The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	自動車排ガス浄化に使われる助触媒セリア-ジルコニア粉末の酸素放出挙動に関する研究
Author(s)	伊豆, 典哉
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184333
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　伊　豆　典　哉

博士の専攻分野の名称　博　士（工　学）

学　位　記　番　号　第　15828　号

学位授与年月日　平成13年1月29日

学位授与の要件　学位規則第4条第2項該当

学　位　論　文　名　**自動車排ガス浄化に使われる助触媒セリアージルコニア粉末の酸素放出挙動に関する研究**

論文審査委員　（主査）
教　授　松尾　伸也

（副査）
教　授　永井　宏　　教　授　原　茂太

論文内容の要旨

自動車排ガスの浄化に使われるセリアージルコニア（CeO_2-ZrO_2）系助触媒の酸素放出挙動を明らかにする目的で、還元酸化を繰り返した際に生じる準安定相について酸素放出挙動、CeO_2組成依存性、出現機構、熱力学的性質、相関係、電気伝導度などの諸性質を研究した論文であって、全9章より構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、放出酸素ガスを検出するために用いた電気化学的高感度酸素分析装置、およびそれを用いた昇温による発生酸素ガス分析手法について述べている。

第3章では、助触媒で一般に用いられている共沈法に従い作製されたCeO_2-ZrO_2粉末の酸素放出挙動を明らかにしている。CeO_2-$CeO_{1.5}ZrO_2$3元系における安定相の状態図を作成して、CeO_2にZrO_2を添加するとともに低温における酸素放出量が増加する実験結果を説明し、さらに一度還元した試料を酸化すると新規な準安定κ相が出現して酸素放出速度が飛躍的に増大することを見出している。

第4章では、高温焼結法により作製したCaOをドープした試料において、正方晶t′単相が出発試料として得られ、還元した後に酸化すると準安定κの単相が出現するために低温における酸素放出速度はさらに大きくなることを明らかにしている。

第5章では、さらに高温で焼結することにより作製した種々のx_{CeO_2}組成のt′単相を用いて、還元した後に酸化した試料について酸素放出挙動を調べている。酸素放出速度の大きな準安定κ相の存在領域はx_{CeO_2}=0.5近傍に存在し、粉末X線回折図の解析から、陽イオンが規則配列した$Ce_2Zr_2O_7$パイロクロア相の隙間に酸素がインターカレートされることにより準安定κ-$CeZrO_4$相は出現することを明らかにしている。

第6章では、準安定κ-$CeZrO_4$相、t′-($Ce_{0.5}Zr_{0.5}$) O_2相、t′相に類似のt*相のラマンスペクトルを測定して、各相の酸素放出挙動と結晶学的特徴の関係を明らかにしている。

第7章では、準安定κ-$CeZrO_4$相の熱力学的性質を固体電池法を用いて測定し、κ相の熱力学的安定性は準安定t′相よりもさらに低く、このため低温における酸素の放出量が大きくなることを明らかにしている。

第8章では、準安定κ-$CeZrO_4$相の電気伝導度は準安定t′相より一桁大きいことを明らかにし、準安定相を出現させることにより同一組成でも物理的特性を変えることができることを示している。

第9章は本論文の総括であり、酸素放出能力を高めるためには結晶構造の制御が重要であると結論している。

論文審査の結果の要旨

年々厳しくなる自動車の排ガス規制に対処するため、触媒とともに用いられる助触媒と呼ばれる酸素放出吸収剤セリアについても種々の改良が試みられている。如何にして粒度が小さく表面積が大きい粉末を作製して反応速度を増大させるか、さらには少量の第2、第3元素を経験に基づき添加して低温での特性の向上を計るなど、多くの研究は触媒研究に準じて行われている。セリアージルコニア（CeO_2-ZrO_2）酸素放出吸収剤もこの観点から見い出された系であり、ZrO_2添加によりなぜ酸素放出速度が大きくなるのか、どのZrO_2組成が良いのかなど、酸素放出挙動に関連する諸物性は明らかではない。

本研究は、酸素放出特性を研究するためには孤立粒子とみなされるほど極少量の試料から放出される微量の酸素を検出する必要性があることに着目し、電気化学的高感度酸素分析装置を自作して、種々の組成の$x\,CeO_2$-$(1-x)ZrO_2$粉末を一定速度で加熱して酸素放出挙動を調べたものであり、主な成果は以下のとおりである。

(1) 安定相からなる粉末の酸素放出挙動に及ぼすZrO_2の添加の影響はCeO_2-$CeO_{1.5}$-$ZrO_2$3元系平衡状態図と密接に関係することを明らかにしている。

(2) 昇温還元した試料を再酸化すると、x_{CeO_2}=0.5近傍に新規な準安定κ相が出現することを見出し、このκ相からの酸素の放出はより低温で迅速に進むことを明らかにしている。

(3) 準安定κ-$CeZrO_4$相の結晶学的特徴を明らかにし、パイロクロア相への酸素のインタカレートによるκ相の出現機構を見出している。

(4) 準安定κ-$CeZrO_4$相の熱力学的安定性は従来報告されている準安定相よりもさらに低いことを示し、低温における酸素放出量は熱力学的安定性と関係していることを明らかにしている。

(5) 準安定κ-$CeZrO_4$相の電気伝導度は結晶構造の違いにより、従来報告されている準安定相とは大きく異なることを明らかにしている。

以上のように、本研究は酸素放出挙動に及ぼす粉末の結晶性と結晶構造および熱力学的性質の重要性を示して、自動車排ガス用助触媒を開発する上での基礎を確立している。さらに還元酸化を繰り返した際に出現する準安定相についての新しい知見を提供しており、材料工学および無機化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。