

セリアと自動車触媒

小澤正邦

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
507 - 0071 岐阜県多治見市旭丘10 - 6 - 29

Ceria and Automotive Catalyst

Masakuni Ozawa

CRL, Nagoya Institute of Technology, Tajimi, 507-0071, Japan
Phone 81-572-27-6811, FAX 81-572-27-6812, email ozawa@crl.nitech.ac.jp

This article focuses on the role of cerium oxide (ceria, CeO_2) and the mixed oxide of ceria-zirconia system, which are important as an excellent promoter for oxygen storage capacity in automotive three way catalyst, for readers in ceramic engineering field. Automotive three way catalyst system (TWC) is generally operating under the condition of the certain range in air-fuel ratio (A/F). Most automotive catalysts consist of precious metals such as Pt, Rh and Pd, promoters and transition-alumina support. CeO_2 can provide oxygen for oxidizing CO and HC under rich A/F condition, and remove it from exhaust gas phase for reducing NOx under lean A/F. For the highest purifying activity, the action that Ce^{4+} in CeO_2 lattice easily changes to Ce^{3+} is useful. Its nonstoichiometrical behavior in the state of crystalline fluorite-type oxide is essential for this catalytic operation. The practical use of automotive catalyst under harsh condition has required better durability performance of catalysts for advanced engine systems, which are matched in various kinds of new version automobiles. Ceria-zirconia system, which was first developed by Ozawa and coworkers in 1980's, has been still important composition in recent automotive catalysts. Here, it is described that alumina-supported ceria is affected by the addition of zirconia regarding with specific surface area stability. Newly, the fractal sintering of zirconia based powders has been investigated by neutron scattering techniques in order to describe powder-state sintering in a catalyst. This is a short review on the role of the ceria mixed oxides and possibility of ceria-related technology for future ceramic science.

1. はじめに

世界で初めてマスクー法をクリアーして、自動車開発史の伝説となったホンダのCVCCエンジンをはじめとして、日本の優れた低公害エンジン技術は、新自動車の開発のかねめとしていまも生き続けている。

1980年代後半、欧州排ガス規制に適合するため、低NOx排出量化技術が達成でき、高速走行時の高温排ガスに耐え、長期の触媒浄化耐久性を維持する自動車触媒が要求された。世界の自動車メーカーの開発競争となったが、耐熱担体とセリア-ジルコニア助触媒の開発など、高性能エンジンに適応した触媒材料技術による開発がこれを解決した。助触媒であったセリウムにジルコニアを固溶させた固溶体触媒が、広く実用化され、セリア-ジルコニア固溶材料そのものの需要を生み出した。そして、その後のセリア-ジルコニア材料の高度な研究開発の展開もめざましいものがある。学術的にみても、現在では

欧州、米国の自動車触媒研究で主要な研究課題のひとつとなっている。本稿では、現行の自動車排ガス浄化技術におけるセリア（酸化セリウム）およびセリア-ジルコニアの役割について解説するとともに、関連する新材料の開発例についても述べる。

2. 自動車触媒

(1) 自動車と排ガス

各種エンジンはガソリンや軽油の燃焼が可能なかぎり効率良く行われるよう設計され、また制御されている。しかし、温度や空気の混合比などの変動条件によって、燃焼状態が理想的でなく、完全燃焼ができない場合がある。その排ガスには、有害な一酸化炭素(CO)や窒素酸化物(NOx)、未燃の炭化水素(HC)が含まれ、これらの有害ガスは、人体に直接害をおよぼすとともに、光化学反応を起こし微粒子と結合するなどして、広範囲の

大気汚染や被害をもたらす原因となる。これらの排ガスを化学反応の設計と材料技術によって除去するのが、自動車触媒技術であり、現在までのたゆみない開発努力の結果、すぐれた環境保全技術として発展した。

地球温暖化をめぐる世界的な環境保全への要請は強く、燃費および有害ガス排出の両面から、日本、欧米各国で厳しい環境規制が実施され、また将来もその強化が予定されている。このような事情から、自動車メーカーでは、排ガス処理技術の高度化に多くの努力を払ってきている。現在および将来の自動車業界では、環境技術は、各社の覇権を決するような重要な技術であるとして、関心が高まっており、これに刺激されて関連のシステムや材料技術の高度化が進んできた。

(2) 排ガス浄化システムと希土類元素

自動車エンジンからの排ガスは、床下の管、触媒コンバーターを通してマフラーから排出される。一般にエンジンからの燃焼排ガスは、室温から1000 付近の高温まで変化し、また、有害ガスである一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素を、希薄な濃度で含んでいる。さらに、エンジンの排気量と回転数の関係から、大量の排ガスが放出される高流速下で、これらの処理をおこなわねばならない。すなわち、通常の触媒反応の概念では考えられないような厳しい条件で排ガスを処理している触媒である。

このため、単純に触媒容器を装着するだけではなく、酸素センサー（ジルコニア）を用いた精密な空気と燃料の割合（A/F）の制御をはじめとして、空気流入経路と混合の制御、電子制御による着火時期制御などがなされている。（図1）エンジン技術の進歩とともに、触媒システムも進歩し、エンジンとのマッチングやシステム全体の設計に対する新触媒の開発も盛んに行われている。

これら触媒本体に用いられる材料および触媒組成物には、希土類元素が重要な役割を演じている¹⁾。とくに、触媒コート層や複合触媒本体成分の中のセリウム元素は、後に述べるような「酸素ストレージ能：OSC（Oxygen Storage capacity）」によって、制御系全体の設計にも影響するような大きな役割をもつにいたった。

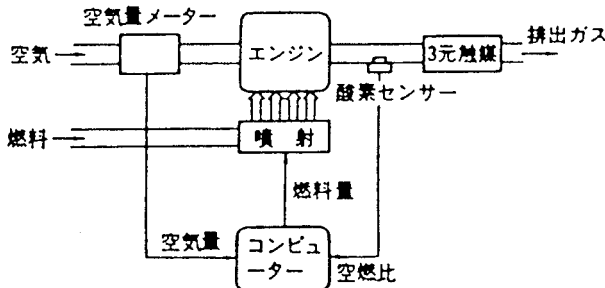


図1 エンジン排ガス浄化システムの概念図：燃焼条件の最適な空気/燃料比（A/F）を保つことが必要であるため、酸素センサーと燃料供給システムが必要である。

3. セリウム酸化物の酸素ストレージ能

(1) 助ける触媒

主触媒を助ける反応促進機能をもつ成分を総称して助触媒という。セリウムは助触媒の一つの成分である。排ガス浄化反応は、複雑な反応の連鎖によるため、各素反応に特有の触媒作用を有する助触媒が考えられる。セリウムをはじめとして、希土類金属酸化物はしばしばそれらの反応を促進する物質として研究されてきた。70年代後半に自動車触媒が実用化される中で、フォード社を初めとする自動車会社の研究者らは、セリウムの添加が空燃比変動による浄化率の低下を抑制することを報告した²⁾。

セリウムが、助ける触媒の存在ながら自動車触媒の主役と並ぶ重要な役割をもつにいたったのには、冒頭で述べたように1980年代の各国の厳しい排ガス規制強化という背景がある。とくに、欧州での規制は、走行条件が厳しく排ガスの高温化が避けられないにもかかわらず、その規制値は米国カリフォルニア州の大気汚染防止法に匹敵するもので、高い耐久性が要求され、以後の自動車メーカーの環境対策技術の優劣を試す試金石となっていった。80年代後半になって、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの共存によって著しいOSC向上効果が実現されることがわかり、90年代には高性能OSC材料そのものが研究開発対象となるまでに広がりを見せ、世界各国での開発が進められ、また基礎研究が特に欧州の研究者らによって盛んに行われている。セリウム材料は、現在では、貴金属と並んで自動車触媒に不可欠で、大量に用いられるようになっている。

(2) セリウムの役割

自動車触媒におけるセリウム元素の主な役割は次のようであるといわれている³⁾⁻⁶⁾。

- 1 貴金属触媒の耐久性向上
- 2 水性ガスシフト反応等の反応促進

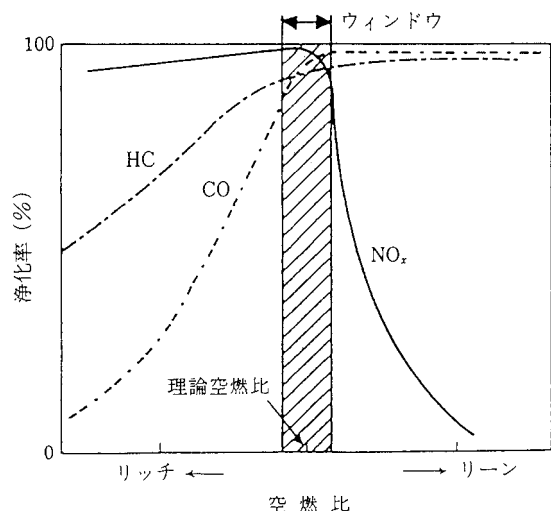


図2 自動車触媒（3元触媒）のA/Fと3成分（3元）ガスの浄化率の関係：ウィンドウ内で制御するとどのガスに対しても有効な浄化触媒として働く。

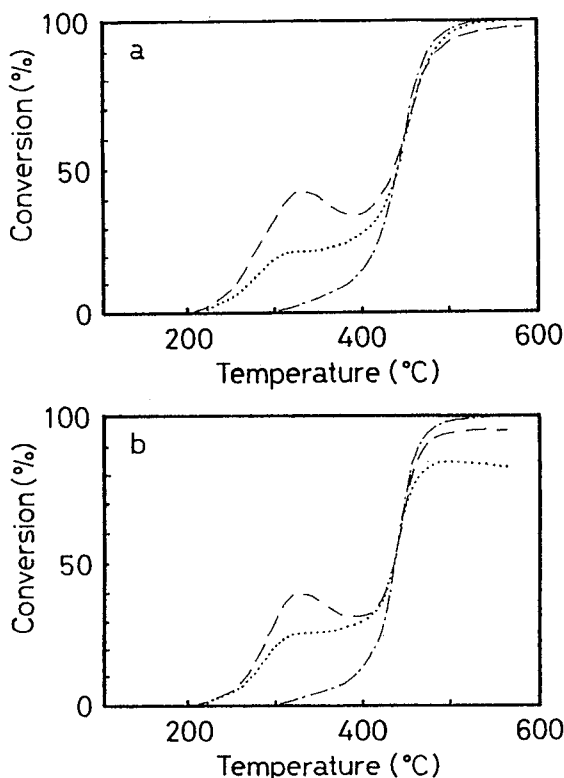


図3 白金/アルミナ触媒上の3成分ガス(CO, NO, HC)の浄化率の温度依存性: (a)はA/F変動なし, (b)は変動条件下。組成変動によって浄化率が低下する。(----- NO, CO, - - - - - HC)

3 酸素ストレージ能(酸素を貯蔵供給する能力)

このうち、第三の酸素ストレージ能(OSC)は、現在のエンジンシステムにおいて重要な要素であり、セリウムのもっとも大切な役割で、また開発課題としても重要である。

自動車触媒における浄化性能の実際的な制御方法は各種のエンジン設計によって多少異なるが、エンジンの作動条件によって変動する空燃比(A/F)を一定の狭い幅に抑えることに特徴がある。酸素センサーによりA/Fをを保ち、最適の燃焼条件と排ガス浄化のための反応条件をつくりだしている。(図2)しかし、排ガスに含まれる微量の有害ガスは、実際には、担体上の触媒貴金属や助触媒酸化物上に吸着し、その上で触媒反応を起こすことによって浄化される。これら一連の反応過程の進行は、かなりミクロな空間で反応条件、とくにガス組成が維持されなければならないため、高い浄化性能が要求される近年のエンジンシステムでは、マクロに制御されたA/F値だけでは十分に浄化触媒性能を発揮させることができない。そのため、触媒層自身に、ミクロな空間でA/F値を制御するような機能が求められる。このような機能を達成しているのが、自動車触媒の酸素ストレージ能(OSC)と呼ばれる作用である。

図3は、3成分のガス(CO, NO, HC)を浄化する時、ガス組成変動によって浄化率が低下(aからbへ)することを示している。図4は、後で述べるようなジルコニア添加セリウムを加えた触媒の浄化率で、図3bと同

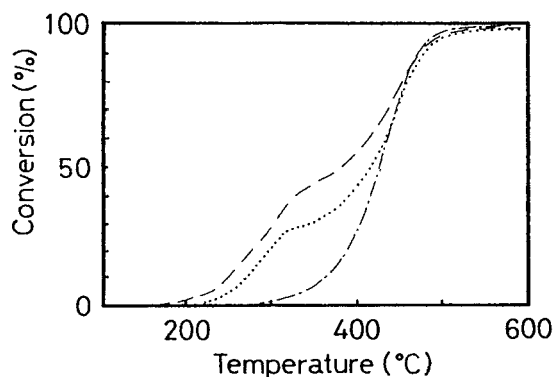


図4 セリア-ジルコニア助触媒を添加した白金/アルミナ触媒上、図3(b)と同じ変動条件下で測定した浄化率の温度依存性。図(b)と本図を比較すると、OSC作用によって、300以上の浄化率が大幅に向上している。(----- NO, CO, - - - - - HC)

表1 自動車触媒に使われる材料

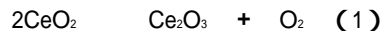
機能部品	材料, セラミックス
・酸素センサー	イットリウム添加ジルコニア等, 素子材料
・触媒コンバーター	希土類添加耐熱合金パッケージ
・触媒ハニカム担体	コージエライト, 耐熱合金モノリス
・触媒コート層	アルミナ, ランタン, セリウム等含有微粒子
・複合触媒組成	貴金属, セリウム, ジルコニウム等含有微粒子

じガス組成変動条件下でも高浄化率を維持している。つまり、セリウム系助触媒は、そのOSC作用によって、酸素センサーで制御できないような排ガスでも処理できる活性を自動車触媒にもたらすことができる。

4. 高性能セリウム複合酸化物の作用メカニズム

(1) セリウム酸化物のレドックス反応

二酸化セリウムは4価のセリウムイオンよりなる酸化物で、セリウムイオンの価数変動, $Ce(4+) \rightleftharpoons Ce(3+)$ に伴うレドックス反応により、三酸化二セリウムに変化するとされている。



実際の排ガス浄化触媒に想定される反応(表1)のうち、酸化反応は本来、酸素過剰下(リーン)で、還元反応は酸素不足下(リッチ)で起こるが、排ガス触媒上ではこれらの素反応は一連の反応として観察され、最終的に CO_2, N_2, H_2O の生成する反応となる。二酸化セリウムは、酸化反応に対しては酸素を放出し、還元反応に対しては酸素を吸収して、これらの反応を助けるのである。

排ガスのリッチ・リーン組成変動による素反応変化はきわめて複雑であり、触媒反応の研究として、CO-NO系や、NO-H₂系などさまざまな反応系について、Pt, Rhなど貴金属成分の違いや、セリウムをはじめとする多くの金属酸化物成分を含む助触媒効果が研究されてきた。つまり、触媒反応系でのセリウムの助触媒効果は、実は単純ではない側面もある。いわゆるOSCはこれらの

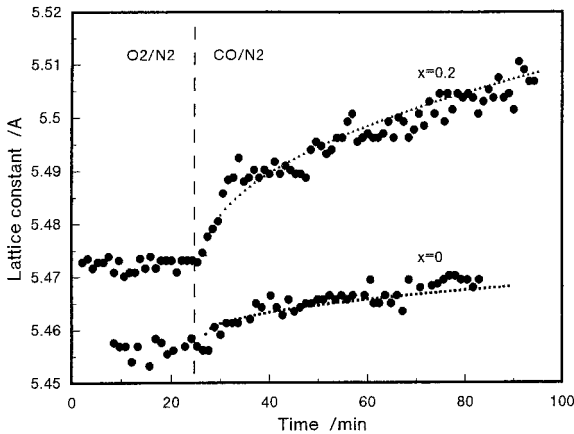


図5 二酸化セリウム (xは、セリウムに対するランタンの添加原子比)の一酸化炭素 (CO/N₂混合ガス中)による還元反応における、格子定数のその場X線回折観察データ。立方晶セリアの格子定数が時間とともに連続的に増大し、蛍石型構造を保ったまま、反応(2)が起きている。

総合的な結果として触媒にあらわれるため、さまざまな観点から研究が進んでおり、最近では、とくにセリウム酸化物の固体状態の面からその成果が多くあらわれるようになった。

(2) 非化学量論性とOSC

二酸化セリウムは、蛍石型構造をとる安定な酸化物であるが、還元条件下で酸素欠損の生成を伴い、非化学量論性酸化物を形成する。二酸化セリウムの状態が変化することにより、絶縁性と電子伝導、イオン伝導を示し、それらとf電子と特有の電子配列、価数揺動が関係すると考えられることから、物性的な基礎研究の対象としても興味深い。OSC向上のためには、酸化セリウム自身の性質を研究する必要がある。上記の反応は、結晶構造を考慮するとCeO₂とCe₂O₃間の構造の違いのため、単に酸素の放出吸収以外の固体構造変化を伴うことになり、速い触媒反応には追従できないと考えられる。酸化セリウム上で、数百以下の比較的低温で起こる還元反応と酸化反応がOSCに直接寄与するが、これらの速やかなレドックス反応は、非化学量論的な化合物CeO_{2-x}の生成による。



セリウムイオンの価数変化と同時に、格子内酸素の放出吸収が起こり、OSCが発揮される。したがって、セリウムと他の成分の複合化や固溶体形成をさせる場合でも、セリウムのレドックス反応が非化学量論性を利用して有効に働き、また結晶格子内の酸素の放出吸収が速ければ、この反応は大きく促進される。たとえば、図5は、X線回折でランタン添加酸化セリウムと一酸化炭素の反応をその場観察し、立方晶の酸化セリウムの格子定数変化を追跡した結果である。結晶構造は立方晶を保ち、セリウムは4価より3価イオンの方がイオン半径が大きいため、3価イオンの生成による格子定数の増加が観察され、上記(2)の反応が起きていることがわかる⁷⁾。

しかしながら、実際、高いOSCを出現するセリア系材料がどのようなメカニズムで働いているかは、現在も、

表2 自動車触媒での浄化反応

CO	+	O ₂		CO ₂
HC	+	O ₂	H ₂ O	+ CO ₂
H ₂	+	O ₂	H ₂ O	
NO	+	CO	N ₂	+ CO ₂
NO	+	H ₂	N ₂	+ H ₂ O
HC	+	NO	N ₂	+ H ₂ O + CO ₂
CO	+	H ₂ O	CO ₂	+ H ₂
HC	+	H ₂ O	CO	+ CO ₂ + H ₂

未解明のままである。その研究には、中性子回折、中性子散乱法、EXAFS、放射光X線構造解析など物理的な方法も多く用いられるが、実際の触媒が作動する条件で何がおきているか調べることはなかなか困難である。セリアの非化学量論性だけでは、その現象は説明できず、結晶構造、表面活性サイト、貴金属との相互作用、反応中間体など、触媒と材料の観点からも、多くの研究が続けられているところである。

5. セリア - ジルコニア助触媒

セリア - ジルコニア助触媒の開発は、実用化研究が先行し、並行して実触媒上の添加物、ランタン、ジルコニウム、バリウム等が貴金属触媒の性能と耐久性向上に有効であることも調べられている⁸⁾⁻¹⁰⁾。セリア-ジルコニア系は、特に優れたOSCをもたらす、広く実用化されるとともに、その後今日にいたるまで、OSCのメカニズム、酸化物の状態、添加物効果などが詳細に調べられ興味ある研究課題として多くの研究者により研究されるよ

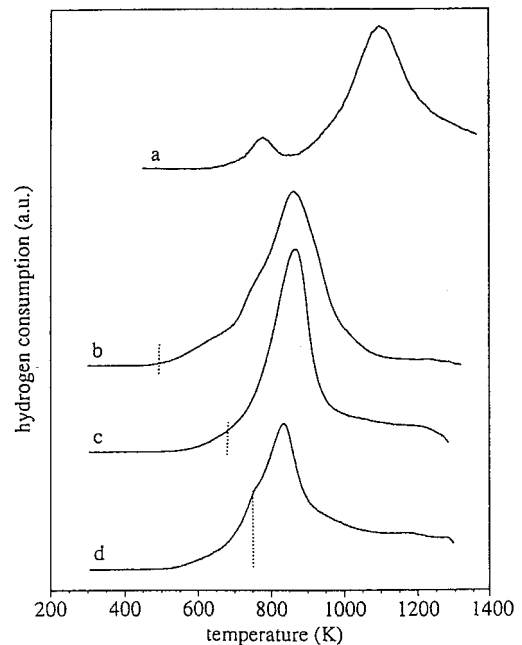


図6 CeO₂ (a) とCe_{1-x}Zr_xO₂ (b: x=0.8, c: x=0.5, d: x=0.2) 上の水素反応量: ジルコニウム添加によって、反応が低温で開始し、OSC (この場合は酸素放出能) が高まることを示している。

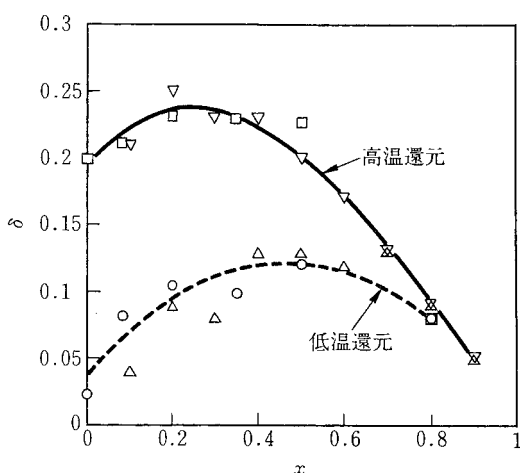


図7 Ce_{1-x}Zr_xO₂を低温(700-900K)と高温(1300K)で水素還元したときの還元程度: Ce_{1-x}Zr_xO₂の酸素ストレージ能(OSC)の最適組成域が反応温度によって異なることを示す。

うになった。

図6はその研究例¹¹⁾で、酸化物と水素との反応量を、温度を上げながら測定すると、酸化セリウムでは、主に1100K付近で反応するのに対し、ジルコニウム添加セリウムでは800-900Kの低温で反応するようになることを示している。すなわち、図3と4で示したようなセリウム-ジルコニウム添加による浄化率向上が、リッチ条件を模擬した水素との反応による低温酸素放出現象と深く関係している。

一般に、セリアにジルコニアを添加すると、排ガス組成変動下での触媒浄化率が著しく向上する。浄化反応中のOSC作用を模擬して、水素還元による酸素放出や還元後の酸素吸収でOSC量を測定することが行われている。OSCがどの組成で最高になるのかについて、図7にその例を示すが、使用する温度域や作製条件に依存しているようであり、研究者によっていろいろな報告がなされている^{3),12)}。

また、実用上の触媒化の観点からは、触媒成分全体を考慮した種々の添加方法や混合方法など、触媒の作製プロセスも重要である。自動車触媒の開発にならって材料開発の一環として高OSC材料そのものをセラミックス技術や微粒子合成技術などを応用して開発研究する動きがあらわれ、新しい材料が提案されている¹³⁾⁻¹⁵⁾。すなわち、

セリウム系触媒材料の研究開発は、自動車触媒市場を背景にした材料科学と触媒化学の学際的な研究開発課題であるといえることができる。

6. セリア系助触媒のシンタリング現象

自動車触媒は、白金等の貴金属、助触媒、触媒担体で構成され、それらの組み合わせで高性能を発揮する。不均一触媒における触媒反応を支配する最も重要な因子は、固体表面における活性反応種の励起であるから、これに必要な活性点の数の増加は重要な制御課題となる。高温触媒において、シンタリングの抑制によって、実効的な表面積を増加させる、すなわち耐熱性向上によって高温での比表面積を維持させることは、もっとも単純ながら、しかし大切な活性向上因子である。

ここでは、実用上重要な助触媒であるセリアと熱的な変化およびシンタリングについて述べる。表3に、高温シンタリング現象とセリア-ジルコニア助触媒の利用の関係を掲げた。触媒調製時には、前駆体の熱分解と微視的な反応、微粒子の成長をともなう現象がある。触媒使用時には、高温排ガスや触媒の温度上昇による微粒子の焼結と粒成長、相分解や結晶構造の原子レベルの変化が予想される。これらの総合された結果として、セリア系助触媒の活性と耐熱性、耐久性があらわれる。触媒は微粒子状態を維持するために、それぞれに応じた特殊な合成・調製プロセスを必要とする。触媒のシンタリングは一般的なセラミックスの焼結理論等ではうまく説明できないことが多いが、それは、微視的な粒子間の反応や構造変化、初期凝集状態の複雑さのほか、酸化還元現象など、未解決の課題を含むからである。実用的なセリア-ジルコニア助触媒で、さまざまな合成手法と組成が提案されているのも、調整後の熱処理にともなう現象がまだ解明されていないことの現れであろう。

アルミナは、ひろく用いられている触媒担体であり、希土類元素で安定化したアルミナの開発は、自動車触媒の耐熱性向上に大きく寄与した。セリウム添加によっても、アルミナのシンタリングが抑制される¹⁶⁾。したがって、アルミナとセリアの相乗効果によって、比較的表面積の高いセリア粒子が担持されたアルミナーセリア触媒ができる。そして、さらに、アルミナにセリア-ジルコ

表3 セリア-ジルコニア系助触媒の調製と利用におけるさまざまな熱的変化の現象

プロセス	目的	温度領域	現象
<調製>			
化学合成反応	沈殿, 析出	室温付近	核生成, 化学反応
合成プロセス	焼成, 粉碎	~数百	固相反応, 焼結, 準安定相
<利用>			
自動車触媒化	貴金属担持	条件による	貴金属分散, SMSI効果
排ガス耐久使用	助触媒	~800	焼結, 固相反応, 被毒
排ガス高温使用	助触媒	1000 超	焼結, 固相反応

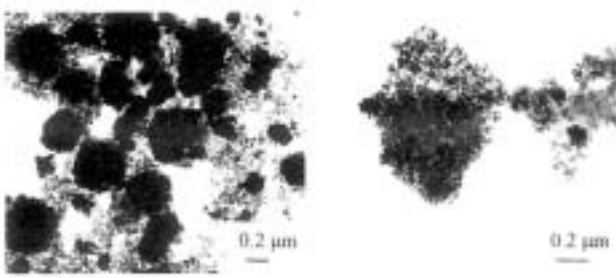


図8 アルミナ担体ど添加したセリア(左)とセリアージルコニア $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (右)微粒子の形態を示す透過型電子顕微鏡像。

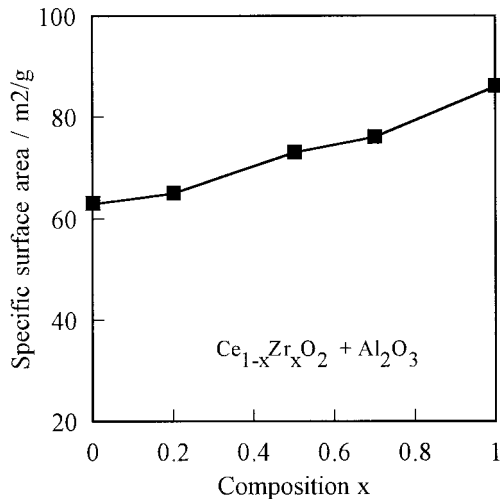


図9 アルミナ担体ど添加したセリアージルコニアの比表面積と組成の関係(800 °Cで熱処理後)。

ニアを添加した助触媒では、分散性向上とシンタリング抑制の効果によって、高温微細構造が維持された助触媒が形成される。図8は、アルミナにセリアおよびセリアージルコニアを添加した場合の微細構造の電子顕微鏡写真を示している。この写真では、アルミナは見えにくくなっており、平均の質量数の大きいセリアおよびセリアージルコニアが強調されている。セリアでは、粒子がアルミナ上に均一に分散せず凝集する傾向にあるのに対し、セリアージルコニアでは、アルミナ表面を覆うように細かい粒子が生成している。これは、助触媒におけるシンタリングが、粒子の接近と粗大化によって担体上で凝集をおこそうとするのを、ジルコニアの添加が阻害する現象をあらわしている。つまり、従来の担持触媒でも、セリアにジルコニアを加えれば、シンタリング抑制効果によって、表面積を維持し、活性低下を防止することができることが予想される。本系を比表面積でみると、図9のように、ジルコニア添加によって、熱処理後の表面積低下が抑制された。これは、単純化した例であるが、エンジン制御の実用条件下での触媒の微細構造と助触媒特性との関係は今後とも検討課題である。

7. フラクタルシンタリングとセリア添加ジルコニア微粒子

セリアージルコニア系で多く用いられる助触媒の利用



図10 フラクタルを表す平面上のクラスター(計算機シミュレーションによる)

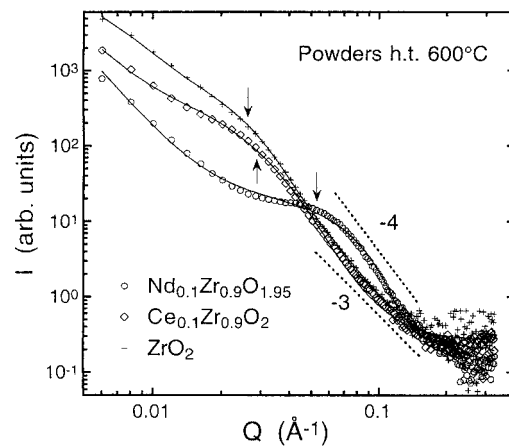


図11 ジルコニア微粒子の中性子小角散乱データ。

形態としては、上記の担持触媒のほかに、セリアージルコニア系の微粒子を独立に合成し、これを助触媒として触媒組成に加えることによって、もっとも酸素ストレージ能のすぐれた固溶体組成を、有効に活かそうとしている。この場合は、高温でセラミックス微粒子が、凝集状態で触媒層中に独立に存在し、そのシンタリングがおこると考えられる。そのセラミックス粒子組成自身のシンタリングを防ぐためとは、合成方法や組成を検討しなければいけないが、これらは、その助触媒粒子の履歴と特有であり、高温の現象もその影響を受ける。セリアージルコニアでは、作製方法ともよるが、場合により準安定な状態で作製され使用されるため、高温でさまざまな現象を伴い、固相反応、焼結と粒成長などがおこる。

筆者らは、フラクタル構造によって触媒微粒子の高温シンタリングを表現し、制御することを提案したので少し紹介する。フラクタル¹⁷⁾は、マンデルブローにより提唱された概念で、簡単といえば、ある図形がその倍率を変えてみても自己相似どみえるような現象をいう(図3)¹⁸⁾。

フラクタルシンタリングの概念は、フラクタル構造を維持させることによって、制御されたシンタリングをおこさせ、またその範囲を把握して、触媒の耐熱性の限界を理解しようとするものである¹⁹⁾。この系のシンタリングとフラクタルの関係を調べて、ジルコニアが600 °C付近でフラクタル構造を失うのに対し、セリア添加ジルコ

表4 ZrO₂微粒子のフラクタル解析結果

組成	熱処理 ()	フラクタル次元	結晶子径 (nm)	フラクタル領域 (nm)	比表面積 (m ² /g)
ZrO ₂	500	2.8	11	22	40
ZrO ₂	600	-	22	-	35
Ce _{0.1} Zr _{0.9} O ₂	600	2.9	20	500	26
Nd _{0.1} Zr _{0.9} O ₂	600	2.9	7	570	72

ニアでは、熱処理後もフラクタル構造を示し、これらが合成方法を反映した初期の粒子微細構造に依存することを報告した。図10は、フラクタル解析のために測定した、ジルコニア系微粒子の中性子小角散乱データである。小角部に粒子構造に特有の散乱が現れる。このデータについてフラクタル構造をもつとして散乱強度の計算を行うと、表4のようなパラメータが得られる。セリア添加ジルコニアは、フラクタル次元が2.9で、20nmの微結晶が500nmまでの範囲でフラクタル性の凝集粒子構造を維持している。混合組成の微粒子は、熱処理によっても、合成時の構造を維持しやすいようであるが、その効果は、混合元素によって異なっており、この場合はネオジムの添加効果大きい。このような安定なフラクタル構造をさらに高温まで維持するのに最適なパラメータが得られれば助触媒微粒子のシンタリングをもっとうまく制御できると思われ、今後の解析によってそれらを定量的に知ることができるのではないかと期待している。

どのような作製方法をとるにせよ、使用条件下でのシンタリング等の微細構造変化は避けるのが望ましく、これに向けた研究はさらに必要であろう。

8. セリア - ジルコニア系助触媒の将来

新しいOSC材料の開発の成功を通じて、セリウムは他の希土類とともに自動車触媒のキーマテリアルと目されるようになった。セリウム系触媒材料は、従来触媒が改良され、耐熱性リーンバーンエンジン用自動車触媒に広く応用されている。さらに、近年では、窒素酸化物と有害有機物を含むパティキュレート排出が問題となっているディーゼルエンジンにも、OSCや低温燃焼触媒がいろいろな形で応用され、浄化触媒の設計に利用されている²⁰⁾。

すでに詳細な研究開発が進んでいるセリウム-ジルコニウム系でも、その合成法、構造制御、さらにOSCのメカニズムについて未解明な部分が多く残っている。最近ではCe, Zrにさらに別の元素の複合化、また開発に平行して、触媒の基礎研究として貴金属、希土類等を添加した場合の挙動等、多く研究がなされている。複合酸化物の構造、組成、複合化方法、活性酸素種の挙動、触媒の素反応との関係、耐熱性等の耐久性の問題など、枚挙にいとまのないほどの課題が検討されており、文献もきわめて多数にのぼる状況である。また機会があればこの材料についての詳細な文献レビューも書きたい。

9. おわりに

最近では、触媒機能をもったセラミックスが、幅広い範囲で応用展開可能なシーズ材料であるとして、その研究が期待されてきている。不均一触媒において、シンタリングなどのセラミックス関連の現象は、古くから重要な課題であったにもかかわらず²¹⁾、これまでセラミックスの研究としてはあまり振り返られなかったように思われる。セラミックス作製技術やシンタリング制御のようなセラミックスの学理は、これからの自動車触媒の開発においても十分貢献でき、またそれによって新たな触媒材料の開発されれば、地球環境の改善に大いに役立ち、安心した市民生活の礎となるものと期待される。

参考文献

- (1) C.K.Narula, J.E.Allison, D.R.Bauer, H.S.Gandhi, Chem.Mater. 8 (1996) 984-1003
- (2) H.S.Gandhi, A.G.Piken, M.Selef, R.G.Delesh, SAE paper 76021 (1976)
- (3) 曾布川英夫, 足立吟也 編著「希土類の科学」(化学同人, 1999) p755-764
- (4) H.C.Yao, Y.F.Yao, J.Catal.,86 (1984) 254
- (5) A.Trovarelli, Catal.Rev.Sci.Eng.,38 (1996) 439-520
- (6) J.Kaspar, P.Fornasiero, M.Graziani, Catal. Today, 50 (1999) 285-298; Catalysis Today vol.50, No.2, "Recent Progress in catalysis by Ceria and related Compounds"
- (7) M.Ozawa, C.K.Loong, Catal.Today, 50 (1999) 329-342; M.Ozawa, M.Kimura, A.Isogai, J.Mater. Sci. 26 (1991) 4818
- (8) S.Matsumoto, N.Miyoshi, M.Ozawa, M.Kimura, SAE paper 891970 (Soc.Automotive Eng, USA,1989)
- (9) M.Ozawa, M.Kimura, A.Isogai, J.Alloy.Compds., 193 (1993) 73; S.Matsumoto, N.Miyoshi, K.Kanazawa, M.Kimura, M.Ozawa, Catalytic Science and Technology, v.1, p335 (Kodansha -VHC Tokyo, 1990)
- (10) M.Funabiki, T.Yamada, SAE paper 881684 (1988)
- (11) A.Trovarelli, F.Zamar, J.Llorca, C.Leitenburg, G.Dolcetti, J.T.Kiss, J.Catal. 169 (1997) 490
- (12) J-P.Cuif, G.Balanchard, O.Touret, A.Seigneurin, M.Marczy, W.Quemere, SAE paper 970463 (1997, Soc.Automotive.Eng.)

- (13) T. Murota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama, J. Alloy. Compds. 193 (1993) 298
- (14) A. Suda, H. Sobukawa, T. Suzuki, T. Kandori, Y. Ukyo, M. Sugiura, J. Ceram. Soc. Jpn., 109 (2001) 177
- (15) T. Ozaki, T. Masui, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, Chemi. Mater. 12 (2000) 643
- (16) M. Ozawa and M. Kimura, J. Mater. Sci. Lett. 9, 291-293 (1990); M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, J. Less-common metals, 162, 297-308 (1990); 小澤正邦, 木村希夫, 粉体および粉末冶金, 37, 466-473 (1990)
- (17) 高安秀樹編著「フラクタル科学」(朝倉書店, 1987)
- (18) P. Meakin, Phys. Rev., B29 (1984) 3722
- (19) M. Ozawa, C.-K. Loong, Physica B vol. 241/242, 269-275 (1998); C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, J. W. Richardson, M. Ozawa, S. Suzuki, J. Catalysis vol. 171, 498-504 (1997)
- (20) 田中俊明, 第90回触媒討論会A-3G19 (浜松, 2002.9)
- (21) G. Kucynski, A. E. Miller, G. A. Sarget Edited, "Sintering and Heterogeneous Catalysis", 1984 Plenum Press, New York