一、寺岡靖剛
灯油系燃料供給型 SOFC の発電特性とアノード表面構造変化

第 13 回 SOFC 研究発表会、東京（平成 16 年 12 月）

長谷川哲也、島ノ江憲剛、山添 昇、
金属空気電池に用いられるペロブスカイト型酸化物電極の酸素発生特性
第 43 回セラミックス基礎科学討論会、千葉（平成 17 年 1 月）

稲垣 徹、清水陽一
電気泳動法によるペロブスカイト型酸化物厚膜の構築
第43回セラミックス基礎科学討論会、千葉（平成17年1月）

草場 一、浅田照朗、香山哲平、佐々木一成、寺岡靖剛
担体細孔内を反応場としたペロブスカイト型酸化物微粒子触媒の調製
第95回触媒討論会、東京（平成17年3月）

清水 陽一、高橋 裕美、高瀬 聡子、神後 直樹、湊野 裕
セラミックス電極を用いた固体電解質NO_xセンサの検知特性
日本セラミックス協会2005年年会、岡山（平成17年3月）

中村一雄、高瀬聡子、清水陽一
有機金属錯体ナノ薄膜電極を用いた環境イオンセンサ
日本化学会第85春季年会、神奈川、（平成17年3月）

清水陽一、高橋裕美、高瀬聡子、神後直樹、湊野 裕
酸化物電極と固体電解質を用いた全固体型NO_xセンサの応答特性
日本化学会第 8 5 春季年会、神奈川（平成17年3月）

（平成 15 年度）

今泉 心、酒井 剛、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
EDTAを使用した逆均一加水分解法によるペロブスカイト型酸化物前駆体ゾルの作製
2003年電気化学秋季大会、北海道、（平成15年9月）

湯浅 雅賀、酒井 剛、島ノ江 憲剛、寺岡 靖剛、山添 昇
酸化剤内包逆ミセルにより調製したペロブスカイト型酸化物担持カーボン電極
2003年電気化学秋季大会、北海道、（平成15年9月）

今泉 心、酒井 剛、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
逆均一沈殿法を用いたペロブスカイト型酸化物高分散担持カーボン電極の調製
第 9 2 回触媒討論会、徳島市、（平成15年9月）

湯浅 雅賀、酒井 剛、島ノ江 憲剛、寺岡 靖剛、山添 昇
逆ミセル法による酸素還元電極用ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の調製
第 9 2 回触媒討論会、徳島市、（平成15年9月）

下川弘宣・草場 一・佐々木一成・寺岡靖剛
La-Sr-Mn-Fe系ペロブスカイトの合成と酸素透過メンブレンリアクターへの応用
第 9 2 回触媒討論会、徳島市、（平成15年9月）

荻田玲子・草場 一・佐々木一成・寺岡靖剛
K₂NiF₄型Sr-La-Mn-O系酸化物の合成と触媒特性

第92回触媒討論会、徳島市、(平成15年9月)

香山哲平・南里慎一・森口 勇・草場 一・佐々木一成・寺岡靖剛
逆均一沈殿法を用いた担持ペロブスカイト触媒の調製と酸化活性
第92回触媒討論会、徳島市、(平成15年9月)

齋藤絵梨子・草場 一・佐々木一成・寺岡靖剛
熱重量法を用いたスス燃焼反応の解析とカリウム促進効果の検討
第92回触媒討論会、徳島市、(平成15年9月)

草場 一・宮本晃志・佐々木一成・寺岡靖剛
水素中の微量 CO の選択酸化反応に対する La-Mn-Cu 系ペロブスカイトの触媒特性
第92回触媒討論会、徳島市、(平成15年9月)

内村允宣、佐々木一成、渡部浩史、草場一、寺岡靖剛
バイオ系燃料供給時の SOFC の発電特性
第12回 SOFC 研究発表会、東京、(平成15年12月)

汐崎恵介、佐々木一成、草場一、寺岡靖剛
高級炭化水素燃料供給時における SOFC の発電特性と反応ガス組成の解析
第12回 SOFC 研究発表会、東京、(平成15年12月)

草場 一、下川弘宣、佐々木一成、寺岡靖剛
La-Sr-Mn-Fe 系ペロブスカイトの合成と酸素透過特性
第42回セラミックス基礎科学討論会、長岡、(平成16年1月)

柴田陽介、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
ペロブスカイト緻密膜の酸素透過特性に及ぼす表面状態の影響
第42回セラミックス基礎科学討論会、長岡、(平成16年1月)

寺岡靖剛、香山哲平、草場 一、佐々木一成
アルミナ担持ペロブスカイト微粒子触媒の調製
第2回ナノ粒子研究会研究発表会、大阪、(平成16年1月)

湯浅雅賀、酒井 剛、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
ペロブスカイト型酸化物担持カーボン電極のカソード分極に対する安定性
電気化学会第71回大会、横浜、(平成16年3月)

波止 健、酒井 剛、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物膜の酸素透過特性
電気化学会第71回大会、横浜、(平成16年3月)

(平成14年度)

Y. Teraoka,
Challenges to Catalytic After-treatments of Diesel Exhausts
4th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Fukuoka
(2002.11)

M. Yuasa, S. Imaizumi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe,
Oxygen reduction activity of carbon-supported $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ prepared by reverse micelle method

4th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Fukuoka (2002.11)

寺岡靖剛、香山哲平、南里慎一、古川博志、森口 勇
逆均一沈殿法によるペロブスカイト微粒子合成におけるアルキルアンモニウムイオンの添加効果
触媒学会「ナノ粒子研究会」第1回研究発表会（平成14年11月）

湯浅雅賀、今泉 心、酒井 剛、島ノ江憲剛、山添 昇
Mn系ペロブスカイト型酸化物を用いた酸素還元電極の濃NaOH電解液中における安定性
第26回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会（平成14年11月）

汐崎恵介、佐々木一成、寺岡靖剛、上野晃
高級炭化水素燃料供給時におけるSOFCの発電特性
第11回SOFC研究発表会、（平成14年12月）

寺岡靖剛、南里慎一、古川博志、森口 勇
逆均一沈殿法によるペロブスカイト型酸化物微粒子の合成と触媒特性
第41回セラミックス基礎科学討論会、鹿児島（平成15年1月）

安田博文、草場 一、酒井 剛、島ノ江憲剛、山添 昇
ペロブスカイト型酸化物から成る多孔体/緻密膜積層構造体の作製
第41回セラミックス基礎科学討論会、鹿児島（平成15年1月）

宮本晃志、佐々木一成、寺岡靖剛
銅含有複合金属酸化物を用いた水素中の微量CO選択酸化反応
第91回触媒討論会、横浜（平成15年3月）

③ ポスター発表 （国内会議 35 件、国際会議 35 件）

（平成 19 年度）

Y.Itagaki, F.Matsubara, M.Asamoto, H.Yamaura, H.Yahiro, Y.Sadaoka
Electrophoretically coated wire meshes as current collectors for solid oxide fuel cell
10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Nara, (2007.6).

M.Asamoto, S.Miyake, A.Saito, H.Yamaura, H.Yahiro, Y.Itagaki, Y.Sadaoka
Anode performances of Ni/(CeO₂)_{1-x}(LnO_{1.5})_x (Ln: Lanthanoids) in SOFCs using hydrocarbon fuels
10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Nara, (2007.6).

H. Kusaba, S. Iwamoto, Y. Teraoka
OXYGEN SORPTION-DESORPTION PROPERTY OF COBALT/IRON BASED PEROVSKITE-TYPE OXIDES
16th International Conference on Solid State Ionics, Shanghai, (2007.7)

松本俊和、高瀬聡子、清水陽一
ペロブスカイト型酸化物／カーボンクロス電極によるリン酸イオンセンサー
第44回化学関連支部合同九州大会、北九州、（平成19年7月）

山下大輔、浅田照朗、草場一、永長久寛、寺岡靖剛
アルミナ上へのPdとペロブスカイトの混合担持触媒の調製と触媒特性
第44回化学関連支部合同九州大会、北九州、（平成19年7月）

栗原康幸、下川弘宣、草場一、永長久寛、寺岡靖剛

Ag 含有複合金属酸化物触媒によるディーゼルパティキュレート除去
第44回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成19年7月)

兵頭伸哉、草場一、永長久寛、寺岡靖剛
逆均一沈殿法による LaMnO_3 の合成方法の最適化
第44回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成19年7月)

今村辰也、草場一、永長久寛、寺岡靖剛
水酸化物微粒子前駆体を用いたペロブスカイトの低温合成
第44回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成19年7月)

森雅美、岩本侑士、板垣吉晃、八尋秀典、定岡芳彦
金属シアノ錯体を原料としたペロブスカイト型金属酸化物ナノ粒子の調製と物性
第100回触媒討論会、札幌(平成19年9月)

M. Mori, Y. Iwamoto, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, S. Takase, Y. Shimizu, M. Yuasa, K. Shimanoe, H. Kusaba, Y. Teraoka
Effect on Morphology on the Catalytic Activity of SmFeO_3 Perovskite-type Oxide
The 3rd China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials, Beijing, (2007, 10).

D. Yamashita, T. Asada, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka
Preparation and characterization of alumina supported Pd-perovskite catalysts
9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Pohang Korea
(2007.11)

Investigation on the rate-determining step of oxygen permeation in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ membranes
K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Pohang Korea
(2007.11)

Preparation of nano-sized $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ for oxygen reduction electrode using modified reverse homogeneous precipitation method
L. Shao, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Pohang Korea
(2007.11)

西田正利、湯浅雅賀、木田徹也、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
 LaNiO_3 担持 La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物を用いた空気二次電池用酸素電極の研究
2007年日本化学会西日本大会、岡山(平成19年11月)

(平成18年度)

H. Yamaura, A. Saito, H. Yahiro
Anodic polarization of Ni supported on ceria-based oxides in dry methane-oxygen SOFC,
TOCAT5, Tokyo, July 28 (2006.6).

上野和幸、草場一、佐々木一成、寺岡靖剛
Ru 置換 Mn 系ペロブスカイト型酸化物の合成と触媒特性
第43回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006.07)

浅田照朗、草場一、佐々木一成、寺岡靖剛
細孔内 in-situ 合成による担持ペロブスカイト触媒の調製
第43回化学関連支部合同九州大会、北九州(2006.07)

邵 林、湯浅雅賀、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇
修飾逆均一沈殿法による $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ の調製とガス拡散型電極性能
第 43 回化学関連支部合同九州大会、福岡 (2006. 7)

鈴木聡一郎、高瀬聡子、清水陽一
インピーダンス検出型 BaTiO_3 系固体リン酸イオンセンサ
第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州 (2006. 7).

城戸崎 徹、高瀬聡子、清水陽一
金属薄膜電極による起電力型リン酸水素イオンセンサ
第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州 (2006. 7).

足立修一、白鳥祐介、草場一、寺岡靖剛、佐々木一成
アノード微細構造と燃料不純物による SOFC セル電圧安定性の研究
第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州、(2006. 7)

今村直史、汐崎恵介、白鳥祐介、草場一、寺岡靖剛、佐々木一成
炭化水素を用いた内部改質型 SOFC におけるアノード表面の微構造変化
第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州、(2006. 7)

T. Takeyasu, S. Takase and Y. Shimizu
Electrochromic Properties of Mixed Metal Oxide Thin-Film and Its Application to Anion Sensor
2006 Joint International Meeting, 210th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, Mexico
(2006.10)

H. Shimokawa, S. Taneda, E. Saitou, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka
Resistance to SO_2 poisoning of K/Mn-based catalysts for diesel soot oxidation
8th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Enviromental Sciences, Pusan Korea
(2006.11)

Y. Kurihara, H. Shimokawa, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka
Catalytic removal of diesel particulate over silver-doped oxides
8th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Enviromental Sciences, Pusan Korea
(2006.11)

D. Takauchi, K. Watanabe, K. Namidome, M. Yuasa, K. Shimanoe, N. Yamazoe
Effect of B-site substitutions on oxygen permeable membrane of Ba-Fe based perovskite-type oxide
8th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Pusan, Korea (2006,
11)

鈴木聡一郎、高瀬聡子、清水陽一
 BaTiO_3 を用いたインピーダンス検出型イオンセンサ
”,平成 17 年度日本セラミックス協会九州支部合同大会、長崎、(平成 18 年 12 月)

M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
Preparation of carbon-supported $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (A=Ca, Sr) nano catalyst using reverse micelle
method for oxygen reduction electrode
The 8th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Fukuoka, Japan (2007. 1)

K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe

High oxygen permeable membrane by dense/porous asymmetric structure based on $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ perovskite-type oxide

The 8th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Fukuoka, Japan (2007. 1)

三宅信次、浅本麻紀子、山浦弘之、八尋秀典

炭化水素燃料を用いた SOFC のセリア系酸化物担持 Ni アノードの最適化

第 99 回触媒討論会、神戸市、(平成 19 年 3 月)

(平成 17 年度)

浅田照朗、香山哲平、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛

Incipient Wetness 法によるアルミナ担持ペロブスカイト触媒の調製

第 42 回化学関連支部合同九州大会、北九州 (平成 17 年 7 月)

中村竜真、下川弘宣、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛

Ba-Mn 系ペロブスカイト混合導電体を用いるメタン部分酸化メンブレンリアクター

第 42 回化学関連支部合同九州大会、北九州 (平成 17 年 7 月)

高瀬聡子、財田真人、清水陽一

起電力検出型ペロブスカイト型酸化物系リン酸イオンセンサ

第 42 回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成 17 年 7 月)

竹安智宏、高瀬聡子、清水陽一

多成分系酸化物薄膜を用いたエレクトロクロミックリン酸イオンセンサ

第 42 回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成 17 年 7 月)

木庭大輔、高瀬聡子、清水陽一

固体電解質インピーダンストランスデューサを用いた NO_x センサ

第 42 回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成 17 年 7 月)

稲垣 徹、高瀬聡子、清水陽一

電気泳動法によるペロブスカイト型酸化物機能厚膜の作製

第 42 回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成 17 年 7 月)

白鳥祐介、佐々木一成、寺岡靖剛

Ni ベースアノード材料の微細構造が SOFC の発電性能に及ぼす影響

第 42 回化学関連支部合同九州大会、北九州、(平成 17 年 7 月)

高内大輔、島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇

Zr 置換型 Ba-Fe 系ペロブスカイト酸化物の酸素分離特性

第 42 回化学関連支部合同九州大会、(平成 17 年 7 月)

Satoko Takase, Masato Saida, Youichi Shimizu

Perovskite-Type Oxide Thin-Film Prepared by Wet-Chemical Method and Application for Sensor

The 1st Asia-Oceania Ceramic Federation (AOCF) Conference, Osaka, (2005.10)

R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, and Y. Teraoka

Catalytic property of Pd-loaded (La, Sr)₂MnO₄ for NO-CO reaction

The 2nd Japan-China workshop on environmental catalysis and eco-materials, Fukuoka (2005.10)

T. Asada, T. Kayama, H. Kusaba, K. Sasaki, and Y. Teraoka

Preparation of alumina-supported La-Mn perovskite catalysts by incipient wetness

2005 international Chemical Congress of Pacific Basin Societies Hawaii (Pacifichem 2005), (2005.12)

H. Kusaba, R. Yamamoto, K. Sasaki, and Y. Teraoka
Catalytic properties of noble metal-doped La-Sr-Mn-O perovskite-type oxides
2005 international Chemical Congress of Pacific Basin Societies Hawaii (Pacifichem 2005), (2005.12)

竹安智宏、高瀬聡子、清水陽一
多成分系エレクトロクロミックリン酸イオンセンサ
平成17年度日本セラミックス協会九州支部合同大会, 北九州, (平成17年12月)

木庭大輔、高瀬聡子、清水陽一
酸化物レセプタ／固体電解質インピーダンス検出型 NO_x センサ
平成 17 年度日本セラミックス協会九州支部合同大会, 北九州, (平成 17 年 12 月)

Youichi Shimizu, Mariko Yoshida, Yan Lin Aung, Norahim Bin Ibrahim
Solid-Electrolyte Impedancemetric Environmental-Ion Sensor Using Perovskite-Type Oxide
the Pacifichem 2005 Congress, Honolulu(2005.12)

M. Mori, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, H. Yahiro, H. Yamaura, M. Sakamoto
Preparation of mixed rare earth oxides by the thermal decomposition of d-f heteronuclear complexes, Ln[Fe_xCo_{1-x}(CN)₆]_nH₂O
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 18 (2005.12).

H. Yamaura, Y. Iwamoto, M. Asamoto, H. Yahiro, M. Sakamoto, M. Mori, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka
Preparation and characterization of d-f heteronuclear complexes, Ln'_xLn''_{1-x}[Fe_yCo_{1-y}(CN)₆]_nH₂O
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 18 (2005.12).

A. Saito, H. Yamaura, H. Yahiro
Anodic Polarization of Nickel Supported on CeO₂-Sm₂O₃ in CH₄-O₂ Solid Oxide Fuel Cell
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 18 (2005.12).

T. Nagano, H. Yamaura, H. Yahiro
Direct decomposition of nitrogen monoxide over Cu-MFI containing rare-earth metal ion
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 18 (2005.12).

Y.Itagaki, M.Mori, H.Aono, Y.Sadaoka
Ozone and NO₂ detection using SmFe_{1-x}Co_xO₃ perovskite oxides
Int. Chemical Congress of Pacific Basin Society, Honolulu, Dec. 19. (2005.12).

K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
Design of high-efficiency oxygen permeable membrane based on dense/porous asymmetric structure of perovskite-type oxides
The 7th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences, (2005. 12)

D. Takauchi, K. Watanabe, K. Namidome, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
Oxygen permeable membrane using BaZr_yFe_{1-y}O_{3-δ} perovskite type oxide
The 7th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences, (2005. 12)

K. Shimanoe, K. Watanabe, E. Traversa, Y. Teraoka, N. Yamazoe
New approach to prepare nano-sized crystalline oxide sols”, PACIFICHEM, (2005. 12)

M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe
Stability of La-Mn-based perovskite-type nano-oxide for oxygen reduction electrode used in strong alkaline media
PACIFICHEM, Hawaii (2005. 12.)

K. Watanabe, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe,
Porous support of La-Co-based perovskite for dense/porous asymmetric structure applicable to oxygen permeable membrane
PACIFICHEM, Hawaii (2005. 12)

八尋秀典、岩本侑士、浅本麻紀子、山浦弘之、森雅美、板垣吉晃、定岡芳彦
有機多核金属錯体の熱分解より得られたペロブスカイト型酸化物の触媒作用
第 97 回触媒討論会、東京都(早稲田大学西早稲田キャンパス)、(平成 18 年 3 月)

(平成 16 年度)

Y. Teraoka, T. Kayama, H. Kusaba, K. Sasaki, S. Nanri, H. Furukawa, I. Moriguchi
Reverse Homogeneous Precipitation Method for Facile Preparation of Highly Active Perovskite-type Oxide Catalysts
13th International Congress on Catalysis, Paris (2005.7).

Y. Teraoka, H. Shimokawa, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Honbe, H. Furukawa and I. Moriguchi
Oxygen permeability of La-Sr-Mn-Fe perovskite-type oxide and its application to membrane reactor
13th International Congress on Catalysis, Paris (2005.7).

渡邊 賢、酒井 剛、島ノ江 憲剛、寺岡 靖剛、山添 昇
酸素分離膜用混合導電体多孔質支持体の作製
第 41 回化学関連支部合同九州大会、北九州 (平成 16 年 7 月)

稲垣 徹、清水陽一
電気泳動法によるランタン系ペロブスカイト型酸化物厚膜の作製
第41回化学関連支部合同九州大会、北九州 (平成16年7月)

ヤンリンアウン、清水陽一
固体電解質インピーダンス検出型イオンセンサ
第41回化学関連支部合同九州大会、北九州 (平成16年7月)

高瀬聡子、樋口直樹、清水陽一
ペロブスカイト型酸化物薄膜を用いたリン酸水素イオンセンサ
第 41 回化学関連支部合同九州大会、北九州 (平成 16 年 7 月)

Y. Shibata, H. Kusaba, K. Sasaki, and Y. Teraoka
Effect of Surface States on Oxygen Permeability of La-Sr-Co-Fe Perovskite-Type Oxide Dense Disk
206th Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii (2004.10).

R. Yamamoto, H. Kusaba, K. Sasaki and Y. Teraoka
Preparation and catalytic properties of noble metal-doped perovskite-type oxides
6th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Enviromental Sciences, Korea (2004.11).

R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki and Y. Teraoka
Synthesis and catalytic activity for NO-CO reaction of $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$
6th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Korea (2004.11).

Toru Inagaki, Youichi Shimizu
Preparation of Perovskite-Type Oxide Thick-Film by the EPD Method
The 1st Kyushu-Busan Symposium on Advanced Ceramics, (2004.12)

(平成 15 年度)

下川弘宣・佐々木一成・寺岡靖剛
酸素透過膜への応用を目指した La-Sr-Mn-Fe 系ペロブスカイトの合成
第40回 化学関連支部合同九州大会（北九州）、（平成15年7月）

苅田玲子・佐々木一成・寺岡靖剛
 $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ の合成と触媒特性
第40回 化学関連支部合同九州大会、北九州、平成15年7月

香山哲平・佐々木一成・寺岡靖剛、“ペロブスカイト前駆混合水酸化物への水熱処理効果”、
第40回 化学関連支部合同九州大会、北九州、（平成15年7月）

齋藤絵梨子・佐々木一成・寺岡靖剛
スス燃焼におけるカリウムの促進効果
第 40 回 化学関連支部合同九州大会、北九州、（平成 15 年 7 月）

草場 一・寺岡靖剛・山添 昇
ペロブスカイト型酸化物の酸素収脱着能と酸素分離への応用
第 17 回日本吸着学会研究発表会、岐阜、（平成 15 年 9 月）

香山哲平、草場 一、佐々木一成、寺岡靖剛
細孔内逆均一沈殿法によるアルミナ担持ペロブスカイト触媒の調製とプロパンの酸化活性
第 93 回触媒討論会、豊中、（平成 16 年 3 月）

(4)特許出願

①国内出願（5 件）

“二次電池用電極”、山添昇、島ノ江憲剛、阿部力也、大畑博資、出願人：電源開発(株)、
平成 15 年 12 月 25 日、特願 2003-430846

“排ガス浄化触媒の製造法及び排ガス浄化触媒”、寺岡靖剛、松尾雄一、木口一徳、鈴木
紀彦、古川敦史、出願人：寺岡靖剛、本田技研工業、平成 16 年 6 月 23 日、特願 2004-184833

“多孔質体”、島ノ江憲剛、山添 昇、寺岡靖剛、渡邊 賢、阿部力也、大畑博資、出願人：
九州大学、電源開発(株)、平成 16 年 7 月 16 日、特願 2004-210019

“金属酸化物ナノ結晶の製造方法”、島ノ江憲剛・寺岡靖剛・山添 昇・渡邊 賢、出願人：
JST・九州大学、平成 17 年 9 月 16 日、特願 2005-269527

“酸素分離膜”、発明者：島ノ江憲剛、寺岡靖剛、山添 昇、木田徹也、湯浅雅賀、高内大
輔、渡邊賢、出願人：JST、平成 19 年 4 月出願済

②海外出願（0 件）

(5)受賞等

① 受賞

山添 昇、平成 15 年 5 月、紫綬褒章

清水陽一、平成 16 年 5 月 1 日 ITE Research Award 受賞

(International Technology Exchange Society: 米国、国際技術交流協会)

"Development of Functional Ceramic Catalyst for Gas-Diffusion Electrode"

清水陽一、平成 17 年 1 月 18 日 電気化学会化学センサ研究会 清山賞受賞

「セラミックス高機能性電極による新規センサデバイスの構築」

② 新聞報道

なし

③ その他

なし

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H15.4.9	キックオフミーティング (持田チームとの共同開催)	九州大学	27 名	プロジェクト全体の研究方針について討論を行った。
H17.8.6	チームミーティング	今治市	27 名	本プロジェクトの研究成果を発表するとともに、意見・情報交換を行うことを目的として開催された。
2005 年 10 月 24 日 ~ 10 月 25 日	2nd Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials	福岡リーセントホテル	46 名	本環境触媒に関する研究成果を発表するとともに、日中研究者の交流を深めることを目的として開催された。
H18 年 5 月 13 日	チームミーティング	北九州 AIM 会議室	15 名	本プロジェクトの研究成果を発表するとともに、意見・情報交換を行うことを目的として開催された。
H18.8.2	チームミーティング	今治市	29 名	本プロジェクトの研究成果を発表するとともに、意見・情報交換を行うことを目的として開催された。
H19 年 7 月 20 日	チームミーティング	九州工業大学・図書館 AV ホール	57 名	本プロジェクトの 8 件の研究成果を報告するとともに、最終取りまとめのための意見・情報交換を行うことを目的として開催された。

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

科学研究費補助金 基盤研究 (A)

平成19年度～平成21年度

「省エネルギー型触媒反応プロセスとしての混合導電体メンブレンリアクター」

研究代表者：寺岡靖剛

科学研究費補助金 萌芽研究

平成18年度～平成19年度

「接触燃焼式ディーゼルパーティキュレートセンサに関する研究」

研究代表者：寺岡靖剛

科学研究費補助金 萌芽研究

平成16年度～平成17年度

「パーティキュレートの高効率除去を可能にするディーゼル用触媒システム」

研究代表者：寺岡靖剛

JST戦略的国際科学技術協力推進事業

「バイオ-エタノール-ディーゼル燃料及び後処理触媒プロセスを用いた環境調和型ディーゼルエンジンシステムの開発」

平成17年度～平成20年度

研究代表者：寺岡靖剛

笹川科学研究助成(平成18年度) 森 雅美(大学院生)

“ペロブスカイト型酸化物を材料とした簡易型オゾンセンサの開発に関する基礎研究”

科学研究費補助金 基盤研究 (B)

平成18年度～平成19年度

「ヘテロクラスター粒子薄膜によるVOCガスのppbレベル検知」

研究代表者：島ノ江憲剛

科学研究費補助金 萌芽研究

平成17年度

「結晶性金属酸化物ナノ粒子を含むゾルの新規創製」

研究代表者：島ノ江憲剛

(2)実用化に向けた展開

金属-空気電池を二次電池化するための新しい酸素還元電極の開発について、H19年10月より企業との共同研究に発展した。次世代新型食塩電解法における新しい酸素還元電極の開発について、H19年11月より企業との共同研究に発展した。これらの共同研究はこれまでの基礎研究が実用化のための基盤研究として認められたものと考えている。また、自動車排ガス浄化触媒については、継続的に企業との共同研究を実施している。

以上の成果は、本研究の成果の中で実用に近いものである。その他の実用化研究への展開を示唆する成果、並びに基礎的、基盤的成果については、将来の実用化を視野に入れた展開を考えている。

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1)領域内の活動とその効果

キックオフミーティングを同じキャンパスを本拠とする持田チームと合同で開催した。対象が酸化物、炭素材料と異なるものの、環境触媒、電極などの応用分野の重なりもあり、また本領域内でも実用化を指向するチームという共通点もあり、有意義な意見交換がなされた。

(2) 領域横断的活動とその効果 特になし

10 研究成果の今後の貢献について

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

直面する環境、エネルギー問題の解決に資する触媒材料、触媒システムとして注目されているペロブスカイトを基盤材料にした実用化を目指した基盤研究を実施した。その中で、酸素還元電極触媒として Pt/C の活性を超えた La-Ca-Mn-Fe-O/C の研究は、ペロブスカイトの目標の一つであった貴金属触媒を実質的に凌駕した点で注目される。さらに、この研究は、既知の材料の組み合わせにナノ/メソプロセッシングを適用して達成できたもので、新材料開発のみならずプロセッシングのファインチューニングによりブレークスルーの余地が十分にあることを実証した点でもインパクトが大きいと考えている。その他の成果、例えば、担持ペロブスカイト触媒、酸素透過膜、SOFC カソードなども、既知材料へのナノ/メソ/マクロ制御の戦略の有効性を示すものである。

また、ペロブスカイトを用いた新しい環境センサの提案と実証、貴金属使用量の低減に繋がる新たな組成傾斜粒子の合成、ディーゼルパティキュレート燃焼用の触媒、システム開発に対する基礎的知見は、それぞれの分野での新たな展開やブレークスルーに貢献できる可能性があると考えている。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

アルカリ型酸素還元電極は、金属 - 空気電池や次世代新型食塩電解の空気極として利用される。何れも次世代の高性能省エネルギーデバイス、プロセスで、省エネルギーを通しての環境貢献が期待できる。長期安定性などクリアすべき課題はあるが、卑金属系の高性能電極を開発した本研究の成果は、実用化に一つの突破口を開いたと考えられる。また、酸素透過膜法と収脱着法を併用した中・高温排熱利用省エネルギー型酸素製造は、実現すれば経済的波及効果は大きく、本研究の成果を基礎とした今後の展開が鍵を握っている。

さらに、上記酸素還元電極を初めとする貴金属フリー化や貴金属ミニマム化の可能性を示す成果は、希少資源の枯渇、価格高騰という社会的問題の克服に資する可能性がある。

11 結び

本研究は、省エネルギーを含む「環境」に貢献できる幅広い触媒システム、デバイスを対象としたが、共通材料として「ペロブスカイト」をとりあげ、共通研究戦略として「ナノ/メソ/マクロ階層制御」を掲げて取り組んだために、チーム全体として方向性のそろった研究ができた。テーマにより達成度の差はあり、実用を指向した基礎研究の観点からは、実用に直接繋がる可能性がある成果、実用化研究への展開を示唆する成果、並びに基礎的、基盤的成果に分布しているが、チーム全体として概ね当初の予定通りの研究成果が得られた。特に、ナノテクノロジーのプロジェクトの中で、敢えてメソ、マクロ制御の重要性を強調して取り組んだが、「ナノ/メソ/マクロ階層制御」によりブレークスルーが可能であることを示す数多くの成果が得られたことは、チーム全体として大きな成果である。

本チームは、グループ間の連携を保ちつつ、個々のグループの独自性を確保することを運営の基本とした。そのため、当初より代表者以外のグループ（サブグループ）に比較的多くの研究費を配分したことが、グループ間でバランスの取れた統一的なチーム運営を可能にした一因と考えている。

本 CREST で研究を進めた 5 年間は、研究費が保証され、ある意味ゆったりとした気分で研究に専念できたことは、研究者としてこの上ない幸せであった。また、研究者の活動を

第一に考えて頂ける JST の方針も研究遂行上、大いに助かった。チーム全員、本 CREST で得られた成果を基礎として、実用化のみならず学術の進展の観点からもさらに発展させる所存である。

12. 自己評価

寺岡チーム

「独自性と連携を基本としたチーム運営」と「材料と戦略の共通化」がうまく機能し、チーム全体としても、個々のグループとしても概ね当初の予定通りの研究成果が得られた。

最終年度に総括の意味でチーム内共同研究を企画、実施したが、チームの更なる統一感の醸成には、より早い段階での実施が良かったと反省している。



H18. 5. 13 チームミーティング（北九州）

九州大学グループ

排ガス浄化触媒、電極触媒、酸素の透過と分離機能を対象として、それぞれに最適のプロセッシング開発の観点から、5年間、本チームの中心グループとして研究を遂行してきた。成果は、貴金属代替触媒としてのペロブスカイトを実証できたものから将来展開への基盤的なものの間に分布するが、「ナノ／メソ／マクロ階層制御」の戦略の有効性を明らかにできた点からは、所期の目的を十分に達成できたと考えている。平成18年度から参加したストックホルム大グループは、寺岡チームのサブグループ的にプロジェクトに関わった。研究期間内では、必ずしも期待した成果があがらなかった点是否めないが、九大グループで最終年度において、電子顕微鏡解析の助けを必要とする触媒材料が開発できたこともあり、今後も共同研究体制を維持して、CRESTでの成果の展開に役立てたい。

九州工業大学グループ

環境計測デバイスの中でもリン酸イオンセンサについては、国内外に対していち早く研究成果を発信することができた。近年本分野は活発になってきたため研究の指針は社会に対しても貢献できる方向性があると自負している。その一方で、機構解析が後手に回り、学術的な見解として深く踏み込めなかった点もあった。

愛媛大学グループ

定岡グループの研究期間は2.5年であり、十分な成果があげられたとはいえない部分がある。研究の目標である環境改善に資することができる材料の制御、粒子創製については、更なる精密合成、制御、薄膜形成と形成薄膜の化学的、物理的評価が必要と感じている。

基本的な方向手法については、ほぼ満足できる成果、指針を得ることができたことは、現時点で満足している。得られた結果は、今回の研究費により、新規に購入した機器に依存するところは多大であった。とくに、粒子形態の評価には効果的であった。

大学における、研究は教育と連動しており、企業のような成果第一主義は適用できない。基本的な問題を解決しながら、目標への展開するためには時間が必要であり、より詳細な検討も必要である。ただ、大学における研究には、期限は設定されていないのは幸いである。

今後、今回の成果を踏まえながら、より実用化にむけた研究の展開を進めたい。