

特集 CeO₂-ZrO₂ 固溶体の性能向上検討 *

Study of the Improved Characteristics of CeO₂-ZrO₂ Solid Solution

小池 和彦

Kazuhiko KOIKE

中西 友彦

Tomohiko NAKANISHI

大山 尚久

Naohisa OHYAMA

In order to improve the oxygen storage capability and durability of CeO₂-ZrO₂ and to add more catalytic activity to CeO₂-ZrO₂, we attempted to resolve these precious metals and the transition metals into a crystal lattice of CeO₂-ZrO₂. According to the simulation and experiments Pd was chosen to replace the Ce-site and Fe was chosen to replace the Zr-site. As a result a novel material Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O₂ was synthesized and an improved oxygen storage capacity, high level of durability and catalytic activity were observed.

Key words: Oxygen storage capacity, Catalytic activity, Durability, Palladium, Iron

1. 序論

自動車排気ガスの規制は年々厳しくなっており、規制の開始当初に比べ規制値は大幅に削減されている。Fig. 1 に示す LEV 車両の排気ガス測定例¹⁾ から分かるように、エンジン始動直後の触媒が活性するまでに排気ガスの多くが排出されている。そのため、更なる排気ガス低減には、エンジン始動直後の排気ガス浄化が必要であり、その対策の一つとして触媒の早期活性が検討されている。

自動車排気ガス浄化用触媒である三元触媒は、Fig. 2 のようにγアルミナ・触媒貴金属・酸素吸蔵材料がハニカムにコートされており、この酸素吸蔵材料として

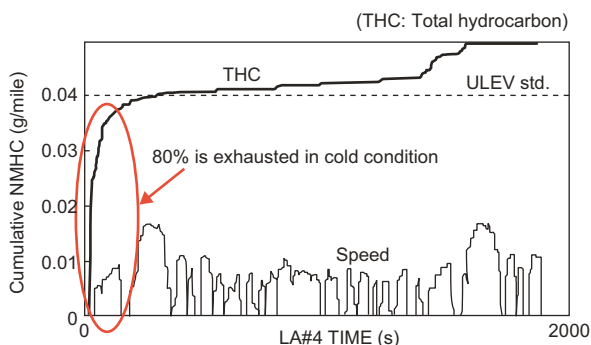


Fig. 1 Transition of HC emissions for FTP mode with LEV engine calibration

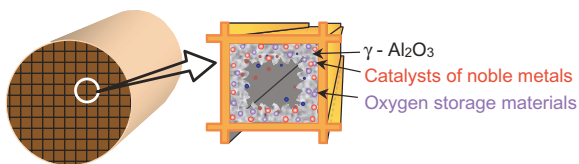


Fig. 2 Three-way catalysts

CeO₂-ZrO₂ 固溶体が使用されている。酸素吸蔵材料のコート量を減少できれば、触媒の熱容量を低減でき、早期活性が可能となる。そこで、酸素吸蔵材料のコート量を減少させるためには、酸素吸蔵能と耐久性の向上が必要である。

2. 酸素吸蔵材料の変遷

これまでの酸素吸蔵材料の性能向上の過程を見てみる。第1世代はCeO₂にZrO₂を添加したCZと呼ばれる材料である。CeO₂はCeが+4価から+3価へ価数変化する際に体積膨張を伴うため、CeO₂単独では十分な酸素吸蔵能を得られない。そこで、Ceよりイオン半径が小さなZrを添加することで、Ceの価数変化に伴う体積変化を可能として、酸素吸蔵能を向上させた。但し、ZrO₂の固溶は20 mol%以下で、多くはFig. 3(a)に示すようにCeO₂とZrO₂が分離した状態である。第2世代は第1世代のZrO₂を完全固溶させることで、第1世代のコンセプトを高次元で実現して酸素吸蔵能を向上させている。Fig. 3(b)に示すようなCe, Zrが均一分散したパイロクロア相を形成することで、理論値の酸素吸蔵能を実現している。第3世代は第2世代のCZにAl₂O₃を添加して、耐久性を向上させている。Fig. 3(c)に示すようにAl₂O₃粒子がCZ粒子の拡散障壁となり、CZ粒子の粗大化を抑制することで耐久性を向上させている。²⁾

3. 酸素吸蔵材料の性能向上方針

上記の性能向上技術を踏まえ、Ce, Zrが均一に分散したパイロクロア相を形成することを前提とし、以下の3点を酸素吸蔵能の性能向上方針とした。

* 2008年2月11日原稿受理

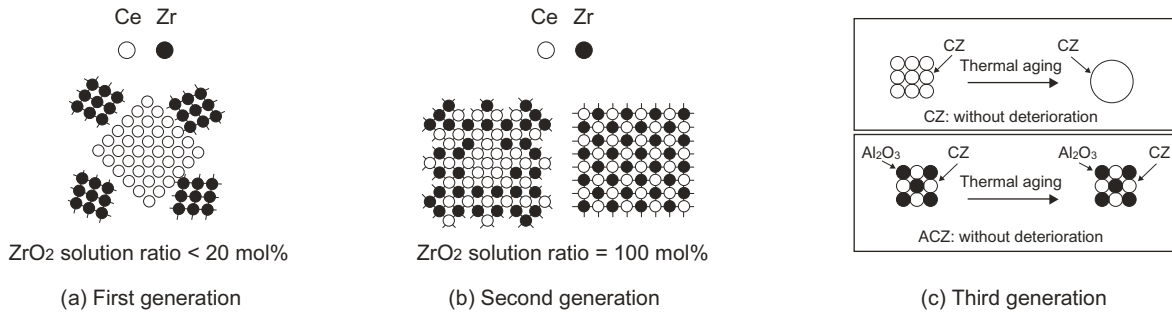


Fig. 3 Development of oxygen storage material

- ① Ce サイト, Zr サイトへ貴金属元素を固溶させる.
- ② Zr サイトへ小イオン半径で酸素吸蔵能を有する元素を固溶させる.
- ③ Zr サイトへ価数の小さい元素を固溶させる.

酸素吸蔵材料は貴金属と共存することで、酸素吸蔵・放出速度が大幅に向上する。そこで、①のように貴金属を原子レベル Ce に隣接させることで、酸素吸蔵・放出速度を向上させることとした。また、②のように Ce よりイオン半径が小さな Zr が持つ Ce の価数変化に伴う体積変化を可能とする機能を持たせながら、固溶させる元素自身が価数変化して酸素吸蔵能を発現させることとした。更に、③のように + 4 価の Zr の代わりに + 3 価の元素を固溶させることで、価数の差による酸素欠陥 (Oxygen vacancy: Ov) が形成され、この酸素欠陥が酸素吸蔵能に寄与して性能を向上させることとした。

耐久性の向上に関しては、共存する貴金属が粒成長することにより劣化するため、上記①と同様に貴金属を Ce サイト, Zr サイトへ固溶させて格子点に固定させることで、耐久性を向上させることとした。

上記方針に基づき、次の三つのステップで検討した。

- Step1 シミュレーションで貴金属固溶の可能性を検証する。
- Step2 Zr サイトへの固溶元素を選定する。
- Step3 酸素吸蔵材料を合成して特性を確認する。

4. シミュレーションでの貴金属固溶の検証

Step1 として Ce サイト, Zr サイトに貴金属 (Pt, Rh, Pd) を固溶させた構造を作成し、この構造の結晶エネルギーの値により貴金属の固溶の可能性を検証した。計算方法は密度汎関数法を用い、計算モデルは Ce と Zr の比率が 1 : 1 とし、各サイトの半分を貴金属で置換したモデルで計算した。

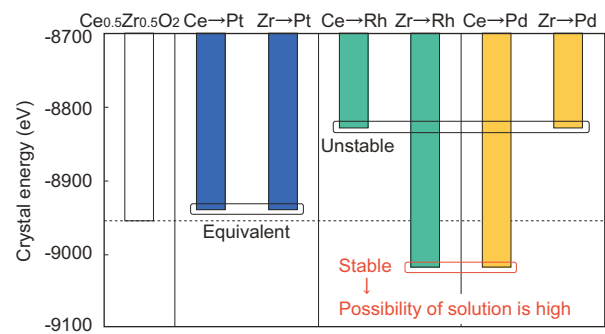


Fig. 4 Calculation of crystal energy

Fig. 4 に各構造の結晶エネルギーの計算結果を示す。結合エネルギーが小さいほど結晶は安定であることを示す。基本となる $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ の結晶エネルギーに対して、Pt 固溶は Ce サイト, Zr サイトとも同等の結晶エネルギーである。Rh 固溶では Ce サイトは結晶エネルギーが大きくなり不安定となるが、Zr サイトは結晶エネルギーが小さくなりより安定となる。また Pd 固溶では Ce サイトは結晶エネルギーが小さくなり安定となるが、Zr サイトは結晶エネルギーが大きくなり不安定となる。以上から、固溶する可能性が高いのは、Zr サイトへの Rh, Ce サイトへの Pd の二つである。

次に、この二つの候補について、貴金属の固溶量を変化させ、高温時の結晶構造の乱れにより熱安定性と固溶量を検証した。計算方法は分子動力学法を用い、温度は 1000 °C とした。計算モデルは Zr サイトへの Rh 固溶, Ce サイトへの Pd 固溶させた各モデルで、それぞれの貴金属固溶量を変化させた。

Fig. 5 に計算結果を示す。色の異なる粒子が固溶させた貴金属である。どちらのモデルも固溶量 5 atm% で構造が不安定となるが、Ce サイトへの Pd 固溶の方が構造の乱れは少なく、熱的に安定であると考えられる。また、固溶量 2 atm% では構造に変化は見られないことから、熱的に安定であると考えられる。以上から、Pd を Ce サイトに 2 atm% 固溶させることとした。

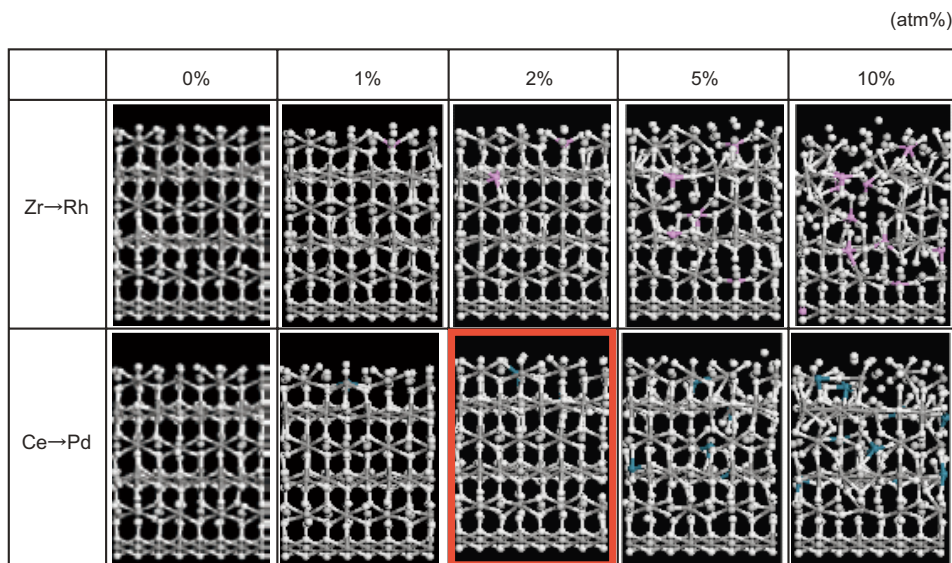


Fig. 5 Calculation of thermal stability

5. Zr サイトへの固溶元素の選定

Step2としてZr サイトへの固溶元素を選定した. 選定基準は以下の4点である.

- (1) Zr よりイオン半径が小さい元素
- (2) 価数が + 3 価と + 2 価で変化する元素
- (3) 環境負荷物質でない
- (4) 低コスト

(1) は Ce の価数変化に伴う体積変化を可能とする.
 (2) は価数変化により酸素吸蔵能を発現させると同時に, Zr との価数の差により酸素欠陥を形成させる.

これらの基準を同時に満足する元素として Fe を選定した.

6. 酸素吸蔵材料の特性確認

6.1 酸素吸蔵材料の合成

Step3として, Ce サイトに Pd, Zr サイトに Fe を固溶させた酸素吸蔵材料を合成して, その特性を確認した. 合成方法はクエン酸錯体法を用い, 原料は溶解性の良

い塩化物を用いた. 合成手順は, 混合溶液を濃縮した後, 300 °Cで1時間, 大気雰囲気で仮焼する. そして800 °Cで1時間, 大気雰囲気で焼成する. その後, 1000 °Cで4時間, 還元処理して酸素吸蔵材料 ($Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O_2$) を得た. また, 耐久性評価のための耐久条件は, 900 °Cで10時間, 大気雰囲気での熱処理を行った.

6.2 結晶構造の確認

合成した酸素吸蔵材料の結晶構造を X 線回折により同定した. Fig. 6 に示すように, 初期は CeO_2 に相当する回折ピークのみで, 副生成物は見られず単相であった. また, パイロクロア相を示す回折ピークが見られることから, Ce サイトと Zr サイトが均一に分散したパイロクロア相を形成していることを確認した. 耐久により若干強度は低下するが, 耐久後も単相でありパイロクロア相を維持していた.

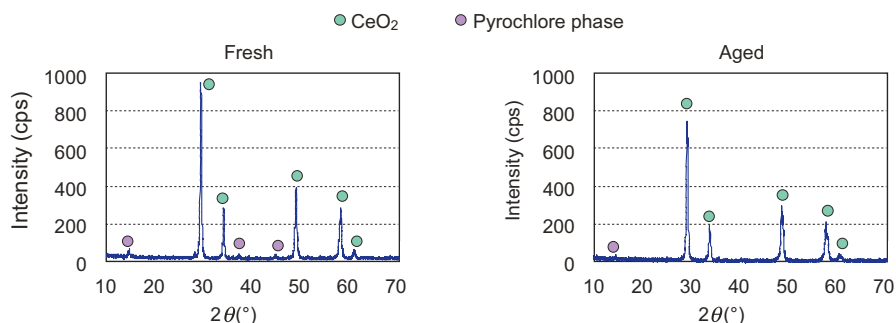


Fig. 6 X-ray diffraction pattern

6.3 酸素吸蔵能評価

酸素吸蔵能は熱天秤を用い、酸化雰囲気と還元雰囲気での重量変化から吸蔵・放出される酸素量を求めた。酸化雰囲気は O₂: 10% /N₂ バランス, 還元雰囲気は H₂: 2% /N₂ バランスをそれぞれ 40 mL/min 流した。評価温度は 500 °C 一定とした。比較として Ce と Zr の比率が 1 : 1 の Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ の表面に Pd を担持した Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂/Pd を用い、酸素吸蔵材料に含まれる Ce 1 mol に対する酸素吸蔵量として比較した。Fig. 7 に示すように、初期では Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂/Pd は理論値である 0.25 mol の O₂ を吸蔵するが、今回合成した Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O₂ の酸素吸蔵量は 0.35 mol と理論値より 40% 増加した。また、耐久により劣化は見られるものの、Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂/Pd の酸素吸蔵量が 45% 低下するのに対して Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O₂ の酸素吸蔵量は 30% の低下に抑制されており、耐久性が高く、耐久後の酸素吸蔵量も多いことが分かった。

Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O₂ の酸素吸蔵量増加のメカニズムを以下のように推定する。Table 1 に示すように Ce の酸素吸蔵量の理論値は Ce 1 mol 当り O₂ で 0.25 mol である。また、Fe の場合は + 2 価と + 3 価の価数変化に伴う酸素吸蔵量の理論値は Ce と同様に Fe 1 mol 当り 0.25 mol と考えられる。更に、酸素欠陥が酸素吸蔵すると考えると、その理論値は酸素欠陥 1 mol 当り 0.50 mol と考えられる。これを Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O₂ の組成に合わせて Ce 1 mol 当りに換算すると、Ce に関してはそのまま 0.25 mol となる。Fe に関しては 0.05 mol となる。酸素欠陥に関しては 0.05 mol となり、Fig. 8 に示すように Fe の酸素吸蔵量と酸素欠陥の酸素吸蔵量の合計が、Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O₂ の酸素吸蔵量の増加分と一致する。

酸素吸蔵・放出速度に関して、Fig. 9 から分かるように Ce からの放出は速いが、Fe, 酸素欠陥からの放出は遅い。吸蔵は Ce, Fe, 酸素欠陥ともに速いことが分かる。また、耐久により Ce, Fe, 酸素欠陥のすべての変化幅が小さくなっており、すべてが劣化することが分かる。

6.4 触媒性能評価

Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O₂ は Pd を固溶していることから、触媒性能を有していることが考えられるため、その性能を評価した。評価方法は酸素吸蔵材料をフロールータイプのはニカムにコートし、モデルガス評価装置で C₃H₆ の 50% 浄化温度 (T₅₀) で評価した。酸素吸蔵材料のコート量はハニカム 1 L 当り 1.6 g とした。こ

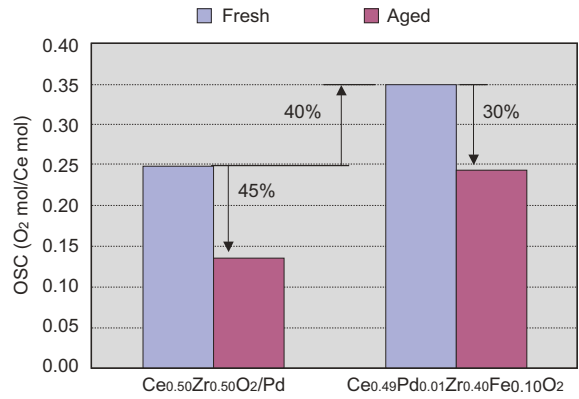


Fig. 7 Oxygen storage capacity

Table 1 Theoretical value and converted value of OSC

	Theoretical value of OSC (O ₂ mol)	Converted value to Ce _{0.49} Pd _{0.01} Zr _{0.40} Fe _{0.10} O ₂ (O ₂ mol)
2CeO ₂ ⇌ Ce ₂ O ₃ + 1/2 O ₂	0.25	0.25
Fe ₂ O ₃ ⇌ 2FeO + 1/2 O ₂	0.25	0.05
Oxygen vacancy	0.50	0.05

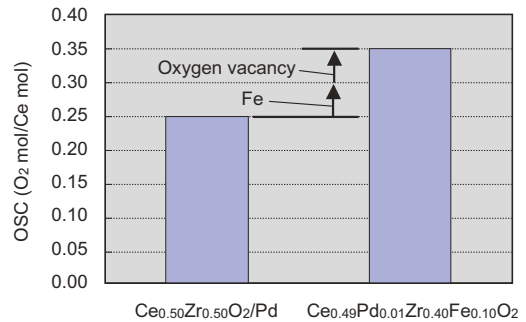


Fig. 8 Oxygen storage capacity of fresh

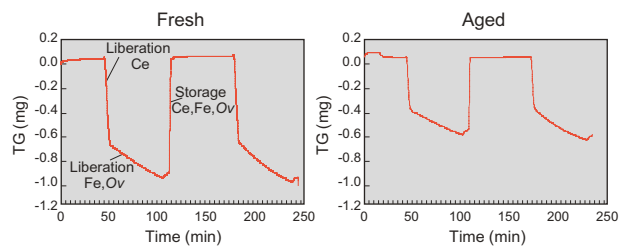


Fig. 9 Thermo Gravimetry profile

の内 Pd 分は 0.3 g である。Table 2 にサンプル条件、測定条件を示す。

Fig. 10 に示すように、Pd を固溶した $Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O_2$ は Pd を表面に担持した $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2/Pd$ と同等の触媒性能を発現した。また、耐久前後の T_{50} の差 (ΔT_{50}) は $Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O_2$ の方が小さく、耐久後の触媒性能も良いことが分かった。

Table 2 Sample condition and measurement condition

Sample condition	Measurement condition
・ Wall thickness: 100 μm ・ Cell density: 0.62 cell/ mm^2 ・ Sample size: $\phi 30$ mm, L50 mm ・ Load quantity: 1.6 g/L (OSC) (Contained Pd: 0.3 g/L)	・ A/F: 14.6 ・ SV: 41000/h ・ Temperature raising rate: 50 $^{\circ}C/min$ ・ Pretreatment: 500 $^{\circ}C$, 10 min

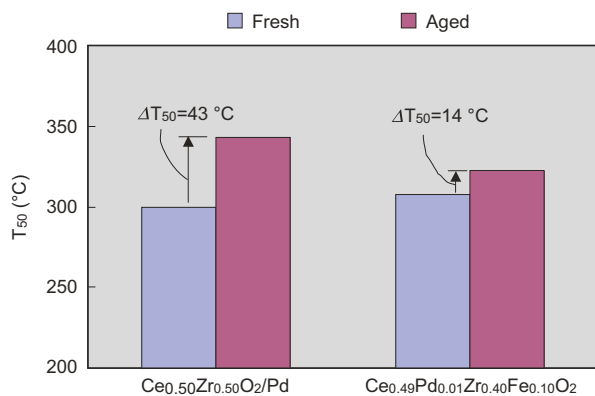


Fig. 10 C_3H_6 50% conversion temperature (T_{50})

7. 結論

Ce サイトへ Pd 固溶, Zr サイトへ Fe 固溶, 酸素欠陥を導入した酸素吸蔵材料 $Ce_{0.49}Pd_{0.01}Zr_{0.40}Fe_{0.10}O_2$ を合成して特性を評価した結果,

- ・ 酸素吸蔵量は理論値より 40% 向上する
- ・ Ce からの酸素放出速度は速いが, Fe, 酸素欠陥からの酸素放出速度は遅い
- ・ Pd を固溶させることで, 酸素吸蔵能の耐久性は向上する

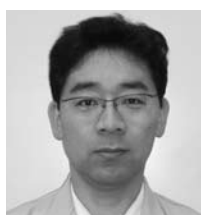
ことが分かり, 酸素吸蔵能と耐久性を向上させることができた。

また, 固溶した Pd で, 表面に担持した Pd と同等の触媒性能を発現させることができ, 耐久性も向上できた。

<参考文献>

- 1) K.Morita, Y.Sonoda, T.Kawase and H.Suzuki: "Emission Reduction of a Stoichiometric Gasoline Direct Injection Engine", SAE2005-01-3687.
- 2) 曾布川: "セリアージルコニア固溶体の開発経緯と今後の展望", 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.37, No.4 (2002), p.1.

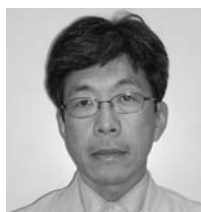
<著 者>



小池 和彦
(こいけ かずひこ)
(株)日本自動車部品総合研究所
研究1部
セラミック材料の研究開発に従事



中西 友彦
(なかにし ともひこ)
(株)日本自動車部品総合研究所
研究1部
セラミック材料の研究開発に従事



大山 尚久
(おおやま なおひさ)
(株)日本自動車部品総合研究所
研究1部
セラミックス材料, 後処理システムの研究開発に従事