

CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ 触媒の結晶構造 Crystal structure of CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ catalysts

脇田 崇弘^a, 八島 正知^b, 太田 高志^b, 滝沢 知也^b, 山田 裕樹^b
Takahiro Wakita^a, Masatomo Yashima^b, Takashi Ota^b, Tomoya Takizawa^b, Hiroki Yamada^b

^a 第一稀元素化学工業(株), ^b 東京工業大学

^aDaiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co. Ltd, ^bTokyo Institute of Technology

CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ 触媒は、自動車排ガス浄化触媒の助触媒材として用いられている。しかしながら、この材料の結晶構造に関する正確な構造解析は行われていない。そこで本研究では、CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ 触媒の高温放射光回折測定を行い、リートベルト解析を行うことにより、結晶構造を精密化することを目的とした。その結果、Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} と CeO₂ の酸素イオンは陽イオンより高い拡散性を有しており、さらに Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} の酸素イオンは CeO₂ の酸素イオンよりも高い拡散性を有していることがわかった。

キーワード： CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ 触媒、高温放射光回折、リートベルト解析

背景と研究目的：

CeO₂、CeO₂-ZrO₂ や CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ 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]。CeO₂-ZrO₂ 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 P4₂/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、CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ 固溶体の結晶構造については検討されていない。そこで本研究は Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} 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、同じ結晶構造を持つ CeO₂ 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 Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} および CeO₂ 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。

結果および考察：

Fig.1 に 1000 K における Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} と CeO₂ 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。その結果、Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} および CeO₂ の格子定数はそれぞれ $a = 5.2320(2) \text{ \AA}$ 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 $0.023(10) \text{ \AA}^2$ および $0.0112(3) \text{ \AA}^2$ 、O 原子がそれぞれ $0.079(11) \text{ \AA}^2$ 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 $R_{wp} = 2.69\%$ および $R_{wp} = 6.27\%$ であった）。これは、Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} と CeO₂ の酸素イオンは陽イオンより高い拡散性を有しており、さらに Ce_{0.15}Zr_{0.73}Y_{0.12}O_{1.98} の酸素イオンは CeO₂ の酸素イオンよりも高い拡散性を有していることを示唆している。

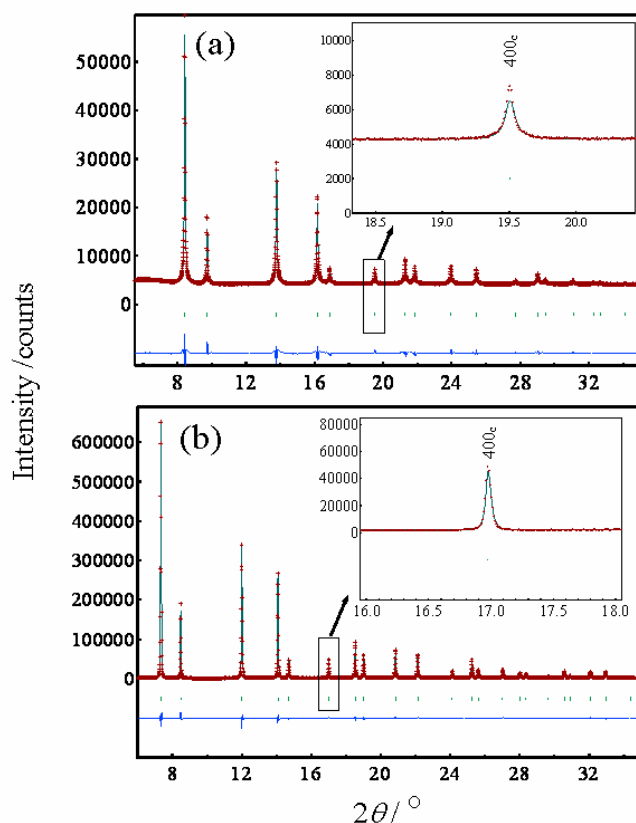


Fig.1 Rietveld fitting patterns for synchrotron-diffraction data of the (a) $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.73}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.98}$ and (b) CeO_2 solid solution measured at 1000 K. Red crosses (+symbols) and green line denote observed and calculated intensities, respectively. Short verticals indicate the positions of possible Bragg reflections of cubic phases. The blue line below the profile stands for the difference between observed and calculated intensities.

今後の課題：

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体の電子密度分布については未だに検討されていない。今後は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 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と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法により電子密度分布を算出し、酸素イオンの伝導経路を検討する。

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).