自動車排ガス浄化用助触媒 $\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ の高分解能像と電子損失エネルギー分光スペクトル

名古屋大学100万ボルト電子顕微鏡研究室 荒井 重 勇

豊田中央研究所 佐々木 徹 右京良雄

名古屋大学大学院工学研究科 武藤 俊 介 黒田光太郎 坂 公 恭

Fig. 1 $\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ の高分解能電子顕微鏡写真とその計算像.

a: 酸素位置が変位, b: 酸素位置が変位していないモデルの計算像.

自動車排ガス浄化用の助触媒として多くのガソリン自動車に使用されているセリア-ジルコニア固溶体 ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$, $0 \leq x \leq 1$) の結晶相のひとつ $\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ 中間相は, Fig. 1 図中のカラー挿入図に示したようにセリウム(赤丸)およびジルコニウムイオン(黄丸)が結晶内に規則配位し, その周囲に酸素イオンが配位する. それらの酸素は X 線構造解析の結果, (1)サイトの全てが酸素で充填された酸素列(図中の濃い青丸), (2)4分の1の酸素が欠損している酸素列(白丸), (3)全てのサイトが充填されているが投影すると互に変位している酸素列(4個の重なった薄い青丸)の3つに分類できる⁽¹⁾⁽²⁾. Fig. 1 は $\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)像であり, 図中の(a)は酸素位置が変位した場合, (b)は酸素が変位していない場合の計算像である. HRTEM 像は3種類の酸素列のコントラスト変化を明瞭に捉えており, 計算像(a)とよ

Fig. 2 $\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ の酸素 K 殻 EELS スペクトルと多重散乱法によるスペクトル計算結果.

く一致した. すなわち, (3)の変位した酸素列が像の特徴を決めていることがわかる.

Fig. 2(a)には $\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ の酸素 K 殻の電子損失エネルギー分光スペクトル(EELS), Fig. 2(b)には酸素位置が変位した場合, Fig. 2(c)には変位していない場合の多重散乱法⁽³⁾による酸素 K 殻の理論スペクトルを示した. Fig. 2(a)と(b)がよく一致している. 以上の結果, X 線, HRTEM 像および EELS という異なる手法によって $\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ 中の酸素イオンの局所変位を矛盾なく示すことができた.

文 献

- (1) T. Sasaki, Y. Ukyo, A. Suda, M. Sugiura, K. Kuroda, S. Arai and H. Saka: J. Ceram. Soc. Jpn., **112**(2004), 440-444.
- (2) 荒井重勇, 佐々木 徹, 右京良雄, 黒田光太郎, 坂 公恭: まてりあ, **43**(2004), 996.
- (3) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson: Phys. Rev., B **58**(1998), 7565-7576.

(2005年8月22日受理)

High Resolution Image and EELS of a Sub-catalyst ($\beta\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$) for Automotive Exhaust Cleaning; Shigeo Arai*, Tsuyoshi Sasaki**, Yoshio Ukyo**, Shunsuke Muto***, Kotaro Kuroda***, Hiroyasu Saka***(*1 MV Electron Microscopy Laboratory, Nagoya University, Nagoya. ** Toyota Central R&D Laboratories, Aichi. ***Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: ceria-zirconia solid solution, sub-catalyst, oxygen storage capacity, electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy
TEM specimen preparation: powder on the carbon microgrid film. TEM utilized: H-9000NAR + GIF (300 kV)