セリウムドーピングジルコン酸バリウム微粒子の水熱合成と
三元触媒担体としての排ガス浄化特性評価*制 野 友 樹¹ 蟹 江 澄 志² 村 松 淳 司³Hydrothermal Synthesis of Ce-doped BaZrO₃ Fine Particles and
Their Three-way Catalytic Performance for Exhaust Gas Purificationby Yuki SEINO^a, Kiyoshi KANIE^{a*} and Atsushi MURAMATSU^aa. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 1-1, Katahira,
Aoba-ku, Sendai 980-8577 (*Corresponding author, E-mail: kanie@tagen.tohoku.ac.jp)

Cerium-doped barium zirconate (Ce-doped BaZrO₃) fine particles with high crystallinity was prepared by a hydrothermal reaction using barium hydroxide, CeCl₃, and a Zr-triethanolamine complex. Characterization of the Ce-doped BaZrO₃ particles revealed that utilization of the water-stable Zr-triethanolamine complex was an efficient way to introduce cerium ions into the BaZrO₃ perovskite crystal structure. The three-way catalytic activity of the Ce-doped BaZrO₃ for an exhaust gas conversion reaction was investigated under a stoichiometric condition (CO 0.5%, C₃H₆ 400 ppm, NO 500 ppm, O₂ 0.49%, H₂ 0.17%, CO₂ 14%, H₂O 10% in N₂). The Ce-doped BaZrO₃ exhibited a remarkable low temperature NO_x cleaning performance when the Ce-doped BaZrO₃ was applied as an alternative for an Al₂O₃ support.

KEY WORDS: Three-way Catalyst, Exhaust Gas Purification, Barium Zirconate, Cerium-doping

1. 緒 言

三元触媒 (Three way catalyst: TWC) は、ガソリン自動車用排ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO), 炭化水素 (HC), および窒素酸化物 (NO_x) を浄化する触媒であり、燃料と空気が理論的に完全燃焼する比率近傍において、CO, HC, および NO_x を同時に浄化する性能を有する¹⁾。TWC は、ナノ粒子状の Pt, Rh, Pd など複数の白金族貴金属触媒、セリウム系酸化物助触媒、および酸化物担体の三要素から構成され、これらの構成要素がハニカム構造体上にコートされた状態で触媒として機能する²⁾。自動車排出ガス触媒には、高度な耐久性、安定性、信頼性などが求められる。そのため、酸化物担体としては、 γ -アルミナ (γ -Al₂O₃), シリカ (SiO₂), およびセリア (CeO₂) など、耐熱性酸化物担体が用いられている。触媒活性や寿命を高める手法としては、担体自身の微粒子化もしくは多孔質化により比表面積を大きくし、排ガスとの接触面積を増やすことが挙げられる。この際、触媒活性中心となる白金族貴金属触媒をナノ粒子状とし、担体上に均一に分散・担持させることも極めて重要である。しかしながら、自動車排出ガス触媒は、通常では、300℃から600℃、ときには1,000℃を超える温度にさらされるため、担体および貴金属ナノ粒子が凝集し、性能が低下してしまう。例えば γ -Al₂O₃ では、高温下での $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ への構造相転移に伴い担体比表面積が減少し、担体上の貴金属粒子が凝集することで触媒性能が低下する³⁾。ランタンを γ -Al₂O₃ 格子中にドーピングすることで相転移を起こさないことが報告されているが⁴⁾、それでも1,300℃を超える温度では触媒性能の低下が起

こる。したがって、触媒の作動温度域で相転移や過度な熱膨張が起こらず、高温加熱の後も高い触媒性能を持つ担体の開発が必要とされている。

以上のような背景から現在、 γ -Al₂O₃ 代替担体の開発に注目が集まっており、ジルコニア (ZrO₂) や酸素吸蔵 (Oxygen storage capacity: OSC) 特性を有するセリア-ジルコニア複合体⁵⁾などがその候補となっている。しかしながら、いずれも熱的な構造相転移を起こすため、上記課題の本質的な解決には至っていない。一方で近年では、さらなる高耐熱性の担体開発のため、複合酸化物の探索が盛んになっている。複合酸化物の代表例としてペロブスカイト型酸化物が挙げられる。ペロブスカイト型酸化物は、その構成元素と組み合わせによって誘電性や磁性など多種多様の機能を示すだけでなく、相構造や相転移についてもそれぞれ特徴を有する材料群である⁶⁾。ペロブスカイト型酸化物の中でも LaCoO₃⁷⁾ や LaMnO₃⁸⁾ は低温で高い NO_x 吸蔵能を示し、有害な NO_x を効率良く浄化できる三元触媒担体としても古くから研究がなされている材料である⁹⁻¹⁰⁾。しかしながら、これらの担体材料は、硫黄の被毒に対して耐久性が低いことや、前述した貴金属ナノ粒子の凝集が起こること¹¹⁾、さらには構成元素の揮発が起きること¹²⁾などから、実用化に至っていない。したがって、やはりこの場合でも熱的安定性の高い担体材料が引き続き求められている。

そこで本研究では、新規耐熱性三元触媒担体としてセリウムドーピングジルコン酸バリウム (Ce-doped BaZrO₃) に着目し、三元触媒 Pd 担体への応用を検討することとした。ジルコン酸バリウム (BaZrO₃) は、ペロブスカイト型酸化物のひとつであり、1,700℃の高温下でも相転移することなく立方晶構造を維持する¹³⁾。また熱膨張係数・熱伝導率が非常に小さい材料であり¹⁴⁾、高温反応用のろばなどにも使用される熱的安定性の高い材料である。そのため、触媒作動温度において結晶相を維持するとともに、熱による膨張を抑制することが期待される。その結果、担体上の貴金

*2017年2月20日受付 2017年4月14日受理

1. 東北大学 多元物質科学研究所 大学院生

2. 東北大学 多元物質科学研究所 准教授

3. 正会員 東北大学 多元物質科学研究所 教授

[著者連絡先] FAX: 022-217-5165

E-mail: kanie@tagen.tohoku.ac.jp

キーワード: 三元触媒, 自動車排ガス浄化, ジルコン酸バリウム, セリウムドーピング

属ナノ粒子の均一分散・担持状態を高温においても保持されることが期待できる。このような BaZrO_3 の自動車排出ガス触媒の担体としての優れた利点に加え、三元触媒として次に示す構成元素由来の効果も期待される。たとえば BaZrO_3 の構成元素である Ba は高い NO_x 吸蔵能を示す¹⁵⁾。加えて ZrO_2 は貴金属ナノ粒子の担体として用いることで、高い水蒸気改質特性を示す¹⁶⁾。すなわち、本研究で着目した BaZrO_3 にも同様の効果が発現することが期待できる。ここでさらに、 BaZrO_3 格子中に Ce をドーピングすることができれば、Pd 担体として用いた場合、Ce-O-Pd 結合由来の高い CO 浄化触媒性能¹⁷⁾の付与も期待される。

このように、三元触媒担体として良好な特性が期待される Ce-doped BaZrO_3 であるが、母体となる BaZrO_3 の合成は現在、固相法¹⁸⁻²¹⁾、粉碎法²²⁾、スパッタ法^{23, 24)}および液相法²⁵⁻³⁴⁾によって行われている。なかでも液相法による微粒子合成では、溶液からの核形成・粒子成長の適切な制御により、目的とする微粒子のサイズ・形態制御が可能となる。著者らはこれまでに、液相法のなかでも、水溶液を沸点以上に加熱することで微粒子を作成する水熱法を用いた BaZrO_3 微粒子の合成法の開発研究を行ってきた^{33, 34)}。その結果、単分散性に優れた球状、菱形十二面体状、花状の BaZrO_3 微粒子がサイズ・形態制御しつつ合成できる事を示してきた³³⁾。さらには、種添加法により、 BaZrO_3 微粒子の段階的なサイズ制御法を示してきた³⁴⁾。そこで本研究では、著者らの手法を拡張し、あらたに球状の Ce-doped BaZrO_3 微粒子の合成法を探索すると共に、得られた粒子の三元触媒担体としての特性評価を行うこととした。具体的には、Ba 源としては、水酸化バリウム ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)、Zr 源としては Zr-トリエタノールアミン錯体、Ce 源としては塩化セリウム (CeCl_3) を原料とし、水熱法によって Ce-doped BaZrO_3 を調製することとした。また、比較対象として、Zr 源にオキソ酢酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、Ce 源に硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) を用いて微粒子を合成した。排ガス浄化触媒性能評価は、量産型の三元触媒として用いられている Rh/($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$)-Pd/($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) 二層型三元触媒の表層 Rh 層を除いた Pd 一層型三元触媒 Pd/($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) を基本とした。この触媒の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 部分を Ce-doped BaZrO_3 で置換し、得られた Pd/(Ce-doped $\text{BaZrO}_3 + \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) の排ガス浄化触媒性能を熱処理前後で比較することで、Ce-doped BaZrO_3 の三元触媒担体としての特性を評価した。

2. 実験

2・1 実験試薬・原料

ジルコニウムテトラ-*n*-ブプロキシド ($\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_4$)、ZrO (CH_3COO)₂ および NaOH (粒状) は高純度化学研究所製の、カタログ番号 ZRR12XB, ZRH05XB, および NAI05GB をそれぞれ用いた。トリエタノールアミン (Cat. No. 102-71-6)、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Cat. No. 12230-71-6)、および $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Cat. No. 18618-55-8) は和光純薬工業製、1 N $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液は Alfa Aesar 製 (Cat. No. 43181) をそれぞれ用い、全ての試薬は、購入後、精製せずにそのまま使用した。脱炭酸水は室温でイオン交換水に超音波照射をしながら、木下理化学工業製のガラスボールフィルターを用いてアルゴンバブリングを 30 分行うことで調製した。

2・2 Zr-トリエタノールアミン錯体を原料とした

Ce-doped BaZrO_3 微粒子 (BZC1) の調製

BZC1 の合成は、著者らの手法³³⁾をもとに、Zr-トリエタノールアミン錯体を原料とした水熱法により合成した (Fig. 1)。まず、各種前駆体溶液の調製を行った。Zr-トリエタノールアミン錯体の 0.50 mol/L 水溶液は、アルゴン雰囲気グローブボックス内において、 $\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (32.7 g, 0.100 mol) とトリエタノールアミン (29.8

Fig.1 Hydrothermal synthesis of BZC1 using barium hydroxide, Zr-Triethanolamine complex, and cerium (III) chloride.

g, 0.200 mol) を混合、密閉ガラス容器に移した後、オイルバスを用いて 60 °C で 24 時間加熱撹拌を行った。次いで、脱炭酸水を加えて総体積を 200 mL とすることで調製した。同一の操作を 3 回繰り返すことで Zr-トリエタノールアミン錯体の 0.50 mol/L 水溶液 600 mL を得た。また、1.25 mol/L の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液は、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (197 g, 625 mmol) に脱炭酸水を加え、60 °C で完全に溶解させた後、500 mL にメスアップすることで得た。続いて 0.50 mol/L CeCl_3 水溶液は、 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (18.6 g, 50 mmol) に脱炭酸水を加え、総体積を 100 mL として調製した。さらに、20 mol/L NaOH 水溶液は (160 g, 4.0 mol) の NaOH (粒状) をメスフラスコで 200 mL にメスアップ、溶解することで得た。

BZC1 合成の手順は以下の通りである。先に調製した 1.25 mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液 480 mL と 20 mol/L NaOH 水溶液 120 mL をアルゴン置換した PTFE 容器中で混合した。次いで、0.50 mol/L Zr-トリエタノールアミン錯体水溶液 (540 mL) と 0.50 mol/L CeCl_3 水溶液 (60 mL) を加え、撹拌混合した。混合液を含む PTFE 容器を、ドイツ Berghof Products Instruments 製 High Pressure Reactor BR-2000 (容積: 2000 mL) に移し、120 °C で 7 日間、撹拌しながら水熱処理を施した。その後、遠心分離により固液分離し、得られた固相を酢酸水溶液に超音波分散、遠心沈降することにより洗浄を 3 回行った。さらに、上澄み溶液の電気伝導度が安定するまで、イオン交換水で遠心洗浄した。得られた固相を水に分散し、凍結乾燥することで、わずかに黄色みを帯びた白色粉末として BZC1 を得た。

2・3 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を原料とした

Ce-doped BaZrO_3 微粒子 (BZC2) の調製

まず、0.50 mol/L $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液の調製は、 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (56.3 g, 0.25 mol) に脱炭酸水を加え、500 mL メスフラスコを用いて溶解させることでおこなった。また、0.50 mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液は、1.0 N $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 50 mL に脱炭酸水を加え、100 mL にメスアップすることで調製した。

BZC2 合成の手順を Fig. 2 および以下に示す。まず、1.25 mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液 480 mL と、20 mol/L NaOH 水溶液 120 mL を PTFE 容器中で混合した。次いで、あらかじめ調製しておいた

Fig.2 Hydrothermal synthesis of BZC2 using barium hydroxide, zirconium oxyacetate, and cerium (III) nitrate.

0.50 mol/L $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液 (540 mL) と 0.50 mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 (60 mL) を加え、攪拌混合した。得られた混合液を含む PTFE 容器を BR-2000 に移し、BZC1 の合成条件と同様の処理を行うことで BZC2 を得た。

2・4 評価・分析法

粉末 X 線回折 (XRD) 測定はリガク製 Ultima IV を用いて行った ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA)。電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察は、日立ハイテクノロジーズ製 S-4800 を用い、加速電圧 5 kV で行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は、日立ハイテクノロジーズ製 H-7650 を用い、加速電圧 100 kV で行った。X 線光電子分光 (XPS) 測定は Kratos Analytical 製 ESCA-3400 を用いた。高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (STEM-HAADF) 観察は日立ハイテクノロジーズ製、HD-2700 を用い、加速電圧 200 kV の条件で行った。比表面積、細孔分布の測定は日本ベル製、BELSORP Mini-II を用い、それぞれ BET 法、BJH 法にて行った。測定条件はいずれも、吸着温度 77 K、飽和蒸気圧 101.33 kPa、吸着ガス N_2 、測定絶対圧刻み 0.02 とした。また、Ce-doped BaZrO_3 微粒子中の構成イオンの比を求めるため、SPECTRO Analytical Instruments 社製 CCD マルチ ICP 発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS[®] を用いて誘導結合プラズマ (ICP) 法により発光分光分析 (AES) を行った。溶液は 15.0 mg の Ce-doped BaZrO_3 を 2.0 mol/L の塩酸で 50 mL にメスアップし、調製した。

本研究では、エンジン熱の影響を検討するため、大気下、マッフル炉を用いて 980 °C で 20 時間加熱処理を行い、加熱前後の Ce-doped BaZrO_3 粒子および触媒の特性を比較した。以降、未加熱処理の粒子および触媒を -fresh、加熱した粒子および触媒を -aged として表記する。

2・5 触媒の調製および評価方法

BaZrO_3 および Ce-doped BaZrO_3 の担体効果を検証するため、現在量産相当品として用いられている $\text{Rh}/(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ -Pd/ $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ の二層式三元触媒の内層のみ、即ち Pd/ $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ (以下、M と略す) の Al_2O_3 担体を、BZC1 もしくは BZC2 とした触媒を調製し、その特性を M と比較した。また、 NO_x 吸蔵剤および Pd の凝集防止に用いられる Ba 元素の影響を検討するため、M に 10 g/L、20.5 g/L Ba を添加して調製した三元触媒 Ba10 および Ba20 との比較も行った。各成分の量および触媒の構成を Table 1 に示す。OSC 材として 80 wt%-

Table 1 Compositions of three-way catalysts prepared for the present study (g/L).

	M	BZC1	BZC2	Ba10	Ba20
Pd	3.97	3.97	3.97	3.97	3.97
Al_2O_3 (+binder)	42 (4.6)	0 (4.6)	0 (4.6)	42 (4.6)	42 (4.6)
80 wt%-20wt% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	42	42	42	42	42
Ce-doped BaZrO_3	0	42	42	0	0
Ba	0	0	0	10	20.5

20 wt% の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ を用いた。テストピース形状は、 ϕ 25.4 mm × L 30 mm とし、日本ガイシ株式会社製 400 cell/3.5 mil 担体を用いた。構成した触媒は、耐久試験を行うため、ストイキ (C_3H_6 0.1%, O_2 0.5%, N_2 balance) / リーン (Air) 切り替えのガス雰囲気下、980 °C で 20 時間加熱した。なお、ストイキとは、ストイキオメトリ (stoichiometry) の略で、理論上、空気と燃料が完全燃焼する理想的な混合比を意味し、リーンはストイキ状態より燃料が少ない状態を意味する。

本研究では、ストイキモデルガスとして、 CO 0.5%, C_3H_6 400 ppm, NO 500 ppm, O_2 0.49%, H_2 0.17%, CO_2 14%, H_2O 10% を N_2 でバランスした混合気体雰囲気下で、パータベーション (14.6 ± 0.9 (1 Hz)) を生じさせた。空間体積は 100,000 h^{-1} 、昇温速度は 20 °C /min とした。

3. 実験結果および考察

3・1 Ce-doped BaZrO_3 微粒子の評価

BZC1, BZC2 粒子の焼成前後の XRD パターンをそれぞれ Fig. 3 に示す。未加熱の (a) BZC1-fresh および (c) BZC2-fresh 触媒の担体 Ce-doped BaZrO_3 粒子の XRD パターンは、 BaZrO_3 (JSPDS No. 01-089-2486) と一致し、ピーク位置は低角側にシフトすることがわかった。 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_3$ (JSPDS No. 01-070-3668) の XRD パターンは、 BaZrO_3 (JSPDS No. 01-089-2486) のパターンと比較して低角側にピークがシフトしている。これは、Shannon のイオン半径³⁵⁾ 0.59 nm の 6 配位 Zr^{4+} が配置しているペロブスカイトの B サイトに、より大きなイオン半径 1.01 nm を有する 6 配位 Ce^{3+} およびイオン半径 0.87 nm の 6 配位 Ce^{4+} が置換され、 BaZrO_3 の格子間隔が増大したためであると考えられる。本研究で用いた BZC1-fresh および BZC2-fresh (Fig. 1 (a) and (c)) も、低角側にピークシフトが見られたことから、 BaZrO_3 格子中へ Ce ドープがなされたと考えられる。一方で、加熱後には高角側へのピークシフトが見られた。これは、加熱により酸素欠陥が生じ、格子間隔が小さくなったためであると考えられる。欠陥量は一般的に、温度が高いほど増加する。ここで、ペロブスカイト型酸化物では金属イオンが高充填となっているため、酸素欠陥を生じる³⁶⁾。実際、ペロブスカイト型酸化物 $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ においても加熱温度上昇とともに酸素欠陥が増加する傾向が報告されている³⁷⁾。

次いで、得られた BZC1-fresh, BZC1-aged, BZC2-fresh および BZC2-aged 粒子の FE-SEM 像をそれぞれ Fig. 4 に示す。いずれの粒子も球状粒子であるが、(a) BZC1-fresh, (c) BZC2-fresh それぞれの平均粒径は $0.98 \pm 0.32 \mu\text{m}$, $3.2 \pm 1.4 \mu\text{m}$ であった。BZC1-fresh に比べ、BZC2-fresh の方が平均粒径は大きかった。これは、前駆体溶液中の水酸化物イオン濃度によると考えられる。既報³³⁾ で、本水熱合成系では、水酸化物イオン濃度が高いほど、粒径が小さくなることが示されている。BZC1 の合成では pH = 10.6 のアルカリ性の Zr-トリエタノールアミン錯体水溶液を、BZC2 の合成では、pH = 4.5 の弱酸性の $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液を Zr

Fig.3 XRD patterns of hydrothermally prepared Ce-doped BaZrO₃ particles: (a) BZC1-fresh, (b) BZC1-aged, (c) BZC2-fresh, and (d) BZC2-aged. The measurements were performed on a Rigaku Ultima-IV system using CuK α radiation (40 kV, 40 mA) equipped with a D/teX Ultra detector.

源として用い、Ba(OH)₂-NaOH アルカリ溶液と混合している。BZC2 の粒子合成系において添加したアルカリ源 Ba(OH)₂ および NaOH 由来の水酸化物イオンの一部が中和されたため、水酸化物イオン濃度が減少し、BZC1 粒子に比べて粒径が増大したと考えられる。

また、BZC1-fresh に比べ、BZC2-fresh の方がより粒度分布が広がったのは、Zr-トリエタノールアミン錯体を用いた場合、急速な加水分解が抑制されるのに対し、ZrO(CH₃COO)₂ を用いた場合には、急激に過飽和度に達し、その後も過飽和度を越える状態が維持され、核生成と粒子成長が制御されないためであると考えられる³³⁾。また、BZC1-fresh、BZC2-fresh のいずれも、粒子の凝集や割れが多く見られた。それぞれ、大量合成時の攪拌、および凍結乾燥による乾燥が原因であると考えられる。一方、(b) BZC1-aged および (d) BZC2-aged の FE-SEM 像より、BZC1-aged では粒子の凝集が観測されたのに対し、BZC2-aged では同様の凝集が BZC1-aged に比べて確認されなかった。BZC2 は、BZC1 に比べて粒径が大きく、熱の影響を受けにくいと考えられる。

次に、BZC1-fresh、BZC1-aged、BZC2-fresh、BZC2-aged 表面の TEM 像を Fig. 5 に示す。未加熱の粒子 (a) BZC1-fresh、(c) BZC2-fresh いずれの表面にも、ナノ粒子などの副生成物相は確認されなかった。XRD 測定 (Fig. 3) の結果でも副相が観測されなかったことと併せ、本合成法によって Ce-doped BaZrO₃ を単相で大量合成できることが明らかとなった。単離収量は 1 回あたりの合成で BZC1 で 78.5 g、BZC2 で 72.9 g であった。また、加熱後の粒子 (b) BZC1-aged、(d) BZC2-aged いずれの粒子表面からも副生成物相は確認されず。XRD パターンからも副相によるピークが確認されていないことから、加熱によって副相の生成は起こらないと考え

Fig.4 FE-SEM images of hydrothermally prepared Ce-doped BaZrO₃ particles: (a) BZC1-fresh, (b) BZC1-aged, (c) BZC2-fresh, and (d) BZC2-aged. The scale bar in (d) is common for all images.

Fig.5 TEM images of the surface of Ce-doped BaZrO₃ particles: (a) BZC1-fresh, (b) BZC1-aged, (c) BZC2-fresh, and (d) BZC2-aged. The scale bar in (d) is common for all images.

られる。

続いて、BZC1 および BZC2 を塩酸に溶解し、Zr イオンと Ce イオンの ICP 測定を行った。その結果、Zr + Ce に対する Ce のモル比は、BZC1 で 1.5 mol%, BZC2 で 1.8 mol% であった。したがって、それぞれの化学組成は、BZC1: BaZr_{0.985}Ce_{0.015}O₃, BZC2: BaZr_{0.982}Ce_{0.018}O₃ と表わされる。原料の仕込み比が、10 mol% であったことから、添加したセリウムの一部しか BaZrO₃ 結晶格子中へドーピングされていないことがわかった。BaCeO₃ の液相合成の報告は数例のみ³⁸⁻⁴²⁾であるが、いずれも液相合成で得られた前駆体を熱処理することで BaCeO₃ 相を形成させている。Ce ドープ量が原料の仕込み比より低かったのは、今回の水熱条件では、BaCeO₃ 相が生成しにくいためであると理解できる。

一方で、ICP 測定より Ce-doped BaZrO₃ における Ba²⁺/(Zr⁴⁺+Ce) モル比を BZC1-fresh、BZC1-aged、BZC2-fresh、BZC2-aged それぞれにおいて求めたところ、1.03、1.04、1.06、1.05 (mol/mol) となり、加熱前後でのモル比の変化はなかった。すなわち、Mn や Fe

Fig. 6 Exhaust gas conversion profiles of three-way catalysts before annealing at 980 °C for 20 h: M-fresh, BZC1-fresh, BZC2-fresh, Ba10-fresh, and Ba20-fresh.

系ペロブスカイトでみられる高温での構成金属元素の揮発¹²⁾は、本系では起きにくいことを意味しており、本研究で合成した Ce-doped BaZrO₃ は構成成分の揮発に対し、安定であることが示された。

3・2 排ガス浄化触媒性能評価

Fig. 6 にエージング前の三元触媒 M-fresh, BZC1-fresh, BZC2-fresh, Ba10-fresh, Ba20-fresh の (a) CO, (b) HC, (c) NO_x 浄化プロファイルを示す。まず、M-fresh, BZC1-fresh, BZC2-fresh を比較すると、いずれの触媒性能も M-fresh が最も高く、次いで、BZC1-fresh, BZC2-fresh の順となった。この理由は、Ce-doped BaZrO₃ に対して、より比表面積の大きな γ -アルミナ担体の方が、活性種である貴金属ナノ粒子の分散度が高いためであると考えられる。また、NO_x 吸蔵能を有し、Pd 微粒子の凝集を防止する Ba の添加の影響を検討するため、Ba を 10 g/L および 20.5 g/L 添加して触媒調製した Ba10-fresh および Ba20-fresh を用い触媒性能を測定した。その結果、Ba10-fresh, Ba20-fresh は、CO, HC, NO_x いずれのガス成分の触媒性能も M-fresh と比較して高くなった。Ba

Fig. 7 Exhaust gas conversion profiles of three-way catalysts after annealing at 980 °C for 20 h: M-aged, BZC1-aged, BZC2-aged, Ba10-aged, and Ba20-aged.

の添加により、低温 NO_x だけでなく、触媒性能が全体的に向上することがわかった。

Fig. 7 に 980 °C で 20 時間熱処理を施した後の三元触媒 M-aged, BZC1-aged, BZC2-aged, Ba10-aged, Ba20-aged の (a) CO, (b) HC, (c) NO_x 浄化プロファイルを示す。BZC2-aged は全体的に、M-aged, BZC1-aged 触媒と比較して性能が劣っている。M-aged, BZC1-aged の二者を比較すると、中温域の BZC1-aged の CO, HC 触媒性能は M-aged の触媒性能よりわずかに劣るが、低温域・高温域では同程度であった。一方で、NO_x 浄化触媒性能においては、BZC1-aged は低温域で特徴的な高い触媒性能を示した。そこで、NO_x 吸蔵剤であり、さらにストイキ条件で Pd の焼結を防止することが可能である Ba 由来の性能の影響を検討するため、Ba10-aged, Ba20-aged と BZC1-aged の比較を行った。その結果、M に Ba を添加した Ba10-aged, Ba20-aged いずれにおいても、BZC1-aged で見られた特徴的な低温 NO_x 浄化触媒性能は見られなかった。したがって、BZC1-aged の特徴的な低温 NO_x 浄化触媒性能は Ba 由来ではないと考えられる。

Fig.8 XPS spectra of Ce $3d_{5/2}$ orbital of Ce-doped BaZrO₃ particles: (a) BZC1-fresh, (b) BZC1-aged, (c) BZC2-fresh, and (d) BZC2-aged.

Table 2 Surface specific areas and decreasing ratios of M, BZC1, and BZC2.

	M		BZC1		BZC2	
	-fresh	-aged	-fresh	-aged	-fresh	-aged
Specific surface area (m ² /g)	118.6	88.5	9.1	1.9	5.2	0.4
Decreasing ratio (%)	25		79		92	

性能は低いものの、BZC2-agedにおいてもBZC1-agedで見られた低温 NO_x 浄化触媒性能の特徴が現れており、Ce-doped BaZrO₃ のペロブスカイト構造が、特徴的な低温 NO_x 浄化触媒性能を示した要因であると考えられる。そこで、以下ではCe-doped BaZrO₃ が良好な NO_x 浄化触媒性能を示した理由を考察する。先の3・1で示した通り、熱処理後のCe-doped BaZrO₃ は酸素欠陥を有していると考えられる。一方で、酸素欠陥ペロブスカイト構造を有する化合物は、高い NO_x 吸蔵能を示すことが報告されている⁴³⁾。さらに、そのペロブスカイト構造中に、NO_x 吸蔵能を有するBaが存在することによってCe-doped BaZrO₃ は高い NO_x 吸蔵能を有していると考えられる。この高い NO_x 吸蔵能によってCe-doped BaZrO₃ 粒子表面に吸着された NO_x は、Pd 微粒子によって、H₂ および CO 酸化反応と競争的に還元される。さらに、酸素欠陥により内部の酸素の移動度が上昇し、酸化活性も比較的高い状態を維持したと考えられる。

続いて、ほぼ同様の化学組成を有しているBZC1、BZC2の触媒性能に大きな違いが現れた理由について考察を行う。Fig. 8に、(a) BZC1-fresh, (b) BZC1-aged, (c) BZC2-fresh, (d) BZC2-agedのCe $3d_{5/2}$ 軌道のXPSスペクトルを示す。BZC1では加熱前後いずれもわずかしこピークが見られなかった一方で、BZC2ではCe由来のピークが確認された。いずれも、ICP測定の結果より得たCeドーパ量には差が少ないことから、CeはBZC2粒子中ではより表面に偏析しているのに対し、BZC1粒子中ではこのような偏析が観察されないことから、より結晶構造中にドーパされていると考えられる。すなわち、BZC1の方が触媒性能が高いのは、結晶構造内へのCeの導入によって結晶全体に渡って構造に歪みが生じ、より多くの酸素欠陥が生じたことが原因であると考えられる。BZC1でCeの粒子表面での偏析が観察されなかったのは、トリエタノールアミン錯体による急速な加水分解の抑制³³⁾によって粒子の急速な核生成および粒子成長が制御され、BaZrO₃ 粒子が徐々に成長する過程においてCeが結晶構造内に取り込まれたためであると考えられる。

Fig.9 Pore size distributions of BZC1-fresh, BZC1-aged, BZC2-fresh, and BZC2-aged.

Table 2に γ -Al₂O₃ (Mの担体として使用)、BZC1、BZC2粒子の加熱前後の比表面積、比表面積低下率をそれぞれ示す。焼成前後いずれもBZC1の方が、BZC2よりも比表面積は高く、また、比表面積低下率は小さくなった。BZC1とBZC2の排ガス浄化触媒性能に大きな違いが見られたのは、この比表面積の違いによる寄与も存在すると考えられる。

Fig. 9にBZC1-fresh, BZC1-aged, BZC2-fresh, BZC2-agedそれぞれの粒子の細孔分布を示す。BZC1-agedでは、90-100 nmに鋭いピークが確認された一方、その他の粒子にこのようなピークは観測されなかった。BZC1-freshでは細孔が確認されなかったことから、焼成によって細孔が生じたと考えられる。また、BZC2ではこのような傾向は見られず、BZC1に特徴的であることがわかった。続いて、Fig. 10にBZC1-agedの(a) SEM像、(b) TEM像、(c) HAADF像を示す。SEMおよびTEM像(a)、(b)で見られた球状の粒子は、HAADF像(c)より表面のやや内側に、粒子の縁と同心円状のコントラストが観測されたことから、この部分が疎になっていると考えられる。一方、割れたBZC1-agedの断面のFE-SEM像をFig. 11(b)に示す。BZC1-agedは、内部が密に詰まっておらず、細孔を有していることがわかった。加熱による粒子の凝集がBZC2-agedと比較して多いにも関わらず、高い比表面積を有しているのは、このようなBZC1-agedの構造に由来していると考えられる。Fig. 11(a)に割れたBZC1-freshの断面のFE-SEM像を示す。BZC1-freshでは、BZC1-agedで見られたような細孔は見られなかったが、球状粒子の縁と同心円状のコントラストが見られた。細孔こそ存在していないが、表面より少し内部が疎になっている部位が存在すると考えられる。この疎な部分が焼成によって収縮し、細孔に変化したと考えられる。次に、割れたBZC2-fresh, BZC2-aged表面のFE-SEM像をそれぞれFig. 11(c), Fig. 11(d)に示す。BZC1とは対照的にいずれも密に詰まっており、欠陥や細孔のようなものは観察されなかった。このような比表面積の違いが触媒性能の差に寄与していると考えられる。

4. 結 言

本研究では、新規三元触媒担体として、熱的安定性が高く、さらに構成元素由来の利点を有するCe-doped BaZrO₃に着目し、水熱合成法によりこれらの合成を行った。大型リアクターを用いて原料の異なる二種のCe-doped BaZrO₃微粒子を大量に調製した。さらには、それらをPd担体とした三元触媒を構成し、量産相当Al₂O₃担体との比較を行った。その結果、加熱処理前では、Al₂O₃に対するCe-doped BaZrO₃担体の優位性は確認できなかったが、加熱処理後、Zr-トリエタノールアミン錯体およびCeCl₃

Fig.10 (a) SEM, (b) TEM, and (c) HAADF images of BZC1-aged sample. The scale bar in (c) is common for all images.

Fig.11 Close-up SEM images of cross section of (a) BZC1-fresh, (b) BZC1-aged, (c) BZC2-fresh, and (d) BZC2-aged particles.

を用いて合成した粒子において、良好な低温 NO_x 浄化触媒性能が確認された。良好な低温 NO_x 浄化触媒性能は、高温焼成後の酸素欠陥ペロブスカイト構造に由来していると考えられる。一方で、Zr-トリエタノールアミン錯体および CeCl_3 を用いて合成した BZC1 粒子は、粒子結晶内に Ce がドーピングされた構造、特異的な細孔構造を有していることが示唆された。

謝辞 本研究は、NEDO「希少金属代替材料開発プロジェクト」「排ガス浄化向けセリウム使用量低減技術及び代替材料開発」の支援を受けて遂行したものである。合成した粒子の TWC 特性評価では、株式会社 本田技術研究所 四輪 R&D センターの藤倉亮子、寺田一秀、渡邊孝行、堂坂健児 各氏にご協力いただいた。この場を借りて感謝申し上げる。

References

- 1) 阿部英樹: 化学技術動向, (2010), pp. 8-16.
- 2) 小澤正邦, 木村稀夫, 曾布川英夫, 横田幸治: 豊田中央研究所 R&D レビュー, **27** (1992), 43-53.
- 3) M. Ozawa and M. Kimura: J. Powder Met. Jpn., **37** (1990), 466-473.
- 4) H. Schaper, E. B. M. Doesburg and L. L. van Reijen: Appl. Catal., **7** (1983), 211-220.
- 5) S. Suhonen, M. Valden, M. Hietikko, R. Laitinen, A. Savimäki and M. Härkönen: Appl. Catal. A: Gen., **218** (2001), 151-160.
- 6) K. Koumoto, M. Shimada, F. Kanamaru, H. Iwahara and Y. Takeda (Eds.): *Perovskite-related Compounds: Storehouse of Functions*, (Chemical Society of Japan, Scientific Societies Press, Tokyo, Japan, 1997), pp. 3-4.
- 7) J. P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. D. Costa, G. D. -Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer and P. Granger: Appl. Catal. B: Env., **91** (2009), 596-604.
- 8) Qi, G. and W. Li: Catal. Lett., **144** (2014) 639-647.
- 9) W. F. Libby: Science, **171** (1971), 499-500.
- 10) Y.-F. Y. Yao: J. Catal., **36** (1975), 266-275.
- 11) J. G. McCarty and H. Wise: Catal. Today **8** (1990), 231-248.
- 12) S. Ponce, M. A. Peña and J. L. G. Fierro: Appl. Catal. B: Env., **24** (2000), 193-205.
- 13) A.-M. Azad, S. Subramaniam and T. W. Dung: J. Alloy Compd., **334** (2002), 118-130.
- 14) R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu and D. Stöver: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000), 2023-2028.
- 15) N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi and K. Kasahara: Catal. Today., **27** (1996), 63-69.
- 16) K. Seshan, H. W. ten Berge, W. Hatty, A. N. J. van Keulen and J. R. H. Ross: Stud. Surf. Sci. Catal., **81** (1994), 285-290.
- 17) S. Hinokuma, H. Fujii, M. Okamoto, K. Ikeue and M. Machida: Chem. Mater., **22** (2010), 6183-6190.
- 18) H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki and H. Suzuki: Solid State Ionics, **61** (1993) 65-69.
- 19) R. C. T. Slade, S. D. Flint and N. Singh: Solid State Ionics, **82** (1995), 135-141.
- 20) H. G. Bohn and T. Schober: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000), 768-772.
- 21) F. Iguchi, Y. Nagao, N. Sata and H. Yugami: Solid State Ionics, **192** (2011), 97-100.
- 22) B. Guillaume, F. Boschini, I. Garcia-Cano, A. Rulmont, R. Cloots and M. Ausloos: J. Eur. Ceram. Soc., **25** (2005), 3593-3604.
- 23) X. X. Chen, L. Rieth, M. S. Miller and F. Solzbacher: Sens. Actuators B, **137** (2009), 578-585.
- 24) R. Pornprasertsuk, O. Kosasang, K. Somroop, M. Horprathum, P. Limnonthakul, P. Chindaudom and S. Jinawath: Solid State Sci., **13** (2011), 1429-1437.
- 25) Z. Lu, Y. Tang, L. Chen and Y. Li: J. Cryst. Growth, **266** (2004), 539-544.
- 26) A. Dias and V. S. T. Ciminelli: Chem. Mater., **15** (2003), 1344-1352.
- 27) Z. Dong, T. Ye, Y. Zhao, J. Yu, F. Wang, L. Zhang, X. Wang and S. Guo: J. Mater. Chem., **21** (2011), 5978-5984.
- 28) M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux and M. Antonietti: Angew. Chem. Int. Ed., **43** (2004), 2270-2273.
- 29) K. Nakashima, T. Goto, S. Iwatsuki, M. Kera, I. Fujii and S. Wada: Mater. Sci. Eng., **18** (2011), 092049.
- 30) K. Nakashima, I. Fujii and S. Wada: J. Ceram. Soc. Jpn., **119** (2011), 532-534.
- 31) N. Prastomo, N. H. B. Zakaria, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda: J. Eur. Ceram. Soc., **31** (2011), 2699-2705.
- 32) M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn: J. Sol-Gel Sci. Technol., **15** (2000), 145-158.
- 33) K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, M. Nakaya and A. Muramatsu: New. J. Chem., **38** (2014), 3548-3555.
- 34) K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, and A. Muramatsu: Adv. Powder Technol., **28** (2017), 55-60.
- 35) R. D. Shannon: Acta Cryst., **A32** (1976), 751-767.
- 36) D. M. Smith: J. Solid State Chem., **20** (1977), 359-364.
- 37) D.-K. Lee and H.-I. Yoo: Solid State Ionics, **144** (2001), 87-97.
- 38) D. W. Lee, J. H. Won and K. B. Shim: Mater. Lett., **57** (2003), 3346-3351.
- 39) H.-L. Lin, R.-K. Chiang, C.-L. Kuo and C.-W. Chang: J. Non-Cryst. Solids, **353** (2007), 1188-1194.
- 40) X. Chao, Z. Junwu, Y. Xujie, L. Lude and W. Xin: J. Rare Earths, **26** (2008), 51-54.
- 41) S. Bhowmick, J. Basu, Y. Xue and C. B. Carter: J. Am. Ceram. Soc., **93** (2010), 4041-4046.
- 42) R. Köferstein, D. Hesse and S. G. Ebbinghaus: Solid State Ionics, **203** (2011), 52-56.
- 43) T. Mori and H. Yamamura: Toku Kai H6-246158.