

無機材料化学領域

教授：今中信人、准教授：増井敏行、助教：田村真治

URL: <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imaken/>

E-mail: imanaka@chem.eng.osaka-u.ac.jp



多価イオン伝導体に関する研究

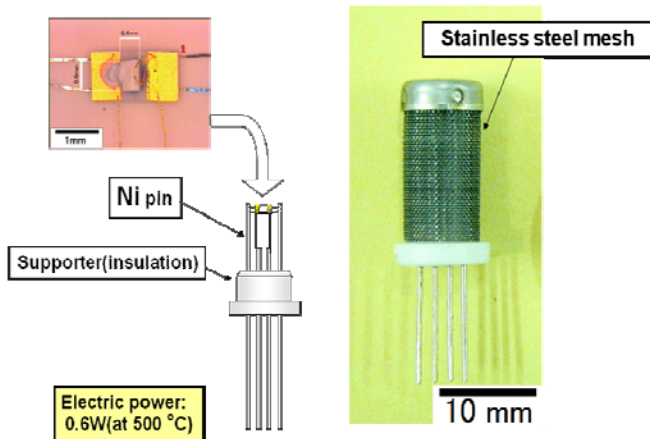
固体電解質とは、ただ1種類のイオンのみが固体中を移動することで電気を導く物質のことであり、充電式二次電池や環境保全用ガスセンサ材料としての利用が期待されている。固体中のイオンの伝導性は伝導イオンの価数に大きく依存することが知られており、3価以上の高価数イオンにおいては、周囲に存在するアニオンとの静電的な相互作用が極めて強く、固体中を伝導することは困難であると考えられてきた。しかし、一般に高価数のイオンほど化学的な安定性に優れていることから、多価イオン伝導体を用いることで安全なデバイス開発が期待できる。

1995年以降、我々は多価イオン伝導体の開発を行ってきており、結晶構造および構成イオンを厳選することで、これまでに様々な3価および4価イオン伝導体の開発に成功している。多価イオン伝導体を開発する上で重要なことは、イオン伝導に最適な結晶構造を選択すること、結晶の構成イオンを厳選することであり、我々はイオンが伝導できる経路が存在する層状構造や網目構造を選択し、かつ伝導カチオンよりも高価数のカチオンのみを構成イオンとして選択することで、多価イオン伝導体の開発に成功している。特に、3価の Al^{3+} イオンが伝導する $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{20/19}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ は、現在酸素センサに利用されている安定化ジルコニア (2価の O^{2-} イオンが伝導) に匹敵する実用レベルのイオン伝導性を示すことに加え、デバイス材料として十分な化学的安定性および優れた機械強度を示すことを明らかにしている。

固体電解質型ガスセンサに関する研究

1990年代から CO_2 、 NO_x 、 SO_2 などの酸性ガス排出が深刻な環境破壊を引き起こしている。特に CO_2 は地球温暖化の主因ガスであることから、その排出削減が強く望まれている。これら環境汚染ガスの排出削減のためには、センサを用いて排出源でのガス排出量を正確に把握することが必要であることから、実用的なガスセンサの開発が要求されている。これまでに提案されている様々なガスセンサの中で、固体電解質を用いたセンサは他ガスの影響を受けず、精度良くガス濃度を測定できるため、固体電解質型ガスセンサは最も実用的なセンサとして、その開発が期待されている。

近年、我々は上記の Al^{3+} イオン伝導体 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{20/19}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ をセンサの中心材料として用いた様々なガスセンサの開発を行ってきた。このセンサは、検出極を変更することで様々なガスを検知できるセンサが開発でき、これまでに CO_2 、 NO_x 、 SO_2 ガスセンサの開発に成功している。右図は我々が開発した CO_2 センサの写真であり、本センサは、種々の共存ガスの影響を全く受けないだけでなく、結露時にセンサ素子に付着する水滴の影響もないだけでなく、長期間安定に CO_2 のみ迅速に検知できることから、実用的な CO_2 センサになることが期待される。



新しい環境触媒の開発

ヨーロッパ、アメリカおよび日本において、環境保護を目的とした近年の排ガス規制強化に伴い、自動車から排出される汚染物質を低温で効率的に浄化する触媒が強く求められている。とりわけ、ススの排出は大気汚染において極めて深刻な課題であり、また人体と環境の両方にとって極めて有害である。CeO₂ を基材とする材料の酸素貯蔵・放出特性は、酸化触媒の分野、特に自動車排ガス浄化触媒において重要な役割を果たしている。低温におけるこの材料の還元挙動により、ディーゼル車から排出される粒子状物質の燃焼温度を引き下げることが可能になることから、CeO₂ を基材とし、低温で優れた酸化還元特性を示す固溶体の合成、およびキャラクタリゼーションに特に注目が集まっている。

我々の研究室では、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ (CZB)からなる3元系固溶体を構成することが、低温における還元挙動の促進に極めて有効であることを明らかにしている。なかでも、La安定化γ-Al₂O₃ (CZB/Al₂O₃) 上において CZB 固溶体を調製することは、発展型排ガス浄化触媒の鍵となる可能性がある。本 CZB/Al₂O₃ 触媒によって実現された酸化還元活性は、100℃以下の低温でも有効に機能するが、従来の触媒においては、このような低温活性は貴金属の存在なしでは実現できない。さらに、本触媒の酸化還元活性は、酸素浸透性物質としてよく知られている銀の追加担持によって促進される。この銀の担持による酸化還元活性の向上は、表面近傍層における銀の CZB 格子内への部分固溶に伴う酸化物イオン欠陥の増加、及びγ-Al₂O₃ 担体上において、酸化状態にある銀と CZB 金属-酸素間に働く相互作用によりもたらされる酸素の移動度の増大に起因するものであることを明らかにしている。

新しい優環境型顔料の開発

化学工業における毒性のない材料の応用は、人体に及ぼす悪影響の排除と環境破壊の低減を目的とする観点から、極めて重要な分野となっている。しかしながら、これまでに実用化されている着色顔料のいくつかは、主に有毒な遷移金属や重金属イオンから構成されている。とりわけ、プラスチックの着色や交通標識用の塗料に用いられる最も一般的な無機黄色顔料は、CdS（カドミウム黄）やPbCrO₄（黄鉛）である。従って、これら有害元素を含む従来の顔料に置き換わるような、環境にやさしい黄色顔料の開発が長年にわたりなされてきた。我々の研究室では、毒性のないCeO₂、Bi₂O₃、ZrO₂およびSiO₂を構成成分とし、鮮やかな色彩を与える優環境型の無機黄色顔料の合成とキャラクタリゼーションを行っている。



参考文献 (2007 年の主要論文)

- (1) Low Temperature Redox Activity of Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ and Ag/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ Catalysts, T. Masui, K. Koyabu, K. Minami, T. Egawa, and N. Imanaka, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13892-13897 (2007).
- (2) Direct Decomposition of Nitric Oxide Over C-type Cubic (Gd_{1-x}Y_xBa_y)₂O_{3-y} Solid Solutions, N. Imanaka, T. Masui, and H. Masaki, *Adv. Mater.*, in press (2007).
- (3) New Environment-friendly Yellow Pigments Based on CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions, S. Furukawa, T. Masui, and N. Imanaka, *J. Alloys Comp.*, in press (2007).
- (4) New type of Sulfur Dioxide Gas Sensor Based on the Trivalent Al³⁺ Ion Conducting Solid Electrolyte, Y. Inaba, S. Tamura, and N. Imanaka, *Solid State Ionics*, in press. (2007)
- (5) High Zr⁴⁺ Ion Conducting Solid Electrolytes, T. Itano, S. Tamura, and N. Imanaka, *Solid State Ionics*, in press (2007).
- (6) Nitrogen Oxides Gas Sensor Based on Al³⁺ Ion Conducting Solid Electrolyte, S. Tamura, I. Hasegawa, and N. Imanaka, *Sens. Actuators B*, in press (2007).
- (7) Significant Low Temperature Redox Activity of Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90} Supported on γ-Al₂O₃, N. Imanaka, T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, and T. Egawa, *Adv. Mater.*, **19**, 1608-1611 (2007).
- (8) Extraordinarily High Zr⁴⁺ Ion Conducting Solid, N. Imanaka, S. Tamura, and T. Itano, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5338-5339 (2007).

他の業績に関しては、研究室ホームページ <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imaken/> を参照