

希土類添加セリア・ジルコニア系酸化物における局所構造解析 Analysis on Local Structures for Rare Earth doped Ceria-Zirconia

相原 啓吾^a, 上出 浩貴^a, 片山 真吾^a
Keigo Aihara^a, Hiroki Uede^a, Shingo Katayama^a

^a新日本電工株式会社
^aNippon Denko. Co., Ltd.

自動車触媒用セリア・ジルコニアの耐熱性や酸素吸放出能等の特性向上のため、希土類金属イオンが添加されることが多い。本課題では、セリア・ジルコニアに添加された希土類金属イオンの状態を調べることを目的とし、XAFS 測定によってセリア・ジルコニア格子中における希土類金属イオンの局所構造解析を試みた。

キーワード： セラミックス、セリア・ジルコニア、XANES

背景と研究目的：

セリア・ジルコニアは、酸化・還元雰囲気下において酸素吸放出能を持つことから、ガソリン自動車の排ガス浄化触媒において助触媒として添加される[1]。セリア・ジルコニアが排ガス中の酸素濃度を一定に保つことで、規制物質を効果的に浄化できる。一方、近年の環境規制強化やエンジンの改良に伴い、更に優れた特性を有するセリア・ジルコニアが求められている。その為には、セリア・ジルコニアに対して希土類金属イオンを添加することが有効であると知られている[2]。しかしながら、セリア・ジルコニアに添加された希土類金属イオンがどのような状態で存在しているのかは明らかでなく、セリア・ジルコニアの特性を理解する上でも希土類金属イオンの状態を解析することは重要である。

本課題では、各種希土類金属イオンを添加したセリア・ジルコニアにおいて希土類金属 K 端における XAFS 測定を行い、セリア・ジルコニアに添加された希土類金属イオンの状態を調べることを目的とした。

実験：

SPring-8 の産業用ビームライン BL14B2 にて透過法、Si(311)分光結晶面を用いて行った。測定試料は、希土類金属イオン添加セリア・ジルコニア粉末である。測定試料と BN 粉末を混合したものを径 10 mm、厚さ 1 mm にペレット成型し、測定に供した。測定吸収端は、Y-K 端 (17.04 keV)、La-K 端 (38.93 keV)、Pr-K 端 (41.99 keV)、Nd-K 端 (43.57 keV)、Sm-K 端 (46.83 keV)、Eu-K 端 (48.52 keV)、Gd-K 端 (50.24 keV)、Yb-K 端 (61.33 keV) の 8 つとした。

結果および考察：

各希土類金属イオンを添加したセリア・ジルコニアの希土類元素 K 吸収端 XANES スペクトルを図 1 に、EXAFS スペクトルを図 2 に示す。いずれの希土類金属イオンを添加したセリア・ジルコニアにおいてもスペクトルの形状は類似していた。図 3 のフーリエ変換図からは、いずれの試料においても 1.8 Å 付近に第一近接の Ln-O に対応するピークが得られ、Ln-O 結合距離は、原子番号の順に La から Yb につれて短くなる傾向がみられた。

これらの結果から、希土類金属イオンはセリア・ジルコニアに完全に固溶しており、立方晶蛍石構造を維持していることが示唆された。

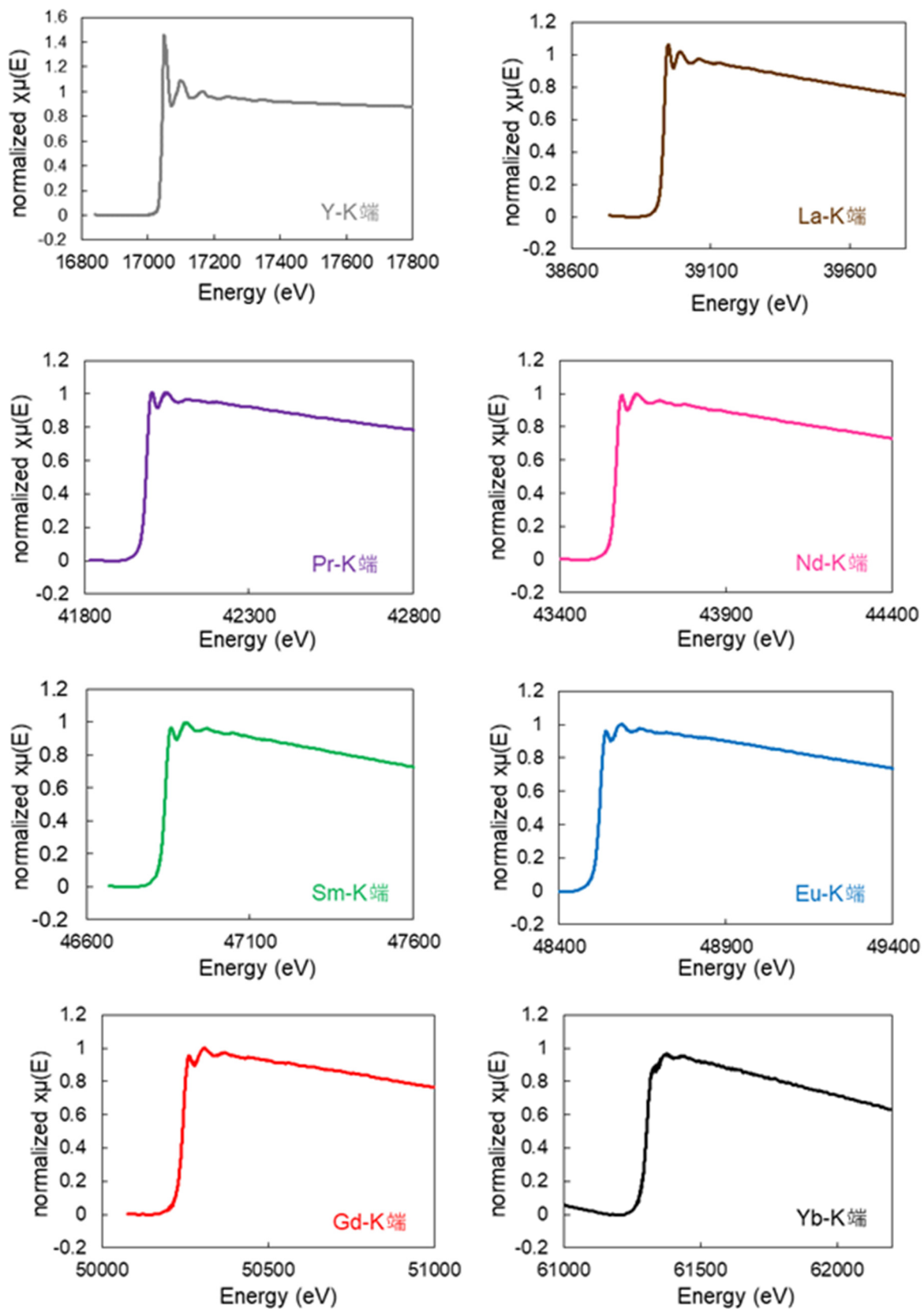


図 1. Ln-K 吸収端の XANES スペクトル。

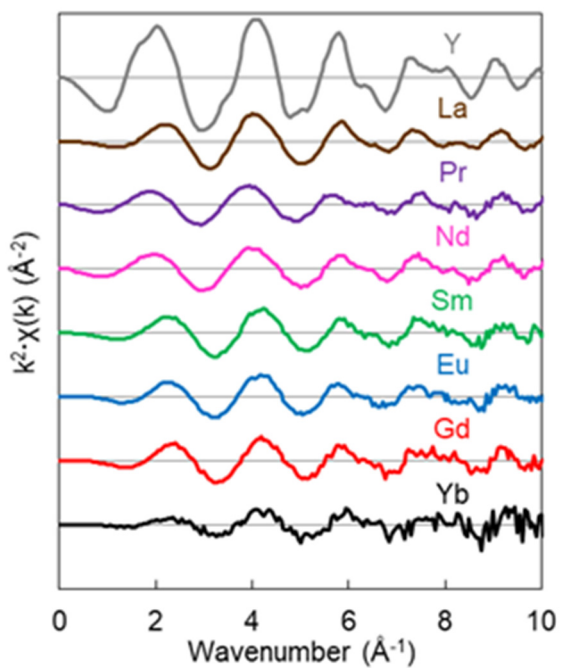


図2. Ln-K 吸収端 EXAFS χk^2 スペクトル。

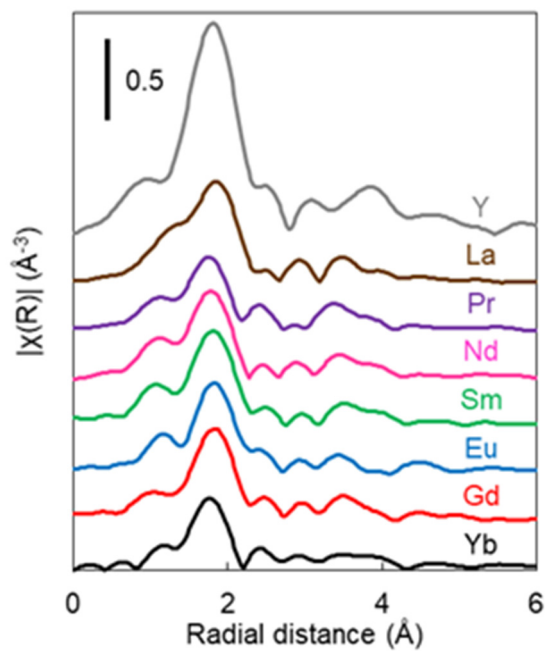


図3. Ln-K 吸収端フーリエ変換スペクトル。

参考文献：

- [1] A. F. Diwell, R. R. Rajaram, H. A. Shaw and T. J. Truex, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **71**, 139(1991); J. Kasper and P. Fornasiero, *J. Solid State Chem.*, **171**, 19(2003).
- [2] Q. Wang, G. Li, B. Zhao and R. Zhou, *J. Mol. Catal A: Chem.* **339**, 52-61(2011).