

特集：放射光利用の広がり(2)

自動車触媒用酸素貯蔵材料 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物の XAFS 解析

長井康貴

* 豊田中央研究所*

XAFS Analysis of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxides as Oxygen Storage Promoters in Automotive Catalysts

Yasutaka NAGAI

TOYOTA Central R&D Labs., Inc.

Abstract

The oxygen storage/release capacity (OSC) is one of the important functions required for automobile three-way catalysts in order to efficiently remove harmful compounds such as hydrocarbons, CO and NO_x in automotive exhaust gases. In this report, three types of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Ce:Zr = 1:1 molar ratio) compounds with different OSC were characterized by means of the Ce K-edge and Zr K-edge XAFS. In order to investigate the relationship between the OSC and local structure, the quantitative EXAFS curve-fitting analysis was applied. By enhancing the homogeneity of the Ce and Zr atoms in the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution, the OSC performance increased. Additionally, the local oxygen environment around Ce and Zr was remarkably modified by enhancing the homogeneity of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution. It was postulated that the enhancement of the homogeneity of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution and the modification of the oxygen environment would be the source for the OSC improvement.

1. はじめに

三元触媒は、自動車から排出される一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x)、炭化水素 (HC) の三成分に代表される有害物質を浄化する触媒である。三元触媒システムが1977年に初めて実用化されて以来、急速に普及し、現在ではほとんどのガソリン車に搭載されている。この三元触媒システムにより、従来のエミッションレベルを1/10以下に低減することができ、環境浄化に大きな役割を果たしてきた¹⁾。しかしながら、近年の地球規模での環境保全の意識の高まりを契機として、世界各国で自動車の排出ガス規制や燃費規制が一段と厳しさを増している。現在、地球上で約6億台の自動車を使用されているというこの車社会の規模を考えると、この問題に対する真剣な取り組みは不可欠であり、より高性能な自動車用排気浄化システムの開発は急務である。

これを実現するためのキーテクノロジーとして種々考えられるが、触媒開発を行っている立場から見て現在重要と思われるものを以下に記した。

- 1) 高度な触媒設計 (機能の複合化, 原子・分子レベルの設計)
- 2) 触媒のための精密なエンジン制御

第1に、より高活性な触媒実現のためには、当然のことながら高度な触媒設計が必要とされる。後で詳しく述べるが、酸素貯蔵・放出などの機能を既存の触媒に複合化することにより、高活性触媒や全く新規な浄化システムを開発することができる。また、触媒材料自体の性能を向上させるためには原子・分子レベルの設計が重要である。これ

まで、モデル的な実験により原子レベルの設計が重要であることが示唆されてきたが (例えば、触媒の活性金属の面によって活性が異なるなど)、実用触媒において原子レベルの触媒設計が実際に必要な段階にあると思われる。第2に、触媒のための精密なエンジン制御である。O₂ センサーや燃焼圧センサーなどのセンサー技術の発達、ソフトも含めたコンピュータ技術の進歩などにより、現在の自動車用エンジンは非常に精密に電子制御されている。これらのエンジン制御技術は、低燃費、動力性能、ドライバビリティなどを満足させるだけでなく、触媒の浄化性能を十分に引き出すための非常に重要な役割を果たす。このように、現在の自動車用排気浄化システムのキーテクノロジーは、高度に設計された触媒と、その触媒が持つ性能や機能を可能な限り引き出す精密なエンジン制御システムにあると考える。

機能の複合化・原子レベルの触媒設計・触媒のためのエンジン制御、これら三つのキーテクノロジーを示す例として、以下に自動車触媒用酸素貯蔵・放出材料である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物を紹介する。また、本誌の主題である放射光が実用触媒の原子レベルの触媒設計に対してどのように利用されているかについてお分かり頂ければ幸いである。

2. 酸素貯蔵・放出材 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の開発

ガソリン車用の触媒として現在主流となっている三元触媒は、アルミナ担体に白金やロジウムなどの貴金属が担持された触媒であり、Fig. 1 に示されるようにエンジンに供給される空気/燃料比 (空燃比; A/F) を、理論空燃比

* 豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県長久手町
TEL: 0561-63-5283 FAX: 0561-63-6150 E-mail: e1062@mosk.tytlabs.co.jp

(酸化性成分と還元性成分が化学当量分生成する空燃比; $A/F=14.6$) 近傍に制御することで, CO , HC , NO_x の三成分を同時に高効率で浄化することができる。この空燃比制御を行うために, 酸素センサーと電子式燃料噴射装置からなる空燃比フィードバック制御システムが用いられている (Fig. 2)。しかし, フィードバックの特性上, A/F には時間的な変動が生じる。このような変動を吸収する役割として, CeO_2 が助触媒として含まれる。 CeO_2 は Ce^{4+} と Ce^{3+} の酸化還元電位が 1.61 V と比較的小さく, $CeO_2 \rightleftharpoons CeO_{2-x} + x/2O_2$ ($x=0\sim 0.5$) の反応が可逆的に進行するため, 酸素貯蔵・放出能 (Oxygen Storage/Release Capacity; OSC) を発現する。酸素過剰な雰囲気では酸素を貯蔵し, 逆に酸素不足の場合は酸素を放出して, 触媒表面上での雰囲気理論空燃比近傍に維持され, 浄化活性が高く保たれる。すなわち, 貴金属/アルミナ系触媒の性能を最大限引き出すようにエンジンが制御されているが, 電子制御にも限界があるため, CeO_2 が持つ酸素貯蔵・放出機能を触媒に複合化させることにより, 逆に制御をフォローしている。そのため, この OSC 機能は自動車用触媒における重要な研究課題となっている。

しかしながら, 純粋な CeO_2 の OSC 性能や耐久性は実用に対して十分ではなく, より高活性な三元触媒の開発を目指して, CeO_2 の改良がより一層望まれるようになった。1980年代に, 弊社において CeO_2 に ZrO_2 を添加すること

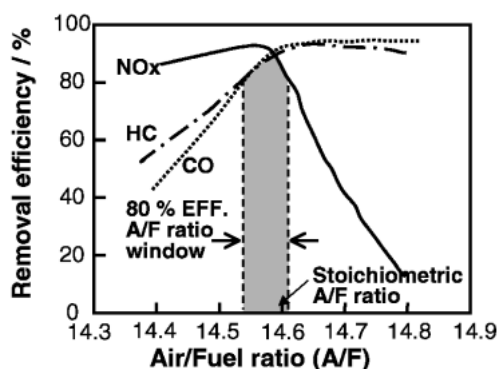


Figure 1. Removal efficiencies for three-way catalysts as a function of air to fuel ratio of engine exhaust gas.

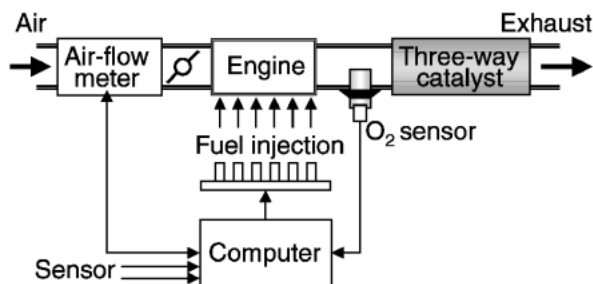


Figure 2. Three-way catalyst system.

により, OSC 性能および耐久性が飛躍的に向上することが見出された²⁻⁴⁾。その後, 弊社ではさらに調製法の改良を重ねることにより OSC が著しく向上することを見出した (Fig. 3)。これにより CeO_2-ZrO_2 は実用触媒として広く使用されるようになった。

3. CeO_2-ZrO_2 の XAFS による構造解析

CeO_2-ZrO_2 の実用化を契機として, CeO_2-ZrO_2 の構造や物性に関する研究が数多くのグループによって行われるようになり, その成果は飛躍的な進歩を遂げてきた⁵⁻¹¹⁾。しかし, CeO_2 への ZrO_2 添加による OSC 向上の要因については十分に解明されていなかった。Ce と Zr の固溶状態などの構造的要因が関係していることは指摘されていたが, 結論が出ていないのが現状であった。そこで我々は, Ce/Zr 比が 1 の同じ組成を持ちながら, その OSC 性能が著しく異なる Fig. 3 の 3 種類の CeO_2-ZrO_2 (CZ55-1, CZ55-2 および CZ55-3, サンプルの略称については Fig. 3 を参照) に着目した。これらの構造を原子レベルで明らかにし, 構造と OSC 性能との関係を明らかにすることが本研究の目的である。非晶質性および結晶性のものを含む本系の構造解析手法としては, XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 分光法が最も適していると判断し, Ce および Zr 周りの局所構造を調べた¹²⁻¹⁴⁾。Ce K-edge (40.5 keV) および Zr K-edge (18.0 keV) の XAFS 測定は, 大型放射光施設 SPring-8 の BL01B1 (共用 BL)¹⁷⁾ および BL16B2 (弊社他民間13社専用 BL)¹³⁾ で行った。なお, XAFS による CeO_2-ZrO_2 の構造解析は幾つかのグループによって研究されてきたが^{6,15)}, これらの研究における Ce 側の XAFS 測定はすべて Ce L_3 -edge (5.7 keV) であり, Ce K-edge (40.5 keV) の研究は今まで報告されていなか

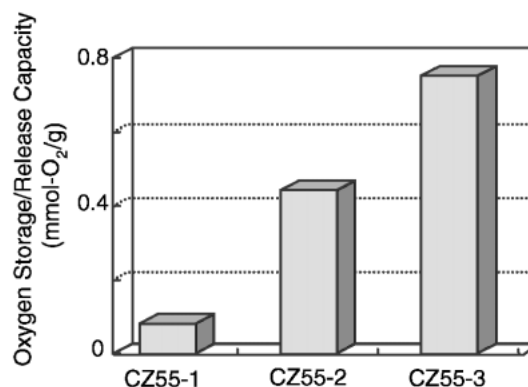


Figure 3. Improvement of an oxygen storage/release capacity (OSC) of CeO_2-ZrO_2 with the same composition ratio (Ce/Zr = 1). The OSC was estimated at 773 K . These samples were prepared by following methods. CZ55-1 was prepared by the precipitation process using CeO_2 powder and zirconyl nitrate solution. CZ55-2 was prepared by the coprecipitation process using cerium nitrate and zirconyl nitrate solutions. CZ55-3 was synthesized by the heating CZ55-2 at 1473 K under reductive condition.

った。Ce L_3 -edge EXAFS における波数 k の範囲は、Ce L_3 -edge 近傍に Ce L_2 -edge (6.2 keV) が存在するため、約 $3 \sim 9 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲に限られる。EXAFS 振動に対する Ce および Zr 原子の寄与は 10 \AA^{-1} 以上の高波数領域において顕著である¹⁶⁾。そのため Ce-Ce や Ce-Zr 結合に関する正確な情報を得るには、より広い k の範囲においてデータが得られる Ce K-edge の測定が必要となる。SPring-8 の高強度・高エネルギー X 線により、重元素の K-edge 測定が可能になったことはみなさん御承知の通りである¹⁷⁾。

3.1 Ce K-edge および Zr K-edge EXAFS のフーリエ変換

それでは、結果について説明する。測定に供したサンプルは、すべて酸化前処理を行い酸素が完全に貯蔵された状態とした。また XAFS 測定は、室温、大気中、透過法で測定した。各サンプルの Ce K-edge EXAFS のフーリエ変換を Fig. 4(a) に示す。1.8 Å 付近の第一配位圏のピークは Ce-O 結合に対応し、3.5 Å 付近の第二配位圏のピークは Ce-cation (cation = Ce, Zr) に対応する。Ce-O ピークについて観察すると、CZ55-1, CZ55-2 および CZ55-3 のピークの形はわずかに異なっていた。CZ55-2 と CZ55-3 の Ce-cation のピーク強度は、CZ55-1 に比べて低く、また CZ55-3 の Ce-cation ピークは 2 つに分裂していた。このようなサンプル間での Ce-cation ピークの顕著な違いは、Ce L_3 -edge では観測されなかった (Fig. 4 (b))。特に、CZ55-2 および CZ55-3 の Ce L_3 -edge では、重元素が寄与する高波数領域における EXAFS シグナルの欠如のため、Ce-cation ピークがほとんど消失していた。この

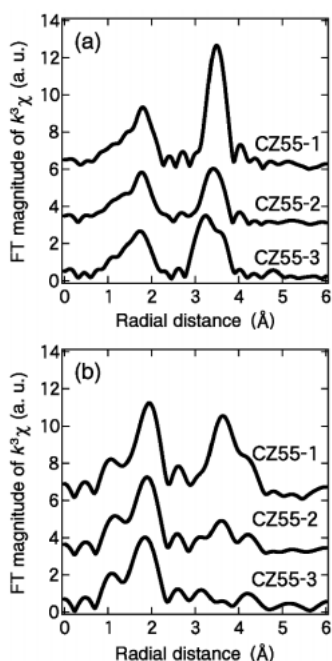


Figure 4. Fourier-transformed $k^3\chi$ data of (a) Ce K-edge and (b) Ce L_3 -edge EXAFS of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ samples.

ことから、Ce-cation 結合に関する詳細な情報を得るには、Ce K-edge の測定が必要であることは明らかである。次に、Zr K-edge EXAFS のフーリエ変換を Fig. 5 に示す。1.8 Å 付近の第一配位圏のピークは Zr-O 結合に対応し、3.5 Å 付近の第二配位圏のピークは Zr-cation に対応する。Ce K-edge と同様に、CZ55-1, CZ55-2 および CZ55-3 のフーリエ変換の形はサンプル間で明らかに異なっていた。以上示したように、各サンプルの Ce および Zr 周りの局所構造に違いが見られることから、OSC と構造との間に何らかの関連があることが示唆される。

3.2 Zr-K-edge XANES スペクトル

各サンプルの Zr K-edge XANES を Fig. 6 示す。図中に示された、ピーク A および B について詳細な比較を行った。吸収端の立ち上がりの緩やかなショルダーであるピーク A は、CZ55-3 よりも CZ55-1 および CZ55-2 において顕著に現れている。この pre-edge ピークは、 $1s \rightarrow 4d$ への双極子遷移に帰属される。 $1s \rightarrow 4d$ への双極子遷移は通常禁制であるが、金属原子が正四面体の中心にある場合など正八面体構造から大きくずれると顕著に現れる。ZrO₂ の場合、このピークは Zr-O の配位環境の対称性が低くなると大きくなり、特に、tetragonal ZrO₂ において強くなる。事実、CZ55-1 の XANES スペクトルは、

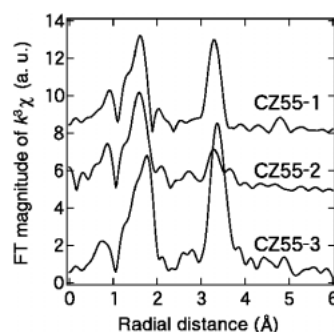


Figure 5. Fourier-transformed $k^3\chi$ data of Zr K-edge EXAFS of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ samples.

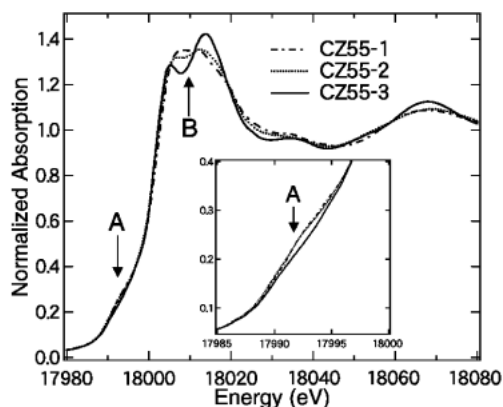


Figure 6. Zr K-edge XANES spectra of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ samples.

tetragonal ZrO_2 のものと良く類似していた¹⁸⁾。また、ピーク A から、CZ55-3 の Zr-O の配位対称性は、CZ55-1 および CZ55-2 に比べて高いことが示唆される。次にピーク B について観察すると、CZ55-1 のピーク B は単一のブロードなピークであるが、CZ55-2 ではわずかに 2 つに分裂し、CZ55-3 では明らかな分裂が観測された。Li らは、 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶体系において、本系のピーク B と同様の分裂を報告している¹⁹⁾。Li らによれば、 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶体の Y_2O_3 の濃度が 3 mol% から 20 mol% に増加するにつれてピーク B の分裂が顕著になり、さらに Y_2O_3 濃度の増加に伴い、ピーク A の強度が減少すると報告されている。以上の Li らの結果を本系に適用すると、本系の ZrO_2 への CeO_2 固溶量は、CZ55-1 < CZ55-2 < CZ55-3 の順に増加していることが示唆される。言い換えると、 CeO_2-ZrO_2 固溶体の均一性はこの順に増加することが定性的に示された。

3.3 CeO_2-ZrO_2 中の Ce/Zr 固溶状態

CeO_2-ZrO_2 サンプル中の Ce/Zr 固溶状態を明らかにするため、Ce K-edge および Zr K-edge フーリエ変換における cation-cation シェルに対して定量的カーブフィッティングを行った。フィッティングには、構造既知の物質から抽出したパラメータを用いた。フィッティングの結果をそれぞれ **Table 1** および **Table 2** に、またフィッティングの結果から決定された CeO_2-ZrO_2 中の cation-cation ネットワークのイメージ図を **Fig. 7** に示す。はじめに、CZ55-1 の Ce-cation シェルは、Ce-Ce 結合のみでフィットし、Zr-cation シェルもまた Zr-Zr 結合のみでフィットした。Ce-Ce 結合の距離 (3.82 Å) および配位数 (11.9) は、cubic CeO_2 の値とよく一致した。よって、CZ55-1 では、純粋な CeO_2 および ZrO_2 から構成されており、 CeO_2-ZrO_2 固溶体はほとんど生成していないことが分かった (**Fig. 7 (a)**)。CZ55-1 の Zr-Zr 結合の配位数は 6.6 であり、飽和配位数 12 に比べて低いが、これは生成した ZrO_2 結晶子の粒子径が小さいためであると考えられる。次に、CZ55-2 では、Ce-Ce および Zr-Zr 結合のみではフィット

Table 1. Results of curve-fitting analysis for Ce-cation shells^{a)}

Sample	Bond	CN	R (Å)	$\Delta\sigma^{2b)}$ (Å ²)
cubic CeO_2 ^{c)}	Ce-Ce	12	3.826	
CZ55-1	Ce-Ce	11.9(2)	3.82(0)	0.0026(1)
CZ55-2	Ce-Ce	8.0(4)	3.78(0)	0.0034(2)
	Ce-Zr	3.6(5)	3.71(0)	0.0063(13)
CZ55-3	Ce-Ce	6.0(3)	3.78(0)	0.0016(2)
	Ce-Zr	6.0(3)	3.72(0)	0.0022(3)

- a) The standard deviation is given in parentheses.
 b) Relative Debye-Waller factor
 c) Standard compound

Table 2. Results of curve-fitting analysis for Zr-cation shells^{a)}

Sample	Bond	CN	R (Å)	$\Delta\sigma^{2b)}$ (Å ²)
cubic ZrO_2 ^{c)}	Zr-Zr	12	3.628	
CZ55-1	Zr-Zr	6.6(2)	3.66(0)	0.0061(1)
CZ55-2	Zr-Zr	3.0(6)	3.69(0)	0.0124(19)
	Zr-Ce	4.0(3)	3.76(0)	0.0030(3)
CZ55-3	Zr-Zr	6.0(4)	3.62(0)	0.0086(6)
	Zr-Ce	6.0(3)	3.75(0)	-0.0010(1)

- a) The standard deviation is given in parentheses.
 b) Relative Debye-Waller factor
 c) 8 mol% Y-doped cubic ZrO_2 as standard compound

せず、適当なフィッティング結果を得るには、Ce-Ce および Zr-Zr 結合以外に Ce-Zr および Zr-Ce の結合が必要であった。Ce-cation シェルは、Ce-Ce (配位数 8.0) および Ce-Zr (配位数 3.6) でフィットした。Ce-Ce の配位数は、Ce-Zr の配位数に比べて大きく、また Ce-Zr の配位数 3.6 は Zr-Ce の配位数 4.0 に近い値であった。これより、CZ55-2 において CeO_2-ZrO_2 固溶体が生成しているが、その組成は均一ではなく、Ce 原子または Zr 原子の濃度の高い部分が残っていることが分かった (**Fig. 7 (b)**)。CZ55-2 の Zr-Zr シェルについては、Relative Debye-Waller factor ($\Delta\sigma^2$) の値が著しく大きく、適当なフィッティング結果を得ることができなかった。これは、構造的

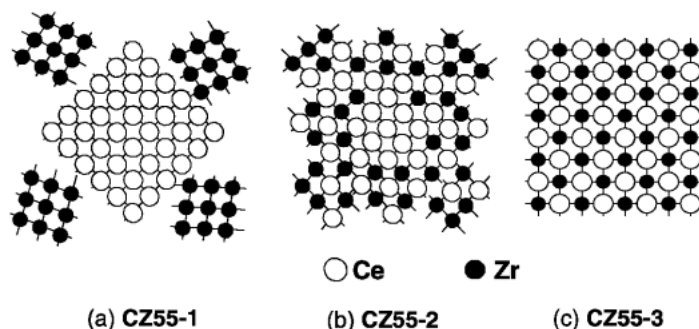


Figure 7. Model illustration of cation-cation network for the CeO_2-ZrO_2 samples with the same composition (Ce/Zr = 1). CZ55-1 consists of pure CeO_2 and ZrO_2 . A CeO_2-ZrO_2 solid solution forms in CZ55-2, but the Ce rich domain and Zr rich one still remain. The $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ solid solution in CZ55-3 homogeneously forms at an atomic level.

乱れが存在するために Zr-Zr 結合の距離の分布が広がったことを示していると思われる。具体的に言うと、CZ55-2 では、すべての Zr 原子が CeO_2 骨格に均一に固溶していないため、様々な状態の Zr-Zr 結合が存在し、Zr-Zr 結合距離の分布が広がったとも考えられる。最後に、CZ55-3 の Ce-cation シェルは、Ce-Ce (配位数6.0) および Ce-Zr (配位数6.0) でフィットした。Zr-cation シェルも同様に Zr-Zr (配位数6.0) および Zr-Ce (配位数6.0) でフィットした。見積もられた配位数の値は、サンプルの組成比である $\text{Ce}/\text{Zr}=1$ に一致したことから、CZ55-3 では、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体が原子レベルで均一に生成していることが分かった (Fig. 7(c))。

定量的なカーブフィッティングにより、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体の均一性は、 $\text{CZ55-1} < \text{CZ55-2} < \text{CZ55-3}$ の順に増加することが分かったが、これは、先の Zr K-edge XANES から示唆された定性的な結果と良く一致した。

3.4 Ce および Zr 周りの酸素の配位環境

Fig. 4(a)における Ce-oxygen シェルに関して定量的なカーブフィッティングを行った結果を Table 3 に示す。すべてのサンプルにおいて Ce-O の配位数は 8 でフィットした。CZ55-1 の Ce-O 結合長 ($R=2.33 \text{ \AA}$) は、 CeO_2 の Ce-O 結合長とほぼ一致した。一方、 CeO_2 - ZrO_2 サンプルの Ce-O 結合は、CZ55-1, CZ55-2 および CZ55-3 の順に短くなった。ここで、CZ55-2 における CeO_2 - ZrO_2 固溶体は均一ではないため、CZ55-2 の Ce-O 結合長は、すべての Ce-O 結合の平均値である。以上の結果から決定された Ce 原子周りの酸素配位環境のモデルを Fig. 8 に示す。 CeO_2 - ZrO_2 サンプル中の Ce-O 結合が徐々に短くなる現象は以下のように理解される。8 配位の Zr^{4+} のイオン半径 (0.84 \AA) は、 Ce^{4+} の値 (0.97 \AA) に比べ小さいため、Ce ネットワークに挿入される Zr^{4+} の量が増加するにつれて、cubic CeO_2 - ZrO_2 固溶体の単位格子は減少し、その結果、Ce-O 結合も短くなったと考える。

次に、Fig. 5 における第一配位圏の Zr-oxygen 結合に関して定量的なカーブフィッティングを行った結果を Table 4 に示す。CZ55-1 の Zr-O 結合は 2 組の短いおよび長い

Table 3. Results of curve-fitting analysis for Ce-oxygen shells^{a)}

Sample	Bond	CN	R (\AA)	$\Delta\sigma^{2(b)}$ (\AA^2)
cubic CeO_2 ^{c)}	Ce-O	8	2.343	
CZ55-1	Ce-O	8.0(1)	2.33(0)	0.0035(1)
CZ55-2	Ce-O	8.0(1)	2.30(0)	0.0052(3)
CZ55-3	Ce-O	8.0(2)	2.27(0)	0.0044(2)

- a) The standard deviation is given in parentheses.
 b) Relative Debye-Waller factor
 c) Standard compound

Table 4. Results of curve-fitting analysis for Zr-oxygen shells^{a)}

Sample	Bond	CN	R (\AA)	$\Delta\sigma^{2(b)}$ (\AA^2)
cubic ZrO_2 ^{c)}	Zr-O	8	2.222	
CZ55-1	Zr-O	4.0(5)	2.17(0)	-0.0081(5)
	Zr-O	4.0(6)	2.36(0)	0.0067(28)
CZ55-2	Zr-O	6.0(5)	2.19(0)	-0.0059(4)
	Zr-O	2.0(5)	2.37(3)	-0.0017(11)
CZ55-3	Zr-O	8.0(2)	2.27(0)	-0.0046(2)

- a) The standard deviation is given in parentheses.
 b) Relative Debye-Waller factor
 c) 8 mol% Y-doped cubic ZrO_2 as standard compound

結合長でフィットした。CZ55-1 の結合長および配位数は典型的な tetragonal ZrO_2 の値に近かった¹⁸⁾。CZ55-2 の Zr-O 結合もまた 2 組の結合長でフィットしたが、その配位数 (6+2) は、tetragonal ZrO_2 のものとは異なった。一方、CZ55-3 の Zr-O 結合は、一組の Zr-O 結合によりフィットした。以上の結果から決定された Zr 周りの酸素配位環境のモデルを Fig. 9 に示す。Zr 周りの酸素配位環境の変化は以下のように解釈される。CZ55-1 では、純粋な tetragonal ZrO_2 が生成しているため、2 組 (4+4) の短いおよび長い Zr-O 結合を持っている (Fig. 9(a))。CZ55-2 では、Zr イオンが cubic CeO_2 格子に挿入されるため、Zr-O 配位の対称性は、tetragonal ZrO_2 に比べて平均的に幾分高くなる。CZ55-2 における CeO_2 - ZrO_2 固溶体は均一ではないため、Fig. 9(b)は、全 Zr 原子周りの平

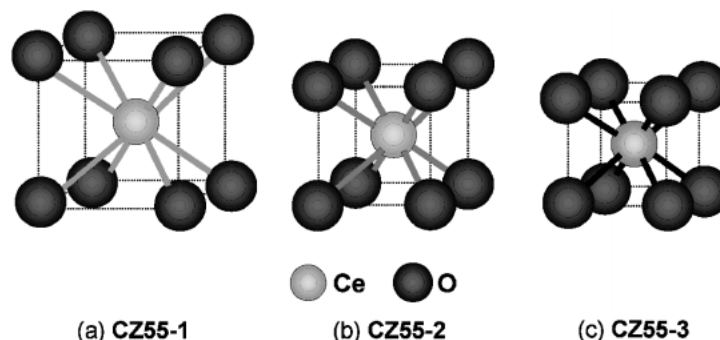


Figure 8. Model illustration of oxygen environment around Ce. The Ce-O bond length gradually shortens in the order of CZ55-1, CZ55-2 and CZ55-3.

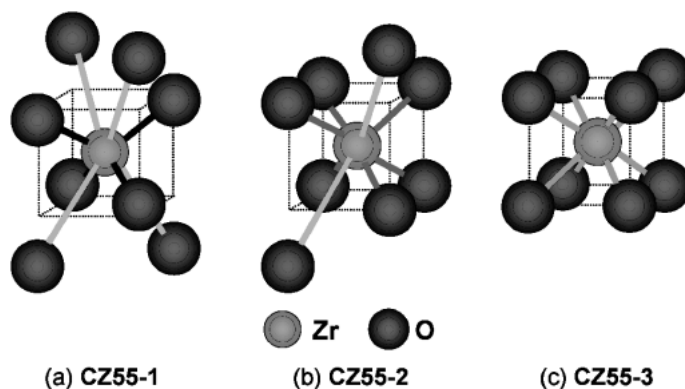


Figure 9. Model illustration of oxygen environment around Zr. In CZ55-1, a pure tetragonal ZrO_2 forms and has two sets of short and long Zr-O bond lengths. For CZ55-2, the symmetry of Zr-O coordination is, on average, somewhat more centrosymmetric than that of tetragonal ZrO_2 . The configuration of the oxygen around Zr for CZ55-3 has a good symmetric 8-fold coordination.

均構造を示しており、その平均構造は、CZ55-1とCZ55-3の中間の状態である。CZ55-3の場合、cubic相の CeO_2-ZrO_2 固溶体がXRDにより観測されていることから、Zr周りの酸素の対称性は対称性の高い8配位構造をとる。これらの結果は、先のCZ55-3におけるZr-Oの配位対称性がCZ55-1およびCZ55-2に比べて高いというZr K-edge XANESの結果と良く一致した。

3.5 OSC向上メカニズム

CeO_2 への ZrO_2 添加によるOSC向上の要因を、 CeO_2-ZrO_2 のCe/Zr均一性および酸素配位環境の二点から、以下のように推察した。まず、 Ce^{4+} 、 Ce^{3+} および Zr^{4+} のイオン半径はそれぞれ0.97、1.14および0.84 Åである²⁰⁾。よって、酸素放出過程では、Ce化合物の体積は Ce^{4+} から Ce^{3+} への変化量に応じて増加する。純粋な CeO_2 の場合、体積増加から生ずるストレスが非常に大きいため、Ceの価数変化が抑制されてしまう。次に、 CeO_2-ZrO_2 固溶体の酸素放出過程を考える。この場合、Zrイオンは Zr^{4+} の酸化状態が非常に安定であり価数変化は起こらない。イオン半径の小さい Zr^{4+} がCe骨格に挿入されることにより体積増加を緩和し、Ceの価数変化($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$)を容易にするものとする。酸素貯蔵過程では、上記の逆の現象を考えることにより理解される。この点が、 CeO_2-ZrO_2 固溶体中のCeおよびZr原子の均一性増加によってOSC性能が向上する主な理由であるとする。Balducciらは、コンピュータシミュレーションの研究から、モデル的なcubic CeO_2-ZrO_2 固溶体において、Zrイオンの挿入により Ce^{4+}/Ce^{3+} のバルク還元エネルギーが減少することを報告している²¹⁾。この結果は、我々の上記の考察を支持するものとする。

次に、酸素の配位環境の点から考察する。 CeO_2 格子へZrイオンが均一に挿入されることにより、Ce-O結合は短くなり、またZr周りの酸素の対称性がより高くなる。特に、CZ55-3のZr周りは対称性の良い8配位構造をと

る。しかしながら、この対称性の良い8配位構造は、Zrにとって空間的に窮屈であり不安定である。なぜなら、 Zr^{4+} のイオン半径(0.84 Å)は、 O^{2-} (1.38 Å)の値に比べて著しく小さい²⁰⁾。さらに、CZ55-3のCe-O結合長は、安定な純粋 CeO_2 に比べると著しく短いことから、Ce周りの酸素配位環境もZrと同様に窮屈である。実際に、CZ55-3のcubic $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 固溶体は、酸化雰囲気中では安定相ではなく、準安定相であることが分かっている。約1000°C以下では、CZ55-3はその構造を保つが、1200°Cを超えるあたりから相分離が起こり、CZ55-3の一部が安定な CeO_2 と ZrO_2 に分離することが、XRDから確認されている。このCeおよびZr周りの酸素配位環境の不安定性が、活性な酸素を生み出し、OSC向上に寄与していると考えられる。

以上、OSC向上メカニズムに関する考察をまとめると以下ようになる。 CeO_2 にZrイオンが均一に固溶することにより、酸素貯蔵・放出に伴う体積変化によるストレスが緩和され、Ceの価数変化が容易になり、OSCが向上する。さらに、Zrイオンの挿入により、 CeO_2-ZrO_2 固溶体中のCeおよびZr周りの酸素の配位環境が変化し、OSC向上に寄与する酸素が生成すると推察された。

4. おわりに

地球環境と調和した豊かな車社会発展のためには自動車触媒の画期的な進歩が不可欠である。そのためには、機能の複合化・原子レベルの触媒設計・触媒のためのエンジン制御、これら三つのキーテクノロジーのさらなる技術革新が必要である。特に、触媒開発を行っている我々にとって、今後原子レベルの触媒設計は非常に重要となってくるであろう。この研究を通じ、我々は改めてこのことを認識した。放射光は自動車触媒の開発において、既に必須のツールとなっている。

最後に、放射光ユーザーとしての私の希望を聞いて頂き

たい。それは、in-situ XAFS 測定が可能なビームラインの早期設置である。触媒の作動条件下で触媒の構造を観測することは、触媒の作用機構を知るうえで重要である。本稿の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体は、自動車の排気条件下で酸素を貯蔵・放出するものであり、in-situ でこの挙動を観察することにより OSC 発現の基本原則がさらに明確になり、これらの知見から新規酸素貯蔵材料の開発も期待される。現在、PF の一部で in-situ 用にビームラインが改造されていることは伺っているが、十分とは言い難い。in-situ XAFS が汎用的にかつ安全に測定可能となることを切に願う。

謝辞

本研究は、多くの方々の協力を得て行われました。XAFS 解析に対して多大なご尽力をいただきました京都大学の吉田郷弘先生、船引卓三先生、田中庸裕先生、山本孝先生、また測定に際しご助力を頂いた JASRI の宇留賀朋哉博士、谷田肇博士、中部大学の岡本篤彦博士、ならびに弊社の野中敬正氏、須田明彦氏、杉浦正治氏に心から感謝いたします。なお、本研究は、JASRI の許可のもとで (Proposal No. 2000A0143-NX-np & C99B16B2-417N), SPring-8 にて実施されました。

参考文献

- 1) S. Matsumoto: *Toyota Tec. Rev.* **44**, 10 (1994).
- 2) 公開特許広報, 特開昭, 63-116741 (1988).
- 3) S. Matsumoto, N. Miyoshi, T. Kanazawa, M. Kimura and M. Ozawa: in S. Yoshida, N. Tabezawa T. Ono (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, **Vol. 1**, Kodansha/VCH, Tokyo/Weinheim, 1991, p. 335.
- 4) M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai: *J. Alloys Comp.* **193**, 73 (1993).
- 5) T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori and N. Umesaki: *J. Solid. State Chem.* **147**, 573 (1999).
- 6) G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar and M. Granziani: *J. Catal.* **168**, 386 (1997).
- 7) Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic and D. Duprez: *J. Phys. Chem. B* **103**, 10999 (1999).
- 8) E. Mamotov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne and S. Tyagi: *J. Phys. Chem. B* **101**, 11110 (2000).
- 9) H. Kishimoto, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, K. Ueda, H. Hosono and H. Kawazoe: *J. Alloys Comp.* **312**, 94 (2000).
- 10) S. Lemaux, A. Bensaddik, A. M. J. van der Eerden, J. H. Bitter and D. C. Koningsberger: *J. Phys. Chem. B* **105**, 4810 (2001).
- 11) A. Suda, H. Sobukawa, T. Suzuki, T. Kandori, Y. Ukyo and M. Sugiura: *J. Ceram. Soc. Japan* **109**, 177 (2001).
- 12) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda and M. Sugiura: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 616 (2001).
- 13) Y. Nagai, T. Yamamoto and T. Tanaka: *SPring-8 Research Frontiers 1999/2000*, p. 46.
- 14) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda and M. Sugiura: *Catal. Today* **74**, 225 (2002).
- 15) P. Li, I-W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1281 (1994).
- 16) B. K. Teo: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin (1986).
- 17) T. Uruga, H. Tanida, Y. Yoneda, K. Takeshita, S. Emura, M. Takahashi, M. Harada, Y. Nishihata, Y. Kubozono, T. Tanaka, T. Yamamoto, H. Maeda, O. Kamishima, Y. Takabayashi, Y. Nakata, H. Kimura, S. Goto and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 143 (1999).
- 18) P. Li, I-W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *Phys. Rev. B* **48**, 10063 (1993).
- 19) P. Li, I-W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *Phys. Rev. B* **48**, 10074 (1993).
- 20) R. D. Shannon and C. T. Prewitt: *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- 21) G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Granziani, M. S. Islam and J. D. Gale: *J. Phys. Chem. B* **101**, 1750 (1997).