

令和元年5月25日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04209

研究課題名(和文) 脱合金酸化法を用いた機能性酸化セリウムナノ材料の開発

研究課題名(英文) Fabrication of functional cerium oxide nanomaterials with dealloying process

研究代表者

浅尾 直樹 (Asao, Naoki)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60241519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化セリウム系材料は酸素吸蔵能を持つため、自動車等の排ガス浄化のための助触媒に利用されているが、低温域では活性が低下するため、その活性向上が望まれている。報告者は、自身が開発した脱合金酸化法による金属酸化物ナノ材料の作製法を利用して、セリウム-アルミニウム二元合金からナノロッド形状を有する酸化セリウムを合成することに成功した。本材料は従来の材料と比較して低温域においても酸素吸蔵活性を示したが耐熱性が低かった。そこで、次にセリウム-ジルコニウム-アルミニウム三元合金からナノロッド状セリア・ジルコニア(CZ)固溶体を作製したところ、低温域における酸素吸蔵活性と共に耐熱性を向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、環境保護や省資源化の観点からハイブリッド自動車やアイドリングストップ技術の普及が進んでいる。そのため、エンジンが低温の時や回転数が低い時に排出される低温の排ガスをより効率的に浄化する必要性がある。今回報告者は、自身が開発した脱合金酸化法を用いて新たな酸化セリウム系材料の開発に成功し、低温域における活性向上に成功した。本結果は、自動車排ガス触媒の低温域における性能向上に資するものであり、世界的な環境保護に大きく寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：Cerium oxide-based materials are used as the co-catalyst for purification of exhaust emissions from automobile combustion engines because of their oxygen storage capacity (OSC). However, the low OSC activity at low temperature is the problem to be solved. The author succeeded to fabricate nanostructured cerium oxide from Ce-Al binary alloy by use of his original dealloying-oxidation method. The obtained materials exhibit remarkable OSC activities, but their thermal stability is low. On the other hand, the ceria-zirconia solid solution prepared from Ce-Zr-Al ternary alloy improve the thermal stability as well as the low-temperature OSC activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸素吸蔵活性 酸化セリウム CZ固溶体 脱合金酸化 ナノ材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 自動車排気ガスに含まれる窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素といった有害物質は、自動車の浄化装置内にある三元触媒により浄化され、窒素、二酸化炭素、水となる。しかし窒素酸化物は還元雰囲気下で、炭化水素と一酸化炭素は酸化雰囲気下で浄化されなければならない、それぞれ相反する条件が必要となる。そのため三元触媒がこれらの有害物質を同時に効率よく浄化するためには、空気と燃料の比(空燃比)を理論値近傍に厳密に制御することが求められ、その調整に酸素吸蔵材が用いられている。特に酸化セリウムは3価と4価の二つの価数の変換が容易に起こり、その際に酸素を吸蔵または放出する優れた酸素吸蔵機能(OSC)を有しているため、酸化ジルコニウムを固溶したセリア-ジルコニア固溶体など酸化セリウム系材料が浄化触媒の助触媒として広く利用されている。一方近年では、環境保護や省資源化の観点からハイブリッド自動車の普及が進んでおり、エンジンが低温の時やエンジンの回転数が低い時に排出される比較的低温の排ガスを浄化する必要性が高まっている。しかし従来型の助触媒は低温下での活性が低いため、その機能性の向上が望まれている。

(2) 最近報告者は、チタン-アルミニウム合金を原料として、これを室温でアルカリ処理することで、極めて微細なナノワイヤー構造を有するチタン酸ナトリウムを簡便に作製できることを見出した。本手法は従来法と異なり室温で進行するために、従来法では困難であった準安定な層状構造を構築でき、それに基づく優れた吸着性能を示すなど、本作製法の有用性を明らかにした(文献1)。そこで同様にセリウム-アルミニウム合金についても作製し、メルトスピン装置により急冷リボン化を行いアルカリ処理したところ、ナノロッド構造を有する酸化セリウムが構築できることを見出した。また得られた材料は低温条件下で酸素吸蔵活性を示すことを見出した(文献2)。

2. 研究の目的

報告者が開発した金属酸化物ナノ材料の新規作製法を利用して、酸化セリウムやセリア-ジルコニア固溶体を作製し、それら材料の低温条件下における酸素吸蔵活性の評価や耐熱性の評価を行い、浄化触媒の機能性の向上を目指す。

3. 研究の方法

(1) セリウム金属粒とアルミニウム金属粒の所定量を混合し、これをアーク炉で溶解させることで合金塊を作製した。続いてガスアトマイズ装置を利用してその合金塊を急冷粉末化することで、セリウム-アルミニウム合金粉末の作製に成功した。次にジルコニウムを加えたセリウム-ジルコニウム-アルミニウム三元合金についても同様な操作で合金粉末を作製した。セリウムとジルコニウムの比率は、ジルコニウムがセリウムに対して10%、20%、30%となるように設定した。

(2) 得られたこれら合金粉末を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬したところ、アルミニウムが溶出し白色の固体が得られた。X線回折による解析から、得られた材料が酸化セリウムやセリア-ジルコニア固溶体であることを確認した。続いてTEM観察からこれら材料がナノロッド構造を有することを確認した。得られた各酸化物を熱重量分析装置(TG)により低温域における酸素吸蔵活性を調べた。

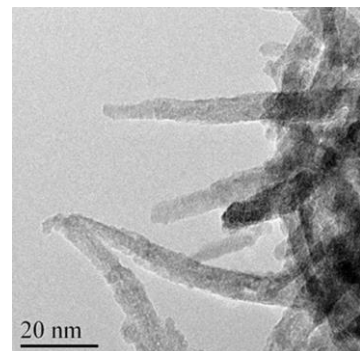


図1. 脱合金酸化により作製したナノロッド状セリア-ジルコニア固溶体のTEM像

4. 研究成果

(1) ジルコニウムの添加量が異なる各酸化物の焼成前のXRD回折パターンを比較したところ、ジルコニウムの添加量が多くなるほどピーク位置が高角側にシフトした。セリア-ジルコニア固溶体においては、イオン半径の小さいジルコニウムがセリウムを置換しているため格子の収縮が起こり、XRDのピークが全体的に高角側にシフトすることが知られている(文献3)。したがって、本結果は固溶体の生成を示すものと考えられる。

(2) 次に、得られたセリア-ジルコニア固溶体を用いて、200°Cにおける酸素吸蔵能の評価を行った。その結果、ジルコニウムを含んだ固溶体はいずれもジルコニウムを含まない純粋な酸化セリウム材料と比較してより高い酸素吸蔵活性を示した。これは、イオン半径の小さいジルコニウムが格子内に存在することにより、セリウムの酸化還元の際に起こる格子の歪みを軽減するためであると考えられる。また、酸化セリウム材料およびセリア-ジルコニア固溶体の耐熱性を調べるため、高温で焼成した後に200°Cに戻し、その酸素吸蔵活性について評価した。その結果、酸化セリウム材料では600°Cに昇温するとほぼ200°Cにおける酸素吸蔵活性が失われたが、セリア-ジルコニア固溶体の場合ある程度活性は低下したものの、200°Cでの低温活性を維持できることを見出した。本結果は低温活性を有する酸素吸蔵材の実用化に向けた大きな成果であり、今後は耐熱性に関するより詳細な検討を行い酸素吸蔵材料としての実用化を目指す。

<引用文献>

1. Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, K. Nakayama S., N. Asao, Ultrafine Sodium Titanate Nanowires with Extraordinary Sr Ion-Exchange Properties, *Nano Lett.*, **15**, 2980–2984 (2015).
2. Y. Ishikawa, M. Takeda, S. Tsukimoto, K. Nakayama S., N. Asao, Cerium Oxide Nanorods with Unprecedented Low-Temperature Oxygen Storage Capacity, *Adv. Mater.*, **28**, 1467–1471 (2016).
3. C. Li, Y. Sun, F. Hess, I. Djerdj, J. Sann, P. Voepel, P. Cop, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over, *Appl. Catal. B: Environ*, **239**, 628–635 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① 桑原 聖、浅尾直樹

脱合金酸化法を用いた酸化セリウムナノ材料の開発と酸素吸蔵活性評価
ファインケミカル、シーエムシー出版、査読無、48 巻、2019、25 - 30

〔学会発表〕 (計 9 件)

① 桑原聖、佐野花織、梅津理恵、加藤秀実、羽田政明、浅尾直樹

脱合金酸化法を用いたセリア-ジルコニア固溶体の作製
第 123 回触媒討論会 2019 年

② 桑原聖、佐野花織、梅津理恵、加藤秀実、羽田政明、浅尾直樹

セリア系酸化物の新規作製法の開発と耐熱性評価
日本化学会 第 99 春季年会 2019 年

③ 桑原 聖、浅尾直樹

脱合金酸化法を用いたセリウムナノ材料の作製と機能性評価
日本金属学会北陸信越支部 日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成 30 年度総会・連合講演会
2018 年

④ 浅尾直樹

環境問題に役立つナノ材料
AREC-Fii プラザ 第 201 回リレー講演会 (招待講演)
2018 年

⑤ 浅尾直樹

脱合金化法を利用したナノ材料の作製と応用
日本金属学会・日本鉄鋼協会 北陸信越支部 平成 30 年度第 1 回材料技術講演会 (招待講演)
2018 年

⑥ Naoki Asao

Fabrication of Metal Oxide Nanomaterials with Dealloying-Oxidation Approach for Green Chemistry, The 15th International Conference on Advanced Materials, IUMRS-ICAM 2017, Kyoto, Japan, 2017. (Invited)

⑦ Naoki Asao

Fabrication of Metal Oxide Nanomaterials with Dealloying-Oxidation Method
International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017), Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017. (Invited)

⑧ Naoki Asao

Fabrication and Application of 1D Metal Oxide Nanostructures with Dealloying Methods, IEEE NANO 2016, Sendai, Japan, 2016. (Invited Keynote)

⑨ Naoki Asao

Nanostructured porous materials as efficient catalyst for molecular transformations, EMN

Meeting on Mesoporus Materials, Prague, Czech Republic, 2016. (Invited)

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者 なし