

排ガス浄化触媒材料 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の結晶構造とイオン伝導経路

脇田崇弘^{a,b}, 八島正知^b, 河内勝浩^a, 植田俊和^b, 小松隆史^b

^a第一稀元素化学工業(株), ^b東京工業大学

緒言

CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ や $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 材料は、自動車排ガス浄化の助触媒として利用されており研究も盛んに行われている[1-3]。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体の結晶構造については、八島ら[4-8]によって研究されており準安定正方相である t' や t'' 相の存在、これらの空間群が $P4_2/nmc$ に帰属されることなどが報告されている。しかしながら、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体の結晶構造と電子密度分布については検討されていない。そこで本研究は $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ 固溶体の 1000 K での放射光回折データのリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。さらに、酸素イオンの伝導経路を検討し、同じ結晶構造を持つ CeO_2 と比較したので報告する。

実験

SPring-8に設置されている放射光X線回折装置BL-02B2にて1000 Kで $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ および CeO_2 の放射光X線回折プロファイルをその場測定した。得られたデータはプログラムRIETAN-2000[9]を用いてリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。電子密度分布は最大エントロピー法(MEM)及びMEMに基づいたパターンフィッティングにより解析した。これらの計算はプログラムPRIMA[10,11]

を用いて行った。

結果と考察

Fig.1に1000 Kにおける $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ と CeO_2 の放射光 X 線回折プロファイルを示す。空間群 $Fm\bar{3}m$ を仮定してリートベルト解析を行った。

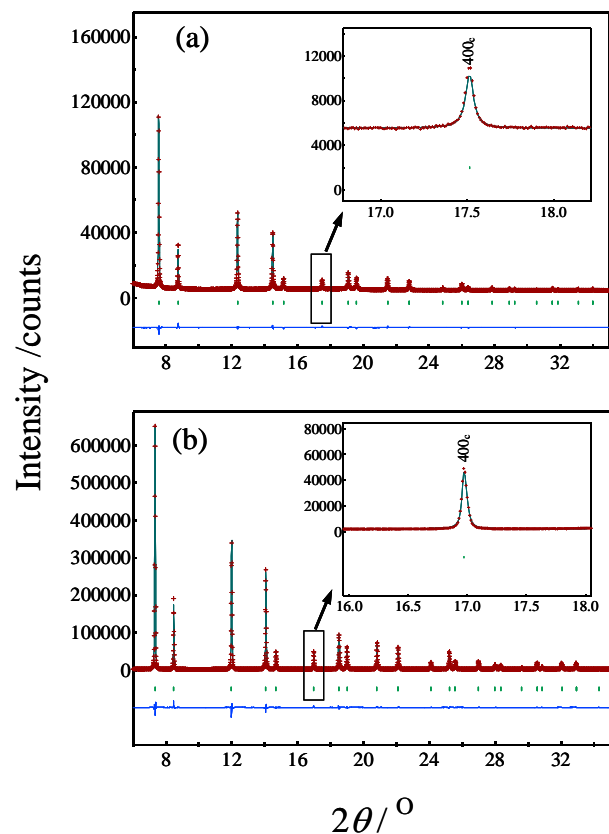


Fig.1 Rietveld fitting patterns for neutron-diffraction data of the (a) $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ and (b) CeO_2 solid solution measured at 1000 K.

その結果、 $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ および CeO_2 の格子定数はそれぞれ $a = 5.32333(8) \text{ \AA}$ および $5.48828(7) \text{ \AA}$ 、等方性原子変位パラメーターは陽イオンがそれぞれ $0.0241(11) \text{ \AA}^2$ および $0.0112(3) \text{ \AA}^2$ 、O 原子がそれぞれ $0.0929(14) \text{ \AA}^2$ および $0.0263(8) \text{ \AA}^2$ のように精密化された（信頼度因子はそれぞれ $R_{\text{wp}}=1.71\%$ および $R_{\text{wp}}=6.27\%$ であった）。これは、 $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ の酸素イオンは CeO_2 よりも高い拡散性を有していることを示唆している。

Fig.2 に 1000 K における $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ と CeO_2 の (110) 面における電子密度分布を示す。また、可能性のある伝導経路を破線で示した (Fig.2)。

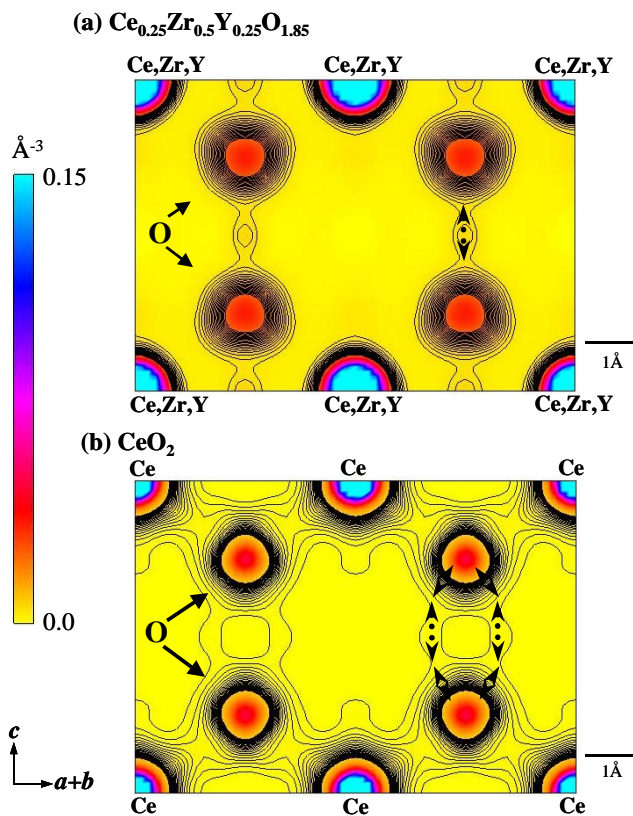


Fig.2 Electron density on (110) plane of (a) $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ with black contours in the range from 0.85 to 5.0 \AA^{-3} (0.2 \AA^{-3} step) and (b) CeO_2 with black contours in the range from 0.3 to 5.0 \AA^{-3} (0.2 \AA^{-3} step) measured at 1000 K.

この結果より、 $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ と CeO_2 の酸素イオンは $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って拡散することが示唆された。しかしながら、 CeO_2 の伝導経路は曲がっているのに対し、 $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.85}$ の伝導経路は直線のような経路になることがわかった。この違いは Zr または Y の添加による陽イオンと酸素イオンとの間の反発が異なるためと考察した。

参考文献

- [1]. H.C. Yao, Y.F. Yao, *J. Catal.*, **86**, 157(1984).
- [2]. M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Comp.*, **193**, 73(1993).
- [3]. Y. Sakamoto, K. Kizaki, T. Motohiro, Y. Yokota, H. Sobukawa, M. Uenishi, H. Tanaka, M. Sugiura, *J. Catal.*, **211**, 157(2002).
- [4]. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1745(1993a).
- [5]. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2865(1993b).
- [6]. M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1067(1994a).
- [7]. M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1869(1994b).
- [8]. M. Yashima, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, M. Kakihana, M. Yoshimura, T. Mori, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 182(1998).
- [9]. F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321–324**, 198(2000).
- [10]. F. Izumi, R. A. Dilanian, in *Recent Research Developments in Physics*, Transworld Research Network, Trivandrum, **Vol. 3**, Part II, 699(2002).
- [11]. K. Momma, F. Izumi, *Commission on crystallogr. Comput., IUCr Newslett.*, **No 7**, 106(2006).