

 <b>茨城県</b> IBARAKI Prefectural Government	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2017AM0012 実験課題名(Title of experiment) 排ガス浄化触媒に用いられる CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 材の酸化還元に伴う結晶構造変化の解析(トライアルユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 原田 久 所属(Affiliation) ヤマハ発動機(株) 材料技術部	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA: BL20 実施日(Date of Experiment) 2017/06/20-6/21	

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>自動車排ガス処理用の三元触媒において、酸素吸蔵放出能 (OSC) を有する CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 材が一般的に用いられている。CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> の OSC は、排ガス組成や担持させる貴金属の種類、添加元素の違いによって変化し、これにより三元触媒の排ガス浄化性能の優劣を決定する要因の1つである。しかしながら、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 結晶のどの部分の酸素原子が排ガス浄化に寄与しているか明確にはなっていない。</p> <p>本研究課題では、酸化及び還元された状態の CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> について、結晶中の酸素量の変化を定量的に比較し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中の酸素の吸蔵放出機構を明確にすることを目的とした。</p>

## 2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

### 2.1 試料 (sample(s))

Pt を 1w%担持した  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  粉末試料(ペレット形成)

### 2.2 実験方法(Experimental procedure)

還元雰囲気中、酸化雰囲気中にて粉末中性子回折実験を行った

還元雰囲気：3% $\text{H}_2$  混合窒素ガス

酸化雰囲気：空気

測定温度 ①室温@ $\text{H}_2$ 、②300°C@ $\text{H}_2$ 、③400°C@ $\text{H}_2$ 、④500°C@ $\text{H}_2$ 、⑤500°C@air

### 3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図1に、各条件における  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  の粉末中性子回折ピークの 220 反射を示す。水素還元雰囲気において、室温から300°C、400°C、500°Cと昇温に伴い、回折ピークは格子熱膨張に起因した右側へのシフトを観測した。この際、220 反射の積分強度は室温に比べて小さくなった。500°Cにて、水素雰囲気から、大気へ変更することで、ピーク位置が大幅に左にシフトするとともに積分強度が室温と同等まで増加した。これにより、材料の構造因子に変化が起こっていることが分かる。

500°C@air でのピーク位置は300°Cや400°C@ $\text{H}_2$  のピーク位置よりも左に位置していることから、水素雰囲気下の還元反

応の結果、格子定数が増加していると考えられる。300°Cでのピークの積分強度の低下を考慮すると、結晶中の原子配列に変化が起きている。この場合、原子配列の変化は、水素ガスによる還元反応で生じた酸素欠損と考えられる。加えて、水素雰囲気中で300°Cから400°Cでは積分強度の変化はあまり起こらず、500°Cにて積分強度の著しい低下が認められる。これは500°Cで還元反応がさらに進んだことにより、さらに結晶中の酸素欠損が進行したためと考えられる。一方で、雰囲気を大気にするにより、酸化反応が起こり、酸素吸蔵に伴う格子定数の収縮と室温の測定と同じくらいまでの積分強度の増加になっていると思われる。ピークの積分強度は単位胞内の原子配列の変化を表しており、一連の反応の中で、酸素の割合が変化していると考えられる。今回の測定では現状、雰囲気炉の装置自体のバックグラウンドと試料の回折パターンとの S/N が悪く、酸素原子の占有率や原子座標といった構造因子の精密化にはさらに追加実験及び追加解析に時間を要する。今後、装置のバックグラウンドを何からの手法で除去するか、試料の強度を上げる等の検討をする必要がある。

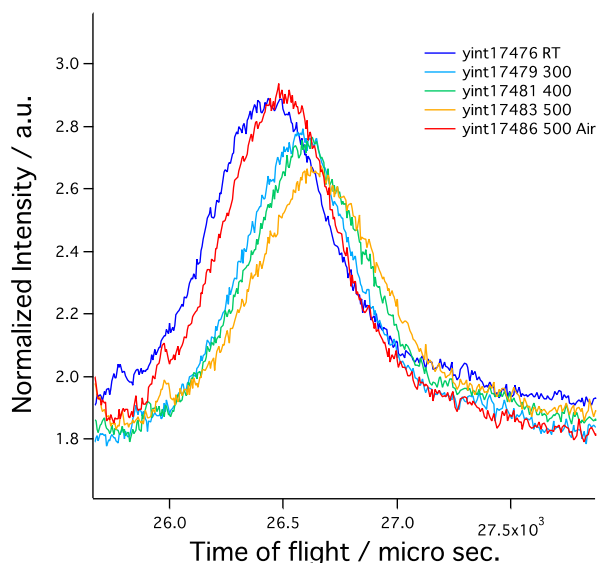


図1.  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  材の 220 反射の温度及び雰囲気依存性

### 4. 結論(Conclusions)

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  材に関して、還元反応に伴う、格子定数の増加とピークの積分強度の低下をその場観測することができた。また、酸化反応による格子定数の著しい低下とピークの積分強度が室温と同程度であることが確認できた。今後さらに雰囲気炉のバックグラウンドと試料の S/N を考慮して、装置グループに協力を仰ぎ、精密構造解析を行う予定である。