

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年6月10日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008～2008

課題番号：20900119

研究課題名（和文） 希土類系複合粒子のパノスコピック形態制御と排ガス浄化材料への応用

研究課題名（英文） Panasopic morphology control of rare earth related composite particles and its application to materials for exhaust treatment

研究代表者 小澤正邦 (OZAWA MASAKUNI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 30252315

研究成果の概要：

希土類金属酸化物微粒子複合系のパノスコピック形態制御により、自動車排ガス処理等の排ガス処理のための物質、材料の創製をめざした研究を実施した。複雑な浄化反応を連鎖させる排ガス浄化触媒およびその担体材料は、それぞれ役割分担された複合化粒子群より構成されているため、その形態や元素分布形態が重要な因子となる。その材料制御は自動車排ガス処理分野におけるキー技術の一つであり、学術、技術上で役立つ。本研究では希土類としてセリウム (Ce) およびランタン (La) を分散添加したアルミナの高温安定化、希土類の状態、分散制御を目的とし、希土類元素がナノレベルで配置された複合材料の組織形成の研究を行った。アルミナ担体/触媒成分系での形態制御の基礎として、微小領域での固相反応によるナノ複合形態担体をめざして、より精密な形態制御をほどこし、その利用可能性ある材料の開発した。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ではこの系におけるナノ粒子分散材料を創製し、ランタンによる比表面積保持効果と固相反応、ナノ粒子分散条件を明らかにした。また、セリア分散触媒材料における形態の効果について検討した。以上、耐熱性触媒の複合微粒子の設計と合成、熱処理に伴う希土類形態制御と構造変化の研究、新しい触媒材料開発に向けた研究を推進した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	0	1,900,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	0	1,900,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：希土類 ナノ粒子 複合粒子 自動車排ガス 触媒 ランタン セリア 酸素貯蔵能

## 1. 研究開始当初の背景

希土類金属およびその酸化物は、自動車排ガス処理において多量かつ広範囲に用いられる物質であり、その利用・制御技術の多くは、本来、本特定領域課題のパノスコピック形態制御された複合粒子よりなる。例えば、二酸化セリウム（セリア）系触媒用の微粒子（複合）はセリウムイオンの価数変動  $Ce(4+) \rightarrow Ce(3+)$  に伴うレドックス反応により、自動車等の排ガス浄化反応での酸素過剰下（リーン）および酸素不足下（リッチ）を一定に制御して最適な酸素分圧下でおこるように、触媒の作用を助ける（酸素ストレージ能（OSC））。実際の材料は、結晶の性質に加えて高次制御複合粒子状態で、その機能を発現する。またアルミナは、触媒担体としての耐熱性の必要性から、耐久性に優れた自動車触媒に多用されるが、希土類の形態制御下での性能向上が期待される。このように、その形態や元素分布形態は当然重要な因子であり、希土類ベース複合化材料は、自動車排ガス処理におけるキー技術の一つでありその性能に対して研究開発が展開されている。

## 2. 研究の目的

申請者らは、高い OSC を持つ材料としてジルコニウム・セリウム複合酸化物系がすぐれていることを見出し自動車排ガス触媒を開発した。また、上記ランタン修飾アルミナを研究、開発し、希土類の最適な状態を研究した。本研究では、この分野の実用性と研究の実績を踏まえて、パノスコピック形態制御された希土類複合粒子の創製と応用研究を推進する。ランタン、セリウムを含む組成系を中心にさらに優れた触媒材料を提供するため、実現可能な手法を用い、ナノ粒子制御とその複合構造制御による高活性付与微粒子の合成、ならびに組成制御によって高活性な触媒材料を作製する技術の基礎および応用を研究する。これらの微粒子の合成技術を確認するとともに、低温酸化活性にすぐれた排ガス浄化触媒への応用も企図する。

## 3. 研究の方法

希土類金属酸化物微粒子複合系のパノスコピック形態制御により、自動車排ガス処理等の排ガス処理のための物質、材料の創製をめざすため、その形態や元素分布形態が重要な因子となることを考慮し以下のような研究方法を展開した。材料制御は自動車排ガス処理分野におけるキー技術の一つであり、学術、技術上で役立つものの観点から、本研究では、希土類としてセリウム（Ce）およびランタン（La）を分散添加したアルミナの高温

安定化、希土類の状態、分散制御、希土類元素がナノレベルで配置された複合材料の組織形成の創成を検討する。アルミナ担体/触媒成分系においては、形態制御の基礎として、微小領域での固相反応によるナノ複合形態担体をめざして、より精密な形態制御をほどこし、その利用可能性ある材料の開発を行う。アルミナ原料として  $\gamma$ - $Al_2O_3$  を使用して、Ce または La を含浸添加操作により添加した。 $Al_2O_3$  の Al 原子に対して Ce または La を 0.1~10mol% 添加となるように、硝酸セリウムもしくは硝酸ランタンを溶解させた水溶液を  $\gamma$ - $Al_2O_3$  に混合し、十分にかくはんし均一なスラリーとした後に、凍結乾燥し、大気中 600℃ で 3 時間仮焼した。さらに大気中 800~1400℃ の所定の温度で 3 時間の熱処理を行った。比表面積を 77K における窒素ガス吸着により、試料の相を粉末 X 線回折装置により、また熱分析装置（TG-DTA）で相転移等の熱変化を調べた。透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡により粒子複合形態を観察した。X 線光電子分光装置で試料表面組成の評価を行った。

## 4. 研究成果

### 4-1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系におけるナノ粒子分散材料の創製

高温熱処理後の試料で、La 添加濃度と比表面積の関係から、1200℃熱処理では、顕著な La 添加による表面積低下防止効果があることがわかった。1200℃では無添加試料の比表面積が 46m<sup>2</sup>/g まで低下したが、La 添加により比表面積低下が抑制され、0.3 と 1.5mol%La 添加試料では 82m<sup>2</sup>/g 程度の高比表面積を保持した。相変化と固相反応について詳細に調べたところ、3mol%以上の La 添加試料では  $Al_2O_3$  との固相反応によって  $LaAlO_3$  相が生成し、添加量増加により  $LaAlO_3$  相量も増加した。800℃付近から  $La_2O_3$  と  $\gamma$ - $Al_2O_3$  の固相反応により  $LaAlO_3$  が生成し、1150℃からは固相反応がさらに進行して  $\gamma$ - $Al_2O_3$  は  $LaAlO_3$  と反応し  $LaAl_{11}O_{18}$  を生成した。また  $\alpha$ - $Al_2O_3$  は 1350℃から生成した。一連の固相反応がおこることを利用して、希土類複合酸化物ナノ粒子分散材料を創製した。ナノ粒子分散複合担体の作製条件については、下記のような結果を得た。5mol%La 添加試料の 1000℃で熱処理後、走査電子顕微鏡により観察した二次電子像とその反射電子像を、Fig. 1(a) と (b) に、それぞれ示す。1000℃熱処理試料には XRD 回折図形では  $LaAlO_3$  相が検出された。反射電子像ではアルミナ 2 次粒子内部に重元素（La）を含む微粒子が全体的に生成していることが観察された。2 次粒子の表面上では観察されないことから、 $LaAlO_3$  は  $\gamma$ - $Al_2O_3$  の粒子内部の隙間、すなわち La

が含浸された  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の微小な粒子に隣接して2次粒子内にその場形成されていると推察された。さらに、透過電子顕微鏡、電子回折像でも10~20nm程度のLaAlO<sub>3</sub>粒子がアルミナと複合化形成することを確認した。この生成条件を把握のため、各温度で生成したLaAlO<sub>3</sub>粒子の量と粒径を調べた。表1にその結果の一部を示す。Laを添加した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の耐熱性と微細構造変化について研究し、ナノ複合化触媒担体を創製する可能性を得た。

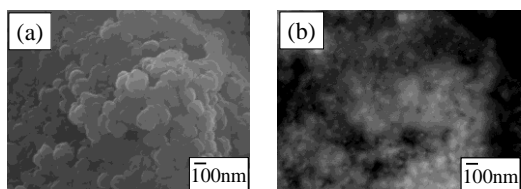


Figure 1 アルミナに分散したナノ粒子の電子顕微鏡像 (a: 2次電子像 b: 反射電子像)

表1 熱処理温度とLaAlO<sub>3</sub>生成状態

熱処理温度(°C)	800	900	1000
粒径 (nm)	13	16	19
生成量 (wt%)	1.1	2.4	4.5

#### 4-2 CeO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系における分散状態制御 酸素貯蔵能材料

表面セリウム被覆状態の評価を行い、CeO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XPS 測定による試料表面 Ce 組成 (Ce/(Ce+Al)) により添加酸化セリウム濃度が 1mol% の  $\gamma$  アルミナで 35%、3mol で 50%、5mol% で 33% であることがわかった。少量のセリウム添加でも表面 Ce 組成を高めることができるが、添加量が多いと Ce 被覆率が低下するデータとなっている。一方、超音波振動電位法により、水中電気2重層を考慮した場合、添加量3%以上でもCeO<sub>2</sub>の影響により等電位の低pHへの移動が見られた。すなわち、XPSで示されるCe被覆より、CeO<sub>2</sub>の露出が表面で顕著であることを示唆するものである。さらに、昇温還元測定及び酸素貯蔵能の評価をいった。添加量が3, 10, 30, 50mol%のセリア粒子を分散させたアルミナ触媒を含浸法を用いて調製し、それぞれの試料の低温(600°C)までで5%水素アルゴン気流下での昇温還元(TPR)測定及び酸素貯蔵能(OSC)測定を行った。XRDから求めた結晶子径を用い添加量の多い試料におけるセリアの結晶子径とセリア-アルミナ粒子界面、OSCの関係を調べたところ、セリアの添加量の増加に従ってCeO<sub>2</sub>1mol当たりの酸素吸収量は低下した。セリア単体及びセリアが高分散した3mol%添加した試料のOSCと比較する

と、セリア-アルミナ粒子界面の存在によりセリアの表面積当たりのOSCが増大し、セリア粒子とアルミナ粒子の界面における酸素の吸収放出がOSCに関与することが示唆された。

以上のように、Laを添加した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の耐熱性と微細構造変化について研究し、ナノ複合化触媒担体を創製する可能性を得た。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にLaを添加することで高温での比表面積低下および相転移を抑制することができた。固相反応により750~1150°CでLaAlO<sub>3</sub>を生成する現象を組織制御に用いることで、LaAlO<sub>3</sub>をアルミナ二次粒子内部の粒子間に生成させたナノレベル複合コンポジット触媒担体を作製した。

この成果は本系において希土類複合酸化物ナノ粒子を固相反応により1100°Cでも安定に生成できる機構を世界で初めて示したものである。また、CeO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系材料におけるCeO<sub>2</sub>ナノ粒子の分散状態を調べ、表面被覆のみでなく界面の機能を見出した。

今後の展望として、本研究で示した形態制御の原理上熱安定性を保持した状態でも、ナノレベルでアルミナ担体と他のナノ粒子触媒からなる複合化が達成される材料創製の可能性を、触媒成分の広範な制御と各種の応用に向けた浄化反応対象に展開すればさらに希土類形態制御による複合触媒材料作製の学理と技術で有意義な成果への発展ささるものと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Y. Nishio, M. Ozawa, "Microstructure of La-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support with LaAlO<sub>3</sub> nano-particles", Journal of Ceramic Society of Japan, v.116(2008)pp1295-1298 審査有

② M. Ozawa, M. Hattori, T. Yamaguchi, "Thermal stability of ceria catalyst on alumina and its surface oxygen storage capacity", Journal of Alloys and Compounds, 451(2008)pp621-623 審査有

③ Yoshitomo Nishio, Masakuni Ozawa, "Preparation and properties of porous lanthanum doped alumina ceramic composites with self-organization", Journal of Ceramic Society of Japan, v.117(2009)pp499-502 審査有

[学会発表] (計6件)

① Masatomo Hattori, Masakuni Ozawa, "Zeta potential of some rare earth oxides in

water by static and dynamic electrophoresis measurement”, 25th Rare Earth Research Conference, June 22-26, 2008, Tuscaloosa, USA

② Masakuni Ozawa, Yoshitoyo Nishio, Yuki Yamada, “Nanostructure of lanthanum modified alumina catalytic support” 25th Rare Earth Research Conference, June 22-26, 2008, Tuscaloosa, USA

③ Masakuni Ozawa, Yoshitoyo Nishio, Yuki Yamada “Nanostructure of lanthanum modified alumina catalytic composite support” IUMRS-ICA 2008 Dec. 8-13, 2008 Nagoya

④ Masatomo Hattori, Masakuni Ozawa, “Zeta potential measurement of some rare earth oxides in water using dynamic and static techniques (優秀講演賞を受賞した) IUMRS-ICA 2008, Dec. 8-13, 2008 Nagoya

⑤ 小澤正邦, “希土類系複合粒子のパノスコピック形態制御と排ガス浄化材料への応用”、希土類特別促進研究費平成 20 年度研究会平成 20 年 5 月 12 日 札幌

⑥ 小澤正邦、服部将朋, “アルミナ担持セリアの微細組織と酸素ストレージ能”、第 89 回日本化学会年会 平成 21 年 3 月 27-30 日 船橋

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小澤正邦 (OZAWA MASAKUNI)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 30252315

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者