

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2018PM0019 実験課題名(Title of experiment) 三元触媒に関する構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 松川 健 所属(Affiliation) 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター		装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA: BL20 実施日(Date of Experiment) 2018/4/1

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>二酸化セリウム(CeO_2: セリア)は三元触媒として広く応用利用されている触媒材料の1つである。昨年度の実験課題において水素雰囲気中でセリアは恒温保持時間に依存して異なる化学変化を示すことを明らかにした。実用的な触媒反応を理解するうえで、触媒材料の結晶構造を恒温保持依存性や温度変化の観点から評価することが重要である。セリウムのような重元素の周りの酸素や水素原子の向上因子は X 線回折では不得意とすることから中性子回折を用いてリートベル解析から構造評価を行った。本研究では、中性子回折を用いて、高温かつ水素雰囲気条件下におけるセリアの結晶構造変化を、時分割測定並びに温度変化させて構造解析を実施した。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>セリア粉末結晶は、和光純薬(株)により購入した(純度 99.5%以上)。その白色のセリア粉末試料を、ペレット化(5.7 g/cm^3)して 1000°C で 8 時間焼結させた。</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>中性子回折は、iMATERIA(BL20)で実施した。高温ガス雰囲気炉内において、セリアの結晶構造恒温保持時間依存性を調査した。炉内の石英ボート上にセリアペレットを置き、$3\%H_2+N_2$ ガス(流量: 50 ml/min)中で、800°C(昇温速度: 10°C/min)において 20 時間で実験した。その 20 時間分の蓄積データは、1 時間毎の時分割データとして計 20 個の回折データとして解析に用いた。その後、800°C から室温まで 100°C 毎に温度降下(速度: 10°C/min)させて測定した。1 点における測定時間は 40 分である。リートベルト解析は、背面バンクのデータを使用した(解析ソフト: Z-Rietveld)。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図 1 に、800°Cで 20 時間恒温時間保持したセリアの時分割回折パターンを示す。その回折ピークは保持時間と共に高 d 領域へとシフトしている。解析の結果、3 時間目までは非局在化した水素による、部分的な OH 基形成が存在し(CeO_2H_y , ($0 \leq y \leq 1$)), それ以降で酸素欠損に伴うセリウムの還元が生じている。その欠損量に伴い、セリアの酸素欠損構造量も増えているために、格子定数の増加が観測された。図 2 に 800°C から室温(RT)までのセリアの温度変化を示す。500°Cで低 d 領域に新たな回折ピーク(副相)を観測し、また、400°C以下で主相が完全に別構造に変化していることが分かる。500°Cでは、両相は立方晶系酸素欠損構造であったが、その欠損構造はそれぞれ $\text{CeO}_{1.89}$ と $\text{CeO}_{1.94}$ であった。400°C以下において、室温で主相は三斜晶 $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ に構造相転移していた。また、興味深いことに、副相は CeO_2 に戻っていた。

温度冷却に伴う副相の出現のメカニズムをセリア粒子モデルで考察すると、高温(800°C)では、セリア粒子全体に熱の伝わり及びHの取り込み拡散が生じており、バルクの還元(酸水酸化物形成から酸素欠損)が経時的に進行すると考えられる。一方で、温度冷却した際(500°C以下)、熱は粒子中心までは伝わらず、粒子中心は還元女権から外れると考えられる。この際、粒子中心の還元された立方晶系酸素欠損セリア(CeO_{2-x})は、Ceが4価へ戻ろうとするため、酸素を粒子外側のセリアから供給する。そのため、粒子中心部は CeO_2 が復活し、外側のセリアはさらに酸素を奪われて還元が進行する。この時、格子ストレスが生じて歪んだ酸素欠損構造が析出すると考えられる。

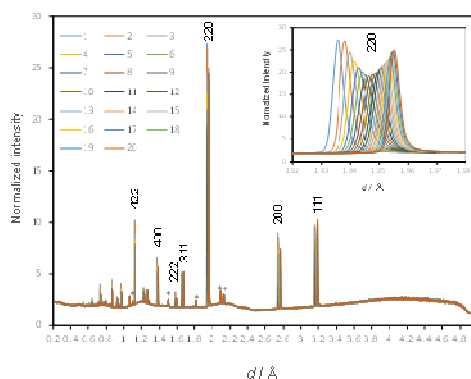


図 1 800°Cにおける 20 時間恒温時間保持したセリアの時分割中性子回折パターン。挿入図: 220 面の拡大図

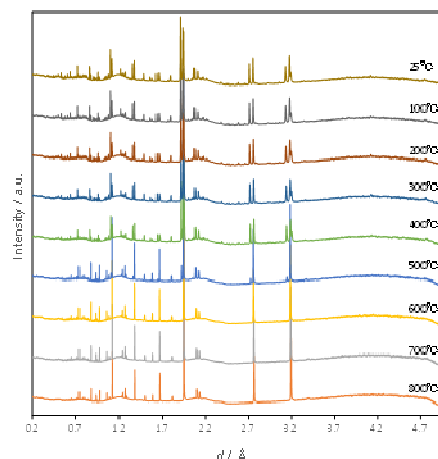


図 2 800°Cから室温までのセリアの粉末中性子回折パターン

4. 結論(Conclusions)

中性子回折を用いて、水素雰囲気中のセリア結晶構造の高温保持依存性及び温度依存性を評価した。セリアは、800°Cにおいて恒温保持時間に依存して、酸素欠損が進行していく。高温では、セリア粒子全体に、熱及び水素が拡散することにより、バルク全体で還元反応が進行する。温度冷却時では、セリア粒子中心部に熱及び水素が拡散せずに、外側のセリ相から酸素を奪い酸化反応が生じる。一方外側のセリア層は、急激な酸素脱離により三斜晶系酸素欠損構造を引き起こしている。以上より、セリアの還元反応は、温度(冷却過程)及び保持時間に依存して反応場が異なる。