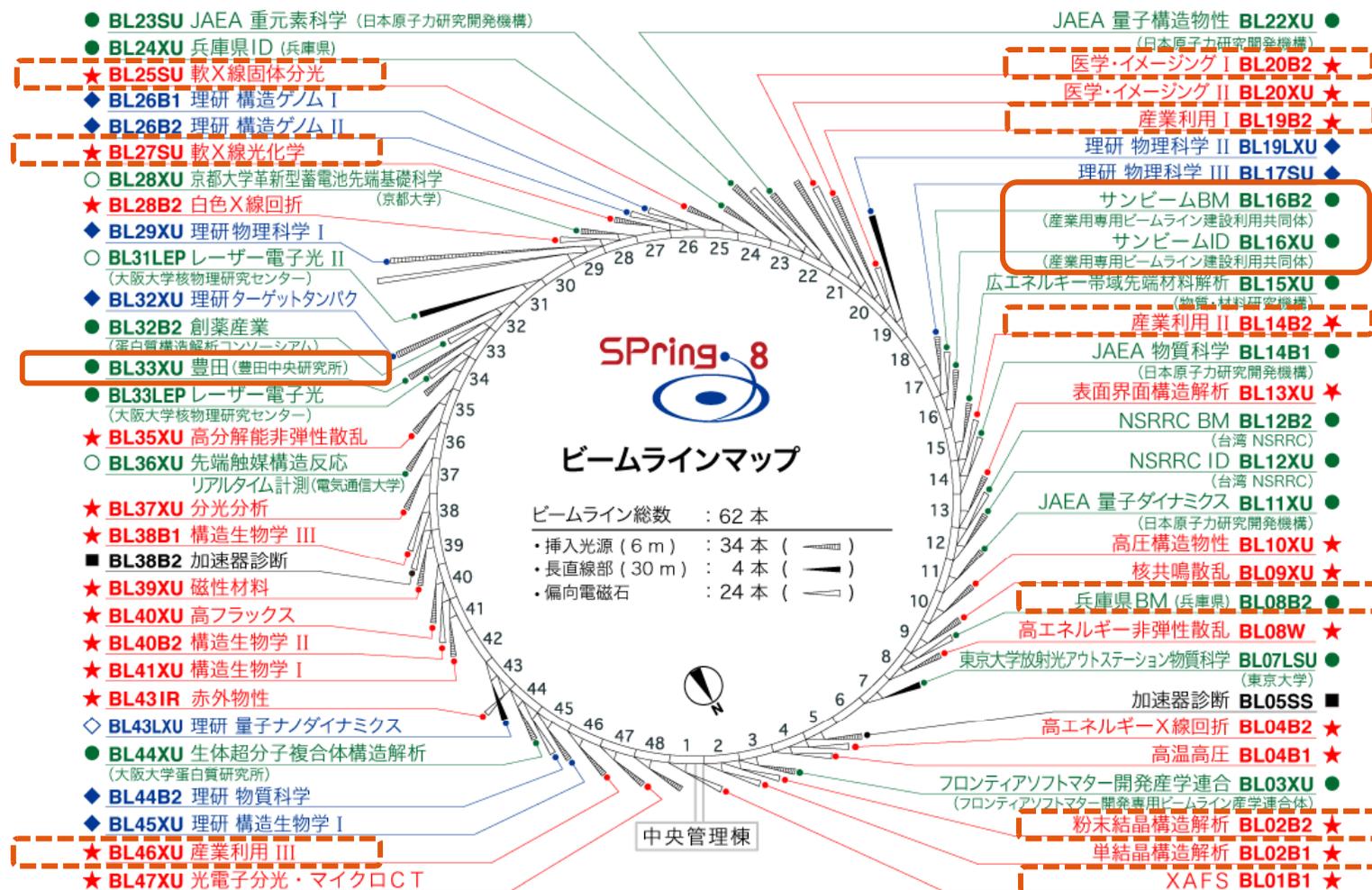


酸素貯蔵/放出材 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の解析

株式会社豊田中央研究所
分析研究部
妹尾与志木



豊田中研が利用しているSPring-8のビームライン



- BL : ビームライン
- B1, B2 : 偏向電磁石
- XU : X線アンジュレータ
- SU : 軟X線アンジュレータ
- W : ウィグラー
- IR : 赤外光
- LEP : レーザー電子光
- LXU : 長尺X線アンジュレータ
- LSU : 長尺軟X線アンジュレータ
- SS : 直線部

NSRRC : National Synchrotron Radiation Research Center
(財団法人国家同步輻射研究中心、台湾)

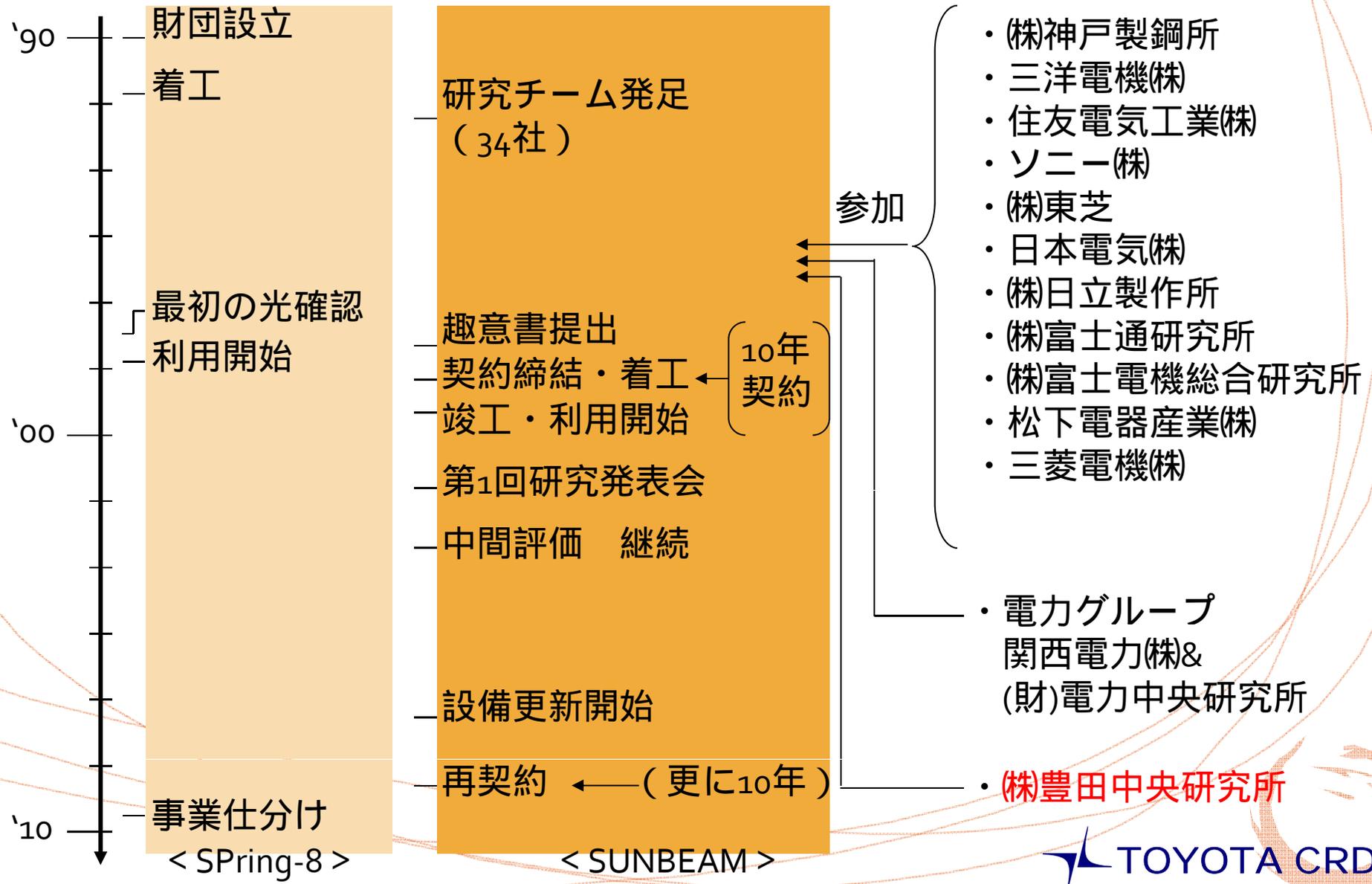
★ : 共用ビームライン
● : 専用ビームライン
◆ : 理研ビームライン
■ : 加速器診断

(注) ☆、○、◇、□ : 計画・調整、建設中

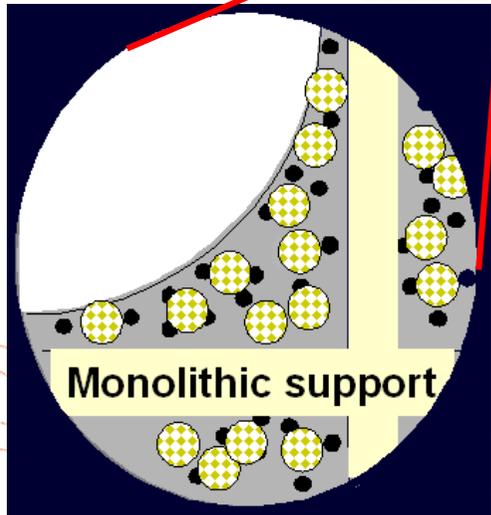
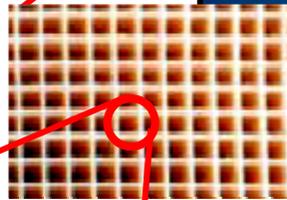
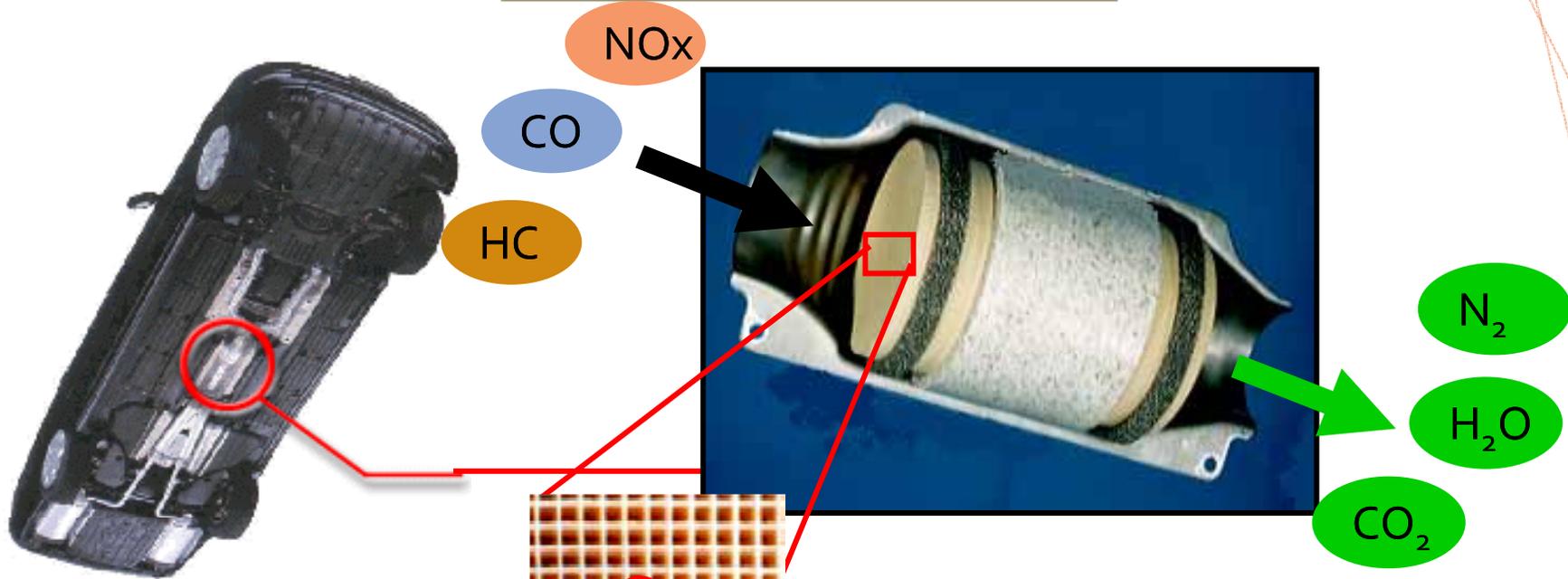
SPring-8産業用専用ビームライン建設利用共同体

沿革

通称：サンビーム (SUNBEAM)



自動車用三元触媒



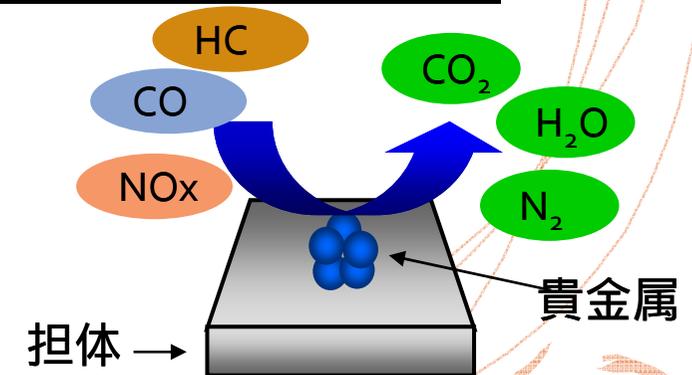
- 活性点 : Pt, Rh, Pd
- 担体 : Al₂O₃, etc
- OSC* 材料 : CeO₂-ZrO₂

OSC*: Oxygen Storage/Release Capacity
(酸素貯蔵/放出材料)

ガソリン自動車の排ガス成分（例）

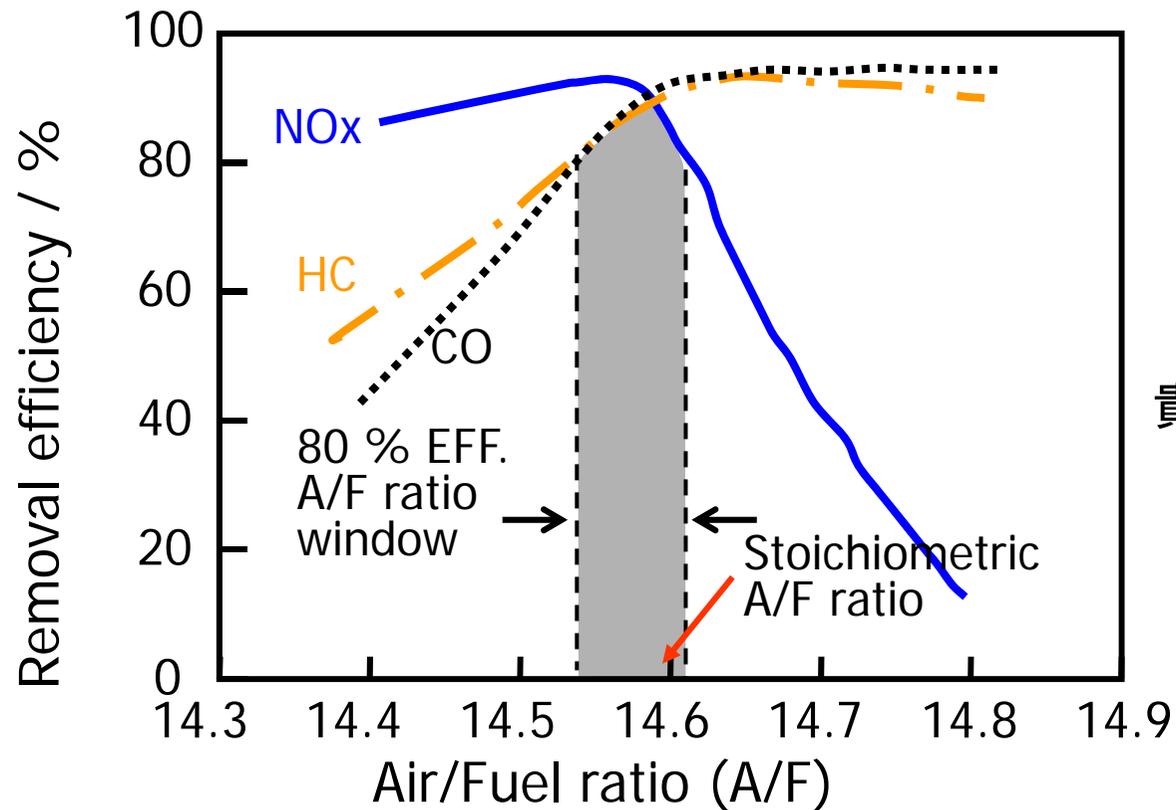
代表的成分	濃度
HC (炭化水素)	1600 ppm(C1)
CO (一酸化炭素)	7000 ppm
NO _x (窒素酸化物)	1200 ppm
O ₂	6400 ppm
CO ₂	10 %
H ₂ O	10 %
N ₂	75 %

- $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [酸化]
- $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ [酸化]
- $\text{NO}_x + (\text{HC}, \text{CO}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [還元]



排ガス温度 アイドル：300 、高速走行：1000

貴金属/アルミナの浄化特性

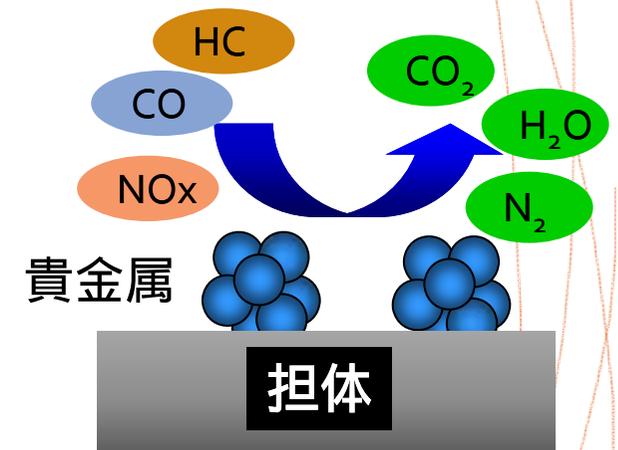


酸素不足(Rich)

酸素過剰(Lean)

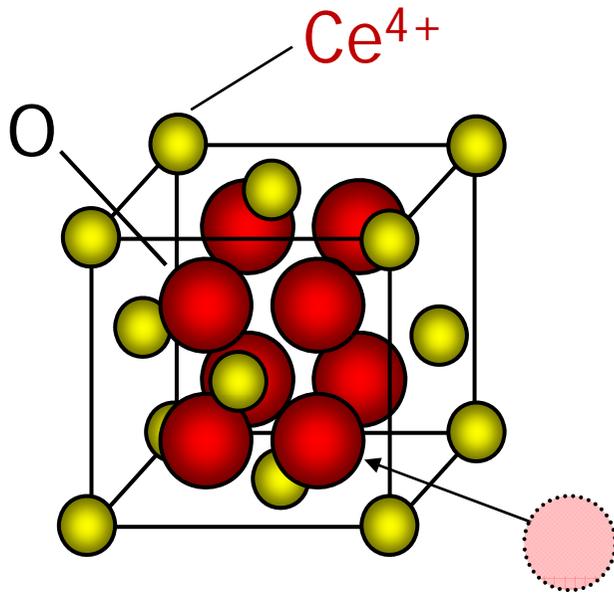
理論空燃比

(酸化性成分と還元性成分が化学当量分生成する空燃比 ; $A/F = 14.6$)



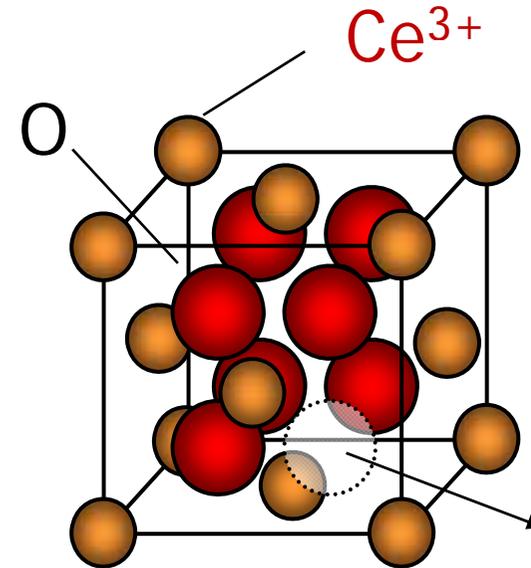
酸素貯蔵/放出材料 (OSC)

Oxygen rich condition



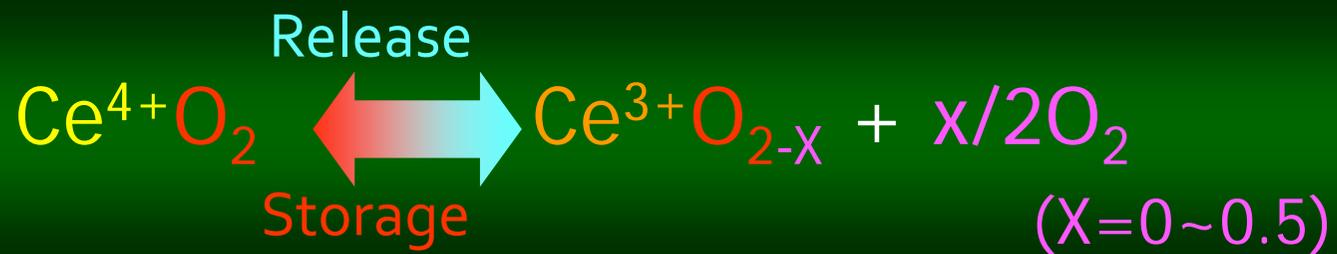
Storage

Oxygen lean condition



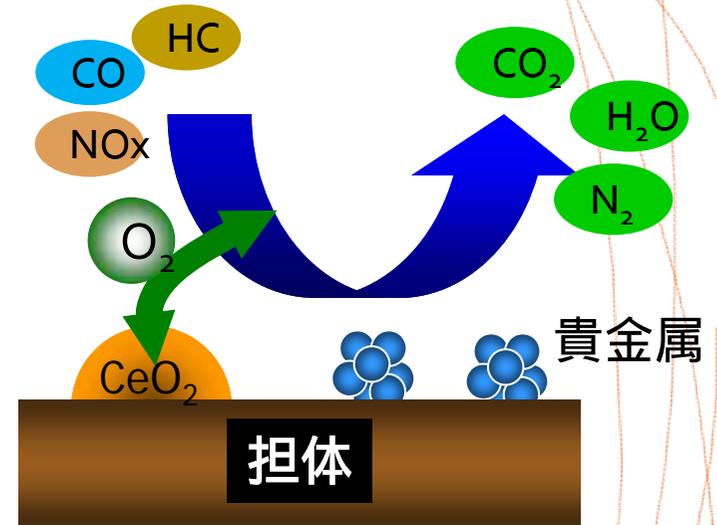
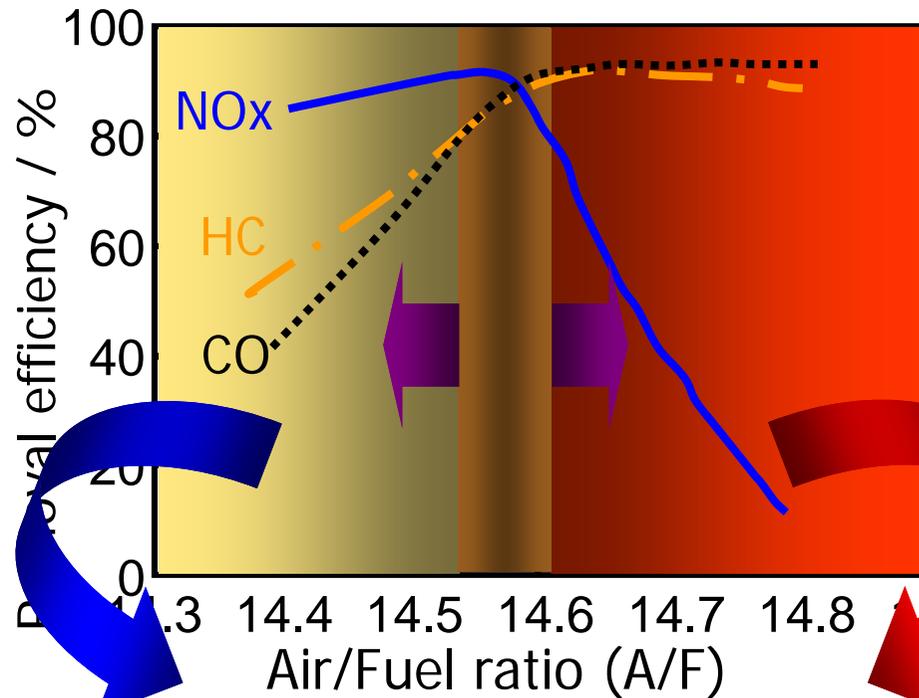
Release

Reversible



OSC機能の複合化

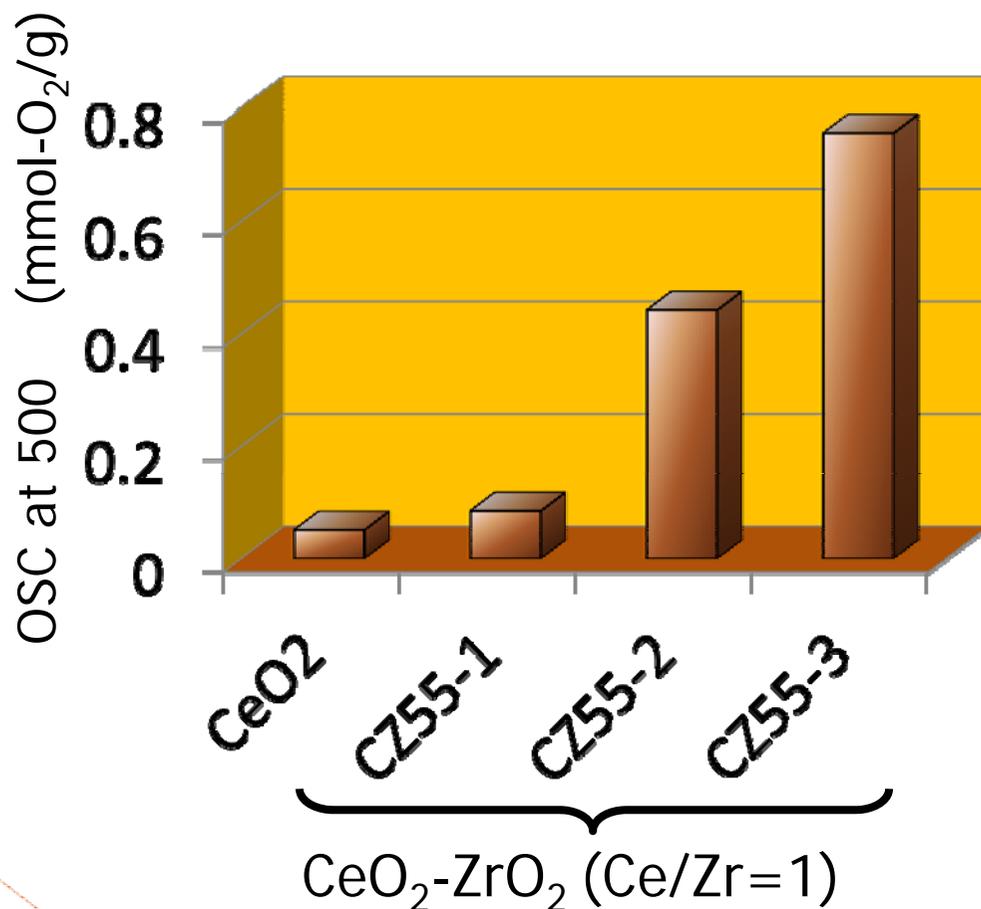
With CeO₂ promoter



This concept was proposed by Dr. Gandhi at FORD in 1976.

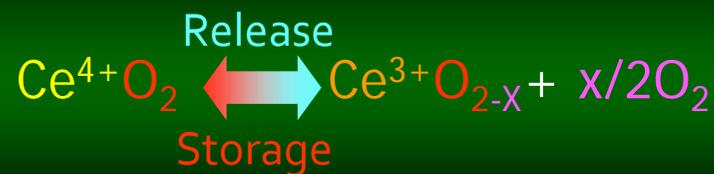


OSC材料(CeO₂-ZrO₂)の改良



調整方法

- CZ55-1 : 含浸法
- CZ55-2 : 共沈法
- CZ55-3 : 高温還元法



The Zr oxidation state remains at Zr⁴⁺. Only the Ce atoms contribute to OSC.

OSC向上の要因は何なのか？

XAFS 解析

Ce K-edge XAFS

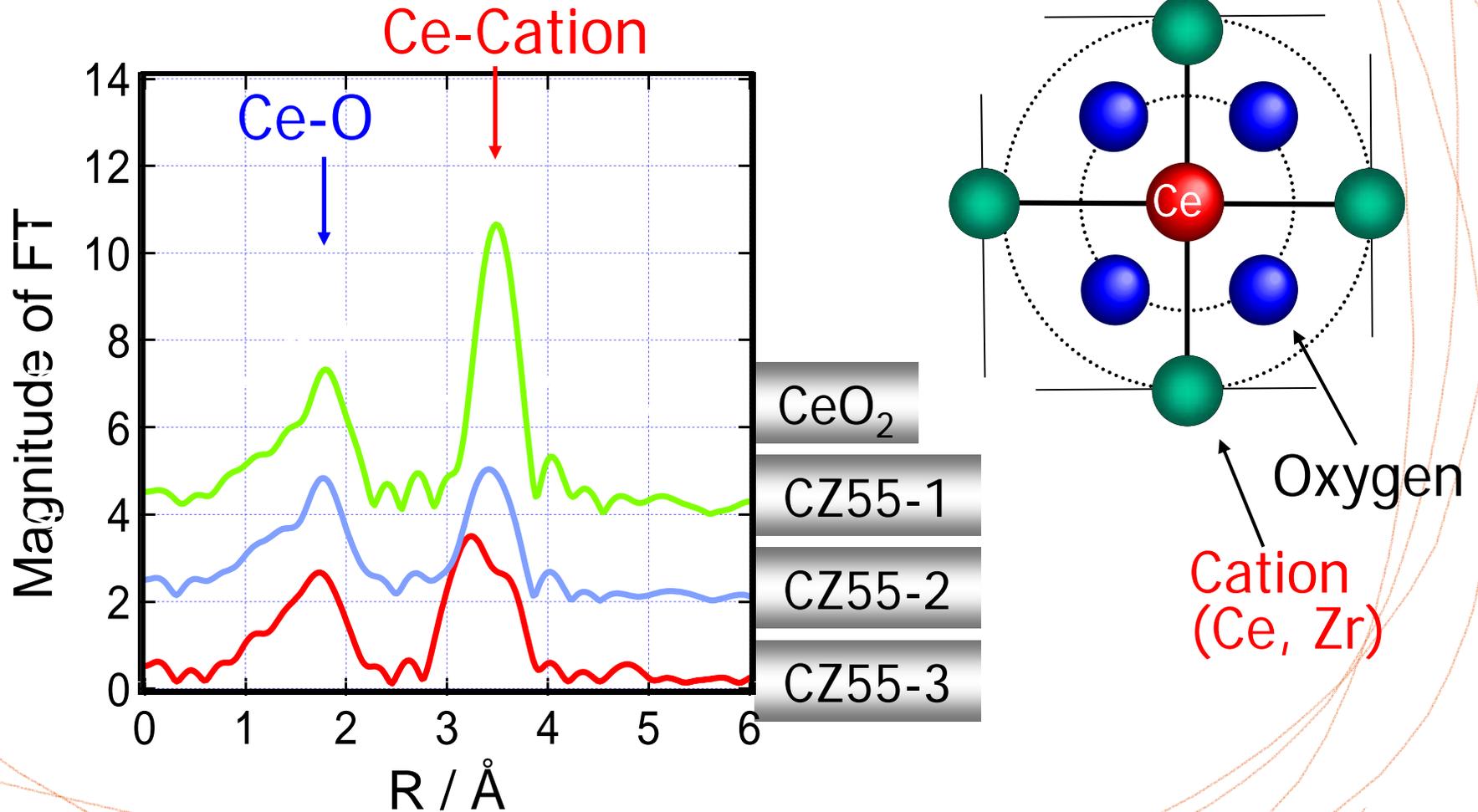


Fig. Fourier-transform of Ce K-edge EXAFS

Zr K-edge XAFS

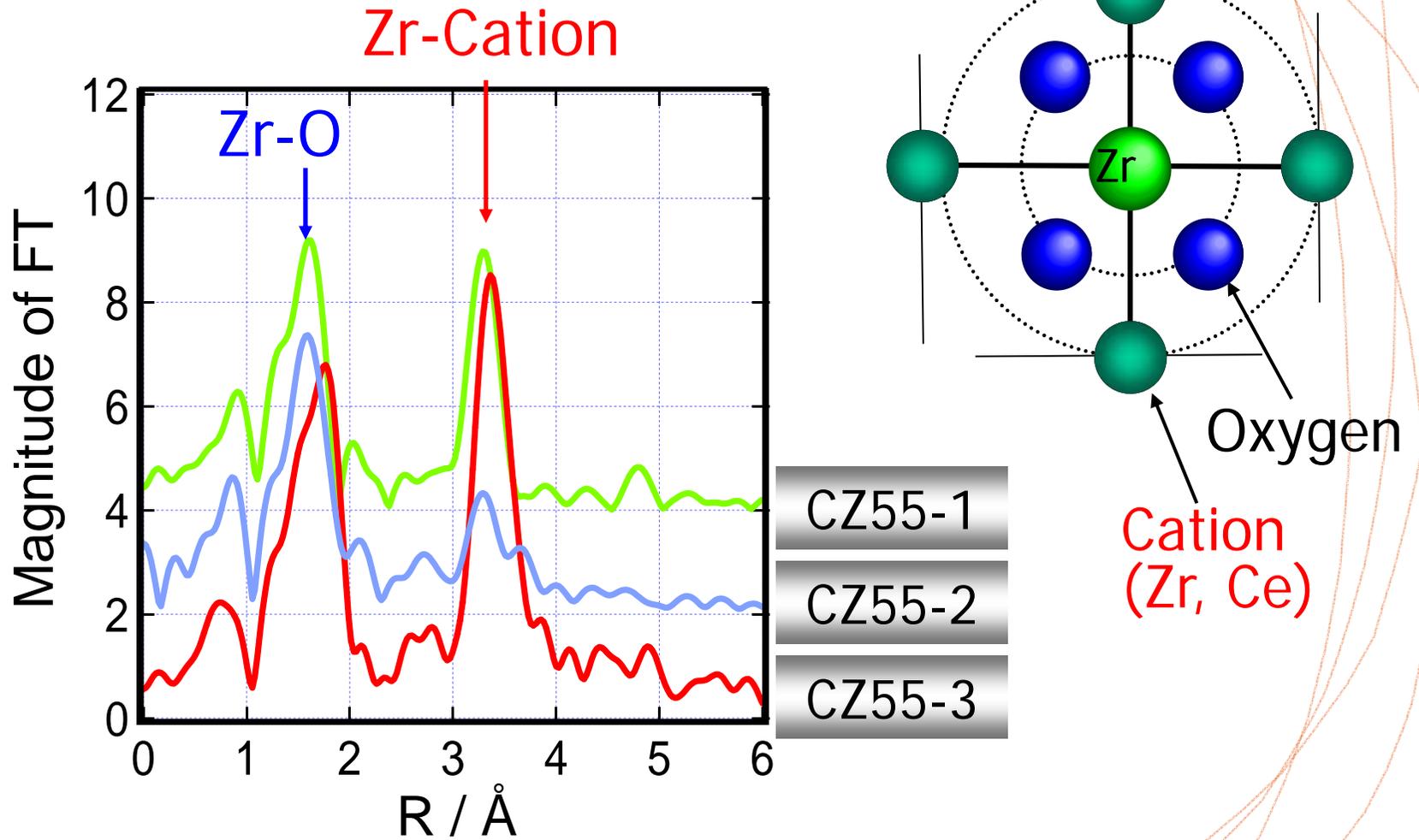


Fig. Fourier-transform of Zr K-edge EXAFS

CZ55-1のCurve-Fittingの結果

Table. Results of Curve-Fitting Analysis for CZ55-1.

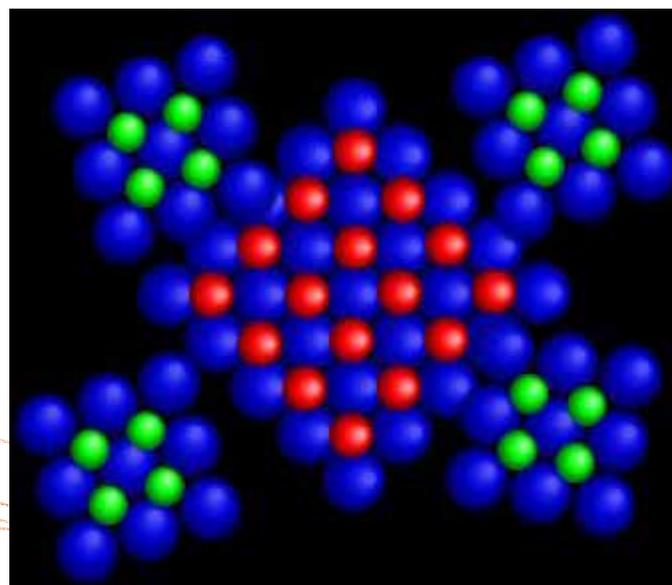
	Ce-Cation				Zr-Cation			
	Bond	CN	R/Å	$\Delta\sigma^2$ ^a	Bond	CN	R/Å	$\Delta\sigma^2$ ^a
CeO ₂ ^b	Ce-Ce	12	3.826					
CZ55-1	Ce-Ce	11.9	3.82	0.0026	Zr-Zr	6.6	3.66	0.0061

^a Relative Debye-Waller factor(Å²)

^b Standard compound

Model illustration of cation-cation network

CZ55-1



CZ55-1 consists of pure CeO₂ and ZrO₂.

CZ55-2のCurve-Fittingの結果

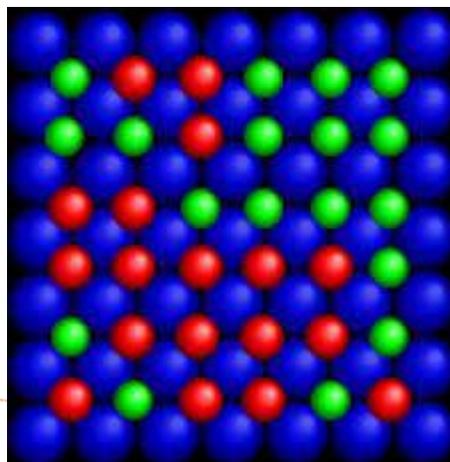
Table. Results of Curve-Fitting Analysis for CZ55-2.

	Ce-Cation				Zr-Cation			
	Bond	CN	R/Å	$\Delta\sigma^2$ ^a	Bond	CN	R/Å	$\Delta\sigma^2$ ^a
CZ55-2	Ce-Ce	8.0	3.78	0.0034	Zr-Zr	3.0	3.69	0.0124
	Ce-Zr	3.6	3.71	0.0063	Zr-Ce	4.0	3.76	0.0030

^a Relative Debye-Waller factor(Å²)

Model illustration of cation-cation network

CZ55-2



In CZ55-2, CeO₂-ZrO₂ solid solution forms, but Ce rich domain and Zr rich one still remain.

CZ55-3のCurve-Fittingの結果

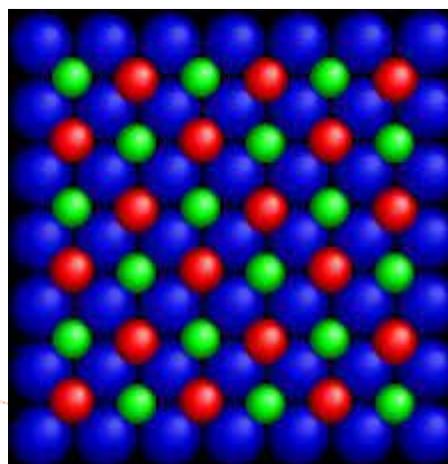
Table. Results of Curve-Fitting Analysis for CZ55-3.

	Ce-Cation				Zr-Cation			
	Bond	CN	R/Å	$\Delta\sigma^2$ ^a	Bond	CN	R/Å	$\Delta\sigma^2$ ^a
CZ55-3	Ce-Ce	6.0	3.78	0.0016	Zr-Zr	6.0	3.62	0.0086
	Ce-Zr	6.0	3.72	0.0022	Zr-Ce	6.0	3.75	-0.0010

^a Relative Debye-Waller factor(Å²)

Model illustration of cation-cation network

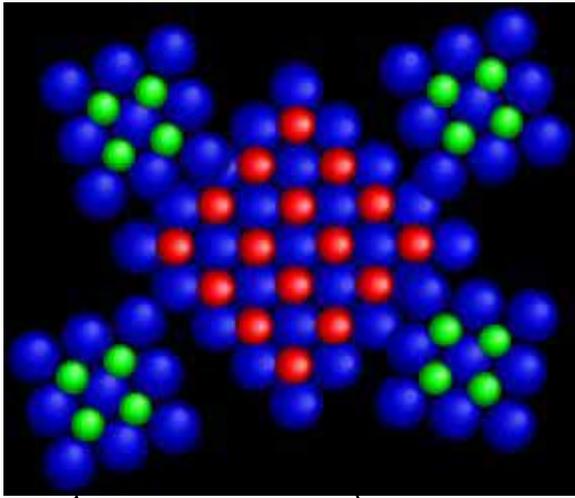
CZ55-3



In CZ55-3, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ solid solution forms homogeneously at atomic level.

Ce-Zr Network (固溶状態)

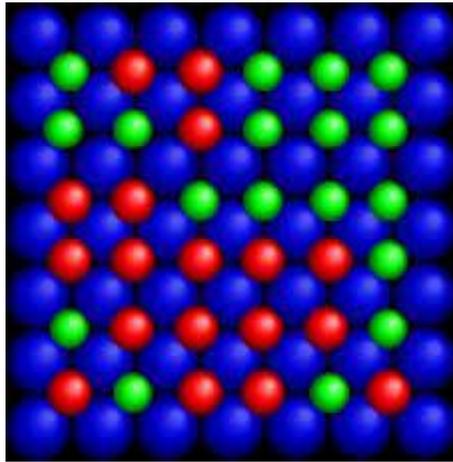
CZ55-1



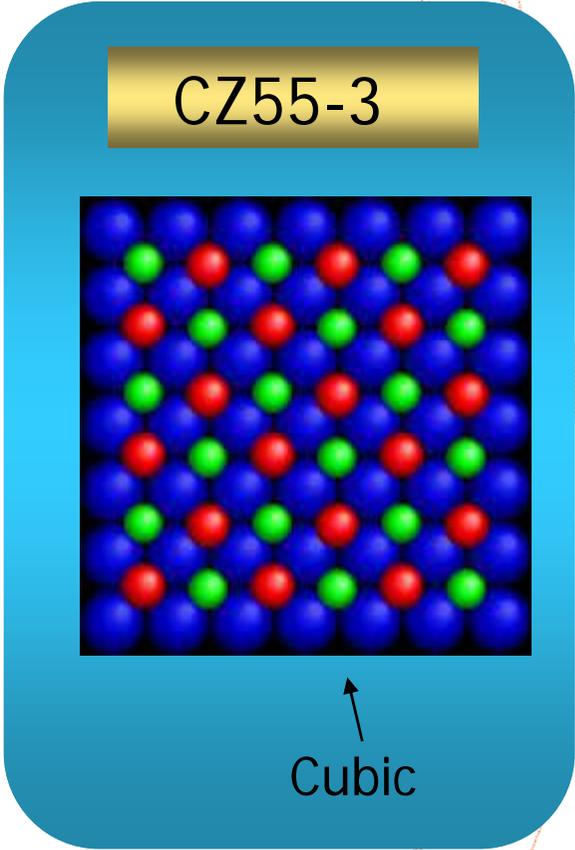
Tetragonal

Cubic

CZ55-2



Cubic



Cubic

● Zr ● Ce ● O

Low

OSC Performance

High

CeO₂-ZrO₂ 酸化物の原子レベルでのCe/Zr固溶状態が増加することにより、OSC性能も増加する。

CZ55-3

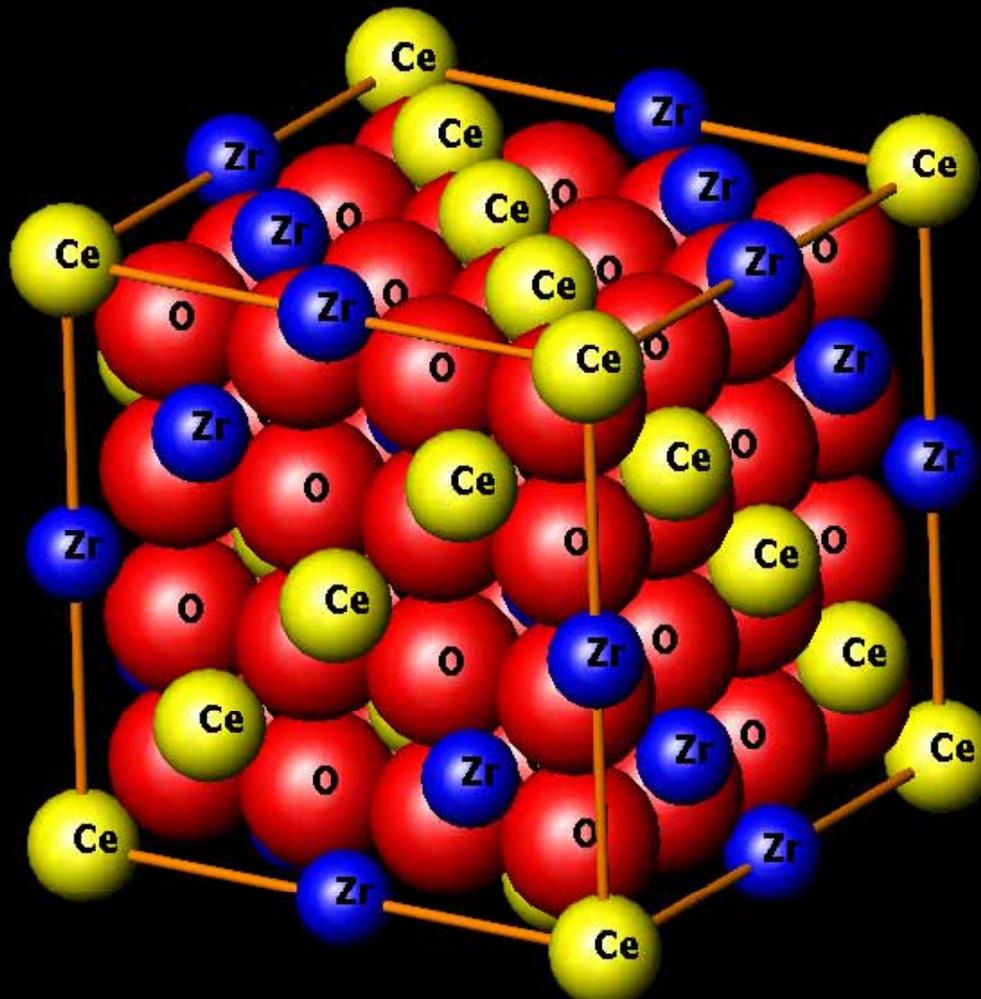
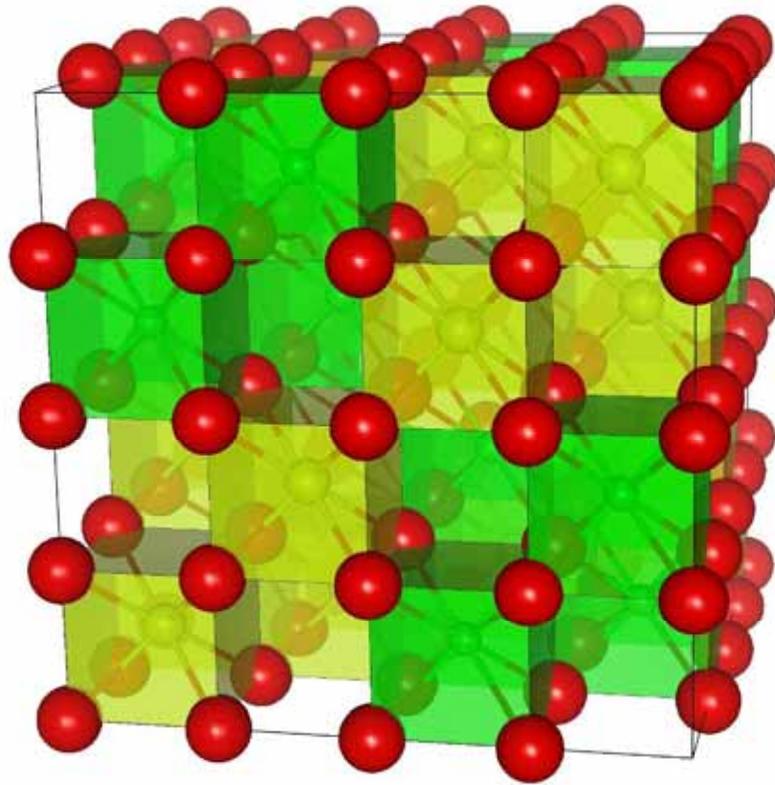
"κ-CeZrO₄"

Fig. Precise crystal structure of CZ55-3 determined by XRD.

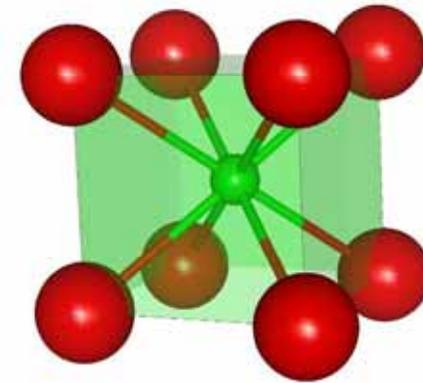
CZ55-3 : CeとZrイオンが $\langle 110 \rangle$ 方向に規則配列した立方晶蛍石型構造をもつ。

CeO₂-ZrO₂固溶体の結晶構造解析



Ce₂Zr₂O_x

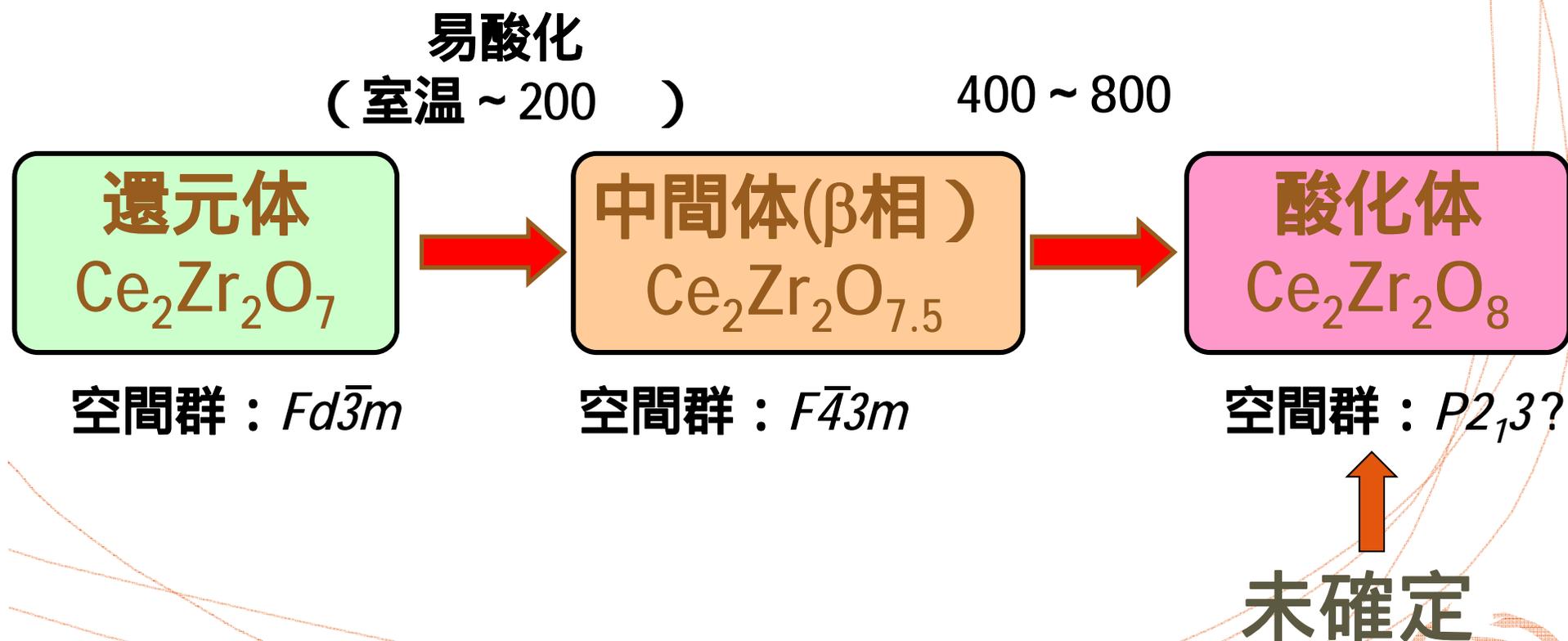
-  Ce
-  Zr
-  O



ZrO₈六面体

Ce₂Zr₂O_xの結晶構造変化

温度、雰囲気によって結晶構造が変化
(酸素欠陥が規則構造を持つ?)



結晶構造解析の研究目的

CZの酸化・還元に伴う結晶構造の変化を調べ、
酸素拡散現象に関する考察を行う

- (1) $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ (酸化相) の結晶構造解析
- (2) CZの各原子間の電子密度情報と結合性

結晶構造解析の手法

- X線回折：
 - 電子で散乱 電子（密度）に関する情報が得られる
 - 化学結合に関する情報を得ることができる
 - 軽元素に関する情報が得にくい
- 中性子回折
 - 原子核で散乱 原子核の位置情報が正確に得られる
 - 軽元素（H, Li, Oなど）の情報が正確に得られる

実験方法

測定試料：高温還元法により作製

- $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （還元相）, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ （中間相）, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ （酸化相）

放射光X線回折：大型放射光施設；SPring-8（兵庫県）

- BL19B2（産業利用共用ビームライン）第2ハッチ
大型デバイ・シェラーカメラを使用

中性子回折：高エネルギー加速器研究機構（KEK;つくば市）

- VEGA（汎用粉末中性子回折ビームライン）
- SIRIUS（高分解能粉末中性子回折ビームライン）

解析プログラム：RIETAN-2000 , RIETAN-2001T

Ce₂Zr₂O_xの結晶構造変化



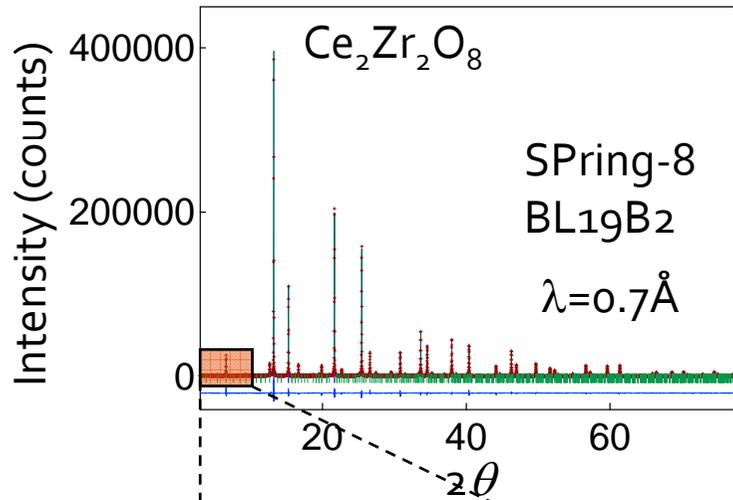
酸化相の詳細な結晶構造が不明
従来の報告では空間群 $P2_13?$
K. Kishimoto *et al.*, J Alloys Comp., 312 94 (2000)

↑
未確定

電子線回折で $P2_13$ では禁制となる 100 反射を観測
結晶構造が従来の報告と異なることを示唆

真の結晶構造は？

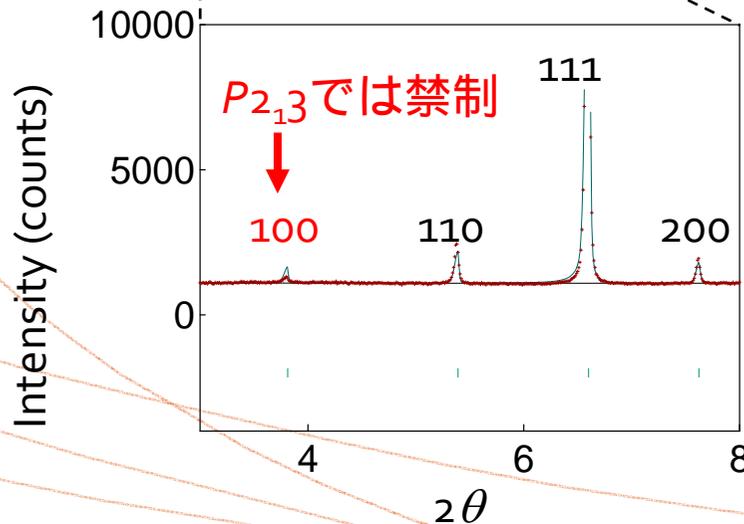
酸化相($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$)の結晶構造解析



中性子回折およびX線回折により，酸化相の空間群は $\bar{P}4_3m$ と決定

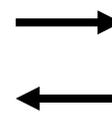
最強線と100の回折強度比：400/400,000 ~ 1/1,000

放射光X線で初めて確認

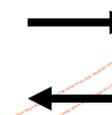


還元相，中間相とともに全ての
変化領域で結晶構造を特定

還元相
 $\bar{F}d_3m$

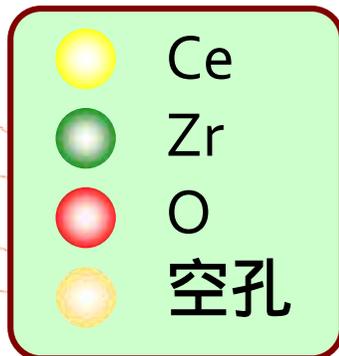
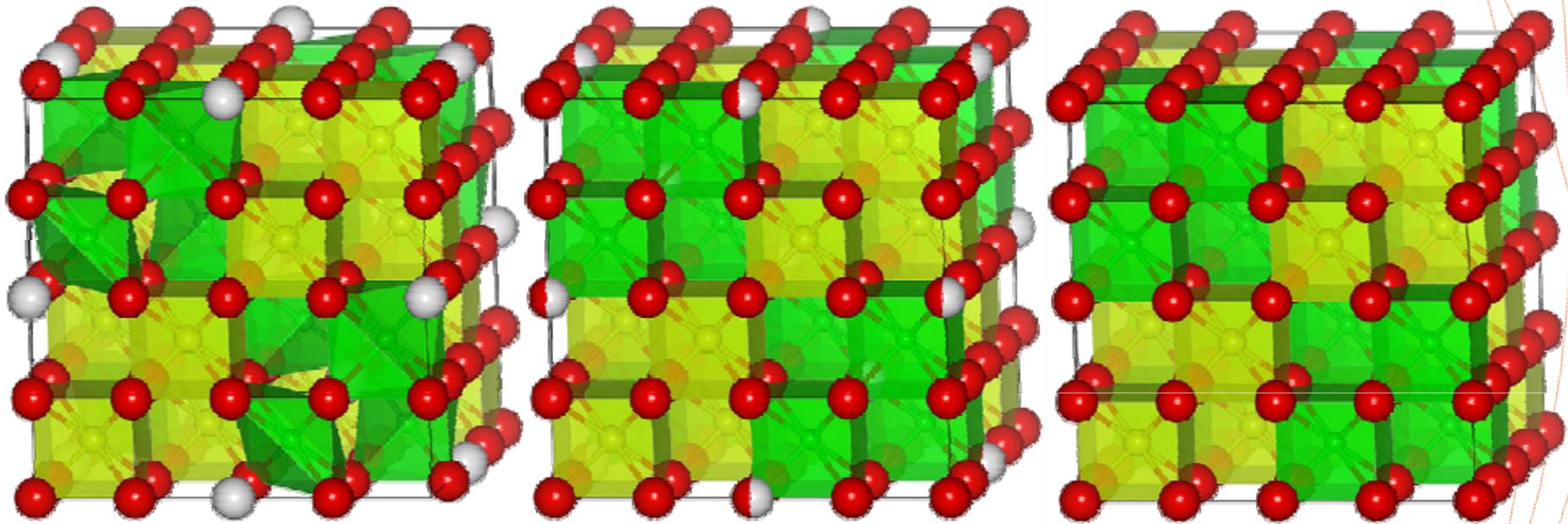


中間相
 $\bar{F}4_3m$



酸化相
 $\bar{P}4_3m$

CeO₂-ZrO₂固溶体の結晶構造まとめ



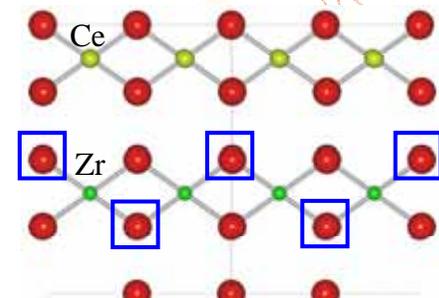
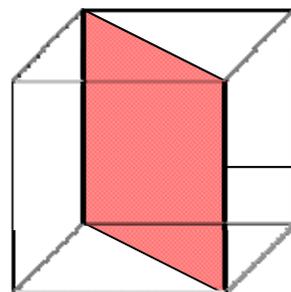
全ての酸素変化領域において、結晶構造を確定

Ce₂Zr₂O₇ (還元相)

300K(27°C)

酸素_{4a}:70.0%(O²⁻)

酸素_{8b}:3.1%(O²⁻)



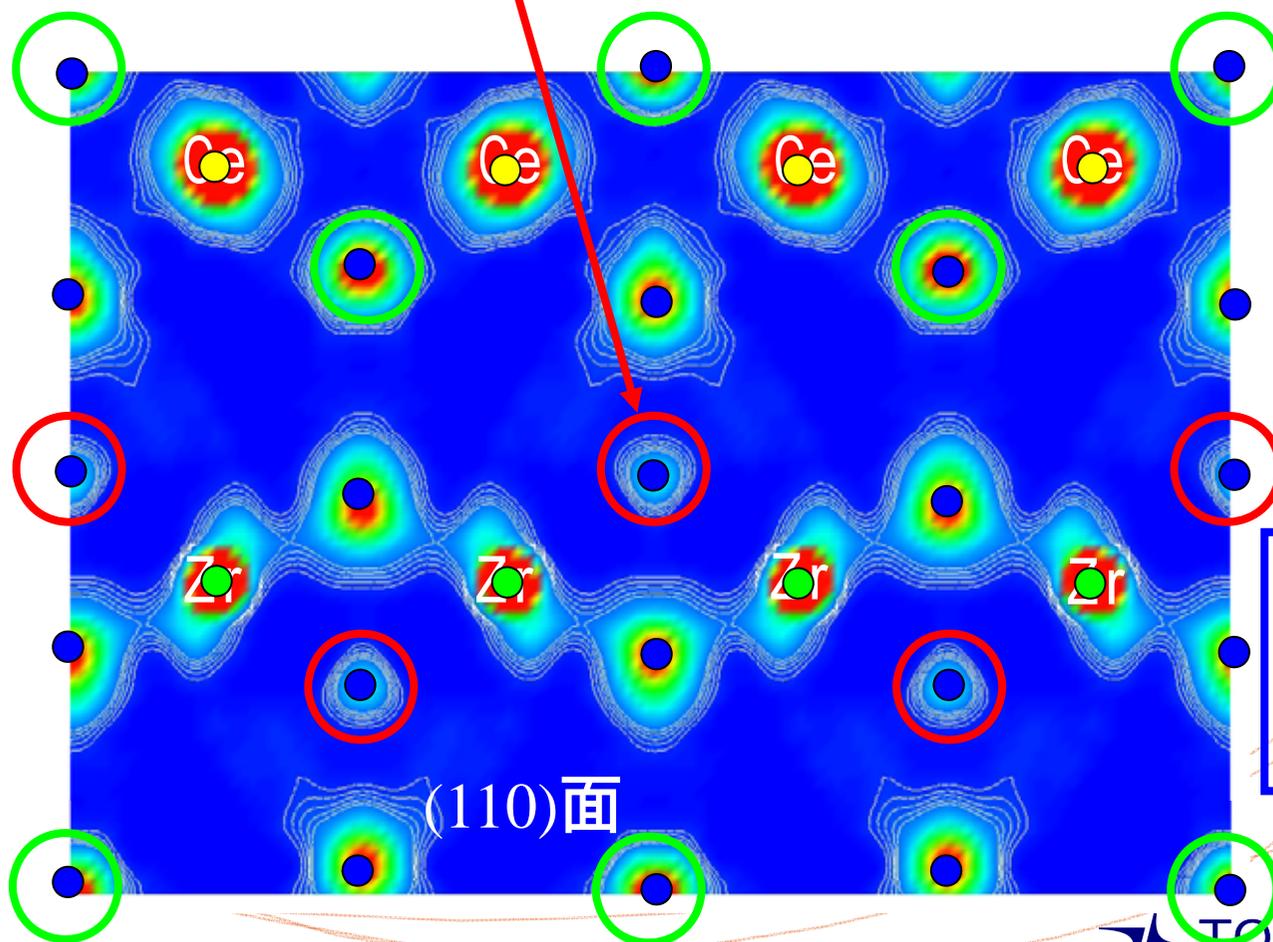
(110)面

電子密度

高



低



- Ce
- Zr
- O

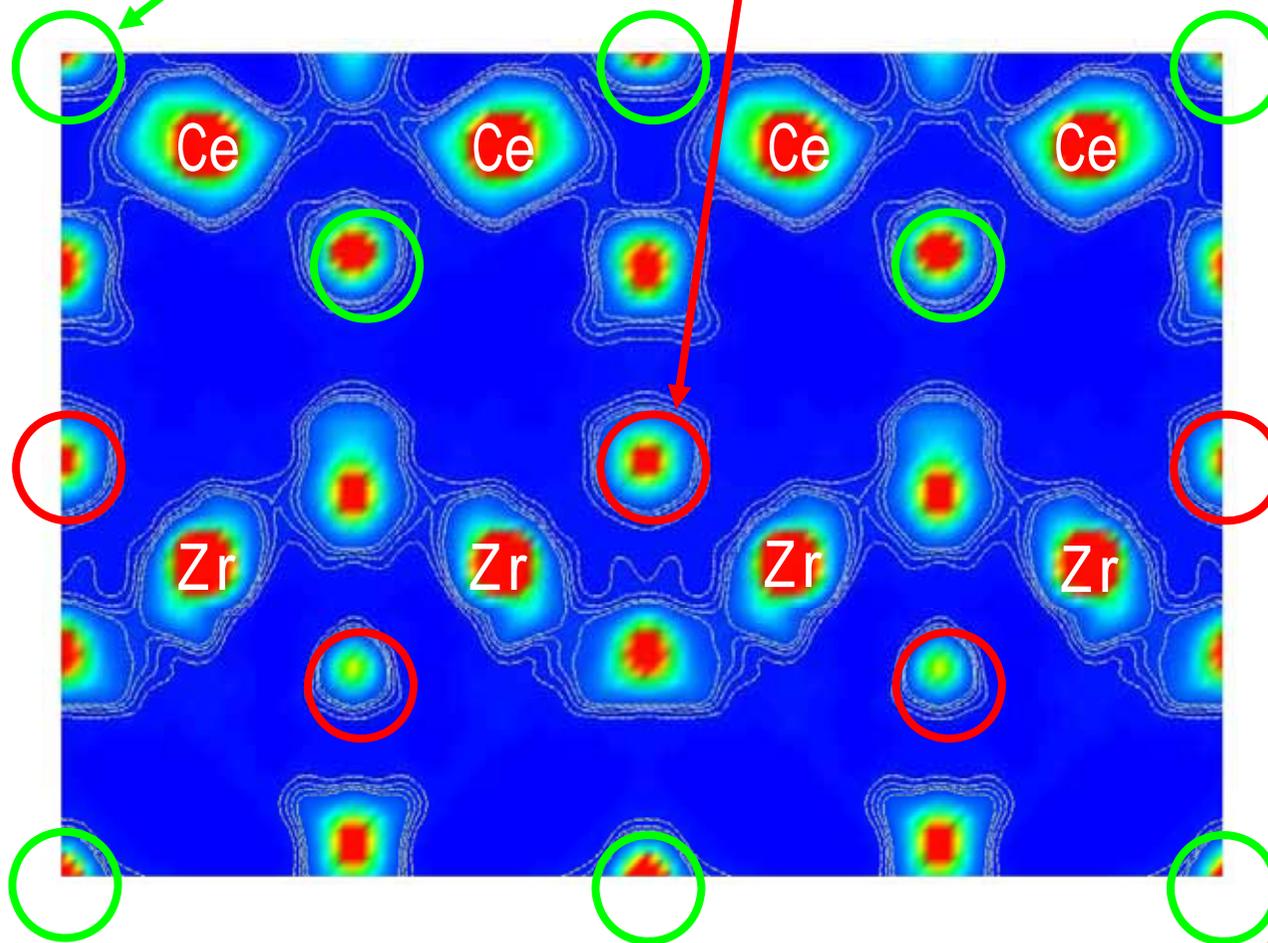
X線と
中性子
よく一致

(110)面

Ce₂Zr₂O_{7.5} (中間相) 300K(27°C)

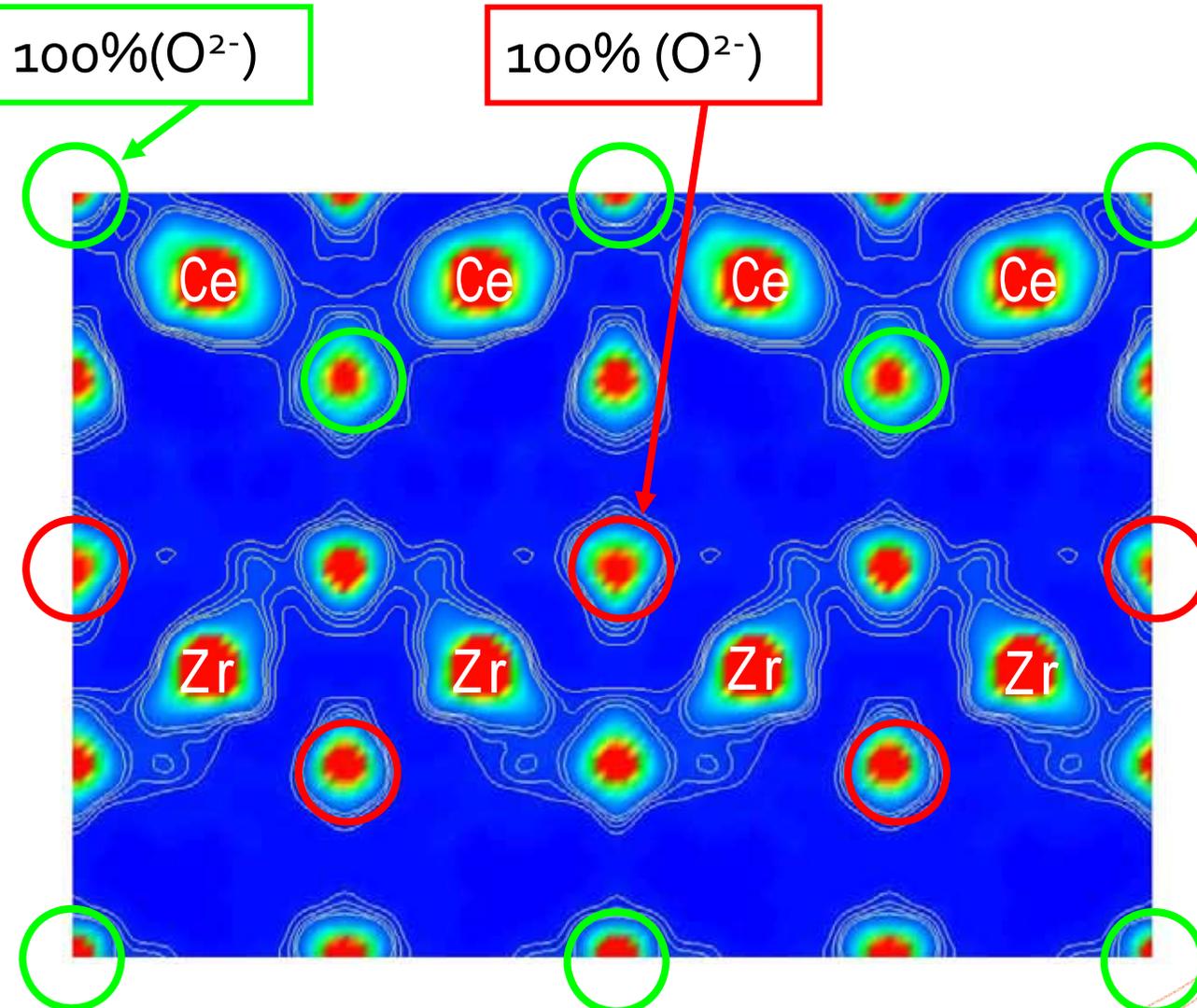
95.0%(O²⁻)

43%(O²⁻)



Ce₂Zr₂O₈ (酸化相) 300K (27°C)

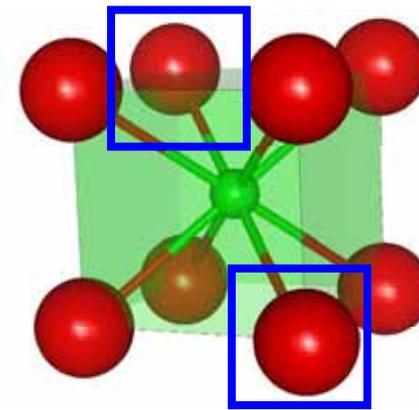
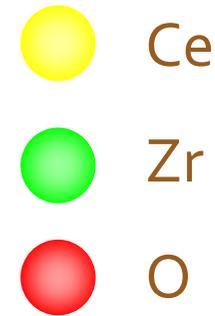
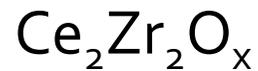
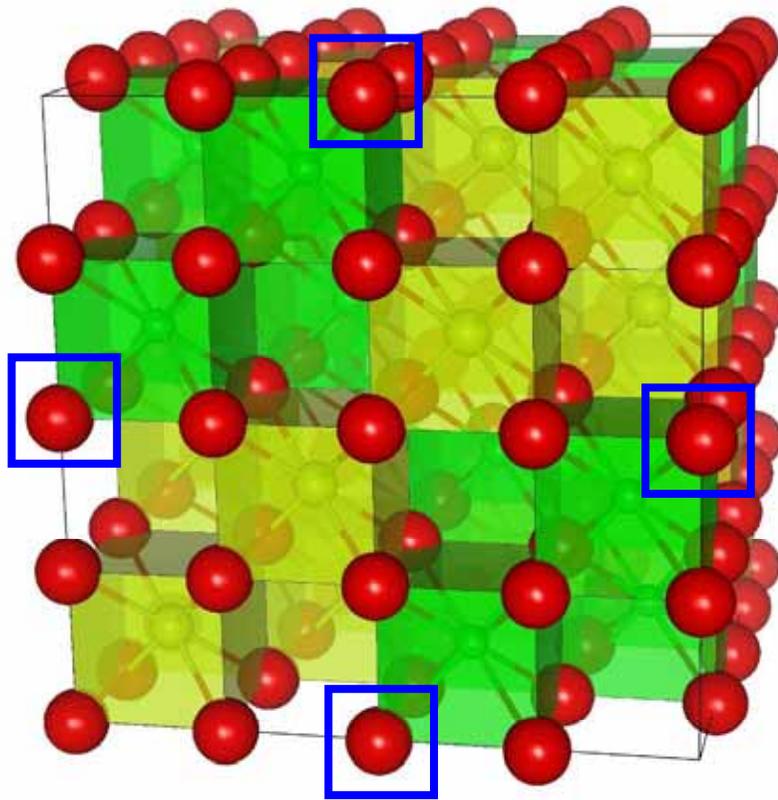
26/30



x=7 ; 規則的に酸素配列

x=8 ; 全てのサイトに酸素が埋まる

CeO₂-ZrO₂固溶体の酸素貯蔵/放出



の酸素が非常に早く出入り

まとめに替えて

今後の分析の方向性

分析・解析ニーズの多様化
対象物の複雑化・複合化
分析手法の多様化

複数の解析手段
を用いて多面的
に捉える必要性

< 本講演で紹介した実験・解析でお世話になった施設 >

高輝度光科学研究センター、高エネルギー加速器研究機構

< 本講演で紹介した実験・解析を行った方々 > (所属：豊田中央研究所)

長井康貴さん、堂前和彦さん、野崎洋さん

ほか多数