

排ガス触媒用セリアージルコニア固溶体の研究開発動向



技術解説

須田 明彦*

Progress of ceria-zirconia solid solutions for exhaust catalyst

Key Words : ceria, zirconia, solid solution, oxygen storage capacity, 3way catalyst, fluorite structure, pyrochlore structure, order-disorder transformation

1. はじめに

1970年米国のマスキー法では、排ガス中の大気汚染物質(炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO_x)などの有害ガス)を90%低減することが定められた。国内の自動車の排ガス規制は、1960年代の後半から徐々に実施され、マスキー法制定後に、同様の厳しい規制が設けられた^[1]。それ以来、現在に至るまで、排ガス浄化は、自動車メーカーの最大の課題として検討され続けている。

初期の排ガス浄化技術には、自動車メーカー各社によって、複合渦流燃焼方式、希薄燃焼方式等の燃焼方式の改良や、サーマルリアクターによって排ガスを高温で酸化させる方式等、様々な方式が検討された。その後、触媒による排ガス浄化が検討され、1977年に三元触媒が、トヨタ自動車によって世界で初めて実用化された^[2]。そして現在、三元触媒はガソリンエンジン車のほとんどに搭載されている。内燃機関を用いる車両において、最もクリーンな排ガスレベルは、常に三元触媒が搭載された車両において達成されて来た。本稿では、三元触媒の浄化性能を支える必須成分である酸素貯蔵材料、セリアージルコ

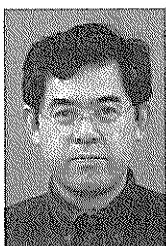
ニア固溶体について解説する。

2. 酸素貯蔵材料の役割

三元触媒は、電子式燃料噴射装置、酸素センサー、エアフローメータ、水温センサー、スロットルポジションセンサー等とともに三元触媒システムを構成する部品である。三元触媒は主に、活性種としての貴金属(白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh))、これらを高分散状態で保持するための担体、貴金属の触媒作用を促進するための酸素貯蔵材料、これらを結合するバインダーからなり、これらをセラミックスやメタルの基材にコートして構成される^[3]。三元触媒システムは、排ガス中の酸素濃度を酸素センサーで、吸入空気量をエアフローメータで検出し、空気と燃料の混合比(空燃比, A/F)を電子式燃料噴射装置によって化学量論比近傍に制御する。しかし排ガスのA/Fは、制御系の時間遅れにより、リッチ(燃料過剰)とリーン(空気過剰)の間を若干変動する。急発進、急加速の際等には、このA/Fの変動幅が大きくなり特にCO, HC, NO_x 転化率が低下してしまう。この問題は、機械的、電子的な制御だけでは解決できない。酸素貯蔵材料は、リーンの期間酸素を吸蔵し、リッチの期間酸素を放出させ、化学量論比近傍の空燃比範囲を拡大させる。CO, HCの酸化反応を酸素放出で、NO_xの還元反応は、酸素吸蔵により浄化性能を高める役割を持つ^[3]。

3. 初期の酸素貯蔵材料

1972年に、豊田中央研究所の研究者達は銅/酸化銅が自動車排気ガス中の酸素を吸蔵・放出し、酸素不足から酸素過剰を繰り返す排気ガスの雰囲気効率



* Akihiko SUDA
1958年6月生
1983年東北大学大学院工学研究科修士課程修了
現、(株)豊田中央研究所触媒研究室・主任研究員
TEL 0561-63-5344
FAX 0561-63-6150
E-mail : a-suda@mosk.tytlabs.co.jp

よく中和的雰囲気中に保持することを発見した^[3-7]。しかし、酸化銅は、還元雰囲気中で金属状態にまで還元され、触媒の形態を維持することが困難なため実用に至らなかった。1976年にGandhiらは「酸素貯蔵能(OSC: Oxygen Storage Capacity)」という用語を初めて導入した^[8]。1978年にSchlatter^[9]は、リッチ雰囲気で三元触媒上で水性ガスシフト反応と水蒸気改質反応が起こることを発表し、1980年にKummerはそれがセリアの酸化還元能による助触媒作用であることを示した。Yaoらはセリアが高いOSCをもつ酸素貯蔵成分の1つとして有用であることを報告した。セリアの酸素貯蔵能はセリウムイオンの可逆的な原子価変化($Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$)により発現する^[10]。

4. セリア-ジルコニア固溶体系酸素貯蔵材料の発明

純粋なセリアの酸素貯蔵能は、触媒が高温にさらされると急激に低下する。これは、(1)純粋なセリアの耐熱性が十分ではないためと、(2)セリアの非化学量論性が十分ではないためであった^[11]。セリア(CeO_2)は、還元雰囲気において結晶格子から酸素を失い、 CeO_{2-x} のような非化学量論組成となる。利用できる酸素の量を増やすためには、この、Xの値(非化学量論性)を大きくする必要が有る。これらの欠点を解消することを課題として、セリア-ジルコニア固溶体系酸素貯蔵材料(以降ではCZと呼称)は、3世代に渡り、豊田中央研究所とトヨタ自動車の共同開発によって実用化された。第1世代CZは1989年、第2世代CZは1997年、第3世代CZは2001年に実用化された。

4-1. 第1世代CZの開発

上記(1)、(2)の課題に対し、(1) CeO_2 基の固溶体や複合酸化物を形成して結晶構造中に混合陽イオン状態とし、陽イオンの拡散を抑制し耐熱性の向上を図ること、(2)結晶構造中に酸素欠陥を導入することにより非化学量論組成を拡大し、かつ酸素の放出吸蔵を促進することの2点を目指した。このために、とくにランタン(La)とジルコニウム(Zr)が優れた効果を有すると判断されたので、 $CeO_2-ZrO_2-La_2O_3$ 系の複合酸化物について検討した^[12]。 $CeO_2-La_2O_3$ 系、 CeO_2-ZrO_2 系いずれの系でも、 CeO_2 側に固溶領域があり、La、Zrの添加によって CeO_2 の粒成長が抑制され、耐熱性向上に有効であることが判った。 CeO_2 に対して ZrO_2 の実質的固溶限界である約20mol% ZrO_2 の組成が最も酸素貯蔵能に優れ(図1)、浄化性能の向

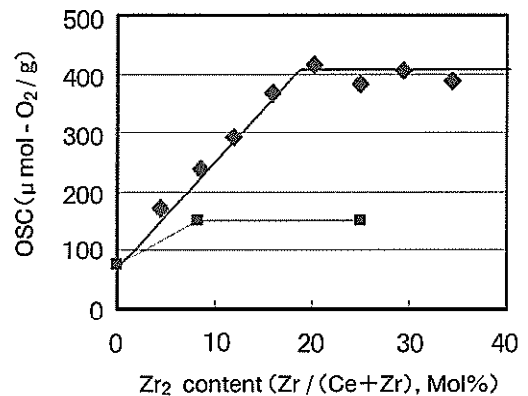


図1 セリア-ジルコニア固溶体の酸素貯蔵能とジルコニア添加量との関係^[19]
 ◆: メカニカルアロイング(強力ミリング)法によって、均一固溶したセリア-ジルコニア固溶体(第2世代CZ)
 ■: 700℃大気中焼成(含浸添加固相反応法)によりジルコニアを部分固溶させたセリア-ジルコニア溶体(第1世代CZ)

上に効果的であった。

4-2. 第2世代CZの開発

1990年代に入り、米国カリフォルニア州から始まるLEV規制を筆頭に、自動車の排ガス規制と燃費規制がさらに厳しくなり、三元触媒のさらなる浄化性能の向上が求められるようになった。第1世代CZでは、セリアに対して固溶限付近の約20mol%ジルコニアを添加したが、第2世代CZの開発においては、固溶限を超えてジルコニアを固溶させれば、さらに酸素貯蔵能が高まり浄化性能が向上するという考えの下に、セリア-ジルコニア全率固溶体の合成を試みた。セリア-ジルコニア二元系平衡状態図によると約1500℃以上の温度で、均一固溶体が形成される^[13]。十分に高い温度から急冷すれば、セリア-ジルコニア二元系の全率固溶体を得ることができると報告された^[14]。しかし、この方法では、酸素貯蔵材に適する高比表面積な粉末は得ることができない。セリアに対してジルコニアを全率で固溶させたナノ粒子を調製する手法には、粉碎処理を用いたブレイクダウンで行う方法^[15,16]と、液相からの沈殿反応を用いたビルドアップで行う方法^[17,18]の両者が提案されている。前者は、媒体攪拌型ミルの強力な機械的エネルギーによるメカニカルアロイングだと理解されている。粉碎処理の進行によるセリアのX線回折図ピークシフトの様子を図2に示す。ジルコニア製粉碎メディアから混入したジルコニアがすべてセリア中に固溶し

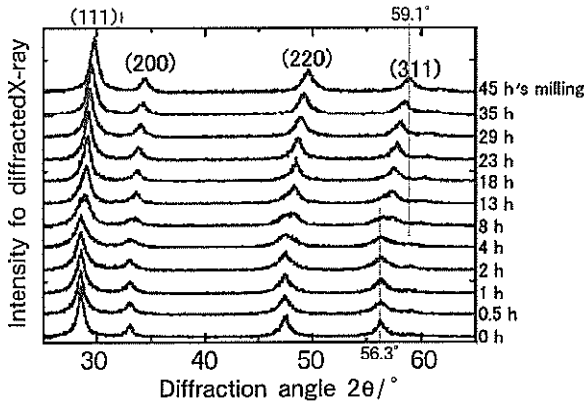


図2 粉砕時間によるセリア及びセリアージルコニア固溶体のX線回折図の変化(CuKα)^[16]

た。生産効率の点ではビルドアップ法が優れている。セリアに対するジルコニアの固溶量を20mol%から50mol%に高めることによって、酸素貯蔵能はさらに約3倍高まることが分った(図1)^[19]。この性能向上は、結晶表面だけでなく結晶内部の酸素も酸素貯蔵能発現のために利用できるようになったことによるものである^[20]。

4-3. 第3世代CZの開発

第3世代CZの開発目的は、さらなる耐熱性の向上であった。ナノ粒子サイズのセリアージルコニア固溶体粒子を高温まで安定に保つために、セリアージルコニア固溶体粒子の周囲にナノレベルのアルミナ粒子を高分散状態に配置することを試みた。アルミナとセリアージルコニア固溶体粒子が相互に拡散を防止するための障壁として機能することから、拡散障壁コンセプトと呼称している^[21]。アルミナ粒子とセリアージルコニア固溶体粒子における拡散障壁コンセプトを図示する(図3)。第3世代CZでは、エンジン耐久試験の間、アルミナとセリアージルコニア固溶体は互いに反応しないことが確認されている。

セリア (pure-CeO₂)、第1世代CZ (CeO₂-20mol% ZrO₂)、第2世代CZ (CeO₂-50mol%ZrO₂)、第3世代CZ (Al₂O₃+CeO₂-50mol%ZrO₂)の4者に含まれる単位Ce量当りの酸素貯蔵量 (partial OSC) の進歩を図示する(図4)^[22]。これらの値は、Ptを1wt%担持した状態で、1000℃、5時間の耐久試験後の結果である。各世代で行なわれた改良による性能向上レベルが明確に現れている。表1に、第2世代CZと第3世代CZのエンジン耐久後の白金粒子とセリアージルコニア固溶体の粒子(結晶子)径を示す。表1に示すよ

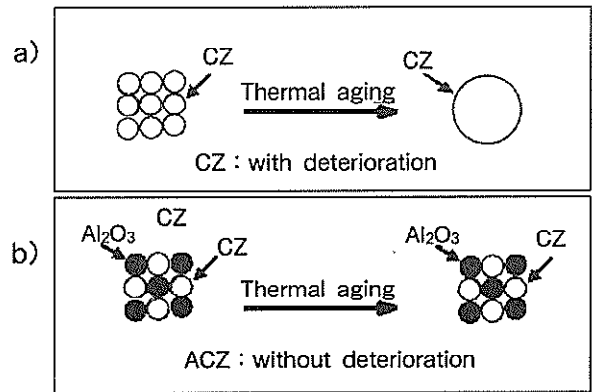


図3 拡散障壁コンセプト^[21]
 CZ: 第2世代CZ (セリアージルコニア固溶体)
 ACZ: 第3世代CZ (アルミナとセリアージルコニア固溶体のナノレベル混合物)

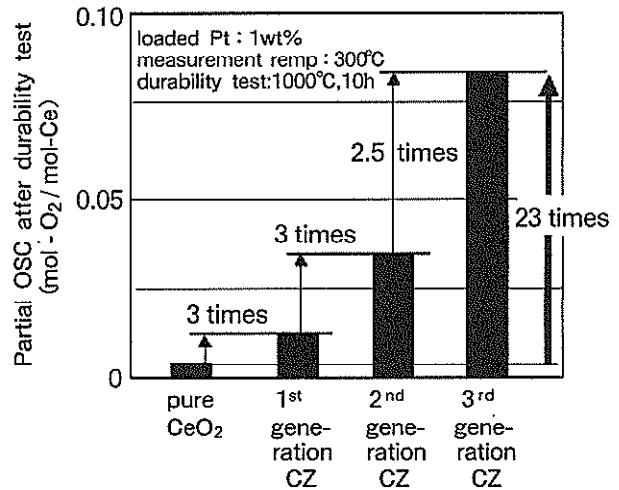


図4 各世代CZの酸素貯蔵能の進歩^[22]
 1st generation CZ: 第1世代CZ (セリアー20mol%ジルコニア固溶体)
 2nd generation CZ: 第2世代CZ (セリアー50mol%ジルコニア固溶体)
 3rd generation CZ: 第3世代CZ (アルミナとセリアー50mol%ジルコニア固溶体のナノレベル混合物)

うに第3世代CZを用いた触媒中のセリアージルコニア固溶体粒子のサイズは、第2世代CZのそれよりも小さかった。これは、アルミナ拡散障壁が有効に働きセリアージルコニア固溶体の粒成長を抑制していることを示している。また、第3世代CZを用いた触媒上の白金のシンタリングは第2世代CZを用いた触媒よりも効果的に抑制された。白金のシンタリングは酸化雰囲気でもより進行することが知られている^[23]。従って、第3世代CZを用いた触媒の白金粒子径がより小さいことは、第3世代CZを用いた触媒がより酸

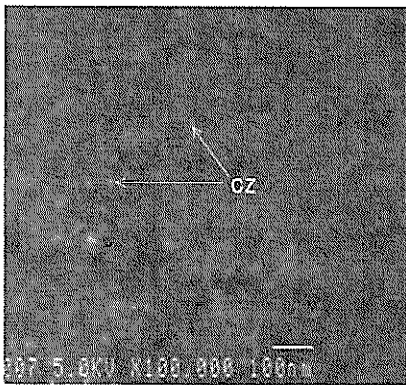


図5 第3世代CZ (アルミナとセリアージルコニア固溶体のナノレベル混合物)のSEMによる反射電子像^[24]
(1000°C, 10時間大気中加熱試験後)

素貯蔵能に優れ、触媒内の雰囲気化学量論組成付近に保っていることを示している。図5に1000°C耐久試験後の第3世代CZのSEMによる反射電子像を示す^[24]。アルミナ中にCeO₂-ZrO₂固溶体粒子が10nmレベルで分散している状態が観察される。

5. セリアージルコニア固溶体に関する基礎的研究の動向

セリアージルコニア固溶体の中のジルコニアの固溶度が高まると酸素貯蔵能が増加するのは上記の通りであるが、このセリアージルコニア二元系において、均一固溶体よりさらに酸素貯蔵能が高い化合物κ相Ce₂Zr₂O₈が知られている。還元雰囲気におけるセリアージルコニア二元系においては、pyrochlore相(φ相Ce₂Zr₂O₇)が存在することは、古くから知られている^[25]。八尾らによって、セリアージルコニア二元系においては、φ相Ce₂Zr₂O₇相が酸化されることによって形成される準安定なCe₂Zr₂O₈が存在することが発見された^[26]。この相は当初φ'相Ce₂Zr₂O₈と名付けられ、後にκ相Ce₂Zr₂O₈と名付けられた^[27]。κ相Ce₂Zr₂O₈は、大きな酸素貯蔵能を有しており、その値は、ほぼ理論限界値(含有されるCeイオンのすべてが原子価変化に寄与する状態)に近い値(97.4%)である^[28]。図6に、(△)1200°C還元処理セリアージルコニア(κ相Ce₂Zr₂O₈)、(■)メカニカルアロイング法セリアージルコニア固溶体(第2世代CZ)、(◇)固相反応法によるセリアージルコニア固溶体(第1世代CZ; セリア粉末にジルコニウム塩を含浸し中和して得た粉末を700°C, 5時間大気中焼成)の、単位重量当り

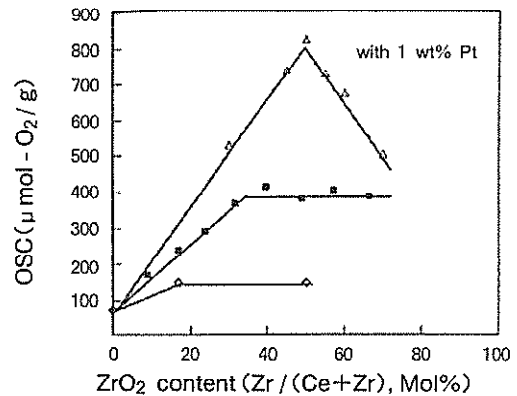


図6 セリアージルコニア固溶体の酸素貯蔵能^[28]
△: 1200°C還元熱処理セリアージルコニア
■: メカニカルアロイング法セリアージルコニア
◇: 固相反応法によるセリアージルコニア

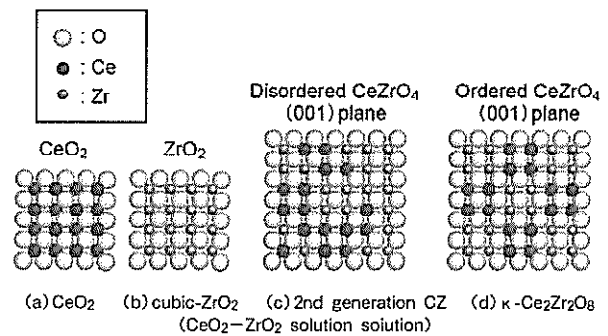


図7 セリアージルコニア系各種酸化物の陽イオン配列の比較
(a) セリア
(b) 立方晶ジルコニア
(c) セリアージルコニア固溶体
(d) とκ相Ce₂Zr₂O₈^[32]

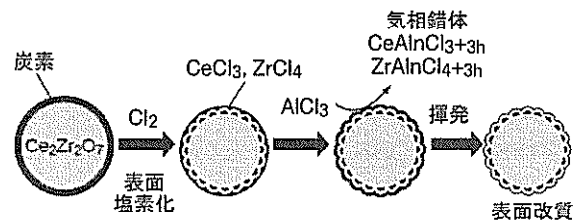


図8 塩化アルミニウムとの気相錯体形成を利用したケミカルファイリング法によるCe₂Zr₂O₈^[32]

の酸素貯蔵能を示す。κ相Ce₂Zr₂O₈においては、φ相Ce₂Zr₂O₇において形成されるCeイオンとZrイオンの規則配列構造が維持されている(図7)^[3]。この結晶構造はKishimotoら^[29]によって解析されたが、現在もさらに詳細な構造解析の研究対象となり精力的

に解析が進められている。佐々木らによって、酸素欠陥が ϕ 相と κ 相の中間の値をとる β 相 $Ce_2Zr_2O_{7.5}$ の存在が発見された^[30]。これらの解析は、セリアージルコニア二元系固溶体の優れた酸素貯蔵能の発現機構を理解するために有用であり、さらに優れた酸素貯蔵材料を開発するための指針を示すものと期待される。さらに、 κ 相 $Ce_2Zr_2O_8$ の表面を化学的な手法でモディファイすることにより κ 相の高い酸素貯蔵能が安定に維持されることが報告されている(図8)^[31-32]。また、新規酸素貯蔵材料の開発と共に、酸素吸放出現象に関する酸素移動度等過渡的な現象の解析も進展しつつある^[33-35]。三元触媒の高性能化に対する、酸素貯蔵材料を中心とする触媒材料の今後のポテンシャルは、依然として大きなものがあると予想される。今後も開発競争が続くものと考える。

- [1] 大橋正昭, 触媒, 29, 598-604(1987)
- [2] 辻 慎二, 石切山守, 高田和明, TOYOTA Technical Review, 53(Aug)34-39(2004)
- [3] 杉浦正治, マテリアルインテグレーション, 16(4) 1-14(2003)
- [4] 日本特許, 865370(1977)
- [5] 日本特許, 935113(1978)
- [6] 日本特許, 95848(1979)
- [7] 日本特許, 1033368(1981)
- [8] J. C. Schlatter, SAE Paper 780199(1978)
- [9] J. T. Kummer, "Proceedings of Energy Combustion Science," Vol.6, p177 Pergamon, Ltd, Great Britain(1980)
- [10] H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, J. Catal., 86(2) 254-265(1984)
- [11] 小澤正邦, 木村希夫, 曾布川英夫, 横田幸治, 豊田中央研究所R&D レビュー, 27(3)43-53(1992)
- [12] S. Matsumoto, N. Miyoshi, T. Kanazawa, M. Kimura, M. Ozawa, : Catalytic Science and Technology vol.1, Ed. by S. Yoshida, N. Tabezawa, T. Ono, (1991), 335, Kodansha-VCH
- [13] 八島正知, 吉村昌弘, Materia Japan, 34, 448-454(1995)
- [14] P. Fornasiero, R. Di Monte, Rao G. Ranga, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, J. Catalysis, 151,168-177(1995)
- [15] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti, J. T. Kiss : J. Catal. 169, 490-502(1997)
- [16] A. Suda, T. Kandori, N. Terao, Y. Ukyo, H. Sobukawa, M. Sugiura, Mater. Sci. Lett., 17, 89-90(1998)
- [17] 日本特許, 3238316(1995)
- [18] A. Suda, H. Sobukawa, T. Suzuki, T. Kandori, Y. Ukyo and M. Sugiura, J. Ceram. Soc. Jpn, 109, 177-180(2001)
- [19] M. Sugiura, M. Ozawa, A. Suda, T. Suzuki, T. Kanazawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, (2005) 752-767
- [20] A. Suda, K. Yamamura, Y. Ukyo, T. Sasaki, H. Sobukawa, T. Tanabe, Y. Nagai, M. Sugiura, J. Ceram. Soc. Jpn., 112(11)581-585(2004)
- [21] T. Kanazawa, J. Suzuki, T. Takada, T. Suzuki, A. Morikawa, A. Suda, H. Sobukawa, M. Sugiura, SAE Paper, 01-0811(2003)
- [22] 曾布川英夫, 須田明彦, 右京良雄, 鈴木 正, 木村希夫, 杉浦正治, 池田靖夫, 平山 洋, 触媒, 43, 107(2001)
- [23] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, Progr. Solid. State. Chem., 9, 21(1975)
- [24] T. Kanazawa, J. Suzuki, T. Takada, T. Suzuki, A. Morikawa, A. Suda, H. Sobukawa, M. Sugiura, Stud. Surf. Sci. Catal. 145(2002) 415
- [25] JCPDS - CARD 08 - 0221 ; Casey et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 2187(1955)
- [26] 八尾伸也, 森川春樹, 伊豆典哉, 奥田和司: 日本金属学会誌, 59-12(1995), 1237
- [27] S. Otsuka -Yao - Matsuo, T. Omata, N. Izu, H. Kishimoto, J. Solid State Chem. 138, 47-54(1998)
- [28] 須田明彦, 曾布川英夫, 鈴木 正, 神取利男, 右京良雄, 杉浦正治, 豊田中央研究所 R & D レビュー, 33(3)3-12(1998)
- [29] H. Kishimoto, T. Omata, S. Otsuka -Yao - Matsuo, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, J Alloys and Compounds, 312, 94-103(2000)
- [30] T. Sasaki, Y. Ukyo, A. Suda, M. Sugiura, K. Kuroda, S. Arai, H. Saka, J. Ceram. Soc. Jpn,

- 111, 382-385(2003)
- [31] T. Ozaki, T. Masui, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, Chem. Mater., 12 (3) 643-649(2000)
- [32] 増井敏行, 今中信人, マテリアルインテグレーション, 16(4)29-33(2003)
- [33] T. Tanabe, A. Suda, H. Shinjo, M. Sugiura, C. Descorme, D. Duprez, Stud. Surface Sci. Catal. 138, 135-144(2001)
- [34] A.Suda, K.Yamamura, H.Sobukawa, Y.Ukyo, T. Tanabe, Y. Nagai, Fei Dong and M. Sugiura, Journal of the Ceramic Society of Japan, 112, 623-627(2004)
- [35] F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. Descorme, D. Duprez, Catalysis Today, 93-95, 827-832(2004)

