The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	触媒活性な金属を添加したZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素放出吸収特性に関する研究
Author(s)	室田, 忠俊
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23496
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【93】

氏　　名	室　田　忠　俊（むろ　た　ただ　とし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２３８１１　号
学 位 授 与 年 月 日	平成22年３月23日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学　位　論　文　名	**触媒活性な金属を添加したZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素放出吸収特性に関する研究**
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　松尾　伸也 （副査） 教　授　内藤　牧男　　准教授　小俣　孝久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、自動車排ガス浄化用の触媒に添加される酸素供給吸収剤（酸化物助触媒）に関するものであり、エンジン始動時に助触媒能を発揮する低温特性と高温排ガスに対する耐熱性の２つを兼ね備える酸化物の開発を目指して、Zr-Ce-Pr-O系の$(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}$で表されるZrと(Ce+Pr)のモル比が1:3組成の酸化物について、相の結晶構造と混合状態(相状態)および酸素放出吸収挙動と酸化・還元履歴の関係を研究したものである。

第1章では、本研究の背景と目的、および実験原理について述べた。

第2章では、1373 Kの高温で焼結したx=5.5組成の試料粉末に、O_2ガス中773 Kで酸素を導入し、次にAr+5%H_2ガス中で1373 Kまで昇温することにより酸素を放出させた。このTPD操作を繰り返すことにより酸素の放出速度は増大することから、酸化還元処理の履歴は重要な因子であることを見出した。

第3章では、x=0～6の種々組成の試料粉末を空気中1473 Kで酸化し、その後H_2中1373 Kで還元、さらに空気中973 Kで再酸化して、各処理後の相状態を粉末線回折により調べた。1473 K酸化時にPrリッチなλ相$\{(Zr_{2/8}Pr_{6/8})O_{2-y}\}$とCeリッチなC相$\{(Zr_{2/8}Ce_{6/8})O_{2-y}\}$が出現し、共に$CaF_2$構造ではあるが互いに固溶せずに幅広い組成(1<$x$<5)で二相共存となること、および酸化還元の繰り返しに伴う酸素放出特性(TPD結果)の向上は酷似した二相の微細な混合状態の変化と関係していることを見出した。

第4章では、Cuを添加したPrを含む試料(1<x)を空気中1473 Kで酸化した場合にはCaF_2構造からみた超格子回折ピークが認められ、Cuの添加により陽イオンが部分的に規則配置したpyrochlore-like相が出現してCaF_2相との混合状態になること、およびこの相状態はその後の還元・酸化処理でも変化しないことを見出した。このCu添加試料では酸素放出(TPD)は速やかに生じ、ガス吸着装置を用いて測定した酸素吸蔵能（OSC）の低温特性も良好であることを明らかにした。

第5章では、CuとSnを共添加するとPrリッチ組成ではSn^{4+}がpyrochlore-like相の形成剤として働き酸素放出量は減少すること、およびCeリッチ組成では還元時にCu_6Sn_5, Cu_3Sn, $Cu_{41}Sn_{11}$など化合物が形成され酸化時に分解し、CuとSnは母相に細かく分散するため大きなOSCが得られることを見出した。

第6章では、Mnを単独で添加した場合には1373 K還元によりpyrochlore-like相が出現することを見出した。酸素欠損との相互作用により規則配列したMn^{3+}は、その後の再酸化でMn^{4+}となりpyrochlore-like相の超格子回折ピークは存続した。Mnを添加すると低温でOSCが発現し、Cu,Mnの共添加によりOSCは更に低温側へと改善された。CuとMnを共添加すると超格子回折ピークはよりシャープになり、母相にほとんど溶解しないCuとMn^{3+}、Mn^{4+}とし

て溶解するMnはpyrochlore-like相の出現に関して相乗効果を有することが明らかとなった。

第7章は本論文の総括であり、酸素の放出・吸収源であるCaF_2相と酸素の移動パスとなるpyrochlore-like相の微細な混合状態が低温で作動する助触媒を可能にすると結論した。

論文審査の結果の要旨

自動車エンジンのアイドリングストップとハイブリッド化の流れの下で、エンジン始動直後の排ガスを浄化できる低温特性と高速走行時の高温排ガスに対する耐熱性の２つの性質を兼ね備える排ガス触媒への要求が高まっている。自動車排ガス触媒はPt, Pdなどの貴金属触媒と助触媒と呼ばれる酸素を放出吸収する酸化物から構成される。本研究は高温焼鈍の後においても低温で作動する酸化物助触媒の開発を目指して、Zr-Ce-Pr-O系の$(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}$で表されるZrと(Ce+Pr)のモル比が1:3組成の酸化物粉末にCu、Sn、Mnを添加して、酸化雰囲気下で熱処理後の相の結晶構造と酸素放出吸収挙動、およびその後の還元と酸化処理による変化について研究したものであり、主な成果は以下の通りである。

(1) x=0～6の種々の組成の粉末試料を1473 Kで酸化焼鈍すると、Prリッチな新規なλ相$\{(Zr_{2/8}Pr_{6/8})O_{2-y}\}$とCeリッチなC相$\{(Zr_{2/8}Ce_{6/8})O_{2-y}\}$が出現して、共に$CaF_2$構造ではあるが互いに固溶せずに幅広い組成で二相共存状態となること、酸化焼鈍に引き続いて還元および酸化してもこの共存状態は変わらないこと、さらにはこのような酸化還元の繰り返しに伴う試料の酸素放出特性の向上は酷似した二相の微細な混合状態の出現と深く関係していることを見出している。

(2) Cuを添加したPrを含む試料(x>1)では1473 Kで酸化焼鈍時にCaF_2構造からみた超格子回折ピークが認められ、Cuの添加により陽イオンが部分的に規則配置したpyrochlore-like相がCaF_2相に混じって出現していること、およびこの状況はその後の還元・酸化処理でも変化しないことを見出している。このCu添加試料では酸素放出は速やかに生じ、ガス吸着装置を用いて測定した酸素吸蔵能（OSC）の低温特性も良好であることを明らかにしている。

(3) CuとSnを共添加するとPrリッチ組成ではSn^{4+}がpyrochlore-like相の形成剤として働き酸素放出量は減少すること、およびCeリッチ組成では還元時に形成されたCu-Sn系金属間化合物が酸化時に分解し、CuとSnが母相に微かく分散するために大きなOSCが得られることを見出している。

(4) Mnを単独で添加したPrを含まない試料(x=0)においても、1373 Kで還元するとCaF_2相に混じって超格子回折ピークを呈するpyrochlore-like相が出現すること、およびMnの添加により低温でのOSCが発現してCu, Mnの共添加によりOSCは更に低温側へと改善されることを見出している。さらに母相にほとんど溶解しないCuとMn^{3+}、Mn^{4+}として溶解するMnはpyrochlore-like相の出現に関して相乗効果を有することを明らかにしている。

(5) 酸素の放出・吸収源であるCaF_2相と酸素の移動パスとなるpyrochlore-like相の微細な混合状態が酸素の高速移動を可能にすることを明らかにし、さらに酸素欠損を伝播する性質を有するCaF_2相の中にpyrochlore-like相が生成されて二相混合状態が出現する機構を提示している。

以上のように、本論文はCaF_2相が比較的安定な組成のZr-Ce-Pr-O系酸化物について研究し、高温で酸化焼鈍した後でも低温で酸素を放出吸収する複合酸化物の作製手法を提示している。このような耐熱性と低温での機能性を両立する酸化物の創生に関する知見は地球環境の保全に貢献するだけでなく、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。