

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651068

研究課題名(和文) ソルボサーマル反応による革新的自動車排ガス浄化触媒の創製

研究課題名(英文) Development of innovative automobile exhaust gas purifying catalyst by solvothermal reaction

研究代表者

佐藤 次雄 (Sato, Tsugio)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90091694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ソルボサーマル反応により、セリアジルコニアにカルシウムまたはスズをドーブした複合金属酸化物ナノ粒子を合成し、セリアジルコニアより優れた耐熱性と酸素吸蔵能を有することを明らかにした。また、セリアジルコニアにカルシウムまたはスズをドーブした複合金属酸化物ナノ粒子を、アルミナおよびパラジウムと複合化すると優れた自動車排ガス浄化特性を有する三元触媒を創製できることを実証した。

さらに、酸化スズがセリアと同様に酸素吸蔵能を有することを明らかにし、ソルボサーマル反応で合成したストロンチウムやバリウムをドーブした酸化スズナノ粒子が、セリアジルコニアより優れた耐熱性と酸素吸蔵能を有することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Calcium or tin doped ceria-zirconia nanoparticles, which showed the thermal stability and oxygen storage capacity superior to ceria-zirconia alloy, were fabricated by solvothermal reaction. The composites of calcium or tin doped ceria-zirconia nanoparticles, gamma alumina and palladium showed the excellent performance as an automobile exhaust gas purifying catalyst.

It was also found that tin oxide possesses the oxygen storage capacity like ceria, and that the strontium and barium doped tin oxide nanoparticles fabricated by solvothermal reaction showed the thermal stability and oxygen storage capacity superior to ceria-zirconia alloy.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：セリア 固溶体 形態制御 自動車排ガス浄化 三元触媒 酸化スズ 酸素吸蔵能 耐熱性

1. 研究開始当初の背景

自動車排ガス中には一酸化炭素 (CO)、ハイドロカーボン (C_nH_m) および窒素酸化物 (NO_x) が含まれ大気汚染を引き起こすことから、排ガス中のこれら 3 成分を同時除去する三元触媒として アルミナ/貴金属 (Pt, Rh, Pd)/セリア-ジルコニア触媒が使用されている。しかし、現在使用されている触媒では、エンジン始動時の低温排ガスに対する浄化機能が十分でないこと、希土類金属のセリウムの供給に不安があること等から、低温活性に優れ、セリウム使用量の削減が可能で、革新的自動車排ガス浄化触媒の開発が切望されている。

2. 研究の目的

反応溶液として高温・高圧の溶媒を用いるソルボサーマル反応では、溶媒物性の制御により分散性の良い微結晶を合成可能である。当申請者は、誘電率と表面張力が小さく、環境負荷の低いアルコール系溶媒を用いて γ -Al₂O₃/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Pd ナノ複合体の合成を行い、通常の場合で合成した試料と比較し、触媒作動温度を低温化できることを見出した。しかし、これまでの研究では、セリア触媒の化学組成や形態の精密制御が行われておらず、調製条件を最適化することにより、さらなる高活性化が期待できる。そこで本研究では、ソルボサーマル反応により、化学組成および形態を精密制御したセリア触媒を調製することで現行の自動車排ガス浄化三元触媒の性能を大幅に凌駕する革新的自動車排ガス浄化触媒の創製を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

ソルボサーマル反応により種々の複合金属酸化物微粒子を合成し、酸素ストレージ機能および耐シンタリング特性の優れた複合金属酸化物を探索するとともに、 γ -アルミナおよびロジウムと複合化し三元触媒特

性評価を行い、自動車排ガス浄化触媒の設計指針について検討した。

4. 研究成果

(1) Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO₂ 複合金属酸化物の特性評価

中和沈殿により得られた非晶質ゲルを 200 °C で 10 時間水熱処理し合成したスズドープセリア-ジルコニア (Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO₂) 複合金属酸化物の比表面積を図 1 に示す。仮焼前の試料はいずれも蛍石構造の単一相であった。いずれも 1000 °C で 20 時間焼成すると著しく比表面積が減少したが、CeO₂ に ZrO₂ をドープすると比表面積が増加し、SnO₂ の固溶によりさらに増加したことから、ZrO₂ と SnO₂ のコドーピングにより CeO₂ の耐熱性を向上できた。

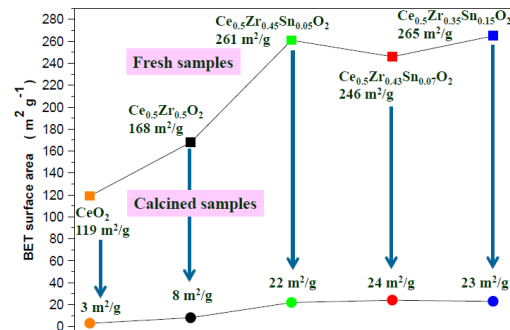


図 1 Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO の比表面積

1000 °C で 20 時間焼成した試料の 600 °C の CO および空気雰囲気下における酸素放出および吸蔵特性を図 2 に示す。

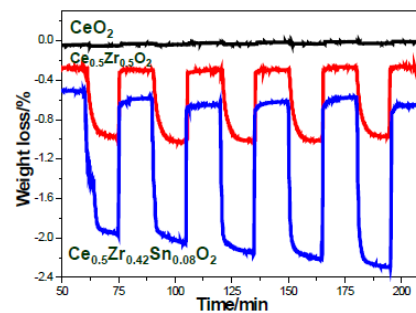


図 2 Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO₂ の酸素ストレージ機能

酸素ストレージ容量は、CeO₂ に ZrO₂ をドープすると向上し、SnO₂ をコドープするとさらに向上し、Ce⁴⁺ よりイオンサイズの小さな Zr⁴⁺ や Sn⁴⁺ の固溶により向上できることがわかった。

Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO₂/ -Al₂O₃ 複合体 (重量比 1 : 1) の CO 酸化触媒活性を図 3 に示す。CO 転化率 50% 到達温度は、CeO₂/ -Al₂O₃ で 329、Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/ -Al₂O₃ で 301、Ce_{0.5}Zr_{0.42}Sn_{0.08}O₂/ -Al₂O₃ で 301 であり、酸素ストレージ容量と同様に CeO₂ に ZrO₂ や、ZrO₂-SnO₂ のドープにより CO 酸化触媒活性も向上することがわかった。

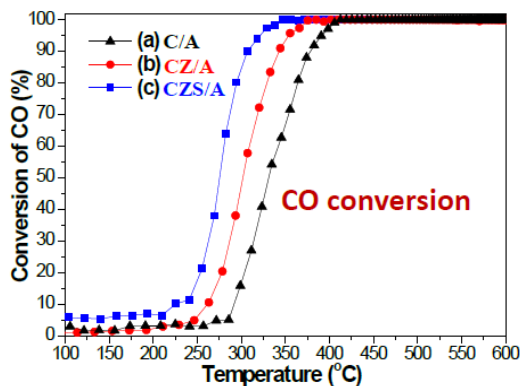
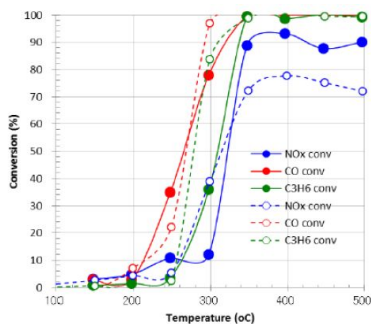


図 3 Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO₂/ -Al₂O₃ 複合体 (重量比 1 : 1) の CO 酸化触媒特性
C/A: CeO₂/ -Al₂O₃、 CZ/A: Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/ -Al₂O₃、 CZS/A: Ce_{0.5}Zr_{0.42}Sn_{0.08}O₂/ -Al₂O₃

Ce_{0.5}Zr_{0.42}Sn_{0.08}O₂、 -Al₂O₃ および Pd 複体の三元触媒活性を図 4 に示す。



Weight 60mg (including Pd/Al₂O₃)
Mixed gas 250 ml/min, NO (500ppm), CO (5000ppm), C₃H₆ (400ppm), H₂ (1000ppm), O₂ (5000ppm), CO₂ (14%), H₂O (7%), weak lean
Full line: γ -Al₂O₃/Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.42}Sn_{0.08}O₂
Dashed line: γ -Al₂O₃/Pd/CeO₂ standard sample

図 4 γ -Al₂O₃/Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.42}Sn_{0.08}O₂ 試料の三元触媒特性評価

250 以および 350 以上の温度域で高い NO 分解活性を示したが、300 付近の活性は高くなかった。これは、三元触媒活性には貴金属の分散状態や酸素吸蔵・放出速度なども影響するためと思われる。

(2) Ce_{1-x-y}Zr_xCa_yO_{2-y} 複合金属酸化物の特性評価

CeO₂ に低原子価の Ca²⁺ をドープし酸素イオン欠陥を導入することで酸素イオンの拡散を促進し、酸素吸蔵・放出速度の促進を図った。CeO₂ にイオンサイズの大きな Ca²⁺ のみドープすると酸素ストレージ容量が低下したが、イオンサイズの小さな Zr⁴⁺ とコドープすると酸素ストレージ容量が向上した (図 5)

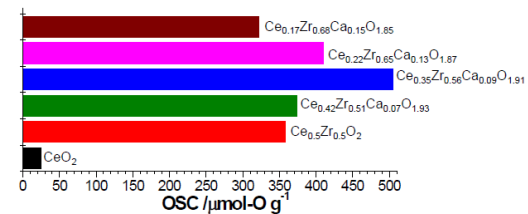
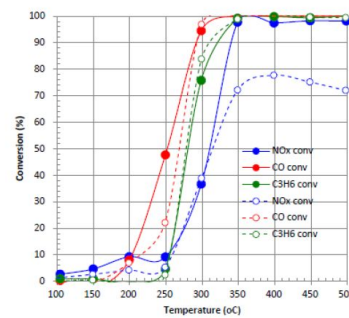


図 5 Ce_{1-x-y}Zr_xCa_yO_{2-y} の酸素ストレージ容量 (600)

Ce_{0.5}Zr_{0.4}Ca_{0.1}O_{1.9}、 -Al₂O₃ および Pd 複体の三元触媒活性を図 6 に示す。



Weight 60mg (including Pd/Al₂O₃)
Mixed gas 250 ml/min, NO (500ppm), CO (5000ppm), C₃H₆ (400ppm), H₂ (1000ppm), O₂ (5000ppm), CO₂ (14%), H₂O (7%), weak lean
Full line: γ -Al₂O₃/Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.4}Ca_{0.1}O_{1.9}
Dashed line: γ -Al₂O₃/Pd/CeO₂ standard sample

図 6 γ -Al₂O₃/Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.4}Ca_{0.1}O_{1.9} 試料の三元触媒特性評価

標準試料と比較し優れた触媒活性が得られ、特に CO と NO 分解に対し優れた活性が示された。

(4)種々の金属酸化物の酸素ストレージ容量

ソルボサーマル反応により合成されたセリア系および非セリア系の主な試料の酸素ストレージ容量を図7に示す。 Co_3O_4 や Mn_3O_4 が、極めて高い酸素ストレージ容量を示した。市販 SnO_2 は殆ど酸素ストレージ容量を示さなかったが、ソルボサーマル反応で合成した高比表面積 SnO_2 は $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と同程度の高い酸素ストレージ容量を示し、 Ba^{2+} 等のドーブによりさらに酸素ストレージ容量が増加した。なお、 Co_3O_4 は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と複合化すると高温で CoAl_2O_4 を生成する等の問題があることから、今後、担体との反応性、貴金属の分散性等について総合的に検討し、助触媒としての適性を評価することが必要である。

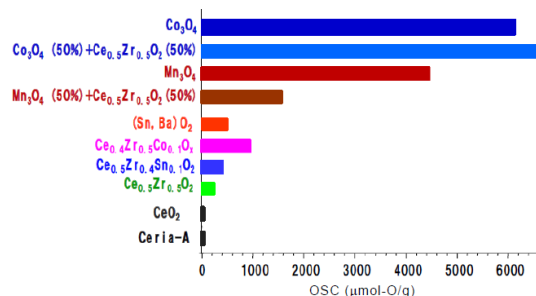


図7 種々の金属酸化物の酸素ストレージ容量 (600)

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 7件)

Shu Yin, Y. Minamidate, Shunsuke Tonouchi, Takashi Goto, Qiang Dong, Hisayosi Yamane, Tsugio Sato, Solution Synthesis of Homogeneous Plate-like Multifunctional CeO_2 Particles, RSC Advance, 査読あり, **2**, 5976-5982 (2012).

Qian Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Tsugio Sato, A New Oxygen Storage Capacity Material of a Tin-doped Ceria-Zirconia-Supported Palladium-Alumina Catalyst with High CO Oxidation Activity, Chem. Lett., 査読あり, **41**(10), 1250-1252 (2012).

Qian Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Tsugio

Sato, Aluminum-doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced thermal stability and high oxygen storage capacity, Nanoscale Research Letters, 査読あり, **7**, 542: 1-8 (2012).

Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Takeshi Kimura, Tsugio Sato, Hydrothermal synthesis of tin doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced thermal stability and oxygen storage capacity, RSC Advances, 査読あり, **2**, 12770-12774 (2012).

Qian Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Tsugio Sato, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysis with Enhanced Oxygen Storage Capacity and High CO Oxidation Ability, Catal. Sci. Technol., 査読あり, **2**, 2521-2524 (2012).

Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Xiaoyong Wu, Takeshi Kimura, Tsugio Sato, Aluminium Doped Ceria-Zirconia Supported Palladium-Alumina Catalyst with High Oxygen Storage Capacity and CO Oxidation Activity, Mater. Res. Bull., 査読あり, **48**, 4989-4992 (2013).

Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Xiaoyong Wu, Takeshi Kimura, Thihang Le, Taro Sakanakura, Tsugio Sato, Cobalt Doped Ceria-Zirconia Supported Palladium-Alumina Catalyst with High Oxygen Storage Capacity for CO Oxidation, Materials Science and Engineering, **47**, 012065, 1-6 (2013).

[学会発表](計 29件)

佐藤次雄、ソルボサーマル反応による環境調和材料の創製、公益社団法人日本セラミックス協会 2014 年年会資源・環境関連材料部会部会特別講演、2014 年 3 月 18 日、横浜

董強、殷シュウ、佐藤次雄、セリア基金属酸化物の形態制御とその酸素貯蔵能、公益社団法人日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 18 日、横浜

董強、殷シュウ、佐藤次雄、ソルボサーマル反応による新規自動車排ガス浄化触媒の開発、第 4 回東北大学新機能無機物質探索研究センターシンポジウム、2014 年 2 月 10 日、仙台

董強、殷シュウ、佐藤次雄、新規酸素貯蔵材料とその自動車三元触媒活性、第 4 期

東北大学研究所連携プロジェクト平成 25 年度成果報告会プログラム[『]ヒューマンサイエンス&テクノロジー』、2014 年 2 月 5 日、仙台

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato, Novel Oxygen Storage Materials and Their Automotive Three-way Catalytic Application, Sixth French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials, 2013 年 12 月 3 日、仙台

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato, Solvothermal Synthesis of Ceria Based Metal Oxides for Automotive Catalysts, Tenth International Conference on Flow Dynamics, 2013 年 11 月 26 日、仙台

董強、肴倉太郎、殷シュウ、佐藤次雄、高い酸素ストレージ能をもつ $\text{CeO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 複合金属酸化物の合成とその触媒活性、無機マテリアル学会第 127 回講演会、2013 年 11 月 14 日、米沢

Qiang Dong, Shu Yin, Miura Akira, Takei Takahiro, Kumada Nobuhiro, Tsugio Sato, Alkaline Earth Metal Ions Doped M-SnO_2 (M=Mg, Ca, Sr, Ba): Novel Oxygen Storage Materials and Automotive Three-way Catalytic Application, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013, 2013 年 10 月 30 日, Rennes, France

董強、殷シュウ、佐藤次雄、スズドーブしたセリア - ジルコニアの三元触媒の作製とその自動車排ガス浄化機能、平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2013 年 10 月 24 日、長岡

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato, Novel Oxygen Storage Materials and Their Automotive Three-way Catalytic Application, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013 年 9 月 30 日、仙台

Qiang Dong, Shu Yin, Takehiro Goto, Tsugio Sato, Control of Chemical Composition and Morphology of Ceria for Environmental Cleanup and Human Health, The International Conference

on Nanoscience and Technology, China 2013, 2013 年 9 月 6 日, Beijing, China

董強、殷シュウ、佐藤次雄、カルシウムをドーブしたセリア - ジルコニアの酸素貯蔵能と自動車排ガス浄化機能、無機マテリアル学会第 126 回学術講演会、2013 年 6 月 7 日、船橋

佐藤次雄、殷シュウ、ソルボサーマル反応場でのセラミックスナノ・マイクロ形態制御と高機能発現、日本金属学会 2013 年春期(第 152 回)講演大会、2013 年 3 月 27 日、東京

董強、肴倉太郎、殷シュウ、佐藤次雄、 $\text{CeO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 複合金属酸化物の酸素貯蔵能と触媒活性、公益社団法人日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 18 日、東京

董強、殷シュウ、佐藤次雄、汎用元素を用いた新規酸素貯蔵/放出材料の合成とその自動車三元触媒への応用、第 2 回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム、2013 年 2 月 26 日、仙台

肴倉太郎、董強、殷シュウ、佐藤次雄、セリア基複合金属酸化物の OSC 評価と自動車排ガス浄化機能、第 51 回セラミックス基礎科学討論会、2013 年 1 月 10 日、仙台

Qiang Dong, Thi Hang Le, Taro Sakanakura, Hasan Mehdi, Shu Yin, Tsugio Sato, Calcium-doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced oxygen storage capacity for automobile three-way catalytic application, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会、2013 年 1 月 10 日、仙台

董強、殷シュウ、佐藤次雄、バリウムをドーブした酸化スズの自動車三元触媒への応用、平成 24 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2012 年 11 月 8 日、盛岡

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato, Preparation and Characterization of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (M=Sn, Al) Solid Solutions for the Three-way Catalytic Application, 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, 2012 年 10 月 12 日, Miskolc-Lillafured, Hungary

- Tsugio Sato, Qiang Dong, Shu Yin, Control of the Oxygen Storage Capacity of Ceria for Environmental Cleanup and Human Health, 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, 2012年10月12日, Miskolc-Lillafured, Hungary
- 21 Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato, High oxygen storage capacity and CO oxidation activity of tin doped ceria-zirconia catalysts supported on alumina, 公益社団法人日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月20日、名古屋
- 22 董強、殷シュウ、難波哲哉、小淵存、佐藤次雄、スズをドーピングしたセリア-ジルコニア固溶体の自動車三元触媒への応用, 平成24年度化学系学協会東北大会、2012年9月16日、秋田
- 23 Tsugio Sato, Qiang Dong, Shu Yin, Fabrication of Ceria-based Mixed Metal Oxides with Excellent Oxygen Storage Capacity and Thermal Stability for Environmental Cleanup International Conference on Traditional and Advanced Ceramics, 2012年8月23日, Bangkok, Thailand
- 24 Tsugio Sato, Qiang Dong, Shu Yin, Solvothermal Synthesis of Ceria-based Metal Oxides with Excellent Oxygen Storage Capacity and Thermal Stability, CJK2012 Urumuqi conference, 2012年8月17日, Urumuqi, China
- 25 佐藤次雄、殷シュウ、ソルボサーマル反応によるセラミックスナノ粒子の合成と環境調和機能、日本ゾル-ゲル学会第10回討論会、2012年7月27日・横浜
- 26 Tsugio Sato, Qiang Dong, Shu Yin, Solvothermal Synthesis and Oxygen Storage Capacity of Ce and Zr-based Mixed Oxide Nanoparticles, 4th International Congress on Ceramics, 2012年7月17日, Chicago, USA
- 27 董強、殷シュウ、佐藤次雄、Preparation and characterization of CeO₂-ZrO₂-SnO₂ solid solutions for catalytic applications, 無機マテリアル学会第124回学術講演会、2012年6月8日、船橋
- 28 Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato Preparation of Ce_{0.5}Zr_xSn_{0.5-x}O₂ solid solutions with enhanced oxygen storage capacity for catalytic application via a facile solvothermal route, 14th International Association of Colloid and Interface Scientists, 2012年5月18日, 仙台
- 29 篠原厚子、松川岳久、熊坂利夫、佐藤次雄、千葉百子、横山和仁、吸入曝露したセリウムとユーロピウムの肺内動態と骨への移行、日本希土類学会第29回希土類討論会、2012年5月15日、札幌
- 〔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〕
ホームページ等
http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CE NIM/field_eimc.html
6. 研究組織
(1)研究代表者
佐藤 次雄 (SATO, TSUGIO)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：90091694
- (2)研究分担者
殷 シュウ (YIN, SHU)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：40271994