

令和5年度 学内研究助成金 研究報告書

研 究 種 目	<input checked="" type="checkbox"/> 奨励研究助成金	<input type="checkbox"/> 研究成果刊行助成金
	<input type="checkbox"/> 21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	<input type="checkbox"/> 国際共同研究推進助成金
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
研 究 課 題 名	欠陥スピネル構造を有する新規酸素吸放出材料のメカニズム解析	
研究者所属・氏名	研究代表者： 理工学部応用化学科・朝倉博行 共同研究者：	

1. 研究目的・内容

自動車から排出される未燃焼の炭化水素や一酸化炭素あるいは窒素酸化物といった有害物質は Rh, Pd, Pt などの貴金属元素を用いた自動車排ガス浄化触媒（三元触媒）によって浄化，大気中へと排出されている。電気自動車への転換が進行しているものの，国際エネルギー機関の推計によれば，2050年においてもハイブリッド自動車を含む内燃機関搭載型自動車が依然として自動車生産量の半分以上を占める。すなわち，環境負荷の小さい自動車排ガス浄化触媒の開発は依然として重要な課題の1つである。三元触媒は一酸化炭素などの酸化と窒素酸化物の還元反応の両方がうまく進行するように，酸素吸放出材料が助触媒として用いられて酸素濃度が調節されている。現在，助触媒としては，高い熱安定性と酸素貯蔵容量を有する $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体をベースとした材料が実用化されている。

一方，貴金属元素ではなく，汎用元素を使用した三元触媒として唯一実用化されている Rh-Fe 系触媒について，その動作原理などの検討を進めていたところ，カチオン欠陥スピネル構造を有する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Fe を添加すると，Fe が四面体サイトの一部に置換固溶した Fe-doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成，結晶構造を維持しながら，酸素吸放出作用を示し，Rh-Fe 系触媒が高い活性を維持する重要な要素であることを見出した(*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13, 24615.)。

本研究では，希少元素を利用した酸素吸放出材料である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体を希少元素フリーの Fe-doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に置き換えることを目標に，酸素吸放出容量，速度および反応機構に関する基礎的な研究を行っている。

2. 研究経過及び成果

γ - Al_2O_3 に Fe を添加後、酸化及び還元処理を経ると、欠陥スピネル構造(AB_2O_4)を有する γ - Al_2O_3 の A サイトに Fe が置換固溶されることがわかっている。この物質は 500 度において重量比で 1.2wt%程度の酸素吸放出容量があり、同条件であれば CeO_2 - ZrO_2 固溶体に匹敵する。

しかし、自動車排ガスは運転状況によっては 1000 度にも達する。Fe-doped γ - Al_2O_3 を空气中 1000 度で焼成すると、 γ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 に相転移を起こし、酸素吸放出容量が大幅に低下する。 γ - Al_2O_3 に構造が類似した ZnAl_2O_4 や MgAl_2O_4 が高温でも安定であることに着目し、Zn や Mg を添加することで熱耐久性の向上を試みた。Zn および Mg のいずれの添加でも熱耐久性の向上が確認されたが、特に Mg で熱耐久性の向上が顕著であり、1000 度での焼成を経ても、酸素吸放出容量の元の 80%以上を維持した。

更に、酸素吸放出過程の材料の構造変化を明らかにするために、茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構にある Photon Factory にて、Mg, Fe-doped γ - Al_2O_3 が実際に酸素吸放出を起こしている実験条件下での Fe の酸化状態と局所構造、および Fe の酸化還元に伴う格子定数の変化をその場観察できる in situ XAS/XRD 測定を行った。その結果、500 度における酸化還元では Fe は完全に Fe^{2+} まで還元あるいは Fe^{3+} まで参加されていることが確認できた。さらに、Fe のイオン半径の変化に起因すると考えられる格子定数の変化を明らかにすることができた。酸化還元は一粒子ずつの表面から内部へ進行すると考えられるため、反応中期では表面と内部の酸化状態が異なる状態がとらえられる可能性もあったが、実際には中間状態は観測できなかった。これは粒子全体の平均的な状態を観測しているためと推測され、一粒子ずつの酸化還元は十分早いことが示唆された。

3. 本研究と関連した今後の研究計画

当初、酸化還元状態は試料を熱重量分析装置に設置し、酸素あるいは水素を流した時の重量変化で評価していた。水素による還元では生成した水の脱離の影響も考える必要があるため、現在は酸化反応に着目して、そのメカニズムを検討している。Mg の添加により熱安定性は向上したものの、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体に比べて酸素吸放出速度が遅いこともわかっている。今後はさらに異種元素ドーピング等を行うことで反応速度の向上を目指すとともに、反応機構に関する基礎的な研究を行っていく。

4. 成果の発表等

発表機関名	種類(著書・雑誌・口頭)	発表年月日(予定を含む)
第 132 回触媒討論会	口頭	2023 年 9 月 13 日
第 1 回量子ビーム分析アライアンス 成果報告会	口頭	2023 年 9 月 22 日
第 17 回触媒道場	口頭	2023 年 9 月 21 日
セラミックス協会関西支部第 17 回学 術講演会	口頭	2023 年 7 月 14 日