

地球環境保全を目指した 新しい無機材料の創成

研究室紹介

今 中 信 人*

Realization of Advanced Inorganic Materials for the
Global Environment Contribution

Key Words : Inorganic Materials, Solid State Ionics, Chemical Sensors,
Environmental Materials Chemistry

1. はじめに

我々の研究室では、無機化学、固体化学、電気化学、無機材料化学、希土類化学を基本とした、全く新しい機能性無機材料の研究開発を行っている。地球環境保護につながるような材料の創成を主目的に、現在必要とされている緊急性の高い材料から、将来の応用が期待される材料、そしてこれらに関する基礎研究に至るまで、研究内容は極めて多岐にわたっている。具体的には、希土類元素を含有する材料を中心に、新規化合物の合成、構造、および物性を明らかにするとともに、これらの微細構造や形態制御を行うことにより、様々な機能性材料への応用を展開している。

当研究室は、歴史ある旧応用化学第一講座の後継研究室として、2003年3月に発足した。2009年9月現在のスタッフは、教授：今中信人、准教授：増井敏行、助教：田村真治であり、総勢18名（博士課程3名、修士課程10名、学部生4名、研究生1名）の学生の研究教育指導にあたっている。また、当研究室が中心となり、日本希土類学会の事務局を運営している。2004年11月には希土類国際会議を主催したのをはじめ、毎年活発な活動を続けている。これは、当研究室の研究対象物質に希土類元素を含む化合物が多い（ただし、全てではない）理由の一つとなっている。希土類元素は、多くの周期表におい

て欄外に置かれ、これまで大学の講義でもふれられることが少なかったが、今では薄型テレビの発光体やハイブリッド車の走行用バッテリーなど、希土類を用いた製品が私たちの身のまわりにあふれている。もちろん、現在の地球環境保全の対策にも一役かっているのである。ここでは、当研究室で精力的に取り組んでいるいくつかの研究テーマについて紹介する。

2. 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。固体中で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は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、当研究室で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と、結晶の構成イオンを厳選することである。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 $(Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb(PO_4)_3$ は、実用レベルの



* Nobuhito IMANAKA

1958年9月生
大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 (1987年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 教授 工学博士 無機材料化学
TEL : 06-6879-7352
FAX : 06-6879-7354
E-mail : imanaka@chem.eng.osaka-u.ac.jp

イオン伝導性および機械的強度を示すことを明らかにしている。さらに、4価イオン伝導体として、実用レベルのイオン伝導性を示す Zr^{4+} イオン伝導体の開発 (図1) に加え、固体中を伝導する新規な4価イオン種として Ti^{4+} イオンの実現にも成功している。

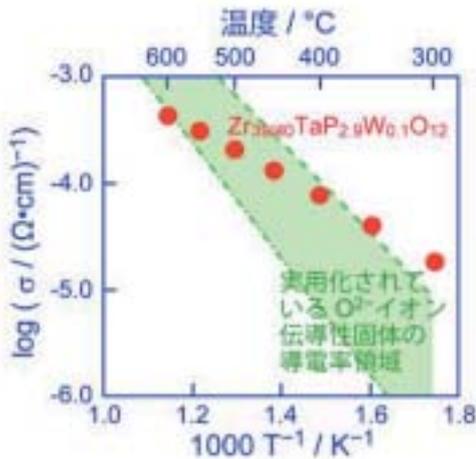


図1 当研究室で開発した Zr^{4+} イオン伝導体の導電率の温度依存性

3. 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。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 ($(Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb(PO_4)_3$) 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 、 Cl_2 ガス等のセンサの開発に成功している。図2は我々が開発した CO_2 センサの写真である。本センサは、種々の共存ガスの影響を全く受けただけでなく、結露時にセンサ素子に付着する水滴の影響もない。長期間安定に CO_2 のみを迅速に検知できるメンテナンスフリー型センサを実現

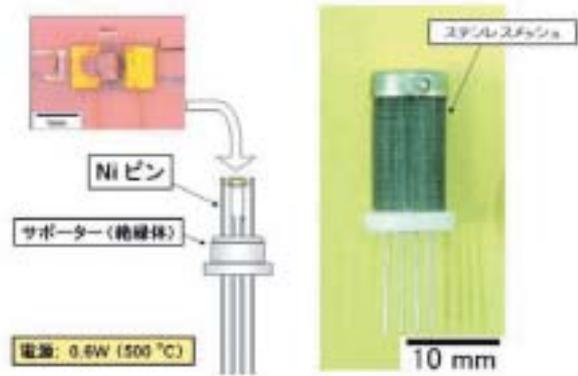


図2 当研究室で開発した CO_2 センサ

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ている。さらに低温においても精度良くガスを検知できる NO_x および NH_3 センサの開発にも成功している。

4. 新しい環境触媒の開発

近年の排ガス規制強化に伴い、大気汚染物質、とりわけ窒素酸化物、ディーゼルパーティキュレート、及び揮発性有機化合物を効率的に浄化可能な触媒が強く求められている。当研究室では、希土類酸化物の結晶構造と化学的性質を結びつける新しい発想に基づき、それぞれに対応する新触媒を開発した。

希土類酸化物は、そのイオン半径に依存して、A型(六方晶)、B型(単斜晶)、C型(立方晶)の3つの異なる結晶構造をとる。このうち立方晶C型構造の格子体積が最も大きく、格子内に大きな隙間が存在している。この隙間に窒素酸化物分子中の酸素を捕えることにより、窒素-酸素結合の切断を促進できるのではないかと考え、 $Gd_2O_3 - Y_2O_3 - BaO$ 固溶体からなる立方晶C型構造の新触媒を開発した。この触媒は、窒素酸化物を直接、無害な窒素 (N_2) と酸素 (O_2) に浄化することができ、さらに従来触媒よりも高い活性を示した。

また、立方晶C型構造は立方晶螢石型構造から1/4の酸素を取り除いた構造であるため、複数の酸化数をとるイオンを格子内に存在させれば、その価数変化に伴い格子内に酸素を取り込んだり、逆に酸素を放出したりすることができる。この性質を利用し、触媒格子内から反応性の高い酸素分子を供給すれば、パーティキュレートの燃焼温度を引き下げることができるのではないかと考え、 $CeO_2 - Pr_6O_{11} -$

Bi₂O₃ 固溶体からなる立方晶蛍石型構造を基本とする新しいパティキュレート酸化触媒を開発した。従来の CeO₂ - ZrO₂ 固溶体触媒では、パティキュレートを完全燃焼するには 470 以上に加熱する必要があったのに対し、この新触媒を用いることによりその温度を 100 以上引き下げ、345 における完全燃焼を実現した。

さらに、悪臭問題だけでなく、シックハウス症候群や化学物質過敏症などを引き起こす揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOCs) を可能な限り低温で浄化可能な触媒の開発を目指し、CeO₂ - ZrO₂ - Bi₂O₃ 複合酸化物を、炭化水素に対して高い酸化活性を示す白金 (Pt) とともに - Al₂O₃ 担体上に分散担持した新触媒を開発した。図 3 は開発した新触媒と従来触媒をそれぞれ用いたときの、エチレン及びトルエン浄化率の温度依存性を調べたものである。従来触媒では、エチレン及びトルエンを完全燃焼させるためには、それぞれ少なくとも約 150 及び約 200 の温度が必要であったのに対し、新触媒では、エチレンについては 100 を大幅に下回る 65 において、またトルエンについても 120 という極めて低い温度において完全燃焼を実現した。

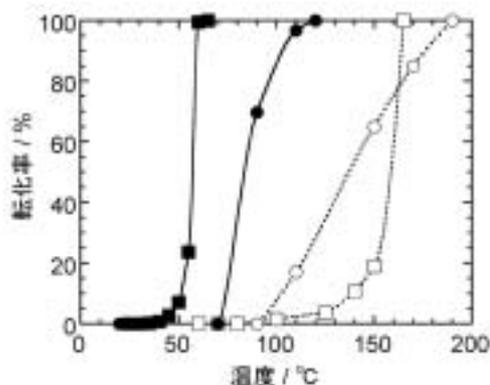


図3 開発触媒 (●: エチレン, ■: トルエン), 及び従来触媒 (○: エチレン, □: トルエン) における VOC 浄化率の温度依存性

5. 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無機系着色顔料には、人体や環境に有害な元素が含まれている

ものが多い。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。これに対し当研究室では、毒性のない CeO₂、Bi₂O₃、ZrO₂、及び SiO₂ を構成成分とする環境にやさしい黄色顔料を開発することに成功した。図 4 にその写真を示す。本研究で開発した顔料の発色強度は、市販の優環境型顔料であるプラセオジム黄 (ZrSiO₄:Pr) よりも高く、また、十分な耐酸性も有することが確認された。さらに、佐賀県窯業技術センターの協力を得て、有田焼で用いられる無鉛黄色上絵具への応用を検討したところ、本研究で開発した顔料は、有鉛の濃黄や中黄に近い色合いを無鉛で再現できることが明らかとなり、陶磁器用上絵や瑠璃製品等の低融点ガラス用の新しい優環境型着色顔料として十分に期待できると評価された。



図4 開発した優環境型黄色無機顔料

6. 今後の展望

以上述べてきたように、当研究室が目指す根底にあるものは「真の」新しい材料開発 (ものづくり) であり、構成元素、材料の結晶形態、結晶構造等の基本的な観点から「ものを突き詰める」ことを一貫して行っている。これらに熱力学や反応速度論的な考察を加えることで、これまでの「旧い常識」を覆し、「新しい概念に基づいた数々の無機材料の創成」を成し遂げることを目指している。

最近の主な論文

- (1) N. Nunotani, S. Tamura, and N. Imanaka, *Chem. Mater.*, 21, 579-581 (2009).
- (2) T. Itano, S. Tamura, and N. Imanaka, *Solid State Ionics*, 12, F5-F7 (2009).
- (3) N. Imanaka, T. Masui, T. Egawa, and H. Ima-

- dzu, *J. Mater. Chem.*, 19, 208-210 (2009).
- (4) N. Imanaka and T. Masui, *Chem. Rec.*, 9, 40-50 (2009).
- (5) T. Nagai, S. Tamura, and N. Imanaka, *Sens. Lett.*, 6, 454-457 (2008).
- (6) S. Furukawa, T. Masui, and N. Imanaka, *J. Alloys Compd.*, 451, 640-643 (2008).
- (7) N. Imanaka, S. Tamura, and T. Itano, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5338-5339 (2007).
- (8) N. Imanaka, T. Masui, and H. Masaki, *Adv. Mater.*, 19, 3660-3663 (2007).
- (9) T. Masui, K. Koyabu, K. Minami, T. Egawa, and N. Imanaka, *J. Phys. Chem. C*, 111, 13892-13897 (2007).
- (10) N. Imanaka, T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, and T. Egawa, *Adv. Mater.*, 19, 1608-1611 (2007).
- 他、<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imaken/> (研究室ホームページ) を参照

