



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

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

2010年 1月

室田 忠俊

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

2010年 1月

室田 忠俊

目次

第 1 章	序論	5
1-1	背景	5
1-2	本研究の目的	8
1-3	測定手法に関する検討	9
1-4	本論文の構成	11
第 2 章	$(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8})\text{O}_{2-y}$ 組成試料の熱重量法による酸素放出吸収挙動の評価	17
2-1	緒言	17
2-2	実験	17
2-2-1	試料の合成	17
2-2-2	酸素放出特性の測定	18
2-2-3	粉末 X 線回折測定	19
2-3	結果	19
2-4	考察	22
2-5	結言	23
第 3 章	Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の相状態と酸素放出・吸収特性	25
3-1	緒言	25
3-2	実験	25
3-2-1	試料の合成	25
3-2-2	粉末 X 線回折測定	26
3-2-3	酸素放出吸収特性	26
3-2-3(a)	酸素放出特性の測定	26
3-2-3(b)	酸素吸蔵能(OSC)の測定	27
3-3	結果	27
3-3-1	空气中 1473 K で酸化した時の酸化物の相状態	27
3-3-2	水素中 1373 K で還元した時の酸化物の相状態	30
3-3-3	還元後空气中 973 K で酸化した時の酸化物の相状態	32
3-3-4	酸素放出特性測定結果	35
3-3-5	酸素吸蔵能(OSC)の測定結果	36
3-4	考察	37
3-4-1	酸化還元に伴う相状態の変化	37

3-4-2	酸素放出吸収挙動	38
3-5	結言	38
第4章	Cuを含むZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素放出・吸収特性	41
4-1	緒言	41
4-2	実験	42
4-2-1	試料の合成	42
4-2-2	酸化物相の状態観察	42
4-2-2(a)	粉末X線回折測定	42
4-2-2(b)	ラマン分光分析の測定	42
4-2-3	酸素放出吸収特性	43
4-2-3(a)	酸素放出特性の測定	43
4-2-3(b)	酸素吸蔵能(OSC)の測定	44
4-3	結果	44
4-3-1	空气中 1473 Kで酸化した時の酸化物の相状態	44
4-3-2	水素中 1373 Kで還元した時の酸化物の相状態	47
4-3-3	還元後、空气中 973 Kで酸化させた時の酸化物の相状態	50
4-3-4	ラマン分光分析による相状態の観察	52
4-3-5	酸素放出特性の測定結果	54
4-3-6	酸素吸蔵能(OSC)の測定結果	56
4-4	考察	57
4-4-1	酸化還元に伴う相状態の変化	57
4-4-2	酸素放出吸収挙動	58
4-5	結言	59
第5章	Cu,Snを含むZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素吸蔵能	63
5-1	緒言	63
5-2	実験	64
5-2-1	試料の合成	64
5-2-2	粉末X線回折	64
5-2-3	酸素放出吸収特性	64
5-2-3(a)	酸素放出特性の測定	64
5-2-3(b)	酸素吸蔵能(OSC)の測定	65

5-2-4	TEM 観察	66
5-3	結果	66
5-3-1	Pr-rich 組成の酸化還元状態における相状態と酸素放出吸収特性	66
5-3-2	Ce-rich 組成の酸化還元状態における相状態と酸素放出吸収特性	70
5-3-3	TEM 観察結果	76
5-4	考察	78
5-4-1	酸化還元に伴う相状態の変化	78
5-4-2	酸素放出吸収挙動	79
5-5	結言	80
第 6 章	Cu,Mn を含む Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の相状態と酸素吸蔵能	83
6-1	緒言	83
6-2	実験	84
6-2-1	試料の合成	84
6-2-2	相状態の観察と OSC の測定方法	84
6-3	結果	85
6-3-1	Pr を含む Zr-Ce-O 系酸化物に Mn および Cu, Mn を共添加した時の酸化物相の状態	85
6-3-2	Zr-Ce-O 系酸化物に Mn および Cu,Mn を共添加した時の酸化物相の状態	88
6-3-3	酸素吸蔵能(OSC)の測定結果	91
6-4	考察	93
6-4-1	酸化還元に伴う相状態の変化	93
6-4-2	酸素吸蔵能(OSC)の挙動	94
6-5	結言	95
第 7 章	総括	99
	謝辞	104
	投稿論文のリスト	105
	学会発表のリスト	106

第 1 章 序論

1-1 背景

大気汚染が問題視されて以来ガソリンを燃料とする自動車の排気ガスの規制は年々強化されている。一般にエンジンから排出される燃焼ガスはエンジン始動時の室温付近から 1273 K 以上の高温まで、自動車の走行状態によってさまざまに変化する。排ガス触媒は、高流速で排出される大量の排ガス中に含まれる希薄な有毒ガスを除去しなければならない。この排ガス触媒は炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の 3 種類の有毒ガスを同時に除去することから三元触媒と呼ばれている。三元触媒は主にプラチナ・ロジウム・パラジウムなど貴金属を使用して炭化水素を二酸化炭素と水に、一酸化炭素を二酸化炭素にそれぞれ酸化させ、同時に窒素酸化物を窒素と酸素に還元させる働きを持っている。炭化水素と一酸化炭素は触媒の温度が低い場合や酸素が不足した不完全燃焼時に発生する。窒素酸化物は燃焼空気中の窒素が高温のエンジン内で酸素過剰時に発生しやすい。燃料には空気を配合して完全燃焼させなければならないが、過剰酸素を入れることが出来ない。触媒システムは排ガス中の酸素濃度を酸素センサーで測定しガソリンと空気を完全燃焼させ、過剰な酸素を供給しない理論空燃比になるように燃焼をコントロールすることによって効率よく働くように設計されている。このように、空燃比をコントロールすることは重要な働きを持っている。⁽¹⁾三元触媒を有効に作用させる空燃比の範囲はストイキメトリ近傍の非常に狭い範囲に限られ、酸化還元反応を同時に行うことが出来る空燃比の範囲を広げることが触媒性能を向上させることに繋がる。そこで、酸素過剰時に酸素を吸収し、酸素不足時に酸素を供給する酸素吸蔵能 (OSC : oxygen storage capacity) を持つ酸化物助触媒が使われるようになり触媒の性能は大きく向上した。すなわち、触媒中に可逆的に 3 価と 4 価の酸化還元反応で酸素を放出吸収できる CeO_2 を酸化物助触媒として混合することにより、有毒ガスを浄化する反応場において触媒自身が空燃比をコントロール出来るようになった。⁽²⁾近年の排ガス規制を達成できたのはこの酸化物助触媒の発見により三元触媒の性能が大きく向上したことによるといっても過言ではない。三元触媒の助触媒として最初に用いられた CeO_2 は種々添加剤を加え改良された。現在、主に使われている Zr-Ce-O 系酸化物の開発は 3 価のイオンで安定化された ZrO_2 の高い酸素移動伝導性をヒントに、Ce で安定化した ZrO_2 が同様に優れた酸素移動伝導性を有するのではないかと考え、研究がスタートした。⁽³⁾⁻⁽⁵⁾近年、貴重な資源である

貴金属の枯渇が心配され、自動車の三元触媒への使用量低減が大きな研究テーマとして上げられている。三元触媒の助触媒が持つ OSC という機能は CO,HC および NO_x を同時に浄化するために必要な最も重要な機能の一つである。OSC 性能の向上は広い範囲の空燃比で酸化還元反応を同時に起こさせることを可能とし、貴金属の使用量を低減させることが可能となる。⁽⁶⁾近年、OSC に優れた酸化物助触媒の探究がなされ、自動車触媒の実用化研究の中で希土類元素、アルカリ土類元素など、添加物の効果が多く報告されている。⁽⁷⁾⁻⁽¹⁴⁾特に Zr と Ce の複合酸化物が低温での OSC の発現に有効であることがわかってきた。Ce イオンの近傍にそれよりイオン半径の小さな Zr イオンが存在することで、格子が拡張しやすくなり、Ce⁴⁺ から Ce³⁺ へと還元されやすいと考えられている。現在、酸化物助触媒の OSC 向上の探究は Zr-Ce-O 系酸化物に様々な陽イオンを添加するなどし、重大な課題として、様々な取り組みがなされている。以前、松尾らによって発見された大きな酸素の不定比性を有する κ-(Ce_{1/2}Zr_{1/2})O_{2-y} 相は優れた OSC をもっている。κ-(Ce_{1/2}Zr_{1/2})O_{2-y} 相⁽¹⁵⁾は Ce イオンと Zr イオンが規則配列し、酸化還元に伴う格子の拡張収縮がしやすく、スムーズな酸素の移動が可能であることがわかった。最近では地球温暖化対策のためアイドリングストップやハイブリッドなど、さらに低温での速やかな酸素の放出吸収が可能な酸化物が必要とされている。ハイブリッド車はエンジン始動時は普通車に比べ排ガス温度は低く、373 K 程度で酸素吸蔵能を発揮できる応答性が必要となり、高速走行時はモーターではなく小さなエンジンで走るために排ガスがより高温になり 1273 K 以上の高温での耐熱性が要求されている。

【固相焼結法で作製した λ-(Zr_{2/8}Pr_{6/8})O_{2-y} 相】

松尾らは低温で酸素を放出・吸収できる酸化物として、Zr-Ce-O 系酸化物、Zr-Pr-O 系酸化物について研究を続けてきた。ごく最近、{0.25ZrO₂-0.75PrO₂}組成で大きな非化学量論組成を有する CaF₂ 構造の λ-(Zr_{2/8}Pr_{6/8})O_{2-y} 相を見出した。⁽¹⁶⁾1853 K での固相焼結法により作製された λ-(Zr_{2/8}Pr_{6/8})O_{2-y} 相は Ar 中 1423 K の高温で安定な CaF₂ 構造の単相で存在した。Fig.1-1 に PrO₂-PrO_{1.5}-ZrO₂ の状態図を示す。

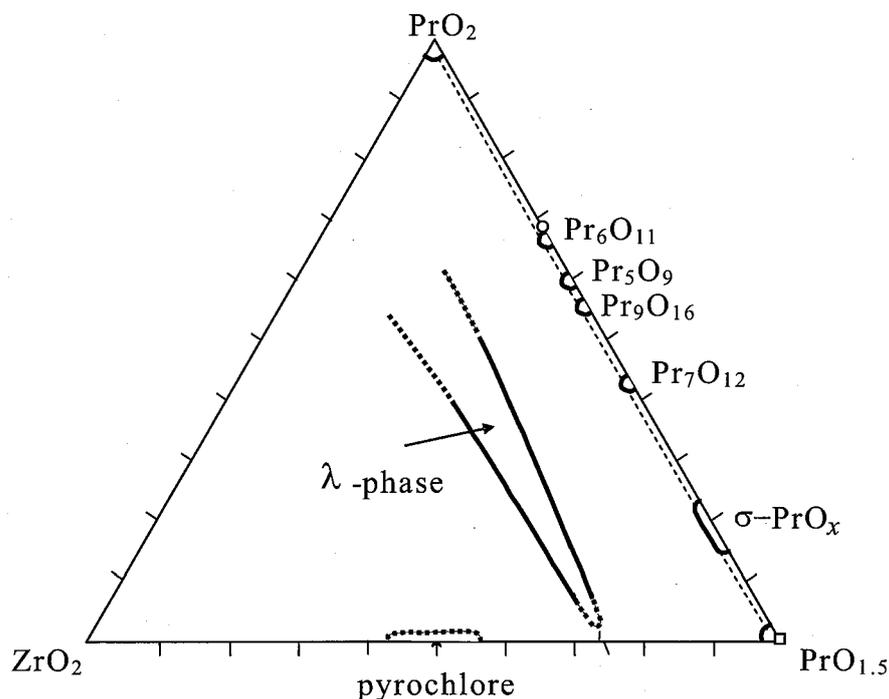


Fig.1-1 A qualitative phase diagram of the PrO_2 - $\text{PrO}_{1.5}$ - ZrO_2 ternary system.

$\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ には ($n=4,7,9,10,11,12,\infty$) で表される相と酸素不定比の α 相および σ 相が確認されている。回路低電圧電解法に基づく微量酸素分析装置を用い $x\text{PrO}_2-(1-x)\text{ZrO}_2$ ($x=0.8,0.75,0.7,0.5$) の酸素放出・吸収挙動と粉末 XRD 測定による相変化が調べられた。 λ 相は 1423 K で安定な CaF_2 構造を保ち、素早く酸素を放出することが出来た。

Pr と Ce は共に 3 価・4 価の価数変動が生じ、酸化物は CaF_2 構造をとり、Zr と pyrochlore 構造の $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ および $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を作る。Pr と Ce の類似性から $\{0.25\text{ZrO}_2-0.75\text{CeO}_2\}$ 組成も高温で安定な CaF_2 構造を保つことが推察される。

【酸素吸蔵能を持つ酸化物助触媒における課題】

近年の排ガス浄化触媒では、反応性の低い、エンジン始動の低温時でも十分な浄化効率を得るために、少しでも触媒を温めるためにエンジンの排気出口に直結した部位に触媒を設置するなどの工夫がしてある。このことは、さらに触媒中の酸化物助触媒の高温での相安定性を求める。エンジンからの排気ガスは 1273 K 以上に上り、さらに、未完全燃焼物が触媒上で燃えると、少なくとも 1373 K 以上の

耐熱性が要求される。Zr-Ce-O 系酸化物の発見は上述のとおり、OSC 面で改良された。酸化物助触媒に求められる機能は OSC であり、酸化物相の安定性は酸化物相の熱分解による OSC の低下が問題となる。Zr-Ce-O 系酸化物の状態図において室温から 1000 K 付近における生成相は CaF_2 -like 構造を有する立方晶、正方晶および単斜晶が存在する。実際に自動車触媒に混合して使用される温度域では 2 相、3 相の共存領域が存在し、相分離のために十分な OSC が発現できていない。本研究の課題は CaF_2 類似構造の酸化物を用い酸化還元を行って酸素を放出、吸収した後も安定な CaF_2 類似構造を保つことである。Fig.1-2 は Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の CaF_2 構造の相と CaF_2 相を還元して得られる pyrochlore 相を示す。pyrochlore 相に酸素を挿入した準安定相を含めこれら CaF_2 類似構造の安定相と準安定相の探索は重要な課題である。

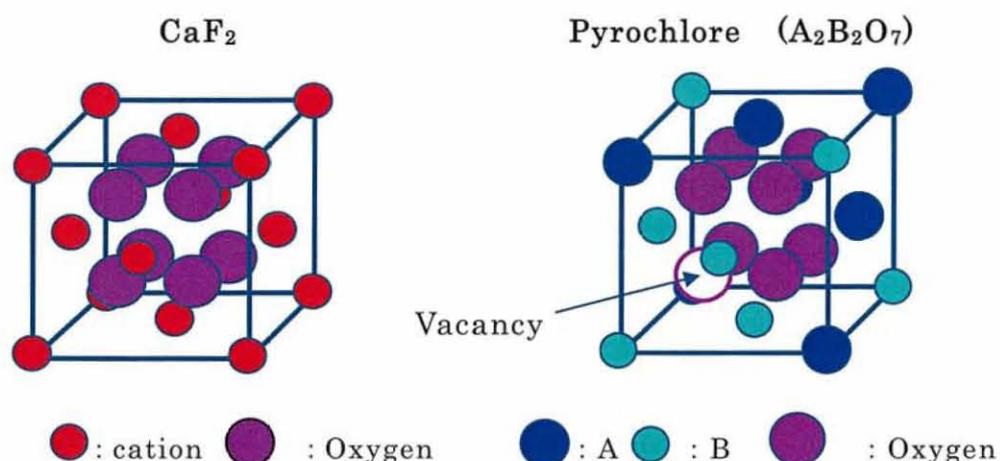


Fig.1-2 Schematic illustration of CaF_2 and pyrochlore structures.

1-2 本研究の目的

当研究室では Zr-Pr-O 系⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾に着目して研究を行っており、大きな酸素の不定比性を有する CaF_2 構造の単相である $\lambda\text{-(Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相をごく最近見出した。固相焼結法で作製された $\lambda\text{-(Zr}_{1/4}\text{Pr}_{3/4})\text{O}_{2-y}$ 相は少なくとも 1423 K で CaF_2 構造の安定した単相であった。Ce と同様に Pr は Pr^{3+} と Pr^{4+} の価数変化に伴い酸素の放出・吸収を行うことが出来る。 $\lambda\text{-(Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相は Ar 雰囲気下で昇温すると 573 K 付近から温度の上昇に伴い連続的に酸素を放出した。本研究は $\lambda\text{-(Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相に、

高温では 3 価で安定な Pr の代わりに 4 価の陽イオンとしてより安定な Ce で置換した $(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}$ に着目し研究を行い、工業的な製造方法として有効な共沈法を用いて試料を作製し、次のことを明らかにすることを目的とした。

(1) λ - $(Zr_{1/4}Pr_{3/4})O_{2-y}$ 相の Pr を Ce で置換した $Zr:(Pr+Ce)=1:3$ の $(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_x)O_{2-y}$ を基本組成とし、高温での酸化還元履歴と酸化物相の状態変化および酸素吸蔵能への影響を明らかにすること。

(2) 低温での速やかな酸素放出吸収を実現するため、 $(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}$ に一般に酸化触媒として作用を有すると報告がある金属を添加し母相に及ぼす影響と酸素吸蔵能への効果を明らかにすること。

1-3 測定手法に関する検討

実際の触媒では酸化雰囲気と還元雰囲気が瞬時に入れ替わるか、同時に酸化還元反応が行われ、求められる酸素吸蔵能にはその酸素の放出・吸収の速度の速さと、放出・吸収される酸素の量の多さが求められる。本研究では実触媒を想定した酸素不足状態で生じる還元雰囲気として H_2 を流通し、燃料不足状態、すなわち酸素過剰状態として酸素を流通させることにより、それぞれ触媒上での酸化還元状態を模擬的に作った。この酸化還元状態における助触媒酸化物試料の相状態と酸素の放出・吸収挙動を調べた。

【酸素放出特性の測定に関する手法の検討】

酸素放出吸収特性は示差熱重量同時測定装置(セイコー電子工業株式会社製 TG/DTA6300)を用いて測定した。実際に助触媒酸化物として触媒に混合されることを想定して、高温の排ガスにさらされた後の比表面積が低下した状態で優れた酸素の放出吸収特性が必要であるため、試料を O_2 ガス流通下 1373 K で 10.8 ks 焼鈍した。その後、1 回目の測定として、試料の重量を正確に秤量し、 $Ar+H_2$ ガス中 1373 K で 10.8 ks 還元し、 O_2 ガス中 773K で 7.2ks 酸化した。この酸化還元による重量変化を 3 回繰り返し、その時の重量変化を測定した。

【酸素吸蔵能(OSC)の測定に関する手法の検討】

酸素吸蔵能はガス吸着装置(大倉理研製：BP-1)を用いて測定した。測定装置を Fig.1-4 に示す。

ガス吸着装置はヒーター内に有るサンプルセルと TCD(Thermal Conductivity Detector)で構成されている。試料は空气中 1473 K で 1 h 酸化し、その後 H₂ ガス中 1373 K で 4 h 還元し、さらに空气中 973 K で 5 h 酸化した。この試料を 0.5 g 秤量しサンプルセルにセットした。ヒーターでサンプルを所定温度に昇温し、He ガスラインに H₂ ガスを流し、サンプルを還元した。キャリアガスに He ガスを用い、計量管で計量した O₂ ガスをサンプルセルにパルスで注入し、還元した試料が消費する酸素の量を酸素吸蔵能 (OSC) として採用した。試料を 373 K から 973 K までの所定の温度に昇温し OSC が発現するオンセット温度を測定した。試料の測定の前処理として、高温で酸化還元を行い、その後中温で酸化を行ったのは κ -(Zr_{1/2}Ce_{1/2})O_{2-y} 相においてこのような処理を行うことにより、著しく OSC が向上したためである。また、自動車触媒では 1273 K 以上で酸化雰囲気と還元雰囲気が瞬時に繰り返されるような環境で使用されることを考慮して、厳しい条件で酸化還元を行った。

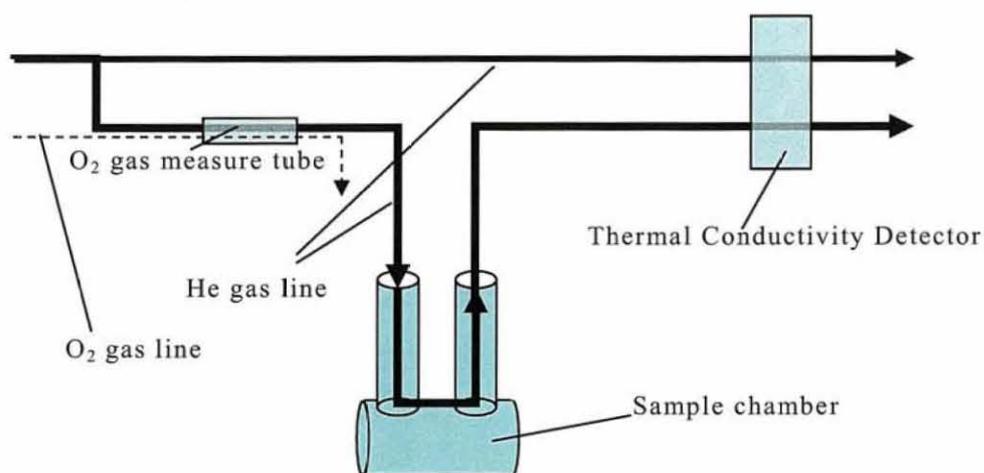


Fig.1-4 Schematic illustration of the gas adsorption experimental.

【本実験に用いた試料の表記方法】

本研究で用いた試料組成を表記するにあたり、数学的表記とは異なり、{ }の中に想定した CaF₂ 類似構造をとる陽イオンを示した。大括弧 [] の中には共沈法で作製した陽イオンの組成を示した。[] の外の陽イオンは共沈で作った酸化物に、後に含浸法で添加したことを示した。

1-4 本論文の構成

本論文は第1章から第7章までで構成されている。各章の内容について簡単に記す。

第1章では問題点と課題・目的・評価の方法を述べた。背景として自動車の排ガスを貴金属触媒を用いて浄化する際、反応場で酸素不足の時に酸素を供給し、酸素過剰時に酸素を吸蔵する酸化物助触媒の重要性についてのべた。酸化物助触媒にはエンジン始動時の低温で酸素を放出吸収できる特性と長時間の高速運転による高温での酸化物相の安定性が求められている。現在酸化物助触媒として主に使用されている Zr-Ce-O 系酸化物で大きな酸素の不定比性を有する

κ -(Zr_{1/2}Ce_{1/2})O_{2-y}相は以前に比べ、低温で酸素を放出吸収できるようになった。しかしながら、ハイブリッド車やアイドリングストップ車など出現により、さらに低温で酸素を放出吸収できる酸化物が望まれている。本研究は (Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y} 組成の酸化物の酸化還元履歴と酸化物相の状態および酸素放出吸収特性を調べ、低温で速やかに酸素を放出できる酸化物の開発を目指し、触媒活性な金属を添加し酸化時と還元時に現れる酸化物相への影響と酸素放出吸収特性を調べることを目的とした。

第2章では、(Zr_{2/8}Ce_{0.5/8}Pr_{5.5/8})O_{2-y} 組成の酸化物を示差熱・熱重量測定装置を用い、O₂ ガス中 773 K まで昇温酸化した後、Ar+5%H₂ ガス流通下で 1373 K まで昇温し室温まで冷却するプロセスを3回繰り返し還元ガス流通下での昇温に伴う重量変化を調べた。1回目の測定を行った後の2回目3回目の測定では酸素の放出に伴う重量減少の挙動は再現性よく、1回目の測定に比べて低温から酸素を放出し、放出速度に相当する重量減少の傾きが大きくなった。TG/DTA による測定の安定と酸素放出の改善に関し、酸化と還元を繰り返し行うことの重要性を示した。

第3章では、酸素を貯蔵できる CaF₂ 構造の母相となる Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の酸化還元に伴う相状態と酸素放出吸収特性を調べた。 λ -(Zr_{2/8}Pr_{6/8})O_{2-y} 相の Pr を Ce で置換すると λ 相は Ce で安定化されることがわかった。TG/DTA を用い Ar+5%H₂ ガスによる昇温還元実験を1回行うことで2回目3回目の酸素の放出速度は大幅に速くなり安定した再現性が得られることがわかった。Ce の置換量を増やしていくと(1<x<5)組成で XRD 回折ピークが広がり、さらに Ce の置換量を増やしていくと XRD ピークはシャープな CaF₂ 構造の C-(Zr_{2/8}Ce_{6/8})O_{2-y} 相へと移ってい

った。(1<x<5)の組成範囲は Pr 側の λ 相と Ce 側の C 相の 2 相の間の 2 相共存領域では低温で酸素を速やかに放出する λ 相と温度の上昇に伴い徐々に酸素を放出する C 相の性質が共存することを明らかにした。

第 4 章では、Cu を添加した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(x-6)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ の酸化還元に伴う相状態と酸素放出・吸収特性について調べた。Cu を添加すると λ 相と C 相は微細に混合し格子定数は一連の相のように連続的に変化することがわかった。(0 \leq x<5)の組成範囲で Cu 添加により pyrochlore-like 相が出現し、Ar+5% H_2 ガス中での昇温による酸素放出特性は Cu 添加により酸素の放出速度はいっきに大きくなった。OSC の測定結果では、すべての組成において Cu の添加により低温での OSC が発現した。 λ 相および C 相に Cu を添加した場合に析出した pyrochlore-like 相の微視的な混合状態と酸素の放出吸収特性について述べた。

第 5 章では、Sn 単独および Sn,Cu を添加した $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(x-6)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ の酸化還元に伴う相状態と酸素放出吸収特性について調べた。Pr-rich 側の組成、Ce-rich 組成にかかわらず Sn は母相への溶解度が小さく、酸化還元を繰り返すことによって、還元状態では Sn 相として、酸化状態では SnO_2 相として観察された。添加した Sn は母相の表面近傍で酸素放出の活性点となり、酸素放出量が増大し、OSC のオンセット温度を低下させることがわかった。Cu, Sn を共添加した場合 Ce-rich 組成と Pr-rich 組成では共添加の効果が異なり、Pr-rich 組成側では酸素を放出吸収しない Zr-Pr-Sn-O 系の pyrochlore 相が析出し、酸素放出量は少なくなった。Ce リッチ相では Sn は Cu と共添加し還元すると Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn , $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ の化合物を作り、酸化還元を繰り返すことによって化合物は分解し、 SnO_2 , CuO は微分散されて酸素放出量、OSC 共に改善された。添加元素の分散性と酸素放出吸収特性に関する具体例について述べた。

第 6 章では、Mn 単独および Cu,Mn を共添加した $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(x-6)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ の酸化還元に伴う相状態と酸素放出吸収特性について調べた。Pr を $x=1.2\sim 1.5$ 含む組成では、Cu 共添加の有無にかかわらず還元したときに少し溶解した Mn は母相に導入された酸素欠損の規則配列を誘起し、pyrochlore-like 相の誘起剤として働いた。その後、973 K で再酸化すると Mn^{3+} および Mn^{4+} は母相に溶解し pyrochlore-like 相を安定化した。Cu 無添加で pyrochlore-like 相が析出することから Cu と同様に Mn は pyrochlore-like 相の誘起剤として働くことがわかった。Pr を含まない $x=0$ の場合、Cu が単独では誘起剤として働かない組成でも、Mn は単独で pyrochlore-like 相の誘起剤として作用した。Mn 単独と Cu,Mn 共添加の場合を比較すると、pyrochlore-like 相の超格子回折ピークは Cu,Mn 共添加することにより

シャープになり Cu,Mn の相乗効果が確認された。Cu,Mn の相乗効果による pyrochlore-like 相の安定化に対応した OSC の変化について述べた。

第 7 章では、本研究から得られた知見を総括した。本研究では CaF_2 構造の酸化物として酸素の大きな非化学量論組成を呈する $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ の酸化物を用いて高温で還元した後中温で酸化するプロセスを行うことにより、速やかに酸素を放出吸収できることを明らかにした。酸素を貯蔵する 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を創造することにより酸素放出吸収特性に優れた酸化物が得られた。低温で酸素を素早く放出できる酸化物には大きな酸素の非化学量論組成を持ち高温での酸化還元雰囲気さらされても酸化物相が安定であることが必要となる。 $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ は工業的な製法である共沈法で作製でき、1473 K 酸化雰囲気と 1373 K 還元雰囲気で CaF_2 構造を保った。 CaF_2 構造は母相に酸素欠損が規則配列しやすい。触媒活性な金属を添加すると母相に導入された酸素欠損の規則配列を誘起し、陽イオンによっては母相に固溶する場合としない場合があり、それぞれ作用が異なった。添加する金属の性質、添加する量と分布状態、添加した金属の作用の相乗効果を制御することが重要であると議論した。

参考文献

- (1) J.H.Jones, J.T.Kumer, K.Otto, M.Shelef, and E.Weaver, *Environ. Sci.&Tech.* **5**, 790 (1971).
- (2) H.C.Yao, and Y.F.Yu Yao, *J. Catal.* **86**, 254 (1984).
- (3) S.Matsumoto, N.Miyoshi, T.Kanazawa, M.Kimura, and M.Ozawa, *Catal. Sci. and Tech.* **1**, 335 (1991).
- (4) M.Ozawa, M.Kimura, and A.Isogai, *J. Mater. Sci.* **26**, 4818 (1991).
- (5) M.Ozawa, M.Kimura, and A.Isogai, *J.Alloys and Comp.* **193**, 73 (1993).
- (6) H.S.Gandhi, A.G.Piken, M.Selef, and R.G.Delesh, *SAE paper* 76021 (1976).

- (7) M.Funabiki, and T.Yamada, *SAE paper 881684 (1988)*
- (8) A.Trovarelli, F.zamar, J.Llorca, C.Leitenburg, G.Doletti, and J.T.Kiss, *J.catal.* **169**, 490 (1997).
- (9) S.matsumoto, N.Miyoshi, M.Ozawa, and M.Kimura, *SAE paper 891970 (1989)*.
- (10) M.Ozawa, M.Kimura, A.Isogai, *J. Alloy. Compd.* **193**, 73 (1993).
- (11) J. Fan, Xiaodong Wu, Xiaodi Wu, Q.Liang, R. Ran, and D.Weng, *Applied Catalysis B*, **81**, 38 (2008)
- (12) L.Liu, B.Liu, L.Dong, J.Zhu, H.Wan, K.Sun, B.Zhao, H.Zhu, L.Dong, and Y.Chen, *Applied Catalysis B*, **90**, 578 (2009).
- (13) J.Mikulova, S.Rossignol, J.Barbier Jr, D.mesnard, C.Kappenstein. D.Duprez, *Applied Catalysis B*, **72**, 1 (2007).
- (14) G.Qi, R.T.Yang, R.Chang, *Applied Catalysis B*, **51**, 93 (2004)
- (15) S.Otsuka-Yao, H.Morikawa, N.Izu and K.Okuda, *J. Jpn. Inst. Met.* **59**, 1237 (1995).
- (16) S.Otsuka-Yao-Matsuo, T.Omata, K.Sogawa and T.Murota, *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the MMIJ* 173 (2008).
- (17) Z.C.Kang and L.Eyring, *J. Solid State Chem.* **155**, 129 (2000).
- (18) M.Yu.Siney, G.W.Graham, L.P.Haack and M.Shelef, *J. Mater. Res.* **11**, 1960 (1996).

- (19) J.Mikulova, S.Rossignol, F.Gerard, D.Mesnard, C.Kappenstein and D.Duprez, *J. Solid State Chem.* **179**, 2511 (2006).
- (20) C.K.Narula, L.P.Haack, W.Chun, H.-W.Jen and G.W.Graham, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 3634 (1999).

第2章 $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8})\text{O}_{2-y}$ 組成試料の熱重量法による酸素放出吸収挙動の評価

2-1 緒言

低温で速やかに酸素を放出できる酸化物の開発を目的に多くの研究がなされている。⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾以前、発見された $(0.5\text{ZrO}_2-0.5\text{CeO}_2)$ 組成を還元して得られる $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に酸素を挿入して得られる κ 相は酸素を速やかに放出できる。⁽¹⁾ κ 相は還元状態で安定な pyrochlore 相と酸素欠損に酸素が挿入された準安定相との間でスムーズな酸素の移動がなされている。本研究では CaF_2 構造の酸化物として $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ を用い示差熱・熱重量測定装置で酸素ガス流通下で酸化した後、 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ガスの流通下で昇温還元し、この操作を2回目、3回目と繰り返し還元実験を行った。還元実験では酸素を放出する温度と酸素の放出速度に相当する重量減少の傾きを測定した。

本章では $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8})\text{O}_{2-y}$ を用い酸素の放出吸収挙動を示差熱・熱重量測定装置を用いて還元ガスの流通下における酸化還元を繰り返し行ったときの酸素の放出挙動を調べた。

2-2 実験

2-2-1 試料の合成

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液を濃度が $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$ の組成になるように酸化物換算で 100 g/L となるように調整した。Zr、Ce、Pr の各イオンを4価の水酸化物として共沈させるように混合水溶液には総金属イオンと同じモル数の H_2O_2 を添加した。この混合水溶液をローラーポンプを用いて 4 mol/L のアンモニア水溶液の中に逆添加し、均一な複合酸化物が得られる様に留意した。得られた水酸化物はろ過洗浄の後、空气中 673 K で 5 h 仮焼し出発試料とした。

2-2-2 酸素放出特性の測定

示差熱・熱重量測定装置(セイコー電子工業株式会社製: TG/DTA6300)を用い Ar+5% H_2 ガス流通下の重量減少の開始時間と減少速度を酸素の放出・吸収特性として調べた。昇温プログラムを Fig.2-1 に示す。

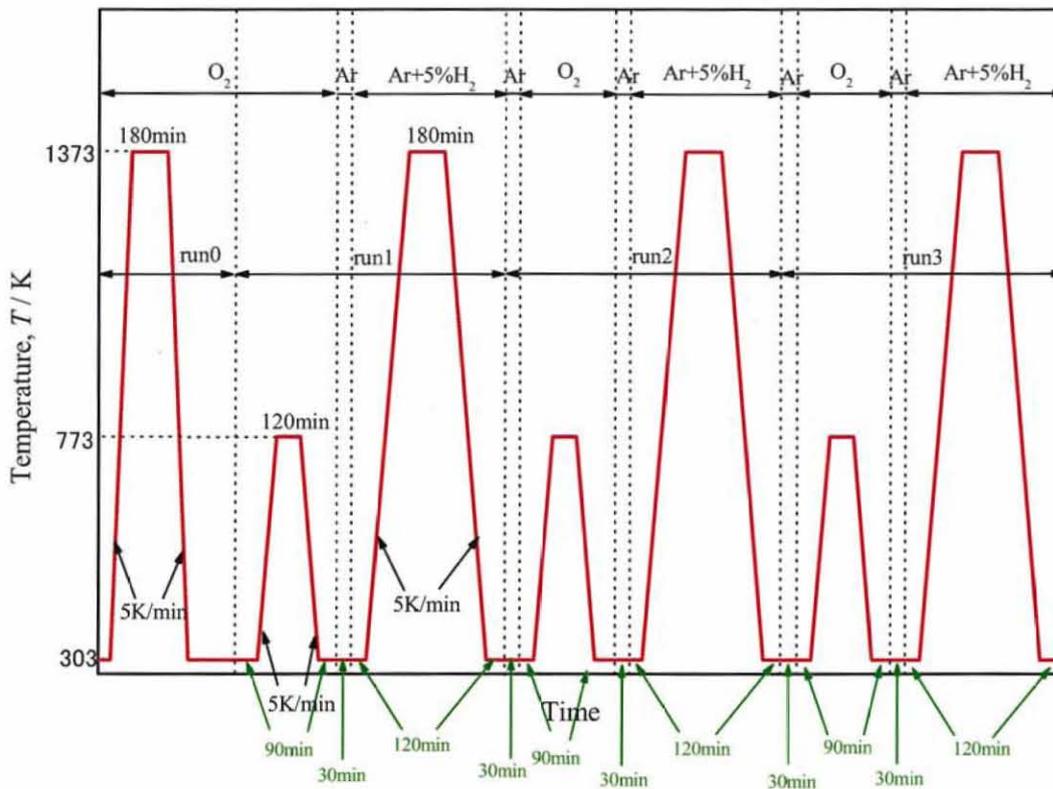


Fig.2-1 Schematic description of temperature-time pattern for TG measurement.

酸化物助触媒は高温での酸化還元雰囲気さらされることを考慮して、まず、TG/DTA 装置を用い白金ルツボ内にセットした出発試料を O_2 ガス流通下 1373 K で焼鈍した。試料を一旦取り出して正確に 100 mg 秤量し、再度、白金ルツボ内にセットし、系内には O_2 ガスを流した。次に $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で昇温して、773 K に 7.2 ks 保持することにより試料中の酸素濃度を調整した。その後 O_2 ガス中、 $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で 303 K まで降温した。Ar ガスを 900 s 流し装置内の O_2 ガスを追い出した後、Ar+5% H_2 ガスに切り替えて $100\text{ ml}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の流量で流しながら 7.2 ks 保持し

た。次に、303 K から 1373 K まで $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ で昇温することにより酸素放出挙動（1 回目の昇温還元実験）を調べた。1373 K に 10.8 ks 保持した後、 $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ で 303 K まで降温して O_2 ガスに切り替えた。次に $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で 773 K まで昇温した（1 回目の酸素吸収実験）。7.2 ks 保持後に $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で 303 K まで降温して、その後に $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ガスに切り替え、1373 K まで昇温して酸素の放出挙動を調べる 2 回目の昇温還元実験を行った。この操作を 3 回繰り返した。本研究では 3 回目の昇温還元実験の測定結果、すなわち $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 雰囲気下で 303 K から 1373 K まで $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ で昇温した時の重量減少を酸素の放出特性として採用した。

2-2-3 粉末 X 線回折測定

出発試料を O_2 ガス中 1373 K で 3 h 焼鈍した試料、 O_2 ガス中焼鈍した後 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ガス中 1373 K で 3 h 還元した試料、還元後 O_2 ガス中 773 K で 2 h 酸化した試料、還元後再酸化し、その後さらに $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 中 1373 K で還元した試料の酸化物相の変化を観察した。1373 K と高温で酸化還元し、その後 773 K と中温で酸化したのは、このような操作により pyrochlore-like 構造の $\kappa\text{-(Zr}_{1/2}\text{Ce}_{1/2})\text{O}_{2-y}$ 相が出現して酸素放出吸収特性および OSC が向上するという現象が Zr-Ce-O 系酸化物において見出されているからである。⁽¹⁾この一連のプロセス、すなわち 1373 K での焼鈍、1373 K での還元、773 K での酸化、1373 K で還元を行った各試料の相状態は粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (リガク製: RINT2550HL) を用いて同定した。本実験における焼鈍温度 1373 K は大変過酷な条件ではあるが、厳しい環境で使用される実際の自動車排ガス触媒材料を考慮して、あえてこの条件を採用した。

2-3 結果

示差熱・熱重量分析装置を用いた $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ガス流通下で昇温したときの酸素放出に伴う重量減少とその後 O_2 ガス流通下で昇温したときの酸素吸収に伴う重量変化を測定した。Pr を多く含む $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$ 組成の測定結果を Fig.2-2 に示す。

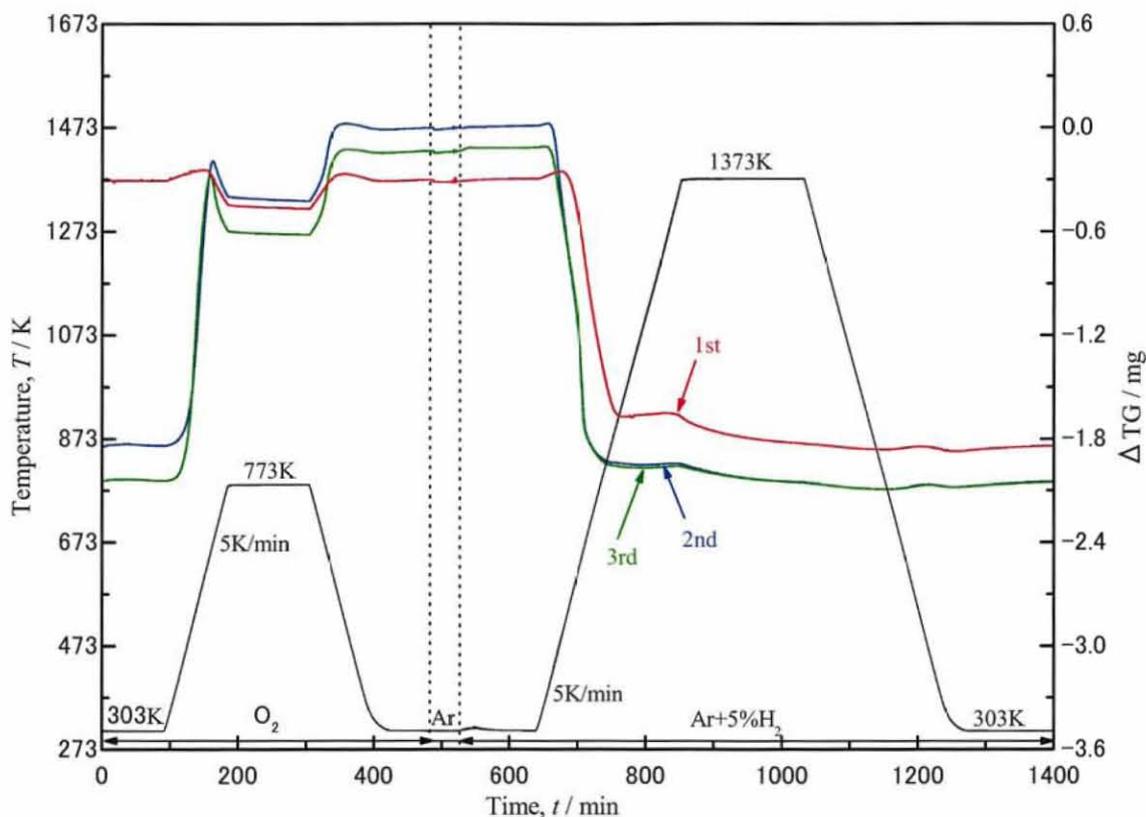


Fig.2-2 TG-curves for $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$ sample.

横軸で示した測定時間 500 min までの O_2 ガス中での酸化に関し、1 回目から 3 回目の測定すべてにおいて昇温すると 570 K 付近から酸素を放出し重量減少が生じた。773 K で保持すると重量減少はなくなり、降温時に酸素の吸収による重量増加が生じた。その後、 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ガス流通下で昇温すると、550 K 付近から重量減少が開始され 700 K 付近で重量減少は止まった。500 min 以上の $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ガス流通下での還元雰囲気における酸素放出の挙動を調べた結果、1 回目の還元に比べ 2 回目 3 回目の還元が早い温度から生じ、重量の減少は多くなった。すなわち、還元実験を 2 回、3 回と繰り返すことによって、より低温から酸素を放出し、放出される酸素の量が大きくなった。

酸化還元を 2 回 3 回と繰り返すと、測定開始から 1400 min 付近の ΔTG はほぼ同じになった。還元した後の酸化物中の酸素の量、すなわち酸化物の相状態が酸化還元を繰り返すことで安定することがわかった。

出発試料を O₂ ガス中 1373 K で 3 h 焼鈍した試料、O₂ ガス中焼鈍した後 Ar+5%H₂ ガス中 1373 K で 3 h 還元した試料、還元後 O₂ ガス中 773 K で 2 h 酸化した試料、還元後再酸化し、その後さらに Ar+5%H₂ 中 1373 K で還元した試料の粉末 XRD 測定結果を Fig.2-3 に示す。

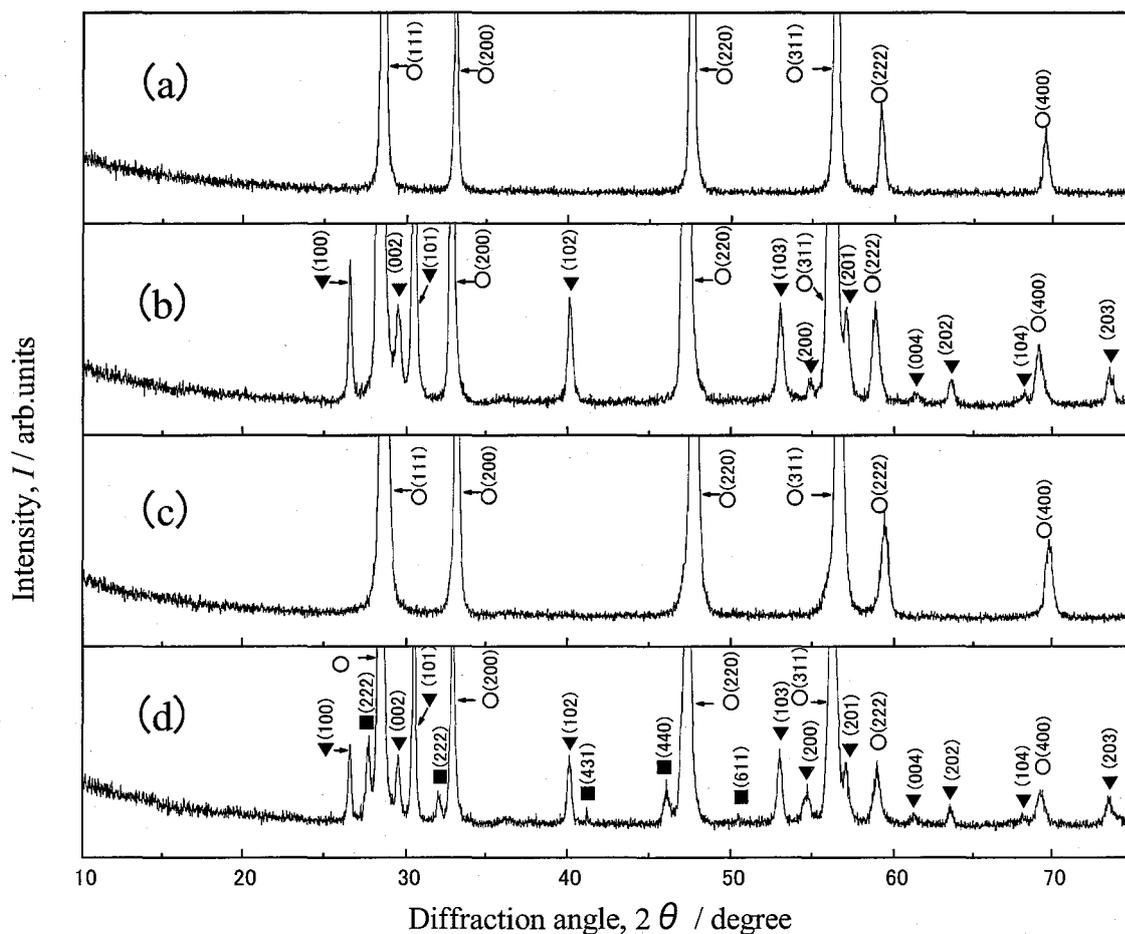


Fig.2-3 XRD patterns for Pr-rich $\{[Zr_{2/8}Ce_{0.5/8}Pr_{5.5/8}]\}O_{2-y}$ sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a):annealed at 1373 K in O₂. (b): reduced at 1373 K in Ar+5%H₂ gas after annealing at 1373 K in O₂, (c): re-oxidation at 773 K in O₂. (d):re-reduced at 1373 K in Ar+5+H₂.
○ : λ ■ : σ-like ▼ : A-Pr₂O₃

O₂ ガス中 1373 K で焼鈍した試料 Fig.2-3(a)は CaF₂ 構造の回折パターンを示し、(0.25ZrO₂-0.75ZrO₂)組成で安定な CaF₂ 構造のλ相として指数付けできた。回折ピークがシャープなことからほぼ単相と見ることが出来る。Ar+5%H₂ ガス中 1373 K で還元した試料 Fig.2-3(b)は A-Pr₂O₃ が析出した。Pr を Ce で置換した $\{[Zr_{2/8}Ce_{0.5/8}Pr_{5.5/8}]\}O_{2-y}$ で Ar+5%H₂ 中 1373 K と高温で還元した場合に析出した。A-Pr₂O₃ の析出は固相反応で得られたλ相を 1423 K の H₂ 中で還元した場合に観察されており矛盾しない。⁽⁹⁾還元後 773 K で酸化した試料は還元によって分離した Pr は母相に固溶し回折ピークはシャープな単相のλ相に帰属することが出来た。さらにその後 Ar+5%H₂ 中 1373 K で還元した試料は、λ相と A-Pr₂O₃ 相、σ-like 相が観察された。σ-like 相は Pr-O 系酸化物で不定比の酸化物 σ-PrO_x で Pr₂O₃ などで報告されている C-希土構造と同じ回折パターン呈する。⁽⁸⁾TG/DTA で酸素放出前の 1 回目の還元前の O₂ ガス中 1373 K で焼鈍した試料 Fig.2-3(a)と 2 回目の還元を行う前の O₂ ガス中 773 K で酸化した試料 Fig.2-3(c)を比べると、どちらも CaF₂ 構造で単相のλ相で、差異は認めることが出来なかった。

2-4 考察

TG/DTA 測定による酸素の放出特性を調べた結果、Pr は比較的 3 価で安定であり $\{[Zr_{2/8}Ce_{0.5/8}Pr_{5.5/8}]\}O_{2-y}$ 組成の場合は酸素中でも 570 K 付近から酸素を放出することがわかった。1 回目の測定では、測定前に O₂ ガス中 1373 K で焼鈍したサンプルは O₂ ガス流通下で昇温すると温度上昇と共に重量が上昇し酸素が吸収されたことがわかった。

TG/DTA による酸素放出挙動は 1 回目の還元実験に比べ 2 回、3 回と還元実験を繰り返すことにより酸素を放出する温度は低くなり、酸素を放出する速度は速くなることがわかった。

1 回目の還元実験を行う前の試料 (Fig.2-3(a))、すなわち O₂ ガス中 1373 K の高温で 3 h 焼鈍した試料と、2 回目の還元実験を行う前の試料 (Fig.2-3(c))、すなわち Ar+5%H₂ 中で 3 h 還元した後に O₂ ガス中 773 K 試料の XRD 測定結果を比べてみると、どちらの XRD パターンも CaF₂ 構造で単相のλ相と同定され、サンプル間の差異は観察されていない。

1 回目の還元実験を行った後 2 回目 3 回目と酸素を放出する温度が低くなり、放出の速度が速くなったことは還元前の試料に差異がなく、不明な点が多く残る。

酸素放出の反応は複雑であり、 $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ で示す、全組成域での詳細な検討が必要である。

2-5 結言

本研究の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ を示差熱・熱重量測定装置による酸素放出特性の測定に関し、Pr リッチ組成側の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$ を用い還元実験を行い、得られた結果は次の通りである。

- (1) Pr リッチ側組成の試料を Ar+5% H_2 ガス雰囲気下で還元実験を繰り返し行うことで酸素を放出する温度は低くなり放出する速度は速くなり、安定した再現性が得られた。
- (2) 酸化物助触媒は高温での酸化還元雰囲気さらされることを考慮して、出発試料を O_2 ガス流通下 1373 K で焼鈍したサンプルにおいて、比表面積が小さい状態で、還元酸化を繰り返すことによって酸素の速やかな放出ができた。

CaF_2 構造の酸化物の還元酸化を繰り返し、還元により導入された酸素欠損に酸素を入れることによって酸素のスムーズな移動ができることは $(0.5\text{ZrO}_2-0.5\text{CeO}_2)$ 組成の κ 相でわかった。 ⁽¹⁾ 本実験では κ 相で見られた相状態の変化は観察できなかったが、還元酸化を繰り返すことで酸素の放出温度が下がり、放出の速度が向上することがわかった。次章では $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ の全組成域における酸化時と還元時の相状態を調べ、酸素放出特性に及ぼす影響を考察する。以降の実験では再現性がよく、最も優れた酸素放出特性を評価できるように酸素の放出特性を示差熱・熱重量測定における3回目の還元実験による重量変化で議論する。

参考文献

- (1) S.Otsuka-Yao, H.Morikawa, N.Izu and K.Okuda, *J. Jpn. Inst. Met.*, **59**, 1237 (1995).
- (2) M.Ozawa, M.Kimura and A.Isogai, *J. Alloys Compd.* **193**, 73 (1993).

- (3) S.Otsuka-Yao-Matsuo, T.Omata, N.Izu and H.Kishimoto, *J. Solid State Chem.* **138**, 47 (1998).
- (4) N.Izu, T.Omata and S.Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Alloys Compd.* **270**, 107 (1998).
- (5) T.Omata, H.Kishimoto, S.Otsuka-Yao-Matsuo, N.Ohtori and N.Umesaki, *J. Solid State Chem.* **147**, 573 (1999).
- (6) M.Ozawa, *J. Alloys Compd.* **886**, 275 (1998).
- (7) T.Murota, T.Hasegawa, S.Aozasa, H.Matsui and M.Motoyama, *J. Alloys Compd.* **193**, 298 (1993).
- (8) S.Yao, H.Tanaka and Z.Kozuka, *J. Jpn. Inst. Met.* **55**, 1216 (1991).
- (9) S.Otsuka-Yao-Matsuo, T.Omata, K.Sogawa and T.Murota, *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the MMIJ* 173 (2008).

第 3 章 Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の相状態と酸素放出・吸収特性

3-1 緒言

世界中で環境問題が大きく取り上げられている中、自動車の排ガスは新興国を含み全世界で規制されるようになった。自動車触媒に混合される酸化物助触媒にはエンジン始動時の低温から速やかに酸素を放出、吸収出来る特性と、長時間の高速走行が続いた高温排ガス中の相安定性が求められる。⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾現在 Zr-Ce-O 系酸化物が主力として使用されているが、1473 K と高温でも相安定な酸化物で、573 K 以下の低温での大きな酸素吸蔵能 (OSC : oxygen storage capacity) を有する酸化物系が探究されている。当研究室では Zr-Pr-O 系⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾に着目して研究を行っており、大きな酸素の不定比性を有する CaF_2 構造の単相である $\lambda\text{-(Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相をごく最近見出した。⁽¹³⁾ $\lambda\text{-(Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相は Ar 雰囲気下で昇温すると 573 K 付近から温度の上昇に伴い連続的に酸素を放出した。水素雰囲気下の 1423 K では若干のパイロクロア類似相 (pyrochlore-like 相) と A- Pr_2O_3 相が析出しており還元雰囲気下での相安定性を高めることが課題として残っていた。

本章では、 $\lambda\text{-(Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相の Pr を 4 価のイオンとしてはより安定な Ce で置換した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ 組成の試料を作製して、高温での酸化還元を行い、相の状態を調べた。さらに昇降温に伴う酸素の放出・吸収挙動および O_2 パルス打ち込みによる酸素吸蔵能について調べた。

3-2 実験

3-2-1 試料の合成

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液を濃度が $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ の組成 ($0 \leq x \leq 6$) の酸化物換算で 100 g/L となるように調整した。Zr、Ce、Pr の各イオンを 4 価の水酸化物として共沈させるように混合水溶液には総金属イオンと

同じモル数の H_2O_2 を添加した。この混合水溶液をローラーポンプを用いて 4 mol/L のアンモニア水溶液の中に逆添加し、均一な複合酸化物が得られる様に留意した。得られた水酸化物はろ過洗浄の後、空气中 673 K で 5 h 仮焼し出発試料とした。

3-2-2 粉末 X 線回折測定

出発試料を空气中 1473 K の高温で 1 h 酸化した。次に、 H_2 中 1373 K で 4 h 還元した。さらに空气中 973 K で 5 h 酸化した。高温で酸化還元を行い、その後中温で酸化したのは、このような操作により pyrochlore-like 構造の $\kappa\text{-(Zr}_{1/2}\text{Ce}_{1/2})\text{O}_{2-y}$ 相が出現して酸素放出・吸収特性および OSC が向上するという現象が Zr-Ce-O 系酸化物において見出されているからである。⁽¹⁾この一連のプロセス、すなわち 1473 K での酸化、1373 K での還元、973 K での酸化を行った各試料の相状態は粉末 X 線回折(XRD)装置(リガク製：RINT2550HL)を用いて同定した。本実験における焼鈍温度 1473 K は大変過酷な条件ではあるが、厳しい環境で使用される実際の自動車排ガス触媒材料を考慮して、あえてこの条件を採用した。

3-2-3 酸素放出吸収特性

3-2-3(a) 酸素放出特性の測定

示差熱・熱重量測定装置(セイコー電子工業株式会社製：TG/DTA6300)を用い H_2 ガス流通下の重量減少の開始時間と減少速度を酸素の放出・吸収特性として調べた。酸化物助触媒は高温での酸化還元雰囲気さらされることを考慮して、まず、TG/DTA 装置を用い白金ルツボ内にセットした出発試料を O_2 ガス流通下 1373 K で焼鈍した。試料を一旦取り出して正確に 100 mg 秤量し、再度、白金ルツボ内にセットし、系内には O_2 ガスを流した。次に $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で昇温して、773 K に 7.2 ks 保持することにより試料中の酸素濃度を調整した。その後 O_2 ガス中、 $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で 303 K まで降温した。Ar ガスを 900 s 流し装置内の O_2 ガスを追い出した後、Ar+5% H_2 ガスに切り替えて $100 \text{ ml} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の流量で流しながら 7.2 ks 保持した。次に、303 K から 1373 K まで $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ で昇温することにより酸素放出挙動

(1回目の昇温還元実験)を調べた。1373 Kに10.8 ks保持した後、 $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ で303 Kまで降温して O_2 ガスに切り替えた。次に $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で773 Kまで昇温した(1回目の酸素吸収実験)。7.2 ks保持後に $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で303 Kまで降温して、その後に $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ガスに切り替え、1373 Kまで昇温して酸素の放出挙動を調べる2回目の昇温還元実験を行った。この操作を3回繰り返した。本研究では3回目の昇温還元実験の測定結果、すなわち $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 雰囲気下で303 Kから1373 Kまで $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ で昇温した時の重量減少を酸素の放出特性として採用した。

3-2-3(b) 酸素吸蔵能(OSC)の測定

酸素吸蔵能(OSC)はガス吸着装置(大倉理研製:BP-1)を用いて測定した。1373 Kで H_2 還元した後973 Kで酸化することにより調整した試料0.5 gを専用の測定セルにセットし、373 Kから973 Kまでの所定の温度に昇温した。次いで2次圧0.5 Mpaで H_2 ガスを導入し900 s還元を行った。 H_2 ガスはHeで300 s置換し、 1 cm^3 の計量管で計量した O_2 ガスをHeのキャリアガス中にパルスで導入し、TCDで検出した。試料が O_2 を吸収するとキャリアガス中の O_2 量は減少する。減少が無くなるまでパルス導入を繰り返し行い、 O_2 ガスの減少量の総和をOSCとした。

3-3 結果

3-3-1 空气中1473 Kで酸化した時の酸化物の相状態

Fig.3-1に粉末XRD測定結果を示す。1873 Kでの固相焼結法で作成した λ - $(\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相は1423 Kまで単相として安定であった。⁽¹²⁾本研究の共沈法で作成した酸化物 $x=6$ の試料は1473 Kの高温で酸化すると二種類の CaF_2 パターンが混合した相状態になっており、固相焼結法を用いた試料とは異なった結果となった。

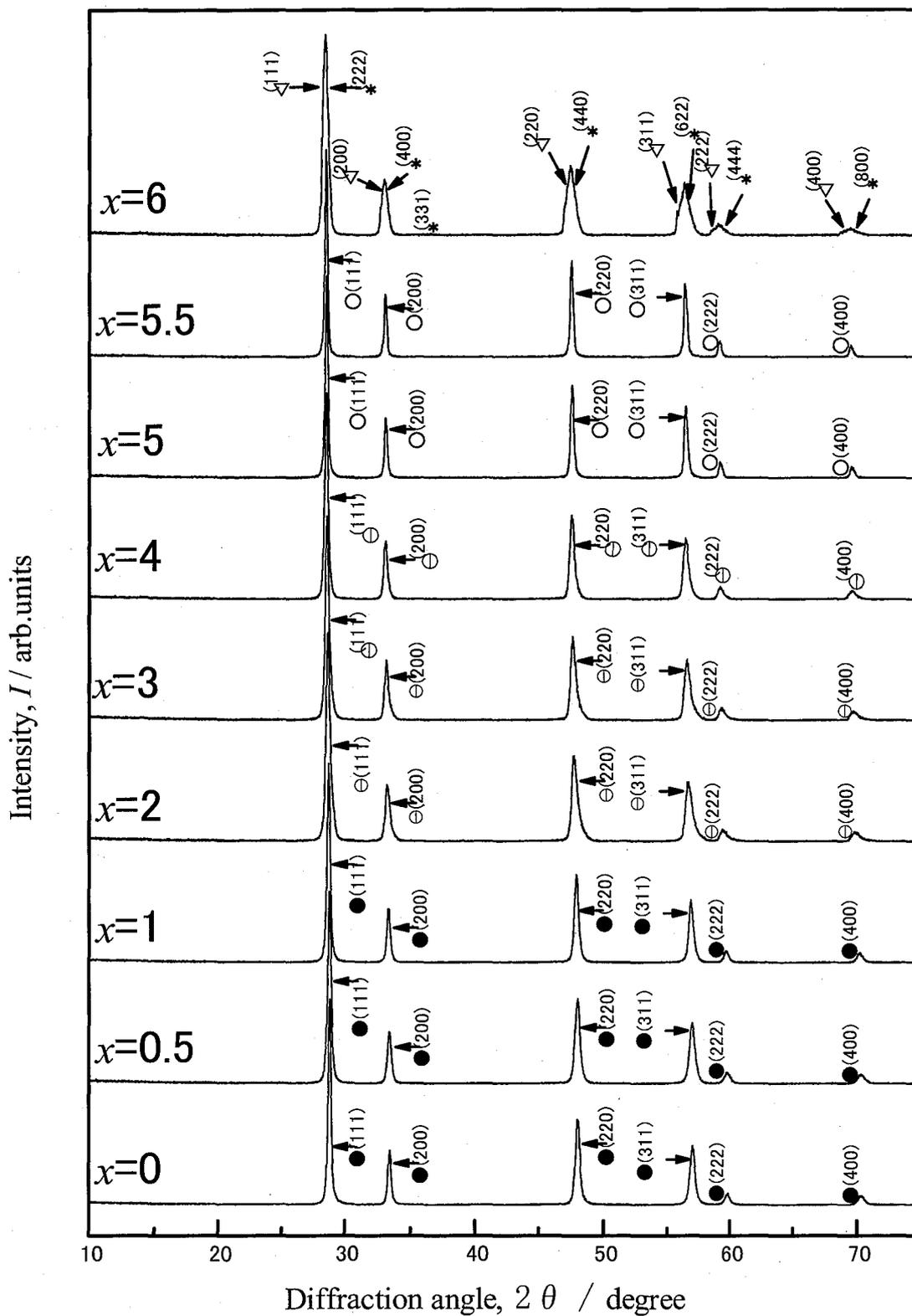


Fig.3-1 XRD patterns for $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ samples oxidized at 1473 K for 1 h in air.

○ : $\lambda + \text{C}$, ○ : λ , ▽ : λ_{Pr} , * : λ_{Zr} , ● : C

共沈法で作った試料には組成ムラが存在したと推定すると、低角度側の回折ピークは Pr リッチ組成の相、高角度側の回折ピークは Zr リッチ組成の相となるので、それぞれ λ_{Pr} 相および λ_{Zr} 相として定義して CaF_2 構造により指数付けした。 $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ ($x=5.5$)と少しだけ Ce で置換すると CaF_2 回折パターンは 1 種類になり、固相焼結法で得られた結果と一致して仕込み組成の λ 相が得られたことが分かった。共沈法の場合組成むらが生じやすく、Ce 無添加の場合には二相状態に分離しやすいことがわかった。

Ce の置換量を増やしていくと $1 < x < 5$ 組成で XRD 回折ピークの幅が広がった。更に Ce の置換量を増やしていくと XRD ピークは再びシャープになり単相の CaF_2 構造すなわち $\text{C}-(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相へと移っていった。 λ 相と C 相は同じ CaF_2 構造を有する。すなわち、 $1 < x < 5$ で XRD 回折のピーク幅が広がった組成範囲は Pr 側の λ 相と Ce 側の C 相の二相が混合する領域である。

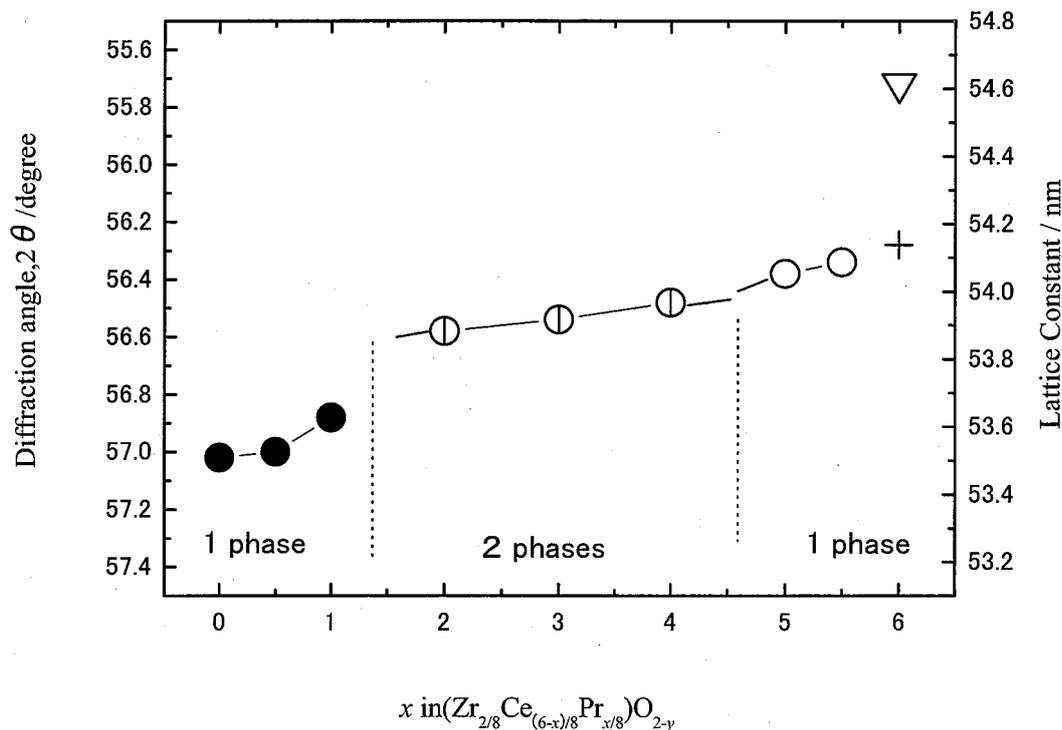


Fig.3-2 Variation of diffraction angle 2θ of (311) plane for oxidized sample at 1473 K for 1 h in air.

⊙ : $\lambda + \text{C}$, ⊙ : λ , ▽ : λ_{Pr} , * : λ_{Zr} , ● : C

Fig.3-2 に(311)面の回折角度をプロットした。Ceの添加量を増やしていくと格子定数は次第に小さくなった。二相共存領域の途切れる $1 < x < 2$ に明らかな段差が認められた。

3-3-2 水素中 1373 K で還元した時の酸化物の相状態

1473 K で酸化した後 1373 K で還元した試料の粉末 XRD 測定結果を Fig.3-3 に示す。 $x=6$ の試料は λ 相に混じって A-Pr₂O₃ および C 希土構造が観察された。C 希土構造は Pr₂O₃, Ce₂O₃ など報告されているが、Pr-O 系の場合には C 希土構造に酸素が溶解した σ -PrO_x 相も C 希土構造と類似の回折パターンを呈する。⁽¹³⁾ 故に Fig.3-3 中の C 希土-like 相は σ -like 相と記すこともできる。A-Pr₂O₃ が析出しているので、 λ 相の組成が Zr リッチになっていると推察した。そこで、 $x=6$ の λ 相を λ_{Zr} 相として指数付けした。 $x=5.5, 5, 4, 3$ と Ce の量を増やすと C 希土-like 相は消滅し、A-Pr₂O₃ は次第に小さくなっていった。 $x=5.5, 5$ における λ 相は回折ピークがシャープなのでほぼ単相とみなすことが出来る。 $x=4$ では回折ピークはブロードになり、 $x=2, 3$ では回折ピークは 2 本に分離して、これらの組成では λ 相と C 相の二相共存領域であることが分かった。この時の(311)面の回折角度のプロットを Fig.3-4 に示す。図中の上向きの矢印は A-Pr₂O₃ が析出した影響を示しており、Pr が母相である λ 相に溶解した場合には格子定数は矢印の方向により大きな値になるはずである。Ce³⁺ と Pr³⁺ のイオン半径を考えると C 相の格子定数は Ce 量の増大に伴って大きくなってよいのだが、Fig.3-4 から明らかなように実際には小さくなっていった。C 相では Ce³⁺ と Ce⁴⁺ が混在していること、すなわち Ce で置換するに伴い Ce⁴⁺ が増えることに起因している。Fig.3-2 と Fig.3-4 に示す酸化状態と還元状態の C 相と λ 相の格子の大きさを比較すると、C 相は還元しても格子定数はあまり変わらず、 λ 相は還元することによって格子定数は明確に大きくなった。二相共存領域での回折ピークが Fig.3-4 の還元状態ではっきりと分かれて観察されたのは、このように格子定数の伸びに表れた差のためであることがわかった。

Intensity, I / arb. units

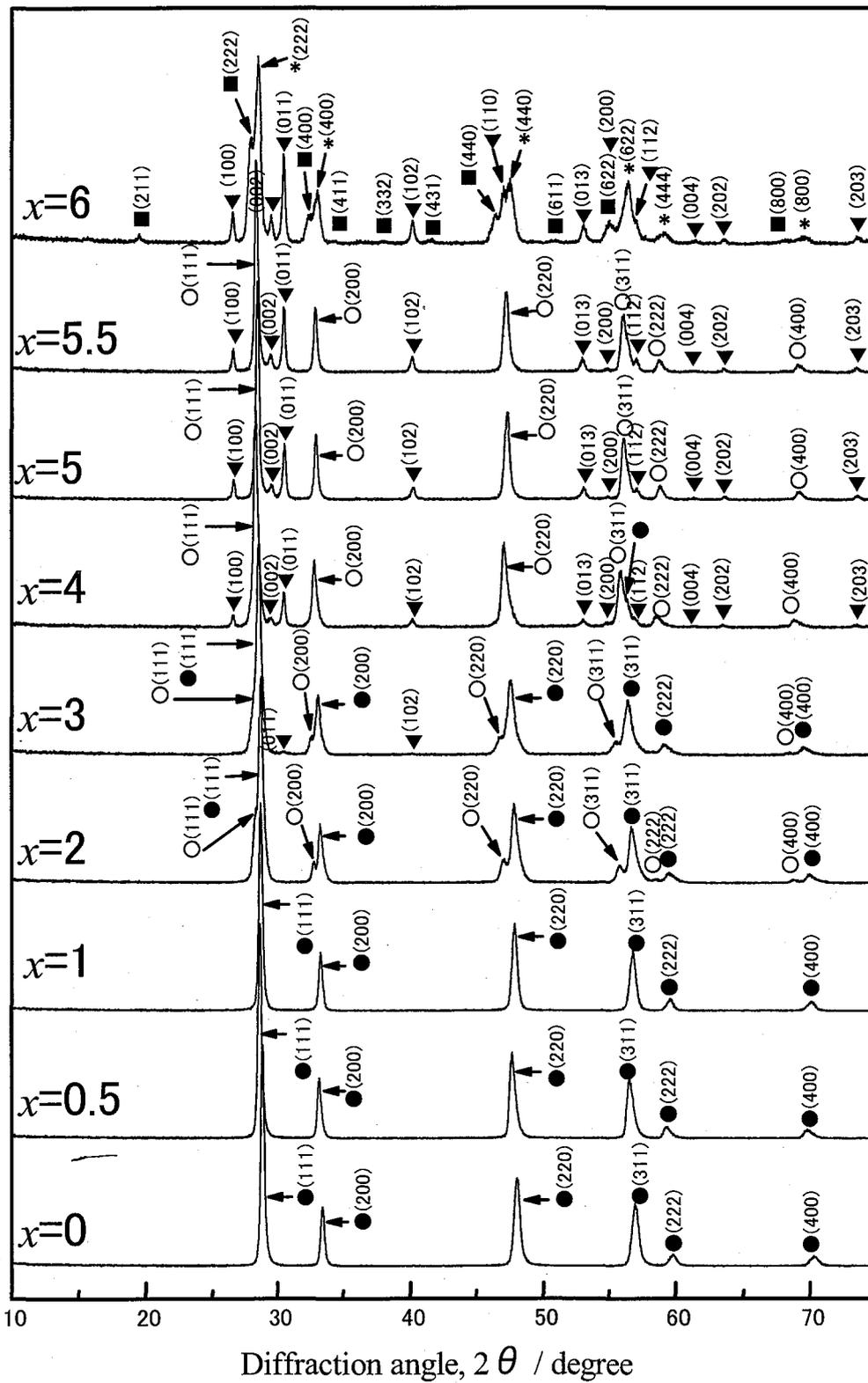


Fig.3-3 XRD patterns for $\{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]\}O_{2-y}$ samples reduced at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473 K for 1 h in air.

○ : λ , * : λ_{Zr} , ■ : C-rare earths-like, ▼ : A- Pr_2O_3 , ● : C

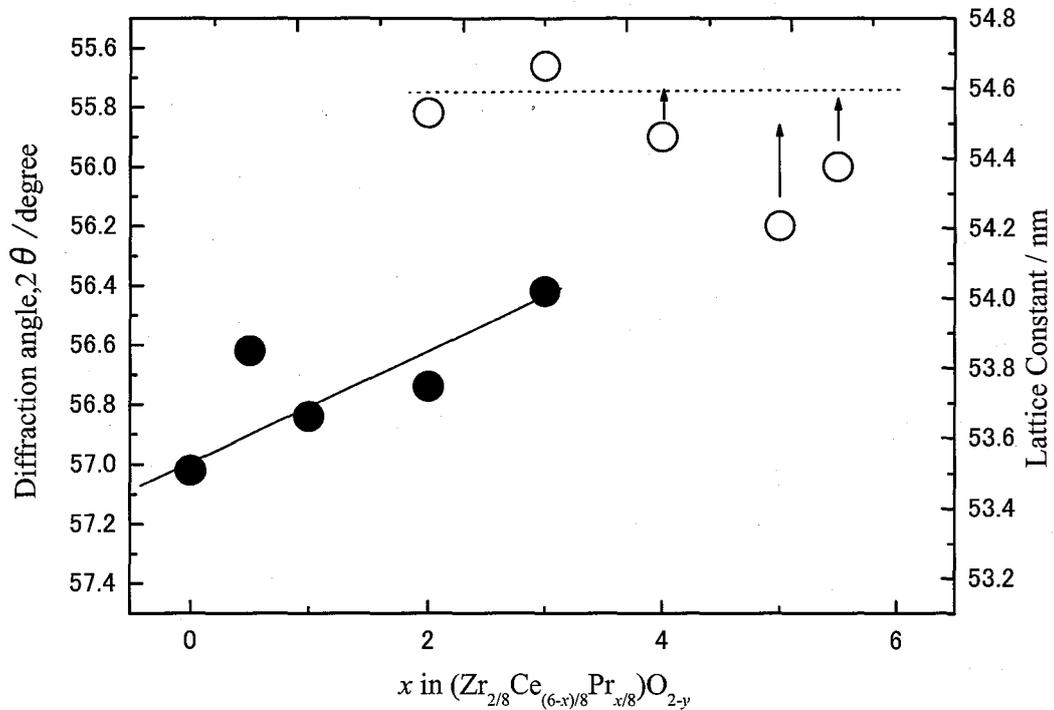


Fig.3-4 Variation of diffraction angle 2θ of (311) plane for reduced sample at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473 K for 1 h in air.

○ : λ , ● : C

3-3-3 還元後空气中 973 K で酸化した時の酸化物の相状態

還元後、空气中 973 K で酸化した試料の粉末 XRD 測定結果を Fig.3-5 に示す。Fig.3-5 より $x=6$ の時には明らかに λ_{Pr} 相と λ_{Zr} 相に帰することができる 2 本の回折ピークが観察された。Fig.3-3 に示すような前駆体となる試料中の A- Pr_2O_3 の減少に伴って λ_{Pr} 相は次第に小さくなり、それに伴い λ_{Zr} 相はシャープになり λ 相に帰することが出来た。 λ_{Pr} 相は仕込み組成よりも Pr リッチな λ 相であり、1373 K で還元したときに析出した A- Pr_2O_3 が λ 相に溶解するため出現したと考えることができる。 $x=5.5$, 5 および $x=1$, 0.5, 0 の λ 相と C 相は回折ピークがシャープでともに単相と見なすことができた。

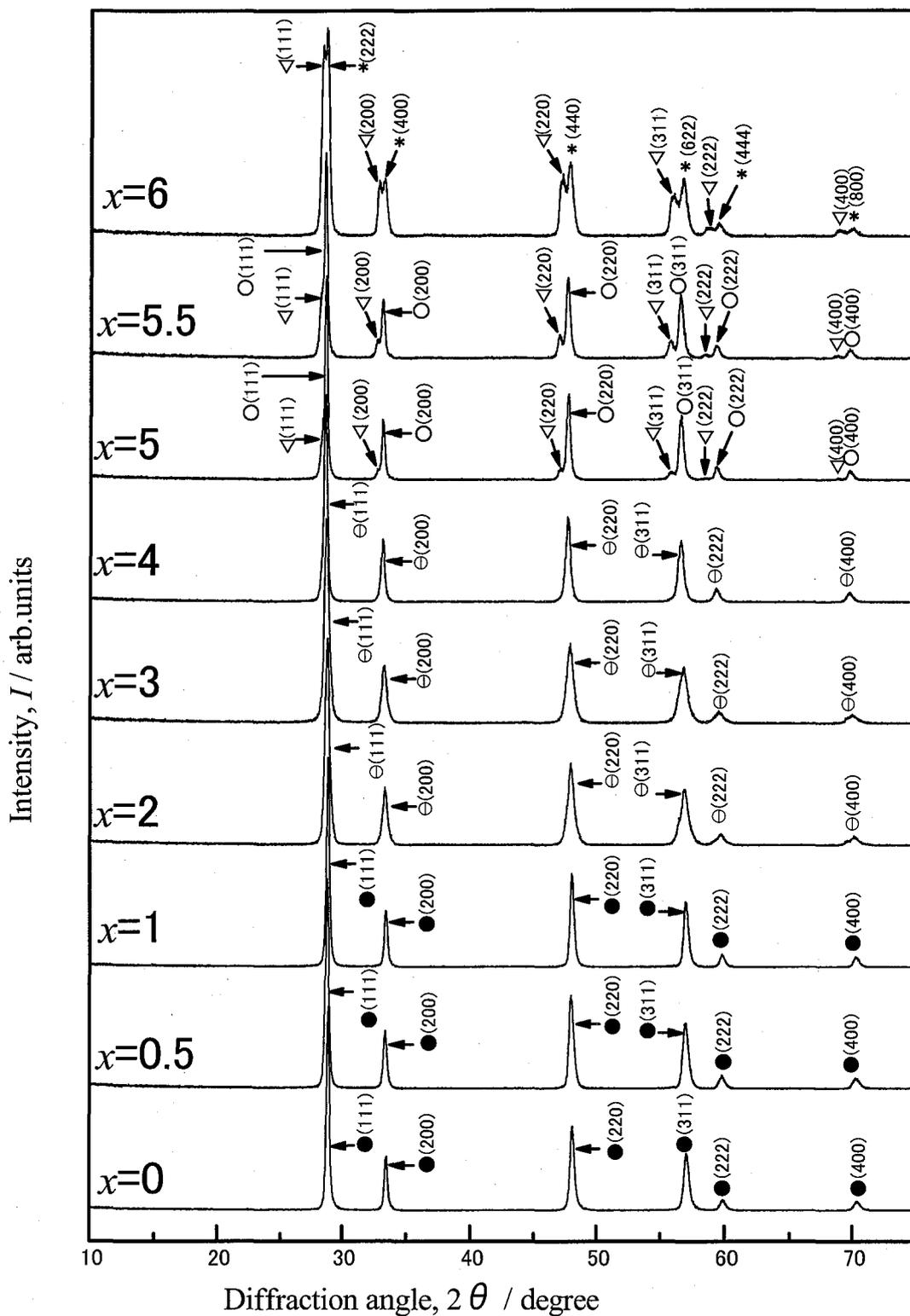


Fig.3-5 XRD patterns for $\{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]\}O_{2-y}$ samples oxidized at 973 K for 5 h in air. Samples were reduced at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473 K for 1 h in air.

$x=2, 3, 4$ では僅かにブロードであり、Fig.3-1 の 1473 K での焼鈍実験結果と同様に二相共存領域が存在することが分かった。(311)面の回折角度を組成に対してプロットして Fig.3-6 に示す。1473 K で酸化したときの結果と比べて $1 < x < 2$ にあった二相共存領域と C 相の格子定数の段差は小さくなり、格子定数の変化は一見連続に見える。しかし、Fig.3-5 からは確かに二相共存領域が存在することがわかった。

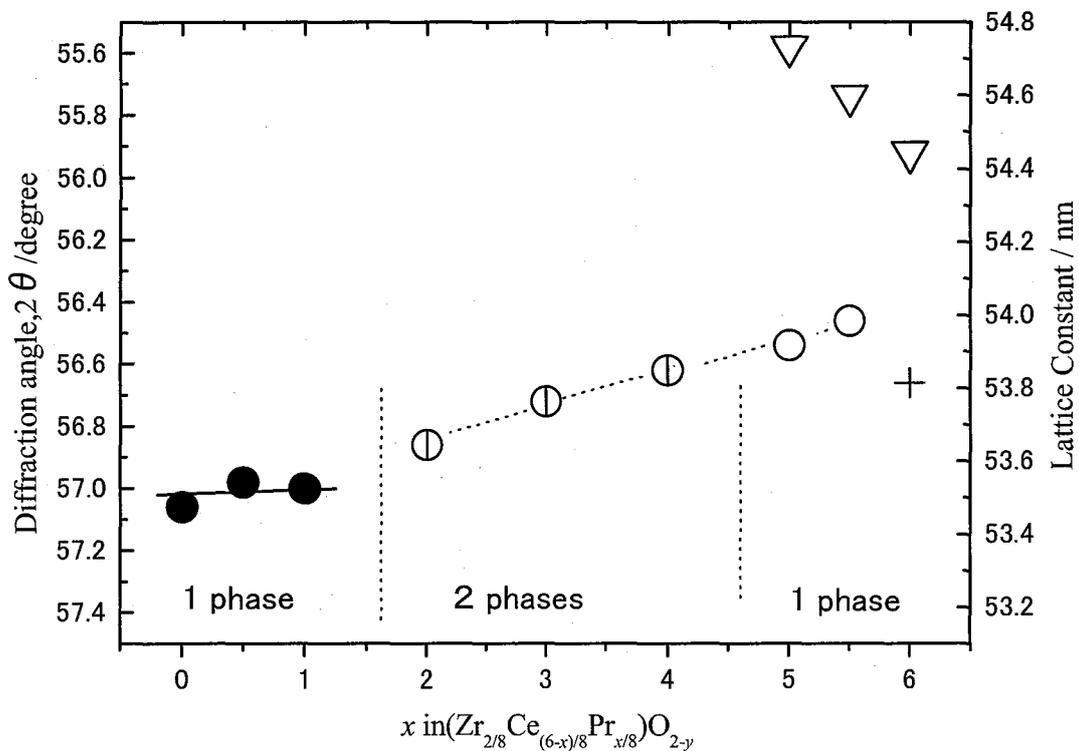


Fig.3-6 Variation of diffraction angle 2θ of (311) plane for oxidized sample at 973 K for 5 h in air. Samples were reduced at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473 K for 1h in air.

○ : $\lambda + C$, ○ : λ , ▽ : λ_{Pr} , * : λ_{Zr} , ● : C

3-3-4 酸素放出特性測定結果

種々の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ ($x=0\sim 6$)組成試料の酸素放出・吸収特性を Fig.3-7 に示した。調整したすべての試料について O_2 ガス中の酸素吸収は 473 K \sim 573 K で起きた。特異な結果は得られなかったので、酸素吸収結果についての詳細は省略する。Ce を添加していない $x=6$ では 450 K 付近ですみやかに酸素を放出し昇温途中の 680 K 近傍で酸素の放出が終わった。 $x=0, 0.5, 1$ で観察された C 相は 450 K 付近から昇温最高温度の 1373 K まで昇温に対応して徐々に酸素を放出した。重量減少の傾きは酸素放出の速度を表しており、図中の点線で示すように、放出速度の速い λ 相の特徴は Pr の量の減少と共に小さくなっていくことがわかった。

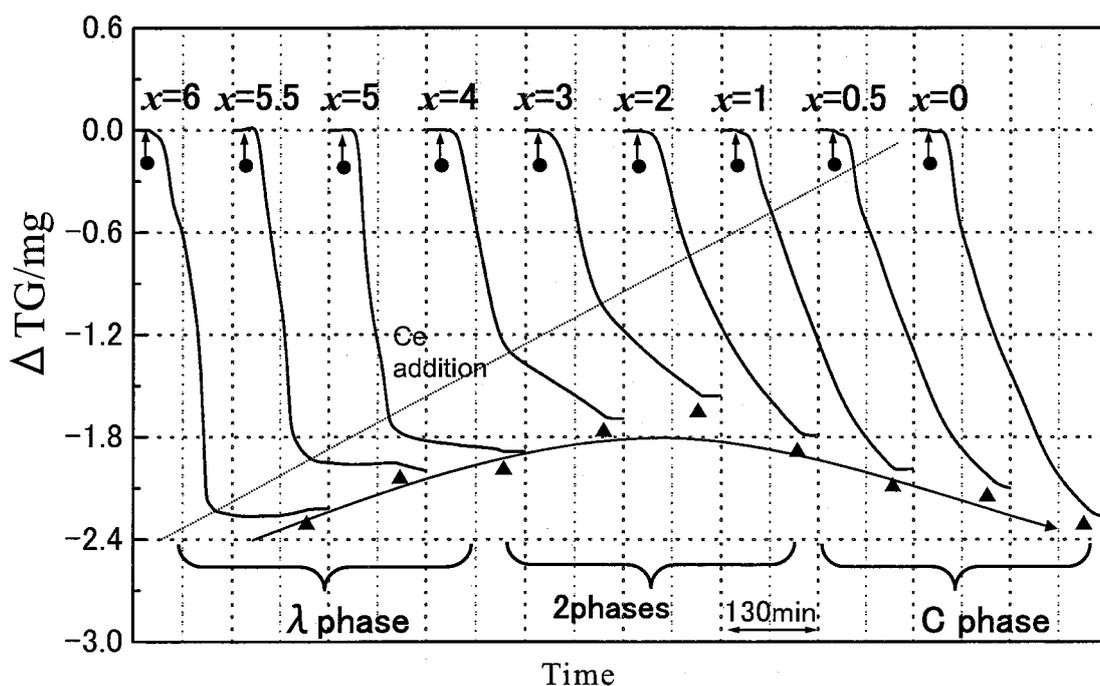


Fig.3-7 TG curves during the reduction in the Ar+5% H_2 gas for $[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\text{O}_{2-y}$ ($x=0\sim 6$) samples. The heating rate : $5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$.
Weight of sample : 100 mg
● : Heating start point (303 K) ▲ : Heating end point(1373 K)

3-3-5 酸素吸蔵能(OSC)測定結果

酸素のパルス導入による酸素吸蔵能測定結果を Fig.3-8 に示す。Fig.3-7 に示すようにλ相の $x=6$ のときの TG/DTA による酸素放出特性の測定によれば 680 K で酸素の放出は終了しており、すなわち、Ar+5% H_2 雰囲気下の 680 K ではほとんどが Pr^{3+} に還元されていることが分かっている。Fig.3-8 で明らかなように酸素吸蔵能は 673 K で大きな値を示している、 O_2 パルス打ち込み前の H_2 還元で Pr^{3+} になっていることと対応している。それ以上温度を上げて酸素吸蔵能はあまり大きくなり、973 K ではむしろ酸素吸蔵能が低くなった。これは温度を上げていくと Pr イオンが酸化雰囲気下でも 4 価になりにくいことに関係している。 $x=0, 0.5, 1$ の C 相は酸素吸蔵能の測定の結果、高温になるほど酸素の吸蔵能が大きくなった。これは酸素放出特性の測定結果に現れているように、1373 K 付近まで昇温に伴い連続して酸素を放出した C 相の特性と関係する。 O_2 パルス打ち込み前の H_2 還元において高温になるほど Ce^{3+} まで還元されていたことに対応する。 O_2 パルス打ち込み時の Ce^{4+} までの酸化は比較的容易に起きることも示唆している。

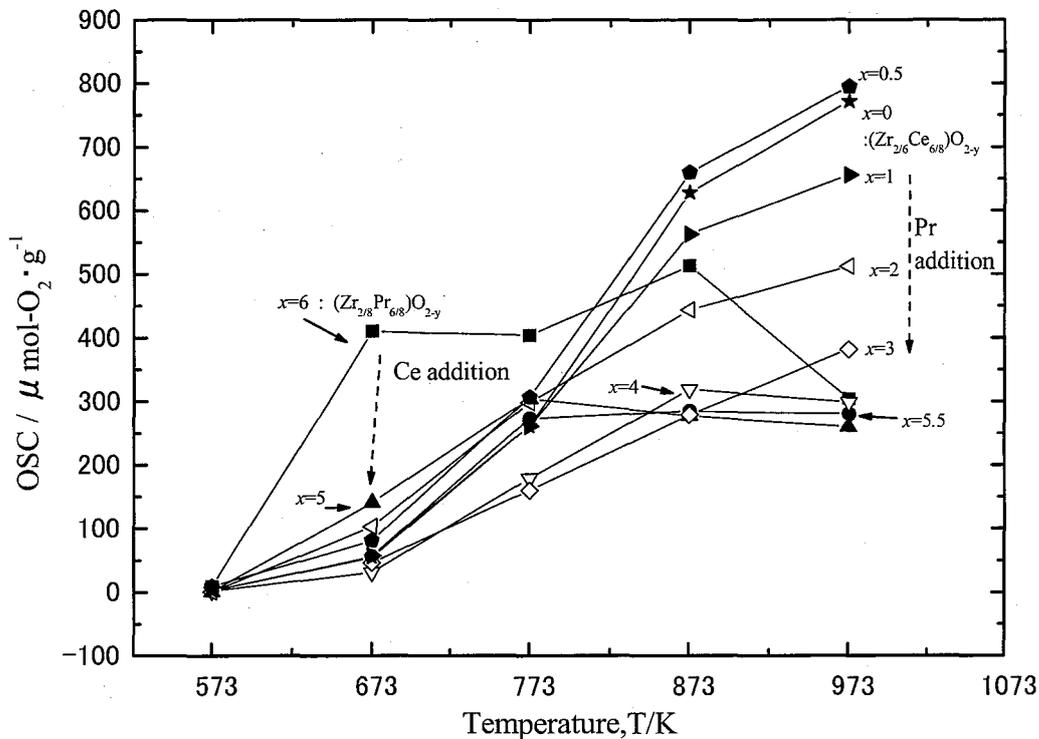


Fig.3-8 Oxygen storage capacity (OSC) data plotted against temperature for $(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}$ ($x=0 \sim 6$) samples.

3-4 考察

3-4-1 酸化還元に伴う相状態の変化

λ -(Zr_{2/8}Pr_{6/8})O_{2-y}相と C-(Zr_{2/8}Ce_{6/8})O_{2-y}相は共に CaF₂構造で 1473 K で安定な酸化物相であり、 λ 相の Pr を Ce で置換した (Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}組成の (1 < x < 5) の範囲においては λ 相と C相は互いに固溶することはなく、二相共存の領域があった。

Fig.3-1 に示すように空气中 1473 K で酸化した場合、共沈で作製した λ 相は Pr リッチ組成の λ_{Pr} 相と Zr リッチ組成の λ_{Zr} 相に分解したが、x=5.5 と少しだけ Ce で置換すると、固相焼結法で得られた λ 相⁽¹³⁾が共沈法で得られた。この λ 相は例えば 48° 近傍のピークを見ればシャープなことから微視的にも単相であることがわかる。Ce は λ 相を安定化したことがわかった。共沈法の場合は組成ムラが生じやすく、Ce 無添加の場合には二相状態に分離しやすい。しかし、安定化剤を添加すると λ 相の単相が出現してくるということは、Pr リッチ組成側に確かに λ 相が安定状態として存在することを意味している。Fig.3-2 に示すように λ 相の Pr を Ce で置換していった場合の格子定数の変化を見てみると、Pr の Ce での置換量を増やしていくと、(1 < x < 2) の範囲で明らかな段差があった。類似した相の間の一相領域から二相共存領域にかけて、見かけの格子定数が連続的に移行することはよくあることである。しかし本研究結果のような段差が生じたのは、 λ 相と C相があまりにもよく似ていて、界面エネルギーの効果が大きく、混合析出状態が複雑に変化しているためであると推察される。

Fig.3-4 に示すように、H₂ガス中 1373 K で還元した場合、 λ 相と C相は同じ CaF₂構造の相ではあるが、酸化還元したときの格子定数に伸び縮みに現れているように性質の違う相であることがわかった。この性質の違いのために二相共存領域が存在すると考えることも出来る。本研究で改めて、 λ 相は Pr リッチ組成側に現れる CaF₂構造の相として、C相は Ce リッチ組成側に現れる CaF₂構造の相として定義することができた。

H₂ガス中 1373 K で還元した後、空气中 973 K で再酸化した場合、Fig.3-6 で示す Ce の置換量の変化に対する格子定数の変化において、C相と二相共存領域の間にあった段差は小さくなり、一見連続して変化していったように見えた。粉末 XRD 測定結果からは二相領域は存在した。酸化還元をくり返すことにより金属イオン

の均一性が増したためなのか、二相共存の界面状態が変わったためと推察され、いずれにしてもλ相とC相の性質が似ていることにより界面エネルギーが重要な役目を担っていることを示唆している。

3-4-2 酸素放出吸収挙動

$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ の全組成域での酸素の放出特性を示した Fig.3-7 による示差熱・熱重量測定では、Ar+5% H_2 ガス雰囲気下での速やかに放出される酸素の量は Pr 量の減少に従って小さくなった。Ce よりも Pr の方が 4 価から 3 価への価数変化は起こりやすいことを考えると、Pr が先に還元され徐々に Ce が還元されているように一見見える。しかしながら、 $1 < x < 5$ の二相共存領域では酸素の総放出量はλ相と C 相の和として現れておらず、 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} の還元メカニズムは複雑であることを示唆している。低温の酸素放出・吸収特性は、 $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ ($x=0 \sim 6$) のすべての組成で概ね 450 K 付近から酸素の放出は生じている。ガス吸着測定による酸素吸収も 473 K~573 K で起きた (Fig.3-8)。水素ガスにより還元した後に酸素を吸収させた酸素吸蔵能の測定の場合は、全試料において 573 K では酸素の吸収量はほとんど検出されなかった。昇温還元による酸素放出特性と、一定温度で還元した後にパルス導入された酸素を吸収するときの酸素吸蔵能には明らかな差が生じている。この差異については未解決であり今後の検討を必要とする。

3-5 結言

$\lambda\text{-(Zr}_{2/6}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相が出現する $x_{\text{Zr}}:x_{\text{Pr}}=1:3$ 組成比において Pr を Ce で置換した種々の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ ($x=1 \sim 6$) 組成試料を共沈法で作製した。示差熱・熱重量分析装置を用い O_2 ガス雰囲気下で 773 K までの昇温後 303 K まで降温した酸化の後、Ar+5% H_2 ガス雰囲気下で 1373 K までの昇温し 303 K まで降温した昇温還元実験を 3 回繰り返したときの酸素の放出吸収挙動を調べた。空气中 1473 K で焼鈍、 H_2 中 1373 K で還元、酸素中 973 K で再酸化し、相状態の変化を調べた。得られた結果は次の通りである。

- (1) 酸化還元処理を行うことにより金属イオンの均一性が増し、二相の微細な混合状態が観察され、酸化物相の変化が酸素放出特性と関係していることがわかった。
- (2) 1873 K での固相焼結法により存在が確認されている λ 相を、共沈法による本研究では Ce を少し添加した $x=5.5$ および $x=5$ の組成で得ることが出来た。
- (3) 酸化時および還元時において、 λ 相と Ce リッチ組成側に出現する C 相との間には、 $1 < x < 5$ において二相共存領域があった。
- (4) Ar+5% H₂ ガス雰囲気下での速やかに放出される酸素の量は Pr 量の減少に従って単調に減少した。 λ 相からの酸素放出は C 相より速いことになる。
- (5) 昇降温による酸素放出、酸素吸収の結果と 573 K では発現していない酸素吸蔵能の結果は、測定装置の差から、一見すると矛盾している。しかしながら、速やかに酸素を放出できる λ 相の酸素吸蔵能は低温で大きな値を示し、酸素放出の速度が遅い C 相は高温で大きな酸素吸蔵能を示し、低温での大きな酸素吸蔵能は酸素の放出速度に関係していることがわかった。

λ 相と C 相の間の二相共存領域では、酸素放出量は各相の放出量の単純な和とはならなかった。Zr-Ce-Pr-O 系の微細構造はわからない部分が未だ多く、今後、詳細な検討が必要である。

参考文献

- (1) S.Otsuka-Yao, H.Morikawa, N.Izu and K.Okuda, *J. Jpn. Inst. Met.*, **59**, 1237 (1995).
- (2) M.Ozawa, M.Kimura and A.Isogai, *J. Alloys Compd.* **193**, 73 (1993).
- (3) S.Otsuka-Yao-Matsuo, T.Omata, N.Izu and H.Kishimoto, *J. Solid State Chem.* **138**, 47 (1998).

- (4) N.Izu, T.Omata and S.Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Alloys Compd.* **270**, 107 (1998).
- (5) T.Omata, H.Kishimoto, S.Otsuka-Yao-Matsuo, N.Ohtori and N.Umesaki, *J. Solid State Chem.* **147**, 573 (1999).
- (6) M.Ozawa, *J. Alloys Compd.* **886**, 275 (1998).
- (7) T.Murota, T.Hasegawa, S.Aozasa, H.Matsui and M.Motoyama, *J. Alloys Compd.* **193**, 298 (1993).
- (8) Z.C.Kang and L.Eyring, *J. Solid State Chem.* **155**, 129 (2000).
- (9) M.Yu.Sinev, G.W.Graham, L.P.Haack and M.Shelef, *J. Mater. Res.* **11**, 1960 (1996).
- (10) J.Mikulova, S.Rossignol, F.Gerard, D.Mesnard, C.Kappenstein and D.Duprez, *J. Solid State Chem.* **179**, 2511 (2006).
- (11) C.K.Narula, L.P.Haack, W.Chun, H.-W.Jen and G.W.Graham, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 3634 (1999).
- (12) S.Otsuka-Yao-Matsuo, T.Omata, K.Sogawa and T.Murota, *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the MMIJ* 173 (2008).
- (13) S.Yao, H.Tanaka and Z.Kozuka, *J. Jpn. Inst. Met.* **55**, 1216 (1991).

第4章 Cuを含むZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素放出・吸収特性

4-1 緒言

低温で素早く酸素を放出吸収できる材料の開発を目的として、Zr-Ce-O系酸化物⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾の研究は数多くなされている。当研究室ではZr-Pr-O系酸化物⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾に着目し、 $(0.25\text{ZrO}_2-0.75\text{PrO}_2)$ 組成で酸素の大きな非化学量論組成を持ち、 CaF_2 構造の単相である $\lambda - (\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相を見出した。⁽¹²⁾ $\lambda - (\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相はAr雰囲気下で昇温すると573 K付近から温度の上昇に伴い連続的に酸素を放出した。水素雰囲気下の1423 Kでは若干のパイロクロア類似相(pyrochlore-like 相)とA- Pr_2O_3 相が析出しており還元雰囲気下での相安定性を検討する必要があるがあった。

前章では $\lambda - (\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相のPrをCeで置換した $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ 組成の($x=0\sim 6$)での酸化還元に伴う相変化と酸素放出吸収特性および酸素吸蔵能(oxygen storage capacity : OSC)について調べた。⁽¹⁴⁾共沈法で作製した($x=6$)組成のサンプルは空气中1473 Kで酸化すると λ 相がPrリッチ組成の λ_{Pr} とZrリッチ組成の λ_{Zr} に分離し、($x=5.5$)と少量のCeで置換すると CaF_2 構造の単相を保った。Prリッチ組成側に現れる CaF_2 構造の相として定義される λ 相はCeの添加によって安定化されることが明らかとなった。Ceの置換量を増やしていくと λ 相とCeリッチ組成側に現れる CaF_2 構造の相として定義されるC相との間で($1 < x < 5$)の範囲に二相共存領域があった。Ar+5% H_2 ガス雰囲気下での速やかに放出される酸素の量はPr量の減少に従って単調に減少し、 λ 相の酸素放出は一見するとC相よりも速いことがわかった。Ceで置換すると酸素放出挙動には変化が現れたが、特性の向上という点では大きな改善は見られなかった。

本研究では、水性ガスシフト反応において触媒活性の実績のあるCuを $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ 組成の試料に添加して酸化還元を行い、相の状態をCuの添加の有無で比較する。さらに昇降温に伴う酸素の放出・吸収挙動および酸素吸蔵能を測定して、 CaF_2 構造の酸化物と触媒活性金属が関与する複雑系であるZr-Ce-Pr-Cu-Oの特徴を調査する。

4-2 実験

4-2-1 試料の合成

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液を濃度が $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ の組成 ($0 \leq x \leq 6$) の酸化物換算で 100 g/L となるように調整した。混合水溶液には総金属イオンと同じモル数の H_2O_2 を添加し、をローラーポンプを用いて 4 mol/L のアンモニア水溶液の中に逆添加し、Zr,Ce,Pr が 4 価の均一な複合水酸化物が得られる様に留意した。得られた水酸化物はろ過洗浄の後、空气中 673 K で 5 h 仮焼し複合酸化物を得た。得られた複合酸化物に $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ となるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を含浸し、蒸発乾固させた後、空气中 673 K で 5 h 仮焼きし得られた酸化物を出発試料とした。

4-2-2 酸化物相の状態観察

4-2-2(a) 粉末 X 線回折測定

出発試料を空气中 1473 K の高温で 1 h 酸化した。次に、 H_2 中 1373 K で 4 h 還元した。さらに空气中 973 K で 5 h 酸化した。この一連のプロセスを行った各試料の相状態は粉末 X 線回折(XRD)装置(リガク製: RINT2550HL)を用いて同定した。本実験における焼鈍温度 1473 K は大変過酷な条件ではあるが、厳しい環境で使用される実際の自動車排ガス触媒材料を考慮して、あえてこの条件を採用した。

4-2-2(b) ラマン分光分析の測定

スライドガラスの上に粉末試料を乗せ、粉末表面を均一にした後、試料を分光計のステージにセットした。装置備え付けのカメラで試料の表面にピントが合うようにステージの位置を調節した。

試料表面に焦点があった状態でレーザーを試料に照射し、ラマン散乱スペクトル測定を行った。測定条件は以下の通りである。

レーザー励起波長 531.82 nm
露光時間 : 10 s
積算回数 : 10 回
中心波数 : 700 cm^{-1}
分光器 : シングル
検出器 CCD (ペルチェ効果による冷却、223K 保持)
グレーティング : 1800 1/mm
対物レンズ : LMPLFL 100×
BS/DM : 30/70
レーザー強度 : 3.6 mW~4.5 mW

4-2-3 酸素放出吸収特性

4-2-3(a) 酸素放出特性の測定

示差熱・熱重量測定装置(セイコー電子工業株式会社製 : TG/DTA6300)を用い H_2 ガス流通下の重量減少の開始時間と減少速度を酸素の放出・吸収特性として調べた。酸化物助触媒は高温での酸化還元雰囲気さらされることを考慮して、まず、TG/DTA 装置を用い出発試料を O_2 ガス流通下 1373 K で焼鈍した。試料を一旦取り出して正確に 100 mg 秤量し、再度、白金ルツボ内にセットし、系内には O_2 ガスを流した。次に $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で昇温して、773 K に 7.2 ks 保持することにより試料中の酸素濃度を調整した。その後 O_2 ガス中、 $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で 303 K まで降温した。Ar ガスを 900 s 流し装置内の O_2 ガスを追い出した後、Ar+5% H_2 ガスに切り替えて $100 \text{ ml} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の流量で流しながら 7.2 ks 保持した。次に、303 K から 1373 K まで $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ で昇温することにより酸素放出挙動 (1 回目の昇温還元実験) を調べた。1373 K に 10.8 ks 保持した後、 $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ で 303 K まで降温して O_2 ガスに切り替えた。次に $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で 773 K まで昇温した (1 回目の酸素吸収実験)。7.2 ks 保持後に $5 \text{ K} \cdot (60 \text{ s})^{-1}$ の速度で 303 K まで降温して、その後

Ar+5% H_2 ガスに切り替え、1373 K まで昇温して酸素の放出挙動を調べる 2 回目の昇温還元実験を行った。この操作を 3 回繰り返した。1 回目の昇温還元実験を行うことでその後の酸素放出速度は大幅に改善され再現性も良くなった。すなわち、2 回目、3 回目の昇温実験における酸素放出挙動はよく一致していてもっとも大きな放出速度が得られた。本研究では 3 回目の昇温還元実験の測定結果、すなわち Ar+5% H_2 雰囲気下で 303 K から 1373 K まで $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ で昇温した時の重量減少を酸素の放出特性として採用した。

4-2-3(b) 酸素吸蔵能(OSC)の測定

酸素吸蔵能はガス吸着装置(大倉理研製：BP-1)を用いて測定した。1373 K で H_2 還元した後 973 K で酸化することにより調整した試料 0.5 g を専用の測定セルにセットし、373 K から 973 K までの所定の温度に昇温した。次いで 2 次圧 0.5 Mpa で H_2 ガスを導入し 900 s 還元を行った。 H_2 ガスは He で 300 s 置換し、 1 cm^3 の計量管で計量した O_2 ガスを He のキャリアガス中にパルスで導入し、TCD で検出した。試料が O_2 を吸収するとキャリアガス中の O_2 量は減少する。減少が無くなるまでパルス導入を繰り返し行い、 O_2 ガスの減少量の総和を酸素吸蔵能とした。

4-3 結果

4-3-1 空气中 1473 K で酸化した時の酸化物の相状態

$\{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]\}Cu_{0.5/8}O_{2-y}$ の組成になるように Cu を添加した試料の粉末 XRD 結果を Fig.4-1 に示す。Cu を添加していない $\{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]\}O_{2-y}$ では λ 相と C 相の間に二相共存領域が存在した。⁽¹⁴⁾ C 相は λ 相と同じ CaF_2 構造を有するが、Ce リッチ側組成に現れる相として定義された。Cu を添加した本実験においても、 $0 \leq x \leq 6$ の全組成域において CaF_2 構造で指数付けされる相の存在が確認された。

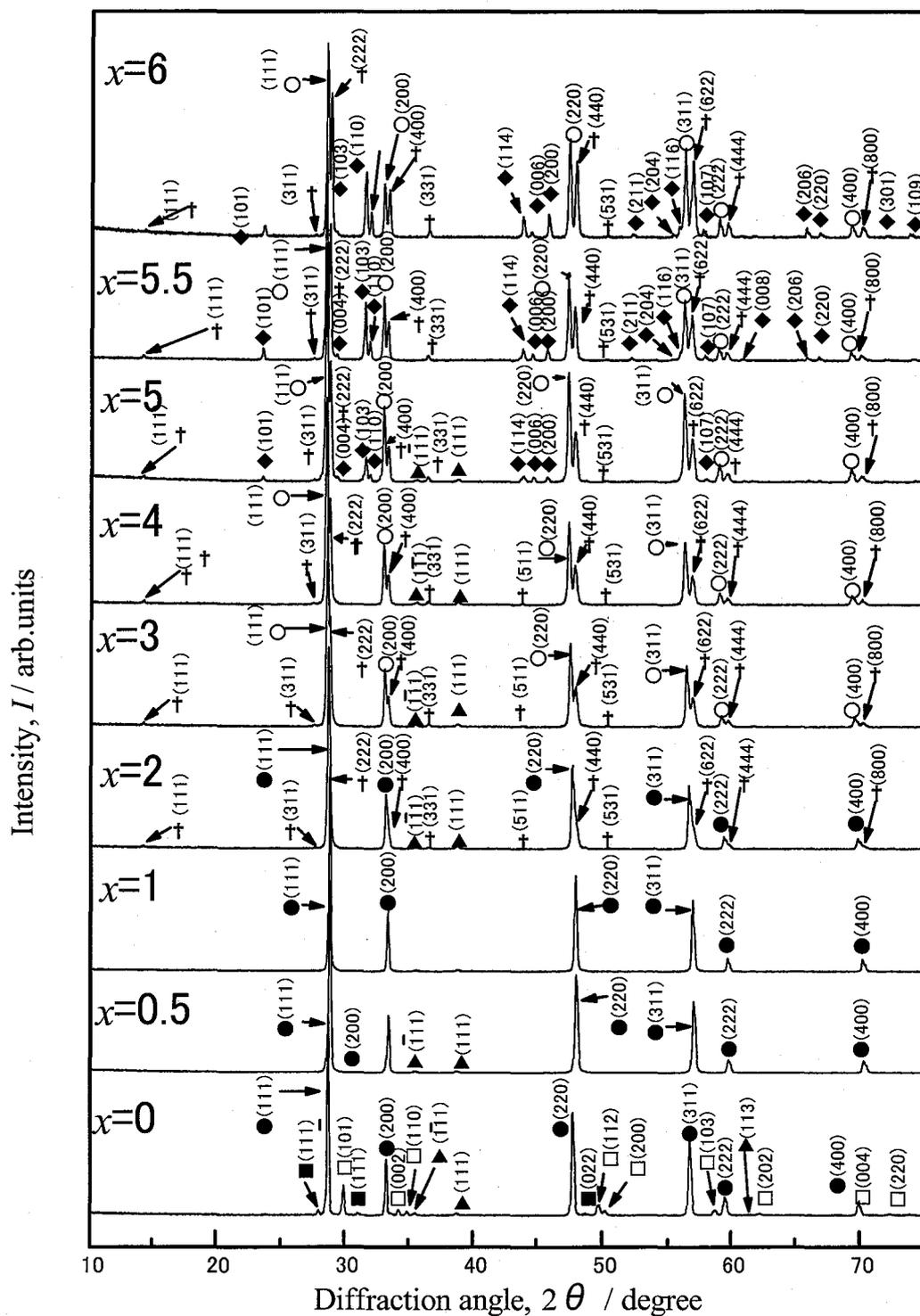


Fig.4-1 XRD patterns for $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ samples at 1473 K for 1 h in air.
 \circ : λ , \dagger : pyrochlore-like, \bullet : C, \blacksquare : m-ZrO₂, ∇ : λ_{Pr} , \square : t-ZrO₂,
 \blacklozenge : Pr₂CuO₄, \blacktriangle : CuO

それ以外の特徴を先に記すると次のようになる。Cuを添加することにより $x=5, 5.5, 6$ では Pr_2CuO_4 相が析出した。 $1 < x \leq 6$ では 15° 近傍の(111)面回折ピークから明らかなように pyrochlore-like 相が出現した。(440)面回折ピークをみると pyrochlore-like 相は Ce の増加に伴って少しずつ減少していった。 $x=0$ では t- ZrO_2 相, m- ZrO_2 相が析出した。t- ZrO_2 相, m- ZrO_2 相の析出は Zr-Ce-O 系の t 相と C 相の二相共存の性質が強く現れたものと推察される。 $2 \leq x$ になると Pr_2CuO_4 は消滅し、 $0 \leq x \leq 5$ では Cu は CuO として存在していた。すなわち Zr-Ce-Pr-O 系の全組成域において Cu は母相には固溶していない、あるいは固溶していてもその量は僅かであることが分かった。Fig.4-2 に Cu 添加した場合の特徴的な pyrochlore-like 相の出現の様子を $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$ に Cu を添加して場合としていない場合を比較し、拡大して示す。Pr を比較的多く含む組成では Cu 添加と共に pyrochlore-like 相が出現した。

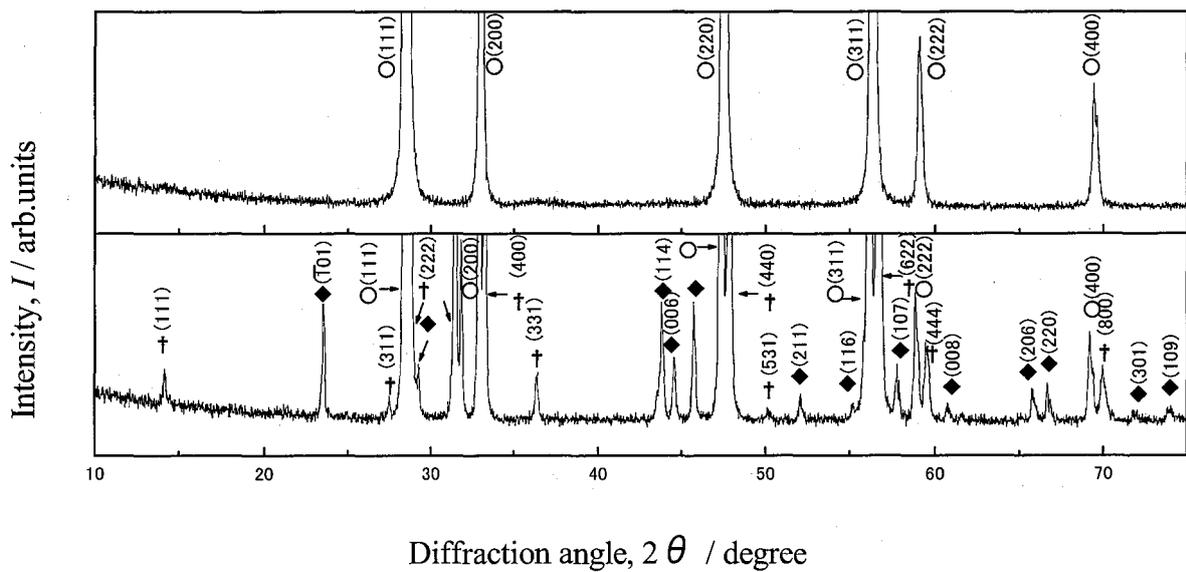


Fig.4-2 XRD patterns for Pr-rich samples at 1473 K for 1 h in air.

(a): $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$ (b): $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$

○ : λ , † : pyrochlore-like, ◆ : Pr_2CuO_4 .

本実験で得られた CaF_2 構造相の(311)面の回折角度を Cu 無添加の前報⁽¹⁴⁾の結果と比較して Fig.4-3 にプロットする。図中の $x=0$ における下向きの矢印は t- ZrO_2 相, m- ZrO_2 相が析出していた影響を示している。⁽¹⁶⁾t- ZrO_2 相, m- ZrO_2 相が析出すること無くイオン半径が小さな Zr^{4+} が母相に溶解していれば、 $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 組成の C 相の格子定数は矢印の方向に小さくなったはずである。

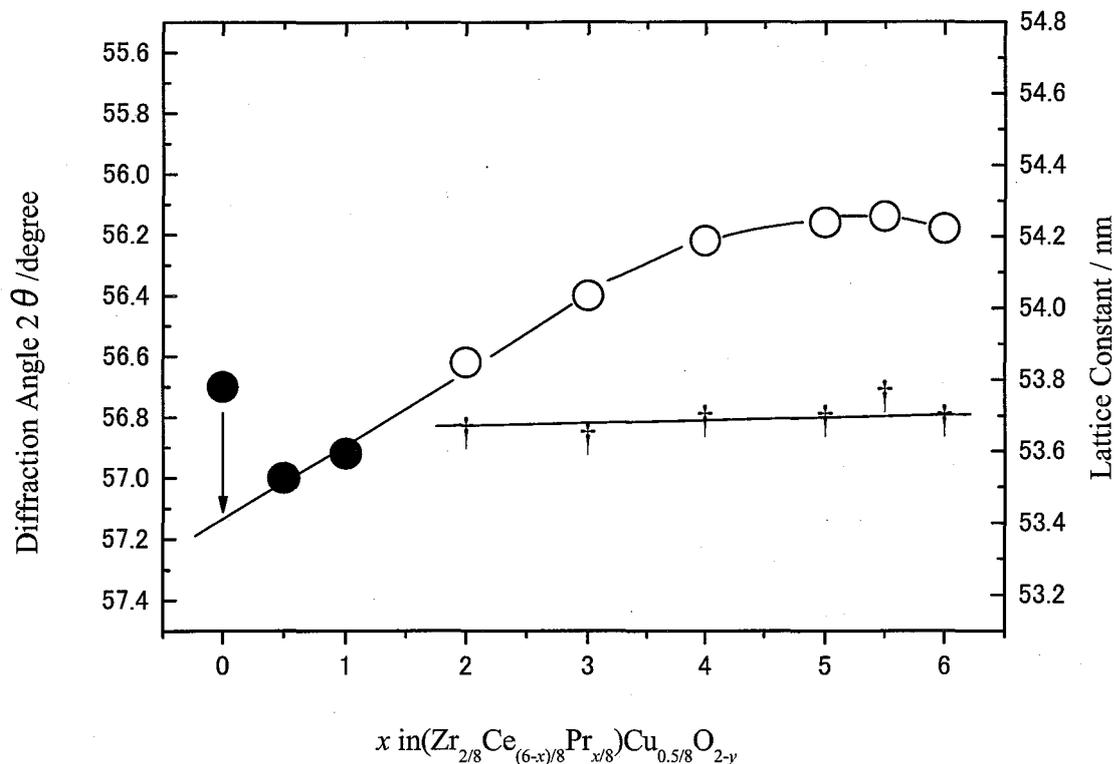


Fig.4-3 Variation of diffraction angle 2θ of (311) plane for oxidized sample at 1473 K for 1 h in air.

○ : λ , † : pyrochlore-like, ● : C

Fig.4-1 の回折ピークのシャープさから予想されたように、Fig.4-3 に示す λ 相と C 相の格子定数は $0 \leq x \leq 6$ の全組成範囲において連続的にスムーズに変化している。Cu を添加することにより、一見二相共存領域が消滅し、 λ 相と C 相は全組成域において CaF_2 構造の固溶体を形成したように見えた。

4-3-2 水素中 1373 K で還元した時の酸化物の相状態

$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ の組成になるように Cu を添加した試料の水素中 1373 K で還元したときの XRD 測定結果を Fig.4-4 に示す。Cu を添加していない $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ では、⁽¹⁴⁾1373 K で還元すると $2 < x \leq 6$ で A- Pr_2O_3 の析出が観察されている。Cu を添加した本実験においても、 $x=6, 5.5, 5$ において A- Pr_2O_3 相は析出したが、その量は置換する Ce の増加に伴い急激に減少した。Cu 添加の顕著な効果は、 $x=4, 5, 5.5, 6$ の Pr リッチ組成側において C 希土-like 相で指数付けできる回折パターンが認められたことである。

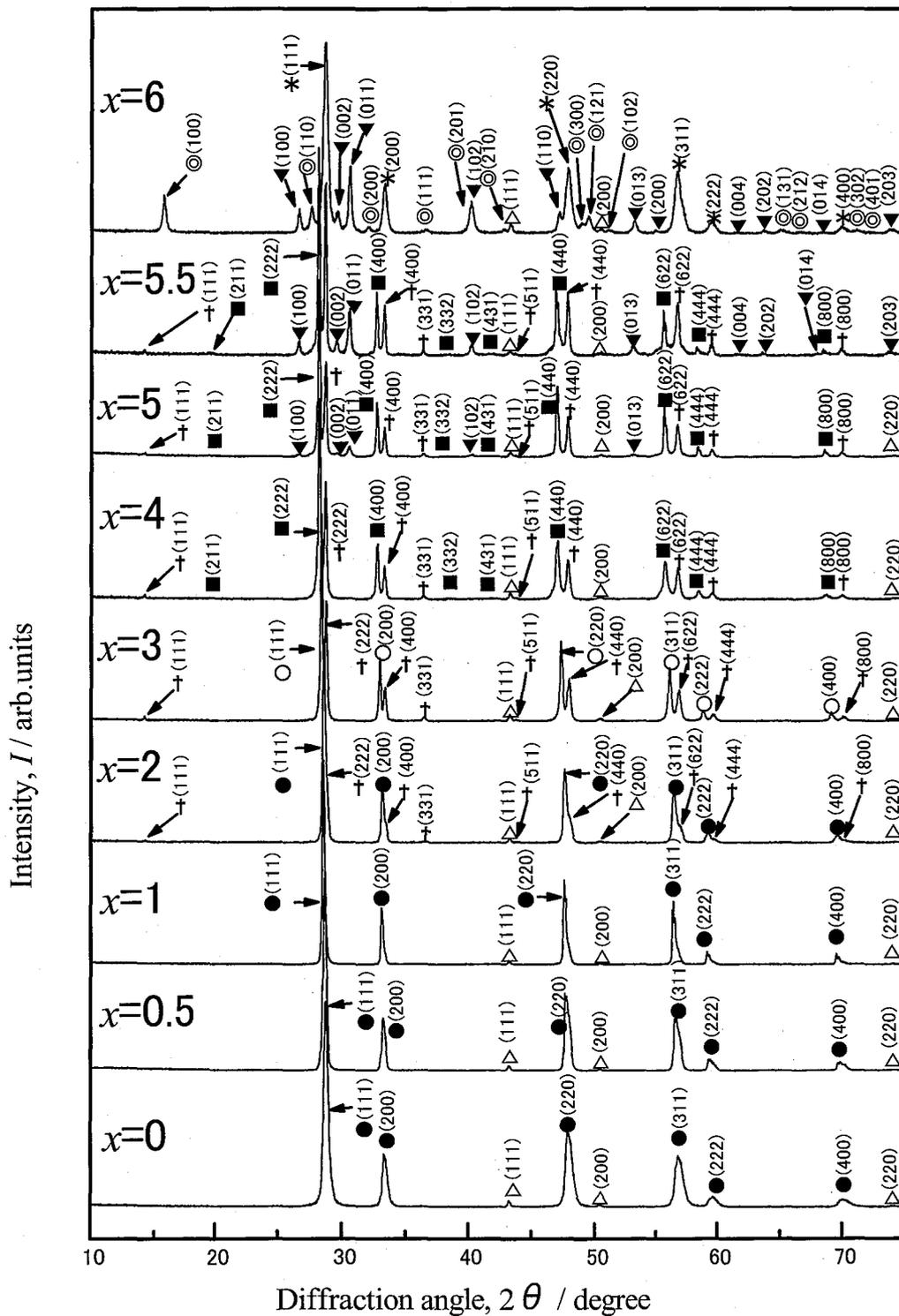


Fig.4-4 XRD patterns for $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}\}$ samples reduced at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473 K for 1 h in air.

● : C, ○ : λ , † : pyrochlore-like, ▼ : A- Pr_2O_3 ,
 ■ : C-rare earths -like, ◎ : $\text{Pr}(\text{OH})_3$, △ : Cu, * : λZr

C希土構造は Pr_2O_3 , Ce_2O_3 などと報告されているが、Pr-O系の場合にはC希土構造に酸素が溶解した $\sigma\text{-PrO}_x$ 相もC希土構造と類似の回折パターンを呈する。⁽¹⁵⁾ すなわち、Fig.4-4中のC希土-like相は σ -like相と記すこともできる。還元してもpyrochlore-like相は依然として存在していた。 Pr_2CuO_4 相およびCuO相は還元すると消失し、全組成域でCu相の析出が認められた。 $0 \leq x \leq 3$ においては CaF_2 構造で指数付けされる相の存在が認められた。

この時の(311)面の回折角度の組成に対する変化を Fig.4-5 に示す。

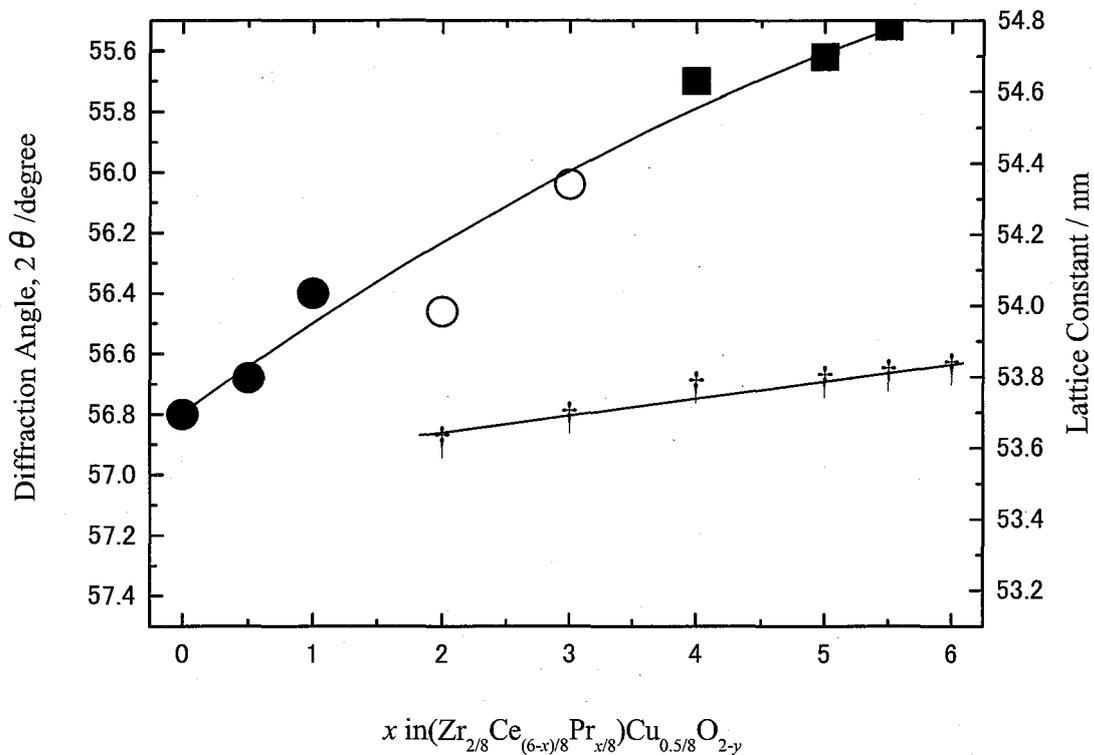


Fig.4-5 Variation of diffraction angle 2θ of (311) plane for reduced sample at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473K for 1 h in air.

○ : λ , ● : C, † : pyrochlore-like, ■ : C-rare earth-like

CaF_2 ユニットを8個組み合わせたものがC希土構造の単位格子になるので、図中のC希土-like相と記される角度の指数は(622)面の回折に対応する。

Fig.4-5 から明らかなように、C 希土-like 相の CaF_2 ユニット、および λ 相、C 相の格子定数は組成に対して連続的にスムーズに変化しており、これらすべての相は互いに固溶出来ることを示している。 $x=5$ 近傍組成において、Cu の有無で比較すると λ 相の格子定数と C 希土-like 相の CaF_2 ユニットの大きさは大きくは変わっていない。C 希土-like 相と λ 相は同じ金属イオンの組成の相であると推察することができる。

4-3-3 還元後、空气中 973 K で酸化させた時の酸化物の相状態

Cu を添加した試料の還元後、空气中 973 K で酸化させたときの粉末 XRD 測定結果を Fig.4-6 に示す。再酸化の特徴的な現象が $x=5.5$ の組成に現れている。48°あたりの回折ピークは 3 本存在し、そのうちの 2 本は CaF_2 構造で指数付けできた。再酸化の前に析出していた A- Pr_2O_3 が λ 相に溶解することにより形成される Pr リッチ組成の λ_{Pr} 相および仕込み組成そのものの λ 相である。3 本の回折ピークは低角度側から λ_{Pr} 相、 λ 相、および pyrochlore-like 相に帰結できた。 λ 相は C 希土-like 相の酸化から出現していることが示唆される。 λ 相と C 希土-like 相の金属イオンの組成は同じであること、および λ 相と C 希土-like 相が連続に固溶するとした前述の一連の考察を再確認する結果である。

Fig.4-7 に CaF_2 構造に関係する相の (311) 面の回折角度を組成に対してプロットした。Cu を添加することにより pyrochlore-like 相が出現すること、 λ 相から C 相まで格子定数は連続に変化して、全組成範囲で CaF_2 構造あるいは CaF_2 -like 相の単一相になることなど、1373 K で H_2 還元処理をする前の、すなわち 1473 K で焼鈍した状態と基本的には同じ母相の相構造が、973 K と低い温度の酸化により出現した。

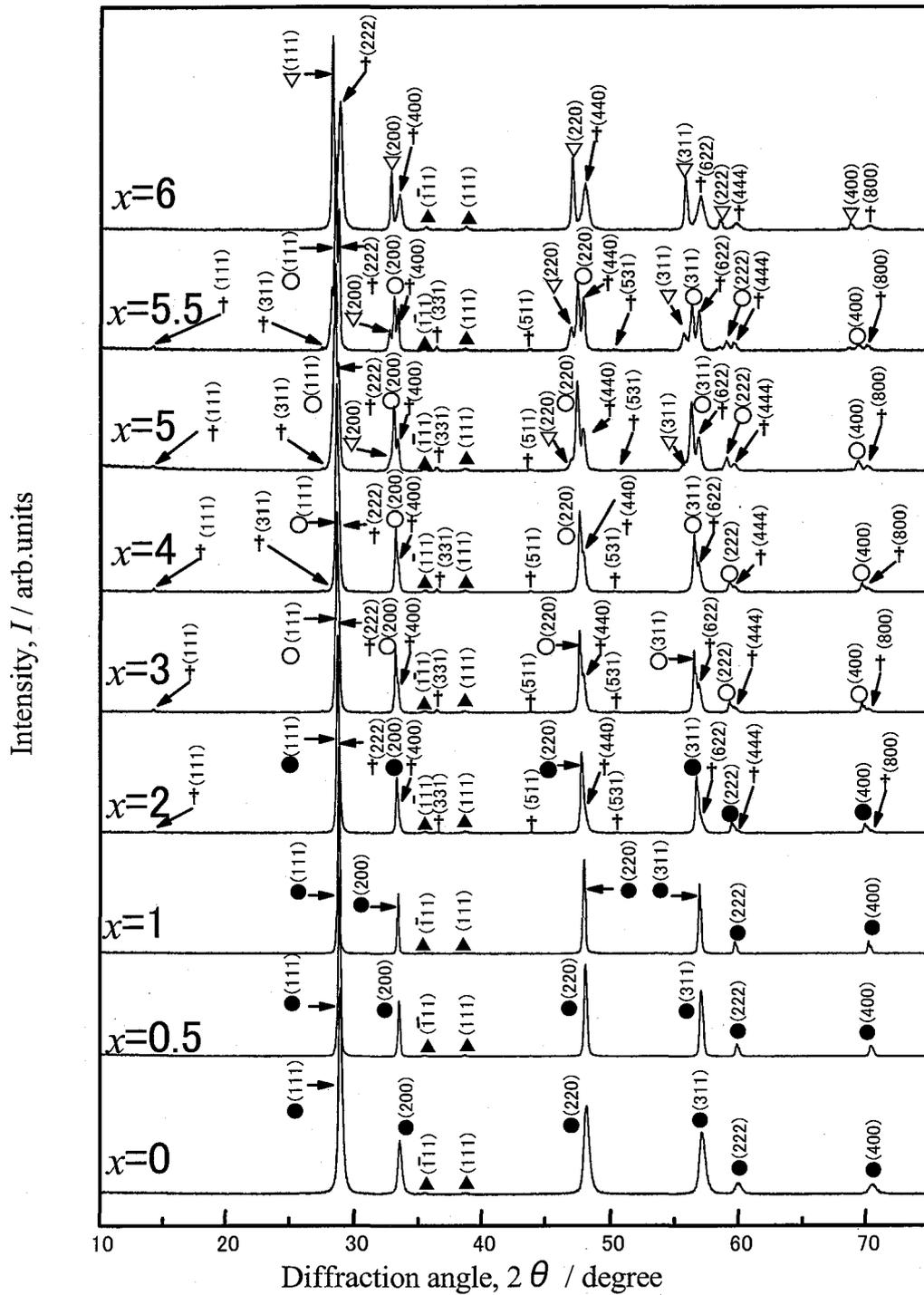


Fig.4-6 XRD patterns for $\{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]\}Cu_{0.5/8}O_{2-y}$ samples oxidized at 973 K for 5 h in air. Samples were reduced at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473 K for 1 h in air.

\circ : λ , ∇ : λ_{Pr} , * : λ_{Zr} , \bullet : C, \dagger : pyrochlore-like

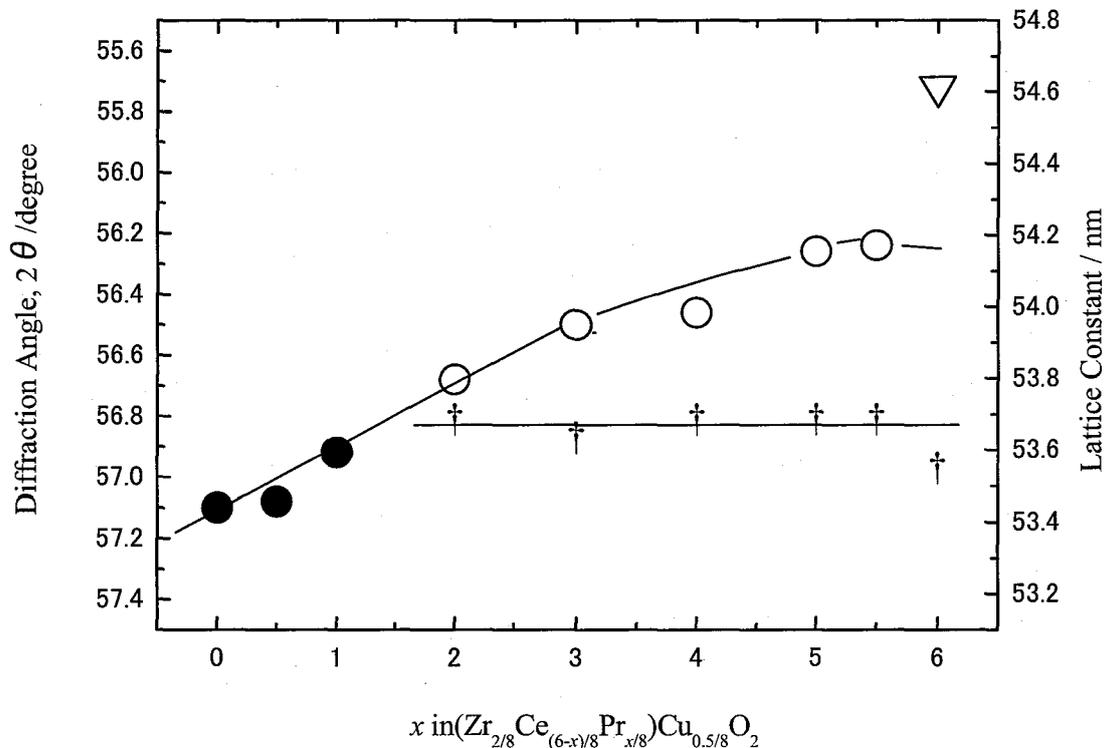


Fig.4-7 Variation of diffraction angle 2θ of (311) plane for oxidized sample at 973 K for 5 h in air. Samples were reduced at 1373 K for 4 h in H_2 after oxidized at 1473 K for 1 h in air.

○ : λ , ▽ : λ_{Pr} , † : pyrochlore-like, ● : C

4-3-4 ラマン分光分析による相状態の観察

ラマン分光分析による結果を Fig.4-8 に示す。空气中 1473 K で焼鈍した $\{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]\}Cu_{0.5/8}O_{2-y}$ 組成で ($1 \leq x \leq 3$) の範囲におけるラマン分光分析結果を示す。501 cm^{-1} , 380 cm^{-1} および 284 cm^{-1} に現れる pyrochlore-like 相の特徴的な吸収ピークより、($x=2,3$) の組成では pyrochlore-like 相が観測された。ラマン分光分析によると、例えば $x=2$ の場合、レーザーを照射する場所により現れる pyrochlore-like 相のピーク強度が異なっていることがわかった。このように、粉末 XRD 回折測定では現れなかった母相に混合される pyrochlore-like 相のサンプル内での部分的な偏析が照射する場所を変えることによって観察できた。

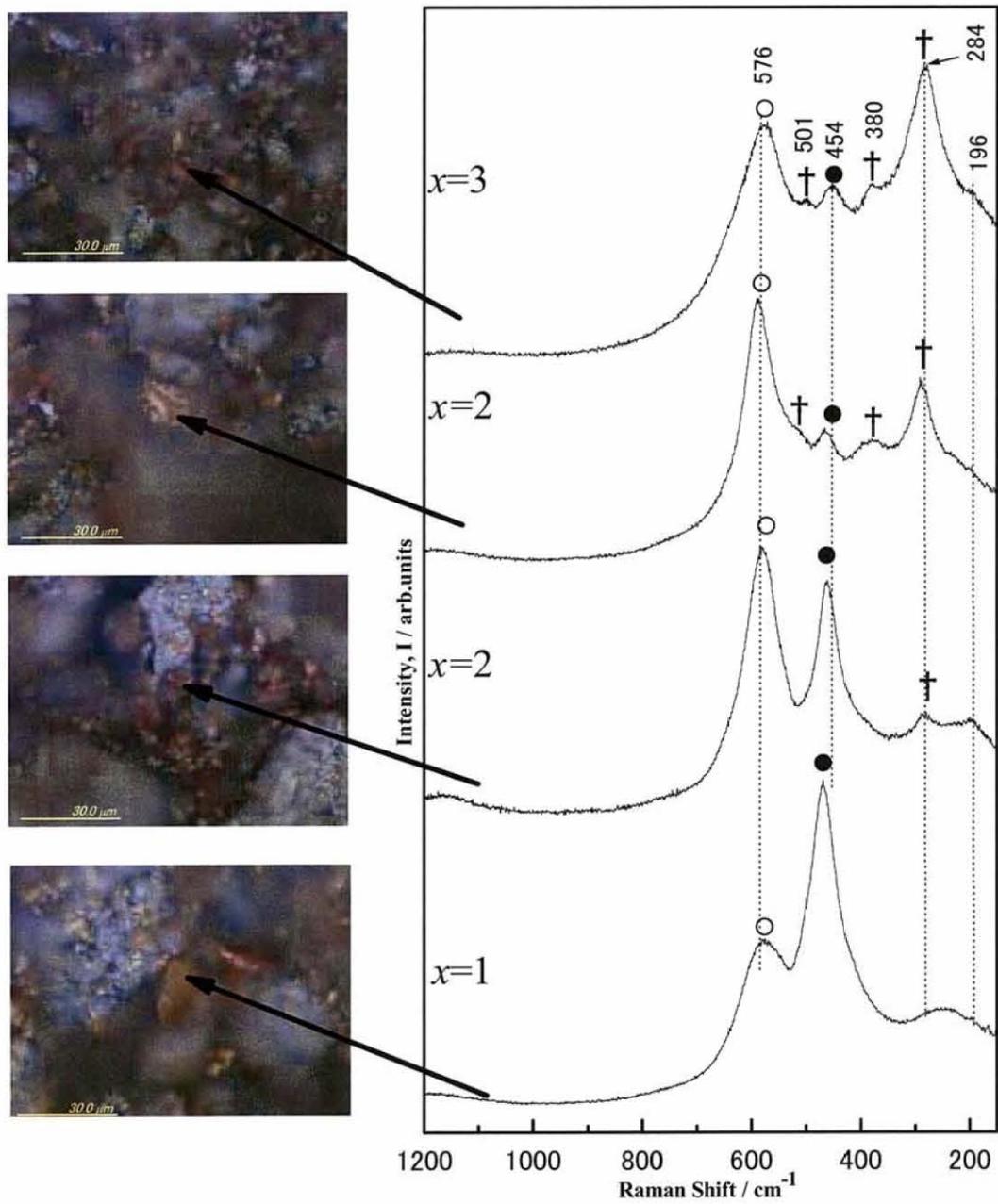


Fig.4-8 Raman spectra for $\{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]\}Cu_{0.5/8}O_{2-y}$ ($x=1,2,3$) samples.

○ : λ , ▽ : λ_{pr} , † : pyrochlore-like, ● : C

Cu を無添加のサンプルでは λ 相と C 相は固溶せずに二相領域が存在していた。Cu を添加したサンプルの粉末 XRD 回折の結果では、Cu を添加することにより λ 相と C 相は互いに固溶し二相共存領域が消滅したかのように見えた $2 \leq x \leq 3$ において、ラマン分光分析では λ 相と C 相の二相が観察された。C 相と λ 相が微細に混じったため、格子が揃い粉末 XRD 回折測定では一見単相のように見えた相が、ラマン分光分析によって、二相の微細な混合相であることがわかった。

4-3-5 酸素放出特性の測定結果

Fig.4-9 に $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}]\}\text{Cu}_{0.3/8}\text{O}_{2-y}$ 組成の酸化物を TG/DTA を用い還元実験を行った結果を示す。

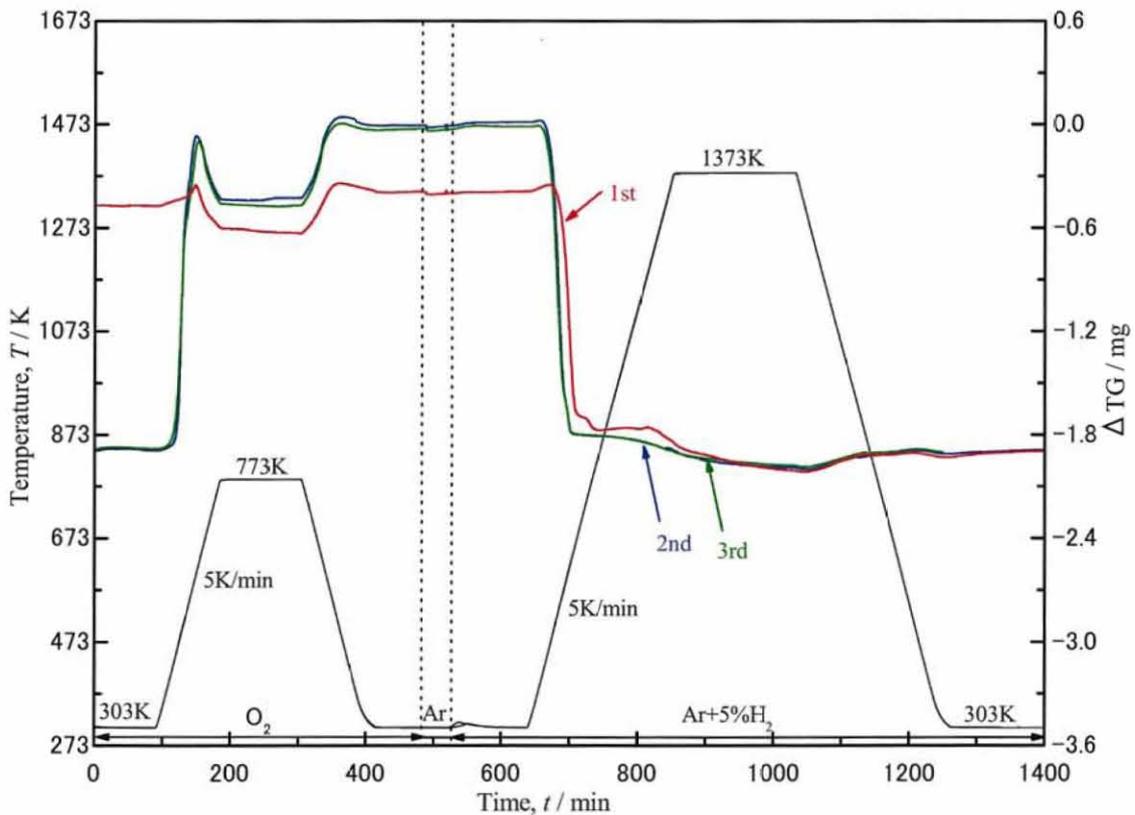


Fig.4-9 TG curves for $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}]\}\text{Cu}_{0.3/8}\text{O}_{2-y}$ sample.

自動車の助触媒は 1273 K 以上の高温で酸化還元を繰り返されることを考慮して、試料は測定前に O₂ 中 1373 K で焼鈍した。Cu を添加していない試料では 1 回目の還元実験に比べ、2 回目、3 回目の還元実験では酸素の放出温度が低く、放出の速度が速くなった。Cu を添加した試料では放出温度、速度共に改善はされるものの大きな効果は見られなかった。Cu を添加することにより 1 回目の還元実験から、酸素の放出挙動は安定し、放出温度は低く速度が速くなっていることがわかる。

調整したすべての試料について O₂ ガス中の酸素吸収は 473 K ~ 573 K で起きた。特異な結果は得られなかったので、酸素吸収結果についての詳細は省略する。{[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]}Cu_{0.5/8}O_{2-y} の組成になるように Cu を添加した試料の酸素放出結果を Fig.4-10 中に破線で示す。

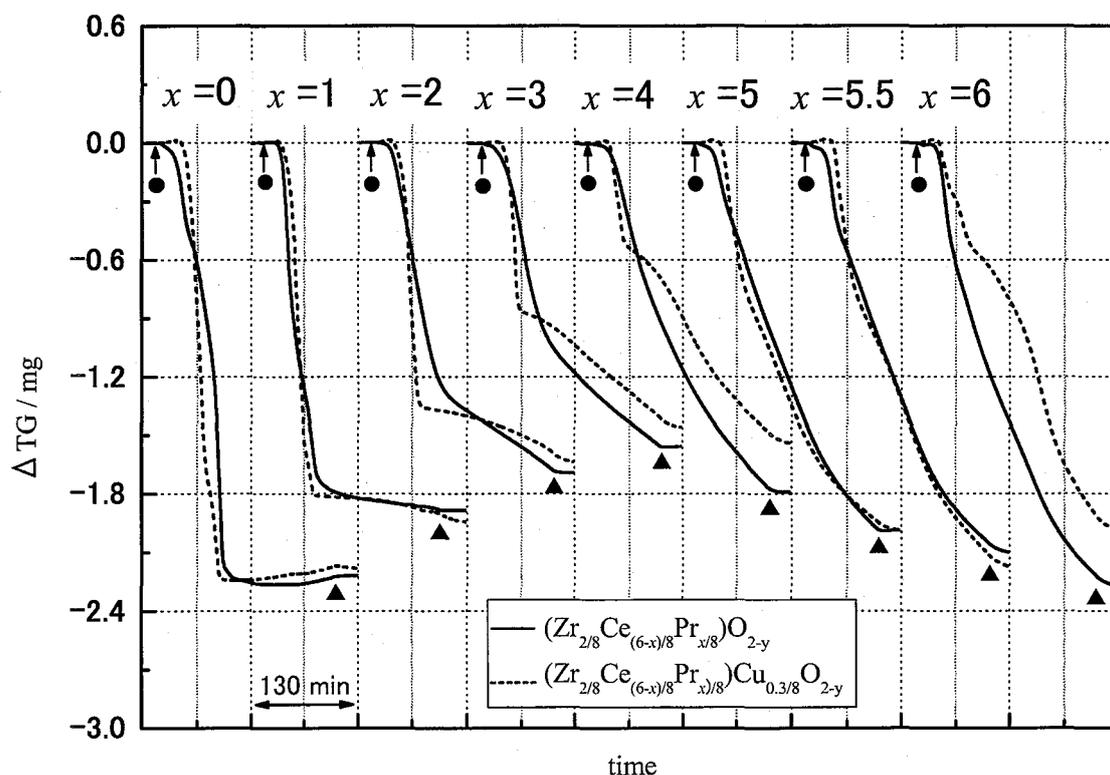


Fig.4-10 TG curves during the reduction in the Ar+5% H₂ gas for
 {[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]}O_{2-y} (x=0~6) samples and
 {[Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}]}Cu_{0.5/8}O_{2-y} (x=0~6) samples.
 The heating rate : 5 K(60 s)⁻¹.

Weight of sample : 100 mg

● : Heating start point (303 K) ▲ : Heating end point(1373 K)

図中の実線は Cu 無添加の前報の結果である。示差熱・熱重量測定の結果、重量減少の傾きが酸素の放出速度に対応する。Cu を添加すると酸素の放出開始温度は 500K 付近までとわずかに上昇した。Fig.4-10 から明瞭に分かる点は、Cu を添加したことにより Pr リッチ組成側における酸素の放出がスムーズになり、放出速度がはるかに大きくなったことである。Ce の量を増やしていくと、傾きが急な部分、すなわち酸素放出速度が大きな直線部分は単調に小さくなり、速やかに放出される酸素の総量は減少した。

4-3-6 酸素吸蔵能(OSC)の測定結果

$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ の組成になるように Cu を添加した試料粉末の酸素吸蔵能の測定結果を、Cu を添加しない場合の結果と比較して Table.4-1 に示す。

Table.4-1 Oxygen storage capacity (OSC) for $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}(x=0\sim6)$ samples compared with that of $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}(x=0\sim6)$ samples.

	OSC ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$)								
	373K	423K	473K	523K	573K	673K	773K	873K	973K
$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8}]\}\text{O}_{2-y}$					9	410	404	513	304
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8})]\}\text{O}_{2-y}$					2	56	273	285	280
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{2/8}\text{Pr}_{4/8})]\}\text{O}_{2-y}$					2	31	179	319	299
$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{3/8}\text{Pr}_{3/8}]\}\text{O}_{2-y}$						46	160	279	382
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{2/8})]\}\text{O}_{2-y}$					1	103	298	444	512
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5/8}\text{Pr}_{1/8})]\}\text{O}_{2-y}$						57	261	563	656
$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8}]\}\text{O}_{2-y}$					2	55	261	628	772
$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$		18	216	399	558	624	624	554	542
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8})]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$			53	143	500	567	542	519	493
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{2/8}\text{Pr}_{4/8})]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$		6	82	260	362	456	482	466	542
$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{3/8}\text{Pr}_{3/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$		7	121	254	352	449	440	480	514
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{2/8})]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$		6	127	230	381	563	607	599	
$\{[(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5/8}\text{Pr}_{1/8})]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$		9	82	321	460	628	744	768	852
$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$	34	182	330	480	561	738	888	951	986

100 $\mu\text{mol-O}_2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の吸収量が得られたときを酸素吸蔵能が発現していると本報告では定義して、発現した最低温度を表中に網掛けで示した。Cuを添加しない場合、573 K以下では酸素吸蔵能は発現しなかった。すべての組成において、Cuを添加すると酸素吸蔵能が発現する温度はいっきに低くなった。特に $x=0, 3, 4, 6$ において低くなった。

4-4 考察

4-4-1 酸化還元に伴う相状態の変化

Fig.4-1 に示すように空气中 1473 K で焼鈍した場合、 CaF_2 構造で指数付けされる XRD ピークは $0 \leq x \leq 6$ の全組成域において、いずれもシャープであり、 CaF_2 構造の相は一見単一相であるように見えた。 λ 相と C 相はそれぞれ Pr リッチ組成側と Ce リッチ組成側の相として定義されている。すなわち Fig.4-3 に示す粉末 XRD 測定格子定数の変化は、 λ 相と C 相が全組成域で固溶体を形成して一相になっているかのごとく見えた。ここで、ラマン分光分析により (Fig.4-8)、微細な結晶構造を観察すると、 $x=1, 2, 3$ の組成で二相の共存が観察された。Pyrochlore-like 相の観察は粉末 XRD 測定結果とよく一致している。Cu の添加により、pyrochlore-like 相が出現し、陽イオンの規則配列と共に微細に混じり合った λ 相と C 相の格子が揃って二相共存領域が消滅したかのように見えたと推察した。

pyrochlore-like 相出現の起源を推察するために、Cu を添加して本研究で得られた λ 相の格子定数 (Fig.4-3) と、Cu を添加していない λ 相の格子定数 (Fig.3-2) を比較してみた。 $x=5.5$ 組成で比べると 56.2 度近傍と大して大きくは変わっていないことがわかる。pyrochlore-like 相の出現が λ 相の格子定数に大きくは影響していないということは、 λ 相の陽イオンの組成が pyrochlore-like 相の出現により変化していないこと、すなわち、pyrochlore-like 相の陽イオンの組成が λ 相とほぼ同一であることを示唆している。 λ 相の中に微細に出現した酸素欠損の規則配列を有する pyrochlore-like 相を思い描くことができる。酸素欠損の起源は含浸した Cu 粒子に発している。Cu イオンの配位数が Zr イオン、Pr イオンの配位数より小さいことから Zr-Ce-Pr-O 系酸化物母相と Cu 粒子の界面には酸素欠損が導入されているはずである。酸素欠損を規則的に伝播するという CaF_2 -like 母相の潜在的性質から酸素

欠損は母相内部にまで浅く拡がっているであろう。すなわち、Cu 粒子と接した母相近傍における pyrochlore-like 相の出現である。金属粒子と接した相の状態と接していない相が異なっていて、混じっている本実験のような相状態を、トルコの奇岩の名勝地との形の類似性から、カッパドキア(Cappadocia)相状態と名付けることにする。空气中 1473 K での酸化、H₂ ガス中 1373 K での還元、さらに空气中 973 K での酸化と酸化還元を行っても、Cu 添加の場合は pyrochlore-like 相の析出と λ 相と C 相もしくは還元時に現れる C 希土-like 相と λ 相および C 相の格子定数は Ce の増加に伴い連続的に変化し(Fig.4-3,4-5,4-7)、母相内での微細に混じり合った状態を示唆した。

4-4-2 酸素放出吸収挙動

示差熱・熱重量測定で重量減少の傾きが酸素放出速度に対応している(Fig.4-9)。Cu 添加による顕著な相状態の変化の一つは pyrochlore-like 相の出現である。pyrochlore-like 相が出現したすべての試料組成で大きな酸素放出速度が得られている。Cu 添加により pyrochlore-like 相が析出する組成域では、酸素の放出速度ははっきりと大きくなった。(Fig.4-10)

一見すると、Cu の添加は C 相にはあまり効果がなく、 λ 相にだけ大きな影響を与えているように思える。さらには Pr⁴⁺ イオンが先に還元され、その後に Ce⁴⁺ イオンが還元されると考察すると、酸素放出速度の大きな部分が Ce 量の増加とともに単調に減少する現象を説明できるようなにも思える。しかし、Zr-Ce-Pr-O 系および Cu を添加した Zr-Ce-Pr-O 系における相の状態は複雑であり、より慎重な考察が求められるはずである。

Fig.4-10 の直線部分に対応する速やかに放出される酸素の総量、および最高到達温度である 1373 K までに放出される酸素の総量は、共に Cu の添加の有無の影響をほとんど受けなかった。Pr リッチ組成側では Cu の添加により pyrochlore-like 相が析出していたことを考えると、pyrochlore-like 相も λ 相、あるいは C 相と同様に酸素を吸収放出していることを示唆している。pyrochlore-like 相は酸素欠損の規則配列を持った構造である。Zr-Ce-O 系の場合にはパイロクロア相が酸素を吸収して、Ce³⁺ は Ce⁴⁺ に酸化されて κ 相が出現する。逆に κ 相は速やかに酸素を放出してパイロクロア相になることも分かっている。⁽¹⁾本研究の Zr-Ce-Pr-Cu-O 系においては、pyrochlore-like 相は λ 相と金属イオンの組成が同じであると推察されるので、Ce イ

オンを含んでいる pyrochlore-like 相は酸素の放出吸収量に寄与できるはずである。さらには、 λ 相と微細に交じり合った pyrochlore-like 相の場合には、酸素の供給源は主に λ 相であるかもしれない。pyrochlore-like 相中の酸素の欠損位置は酸素の移動パスとしてのみ作用すればよいので、pyrochlore-like 相が Ce^{4+} あるいは Pr^{4+} を少しでも含める条件であれば大きな酸素放出速度が期待できることになる。本研究における酸素放出速度の Cu 添加の明瞭な効果は、このような pyrochlore-like 相の出現により説明することが出来る。しかし不明な点も残されている。 $x=2, 3, 4$ の組成、すなわち Cu を添加していないときの λ 相と C 相の二相共存領域では酸素の総放出量は λ 相と C 相からの放出量の和となると予想されるが、実際には $x=3$ で最小になっている。⁽¹⁰⁾この傾向は Cu を添加した Zr-Ce-Pr-Cu-O 系でも変わっていない。

酸素吸蔵能の実験は原理からすると吸蔵される酸素の総量を計測しているはずである。一見奇異なことかもしれないが、 CaF_2 構造から見た酸素欠損のサイトを有するために酸素が速やかに動ける pyrochlore-like 相の存在が酸素吸蔵能に大きく寄与している。このように Pr を少しでも含んでいるほぼすべての組成域での測定結果は pyrochlore-like 相の出現により説明できる。ただし、 $x=0$ 組成の酸素吸蔵能がもっとも低温で現れている点において、この組成では別の実験で還元時に H_2 ガスが試料に吸着される減少が見られた。この組成での酸素放出特性結果に関しては、吸着した H_2 ガスが影響していることで解釈できた。

4-5 結言

$\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}\}\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ ($x=0\sim 6$)の組成の試料を作製して、空气中 1473 K で焼鈍、 H_2 中 1373 K で還元、酸素中 973 K で再酸化し、相状態の変化を調べた。さらに $\text{Ar}+5\% \text{H}_2$ ガス中での昇温による酸素放出特性、および酸素のパルス導入による酸素吸蔵能を調べて、Cu 添加の効果について検討した。得られた結果は次の通りである。

(1)空气中 1473 K で焼鈍した場合、Cu 無添加の場合には Pr リッチ組成の λ 相と Ce リッチ組成の C 相の間に存在した二相共存領域は、Cu 添加により $1 < x \leq 6$ の組成域で pyrochlore-like 相が出現し、一見、二相共存領域は消滅した様に見えた。二相共存領域の消滅は陽イオンの規則配列した Pyrochlore-like 相の出現と共に λ 相と C

相は微細に混じりあい格子が揃ってためであると推察した。

(2) H_2 中 1373 K での還元により、Pr リッチ組成側に C 希土-like 相が出現した。Ce 濃度が増加するに伴い C 希土-like 相の CaF_2 ユニット、 λ 相、さらには C 相へと格子の大きさは連続的に変化した。C 希土-like 相は λ 相に酸素欠陥が規則的に導入されて形成されたと推察される。

(3) pyrochlore-like 相が出現する組成域では、Cu 添加により酸素の放出速度はいつきに大きくなった。大きな速度で放出される酸素の総量は Pr 濃度の減少とともに単調に減少した。

(4) すべての組成域において、Cu の添加により低温での酸素吸蔵能が発現した。 λ 相あるいは C 相と規則的な酸素欠損を有する pyrochlore-like 相の微視的混合状態の出現がその理由であると推察した。

Pr を含まない $x=0$ の場合には、他の実験において Cu 添加し、 H_2 還元後にサンプルに水素が吸着していることがわかり、吸着した水素が酸素吸蔵能に影響していることがわかった。

酸素吸蔵能を持つ材料に触媒活性のある Cu を添加すると、酸化物相状態が変化した。自動車触媒において貴金属の低減をはかる上で酸化還元に伴う貴金属と酸化物相状態の考察は不可欠である。本研究の結果は助触媒である酸化物の酸素吸蔵能の向上をもたらす相状態の変化をあらかじめ設計しておくことにより貴金属の低減が可能であることを示唆している。

参考文献

- (1) S.Otsuka - Yao, H.Morikawa, N.Izu and K.Okuda, *J. Jpn. Inst. Met.* **59**, 1237 (1995).
- (2) M.Ozawa, M.Kimura, and A.Isogai, *J. Alloys Compd.* **193**, 73 (1993).
- (3) S.Otsuka-Yao-Matsuo, T.Omata, N.Izu and H.Kishimoto, *J. Solid State Chem.* **138**, 47 (1998).
- (4) N.Izu, T.Omata and S.Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Alloys Compd.* **270**, 107 (1998).
- (5) T.Omata, H.Kishimoto, S.Otsuka-Yao-Matsuo, N.ohtori and N.Umesaki, *J. Solid State Chem.* **147**, 573 (1999).
- (6) M.Ozawa: *J. Alloys Compd.* **886**, 275 (1998).
- (7) Y.Nagai, K.Dohmae, H.Shinjyo, T.Hirabayashi, N.Takagi, T.Minami and S.Matsumoto, *R&D Review of Toyota CRDL*, **41**, 32 (2006).
- (8) T.Murota, T.Hasegawa, S.Aozasa, H.Matsui and M.Motoyama, *J. Alloys Compd.* **193**, 298 (1993).
- (9) Z.C.Kang and L.Eyring, *J. Solid State Chem.* **155**, 129 (2000)
- (10) M.Yu.Sinev, G.W.Graham, L.P.Haack and M.Shelef, *J. Mater. Res.* **11**, 1960 (1996).
- (11) J.Mikulova, S.Rossignol, F.Gerard, D.Mesnard, C.Kappenstein and D.Duprez: *J. Solid State Chem.* **179**, 2511 (2006).
- (12) C.K.Narula, L.P.Haack, W.Chun, H.-W.Jen and G.W.Graham, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 3634 (1999).

- (13) S.Otsuka-Yao-Matsuo T.Omata K.Sogawa and T.Murota, *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the MMIJ*. 173 (2008).
- (14) T.Murota K.Sogawa S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata, *J. Jpn. Inst. Met.* **73**, 262 (2009).
- (15) S.Yao, H.Tanaka and Z.Kozuka, *J. Jpn. Inst. Met.* **55**, 1216 (1991).
- (16) E.Tani, M.Yoshimura and S.Somiya, *J.Am.Ceram.Soc.* **66**, 506 (1983).

第 5 章 Cu,Sn を含む Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の 相状態と酸素吸蔵能

5-1 緒言

酸素を速やかに放出できる酸化物の研究を進める中で、我々は CaF_2 構造の単相である $\lambda - (\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相と $\text{C} - (\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相の間の $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ 組成の $x=0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 5.5, 6$ での酸化還元に伴う相変化と酸素放出吸収特性および酸素吸蔵能 (OSC: oxygen storage capacity) を調べた。Pr リッチ組成側に現れる CaF_2 構造の相として定義した λ 相と、Ce リッチ組成側に現れる CaF_2 構造の相である C 相は共に大きな酸素の非化学量論組成を有し、よく似た相であるが互いに固溶せず二相共存領域が存在した。 $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ 組成のサンプルの TG/DTA による酸素放出特性では 573 K と低温で速やかに酸素を放出できる λ 相の性質と、酸素の放出速度は遅い C 相の性質が共存した。ガス吸着による OSC 測定では温度を上げてても吸蔵量が少ない λ 相の性質と、高温で大きな酸素吸蔵量が得られる C 相の性質が共存して現れた。

前章では酸素の放出吸収特性を改善するため触媒活性な Cu を添加した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ 組成の酸化還元に伴う相変化と酸素放出吸収特性を調べた。Cu を添加することによって、Pr リッチ組成側の λ 相と Ce リッチ側組成の C 相は微細に混合し合った母相には pyrochlore-like 相が出現し、酸素放出速度は向上し OSC は低温で発現した。

本章では Pr リッチ組成と Ce リッチ組成に Sn を添加した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{O}_{2-y}$ と $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ で、酸化還元雰囲気下における相状態と酸素放出吸収特性を調べた。Sn は酸化触媒として実績があり、OSC の改善効果が期待できる。さらに、前章で OSC に改良効果があった Cu を Sn と共添加しその時の相状態の変化と酸素放出吸収挙動を調べた。添加した Cu と Sn の分布状態は TEM 写真と EDX 分析を用いて調べ、相状態および添加した元素の均一性について議論した。

5-2 実験

5-2-1 試料の合成

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合水溶液を濃度がそれぞれ $\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}\}\}\text{O}_{2-y}$ と $\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}\}\}\text{O}_{2-y}$ の組成の酸化物換算で 100 g/L となるように調整した。混合水溶液には総金属イオンと同じモル数の H_2O_2 を添加し、ローラーポンプを用いて 4 mol/L のアンモニア水溶液の中に逆添加し、Zr, Ce, Pr が 4 価の均一な複合水酸化物が得られる様に留意した。得られた水酸化物はろ過洗浄の後、空气中 673 K で 5 h 仮焼し複合酸化物を得た。得られた複合酸化物に $\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}\}\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ と $\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}\}\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ の組成となるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を含浸し、蒸発乾固させた後、空气中 673 K で 5 h 仮焼きし得られた酸化物を出発試料とした。

5-2-2 粉末 X 線回折

出発試料を空气中 1473 K の高温で 1 h 酸化した。次に、 H_2 中 1373 K で 4 h 還元した。さらに空气中 973 K で 5 h 酸化した。高温で酸化還元を行い、酸化還元処理を行った後の各試料の相状態は粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (リガク製: RINT2550HL) を用いて同定した。焼鈍温度 1473 K は大変過酷な条件ではあるが、厳しい環境で使用される実際の自動車排ガス触媒材料を考慮して、あえてこの条件を採用した。

5-2-3 酸素放出吸収特性

5-2-3(a) 酸素放出特性の測定

示差熱・熱重量測定装置 (セイコー電子工業株式会社製: TG/DTA6300) を用い H_2 ガス流通下の重量減少の開始時間と減少速度を酸素の放出・吸収特性として調べ

た。酸化物助触媒は高温での酸化還元雰囲気さらされることを考慮して、まず、TG/DTA 装置を用い白金ルツボ内にセットした出発試料を O_2 ガス流通下 1373 K で焼鈍した。試料を一旦取り出して正確に 100 mg 秤量し、再度、白金ルツボ内にセットし、系内には O_2 ガスを流した。次に $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で昇温して、773 K に 7.2 ks 保持することにより試料中の酸素濃度を調整した。その後 O_2 ガス中、 $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で 303 K まで降温した。Ar ガスを 900 s 流し装置内の O_2 ガスを追い出した後、Ar+5% H_2 ガスに切り替えて $100\text{ ml}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の流量で流しながら 7.2 ks 保持した。次に、303 K から 1373 K まで $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ で昇温することにより酸素放出挙動（1 回目の昇温還元実験）を調べた。1373 K に 10.8 ks 保持した後、 $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ で 303 K まで降温して O_2 ガスに切り替えた。次に $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で 773 K まで昇温した（1 回目の酸素吸収実験）。7.2 ks 保持後に $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ の速度で 303 K まで降温して、その後に Ar+5% H_2 ガスに切り替え、1373 K まで昇温して酸素の放出挙動を調べる 2 回目の昇温還元実験を行った。この操作を 3 回繰り返した。1 回目の昇温還元実験を行うことでその後の酸素放出速度は大幅に改善され再現性も良くなった。すなわち、2 回目、3 回目の昇温実験における酸素放出挙動はよく一致していてもっとも大きな放出速度が得られた。本研究では 3 回目の昇温還元実験の測定結果、すなわち Ar+5% H_2 雰囲気下で 303 K から 1373 K まで $5\text{ K}\cdot(60\text{ s})^{-1}$ で昇温した時の重量減少を酸素の放出特性として採用した。

5-2-3(b) 酸素吸蔵能(OSC)の測定

酸素吸蔵能はガス吸着装置(大倉理研製：BP-1)を用いて測定した。1373 K で H_2 還元した後 973 K で酸化することにより調整した試料 0.5 g を専用の測定セルにセットし、373 K から 973 K までの所定の温度に昇温した。次いで 2 次圧 0.5 Mpa で H_2 ガスを導入し 900 s 還元を行った。 H_2 ガスは He で 300 s 置換し、 1 cm^3 の計量管で計量した O_2 ガスを He のキャリアガス中にパルスで導入し、TCD で検出した。試料が O_2 を吸収するとキャリアガス中の O_2 量は減少する。減少が無くなるまでパルス導入を繰り返し行い、 O_2 ガスの減少量の総和を酸素吸蔵能とした。

5-2-4 TEM 観察

TEM 観察は電界放射型透過電子顕微鏡 JEM-2010F(日本電子株式会社製)を用いてサンプルを懸濁分散法で観察した。エネルギー分散型 XRD 分析装置 VANTAGE(NORAN 社製)はビーム径を 1 nm で 30 s 測定した。EPMA 分析は波長分散型分析装置 JXA8500F(日本電子株式会社製)を用い、加速電圧 15 kV、Point 数は 256 × 256 で分析した。

5-3 結果

5-3-1 Pr-rich 組成の酸化還元状態における相状態と酸

素放出吸収特性

Fig.5-1 に $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{O}_{2-y}$ 組成のサンプルの酸化還元状態における粉末 X 線回折測定の結果を示す。空气中 1473 K で焼鈍したサンプルでは Sn は一見 CaF_2 構造の母相へ固溶したように見えた。XRD ピークは CaF_2 構造の λ 相と同定した。空气中 1473 K で焼鈍したサンプルを H_2 ガス中 1373 K で還元すると、Sn は Sn 相として存在した。酸化状態では Sn は還元すると Sn として表面に存在した。還元すると Pr は分離し A- Pr_2O_3 が出現した。A- Pr_2O_3 の分離は、Sn 無添加の Pr リッチ側組成の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{2/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{O}_{2-y}$ 場合の結果と一致しており、Sn 添加の影響を受けたものではない。その後、空气中 973 K で酸化したサンプルでは、還元したときに Sn 相として出現した Sn は SnO_2 として観察された。還元して析出した Sn が再度酸化した際に母相に溶解せずに SnO_2 として存在することは、Sn が本質的に母相に溶解しにくい可能性を示唆した。Pr-rich の λ_{Pr} 相の析出は還元時に出現した A- Pr_2O_3 が母相に溶解してあらわれた。

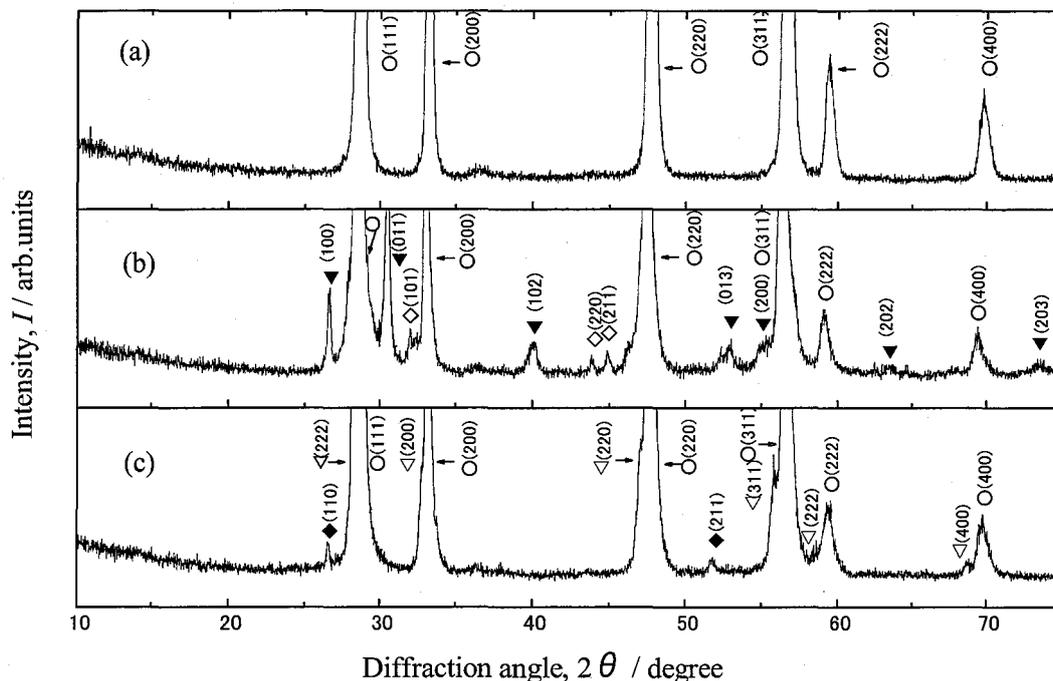


Fig.5-1 XRD patterns for Pr-rich $\{[Zr_{2/8}Ce_{1.5/8}Sn_{0.5/8}Pr_{4/8}]\}O_{2-y}$ sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a):annealed at 1473 K in air, (b): reduced at 1373 K in H_2 gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of sample (b) at 973 K in air.

○ : λ -phase, ∇ : λ_{Pr} , ◆ : SnO_2 , ◇ : Sn, ▼ : A- Pr_2O_3

Fig.5-2 に $\{[Zr_{2/8}Ce_{1.5/8}Sn_{0.5/8}Pr_{4/8}]\}Cu_{0.5/8}O_{2-y}$ 組成のサンプルの酸化還元状態における相状態を示す。Cu 無添加と同様に Sn は一見母相に溶解したかのように見えた。Cu は母相に固溶せず CuO として存在した。XRD パターンは Sn 無添加の $\{[Zr_{2/8}Ce_{5/8}Pr_{4/8}]\}Cu_{0.5/8}O_{2-y}$ と同じように λ 相と pyrochlore-like 相が観察された。Cu は母相に固溶せず pyrochlore-like 相を誘起した。本実験で現れた pyrochlore-like 相は $Pr_2Sn_2O_7$ として同定した。本質的には CaF_2 構造の母相に溶解しにくい Sn が酸化還元を繰り返しても母相によく溶けていることから、母相に溶けて pyrochlore-like 構造の $Pr_2Sn_2O_7$ 相として析出したと推察した。空气中 1473 K で焼鈍した後 H_2 中 1373 K で還元したサンプルは、Sn は母相に固溶し、Cu は Cu 相として存在した。還元することに

よってλ相と pyrochlore-like 相ははっきりと分かれて観察できた。その後、973 Kで酸化すると Cu は母相に固溶せず CuO として存在し、Pr₂Sn₂O₇ 相は構造を保った。

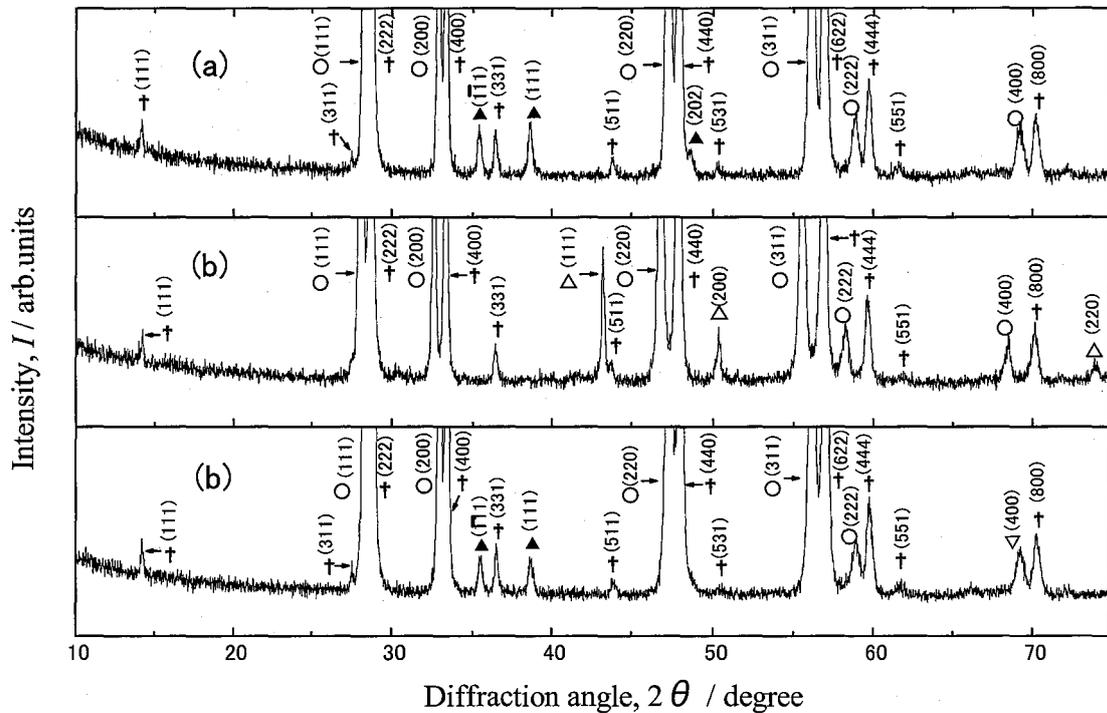


Fig.5-2 XRD patterns for Cu added Pr-rich $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a):annealed at 1473 K in air, (b): reduced at 1373 K in H₂ gas after annealing at 1473 K in air, (c): reoxidized sample (b) at 973 K in air.
 ○ : λ-phase † :pyrochlore-like, ◆ :SnO₂, ◇ :Sn, ▼ :A-Pr₂O₃,
 ▲ CuO, △ Cu,

Fig5-3 に Pr-rich 組成の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{2/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{O}_{2-y}$, $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{O}_{2-y}$ および $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ の示差熱・熱重量測定による酸素放出特性の測定結果をに示す。

$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{2/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{O}_{2-y}$ に Sn を添加した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\}\text{O}_{2-y}$ の場合、還元雰囲気での温度上昇に伴う酸素放出の量に相当する重量減少は大きくなり、酸素の放出量は大きくなることがわかった。Cu と Sn を共添加した

$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}\}$ では還元雰囲気での温度上昇に伴う重量減少の傾きが大きく酸素放出速度が速くなることがわかった。この、Cu 添加による放出速度の向上は前章までの結果を支持している。しかしながら、酸素吸収放出が出来ない $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の存在により温度上昇に伴う酸素放出量に相当する重量の減少量は少なくなり、酸素の放出量は少なくなった。

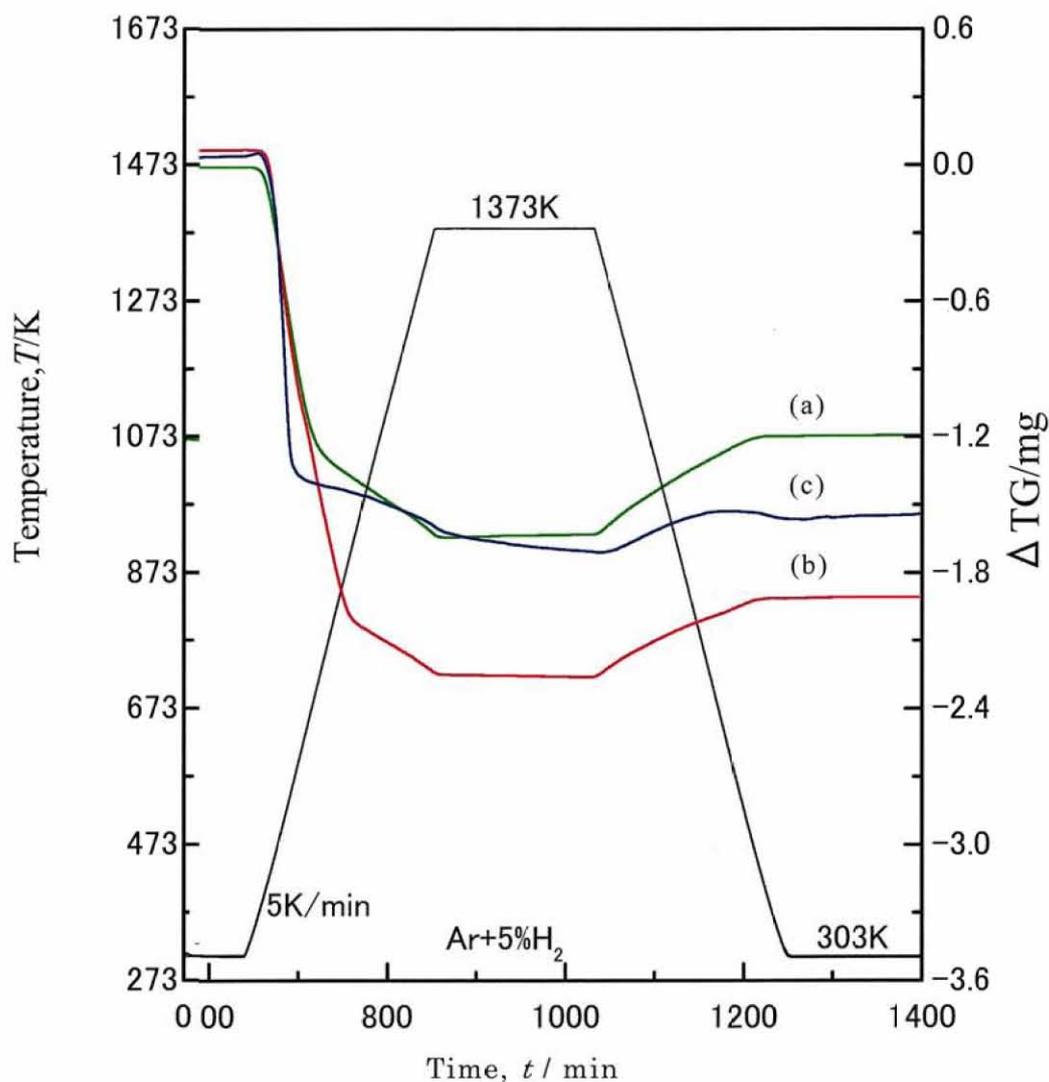


Fig.5-3 TG curves during reduction in $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ for for Pr-rich samples.

- (a) $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{2/8}\text{Pr}_{4/8}]\text{O}_{2-y}\}$
- (b) $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\text{O}_{2-y}\}$
- (c) $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{1.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{4/8}]\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}\}$

Fig.5-4 に OSC 測定結果を示す。サンプルを H₂ ガスで還元しその後、O₂ ガスのパルス注入による OSC の量と OSC の発現するオンセット温度を見ると、Sn 無添加のサンプルに比べ、Sn 添加のサンプルは OSC 量は向上しオンセット温度は低くなった。さらに Cu、Sn 共添加のサンプルは Sn 添加サンプルに比べに OSC の量とオンセット温度共に改善は見られなかった。この結果は、TG/DTA 測定による酸素放出結果と矛盾しない結果となった。

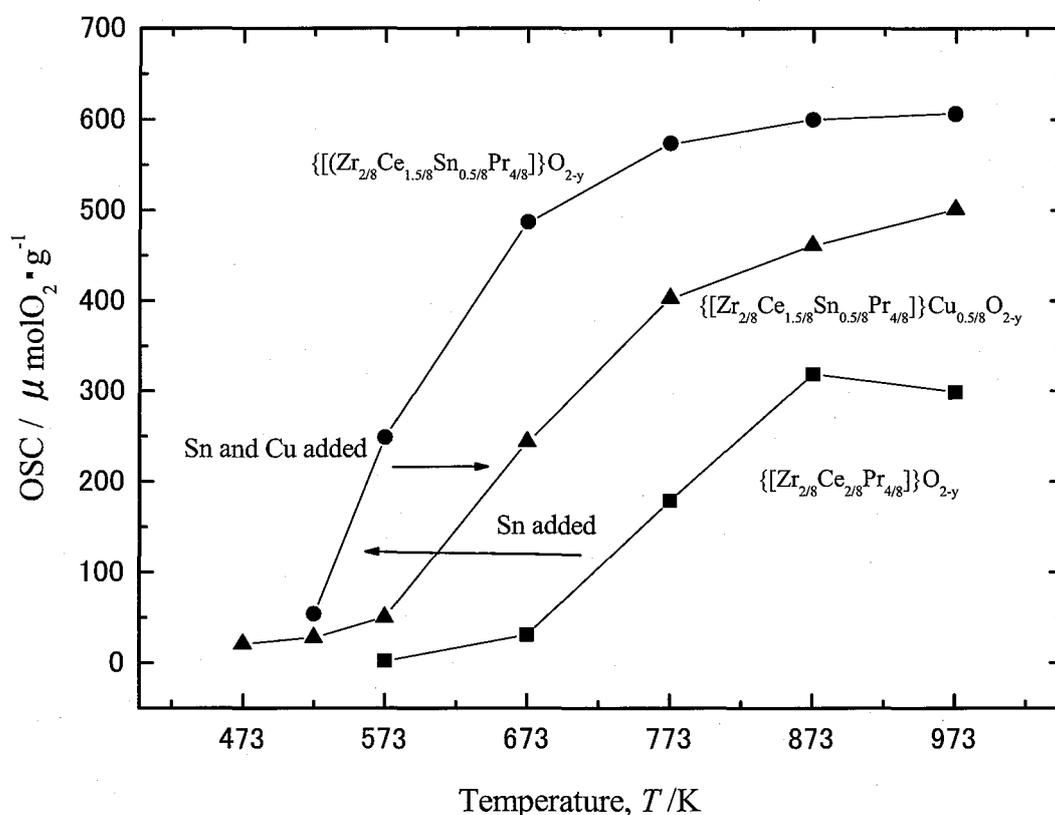


Fig.5-4 OSC data plotted against temperature various for Pr-rich samples.

5-3-2 Ce-rich 組成の酸化還元状態における相状態と

酸素放出吸収特性

Fig.5-5 に $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ 組成のサンプルの酸化還元状態における粉末 XRD 測定結果を示す。空气中 1473 K で焼成したサンプルは C 相と SnO₂ 相が観

察された。前述の Pr を多く含む組成では Sn のは CaF_2 構造の母相へ一見固溶したかのように見えたが、Ce-rich 組成では SnO_2 として観察された。

Ce リッチ組成では Sn 添加により $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 状態図における二相共存の影響が強く出て t- ZrO_2 が観察された。空气中 1473 K で焼鈍したサンプルを H_2 ガス 1373 K で還元すると、Sn は Sn 相として存在した。Pr リッチ組成に比べ Sn 相の回折ピークは大きくなり Ce-rich 組成の方がより母相に溶解しにくいことがわかった。

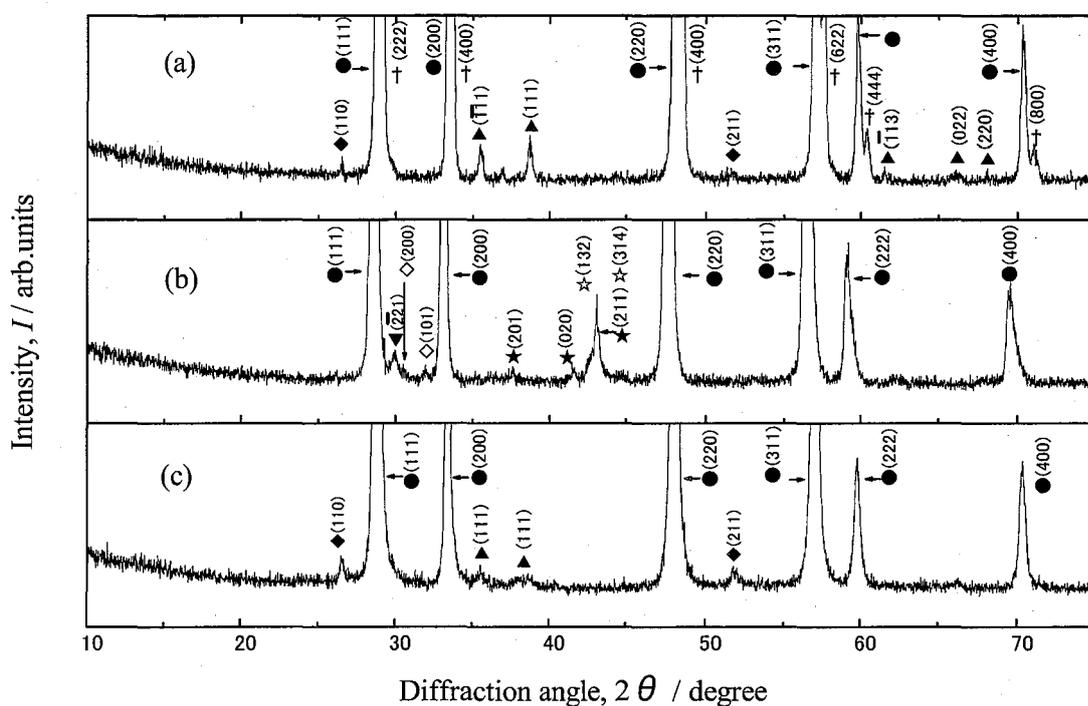


Fig.5-5 XRD patterns for Ce-rich $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a): annealed at 1473 K in air. (b): reduced at 1373 K in H_2 gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of sample (b) at 973 K in air.
 ●: C-phase, ◆: SnO_2 , ◇: Sn ▲: CuO, ☆: Cu_6Sn_5 , ★: Cu_3Sn , †: pyrochlore-like

その後、空气中 973 K で酸化すると、 SnO_2 相は大きくはっきりと出現した。Ce-rich 組成に Sn を添加した場合、Sn の溶解度は低く、母相は酸化還元にかかわらず CaF_2

構造を保ち、Snは酸化時には SnO_2 として、還元時にはSnとして観察された。

Fig.5-6に $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ 組成サンプルの酸化還元状態における相状態を示す。

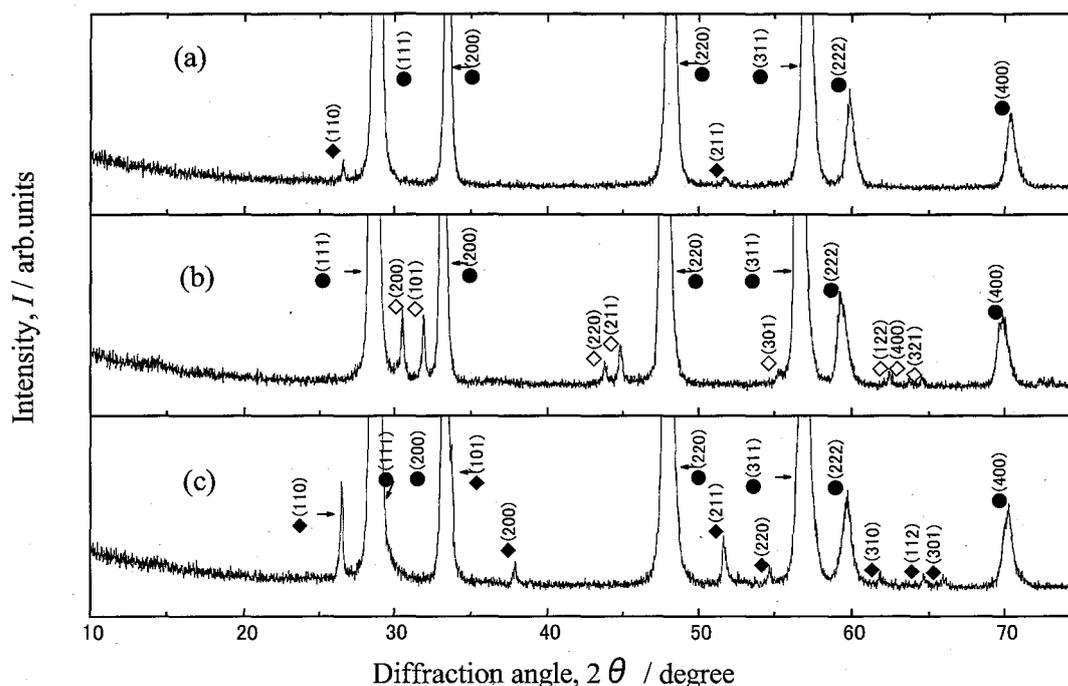


Fig.5-6 XRD patterns for Cu added Ce-rich $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a):annealed at 1473 K in air. (b): reduced at 1373 K in H_2 gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of sample (b) at 973 K in air.

●:C-phase, ◆:SnO₂, ◇:Sn,

空气中 1473 K で焼鈍した時、SnはCe-rich組成の CaF_2 母相に溶解度は小さく、SnO相として観察された。Cuは固溶せずCuO相として観察された。空气中 1473 K で焼鈍したときに析出したpyrochlore-like相はCuを添加したことに影響している。空气中 1473 K で焼鈍した後、 H_2 中 1373 K で還元したサンプルは Cu_6Sn_5 および Cu_3Sn が析出した。Sn単独の添加では、還元するとSnとして存在したが、Cu₃Sn共添加では Cu_6Sn_5 および Cu_3Sn の化合物を作った。pyrochlore-like相は消滅し、A- Pr_2O_3 が析出した。その後、空气中 973 K で酸化したサンプルの相状態は、 Cu_6Sn_5 および Cu_3Sn の化合物は分解しCuはCuO相として、Snは SnO_2 相として観察され

た。母相に固溶しきれていない Sn が Cu と化合物を作り、酸化時には SnO_2 相として、還元時には Cu との化合物を作ることがわかった。

Fig.5-7 に Ce リッチ側組成の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ を O_2 ガス中 1373 K で酸化させた後、Ar+5% H_2 中 1373 K で還元し、その後 O_2 中 973 K で再酸化し、さらに Ar+5% H_2 中 1373 K で還元した際の XRD 結果を示す。

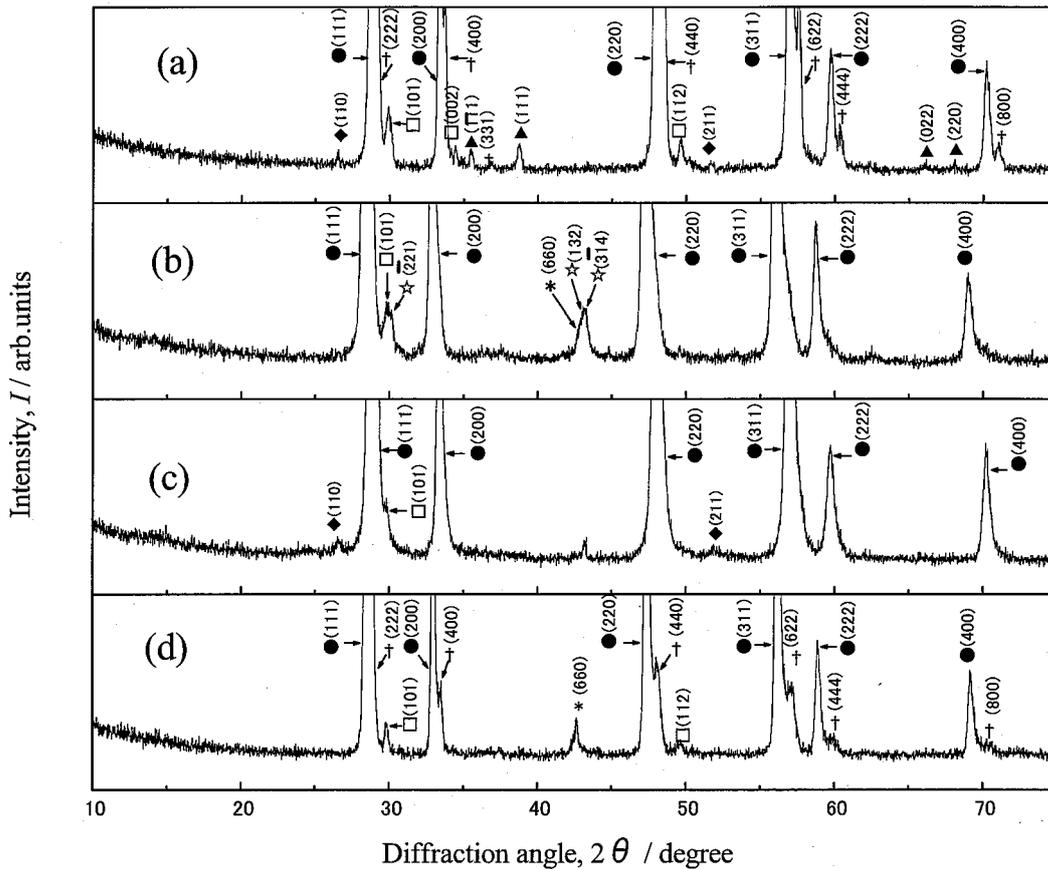


Fig.5-7 XRD patterns for Cu added Ce-rich $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ sample repeating the oxidation and successive reduction. (a):annealed at 1373 K in O_2 . (b): reduced at1373 K in Ar+5% H_2 gas after annealing at 1373 K in O_2 , (c): re-oxidized at 973 K in O_2 after the reducing at 1373 K in Ar+5% H_2 . (d):reduced at 1373 K in Ar+5% H_2 after the reoxidation at 973 K in O_2 .

● : C † : pyrochlore-like □ : t-ZrO₂ ◆ : SnO₂ ▲ : CuO ☆ : Cu₆Sn₅
* : Cu₄₁Sn₁₁

O_2 ガス中 1373 K で焼鈍すると pyrochlore-like 相が出現した。添加した Cu と Sn は母相への溶解度が少なく、それぞれ SnO_2 , CuO として観察された。 CeO_2 -ZrO₂

系状態図における二相共存の性質が強く現れ t-ZrO₂ 相が観察された。⁽¹⁶⁾その後 Ar+5%H₂ 中 1373 K で還元すると添加した Cu と Sn は Cu₆Sn₅ および Cu₄₁Sn₁₁ と化合物を作り、さらに O₂ 中 973 K で酸化すると Cu₆Sn₅ および Cu₄₁Sn₁₁ は消滅し、Sn は若干の SnO₂ として残った。最後にもう一度 Ar+5%H₂ 中 1373 K で還元すると Cu₆Sn₅ の回折ピークはなくなり、Cu₄₁Sn₁₁ と Sn の配合比の少ない化合物の相が現れた。

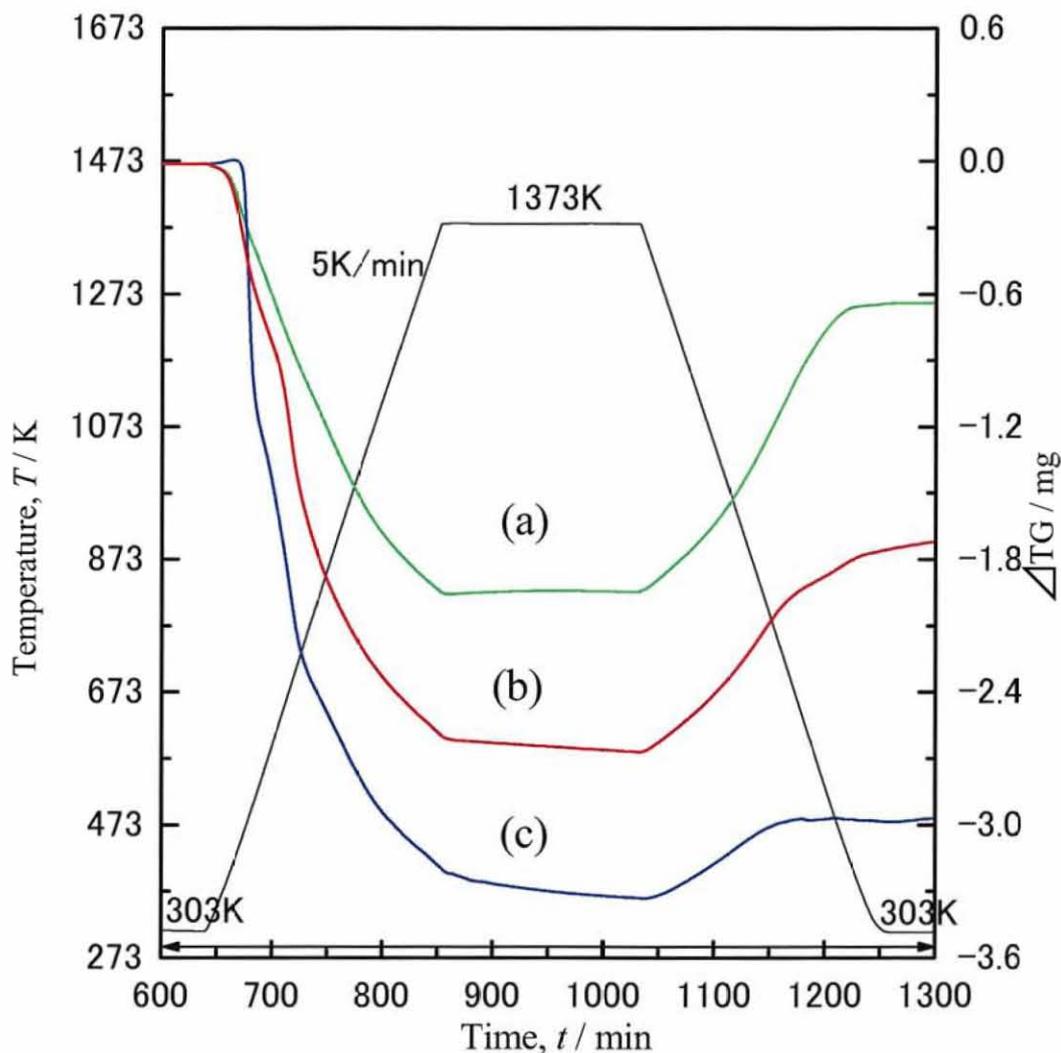


Fig.5-8 TG curves during reduction in Ar+5%H₂ for for Pr-rich samples.

(a): $[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5/8}\text{Pr}_{1/8}] \text{O}_{2-y}$,

(b): $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}] \text{O}_{2-y}$

(c): $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}] \text{Cu}_{0.5/8} \text{O}_{2-y}$

Fig.5-8 に Ce-rich 組成の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$, $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ および $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ の示差熱・熱重量測定による酸素放出特性の測定結果をに示す。 $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ に比べ Sn を添加した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ は還元雰囲気における温度上昇に伴う酸素の放出量に相当する質量の減少量が大きくなった。Cu,Sn を共添加した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ は、還元雰囲気での温度上昇に伴う質量の減少量はさらに大きくなった。Cu のみを添加した場合には、酸素放出に伴う質量の減少量には変化がなく、放出する速度、すなわち放出に伴う質量の減少カーブの傾きが鋭角になった。Sn 添加および Cu,Sn 共添加したものはともに酸素の放出量が異なっており、Cu のみを添加したサンプルとは酸素の放出挙動が異なることがわかった。

Fig.5-9 に Ce-rich 組成の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$, $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ および $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ のガス吸着測定による OSC の測定結果を示す。

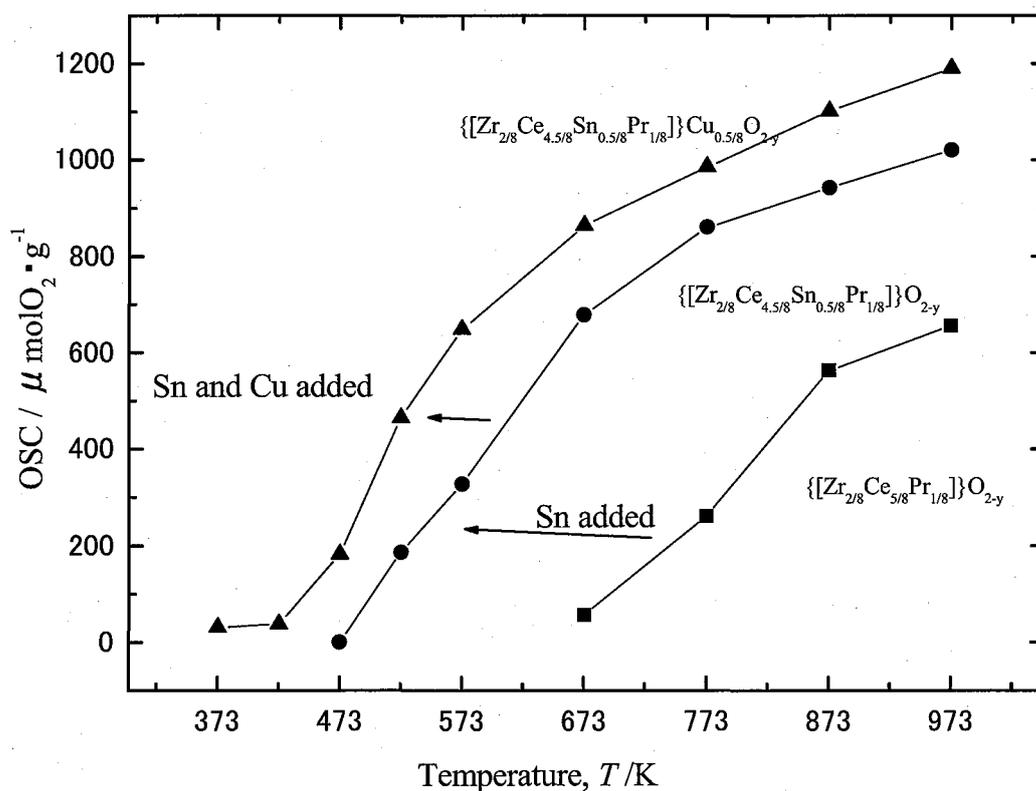


Fig.5-9 OSC data plotted against temperature various for Ce-rich samples.

$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ と Sn を添加した $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{O}_{2-y}$ の OSC 測定結

果を比較してみると、Snの添加はOSCのオンセット温度を低下させ、OSC量を増加させることがわかった。Cu,Snを共添加させた場合、さらにOSCのオンセット温度は低下し、OSC量も向上した。Snの添加、さらにCu,Snの共添加によるOSCのオンセット温度の低下とOSC量の向上はTG/DTAによる酸素放出量の向上した結果と矛盾していない。

5-3-3 TEM 観察結果

Fig.5-10 に $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ を空气中 1473 K で焼鈍した後 H_2 中 1373 K で還元し、さらに空气中 973 K で酸化したサンプルの TEM 観察像を示す。

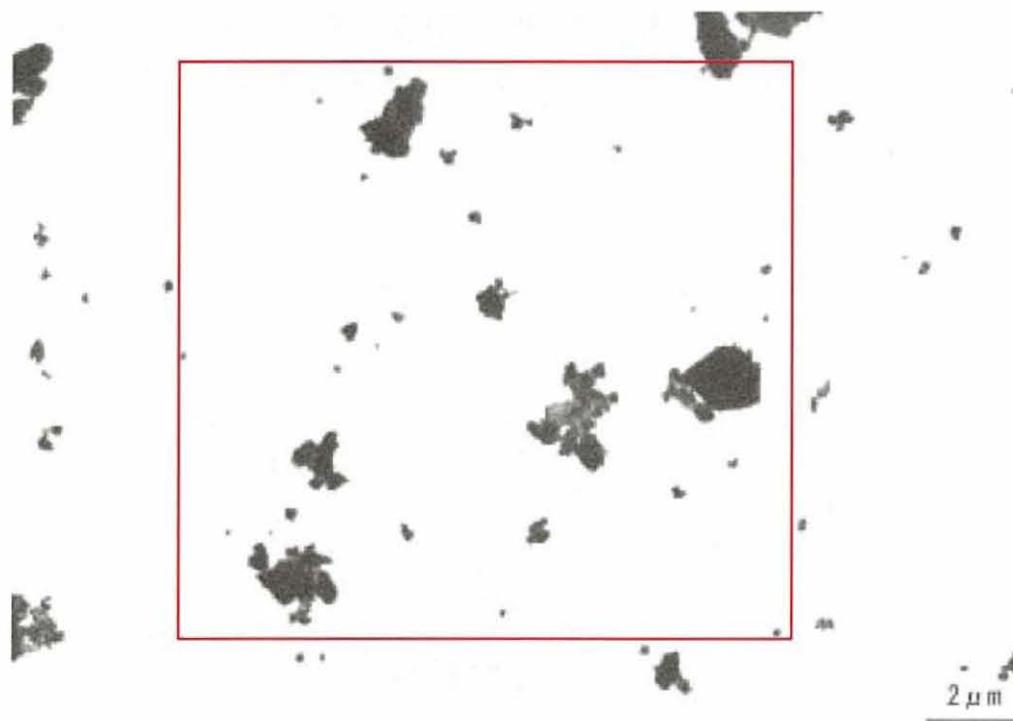


Fig.5-10 TEM image of $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ sample obtained by re-oxidation at 973 K in O_2 .

TEMによる粒子の観察結果より、サンプルの粒子は $0.05 \mu\text{m}$ 程度の粒子から $2 \mu\text{m}$ 程度の粒子が観察された。サンプルは観察前にメノウ乳鉢を用い十分に粉砕を行っており、 $2 \mu\text{m}$ 程度の粒子は $0.05 \mu\text{m}$ 程度の一次粒子が凝集し強く焼結していることがわかる。

TEM 観察像に示す赤枠の視野における EPMA 観察結果を Fig.5-11 に示す。

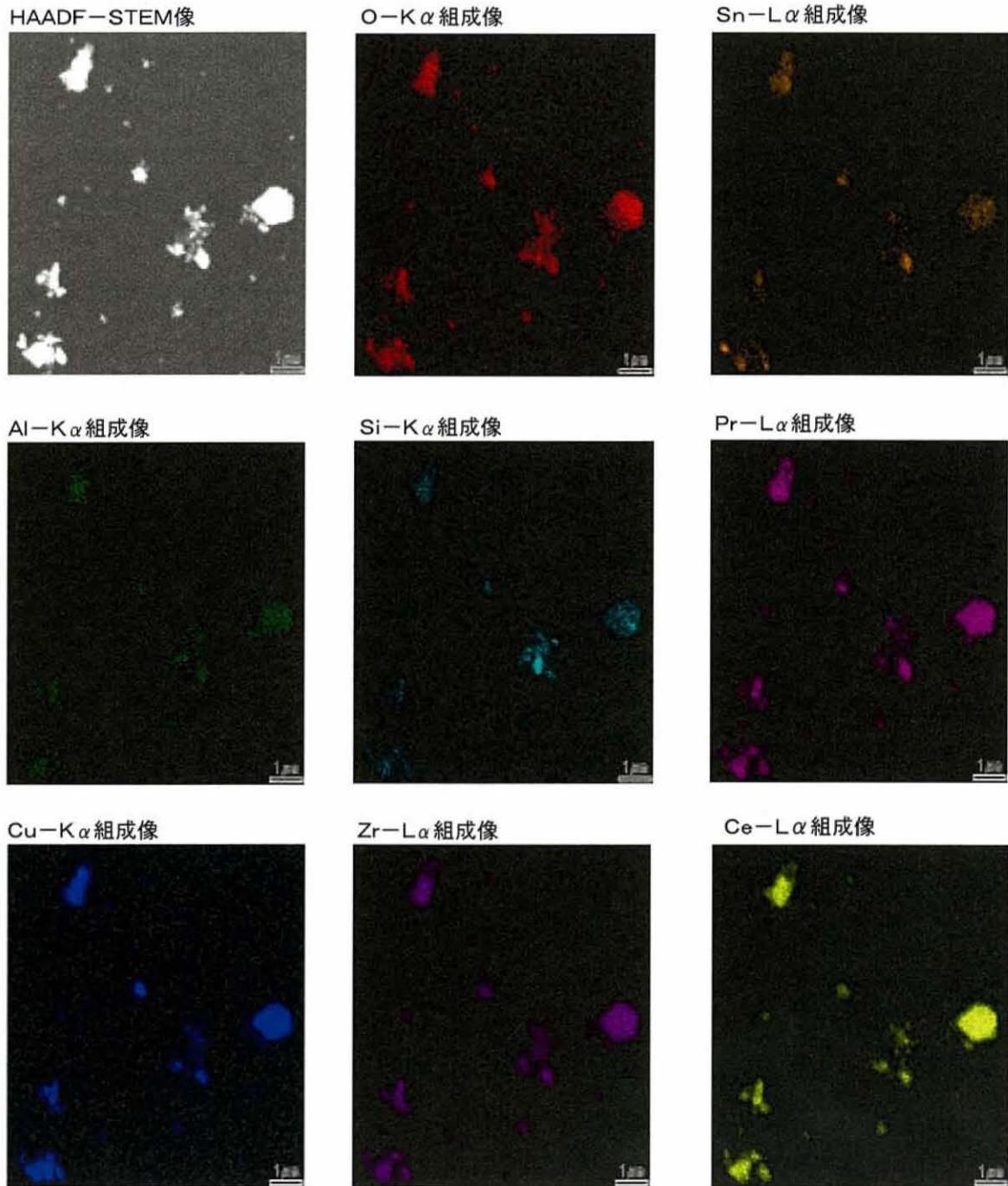


Fig.5-11 EPMA images of particles for $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4.5/8}\text{Sn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ sample obtained by re-oxidation at 973 K in O_2 .

O,Zr,Ce,Pr,Sn,Cu,Al,Si,の元素マッピング図から、O,Zr,Ce,Pr,Sn,Cu はそれぞれの粒子に均一に分布していることがわかった。ここで検出された Al,Si は乳鉢で十分に粉砕した時に粒子表面に付着したもので、他の配合した組成元素と比べると、例えば大きな粒子の尖った部分のみに付着しているかのように、点在していることがわかった。添加した Cu,Sn は酸化還元を行うことによって細かく分散されたように観察された粉末 XRD 回折の測定結果と矛盾することなく均一に分布していることがわかった。

5-4 考察

5-4-1 酸化還元に伴う相状態の変化

粉末 XRD 測定結果より、Pr リッチ組成および Ce リッチ組成に Sn を添加した場合と Cu, Sn を共添加した場合の相状態の変化について考察する。

Sn 単独添加で、出発試料を空气中 1473 K で焼鈍した場合の Pr リッチ組成と Ce リッチ組成それぞれの粉末 XRD 測定結果から添加した Sn は母相である Pr リッチ組成側に現れる λ 相と Ce リッチ組成側に現れる C 相へは一見固溶したかの様に見えた。 H_2 中 1373 K で還元すると Pr リッチ組成、Ce リッチ組成にかかわらず Sn は Sn 相として存在した。酸化状態で母相に固溶したように見えた Sn は還元することによって表面近傍で Sn 相として存在した。還元した試料を空气中 973 K で酸化すると Sn は SnO_2 相として存在した。共沈で添加した Sn は CaF_2 構造の母相に一見固溶したように見えたが、酸化還元を繰り返すことで析出することがわかった。Sn は CaF_2 構造の母相には溶解度が小さいことがわかった。

Cu, Sn を共添加した場合の酸化還元に伴う相状態の変化は Sn 単独添加の場合とは異なっていた。Pr リッチ組成では、Sn は還元状態でも Sn 相として析出せず、母相に溶解した。酸化還元の雰囲気にかかわらず Sn は母相に溶解し、Pyrochlore-like 相は明確な回折ピークを示した。母相に固溶した Sn は Pr と $Pr_2Sn_2O_7$ を作ったと推察した。Cu を単独添加した場合、Pr リッチ側組成では Cu は母相に導入された酸素欠損を規則配列させ陽イオンが規則配列した pyrochlore-like 相が析出した。Cu は pyrochlore-like 相の誘起剤として働くことはわかっていた。空气中 1473 K の高温状態で Pr は 3 価で安定であるため、母相に酸素欠損が導入され、

Cu は酸素欠損の規則配列を誘発し 3 価の Pr と Sn の pyrochlore 相を誘起したと推察した。一方 Ce リッチ組成では、Sn は Cu と共添加しても母相への溶解度は小さいままであることがわかった。Sn は酸化状態で SnO₂ 相で観察され、還元状態では Cu と化合物を作り、Cu₆Sn₅, Cu₃Sn として観察された。Ce リッチ組成では Cu は pyrochlore-like 相の誘起剤として効果が少ないことはわかっていた。Pr を含む組成であるから、空气中 1473 K で酸化したときに、小さい pyrochlore-like 相が析出したのは Cu 添加が影響しており Cu 添加の結果と矛盾しない。その後、還元状態では Cu は Sn と化合物を作ったため pyrochlore-like 相の誘起剤として働きにくくなっているため pyrochlore-like 相が消滅したのではないかと推察した。酸化還元を繰り返すことによって、Cu は微分散され、CuO 相の回折ピークは小さくなり、EPMA による Cu の分散状態の結果とよく一致している。

5-4-2 酸素放出吸収挙動

TG/DTA 測定による酸素放出特性とガス吸着装置による OSC 測定結果について、Pr リッチ組成および Ce リッチ組成に Sn を添加した場合と Cu, Sn を共添加した場合について考察する。

Sn 単独添加の場合、TG/DTA 測定による酸素放出量が大きくなった。Sn は母相に固溶せず、還元されるときに酸素を放出し、Sn 相として観察された。Sn が還元されるときに、母相との界面が酸素放出の活性点となり酸素放出量が大きくなることが推察される。

Cu, Sn を共添加した場合、Pr リッチ組成と Ce リッチ組成では TG/DTA 測定による酸素放出の特性が異なった。Pr リッチ組成において、Sn 単独添加で酸素放出量と OSC のオンセット温度は低下し、より低温で酸素を放出することがわかった。そこに、Cu を共添加すると、Sn 単独添加および何も添加していないサンプルに比べ酸素放出に伴う重量減少の傾きが大きくなった。Cu は母相に固溶せずに表面近傍で酸素の放出をスムーズにさせる働きがあり、酸素放出速度の向上に関しては、Cu 添加の結果と一致した。しかしながら、Sn 単独添加に比べて酸素の放出量は低下し、OSC のオンセット温度は高くなった。酸素放出量の低下は Cu 添加により、pyrochlore-like 相は誘起され、酸素放出吸収をしない Pr₂Sn₂O₇ が析出したためではないかと推察した。

Ce リッチ組成に Cu, Sn を共添加した場合、Cu 添加に比べ酸素の放出量、OSC

のオンセット共に改善が見られた。添加した Cu, Sn 共に母相へは固溶せず、特性の改善が行われた。添加した Cu と Sn は母相に固溶するのではなく、表面近傍に微分散されたと推察した。微分散の効果は 1373 K で酸化還元を繰り返したときの粉末 XRD 測定結果と TEM 観察、EDX 分析の結果とよく一致している。微分散された結果、活性点が多くなり、酸素放出量は大きくなり、OSC のオンセット温度は低下した。

5-5 結言

Cu, Sn を含む $(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 6$) の酸化還元に伴う相状態と酸化還元雰囲気における相状態と酸素吸蔵能について検討した。得られた結果は次の通りである。

(1) Sn を添加した場合、Pr リッチ組成および Ce リッチ組成ともに Sn は母相に溶解度は小さい。Sn を共沈法で添加したサンプルは一見、 CaF_2 構造の母相に固溶したかのように見えた。空气中 1473 K で酸化した後、 H_2 中 1373 K で還元し、その後空气中 973 K で酸化することにより Sn は還元時は Sn 相として、酸化時は SnO_2 相として析出することがわかった。Sn を添加することで酸素放出量は向上し、OSC のオンセット温度は低下した。Sn は表面近傍で酸素放出の活性点として働いた。

(2) Pr リッチ組成の場合、Cu と Sn を共添加することにより Sn は母相に固溶し $Pr_2Sn_2O_7$ 相が析出した。 $Pr_2Sn_2O_7$ の析出と共に酸素放出量が少なくなり、OSC のオンセット温度は高くなった。

(3) Ce リッチ組成の場合、Cu と Sn を共添加しても Sn は母相に溶解度が低く、酸化状態では SnO_2 相が析出した。還元時は Sn と Cu は Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn , $Cu_{41}Sn_{11}$ の化合物を作り、酸化還元を繰り返すと化合物は少しずつ分解した。Sn は母相に溶解度が低いことから、酸化還元を繰り返すと化合物は少しずつ分解し SnO_2 および CuO は表面で微分散されて酸素放出の活性点となり酸素放出量は増加し、OSC のオンセット温度は低下することがわかった。

触媒活性な Sn を添加すると、Sn は CaF₂ 構造の母相に溶解度が小さく、母相の相状態は変化しなかった。Sn は表面近傍で触媒活性な効果を発揮できた。Cu を共添加した際、Cu は母相に pyrochlore-like 相を誘起させる働きがあり、Sn は酸素放出の活性点となることがわかった。本実験の結果は、添加する元素によって酸素を放出できる酸化物のバルクの状態と触媒活性な金属の分散度合いと母相の表面近傍の状態の重要性について具体例を示した。

参考文献

- (1) Z.C.Kang and L.Eyring, *J. Solid State Chem.* **155**, 129 (2000).
- (2) M.Yu.Sinev, G.W.Graham, L.P.Haack and M.Shelef, *J. Mater. Res.* **11**, 1960 (1996).
- (3) J.Mikulova, S.Rossignol, F.Gerard, D.Mesnard, C.Kappenstein and D.Duprez, *J. Solid State Chem.* **179**, 2511 (2006).
- (4) C.K.Narula, L.P.Haack, W.Chun, H.-W.Jen and G.W.Graham, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 3634 (1999).
- (5) S.Otsuka-Yao-Matsuo T.Omata K.Sogawa and T.Murota, *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the MMIJ* 173 (2008).
- (6) K.Balakrishnan and J.Schwank, *J.Catal.* **132** 451 (1991).
- (7) K.Balakrishnan and J.Schwank, *J.Catal.* **127** 287 (1991).
- (8) P.Chantaravitoon S.Chavadeju and J.Schwank, *Chem Eng. J.* **98** 99 (2004)
- (9) E.Nikolla, J.Schwank and S.Linic, *J.Catal.* **263** 220 (2009).

- (10) P.Chantaravutoon, S.Chavadej and J.Schwank, *Chem Eng. J.* **97** 161 (2004)
- (11) S.Otsuka - Yao, H.Morikawa, N.Izu and K.Okuda, *J. Jpn. Inst. Met.* **59**, 1237 (1995).
- (12) T.Murota K.Sogawa S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata, *J. Jpn. Inst. Met.* **73**, 262 (2009).
- (13) T.Murota K.Sogawa S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata: *J. Jpn. Inst. Met.* **73**, 268 (2009).

第6章 Cu,Mn を含む Zr-Ce-Pr-O 系酸化物 の相状態と酸素吸蔵能

6-1 緒言

今まで多くの酸素吸蔵能を有する Zr-Ce-O 系酸化物の研究がなされている。

(1)-(8) CaF₂ 構造の Zr-Ce-Pr-O 系酸化物⁽⁹⁾⁻⁽¹⁵⁾で酸素の大きな非化学量論組成を持つ (Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y} 組成について酸化還元状態での酸化物の相状態と酸素放出吸収挙動を調べ、さらに、触媒活性な Cu, Sn を添加し、酸化物相の状態変化と、酸素放出吸収挙動の変化を調べた。Sn は母相に固溶することなく酸化状態では SnO₂ として、還元雰囲気では Sn として表面近傍に存在し、Sn を添加した試料は速やかに酸素放出させることが出来た。Cu は母相に固溶することなく、表面近傍で酸素欠損を導入し、pyrochlore-like 相を母相に伝播させて酸素吸蔵のオンセット温度を大きく低下させるた。さらに、Cu と Sn を共添加することにより、還元時には Cu₆Sn₅, Cu₃Sn, Cu₄₁Sn₁₁ などの化合物を作り酸化時に化合物は分解し酸化還元を繰り返すことによって、Sn と Cu を微分散させ、添加効果が向上することがわかった。⁽¹⁶⁾

本章の実験では、(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y} 組成の Pr に対し Ce がリッチ側の組成において Cu,Mn を添加して、酸化物の相状態と酸素吸蔵能を調べた。Cu は触媒として水性ガスシフト反応触媒として実績がある。Mn はダイオキシンやすすなどの分解触媒作用の成果が報告されている。これら触媒活性な金属を添加したときの母相の変化と添加元素の性質、Cu を添加したときに現れた pyrochlore-like 相の出現が Mn との共添加によってどのように変化するかを調べた。酸化還元雰囲気下における酸化物相の変化の様子と添加元素による酸素吸蔵能の変化を考察する。

6-2 実験

6-2-1 試料の合成

$\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{1.5/8}\}\text{Mn}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$ の組成を例に作製法を説明する。[]内に記されている組成を酸化物換算で 100 g/L となるように $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液を調整し、Zr と Ce を 4 価の複合水酸化物として共沈させるように陽イオンの総モル数と同じモル数の H_2O_2 を添加した。この混合水溶液を 4 mol/L のアンモニア水溶液の中にローラーポンプを用いて逆添加し、均一な共沈水酸化物が得られる様に留意した。得られた水酸化物はろ過洗浄の後、空气中 673 K で 5 h 仮焼した。[]の外に記したように、共沈法で作製した酸化物に $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を含浸させ、さらに 673 K で 5 h で仮焼し、複合酸化物を得た。

$\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Mn}_{0.5/8}\text{Cu}_{0.3/8}\text{Pr}_{1.2/8}\}\}\text{O}_{2-y}$ の組成の試料においては、酸化物換算で 100 g/L となるように $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の各水溶液を混合し、陽イオンの総モル数と同じモル数の H_2O_2 を添加した。共沈法で得られた水酸化物はろ過洗浄の後、空气中 673 K で 5 h 仮焼して複合酸化物を得た。

$\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5.8/8}\text{Mn}_{0.2/8}\}\}\text{O}_{2-y}$ 組成の試料において、[]内に示した組成の酸化物換算で 100 g/L となるように $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を混合し、陽イオンの総モル数と同じモル数の H_2O_2 を添加した。共沈法で得られた水酸化物をろ過洗浄の後、空气中 673 K で 5 h 仮焼し、複合酸化物を得た。得られた複合酸化物に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を含浸させて 673 K で 5 h 仮焼することにより $\{\{\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5.8/8}\text{Mn}_{0.2/8}\}\}\text{Cu}_{0.3/8}\text{O}_{2-y}$ 組成の試料を得た。

6-2-2 相状態の観察と OSC の測定方法

自動車触媒は高温で酸化還元を繰り返して使用される点を考慮して、まず空气中 1473 K の高温で 1 h 酸化した。次に、 H_2 中 1373 K で 4 h 還元した。さらに 973 K で 5 h 酸化した。1373 K から 1473 K と高温での酸化還元の後、973 K で再酸化したのは、このような操作により、 $(\text{Zr}_{2/4}\text{Ce}_{2/4})\text{O}_{2-y}$ 組成において pyrochlore-like 構造

の κ 相が出現して酸素放出特性および酸素吸蔵能が向上するという現象が見出されているからである。⁽¹⁾本研究における焼鈍温度 1473 K は粒子成長が激しいなど、大変過酷な条件ではあるが、実際の自動車排ガス触媒材料では厳しい環境で使用されるであろうことを考慮して、あえてこの条件を採用した。

上記の酸化還元プロセス、すなわち 1473 K での酸化、1373 K での還元、973 K での酸化を行った各試料の相状態は粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (株式会社リガク製 : RINT2550HL) を用いて同定した。酸素吸蔵能はガス吸着装置 (大倉理研製 : BP-1) を用いて測定した。一連の酸化還元プロセスで最後に 973 K での酸化を行った後の試料を 0.5 g 秤量し専用の測定セルにセットした。373 K から 973 K までの所定の温度に昇温し、最初に 2 次圧 0.5 Mpa で H_2 ガスを導入し 900 s 還元を行った。次に H_2 ガスを He で 300 s 置換し、 1 cm^3 の計量管で計量した O_2 ガスを He のキャリアガス中にパルスで測定セルに導入した。試料が O_2 を吸収するとキャリアガス中の O_2 量は減少する。出口での He 中の O_2 ガスの減少量を TCD で検出した。打ち込んだ O_2 の量にみあう O_2 量が出口で検量されるまでパルス導入を繰り返し行い、 O_2 ガスの吸収量の総和から酸素吸蔵量を求めた。 O_2 ガスを吸蔵できる最低温度からオンセット温度を測定した。

6-3 結果

6-3-1 Pr を含む Zr-Ce-O 系酸化物に Mn および Cu, Mn

を共添加した時の酸化物相の状態

$\{[Zr_{2/8}Ce_{4/8}Pr_{1.5/8}]Mn_{0.5/8}\}O_{2-y}$ の組成になるように Mn を含浸法を用いて添加した試料において酸化還元を繰り返した時の粉末 XRD 測定結果を Fig.6-1 に示す。空气中 1473 K での酸化状態では、主な回折ピークは Zr-Ce-Pr-O 系酸化物において Ce 側で観測される CaF_2 類似構造の C 相と同定した。

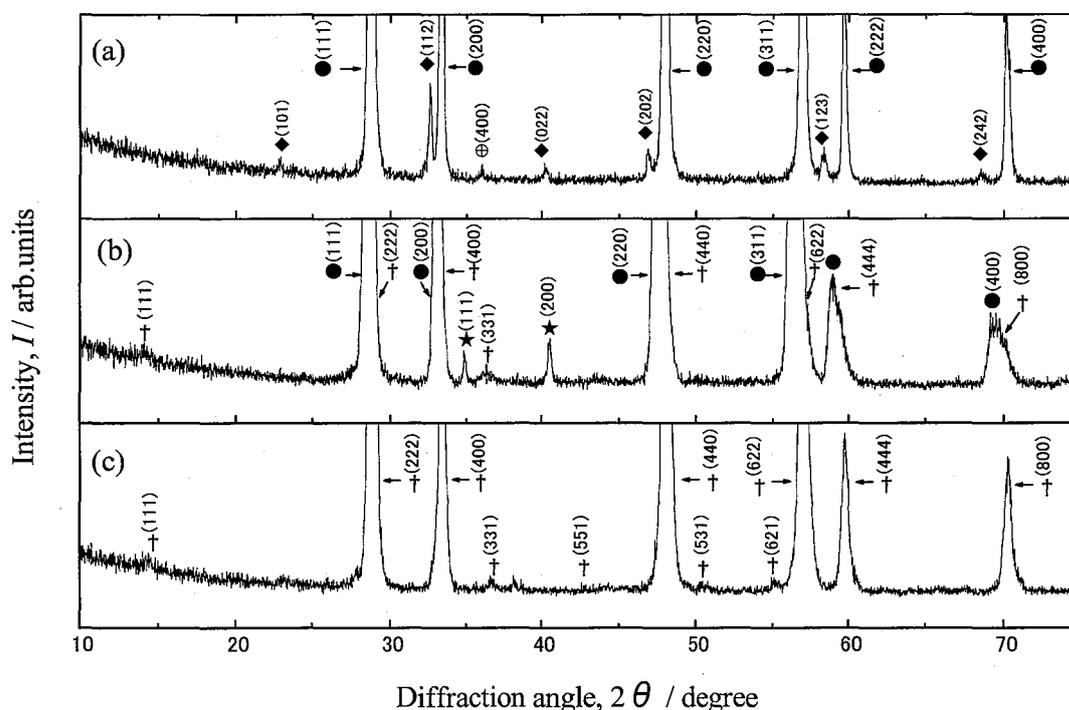


Fig.6-1 XRD patterns for $\{[Zr_{2/8}Ce_{4/8}Pr_{1.5/8}]Mn_{0.5/8}\}O_{2-y}$ sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a): annealed at 1473 K in air, (b): reduced at 1373 K in H_2 gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of the sample (b) at 973 K in air.

●: C, †:pyrochlore-like, ★:MnO, ◆:PrMnO₃, ⊕:MnO₂

添加した Mn は Pr との化合物であるペロブスカイト構造の PrMnO₃, および MnO₂ として観察された。次に水素中 1373 K で還元すると母相に酸素欠損が導入され C 相の(400)面をしてみると回折ピークは 1°程度低角度側にシフトした。それとともに陽イオンが規則配列した pyrochlore-like 相が出現した。PrMnO₃ 相は分解し、Pr は母相へ固溶した。Mn は MnO として存在し、母相に溶解度が少ないことがわかった。還元後 973 K で酸化すると、Mn は 2 価から 3 価、4 価と変化することによって MnO 相は消滅し母相に固溶した。特徴的な超格子の回折ピークである(111)面, (331)面, (511)面, (531)面, (621)面の存在から、CaF₂-like 構造の回折ピークが 1 本だが、母相は C 相と pyrochlore-like 相の混合である事がわかった。還元後 973 K で再酸化した時の(444)面(800)面の回折ピーク位置をしてみると、回折ピークが

0.6°程度高角側に移動し酸素挿入後に pyrochlore-like 相は保たれた。

{[Zr_{2/8}Ce_{4/8}Mn_{0.5/8}Cu_{0.3/8}Pr_{1.2/8}]}O_{2-y} 組成試料の粉末 XRD 測定結果を Fig.6-2 に示す。

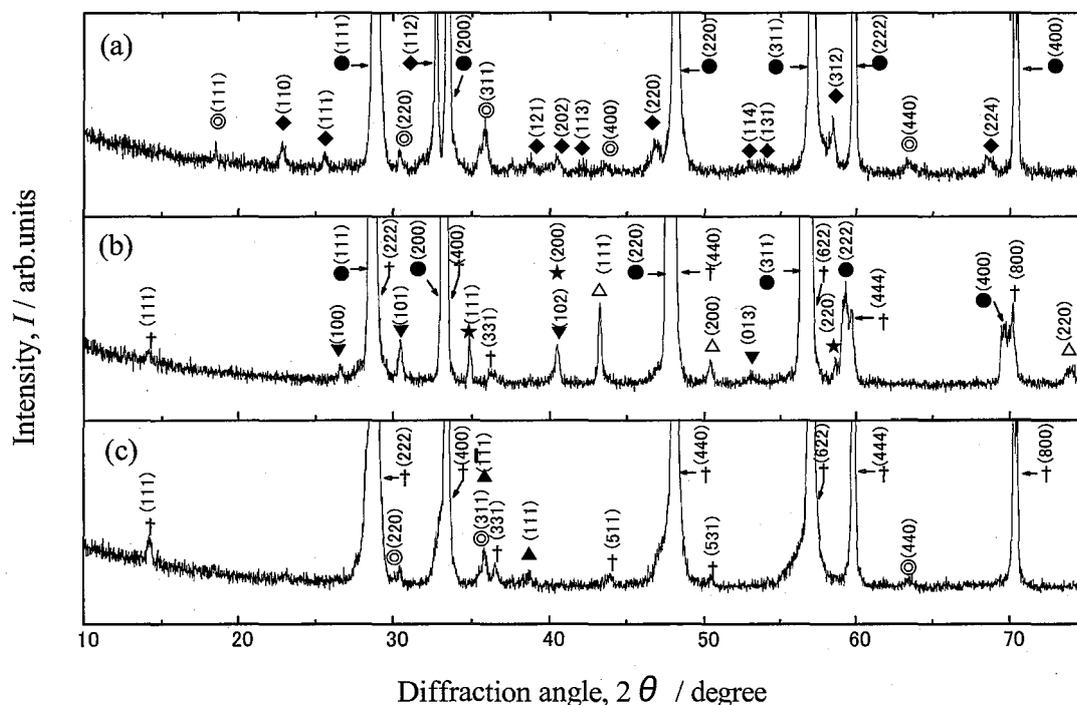


Fig.6-2 XRD patterns for {[Zr_{2/8}Ce_{4/8}Mn_{0.5/8}Cu_{0.3/8}Pr_{1.2/8}]}O_{2-y} sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a): annealed at 1473 K in air, (b): reduced at 1373 K in H₂ gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of sample (b) at 973 K in air.

●: C, †:pyrochlore-like, ★:MnO, △: Cu, ▲:CuO ◆:PrMnO₃,
▼:A-Pr₂O₃, ◎:CuMn₂O₄

空气中 1473 K で酸化した場合、Mn と Cu は母相に固溶せずペロブスカイト構造の PrMnO₃,スピネル構造の CuMn₂O₄ の化合物として観察された。CuMn₂O₄ の出現は Cu と Mn を共沈法で作製した事と関係している。Cu のみを添加した場合は還元する前の状態である 1473 K で焼鈍した状態で pyrochlore-like 相が出現したこの試料では、Cu は CuMn₂O₄ となったため pyrochlore-like 相は現れなかった。水素中 1373 K で還元した場合、PrMnO₃, CuMn₂O₄ は分解し、Pr は母相にすべて固溶することができず A-Pr₂O₃ 相として、Mn は MnO として、Cu は金属 Cu として現れた。さらに、空气中 973 K で酸化すると 4 価の Mn は母相に溶けたため空气中 1473 K で酸

化した時と比べ CuMn_2O_4 相の回折ピークは小さくなり CuO のピークが現れた。
 (444)面, (800)面の回折ピーク位置を見ると、Fig.6-1 と同様に pyrochlore-like 構造
 を保ちながら酸素が導入された。Cu は固溶しなかったが、Mn は酸化すると母相
 に固溶し pyrochlore-like 相を安定化する。Cu は母相に固溶せず、Mn は母相に固溶
 し、異なった作用を示すが共に pyrochlore-like 相を誘起した。

6-3-2 Zr-Ce-O 系酸化物に Mn および Cu, Mn を 共添加した時の酸化物相の状態

$\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5.8/8}\text{Mn}_{0.2/8}]\text{O}_{2-y}\}$ 組成試料の粉末 XRD 測定結果を Fig.6-3 に示す。

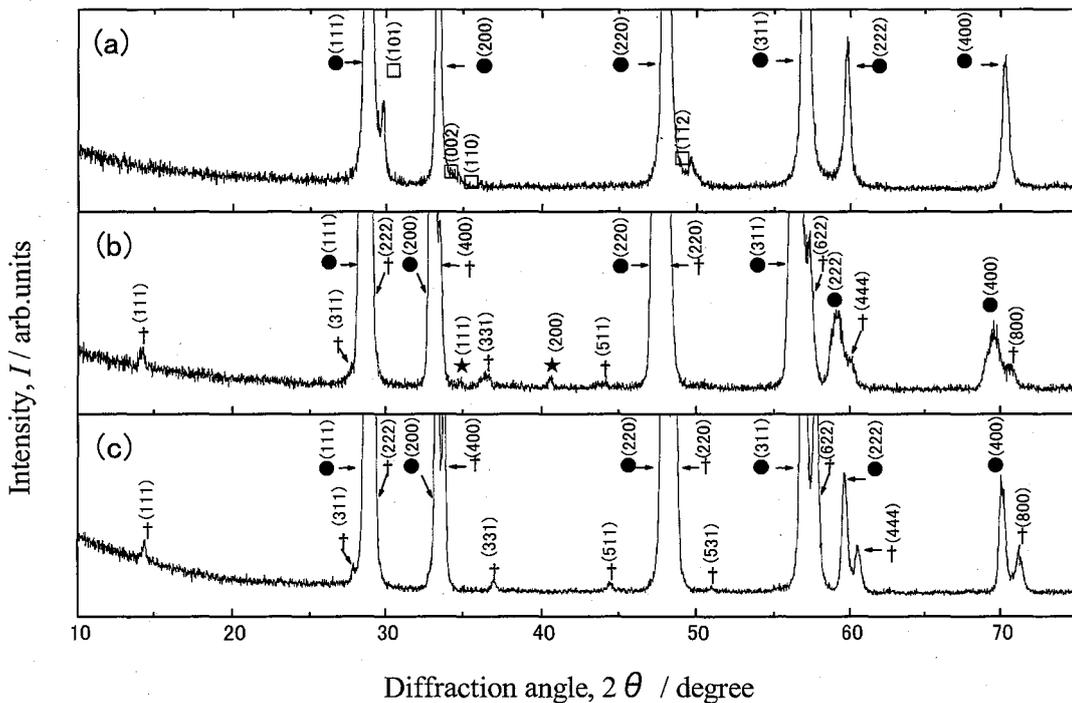


Fig.6-3 XRD patterns for $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5.8/8}\text{Mn}_{0.2/8}]\text{O}_{2-y}\}$ sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a): annealed at 1473 K in air, (b): reduced at 1373 K in H_2 gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of sample (b) at 973 K in air.

●: Cu, †: pyrochlore-like, □: t- ZrO_2 , ★: MnO

空气中 1473 K で酸化した場合、正方晶の t-ZrO₂ 相が観察された。Zr:Ce=1:3 の組成では出現しなかった t-ZrO₂ 相は Cu を添加したときには出現した。t-ZrO₂ の出現は ZrO₂-CeO₂ 系の状態図⁽¹⁷⁾における t-ZrO₂ 相と C 相の二相共存の性質が強く出たものである。その後水素中 1373 K で還元すると Mn は MnO 相として出現した。Fig. 6-1 と同様に酸素欠損が導入され、C 相の格子は大きくなった。Cu のみを添加した時に pyrochlore-like 相が出現しなかった Ce リッチの組成で、Mn を添加し還元することにより pyrochlore-like 相が出現した。その後 973 K で酸化した場合、pyrochlore-like 相は陽イオンの規則配列を保ちながら、酸素が導入され、回折ピークが 0.6° 程度高角側に移動し pyrochlore-like 構造を保ちながら酸素が導入された。

{[Zr_{2/8}Ce_{5.8/8}Mn_{0.2/8}]}Cu_{0.3/8}O_{2-y} の組成になる様 Cu を含浸法で作製した試料の粉末 X 線回折結果を Fig.6-4 に示す。

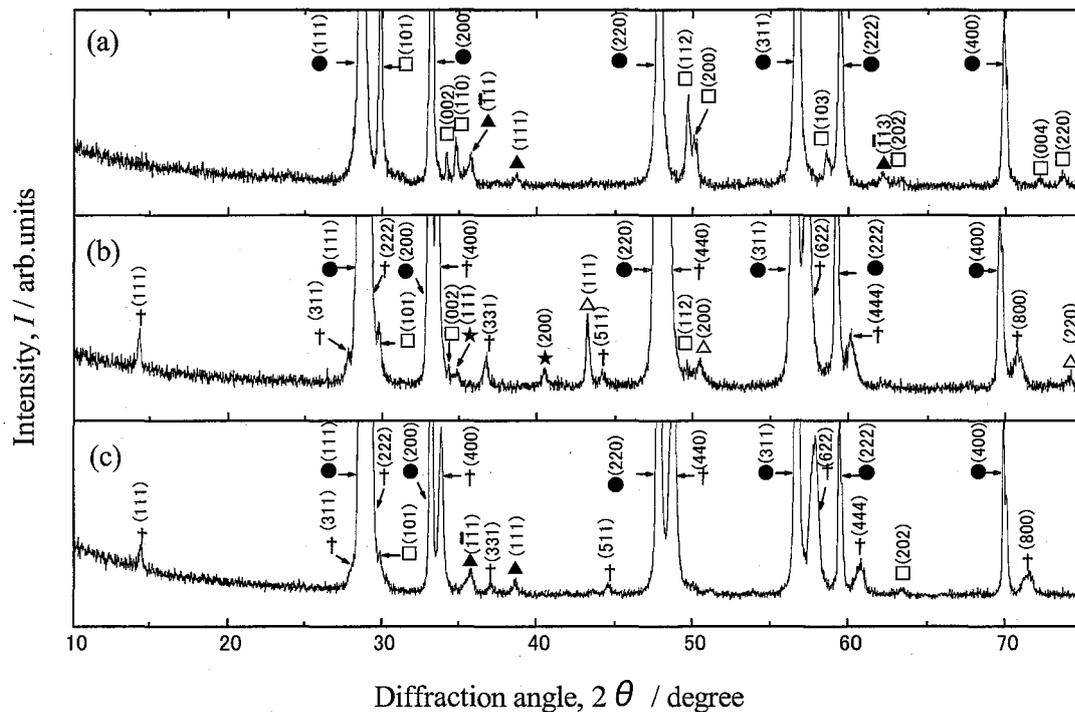


Fig.6-4 XRD patterns for {[Zr_{2/8}Ce_{5.8/8}Mn_{0.2/8}]}Cu_{0.3/8}O_{2-y} sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a): annealed at 1473 K in air, (b): reduced at 1373 K in H₂ gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of sample (b) at 973 K in air. ●: C, †: pyrochlore-like, □: t-ZrO₂, ★:MnO, △: Cu, ▲:CuO

空气中 1473 K で酸化した時の酸化物相の状態は Cu は母相に固溶せず CuO 相として存在した。Mn は Fig.6-3 と同様に一見固溶したように観察された。Cu 添加の影響で

t-ZrO₂相が析出している。前報の Cu 添加に比べ Mn を共添加することによって、C 相からの t-ZrO₂相の析出は抑制された。さらに、水素中 1373 K で還元すると、Cu, Mn はそれぞれ Cu, MnO として現れた。C 相の回折ピークが低角側に移動したのは酸素欠損の導入によるものである。Mn のみを添加した場合の Fig.6-3 に比べて pyrochlore-like 相の回折ピークが大きく明確に現れた。前述の Mn と Cu はともに pyrochlore-like 相の誘起剤として働くが作用が異なり、共添加することで相乗効果が得られた。その後、空气中 973 K で酸化すると出現した pyrochlore-like 相は陽イオンの規則配列を保ちながら、酸素が導入された。

{[Zr_{2/8}Ce_{6/8}]}Mn_{0.05/8}Cu_{0.5/8}O_{2-y} 組成試料の粉末 XRD 回折結果を Fig.6-5 に示す。

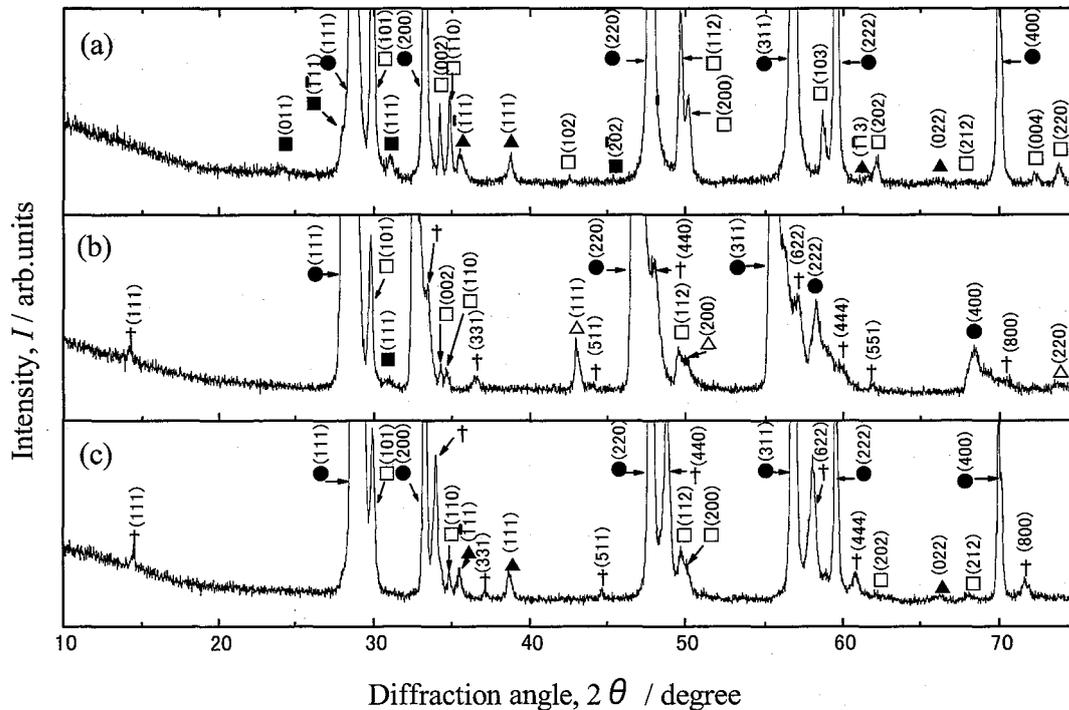


Fig.6-5 XRD patterns for {[Zr_{2/8}Ce_{6/8}]}Mn_{0.05/8}Cu_{0.5/8}O_{2-y} sample obtained by repetitive oxidation and reduction. (a): annealed at 1473 K in air, (b): reduced at 1373 K in H₂ gas after annealing at 1473 K in air, (c): re-oxidized of sample (b) at 973 K in air.

● : C, † : pyrochlore-like, □ : t-ZrO₂, ■ : m-ZrO₂, ★ : MnO, △ : Cu, ▲ : CuO

固溶しない Cu 粒子と母相の界面状態は重要であり、少ない Mn により相乗効果を発揮させるために、母相と Cu 粒子の界面近傍に Mn を添加することに留意し、

Mn と Cu を同時に含浸法で作製した。空气中 1473 K で酸化した場合、Mn の添加量を少なくしたために Cu 添加の影響が強くなって Fig.6-4 に比べ $t\text{-ZrO}_2$ 相は強くなり、さらに $m\text{-ZrO}_2$ が出現した。その後、水素中 1373 K で還元すると、Mn の添加量はごく微量にもかかわらず、pyrochlore-like 相が出現した。Cu と Mn の共添加による相乗効果が得られることがわかった。還元後、空气中 973 K で酸化させた場合、pyrochlore-like 相は陽イオンの規則配列を保ったまま酸素が導入されたことが観察された。Mn は添加量が少なくても pyrochlore-like 相を安定化した。

6-3-3 酸素吸蔵能(OSC)の測定結果

Fig.6-6 に $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{2/8})\text{O}_{2-y}$ に Cu, Mn を添加した場合の酸素吸蔵能(OSC)測定結果を示す。

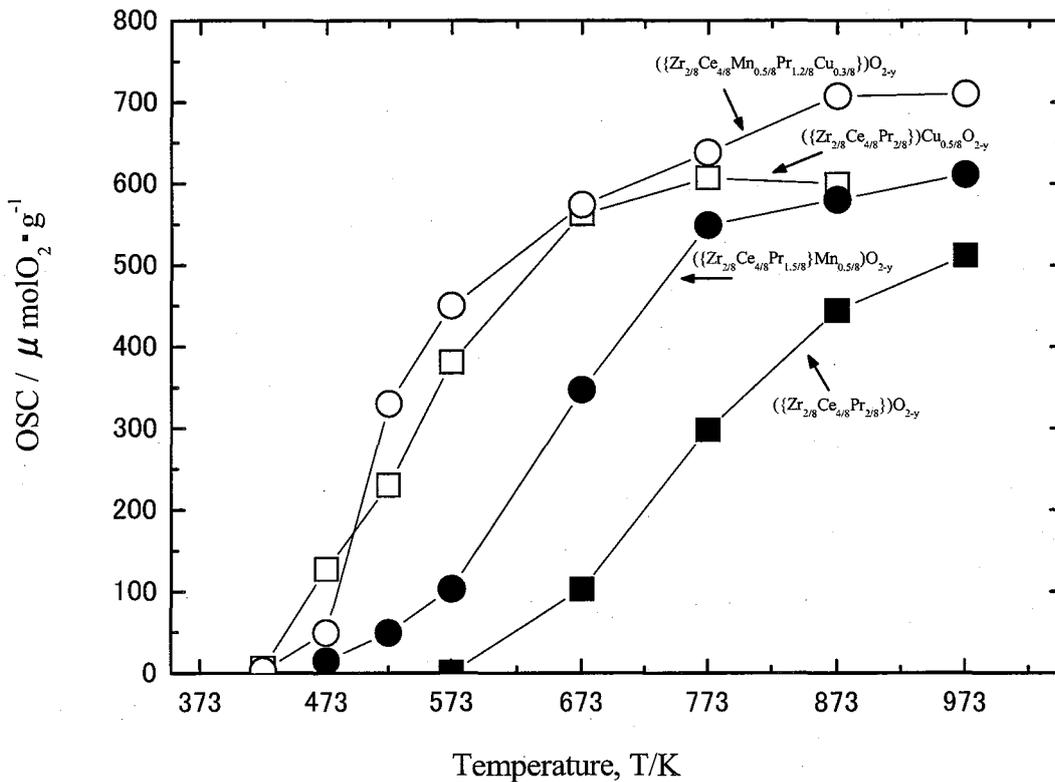


Fig.6-6 The effects of Cu and Mn addition on the OSC value of $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{2/8})\text{O}_{2-y}$ sample.

- ■ — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{2/8}]\}\text{O}_{2-y}$,
- ● — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{1.5/8}\text{Mn}_{0.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$,
- □ — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Pr}_{2/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$,
- ○ — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{4/8}\text{Mn}_{0.5/8}\text{Pr}_{1.2/8}\text{Cu}_{0.3/8}]\}\text{O}_{2-y}$

何も添加していないサンプルに対し、Cu および Mn を添加することによって酸素吸蔵能のオンセット温度は低いところで発現した。Cu, Mn を添加した酸化物の特徴的な相状態は pyrochlore-like 相の出現である。Cu, Mn はともに酸素の移動パスとなる酸素欠損が規則配置した pyrochlore-like 相の誘起剤として働き、pyrochlore-like 相の出現は酸素吸蔵能のオンセット温度を低下させた。

Fig.6-7 に $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ に Cu および Mn を添加した際の酸素吸蔵能の測定結果を示す。

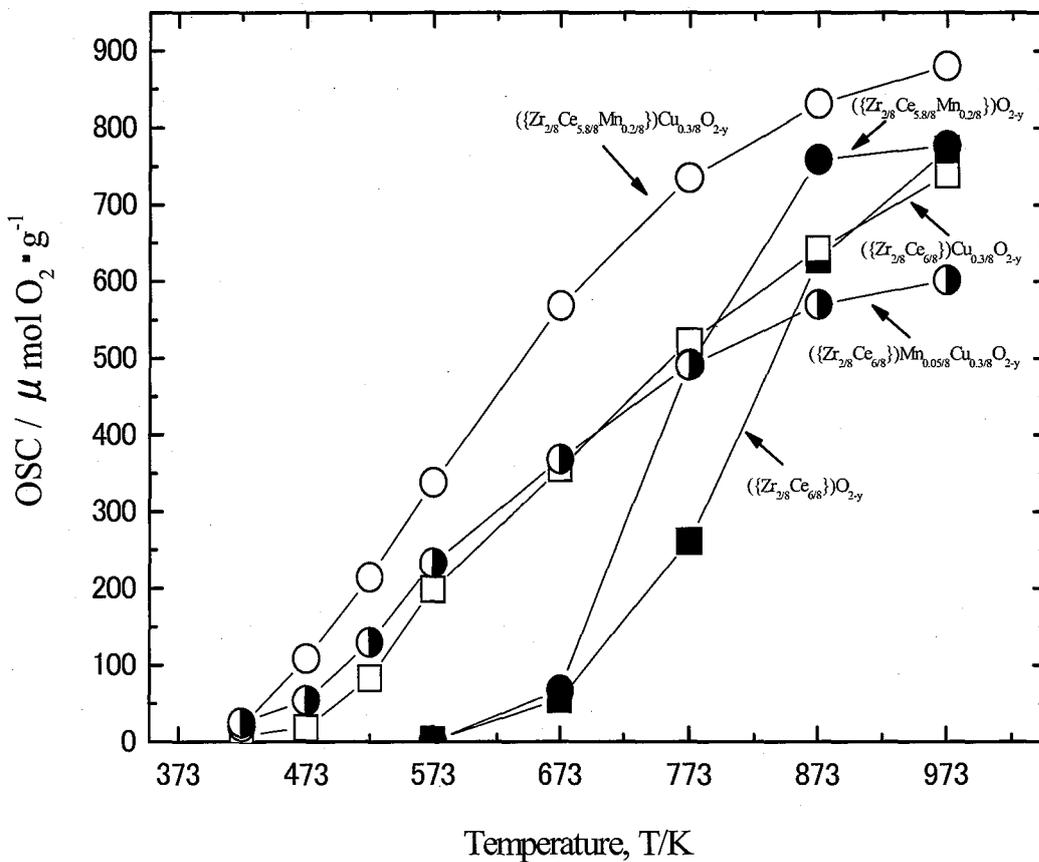


Fig.6-7 The effects of Cu and Mn addition on the OSC value of $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ samples measured by catalyst reactor (Q-mass type reactor).

- ■ — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8}]\}\text{O}_{2-y}$,
- ● — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5.8/8}\text{Mn}_{0.2/8}]\}\text{O}_{2-y}$,
- □ — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$,
- ○ — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{5.8/8}\text{Mn}_{0.2/8}]\}\text{Cu}_{0.5/8}\text{O}_{2-y}$,
- ● — : $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{6/8}]\}\text{Mn}_{0.05/8}\text{Cu}_{0.3/8}\text{O}_{2-y}$

サンプルに Cu および Mn を添加すると酸素吸蔵能は低温から発現した。Cu のみを添加した場合の相状態では粉末 XRD 測定において pyrochlore-like 相の出現は見られていないが、Cu の pyrochlore-like 相の生成起源としての働きは酸素吸蔵能のオンセット温度の低温化に寄与している。Mn を添加することにより酸素の移動パスとなる pyrochlore-like 相が出現し、酸素吸蔵能のオンセット温度は低くなった。Cu, Mn を共添加した場合、Cu と Mn の相乗効果が現れ、酸素吸蔵能はさらに低温で発現した。酸素がスムーズに動ける酸素欠損の規則配置を持った Pyrochlore-like 相の存在が酸素吸蔵能を低温で発揮できることに関係している。

6-4 考察

6-4-1 酸化還元に伴う相状態の変化

Mn 添加の特徴的な相変化は還元したときの pyrochlore-like 相の析出である。Cu と同様に Mn は pyrochlore-like 相の誘起剤として働くことがわかった。

Pr リッチ組成に Mn を添加した場合、無添加のサンプルは pyrochlore-like 相が出現しないことはわかっている。Pyrochlore-like 相の出現は母相に少し固溶した Mn が関係している。還元時 Mn は MnO として存在し、母相に溶解度が少ないことはわかった。固溶しにくいのであろうが、少しは溶けて pyrochlore-like 相の誘起剤として働いたと推察できる。還元後 973 K で酸化すると、Mn は 2 価から 3 価、4 価と変化することによって MnO 相は消滅し母相に固溶した。特徴的な超格子の回折ピークである (111)面, (331)面, (511)面, (531)面, (621)面の存在から、CaF₂-like 構造の回折ピークが 1 本だが、母相は C 相と pyrochlore-like 相の混合である事がわかった。(444)面(800)面の回折ピーク位置を見てみると、還元後酸化すると、酸素が導入され、回折ピークが 0.6°程度高角側に移動し陽イオンの規則配列を保った。陽イオンが規則的に配列した pyrochlore-like 相が出現し、酸化状態では陽イオンの規則配列を保ったまま酸素を導入することが出来た。Mn は母相に固溶することにより pyrochlore-like 相を安定化させた。(Fig6-1, Fig.6-3) 以前、当研究室で発表した (Zr_{2/4}Ce_{2/4})O_{2-y} の組成における κ 相⁽³⁾の現象が CaF₂ 構造の中に出来た pyrochlore-like 相で生じており、スムーズな酸素の移動が可能であることが示唆された。

Cu, Mn を共添加した場合、還元すると Mn は MnO として存在し、Cu は金属として存在した。Mn は母相に少しは固溶して pyrochlore-like 相を誘起した。その後還元すると Mn は酸化され母相に溶解し pyrochlore-like 相を安定化した。還元酸化に伴う粉末 XRD ピークから pyrochlore-like 相の陽イオンの規則配列を保ったまま酸素が導入されることが観察され、上記の考察を再確認する結果を得た。(Fig.6-2, Fig.6-4)

Zr-Ce-O 系酸化物に Mn を添加した場合、Cu のみを添加した時に pyrochlore-like 相が出現しなかった Ce リッチの組成で、Mn を添加し還元することにより pyrochlore-like 相が出現した。Cu と Mn を共添加した場合、還元状態では Mn は MnO として Cu は金属として存在し、酸化状態では Mn は母相に溶解し、Cu は CuO として存在した Mn と Cu は作用は異なるが共に pyrochlore-like 相の誘起剤として働くことがわかった。Mn のみの添加に比べて、pyrochlore-like 相の回折ピークは大きく明確になったことから、作用の異なる Mn と Cu を共に添加することで相乗効果が得られることがわかった。(Fig.6-5)

6-4-2 酸素吸蔵能(OSC)の挙動

Pr リッチ組成、Ce リッチ組成にかかわらず何も添加していないサンプルに対し、Cu および Mn を添加の特徴的な相状態は pyrochlore-like 相の出現であり、それぞれを添加することによって酸素吸蔵能のオンセット温度は低いところで発現することがわかった。Cu, Mn はともに酸素の移動パスとなる酸素欠損が規則配置した pyrochlore-like 相の誘起剤として働き、pyrochlore-like 相の出現は酸素吸蔵能のオンセット温度を低下させた。Cu, Mn を共添加した酸化物はそれぞれの添加剤の相乗効果が働き、酸素吸蔵能の更なる改善を実現した。

添加する元素の性質と添加量を考慮し、相乗効果を持たせること、および、前章で調べた添加元素の分布状態など、粒子設計を行うことで更なる特性の向上が可能であることが示唆された。

6-5 結言

バルク相が CaF_2 -like 構造である $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 6$) 組成を基本にして Mn 単独および Cu と Mn を共添加した粉末試料をそれぞれ 1473 K で酸化 (操作-1)、次に 1173 K で H_2 還元 (操作-2)、さらには 973 K で O_2 酸化 (操作-3) と酸化還元を繰り返して、各段階で得られる微細な相状態について調べた。Cu 単独添加の前報の結果では、相の状態は $x=1.5$ 近傍を境に Ce リッチ側と Pr リッチ側では異なり、Pr リッチ側において操作-1、操作-2、操作-3 のすべての段階でバルク相に混じって pyrochlore-like 相が観察された。Cu は pyrochlore-like 相の誘起剤として働いた。しかし、Ce リッチ側では pyrochlore-like 相は出現しなかった。本研究では Mn 単独添加および Cu と Mn を共添加した場合の相の状態を Cu 単独添加の前報の結果と比較して、バルク相の潜在的な性質について検討を加えた。さらに酸素吸蔵能を測定して相状態との関係を議論した。Cu, Mn を含む $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 6$) の酸化還元に伴う相状態と酸化還元を繰り返した後の酸素吸蔵能について検討した。得られた結果は次の通りである。

(1) Pr を $x=1.2 \sim 1.5$ 含む場合、Mn 添加試料の操作-1 では Cu 共添加の有無にかかわらず、Mn は主に PrMnO_3 として析出し、操作-2 では分解して MnO として析出した。次の操作-3 では PrMnO_3 と MnO の析出は認められなかった。Mn³⁺ および Mn⁴⁺ はバルクに溶解することを示唆している。Cu 無添加の場合の操作-2 と操作-3 において pyrochlore-like 相の出現が認められたことから、Cu と同様に Mn も pyrochlore-like 相の誘起剤として働くことが分かった。

(2) Pr を含まない $x=0$ の場合、Mn を単独に添加した試料の操作-2 で pyrochlore-like 相が出現し、操作-3 ではその回折ピークはよりシャープになった。Cu が単独では誘起剤として働かない組成でも、Mn は単独で pyrochlore-like 相の誘起剤として作用した。操作-2 において CaF_2 -like 相中に導入された酸素欠損はバルク中に存在する Mn³⁺ により規則配置に導かれている。MnO がバルク中に溶解して消失する操作-3 では pyrochlore-like 相の回折ピークはよりシャープになり、バルク中に溶解した Mn³⁺ と Mn⁴⁺ は誘起剤および安定化剤として働いていることが明らかとなった。

(3) Mn 単独添加と Cu、Mn 共添加の場合を比較すると、pyrochlore-like 相の超格子回折ピークは Cu を共添加することによりシャープになった。Cu と Mn を共添加することにより pyrochlore-like 相の析出は大きくなった。

(4) Cu と Mn は添加した際に母相の CaF_2 相と Cu および Mn に誘起された pyrochlore-like 相の混合状態に与える作用が異なった。Cu と Mn を共添加すると相乗効果が得られ、酸素吸蔵能のオンセット温度は低下した。

Pr をある程度含むバルク組成では、Cu は単独添加で CuO あるいは Cu として pyrochlore-like 相の誘起剤として働くことが分かっている。酸化状態でも還元状態でも Pr^{3+} が存在するのでバルク中にはある程度酸素欠損が存在する。Cu および CuO は母相に固溶せずに表面近傍に存在するが、バルク中の Pr^{3+} と酸素欠損の規則配置に貢献して pyrochlore-like 相の誘起剤として働いたことになる。こうしてこのバルク組成下では Cu は酸化状態でも還元状態でも誘起剤として働いた。一方、Mn は Mn^{4+} および Mn^{3+} としてバルクに溶解する。還元状態で溶解した Mn^{3+} は酸素欠損を規則配置に導いて pyrochlore-like 相の誘起剤として働く。その後の酸化でさらに溶解した Mn^{4+} は pyrochlore-like 相の安定化剤として働くようである。Cu と Mn はこのようにバルクに及ぼす影響が異なるために相乗効果を発揮したと理解できる。本研究の結果は添加する元素によって酸素の移動パスとなり得る pyrochlore-like 相と母相の状態をあらかじめ設計することが可能であること、さらには高い酸素吸蔵能を有する複合酸化物を創生することによる貴金属の低減の可能性を示唆している。

参考文献

- (1) S.Otsuka - Yao, H.Morikawa, N.Izu and K.Okuda, *J. Jpn. Inst. Met.* **59**, 1237 (1995).
- (2) M.Ozawa, M.Kimura, and A.Isogai, *J. Alloys Compd.* **193**, 73 (1993).
- (3) S.Otsuka-Yao-Matsuo, T.Omata, N.Izu and H.Kishimoto, *J. Solid State Chem.* **138**, 47 (1998).
- (4) N.Izu, T.Omata and S.Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Alloys Compd.* **270**, 107 (1998)
- (5) T.Omata, H.Kishimoto, S.Otsuka-Yao-Matsuo, N.ohtori and N.Umesaki, *J. Solid State Chem.* **147**, 573 (1999).
- (6) M.Ozawa, *J. Alloys Compd.* **886**, 275 (1998).
- (7) Y.Nagai, K.Dohmae, H.Shinjyo, T.Hirabayashi, N.Takagi, T.Minami and S.Matsumoto, *R&D Review of Toyota CRDL.* **41**, 32 (2006).
- (8) T.Murota, T.Hasegawa, S.Aozasa, H.Matsui and M.Motoyama, *J. Alloys Compd.* **193**, 298 (1993).
- (9) Z.C.Kang and L.Eyring, *J. Solid State Chem.* **155**, 129 (2000).
- (10) M.Yu.Sinev, G.W.Graham, L.P.Haack and M.Shelef, *J. Mater. Res.* **11**, 1960 (1996).
- (11) J.Mikulova, S.Rossignol, F.Gerard, D.Mesnard, C.Kappenstein and D.Duprez, *J. Solid State Chem.* **179**, 2511 (2006).

- (12) C.K.Narula, L.P.Haack, W.Chun, H.-W.Jen and G.W.Graham, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 3634 (1999).
- (13) S.Otsuka-Yao-Matsuo T.Omata K.Sogawa and T.Murota, *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the MMIJ* 173 (2008).
- (14) T.Murota K.Sogawa S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata, *J. Jpn. Inst. Met.* **73**, 262 (2009).
- (15) T.Murota K.Sogawa S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata: *J. Jpn. Inst. Met.* **73**, 268 (2009).
- (16) T.Murota, K.Sogawa, S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata, *J.Phys.Conference Series* **165**, 012090, (2009).
- (17) E.Tani, M.Yoshimura and S.Somiya, *J.Am.Ceram.Soc.* **66**, 506 (1983).

第7章 総括

自動車触媒の助触媒として用いられる酸化物を、 CaF_2 類似構造の酸化物で低温で速やかに酸素を放出吸収できる酸化物の実現を目指し開発を行っている。酸化物助触媒には長時間の高速運転による高温で比表面積が低下した後でも、低温で速やかに酸素を放出吸収できる特性と高温での相の安定性が求められている。近年、 $(0.25\text{ZrO}_2 \cdot 0.75\text{PrO}_2)$ 組成で大きな酸素の非化学量論組成を持ち単相の CaF_2 構造である λ - $(\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相を発見した。本研究は1423 Kと高温で安定な λ 相に4価のイオンとしては高温でPrより安定なCeで置換した $(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 6$)の酸化還元状態における相状態と酸素放出吸収特性を調べ、さらに各種の触媒活性な金属を添加しその添加効果を調べた。本章では第2章から第6章で述べた研究成果から得られた知見を総括する。

第2章ではPrリッチ組成の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{0.5/8}\text{Pr}_{5.5/8}]\}\text{O}_{2-y}$ を用い示差熱・熱重量測定装置で酸素の放出特性を測定した。Ar+5% H_2 ガス雰囲気下で昇温還元実験を1回行うことで2回目3回目の測定では再現性がよく、1回目に比べ低温から酸素を放出し、酸素放出の速度は速くなった。酸化還元を繰り返し行うことで酸素の速やかな放出が可能になることを示した。酸素放出特性において、酸化還元を繰り返し行うことは重要な因子であることを明らかにした。

第3章はZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素の放出特性とOSCについて述べた。 $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ のPr側に現れる CaF_2 構造の λ 相に対し、Ce側に現れる CaF_2 構造の相をC相と定義した。工業的に有効な共沈法を用いて作製した λ - $(\text{Zr}_{2/8}\text{Pr}_{6/8})\text{O}_{2-y}$ 相は空气中1473 Kで焼鈍することによってZr-richの λ_{Zr} 相と λ_{Pr} 相に分解した。固相焼結法で作製した試料は1423 Kで単相の CaF_2 構造を保っており、共沈法で得たサンプルとは異なっていた。組成ムラの多い共沈法を用いたサンプルでPrをCeで置換した λ 相は1473 Kで安定な CaF_2 の単相で観察された。Ceは λ 相を安定化した。Pr-rich組成の($4 < x$)の範囲では λ 相、Ce-rich組成の($0 \leq x < 2$)の範囲ではC相が現れ、($1 < x < 5$)の範囲では λ 相とC相の二相共存領域が存在することがわかった。 λ 相とC相は同じ CaF_2 構造であるが、固溶せずに二相共存領域を作った。二相共存領域での酸素放出・吸収挙動は λ 相の低温で素早く酸素を放出する性質とC相の高温まで徐々に酸素を放出する性質が共存していることを示した。酸化還元を繰り返すと二相は微細に混合しPrの添加量の増大と共に格子定数の変化は一連の相のように見えた。酸化還元を繰り返したときの酸

素放出特性の向上は二相の微細な混合状態が関係していることを示した。

第4章ではCuを添加したZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素放出・吸収特性について述べた。Cuを添加した $(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})Cu_{0.5/8}O_{2-y}$ は、空气中1473 Kで焼鈍すると母相にPrを含む($1 < x$)の範囲の組成でpyrochlore-like相が出現した。Cuは母相に固溶せず、CuOとして表面近傍に存在し、母相とCuO粒子の界面近傍から酸素欠損は伝播し、母相にpyrochlore-like相が広がったと推察した。CuOはpyrochlore-like相を誘起することがわかった。母相の表面近傍でCuO粒子と接した相との接していない相が異なり、母相に混じって存在する状況を、その形の類似性からカップドキア相状態と名づけた。 λ 相・C相とpyrochlore-like相の微細な混合状態では酸化物相の歪からPrの含有量の増加と共に各相は一連の相のように格子定数が変化していった。酸素の放出挙動の大幅な改善は、 λ 相とC相とpyrochlore-like相の微細な混合状態が関係していることと触媒活性なCuO粒子の影響で解釈することが出来た。

第5章では、Sn,Cuを添加したZr-Ce-Pr-O系酸化物の相状態と酸素放出・吸蔵特性について述べる。Snを添加した場合、Prリッチ組成およびCeリッチ組成ともにSnは母相への溶解度は小さいことがわかった。Snを共沈法で添加したサンプルは一見、CaF₂構造の母相に固溶したかのように見えたが、酸化還元を繰り返すと酸化状態ではSnO₂相として、還元状態ではSn相として析出することがわかった。Snは表面近傍で酸素放出の活性点として働き、酸素放出量は大きくなり、OSCのオンセット温度は低下した。CuとSnを共添加した場合、Prリッチ組成とCeリッチ組成では相状態が異なっていた。Prリッチ組成では、Snは母相に固溶しPr-Zr-Sn-O系のpyrochlore相が析出した。pyrochlore相の析出と共に酸素放出量が少なくなり、OSCのオンセット温度は高くなった。Ceリッチ組成の場合、Snは母相に溶解度が低く、酸化状態ではSnO₂相が析出した。還元時はSnとCuはCu₆Sn₅, Cu₃Sn, Cu₄₁Sn₁₁の化合物を作ることがわかった。Snは母相に溶解度が低いことから、酸化還元を繰り返すと化合物は少しずつ分解し表面で微分散されたと推察した。SnO₂およびCuOは表面で微分散されて酸素放出の活性点となり酸素放出量は増加し、OSCのオンセット温度は低下することがわかった。本章では、添加する元素によって酸素を放出できる酸化物のバルクの状態と触媒活性な金属の分散度合い、ならにび母相の表面近傍の状態の重要性について具体例を示した。Cuを添加した場合Prを含む組成ではpyrochlore-like相が析出することはわかっており、SnはPrと同様の働きがあることを明らかにした。

第6章では、Zr-Ce-Pr-O系酸化物にCuを添加したときにpyrochlore-like相の出

現しなかった Pr を含む Ce-rich 側に Mn を添加した場合と、Mn, Cu を共添加した場合の相状態と酸素放出・吸収特性を調べた結果について述べる。Pr を含むサンプルに Mn を添加した場合、空气中 1473 K で焼鈍すると、Mn は PrMn_2O_3 として存在し、母相への溶解度は小さいことがわかった。H₂ ガス中 1373 K で還元することによって、Pr は母相に溶解し、固溶しきれない Mn は MnO として存在した。母相には酸素欠損が導入され、少し固溶した Mn は酸素欠損の規則配列を誘起し、pyrochlore-like 相が出現した。その後、973 K で再酸化することによって、Mn は 3 価または 4 価に酸化され、母相に溶解し、pyrochlore-like 相の安定化剤として働いた。(Zr_{2/8}Ce_{6/8})O_{2-y} に Mn を添加した場合、1373 K で還元すると、母相に酸素欠損が導入され、母相に少し溶解した Mn は酸素欠損の規則配列を誘起し pyrochlore-like 相が出現した。Cu を添加しても pyrochlore-like 相が出現しなかった組成で、Mn を添加し、還元すると pyrochlore-like 相が出現した。母相に固溶した Mn は pyrochlore-like 相の誘起剤として働いた。Cu は母相に固溶せず pyrochlore-like 相を誘起した。Mn と Cu は共に pyrochlore-like 相の誘起剤として働くが、作用が異なった。作用の異なる Mn と Cu を共添加することにより相乗効果が得られ、pyrochlore-like 相の出現は明確になった。還元後に再酸化すると pyrochlore-like 相は構造を保ちながら酸素が入り XRD ピークが広角側にシフトした。陽イオンの規則配列を保ったまま酸化された pyrochlore-like 相の析出は、酸素のスムーズな移動を行うことが出来ることを明らかにした。

本研究では低温で速やかな酸素放出吸収を実現するために Cu, Mn, Sn を添加した。Cu, Mn, Sn 共に酸化触媒としての触媒作用は報告されている。Zr:(Ce+Pr)=1:3 組成の $\{[\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8}]\}\text{O}_{2-y}$ サンプルに添加した Cu, Mn, Sn は共に母相に pyrochlore-like 相を出現させた。Cu と Mn, Sn は効果が異なった。Cu を Pr を比較的に多く含む組成のサンプルに添加した場合、Cu は母相に固溶することなく pyrochlore-like 相を析出させた。Cu を添加したときに現れる pyrochlore-like 相の起源は表面の Cu 粒子との界面近傍に導入された酸素欠損が CaF₂ 母相に伝播することにより、陽イオンの規則配列が誘起されたと推察した。Mn を添加し還元した場合、母相に固溶した Mn³⁺ が酸素欠損を規則配列へと導き pyrochlore-like 相を誘起させた。Sn を Cu と共添加した場合、母相に固溶した Sn⁴⁺ は Pr³⁺ と反応し pyrochlore 相を析出させた。Mn, Sn は母相に固溶して pyrochlore-like 相の析出を誘起した。CaF₂ 構造の母相に pyrochlore-like 相が混じった混合状態を Fig.7-1 でカップドキア相状態の略図で示す。Cu の様に固溶せず表面に金属粒子として存在する場合、

表面での触媒活性点が発現し、OSCが向上することは十分に考えられる。しかしながら、pyrochlore-like相の出現によりOSCが向上することは明らかであり、低温で速やかに酸素を放出吸収するためには酸素の移動パスとなるpyrochlore-like相が母相全体に広がるカップドキア相状態の影響が大きいことを見出した。

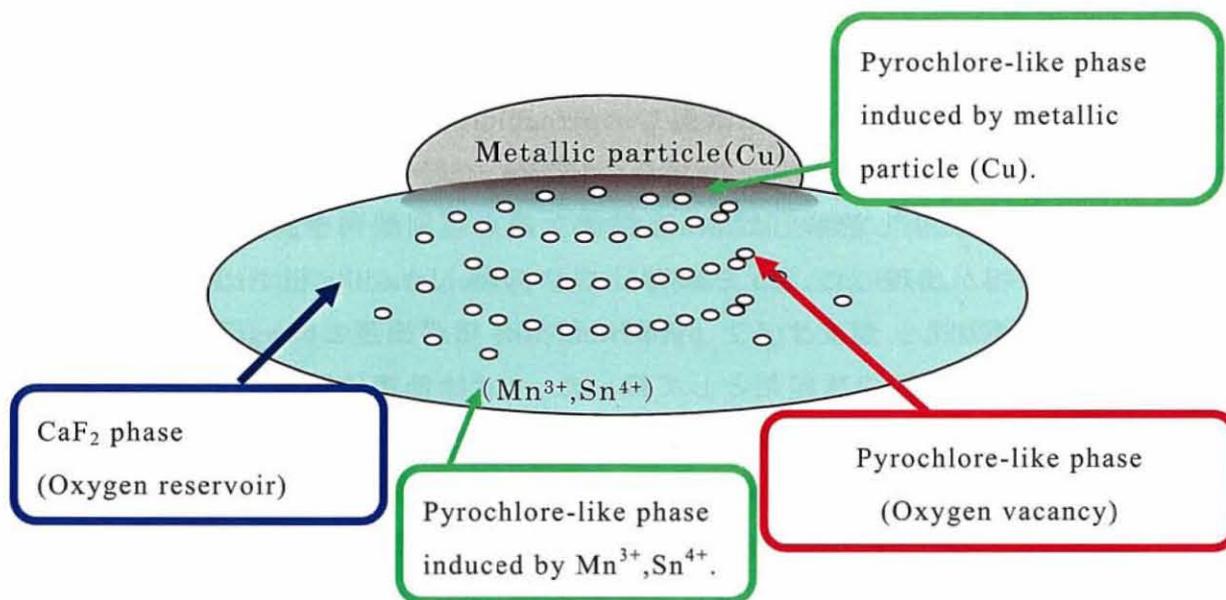


Fig.7-1 Schematic illustration of cappadocia-like phase state.

The pyrochlore-like phase with oxygen vacancies expanded into the bulk of the CaF_2 phase.

産業上では酸化物助触媒の研究は主に触媒中での反応場を大きくすることで浄化反応の効率を上げる試みがなされている。すなわち、1273 Kの高温の排ガスにさらされた後でも、比表面積の高い、または、細孔容積の大きな酸化物を開発することを中心に行われた。この分野では、物性面の改良方法で様々な製法特許が出願されている通り、製法の開発により、酸化物助触媒の比表面積を向上させることで排ガス規制の強化に伴う触媒性能の向上を行ってきた。しかし、残念ながら、開発競争の中で、もっとも重要である、酸化物の酸素放出吸収特性自体を向上させることに関しては議論があまりなされていない。本研究では本質的に酸化物助触媒に求められている酸素放出吸収特性の向上に関する議論を行った。

本研究では CaF_2 構造の酸化物として酸素の大きな非化学量論組成を呈する

$(\text{Zr}_{2/8}\text{Ce}_{(6-x)/8}\text{Pr}_{x/8})\text{O}_{2-y}$ の酸化物を用いて高温で還元した後中温で酸化するプロセスを行うことにより得られる微細な酸化物相の混合状態が、速やかに酸素を放出吸収できることに大きく関係していることを明らかにした。さらに Cu, Mn, Sn の触媒活性な金属を添加し、 CaF_2 構造の母相に与える影響を議論し、酸素の移動パスとなる相と酸素を貯蔵する相が異なっていて微細な混合状態を作り出すことで、低温で速やかに酸素を放出吸収が可能な酸化物を創造出来ることを本論文によって示した。製法の改良により、高温の排ガスにさらされた後に大きな比表面積を保つ材料は、確かに触媒性能を向上させることは間違いない。今後の研究において、本論文で得られた知見と比表面積の高い酸化物の製法を組み合わせ、本質的な性能である低温での酸素放出吸収特性を持ち、高温での酸化物相の安定性に優れ、高比表面積を兼ね備えた酸化物を開発することにより、環境対策の大きな進歩に貢献できるものと期待する。

謝辞

本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり、終始適切なお指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 松尾伸也教授に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり、日々適切なお指導と有益なお助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 小俣孝久准教授に心から感謝の意を表します。

本論文のまとめにあたり内容の検討をいただきました大阪大学接合科学研究所 内藤牧男教授に心から感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり共に実験を行い、データ整理など大変多くの協力をいただきました大阪大学大学院 工学研究科 曾川幸助氏に心から感謝いたします。

本研究において、実験データの整理、グラフの作製、ラマン分光分析など多くの協力をいただきました大阪大学大学院 工学研究科 石山智大氏 後藤弘樹氏に心から感謝いたします。

最後に大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻松尾研究室の皆様から心から感謝いたします。

投稿論文のリスト

(本論文に関する投稿論文)

1. 「Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の相平衡と酸素放出・吸収特性」室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久、日本金属学会誌 第 73 巻 第 4 号 262-267 (2009).
2. 「Zr-Ce-Pr-Cu-O 系酸化物の相平衡と酸素放出・吸収特性」室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久、日本金属学会誌 第 73 巻 第 4 号 268-274 (2009).
3. “A Cu-added Zr-Ce-Sn-Pr-O mixed oxide phase with a high oxygen storage capacity”, T.Murota, K.Sogawa, S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata, *J.Phys.Conference Series* **165**, 012090 (2009).

(その他の論文)

1. “Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism”, T.Murota, T.Hasegawa, S.Aozasa, H.Matsui and M.Motoyama, *J. Alloys Compd.* **193**, 298 (1993).

学会発表のリスト

(本研究に関する国際会議での発表)

1. "A Cu-added Zr-Ce-Sn-Pr-O mixed oxided phase with a high oxygen storage capacity", T.Murota, K.Sogawa, S.Otsuka-Yao-Matsuo and T.Omata, International Conference on Advanced Structural and Function material Design 2008 (10-12 Nov.2008) Osaka, Japan.

(本研究に関する国内学会での発表)

1. 室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久、「Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の相平衡と酸素放出吸収特性」、日本金属学会 2008 年秋季 第 143 回大会、2008 年 9 月
2. 室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久、「Zr-Ce-Pr-Cu-O 系酸化物の相平衡と酸素放出吸収特性」、日本金属学会 2008 年秋季 第 143 回大会、2008 年 9 月
3. 室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久、「Cu,Mn を含む Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の相平衡と酸素放出・吸収特性」、資源・素材学会 資源・素材 2008、2008 年 10 月
4. 室田忠俊、曾川幸助、松尾伸也、小俣孝久、「Cu,Mn を含む $(Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8})O_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 6$) における相状態と酸素吸蔵能」、日本金属学会 2009 年秋季 第 145 回大会、2009 年 9 月
5. 松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久、「新しい相状態：カップドキア相状態の出現とその概念」資源・素材学会 春季大会 2009 年 3 月
6. 松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久、「新しい相状態：カップドキア相状態の構築とその性質」資源・素材学会 春季大会 2009 年 3 月
7. 松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久、「Zr-Ce-Pr-O 系におけるカップドキア型相状態の出現とその性質」資源・素材学会 春季大会 2009 年 3 月
8. 松尾伸也、石山智大、室田忠俊、小俣孝久「種々の金属を含浸含有させた Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の相状態と酸素放出挙動」第 35 回固体イオニクス討論会

(その他の国際会議での発表)

1. “Production method and mechanism on cerium oxide with high storage capacity of oxygen”,
T.Murota, T.Hasegawa, S.Aozasa, H.Matsui and M.Motoyama,
RARE EARTHS-Materials of the 21st Century

(その他の国内学会での発表)

1. 室田忠俊、「希土類元素のリサイクルとその応用技術の開発」資源処理工学会シンポジウム、リサイクル設計と分離精製技術、2006年2月
2. 松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久、杉村和昭、石山智大、後藤弘樹、「Cu を含浸した Zr-Ce-Pr-Ti-O 系酸化物の相平衡と酸素放出吸収特性」、日本金属学会 2009 年春季 第 144 回大会、2009 年 3 月
3. 石山智大、松尾伸也、室田忠俊、小俣孝久、「金属を含浸した Zr-Ce-Pr-Ti-O 系酸化物粉末の相状態」、資源・素材学会 資源・素材 2009、2009 年 9 月
4. 松尾伸也、杉村和昭、室田忠俊、小俣孝久「Ni を担持した(1-x)ZrO₂-xCeO₂系酸化物触媒によるメタン水蒸気改質」第 35 回固体イオニクス討論会

