

報告番号	甲 第 12285 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 排ガス浄化用  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子触媒材料の作製と熱安定性に関する基礎的研究  
(Fundamental study on the preparation and thermal stability of  $\text{CeO}_2$  nanoparticle catalyst for exhaust gas purification)

氏 名 服部 隆志

## 論 文 内 容 の 要 旨

ナノ粒子はバルクとは異なる新しい物性が出現するために、触媒、電子部品部材、磁気材料、センサーなどへの応用が検討され、エネルギー、環境、ナノテクノロジーに関わる分野において重要な役割を担っている。この中で二酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) ナノ粒子は環境触媒や固体酸化物型燃料電池電極、太陽電池、酸素センサーなどの幅広い工業製品の構成材料として近年注目を集めている。特に、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子は高い酸素貯蔵能 (Oxygen Storage Capacity: OSC) を示すため、高性能な排ガス浄化用触媒の実現に向けて期待されている。一方、ナノ粒子は高温下においてシンタリングしやすく、排ガス浄化用触媒へ応用するためにはナノ粒子の維持と耐熱性の向上が求められている。一般的には触媒担体上に担持することで  $\text{CeO}_2$  の高分散状態を維持し、熱安定性を高めている。しかし、高温下では担体もシンタリングするため、 $\text{CeO}_2$  のナノ粒子化による実用条件下での性能調査や最適な担体の選定に向けた基礎的な研究は行われていない。また、触媒材料の研究において重要である触媒反応機構の解明や、貴金属 -  $\text{CeO}_2$  間や  $\text{CeO}_2$  - 担体間の相互作用に関する基礎研究は主にドライプロセスで作製した単結晶モデル触媒を用いて行われているが、実用触媒は担体微粒子上に貴金属や  $\text{CeO}_2$  のナノ粒子を担持した形態を持っているため、理想的な状態である単結晶モデルからは程遠く、実用触媒とのギャップを克服する必要がある。そこで本研究では、分散した  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子を酸化物単結晶基板や基材に担持したモデル触媒の作製を試み、その熱安定性を評価することで  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子材料の排ガス浄化用触媒への応用を検

討した。

本論文は7章から成り、各章の内容は以下の通りである。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的及び概要について述べた。

第2章では本研究を実施するために取り上げた実験手法について記載した。まず、各種試料調製方法について記述した。次に、試料の構造や化学状態解析、形態観察を行うために用いた各種の物理分析手法について述べた。そして、試料の触媒性能評価に用いた化学分析手法について述べた。

第3章はCeO<sub>2</sub>ナノ結晶の作製とRaman分光法による特性評価を行った。オレイン酸修飾水熱合成法によってCeO<sub>2</sub>ナノ結晶の合成を行い、オレイン酸で修飾された約5 nmの単結晶が独立に存在するCeO<sub>2</sub>ナノ結晶を得た。合成したCeO<sub>2</sub>ナノ結晶へ400~1000 °Cの各焼成温度で熱処理を施し、Williamson-Hallプロットを用いて熱処理後の結晶サイズ及び微視歪みを調べた。その結果、焼成温度550 °C以下では結晶サイズは10 nm以下でほとんど同じだが、焼成温度600 °C以上で結晶サイズが急激に増大した。一方、微視歪みは焼成温度550 °C以下では大きく、焼成温度600 °C以上で減少した。X線回折法により、どの焼成温度の試料も格子定数 $a$ は5.41 Å程度を示した。従って、焼成温度550 °C以下で観察された微視歪みは、酸素欠損やCe<sup>3+</sup>の生成による結晶格子の歪みや膨張に伴うものではなく、200 °Cという低温で試料合成を行っていることによる原子の位置ずれによることを示した。また、各焼成温度で熱処理を施した結晶サイズの異なるCeO<sub>2</sub>ナノ粒子をRaman分光法によって特性を評価した。CeO<sub>2</sub>ナノ粒子の結晶サイズが減少するにしたがってF<sub>2g</sub>モードのラマンピーク位置が低波数側へシフトし、ピーク幅が増加した。従来提案されているモデルを用いて結晶サイズの変化に伴うF<sub>2g</sub>モードのラマンピーク位置及びピーク幅を評価した結果、合成したCeO<sub>2</sub>ナノ粒子は応力や欠陥の影響のないフォノン閉じ込め効果によって説明されることがわかり、CeO<sub>2</sub>粒子径とラマン散乱の純粋な関係の実験結果を初めて示した。

第4章は高温環境下でのCeO<sub>2</sub>ナノ粒子の利用を目的として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板上へのCeO<sub>2</sub>ナノ粒子の固定化の検討、並びに作製したCeO<sub>2</sub>ナノ粒子層の還元特性評価を行った。まず、オレイン酸修飾水熱合成法で得られたCeO<sub>2</sub>ナノ結晶をトルエン中に分散することでCeO<sub>2</sub>ナノ結晶コロイドを作製し、そこへAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板をディップし、乾燥、焼成することでCeO<sub>2</sub>ナノ粒子層の形成を試みた。また、水熱合成法で得られたCeO<sub>2</sub>ナノ結晶を乾燥、焼成することでCeO<sub>2</sub>粉末を作製し、それらの比較を行った。XRDにより、大気中1000 °C焼成後のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板上CeO<sub>2</sub>ナノ粒子の結晶子サイズは40 nmで、CeO<sub>2</sub>粉末の結晶子サイズの52 nmと比較して小さいことがわかった。AFMとFE-SEMによる形態観察結果から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板上CeO<sub>2</sub>ナノ粒子は大気中1000 °C焼成後も40 nm程度の粒子の間に空隙を有し、高い分散状態を維持していることがわかった。5%H<sub>2</sub>/Ar雰囲気中で試料を昇温し、CeO<sub>2</sub> + xH<sub>2</sub> → CeO<sub>2-x</sub> + xH<sub>2</sub>OからCeO<sub>2</sub>の還元特性を評価した結果、大気中1000 °C焼成後のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板上CeO<sub>2</sub>ナノ粒子層はCeO<sub>2</sub>粉末と比較して、格子酸素の放出温度が低温化することに加えて、より低温で放出される表面酸素の

割合も増加することがわかった。従って、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶基板は  $\text{CeO}_2$  の熱安定性を向上し、低温での活性を促進することを明らかにした。次に、高温還元雰囲気下における  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  単結晶基板上  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層の安定性の調査を行った。 $\text{H}_2$ -TPR 測定装置を用いて 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  雰囲気中で 950 °C、20 分間の還元処理を行い、その後 600 °C で酸素パルスを導入し再酸化する一連の動作を 1、2、5 回施した  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  単結晶基板上  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子試料を作製した。XRD により、高温還元雰囲気処理後の試料において  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{CeAlO}_3$  で表される化学反応によって生成した  $\text{CeAlO}_3$  相が確認され、還元雰囲気処理回数が増加するにしたがって  $\text{CeO}_2$  相に対する  $\text{CeAlO}_3$  相の割合が増大することがわかった。また、生成した立方晶  $\text{CeAlO}_3$  相は 100 方向に配向しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  単結晶基板上に固相ヘテロエピタキシャル成長していることがわかった。還元雰囲気処理後の試料を AFM と FE-SEM によって形態観察した結果、横方向の焼結及び  $\text{CeAlO}_3$  相の生成によって、 $\text{CeAlO}_3$  中間層を含んだ緻密で平滑な  $\text{CeO}_2$  層が得られることがわかった。熱膨張係数の観点から、 $\text{CeO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の間の熱膨張係数を有する  $\text{CeAlO}_3$  は  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  界面で熱応力を緩和するバッファー層として働き、熱応力によるクラックの発生を抑制することを述べた。そして、真空中での  $\text{Ar}^+$  イオンスパッタリングによる  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  単結晶基板上  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層の表面還元挙動を、XPS 測定を用いて捉える方法を試みた。その結果、 $\text{Ar}^+$  イオンスパッタリング時間の増加にしたがって  $\text{CeO}_2$  表面の  $\text{Ce}^{3+}$  割合が増大することがわかった。また、基板上に固定化された  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子は高い分散状態を示すため  $\text{CeO}_2$  粉末と比較して真空中に晒される比表面積が大きく、 $\text{Ce}^{4+}$  から  $\text{Ce}^{3+}$  への還元反応の頻度が多くなり、 $\text{Ar}^+$  イオンスパッタリング後の  $\text{Ce}^{3+}$  割合が大きくなることが示唆された。

第 5 章は  $\text{CeO}_2$  と格子定数が近く、同じ結晶構造を有する YSZ 単結晶基板を担体に用いることで安定化した  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層の作製を目指した。また、実用化されている三元触媒材料には  $\text{CeO}_2$  の特性向上のために Zr や Y 等の元素置換が利用されており、それら元素を含んだ酸化物基板上的  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層の還元特性評価を行った。TEM 像から YSZ 単結晶基板上的  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層は横方向のシンタリングが抑制され、球状の  $\text{CeO}_2$  粒子で構成されていることを観察した。電子回折像によって 100, 110, 111 の各結晶方位を持つ YSZ 単結晶基板の上に形成した  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層の結晶配向の有無を調べた結果、結晶配向していないことがわかった。XPS によって表面金属元素割合を調べた結果、110, 111 上  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層と比較して 100 上の試料では表面の Y の元素割合が大きいことがわかった。昇温速度を変化させて得られた  $\text{H}_2$ -TPR 測定結果からキッシンジャープロットを用いて各結晶方位上の  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層の格子酸素と水素との反応の活性化エネルギーを算出した結果、表面の Y の元素割合が大きい 100 上の試料ではその活性化エネルギーが増大することがわかった。このため、 $\text{CeO}_2$  中の  $\text{Ce}^{4+}$  が  $\text{Y}^{3+}$  に置換されることによる酸素イオンホッピング伝導の活性化エネルギーの増大が、100 上試料の格子酸素と水素との反応の活性化エネルギーの増大の原因であることがわかった。

第 6 章は  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子層形成の応用として、試料の混合・粉砕に用いられる YTZ ボー

ルの触媒機能化を目指し、YTZ ボール上への CeO<sub>2</sub> ナノ粒子層の形成を検討し、その触媒特性を評価した。単結晶基板上と同様の方法で CeO<sub>2</sub> ナノ粒子層形成を行った結果、YTZ ボール上でも大気中 1000 °C 焼成後に高い分散状態を維持した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子層が得られることがわかった。還元特性を評価したところ、YTZ ボール上に担持した CeO<sub>2</sub> はナノ粒子特有の低温での酸素貯蔵能を示すことがわかった。また、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子層/YTZ ボール上へ Pt を担持し金属分散度を評価したところ、同量の Pt を直接 YTZ ボール上へ担持した試料と比較して、Pt/CeO<sub>2</sub> ナノ粒子層/YTZ の Pt 粒子は CeO<sub>2</sub> のアンカー効果によって高い分散状態を示すことがわかった。CeO<sub>2</sub> 重量に対して 1wt% の Pt を担持した試料は高い金属分散度を示す Pt のメタル状態であることがわかり、担持 Pt が触媒活性点として効率良く働く可能性があることがわかった。三元活性測定結果から、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子層は酸素貯蔵能の発現と Pt を高分散状態で維持するため、Pt 系 YTZ ペレット触媒の活性を向上させることがわかった。従って、CeO<sub>2</sub> ナノ結晶コロイドを用いて CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を担持する簡便な方法によって試料の混合・粉砕に用いられる YTZ ボールセラミックスの触媒機能化を実現し、新規な触媒材料を作製することができた。これらの結果から、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子をコートすることで YTZ ボールのようなバルク材料の触媒機能化が可能であることを見出した。

第7章は総括であり、各章で述べた内容と得られた成果についての要約を示した。

以上、本研究は CeO<sub>2</sub> ナノ粒子材料の排ガス浄化用触媒への応用を検討した基礎的な研究であり、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を酸化物単結晶基板や基材に担持させたモデル触媒の作製や熱安定性についてまとめた。最終的には、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子と担体間の相互作用による熱安定性の向上や、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子によるバルク材料の触媒機能化方法を見出した。本論文は、CeO<sub>2</sub> ナノ粒子材料の排ガス浄化触媒や他の工業製品への応用に向けて、社会的意義のある成果を提供していると考えている。