

自動車排ガス触媒セリアージルコニアの不規則構造の可視化

脇田崇弘¹⁾ 八島正知²⁾

1) 第一稀元素化学工業株式会社 技術部 技術1グループ

2) 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 材料物理学専攻

1. 緒言

セリアージルコニア固溶体は、高い酸素の吸収と放出能を持つことから自動車排ガス触媒材料として広く用いられている。酸素の吸収と放出は触媒活性に対して重要な要因の一つである。酸素イオンのバルク拡散は酸素の吸蔵放出プロセスの一つの段階である。また、酸素イオンのバルク拡散は、セリアージルコニア固溶体の不規則構造と関係があると考えられる。従って、より優れた触媒材料を開発するためには、セリアージルコニア固溶体の結晶構造の詳細と不規則構造を理解することが有用である。セリアージルコニア固溶体の結晶構造は多くの研究者によって検討されている。しかしながら、セリアージルコニア固溶体における結晶構造内の酸素イオンの拡散と、酸素イオンの空間分布の関係はわかっていなかった。この問題を解決し材料開発を促進させるために、結晶構造内の酸素イオンの複雑な分布を導き出すとともに、酸素イオンの空間分布を可視化し、酸素イオンの拡散と酸素イオンの空間分布の関係を解明した。

2. 実験

日本原子力研究開発機構に設置されている東北大学金属材料研究所の中性子粉末回折装置 HERMES¹⁾に東京工業大学八島研究室が開発した試料加熱装置²⁾を設置して、空気中で 296 K から 1831 K までの温度範囲で $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ペレットの中性子粉末回折プロファイルをその場測定した。得られたデータをリートベルト法により結晶構造を精密化した後、最大エントロピー法 (MEM) と MEM に基づいたパターンフィッティングを組み合わせた解析により、セリアージルコニア固溶体 ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) の核密度分布を研究した。解析にはプログラム RIETAN-2000³⁾と PRIMA⁴⁾を用いた。プログラム VESTA⁵⁾を用いて、核密度分布と等核密度面の図を描いた。化学組成 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ を選んだのは、酸素の吸蔵放出能が高い組成の一つであるからである。また、高温 1831 K で測定を実施した理由は(1)温度が高い方が不規則構造をはっきりと捉えることができるからである。また(2)1831 K において $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ は立方晶系であり、 CeO_2 と同一の結晶構造となるのでお互いに核密度分布を比較しやすいからである。

3. 結果と考察

図1は1831 Kで測定した $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と1826 Kで測定した CeO_2 の等核密度面（厳密には干渉性散乱長の等密度面）を示す。また、図2は(110)面上における核密度分布を示す。 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と CeO_2 の酸素イオンは陽イオンに比べて大きな空間分布を示す。 CeO_2 は $\langle 111 \rangle$ 方向に広がっている(図1および図2)。 CeO_2 (図2下図)では局在している酸素イオン(O^{2-})が、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (図2上図)では大きく広がっている。これは CeO_2 と比較して $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ における酸素イオンの拡散係数が大きいことに対応している。酸素イオンの拡散は、セリアージルコニアの触媒反応のひとつのステップであるので、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ における酸素イオンの大きな広がり（不規則構造）が、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ の高い触媒活性の要因の一つであると考えられる。

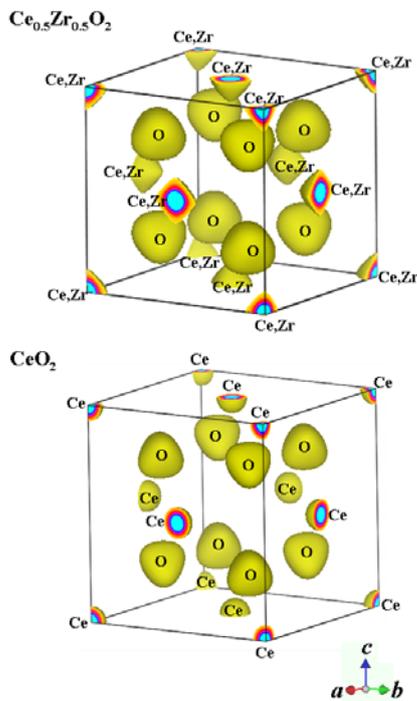


図1. $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と CeO_2 の等核密度面。
上図は1831 Kにおける $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 。
下図は1826 Kにおける CeO_2 。

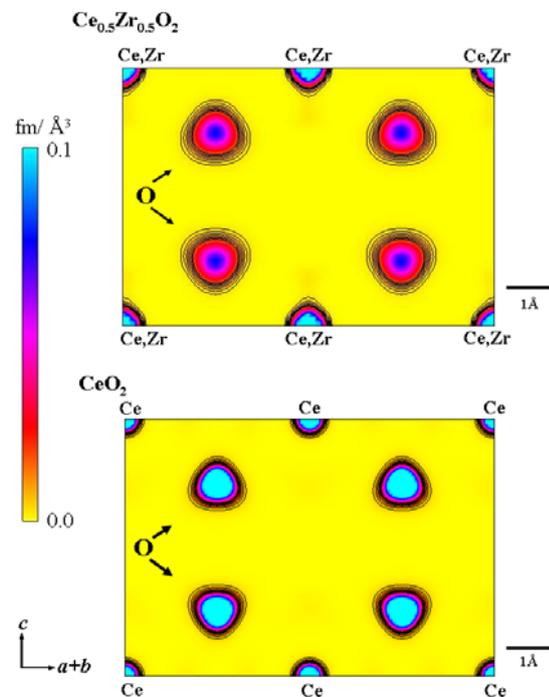


図2. $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と CeO_2 の(110)面上における核密度分布図。
上図は1831 Kにおける $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 。
下図は1826 Kにおける CeO_2 。

参考文献

- 1) K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3319-3326 (1998)
- 2) M. Yashima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2925-2930 (2002)
- 3) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198-203 (2000)
- 4) F. Izumi and R. A. Dilanian, *Recent Res. Dev. Phys.*, **3**, 699-726 (2002)
- 5) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **41**, 653-658 (2008)