

排ガス浄化触媒材料セリアージルコニア化合物の結晶構造の精密化

利用者 脇田崇弘¹、松下能孝²、北澤英明²、今瀬肇³

所属 ¹第一稀元素化学工業(株)、²物質・材料研究機構、³茨城県企画部

緒言

CeO₂、CeO₂-ZrO₂やCeO₂-ZrO₂-Y₂O₃材料は、自動車排ガス浄化の助触媒として利用されており研究も盛んに行われている[1-3]。CeO₂-ZrO₂固溶体の結晶構造については、八島ら[4-8]によって研究されており準安定正方相であるt'やt''相の存在、これらの空間群がP42/nmcに帰属されることなどが報告されている。しかしながら、CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃固溶体の結晶構造については検討されていない。そこで本研究はY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}固溶体の296 Kおよび773 Kでの中性子回折データのリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。さらに、同じ結晶構造を持つCeO₂と比較した。

実験

日本原子力研究開発機構に設置されている高分解能中性子粉末回折装置HRPDを用い、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}およびCeO₂を296 Kおよび773 Kでその場測定した。得られたデータはプログラムRIETAN-FP[9]を用いてリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。

結果と考察

Fig.1(a)に296 KにおけるY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の中性子回折プロファイルを示す。空間群を仮定してリートベルト解析を行った。その結果、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の格子定数は $a = 5.3062(3)$ 、等方性原子変位パラメーター U はYとCeとZr原子($U(Y,Ce,Zr)$)が $0.0084(4)$ 、O原子($U(O)$)が $0.0240(4)$ のように精密化された(Table 1)。次に、773 Kで測定したY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の中性子回折データをリートベルト法により解析した(Fig.1(b))。格子定数は $a = 5.3062(3)$ 、等方性原子変位パラメーター U は $U(Y,Ce,Zr)$ が $0.0128(3)$ 、 $U(O)$ が $0.0304(4)$ のように精密化された(Table 1)。格子定数は773 Kの方が296 Kより大きな値を示した。

等方性原子変位パラメーター $U(Y,Ce,Zr)$ と $U(O)$ の値は、773 Kの方が296 Kより大きな値を示した。さらにその値は、 $U(O)$ の方が $U(Y,Ce,Zr)$ より大きかった。次に、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}とCeO₂の酸素原子の等方性原子変位パラメーター $U(O)$ を比較した。その値はどちらの温度でもCeO₂よりもY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の値の方が大きかった。これは、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の酸素原子はCeO₂よりも高い拡散性を有していることを示唆している。

参考文献

- [1]. H.C. Yao, Y.F. Yao, *J. Catal.*, **86**, 157(1984).
- [2]. M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Comp.*, **193**, 73(1993).
- [3]. Y. Sakamoto, K. Kizaki, T. Motohiro, Y. Yokota, H. Sobukawa, M. Uenishi, H. Tanaka, M. Sugiura, *J. Catal.*, **211**, 157(2002).
- [4]. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1745(1993a).
- [5]. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2865(1993b).
- [6]. M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1067(1994a).
- [7]. M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1869(1994b).
- [8]. M. Yashima, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, M. Kakihana, M. Yoshimura, T. Mori, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 182(1998).
- [9]. F. Izumi, K. Momma, *Solid. State Phenom.*, **130**:15 (2007).

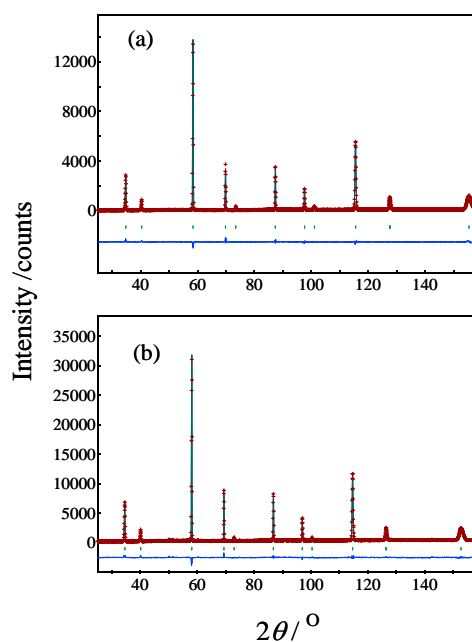


Fig.1. Rietveld fitting pattern for neutron-diffraction data of the Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9} measured at (a) 296 K and (b) 773 K.

Table 1. Crystal parameters and reliability factors of Rietveld analysis of Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9} and CeO₂ measured at 296 K and 773 K.

		Y _{0.2} (Ce _{0.5} Zr _{0.5}) _{0.8} O _{1.9}		CeO ₂	
		296	773	296	773
Temperature (K)		296	773	296	773
Space group					
Unit-cell parameters	a (Å)	5.27658(11)	5.3062(3)	5.40626(14)	5.43845(12)
Cations	Site	4a	4a	4a	4a
	g (Cations)	1.0	1.0	1.0	1.0
O	U (Å ²)	0.0084(4)	0.0128(3)	0.0055(4)	0.0045(4)
	Site	8c	8c	8c	8c
	g (O)	0.954(5)	0.940(4)	1.0	1.0
	U (Å ²)	0.0240(4)	0.0304(4)	0.0091(4)	0.0111(3)
Reliability factors in the Rietveld analysis	R_{wp} (%)	9.47	6.27	13.84	8.94
	R_p (%)	6.87	4.73	9.62	6.93
	GoF	1.23	1.48	1.19	1.91
	R_i (%)	3.73	4.33	4.46	9.79
	R_f (%)	2.43	2.70	3.17	5.65