

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760546

研究課題名 配向制御による酸化セリウム-酸化鉄系自動車排ガス助触媒の性能向上

研究課題名 Effect of preferred orientation on catalytic properties of Ce-Fe-O film

研究代表者

塗 溶 (Tu Rong)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80396506

研究成果の概要（和文）：

CeO<sub>2</sub>は、酸素吸放出能に優れることから、自動車排ガス浄化三元触媒の助触媒材料として期待され、大きな比表面積を有する羽毛状組織および高反応効率の結晶面(100)に配向した膜が求められる。CeO<sub>2</sub>に小さな遷移金属イオン (Fe<sup>3+</sup> : 0.078 nm) を固溶することによって酸素吸放出能の向上が期待される。そこで、本研究では、レーザー-CVD法を用いて Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>固溶体膜を合成し、結晶配向、微細組織および成膜速度に及ぼすレーザー出力(P<sub>L</sub>)および反応室内全圧(P<sub>tot</sub>)の影響を調べた。P<sub>tot</sub> = 0.8 kPa、P<sub>L</sub> = 0-50 W では Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>固溶体膜が無配向であったが、P<sub>L</sub> = 50-150 W では(100)配向した Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>固溶体膜が得られた。Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>膜における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶限は 0.15 であった。成膜速度は最大で約 100μm/h であった。(100)配向した Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>固溶体膜は羽毛状構造を有し、大きな比表面積を有することが示唆される。

研究成果の概要（英文）：

CeO<sub>2</sub> has been applied as a promoter catalyst material due to its excellent oxygen storage capacity, which may be improved by a feather-like microstructure and (100) orientation. The oxygen storage capacity may be improved by a solid solution with the smaller transition metallic ions, e.g., Fe<sup>3+</sup> : 0.078 nm. In this study, Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solution films were prepared by laser chemical vapor deposition and the effects of laser power (P<sub>L</sub>) and total pressure (P<sub>tot</sub>) on the preferred orientation, microstructure and deposition rate were investigated. Non-oriented Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> single phase films were prepared at P<sub>tot</sub> = 0.8 kPa and P<sub>L</sub> = 0-50 W while (100) oriented films were prepared at P<sub>L</sub> = 50-150 W. The solubility of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> film was less than 0.15. The highest deposition rate was 100μm/h. The (100)-oriented Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solution film had a feather-like microstructure, showing a high specific surface area.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：新機能材料

## 1. 研究開始当初の背景

1977年、自動車排ガス浄化触媒（三元触媒）が開発され、CO、HCの酸化およびNO<sub>x</sub>の還元を同時に浄化されるようになり、現在、ほぼすべてのガソリン車に搭載されている。近年、欧米や日本などの先進国における排ガス規制および燃費規制がさらに厳しくなり、三元触媒の浄化性能の更なる向上が求められている。自動車に搭載している三元触媒は、貴金属触媒、多孔質の担体および助触媒の酸素貯蔵材料により構成され、空気と燃料の混合比（空燃比 A/F）が化学量論比のときCO、HCおよびNO<sub>x</sub>の転化率がほぼ100%になる。しかし、酸素センサーが感知した酸素濃度を燃料噴射装置へフィードバックしてA/F比を調節するため、燃料過剰あるいは空気過剰からその逆に変化させる際に1秒程度の避けがたい時間遅れがある。その際、有害ガスの転化率が低下する。この問題は酸素貯蔵材料を用いることによってのみ解決される。すなわち、酸素貯蔵材料により、酸素過剰領域では酸素を貯蔵し、酸素不足領域では酸素を放出することによって、触媒上のA/F比を化学量論比近傍に制御する。セリア（CeO<sub>2</sub>）は、蛍石型構造であり、価数を容易に変化できることから、酸素吸放出能（OSC）に優れ、自動車排ガス浄化助触媒材料として期待され、現在、主にセリア-ジルコニア（CZ）固溶体を用いられている。この20年間、CZ全率固溶体およびアルミナとCZ全率固溶体の2種類の微粒子からなるナノサイズ均質混合体などの助触媒が開発されてきた。CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体中では、8配位のCe<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>、Zr<sup>4+</sup>および4配位のO<sup>2-</sup>のイオン半径は、それぞれ0.114、0.097、0.084および0.138 nmであり、Zr<sup>4+</sup>のイオン半径が最も小さい。Ce<sup>4+</sup>近傍にイオン半径の小さいZr<sup>4+</sup>が存在するため、格子が拡張しやすくなり、原子価変化が起きやすくなることは知られている。CeO<sub>2</sub>にさらに小さな遷移金属イオン（8配位のFe<sup>3+</sup>：0.078 nm）を固溶することによってCeイオンの原子価がさらに変化しやすくなると期待される。また、Feなどの遷移金属イオンの原子価は変化できることから、CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体はCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体よりも高いOSC能を有することが期待される。CeO<sub>2-x</sub>とFe、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の固溶領域が存在する。CeFeO<sub>3</sub>の存在もCeZrO<sub>4</sub>と似ている。また、Yashimaらにより、CeO<sub>2</sub>の酸素イオンが<100>方向に沿った拡散経路は他の方向より近く、また複数存在することを報告したことから、(100)面でのOSC能が優れる可能性が示唆される。さらに、貴金属触媒を比表面積の大きい助触媒に

担持することにより、反応ガスとの接触面積が増加し反応効率が上昇することが期待できる。CeO<sub>2</sub>膜は一般にゾル-ゲル法や熱CVD法により合成されているが、成膜速度が数μm/hと小さいことや微細組織の制御が困難であるなどの問題点がある。一方、レーザーCVD法は昔から提案された膜合成法であるが、光効果による成膜速度の向上が報告されている。本研究者は、高出力Nd:YAGレーザー光源を用い、基板へ直接照射することによってレーザーの熱効果および光効果を最大限に引き出し、様々なセラミックス膜（ZrO<sub>2</sub>膜、TiO<sub>2</sub>膜、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜など）を高速合成し、その微細組織および配向制御に成功した。Nd:YAGレーザーCVD法により合成したZrO<sub>2</sub>膜は、羽毛状微細組織を示し、大きな比表面積を有することが分かる。また、Rhナノ粒子を担持したYSZ膜の研究において、直接レーザー光の照射が届かないハニカム基材の孔内においても基材表面から垂直にの羽毛状柱状結晶が成長し、実用に適したモノリス型触媒を形成することが可能である。

## 2. 研究の目的

本研究では、レーザーCVD法を用い、羽毛状組織などの大きな比表面積を有し、(100)に配向したCeO<sub>2</sub>膜および遷移金属（Fe）酸化物が分散したCeO<sub>2</sub>膜を合成し、優れた酸素貯蔵能を有する自動車排ガス浄化助触媒材料の開発を目指す。

## 3. 研究の方法

- (1) レーザーCVD装置を用い、高い蒸気圧を有するCe(dpm)<sub>3</sub>有機金属錯体によりCeO<sub>2</sub>膜を合成する。膜の微細組織、結晶配向および成膜速度に及ぼすレーザー出力、基板温度および炉内圧力などの影響を詳細に調べ、微細組織、結晶配向および成膜条件の相関関係を明らかにする。
- (2) CeO<sub>2</sub>膜の羽毛状微細組織の高温安定性を調べる。透過型電子顕微鏡により、羽毛状組織のナノ構造および結晶成長メカニズムを解析する。高温熱処理によるCeO<sub>2</sub>膜のナノ構造の変化を調べる。
- (3) Fe酸化膜を合成するための有機金属錯体原料を選定し、レーザーCVD装置によりFe酸化膜を合成する。膜の結晶相（FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、微細組織、結晶配向および成膜速度に及ぼすレーザー出力、基板温度、酸素分圧および炉内圧力などの影響を詳細に調べ、微

細組織、結晶配向および成膜条件の相関関係を明らかにする。

- (4) レーザーCVD法によりCeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を合成する。(100)配向した羽毛状組織のCeO<sub>2</sub>膜にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶状況あるいは分散状態をX線回折装置および透過型電子顕微鏡により調べる。
- (5) TAP法によりCeO<sub>2</sub>膜およびCeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の排ガス分解触媒活性を調べる。真空装置 (10<sup>-8</sup> Torr) 内に基板とともに膜を設置し、加熱保持後、一定量のCOパルスおよびO<sub>2</sub>パルスを噴射し、生成したCO<sub>2</sub>を測定する。また、NOとH<sub>2</sub>の反応およびH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の反応についても調べ、膜の排ガス分解触媒活性を評価する。異なる微細組織および結晶配向のCeO<sub>2</sub>膜の触媒活性を評価し、(100)配向したCeO<sub>2</sub>膜の性能を検証する。
- (6) CeO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>膜の高温安定性を調べる。高温熱処理による膜のナノ構造の変化、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>あるいはFeOの分散状態、粒径の変化を調べる。
- (7) 最も優れた高温安定性、排ガス分解触媒活性および酸素貯蔵能を有するCeO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>膜の最適組成を見出す。優れた排ガス分解触媒活性および酸素貯蔵能を有する助触媒材料を開発する。

#### 4. 研究成果

- (1) レーザーCVD法を用い、Ce(dpm)<sub>3</sub>有機金属錯体によりCeO<sub>2</sub>膜を合成し、膜の微細組織、結晶配向および成膜速度に及ぼす基板温度および炉内圧力などの影響を明らかにした。CeO<sub>2</sub>膜の羽毛状微細組織は、673 Kまでの高温安定性を確認した。
- (2) レーザーCVD法を用い、Fe(dpm)<sub>3</sub>有機金属錯体によりFe-O膜を合成し、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が得られた。
- (3) レーザーCVD法によりCeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を合成し、CeO<sub>2</sub>膜にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶限は約15%であり、Ce<sup>3+</sup>およびCe<sup>4+</sup>が共存していた。(100)配向した膜は、羽毛状微細組織を有し、大きな比表面積を示唆した。
- (4) TAP法によりCeO<sub>2</sub>膜およびCeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の排ガス分解触媒活性を調べ、(100)配向した膜は、無配向膜より優れた酸素貯蔵能を有することが分かった。

#### 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] (査読付き、計5件)

- (1) Jorge Roberto Vargas Garcia, Rong Tu and Takashi Goto: Highly (100)-oriented Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-delta solid solution films prepared by laser chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 520(2012)1851-1855.
- (2) Pei Zhao, Akihiko Ito, Rong Tu and Takashi Goto: High-speed epitaxial growth of (100)-oriented CeO<sub>2</sub> film on r-cut sapphire by laser chemical vapor deposition, Surface and Coatings Technology, 205(16)(2011) 4079-4082.
- (3) Pei Zhao, Akihiko Ito, Rong Tu and Takashi Goto: Influence of laser power on the orientation and microstructure of CeO<sub>2</sub> films deposited on Hastelloy C276 tapes by laser chemical vapor deposition, Applied Surface Science, 256(21)(2010)6395-6398.
- (4) Pei Zhao, Akihiko Ito, Rong Tu and Takashi Goto: Preparation of highly (100)-oriented CeO<sub>2</sub> films on polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by laser chemical vapor deposition, Surface & Coatings Technology 204(21-22)(2010)3619-3622.
- (5) Jorge Roberto Vargas Garcia, L. Beltran-Romero, Rong Tu and Takashi Goto: Highly (100)-oriented CeO<sub>2</sub> films prepared on amorphous substrates by laser chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 519(2010)1-4.

[学会発表] (口頭発表、計5件)

- (1) Pei Zhao, Akihiko Ito, Rong Tu, Takashi Goto: (100)-oriented CeO<sub>2</sub> films prepared on (100) SrTiO<sub>3</sub> substrates by laser chemical vapor deposition、日本セラミックス協会 2011 年年会、静岡大学、2011 年 3 月 18 日
- (2) Rong Tu, Jorge Roberto Vargas Garcia, Takashi Goto: Microstructure of (100) oriented Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films prepared by laser chemical vapor deposition, 4th International Symposium on Advanced Ceramics, Osaka, 2010.11.18
- (3) Jorge Roberto Vargas Garcia, Rong Tu, Takashi Goto: Highly (100)-oriented Ce<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solution films prepared by laser chemical vapor deposition, 日本セラミックス協会 2010 年年会、東京農工大学、2010 年 3 月 22 日
- (4) Pei Zhao, Akihiko Ito, Rong Tu, Takashi Goto: (100)-oriented CeO<sub>2</sub> films on polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates prepared by laser chemical vapor deposition、日本セラミックス協会 2010 年年会、東京農工大学、2010 年 3 月 22 日～24 日

(5) Jorge Roberto Vargas Garcia, Lizbeth Noemi Beltran Romero, Rong Tu and Takashi Goto: Laser chemical vapor deposition of highly (100)-oriented CeO<sub>2</sub> films, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 2009 年 9 月 18 日

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

(1) 名称: 結晶性セリア薄膜触媒  
発明者: 須田明彦、坂本淑幸、森川彰、米倉弘高、後藤孝、塗溶  
権利者: 株式会社豊田中央研究所、国立大学法人東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-55797、特開 2009-208029  
出願年月日: 2008 年 3 月 6 日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

塗 溶 (Tu Rong)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号:

80396506

(2) 研究分担者

無 ( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

無 ( )

研究者番号: