

## 安定／準安定ナノ空間を制御した超耐熱・高速バルク 反応場の創生する研究

High Speed Reaction Field of Stable/Metastable  
Bulks Mixed in Nano-Scale and Its Applications

松尾 伸也 (MATSUO SHINYA)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授



### 研究の概要

セリウムなど複数の価数を取りえる希土類元素とジルコニウムからなる複合酸化物系において、酸素の大きな非化学量論組成を有する蛍石類似相が安定に存在すること、さらには遷移金属と貴金属の添加および酸化還元処理によりその中に特異な構造変化が誘起されることを見出している。この変化を適用して創生する安定／準安定相が微細に混合した複合酸化物は排ガス浄化、メタンによる水蒸気改質など酸化還元の反応場として優秀な特性を発揮する。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学・各種製造プロセス

キーワード：希土類酸化物、セリア、蛍石類似構造、排ガス触媒、水蒸気改質

### 1. 研究開始当初の背景

Pt系自動車触媒に酸素放出吸収剤（助触媒）として混合される  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  系粉末は、 $x(\text{CeO}_2)=0.5$  近傍が基本組成であり、我々が発見した安定-準安定相間での酸素の速やかな移動現象を利用している。パイロクロア (pyro.) 安定相  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  を酸化すると、Ce、Zr イオンの規則配置を保ったまま酸素イオンが挿入されて熱力学的に準安定な  $\kappa$ - $\text{CeZrO}_4$  相となる。しかし  $\kappa$  相は準安定であるため耐熱性に劣り、 $1050^\circ\text{C}$  以上では二相に分解する。

### 2. 研究の目的

本研究では母相の候補として、陽イオンが不規則混合した  $\text{CaF}_2$  あるいは  $\text{CaF}_2$  類似構造相を探索し、その安定相中に安定／準安定ナノ空間を創生する原理について探求する。酸素イオンの侵入により生じる準安定相と構造が酷似する  $\text{CaF}_2$  類似安定相の微細混合により、準安定→安定なる相変化の抑制をはかる。酸素の移動パスと吸収供給源が分担された二相混合状態は低温での酸素放出吸収に有利であり、ハイブリッドエンジンなど自動車排ガス低温化の流れにも対応する。最終的には  $200^\circ\text{C}$  以下での酸素の放出吸収、あるいは  $400^\circ\text{C}$  以下でのメタンによる水蒸気改質など、低温で作用する高速反応場を供する。

### 3. 研究の方法

硝酸塩混合水溶液をアンモニア水中に添

加し、沈殿粉末を  $400^\circ\text{C}$  で仮焼、さらに金属の含浸も行う。先ず  $\text{O}_2$  中  $1100\sim 1200^\circ\text{C}$  で焼鈍、次に  $1100^\circ\text{C}$  で  $\text{H}_2$  還元、さらに低温で  $\text{O}_2$  中の酸化と3段階の処理における試料の評価を行う。(1) X線回折とラマン分光による相の同定。(2) 酸素貯蔵能力 (OSC) は Q-mass 式分析装置と OSC 測定装置。昇温降温に伴う酸素放出吸収挙動は熱天秤。(3) 状態図の評価は市販装置の100倍以上の感度を誇る自作のジルコニア式酸素分析装置。(4) メタンによる水蒸気改質はガスクロ式ガス分析法で、ニッケルあるいは貴金属を担持した試料を評価。

### 4. これまでの成果

(1)  $\text{CaF}_2$  類似相と状態図; Pr-O 系の  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2} = \text{Pr}^{3+}_4\text{Pr}^{4+m}\text{O}_{2(4+m)-2}$  なる化合物で、新たに pyro. 類似相の重要性を示唆する  $m=4$  の相を発見。Pr-Zr-O 系の従来は2相領域と見られていた  $\{x_{\text{Pr}}/(x_{\text{Pr}}+x_{\text{Zr}})\}=0.75$  組成で  $\text{CaF}_2$  類似の単相:  $\lambda\text{-}\{\text{Zr}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\}\text{O}_{2.8}$  の存在を見出した。Ce-Zr-O 系の対応組成には C 相と準安定な t' 相 (C') が存在する。Ce と Pr イオンの親戚関係から、

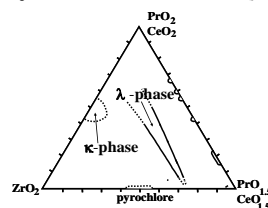


図1  $\lambda$ 相 (Pr-Zr-O 系) と  $\kappa$ 相 (Ce-Zr-O 系)

Ce-Pr-Zr-O 系の  $\{(x_{Ce}+x_{Pr})/(x_{Ce}+x_{Pr}+x_{Zr})\} = 0.75$  組成、すなわち  $\{Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}\}O_{2-\delta}$  組成は  $CaF_2$  類似構造が相対的(潜在的)に安定な重要な領域であることを見出した。

## (2) $CaF_2$ 類似相と Pyro.類似相の出現

(遷移金属など添加の影響) : 1100~1200°C で焼鈍した  $\{Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}\}O_{2-\delta}$  は Pr リッチな  $\lambda$  相 ( $x=5.5$  近傍) と Ce リッチな C 相 ( $t'$ , C?) ( $x=0.5$  近傍) の二相混合状態で存在した。Cu を含浸すると pyro.類似構造特有の超格子パターンを有する相が  $CaF_2$  類似相 ( $\lambda, C$ ) に混じって出現した。Cu 添加と  $3+$  を取り易い Pr および  $Zr^{4+}$  の存在は必須であり、局所的な  $(Pr,Ce)^{3+2}(Zr,Ce)^{4+2}O_7$  の形成が推察できた。Mn の添加では  $H_2$  還元により pyro.類似相が観察され Pr, Cu の存在は不要であった。Ti を単独添加の場合、Pr 存在下では化合物  $Pr_2Ti_2O_7$  が析出してその後の還元酸化でも安定に存在した。ところが遷移金属 (Cu, Ni など) を含浸すると Pr を含む特定組成では上記化合物は出現しない。添加した遷移金属粒子が母相状況に影響を与えている。影響が発現される状態は、含浸前の母相状況から次の 3 つの論理で分類される ; i) 母相に pyro. 相生成元素が過飽和に溶解、ii)  $CaF_2$  類似相に pyro. 類似相が過飽和に溶解した母相の組成、iii) 母相が 2 種類の  $CaF_2$  類似相の過飽和溶解状態。ある条件では粒子近傍で電荷授受があるかの如く、母相中の陽イオン価数の低下が生じている。各論理から遷移金属が母相に影響する状態の実図(カップドキア(CD)相状態と呼ぶ)を想像する。

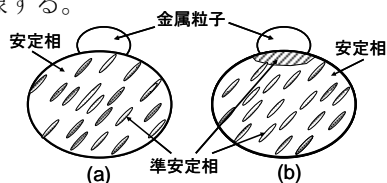


図2 付着金属粒子が母相に与える影響の想像図

## (3) 酸素吸蔵能(OSC)など

酸素放出吸収速度は pyro.類似相と複数の  $CaF_2$  類似相 ( $\lambda, C$ ) などの混在試料で大きく、酸素の移動パスとなる準安定相と  $CaF_2$  類似相の混合ナノ空間の生成が示唆された。試料表面に付着した Cu, Fe, Ni, Pt, Pd などの微粒子は反応サイトとしても働き、ナノ空間生成との相乗効果を発揮した。論理 i), iii) を用いて、1200°C 焼鈍後も 200°C と低温で酸素を放出吸収する反応場の創生に成功している。

## (4) 水蒸気改質と触媒担体の組成の影響

$(Zr_{(1-x)/8}Ce_{x/8})O_{2-\delta}$  :  $4 \leq x \leq 8$  の種々組成の粉末に Ni 触媒を含浸して、通常より低い温度で反応 :  $CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$  に挑戦した。

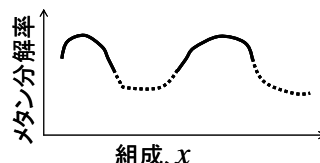


図3 メタン分解率と母相の組成  $x$  の定性的関係

担体酸化物の結晶粒成長は結晶粒界を減少させてメタン分解に有利である。すなわち触媒金属直下が単相で構成された担体が有利と予測できる。本研究ではメタン分解率の極大は  $\kappa$  相の  $x=4$  と  $\lambda$  相の  $x=6$  組成近傍で観察され、Ce-Zr-O 系においても  $\lambda$  相と同組成の  $CaF_2$  類似構造(便宜上 C 相と呼ぶ)が眠っていることを示唆する論理の一致を得た。メタン分解率は 600°C で 96%、400°C で 15% を達成した。

## 5. 今後の計画

1) CD 相状態生成の 3 つの論理を積極的に用いて触媒金属直下のナノ空間を制御し、より低温での OSC の発現とカーボン析出を抑えた高効率水蒸気改質を達成する反応場を創生する。2) 母相組成、CD 相状態と陽イオンの価数低下の関係が示唆される。この不思議な現象について理解を深める実験を行い、不均一なナノ空間領域の化学的性質についての探求を進める。3) 酷似する  $CaF_2$  類似相の微細な性質の見極めが本研究では重要である。添加元素、酸化還元処理など種々条件下で得た沢山の貴重なデータを整理、公表していく。

## 6. これまでの発表論文等

- (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”, 日本金属学会誌, 73, (2009), pp.262-267.
- (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”, 日本金属学会誌, 73, (2009), pp.268-274.
- (3) T. Murota, K. Sogawa, S. Otsuka-Yao-Matsuo, T. Omata : “A Cu-added Zr-Ce-Sn-Pr-O mixed oxide phase with a high oxygen storage capacity”, J. Phys.: Conf. Ser., 165, (2009), pp.12090-093.
- (4) 松尾伸也、石山智大、室田忠久、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講演要旨集、査読無, (2009), pp.162-163, 12 月, 大阪
- (5) 松尾伸也、杉村和昭、室田忠久、小俣孝久 : “Ni を担持した  $(1-x)ZrO_2 \cdot xCeO_2$  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講演要旨集、査読無, (2009), pp.164-165, 12 月, 大阪.

その他、出願特許 1 件