

2011B1958

BL14B2

コアシェル構造を有するセリアジルコニア自動車排ガス用助触媒の
In-situ XAFS 解析
In-situ XAFS Analysis of Core Shell CeO₂-ZrO₂ Catalysts
for the Automotive Application

山田 祐貴^a, 高橋 洋祐^a, 西堀 麻衣子^b
Yuki Yamada^a, Yosuke Takahashi^a, Maiko Nishibori^b

^a(株)ノリタケカンパニーリミテド, ^b九州大学
^aNORITAKE CO., LIMITED, ^bKyusyu university

自動車排ガス浄化用助触媒として開発しているコアシェル構造を有するセリアジルコニアについて、600～800°C かつ酸化還元雰囲気での材料挙動を、In-situ XAFS で解析した。表面に Ce を濃化したセリアジルコニアでは中心部のジルコニア粒子径が小さくなるほど上記条件下においては低温酸化還元雰囲気での Ce 価数変動が大きいことが明らかになった。コアシェル構造のセリアジルコニア材の排ガス浄化特性の一部が明らかになった。

キーワード：自動車触媒、助触媒、セリアジルコニア、XAFS

背景と研究目的：

セリアジルコニア(以下、CZ)はセリアが持つ酸素貯蔵能という特異な性質のため、30年以上前から現在に至るまで自動車助触媒材に欠かすことができない材料として用いられている。しかし、近年 Ce(セリウム)の価格が高騰しており、Ce 使用量の低減化が求められている。従来の CZ は均一固溶体型で、粒子中心部分の Ce が有効に使われていないという課題があった。この課題に対して我々は、Ce をジルコニア粒子の表面に配置するコアシェル構造のコンセプトで、全ての Ce を有効に利用する材料開発に取り組んできている。

本研究では、我々が作製した CZ 材は STEM-EDX 分析の結果コアシェル構造であることが確認されており、600～800°C かつ酸化・還元雰囲気での Ce の価数変動を in-situ XAFS で解析し、Ce 使用量を低減化し、かつ低温で酸素貯蔵能が高い材料を設計するための新たな指針を得ることを目的とした。

実験：

粒子中心部のジルコニア一次粒子径が(a)50 nm, (b)100 nm, (c)120 nm の3種の CZ 粉末をプレス成形(φ10 mm×1 mm)した。Ce/Zr 比はいずれも 20/80 で、二次粒子の平均粒径 D50 は(a)10 μm, (b)3 μm, (c)6 μm である。また、いずれの試料の Ce 層も、XPS 測定限界以下のため、正確には不明であるが数 nm 以下の厚みであると考えられる。比較試料として、Ce/Zr 比 20/80 の均一固溶体型の CZ についても上記同様の手順で測定試料を作製した。各試料を室温、600°C、800°C の空気雰囲気において透過法で、SPring-8 BL14B2 にて Ce K 吸収端及び Zr K 吸収端、分光結晶面 Si(311)で XAFS 測定を行った。その後、600°C まで一度冷却して、水素ガスに置換した後、再度 600°C、800°C の還元雰囲気(水素)で XAFS 測定を行った。さらに 800°C で再度空気雰囲気に置換し測定を行った。3 価 Ce の標準試料には Ce(NO₃)₃・6H₂O を、4 価 Ce の標準試料には CeO₂ を、0 価 Zr の標準試料には Zr foil を、4 価 Zr の標準試料には ZrO₂ を用いた。価数評価に関しては、特に Ce L_{III} 吸収端の測定も行い検討すべきであったが、ビームタイム不足のため今回は K 吸収端のみで検討を行った。

結果および考察：

図 1 に各試料の 600°C 還元雰囲気下での Ce K 吸収端の XANES スペクトルを示す。粒子中心部のジルコニア粒径が小さいほど、空気から還元雰囲気に変化した時の Ce の価数変動が大きくなることが確認された。図 2 に各試料の 800°C 還元雰囲気下での Ce K 吸収端の XANES スペクトル

を示す。図 2 の縦軸 $\text{normalized} \times \mu(E) = 0.5$ において、各試料が 3 価 Ce 標準試料と同じ約 40428 eV の値を取っているため、800°C 還元雰囲気ではいずれの試料もほぼ 3 価の Ce になっていることが考えられた^[1]。3 価と 4 価の Ce 標準試料の測定結果を用いて linear combination fitting を行った結果から、ジルコニア粒径が小さいほど低温(600°C)で Ce 価数が変化しやすい、すなわち CZ が持つ酸素貯蔵能を示す理由である $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_{2-x} + x/2\text{O}_2$ の反応が起こりやすい状態であり、粒子が酸素をより放出しやすい状態になっていることが考えられた。

一方、酸素雰囲気下ではいずれの試料、温度でも Ce 価数は 4 価であった。図 3 に試料(a)の CZ の空気雰囲気下、800°C まで昇温した時の Ce K 吸収端の XANES スペクトル (CZ 1st)、その後 CZ 1st を 600°C に一度冷却して、水素ガスに置換した後、再度 800°C に昇温し、その後空気雰囲気下に再度置換した時の Ce K 吸収端の XANES スペクトル (CZ 2nd) を示した。還元雰囲気後においても酸素雰囲気下にすれば Ce の価数は再度 4 価に戻ることが分かった。コアシェル構造の CZ では、Ce は価数が可逆的に変化することが確認された。

図 4 にコアシェル型 CZ である試料(a)と従来の均一固溶体型の CZ の 600°C 還元雰囲気下での Ce K 吸収端の XANES スペクトルを示す。この時の Ce 価数は $\text{normalized} \times \mu(E) = 0.5$ において、わずかではあるがコアシェル型の方が価数が小さく、低温での価数変動量大きい可能性があったが、有意な差であることを確認するにはさらなる N 数追加と測定条件の検討が必要であった^[1]。

図 5 にコアシェル型 CZ 試料(a)の 600°C 空気雰囲気及び還元雰囲気下での Zr K 吸収端の XANES スペクトルを示す。図 5 の縦軸 $\text{normalized} \times \mu(E) = 0.5$ において、試料(a)は雰囲気によらず 4 価ジルコニウム標準試料と同じ約 17990 eV をとっているため、ジルコニウムの価数変化は本条件において見られないことが分かった^[1]。

我々が取り組んでいるコアシェル構造の CZ に関して、粒子中心のジルコニア粒径を小さくしていけば Ce の低温での価数変動が大きくなり、性能が向上していく傾向があり、従来の均一固溶体型との比較でも低温での価数変動に優位性があるという重要な基礎知見を得ることができた。

なお、EXAFS 測定は測定時間が十分に取れず、解析できるデータを得ることができなかった。

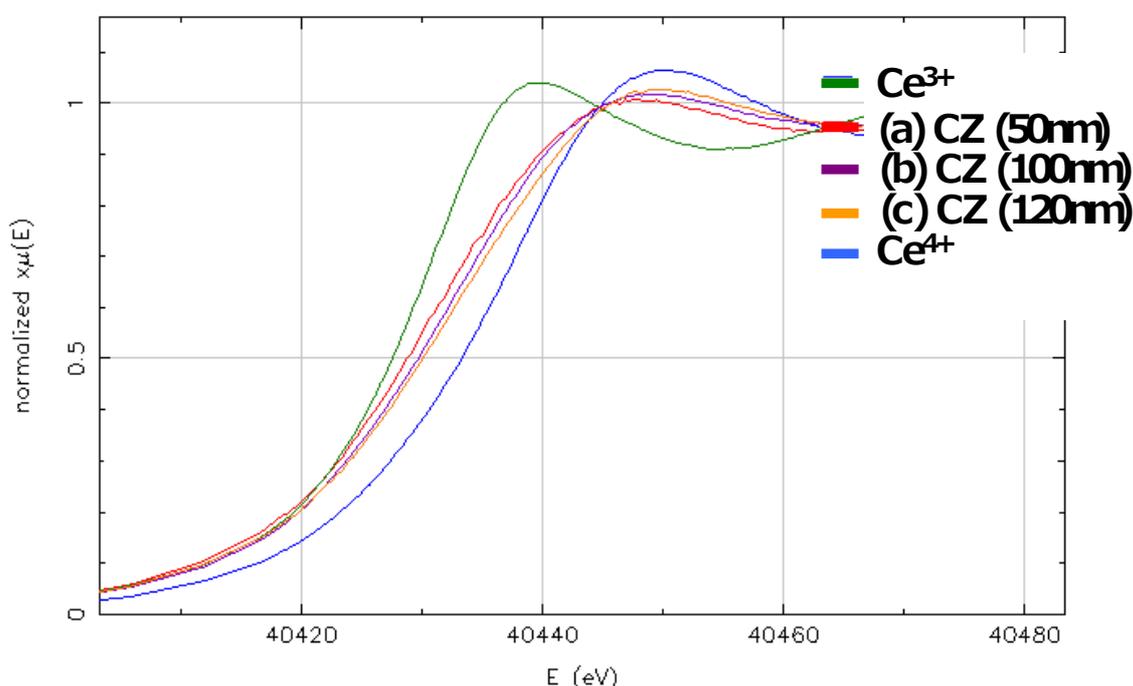


図 1 粒子中心部のジルコニア粒径が異なるコアシェル構造 CZ の Ce K 吸収端 XANES スペクトル(600°C, H₂ 雰囲気)

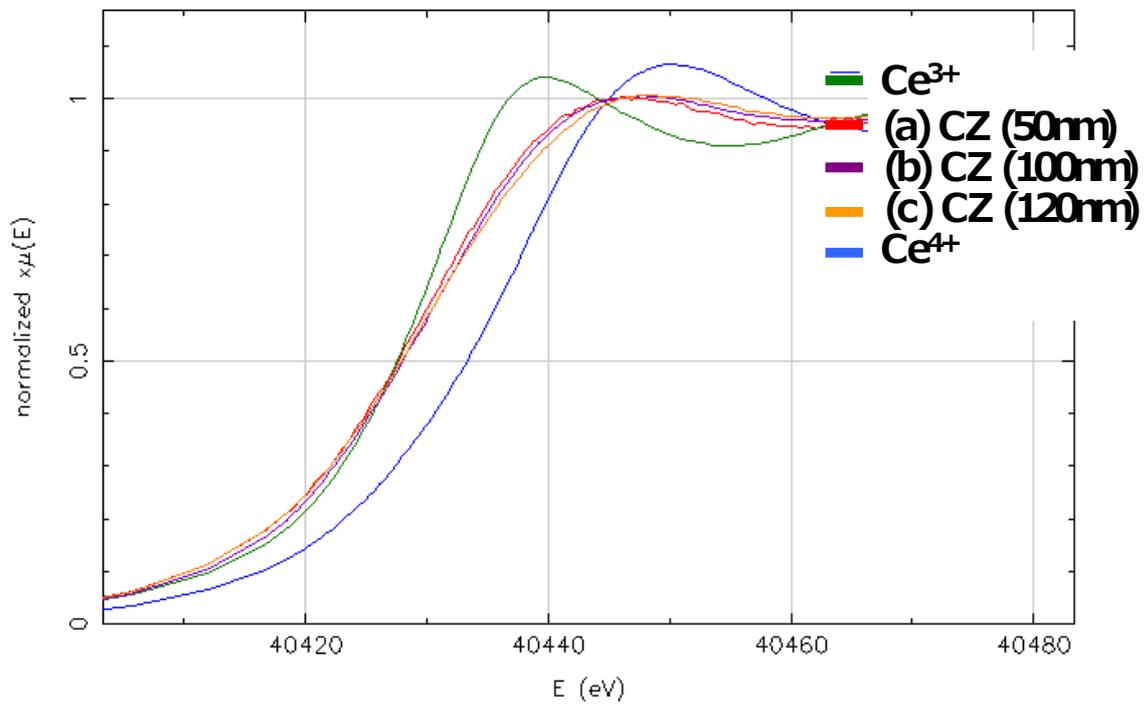


図2 粒子中心部のジルコニア粒径が異なるコアシェル構造 CZ の Ce K 吸収端 XANES スペクトル(800°C, H₂ 雰囲気)

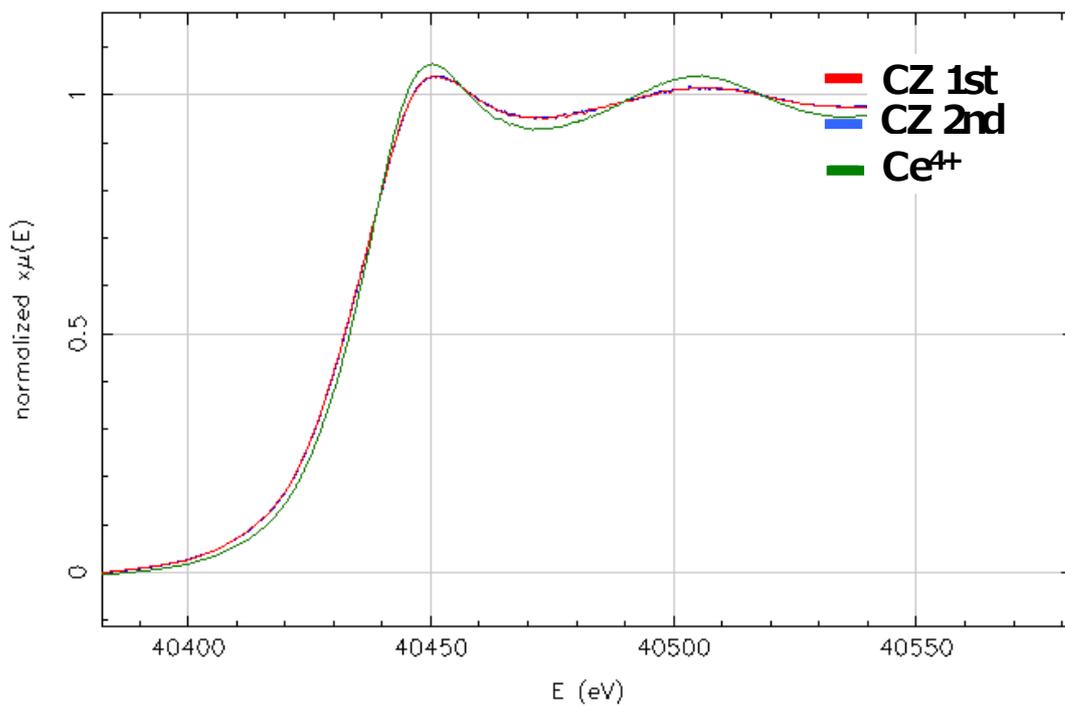


図3 コアシェル構造 CZ の繰り返し評価時の Ce K 吸収端 XANES スペクトル (800°C, 空気雰囲気)

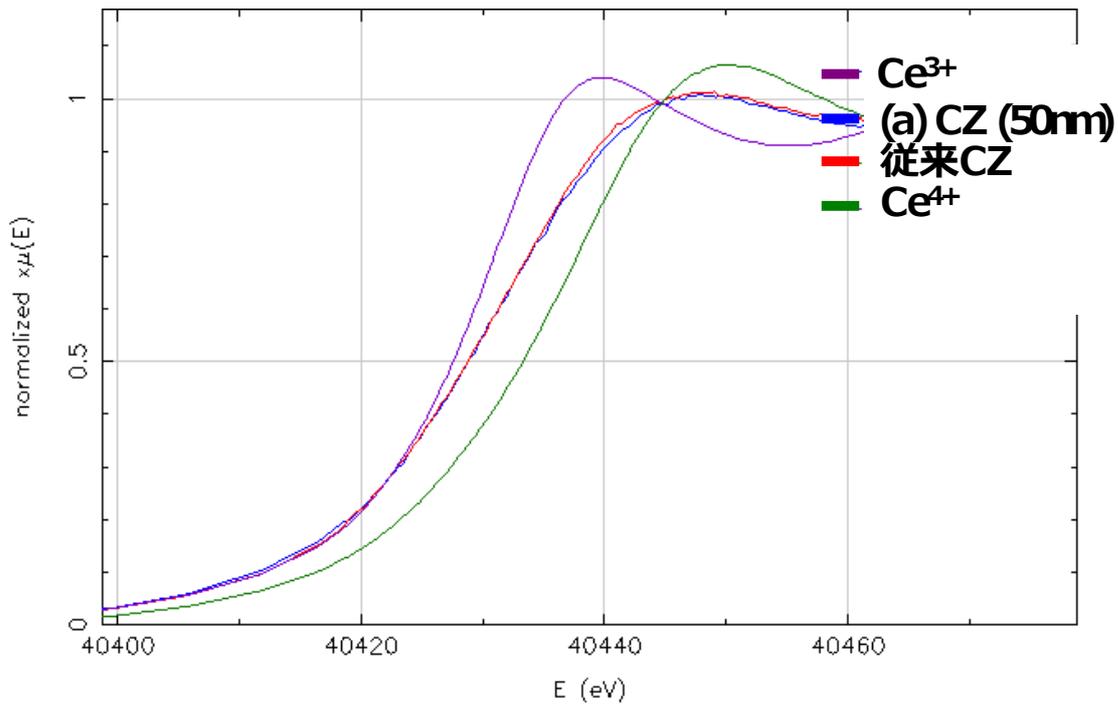


図4 コアシェル構造 CZ と従来の均一固溶体型 CZ の Ce K 吸収端 XANES スペクトル (600°C, H₂ 雰囲気)

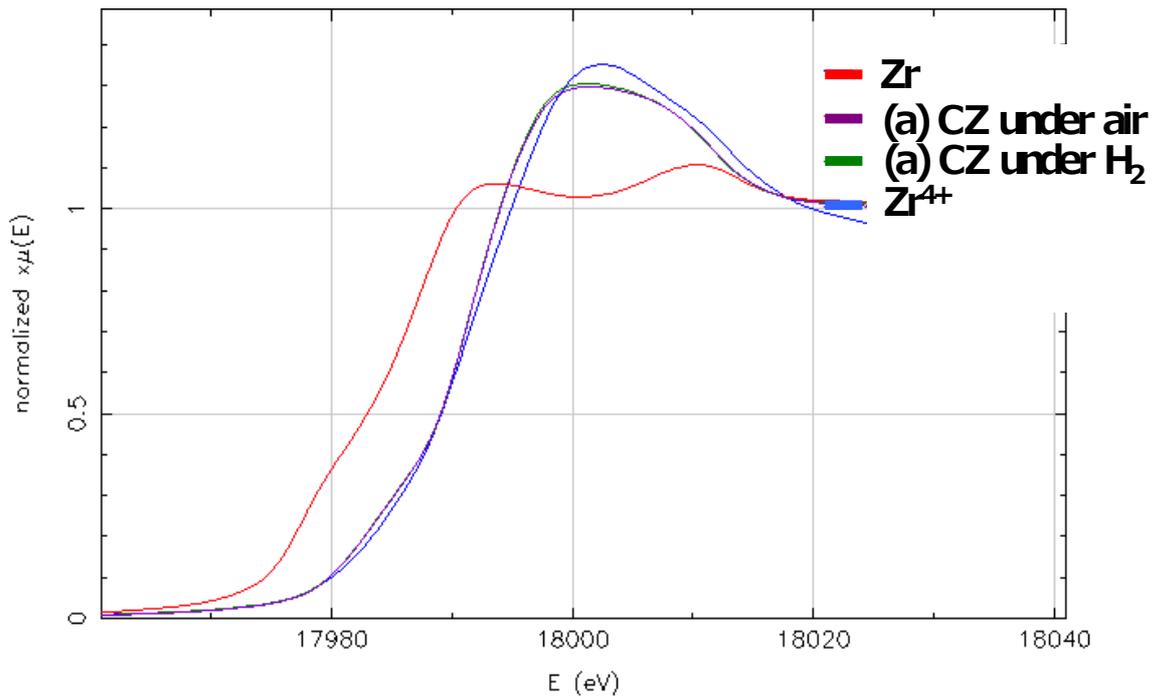


図5 コアシェル構造 CZ と従来の均一固溶体型 CZ の Zr K 吸収端の XANES スペクトル (600°C, 空気雰囲気及び還元雰囲気)

今後の課題：

本試験では、コアシェル構造に限定した測定であった（一部従来の均一固溶体型を含む）。今後は均一固溶体型についても評価を進め、EXAFS の比較検討をすることで粒子構造の違いによる性能差の本質を明らかにしていくことが課題と考えられる。

参考文献：

- [1] 平野 辰巳、湯浅 豊隆、寺田 尚平、高松 大郊、日高 貴志夫「リチウム二次電池用正極材料の局所構造解析」 Photon Factory Activity Report 2011 #29 (2012) B 26-1

©JASRI

(Received: May 8, 2012; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)