

主論文の要約

論文題目 排ガス浄化用 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

氏名 服部 隆志

論文内容の要約

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、電子部品部材、磁気材料、センサー、触媒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 (CeO_2) ナノ粒子は固体酸化物型燃料電池電極や太陽電池、酸素センサー、環境触媒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、 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。一般的には高分散状態を維持するために触媒担体上に担持することで CeO_2 の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、 CeO_2 のナノ粒子化による実用条件下での性能向上効果の調査や最適な担体の選定に向けた基礎的な研究が必要である。そこで本研究では、分散した 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、それを物理的及び化学的手法により調べることで、 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。

本論文は六章から成り、各章の内容は以下の通りである。

第一章は序論であり、本研究の背景、目的及び概要について述べた。

第二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。また、試料の触媒性能評価に用いた昇温還元測定や金属分散度測定、並びに三元活性評価試験装置などの化学分析手法について述べた。

第三章は CeO_2 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る CeO_2 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_2 ナノ結晶を得た。合成した CeO_2 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 (XRD) により、全焼成温度試料の格子定数 a は 5.41 Å 程度であった。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 3 価の Ce 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 CeO₂ ナノ粒子を、Raman 分光法によって特性評価した。CeO₂ ナノ粒子は結晶サイズが減少するにしたがい、F_{2g} ラマンピークのエネルギーが減少し、ピーク幅が増加した。結晶サイズ変化に伴う F_{2g} 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 CeO₂ ナノ粒子は応力や欠陥の影響のない理想的なフォノン閉じ込め効果によって説明されることを明らかにした。

第四章は高温環境下での CeO₂ ナノ粒子の利用を目的として、Al₂O₃(0001)単結晶基板上への CeO₂ ナノ粒子の固定化の検討、並びに作製した CeO₂ 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 CeO₂ ナノ粒子をトルエン中に分散し、そこへ Al₂O₃(0001)単結晶基板をディップ、乾燥、焼成することで CeO₂ ナノ粒子層の形成を試みた。また、水熱合成法で得られた CeO₂ ナノ粒子を乾燥、焼成した CeO₂ 粉末を作製し、それらの特性評価を行った。XRD により、大気中 1000 °C 焼成後の Al₂O₃(0001)単結晶基板上 CeO₂ ナノ粒子の結晶子サイズの 40 nm は CeO₂ 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 Al₂O₃(0001)単結晶基板上 CeO₂ ナノ粒子層の形態観察結果により、Al₂O₃(0001)単結晶基板上 CeO₂ ナノ粒子は大気中 1000 °C 焼成後も 40 nm 程度の粒子間に空隙を有し、高い分散状態を維持していることを示した。5%H₂/Ar 雰囲気中で試料を昇温し、CeO₂ の還元反応 ($\text{CeO}_2 + x\text{H}_2 \rightarrow \text{CeO}_{2-x} + x\text{H}_2\text{O}$) から還元特性評価する H₂-TPR 測定結果から、大気中 1000 °C 焼成後の Al₂O₃(0001)単結晶基板上 CeO₂ ナノ粒子層は CeO₂ 粉末と比較して、格子酸素の放出温度が低温化し、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、Al₂O₃ 単結晶基板は高温環境下での CeO₂ の高分散状態を維持し、その低温活性化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 Al₂O₃(0001)単結晶基板上 CeO₂ ナノ粒子層の安定性の調査を行った。昇温還元測定 (TPR) 装置を用いて、5%H₂/Ar ガス雰囲気中で 950 °C、20 分間の還元処理し、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 Al₂O₃(0001) 単結晶基板上 CeO₂ 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 CeAlO₃ 相を確認し、還元雰囲気処理回数の増加に従って CeO₂ 相に対する CeAlO₃ 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 CeAlO₃ 相は 100 方向に配向しており、Al₂O₃(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。AFM と FE-SEM による還元雰囲気処理後の形態観察結果から、横方向の焼結及び CeAlO₃ 相生成によって、CeAlO₃

中間層を含んだ緻密で平滑な 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、 CeO_2 と Al_2O_3 の間の熱膨張係数を有する 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。さらに、真空中での 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 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、 Ar^+ イオンスパッタリング時間の増加に従って、 CeO_2 表面の還元割合が増大することがわかった。また、基板上に固定化することで効果的に Ar^+ イオンのエネルギーを受け取るため、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板上 CeO_2 ナノ粒子層の還元割合は CeO_2 粉末と比較して大きいことを明らかにした。

第五章は CeO_2 ナノ粒子層形成の応用として、試料の混合・粉碎に用いられる YTZ ボールの触媒機能化を目指し、YZT ボール上への CeO_2 ナノ粒子層の形成を行い、その触媒特性を評価した。単結晶基板上と同様の方法で YTZ ボール上への CeO_2 ナノ粒子層形成を行った。YZT ボール上でも単結晶基板上と同様に大気中 1000 °C 焼成後も高い分散状態を維持した CeO_2 ナノ粒子層が得られることがわかった。また還元特性を評価したところ、YZT ボール上に担持した CeO_2 はナノ粒子特有の低温での酸素貯蔵能が示すことがわかった。従って、 CeO_2 ナノ結晶コロイドを用いた簡便な方法で CeO_2 ナノ粒子を担持することで、試料の混合・粉碎に用いられる 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_2 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。

第六章は総括であり、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、今後の展望についても述べた。

以上、本研究は 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基礎的な研究であり、 CeO_2 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_2 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_2 ナノ粒子によるバルク材料の触媒機能化法を見出した。本論文は、 CeO_2 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。