

地域イノベーション：次世代自動車宮城県エリア

# 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開発

東北大学多元物質科学研究所  
佐藤次雄

tsusato@tagen.tohoku.ac.jp



TOHOKU  
UNIVERSITY

2012. 11. 21

東北大学青葉山キャンパス中央棟2F大会議室





東北大学 多元物質科学研究所

**IMRAM**

INSTITUTE OF MULTIDISCIPLINARY RESEARCH  
FOR ADVANCED MATERIALS TOHOKU UNIVERSITY

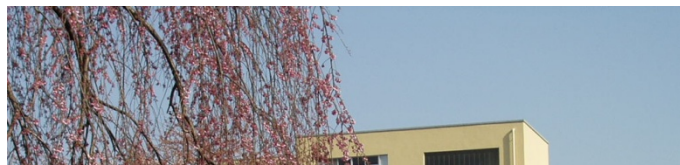
Tohoku University, Katahira Campus, Sendai, Japan



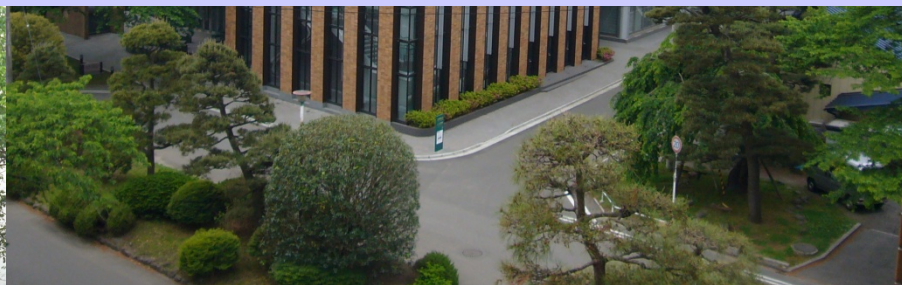
Director  
Prof. Junichi Kawamura



# 科学計測研究所



2001年4月、この3つの研究所が融合して、一つの研究所が誕生しました

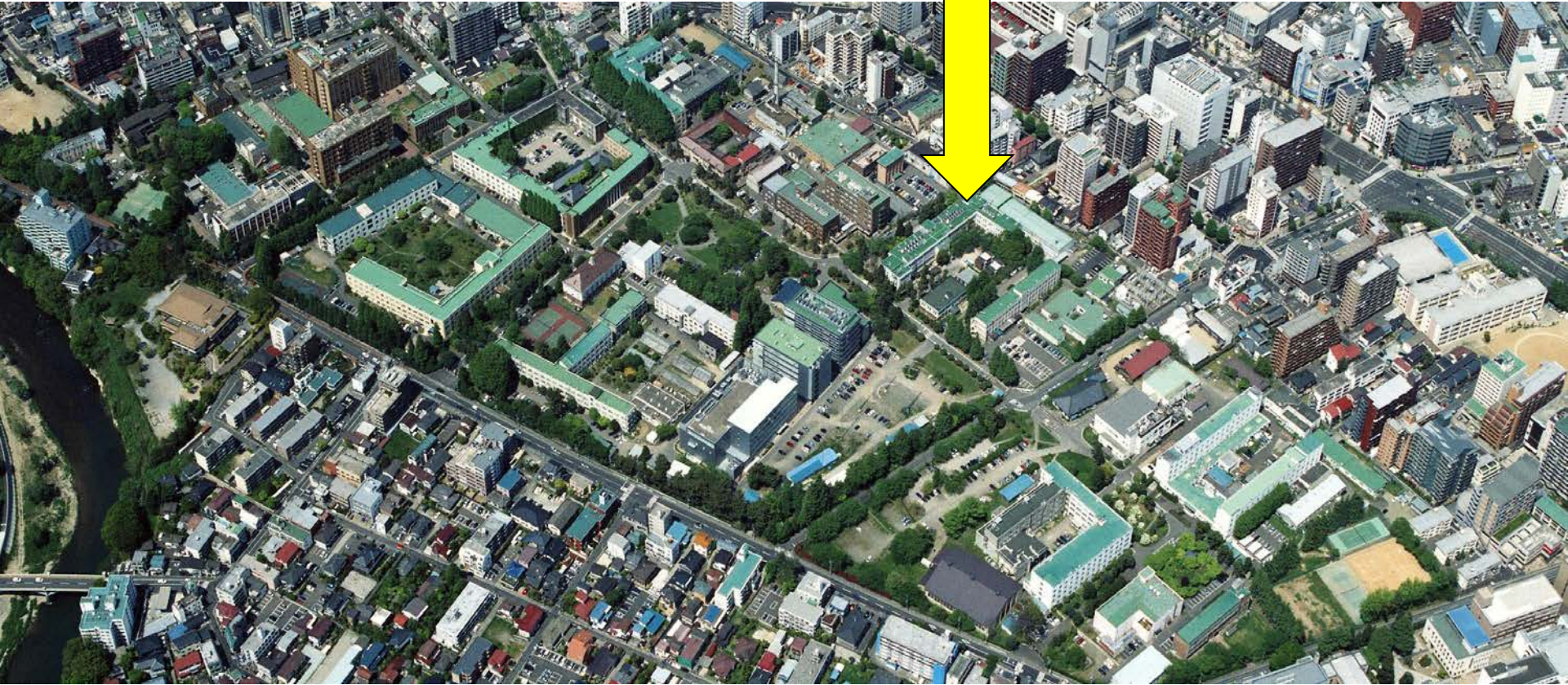


## 素材工学研究所

## 反応化学研究所



# 佐藤研究室







清華山キャンパス (理学部・理学研究科、薬学部・工学部・工学研究科、情報科学研究所、土曜計算機センター、附属図書館北清華山分館、附属図書館工学分館、北門)



# 新機能無機物質探索研究センター 環境無機材料化学研究分野

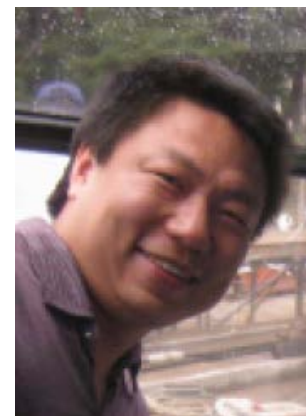
(大学院： 環境科学研究科 環境化学・生態学コース)



佐藤次雄 教授



殷 澍 准教授



董 強 助教

教員	3 (2)
秘書	1
大学院生	
博士課程後期	6 (3)
博士課程前期	6 (0)
学部4年生	2
合計	18 (5)



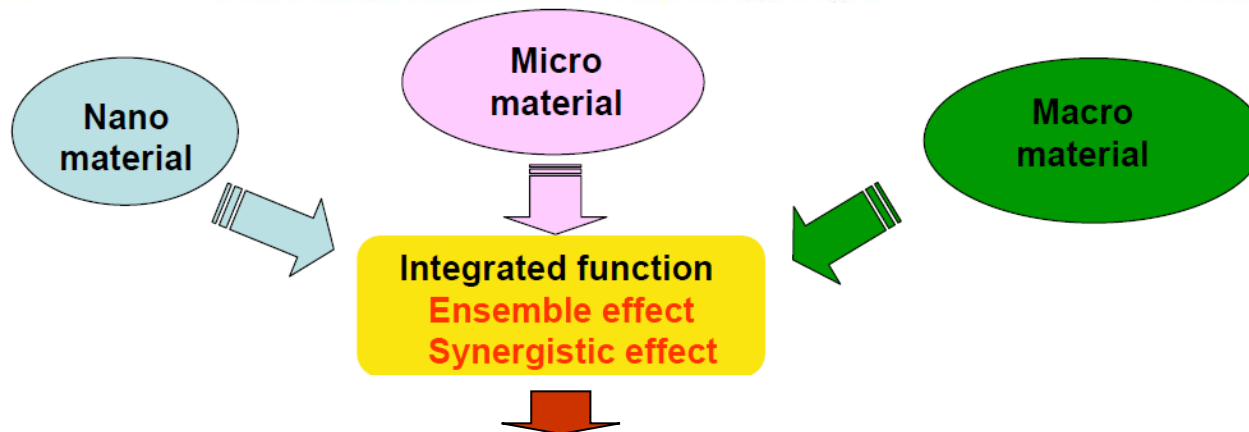
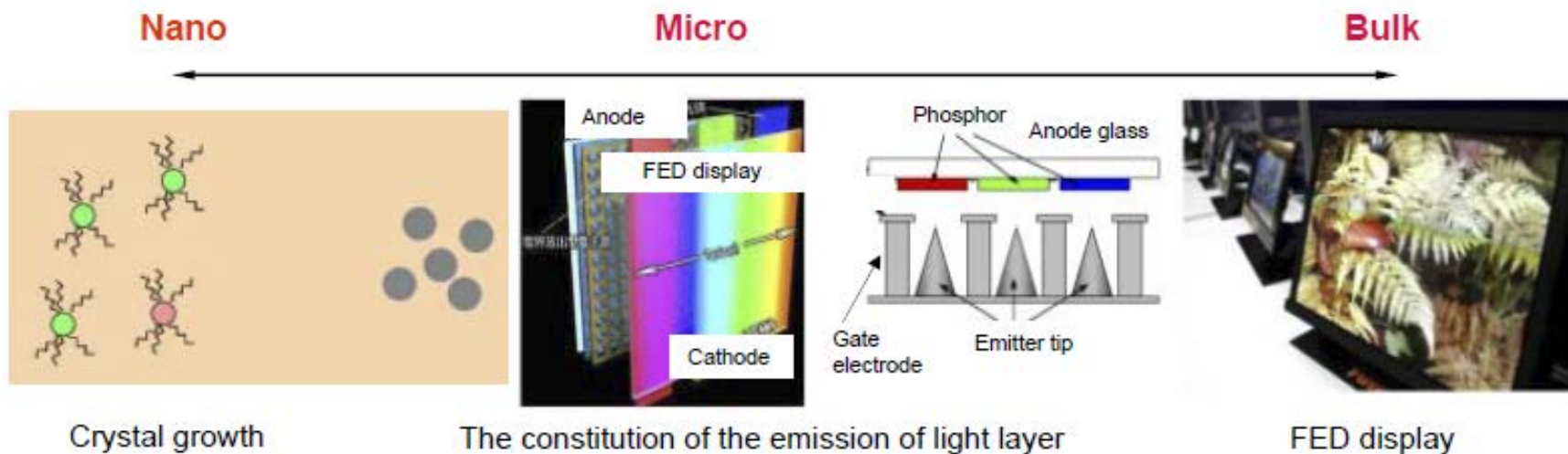
TOHOKU  
UNIVERSITY





# Panoscopic Assembling of Ceramics

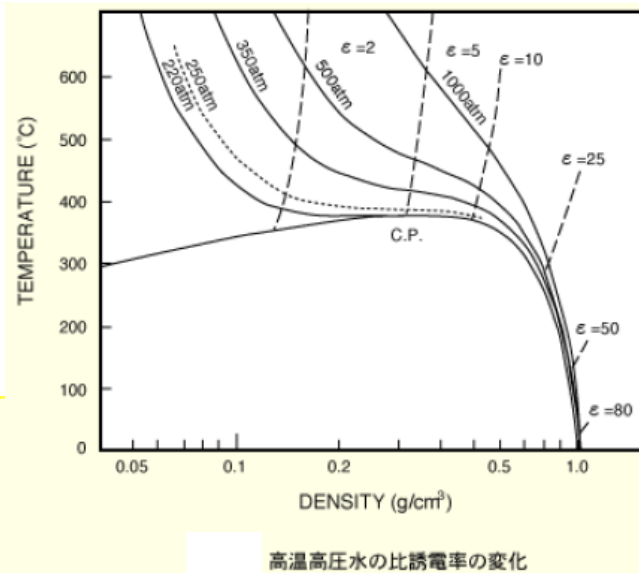
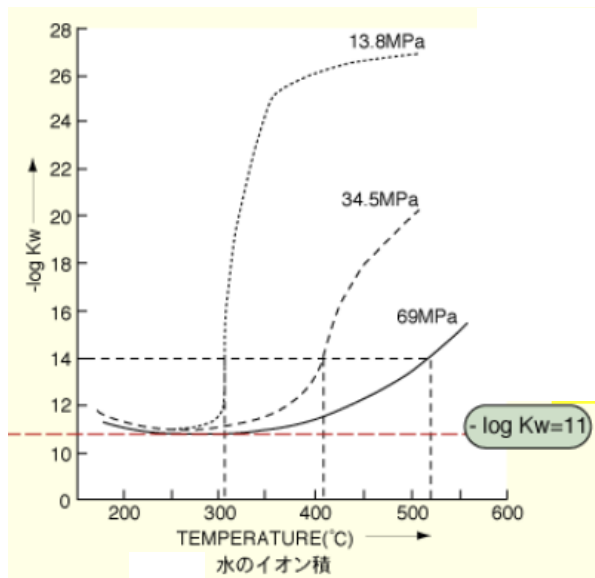
Hierarchical morphology control of ceramics from nano



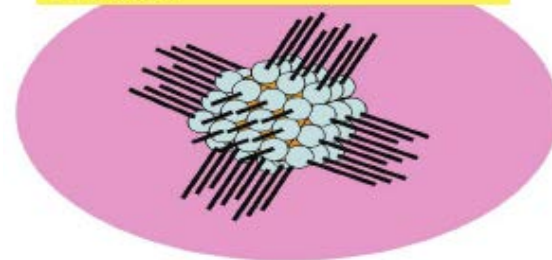
High Performance Inorganic Materials for Human Health, energy saving and environmental cleanup



# ソルボサーマル反応による環境調和機能セラミックスの創製



表面修飾による凝集および分散性の制御



高温の水および非水溶媒を用いる反応

ソルボサーマル反応

Solvothermal

Solvent (溶媒) + Thermal (熱)

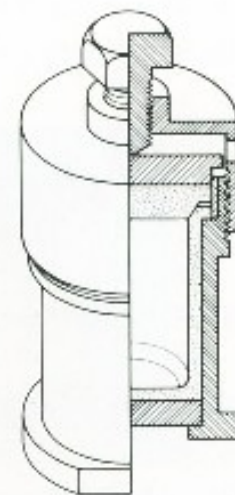
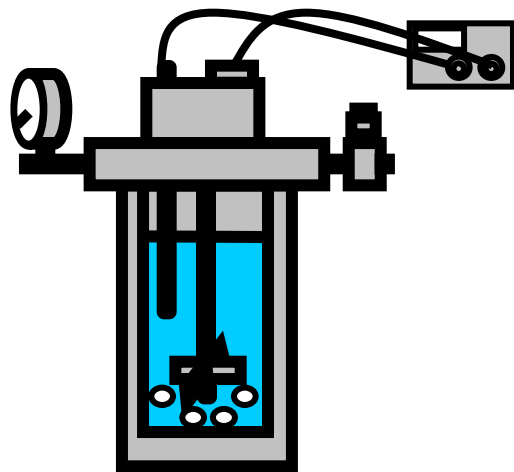
The First International Conference on Solvothermal Reactions

(1994, Takamatsu)

高結晶化度・微結晶・  
形態制御・凝集制御

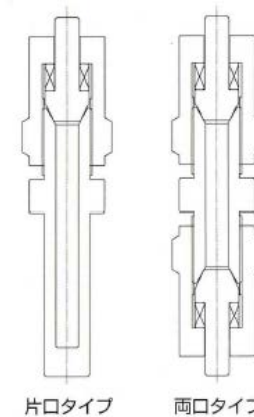
環境調和機能性の  
高度発現



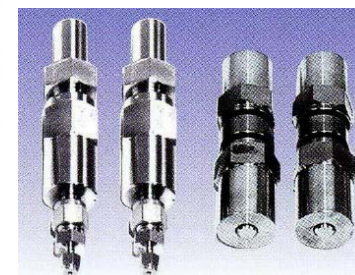


電気炉加熱回転式ソルボサーマル反応合成装置

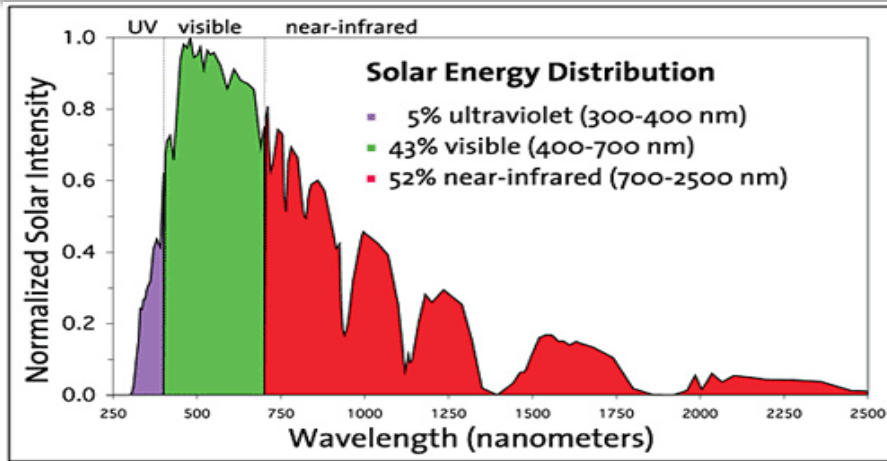
回転溶熱反応試験機(ローテータ)



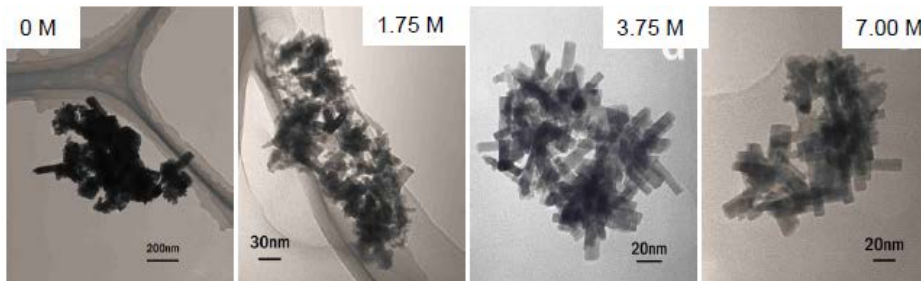
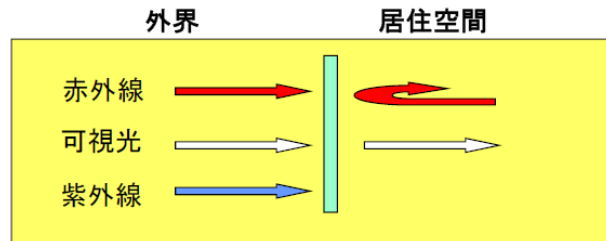
マイクロウェーブ加熱反応装置



# ① タングステンブロンズの形態制御と赤外線（熱線）遮蔽材料の開発



省資源・省エネルギー、健康維持、快適空間創製



エタノール・酢酸混合溶液中で合成したCs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>ナノ粒子

赤外線（熱線）遮蔽

導電体の電子のプラズマ振動：

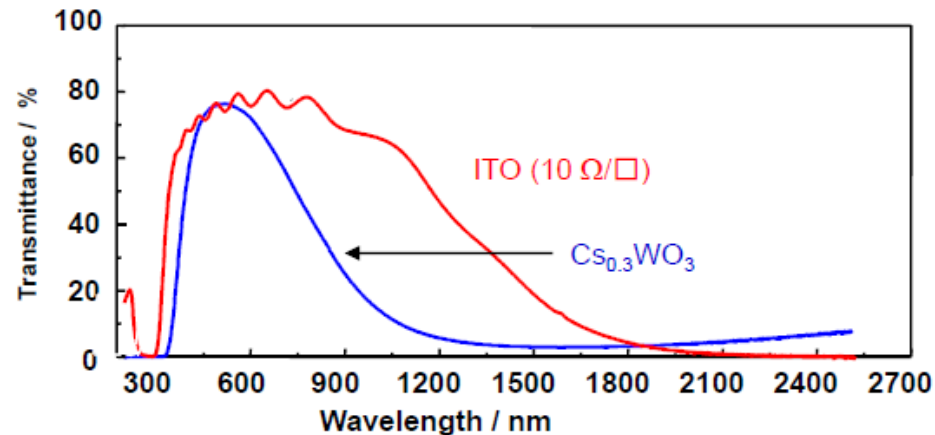
$$\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m$$

$\omega_p$ ：プラズマ振動数、 $n$ ：自由電子密度、 $m$ ：電子の質量

プラズマ振動数より小さい振動数（長波長の光：電磁波）はこの中を通過できずに反射される。



導電体の自由電子密度（伝導度）を制御することにより、赤外線（熱線）のみを反射させることが可能



ソルボサーマル反応によるCs<sub>0.3</sub>WO<sub>3</sub>とITOの赤外線遮蔽特性評価



# ②可視光応答性光触媒の合成と環境調和機能



## 太陽光利用高活性光触媒

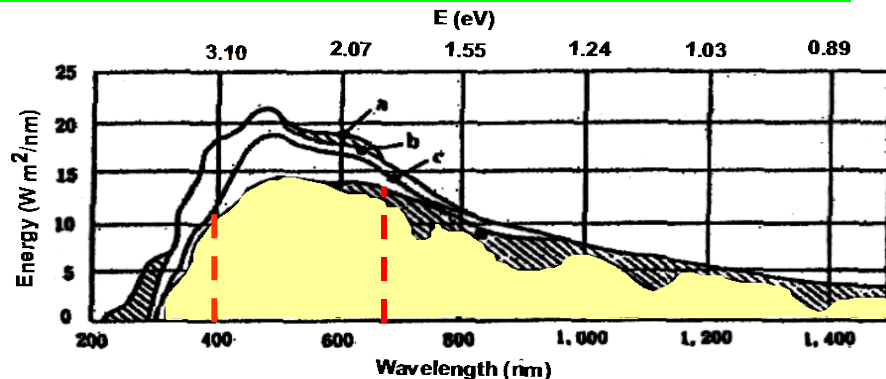
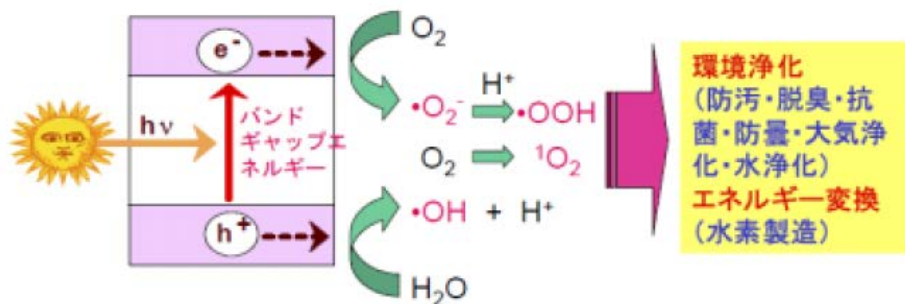
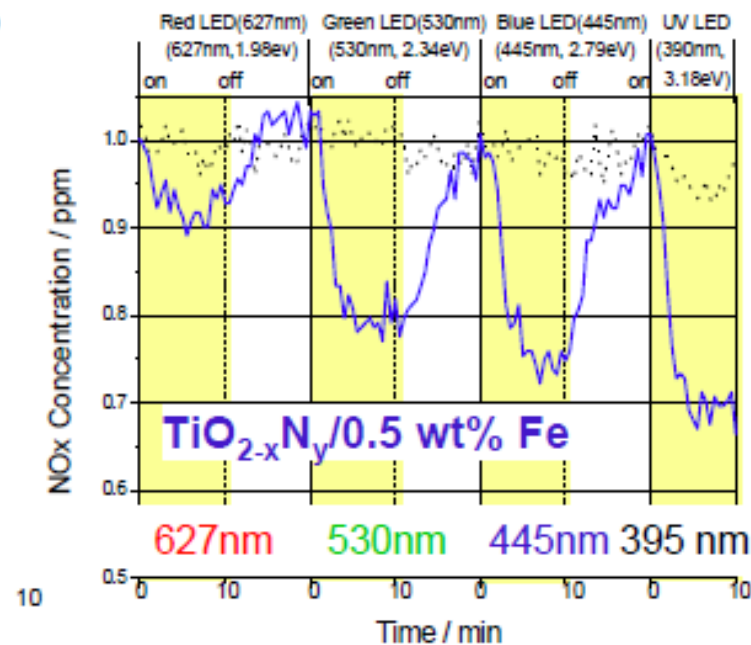
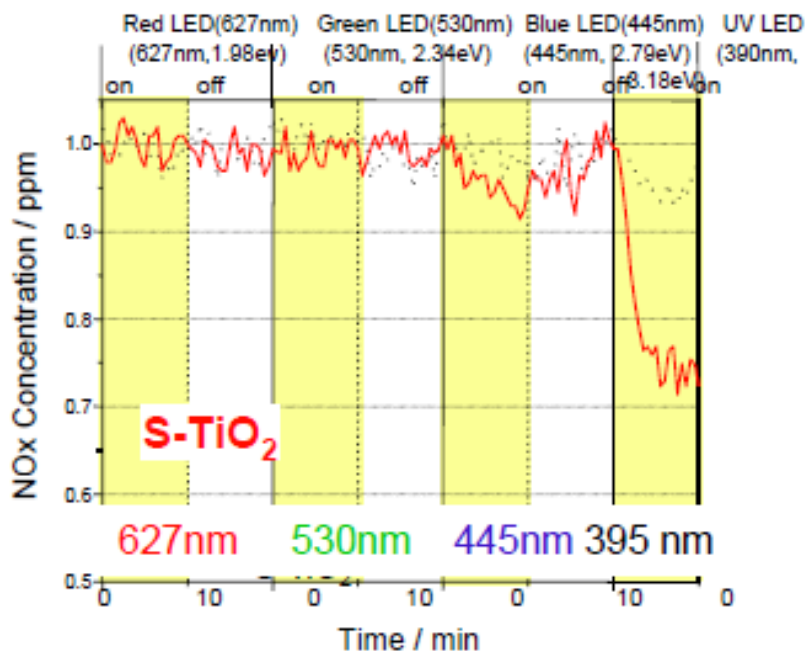
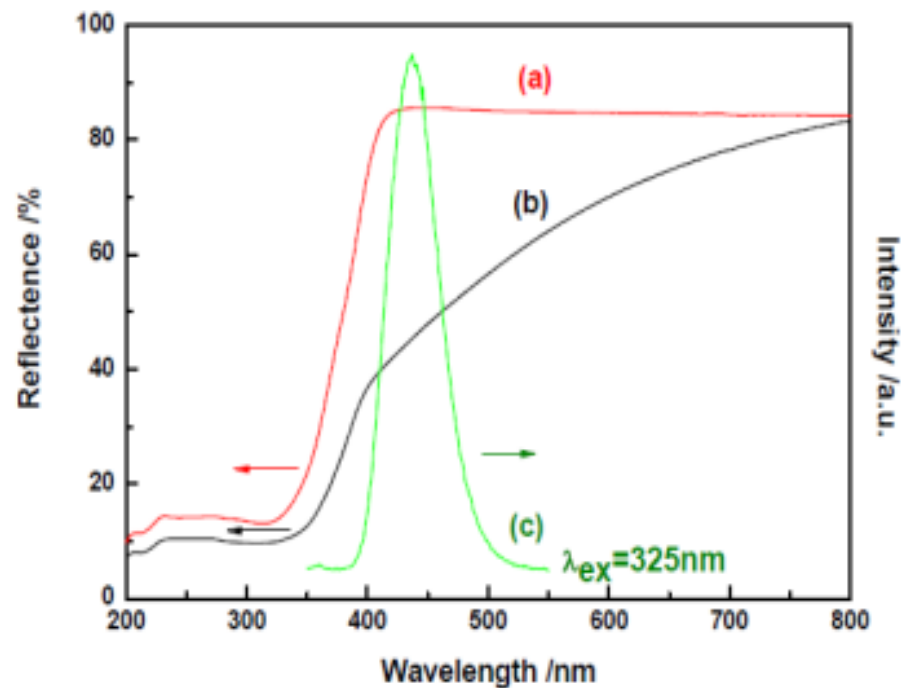
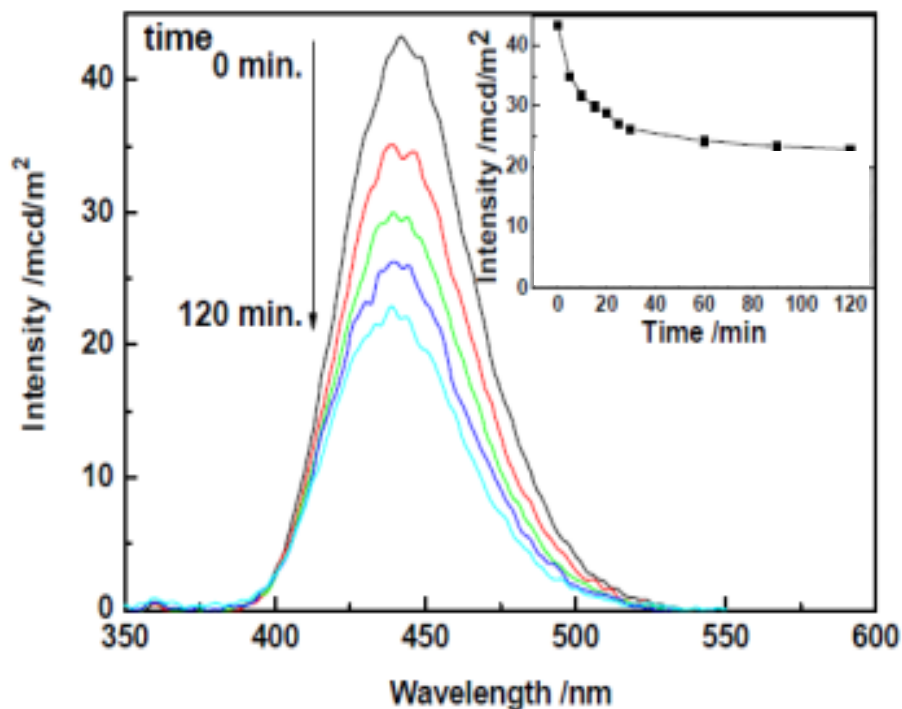


Fig. Solar spectra

## LEDランプによるDeNOx活性評価



# 消灯後も作動するフルタイム稼働型光触媒システムの構築

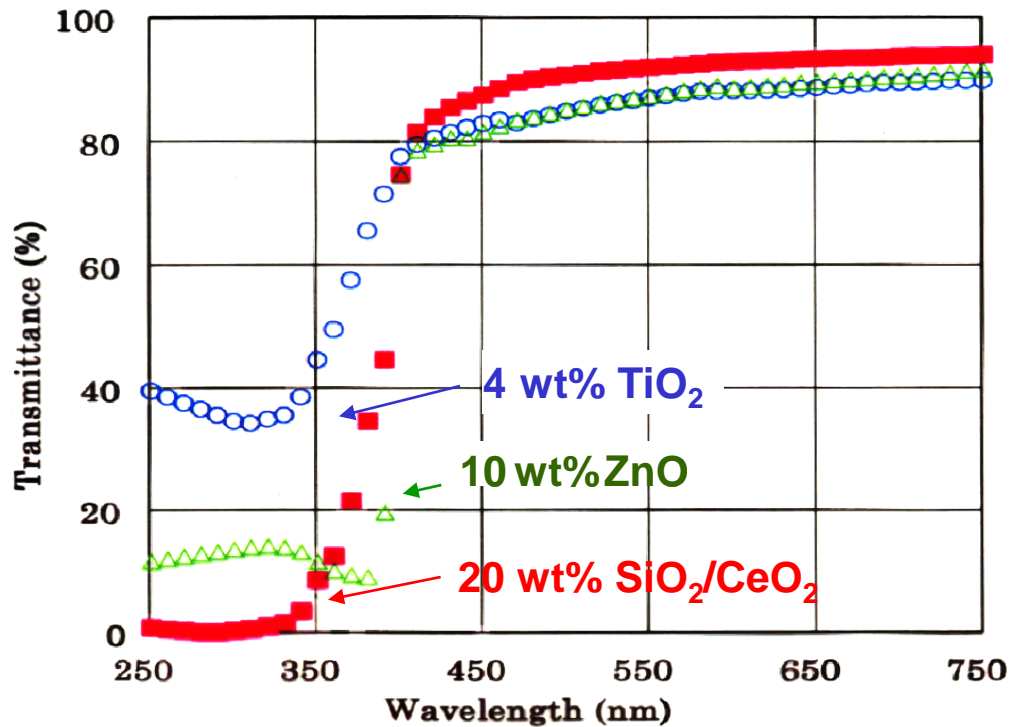


$\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Nd})/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ の  
蛍光減衰挙動

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Nd})$ の蛍光スペクトルと  
 $\text{TiO}_2$  および  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ の拡散反射スペク  
トル

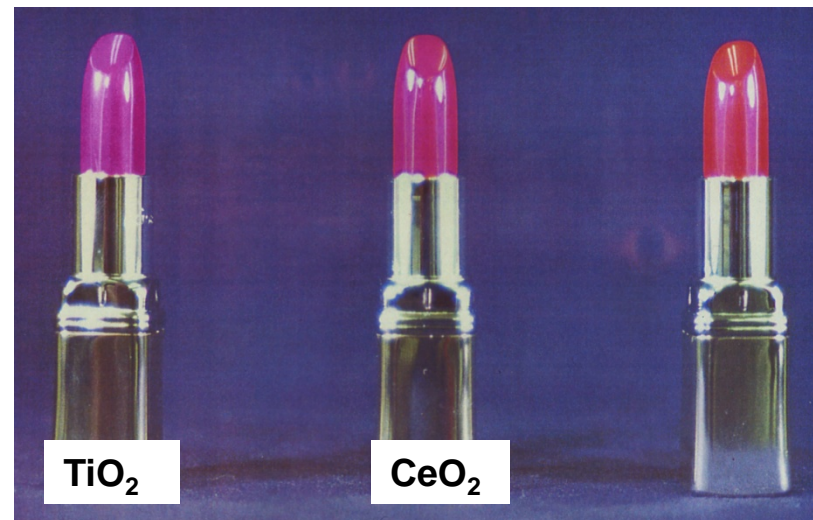
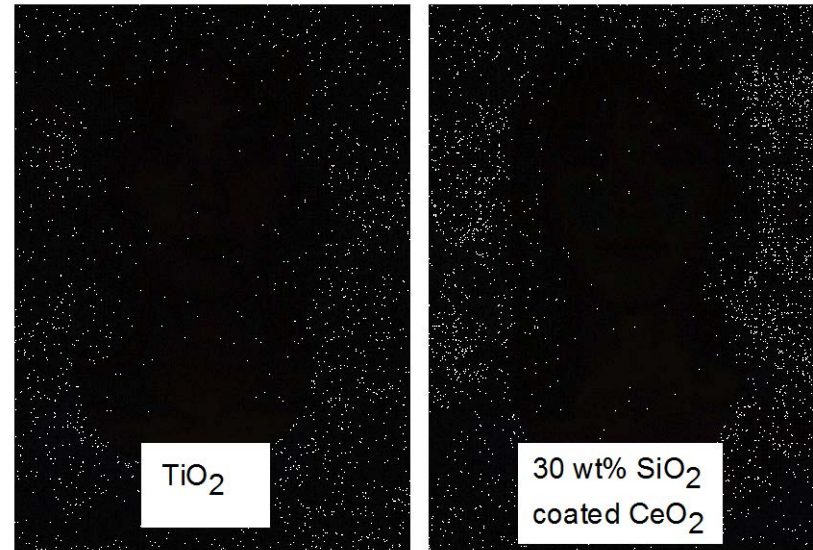


# ③セリア基無機系紫外線遮蔽材の開発



薄膜透過スペクトル

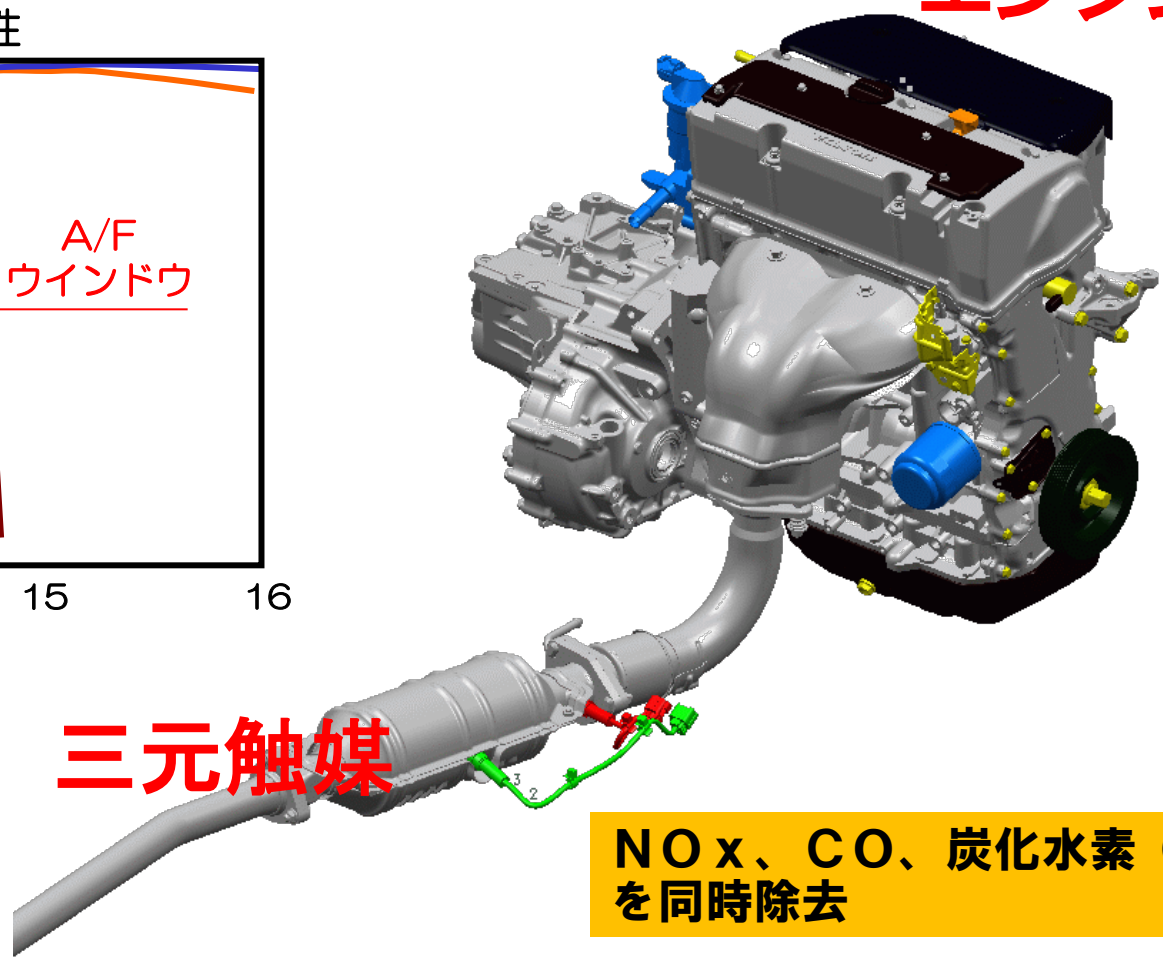
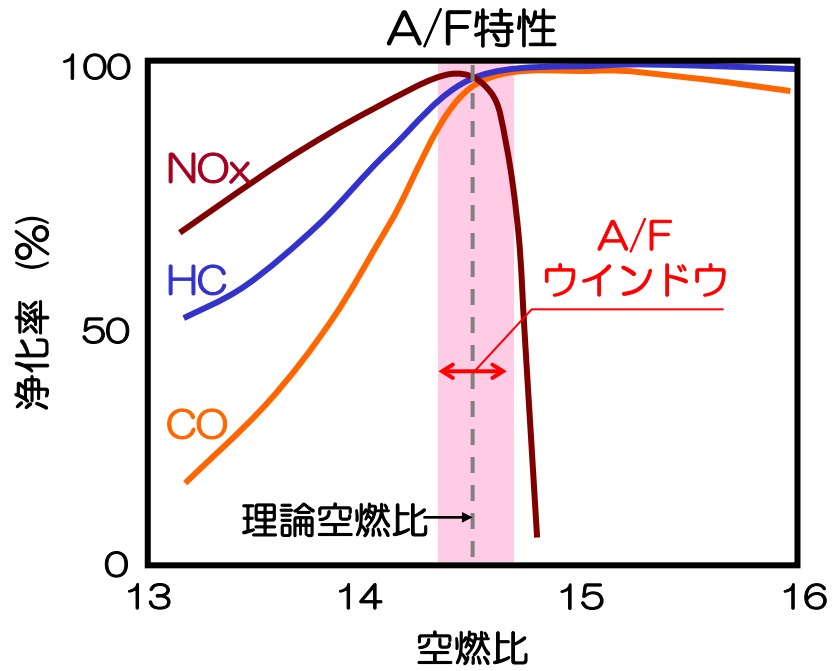
セリアは低屈折率で可視光透明性に優れており、可視光透過率を一定として比較すると最も優れた紫外線遮蔽能を示す



# ④革新的自動車排ガス浄化触媒の開発

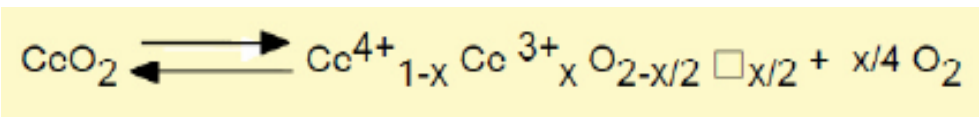
自動車エンジンと三元触媒 [CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/貴金属 (Pt, Pd, Rh)]

エンジン



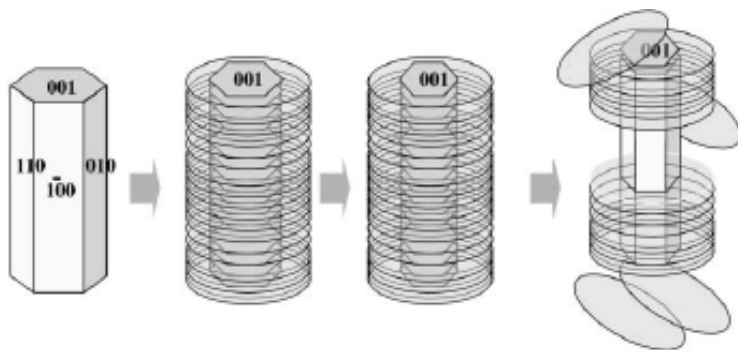
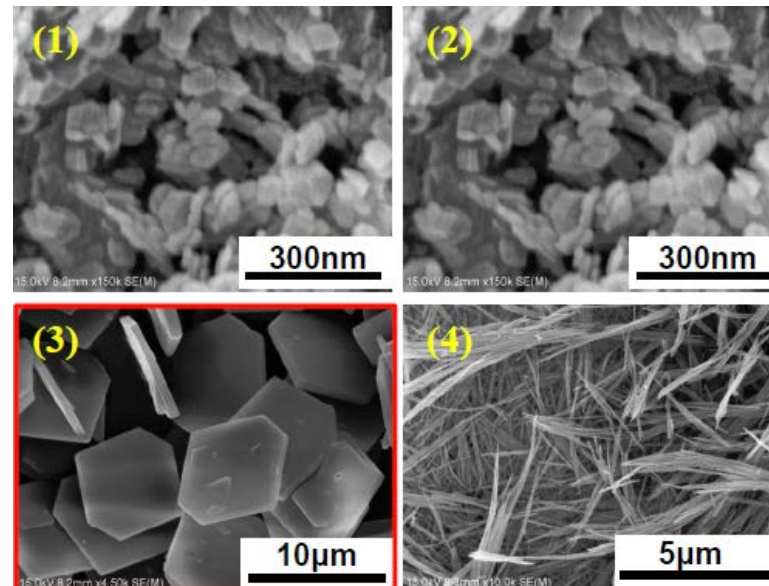
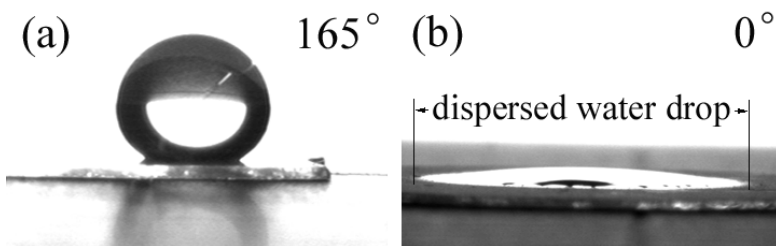
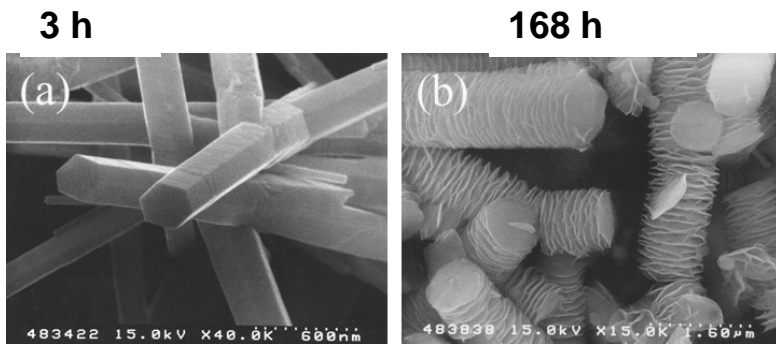
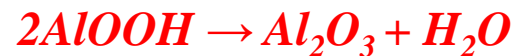
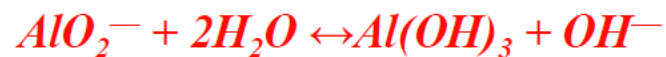
三元触媒

NO<sub>x</sub>、CO、炭化水素 (HC) を同時除去





# ⑤ セラミックスの形態制御と光化学機能



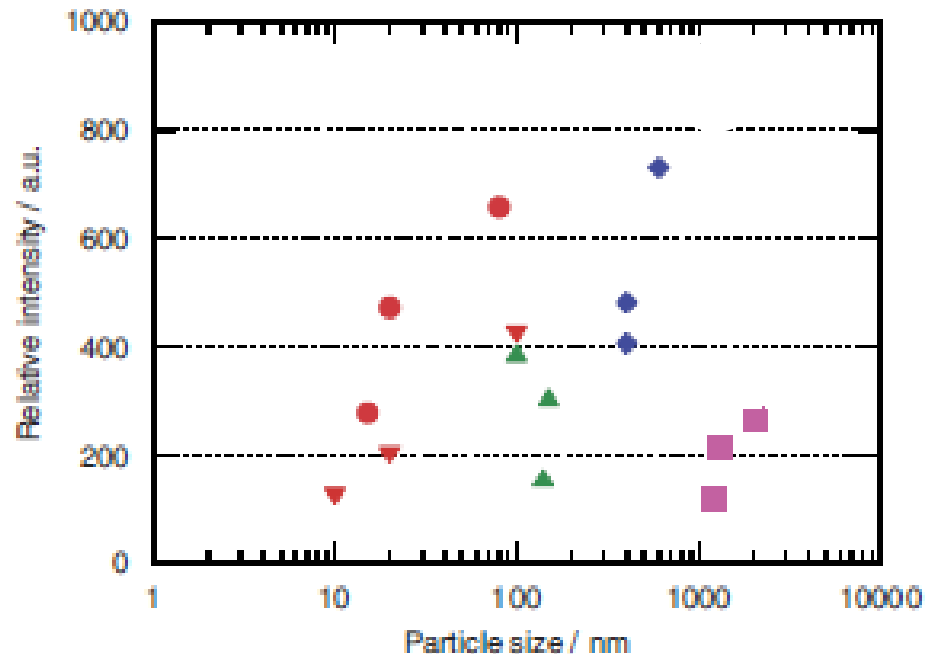
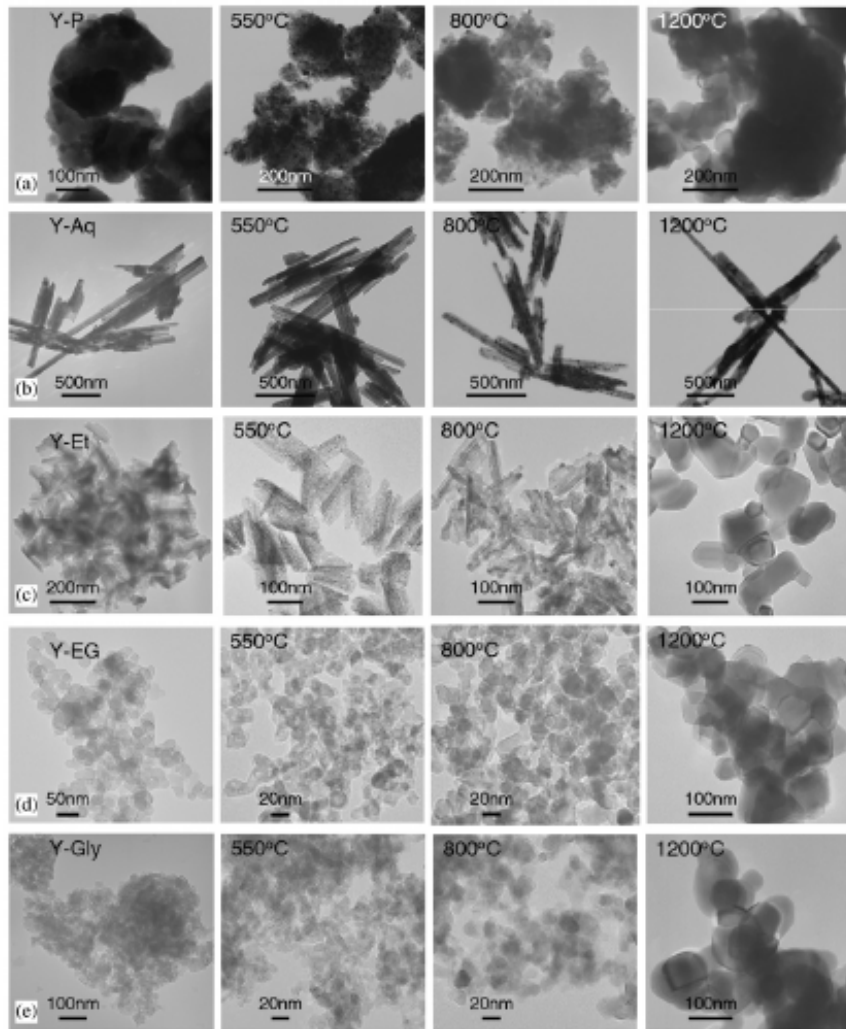
**Applications**  
**Catalyst**  
**Cosmetics**  
**Medicals**  
**Transparent electric conductor**

# ⑥非晶質ゲルの結晶化によるナノ粒子の形態制御

ソルボサーマル反応      仮焼



非晶質ゲル結晶      水酸化物前駆体      酸化物微



Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Euの粒径と発光強度

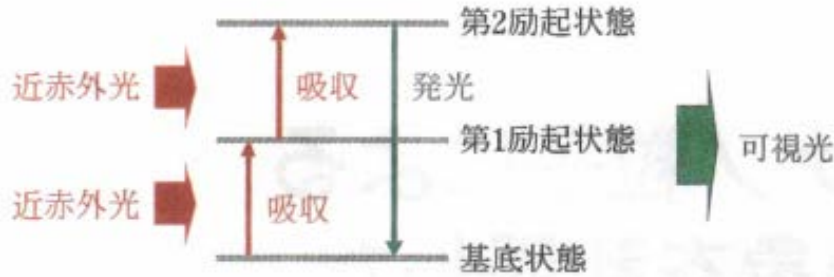
高輝度ナノ粒子蛍光体



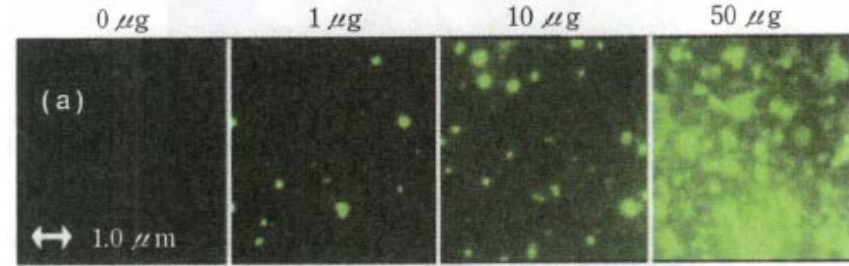
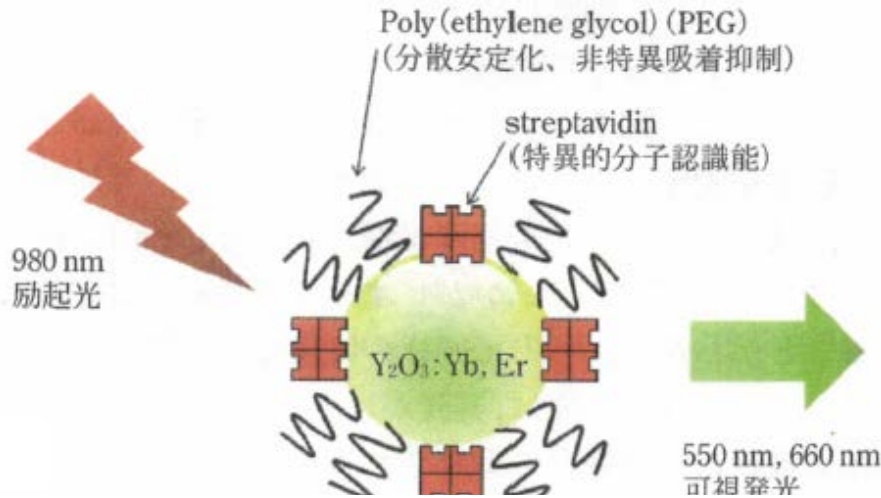
バイオイメージング用蛍光材料



# ⑦希土類リン酸塩 (LnPO<sub>4</sub>: Er, Tm, Yb) ナノ粒子の合成と近赤外励起アップコンバージョン

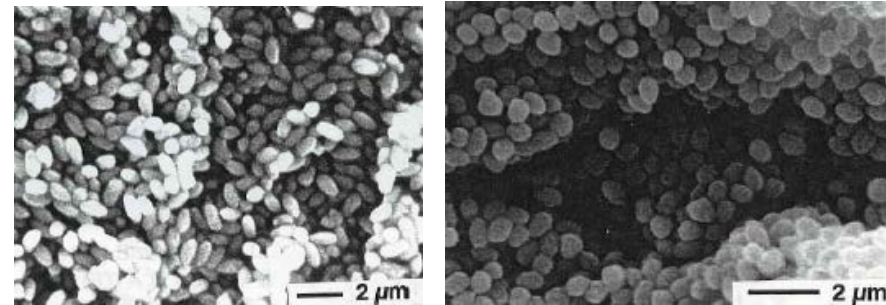
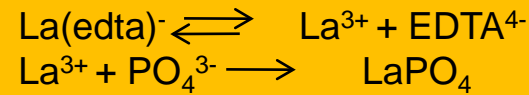


アップコンバージョンの原理. 近赤外光が希土類イオンの離散的な準位間で多段階吸収されることで近赤外励起光よりも高いエネルギーに励起され、一度に放射緩和することにより可視光を発する.



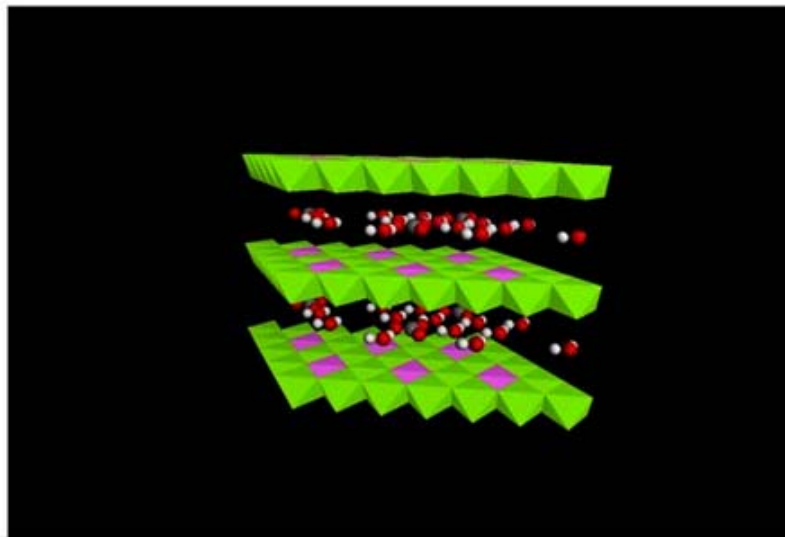
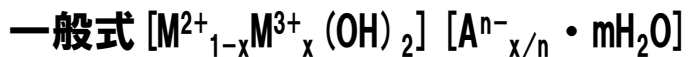
PEG およびストレプトアビジンを共固定した Yb, Er 含有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子のビオチン標識付抗体プレート上における発光

## ソルボサーマル均一沈殿反応による希土類リン酸塩ナノ粒子の合成

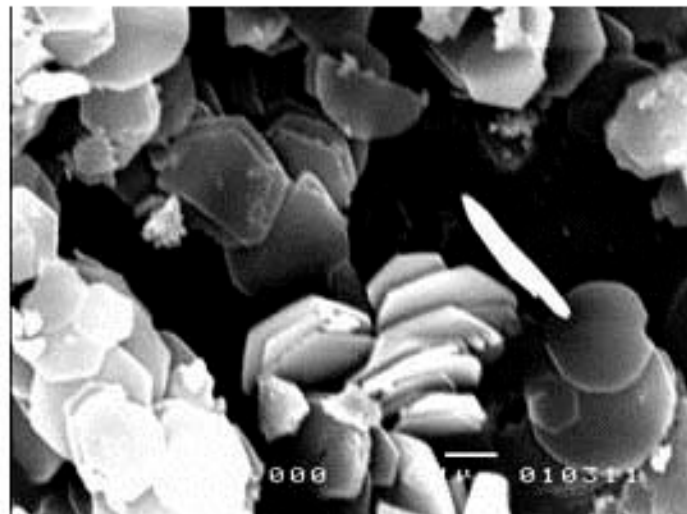


希土類酸化物(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) や フッ化物 (NaYF<sub>4</sub>) より耐水性や生体親和性に優れた希土類リン酸塩ナノ粒子を宿主相とする近赤外励起アップコンバージョン型ナノ粒子蛍光材料の開発

# ⑧薬剤輸送システム応用に向けた層状複水酸化物の形態制御



： ハイドロタルサイト様化合物の構造



： 尿素法で合成されたハイドロタルサイト様化合物板状粒子 (スケールバー: 1 μm)



洗浄直後の懸濁液



6日後

： デラミネーションによるハイドロタルサイト様化合物懸濁液のコロイド溶液化

## 層状複水酸化物の形態・サイズ制御



蛍光物質のインターカレーション



薬剤輸送の可視化  
(動態イメージング)



# ⑨ 非鉛圧電材料の開発

## PZT $[Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3]$ 代替材料

### $(M_{1-x}M'_xTiO_3; M = Ba, Sr, Ca)$

### RoHS規制

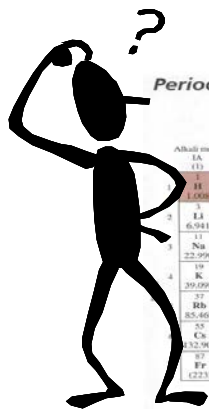
RoHS規制

EU 廃電子・電気機器規制

圧電製品: Pb系材料の代替ないため対象外⇒2,4年毎見直し

**Pb**: 対象物質

実用化可能になり次第、規制対象。(見直し2,4年毎)



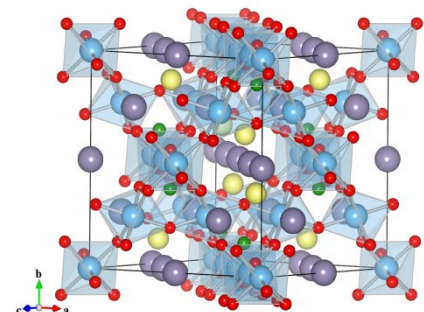
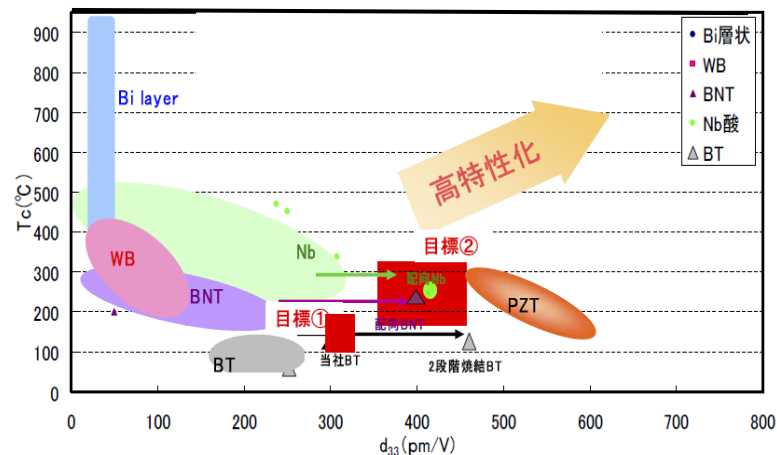
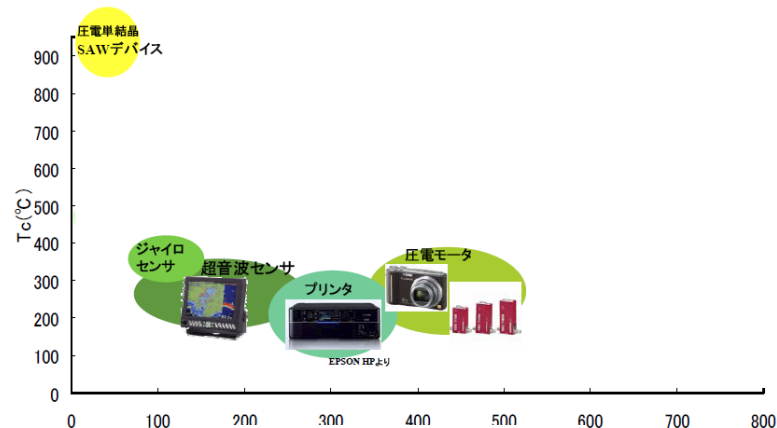
Periodic Table of the Elements

- 環境に優しい
- 鉛と類似の電子構造
- 鉛化合物類似構造を取れる可能性
- 第一原理計算による優れた圧電特性の予測

$SnTiO_3$



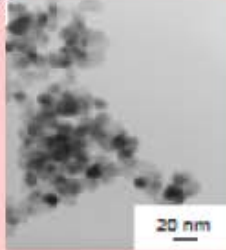
$PbTiO_3$



- A site Sn
- B site Ti1
- X site (O/OH/F)
- Y site (O/OH/F)
- interstitial site Ti2

# 研究概要

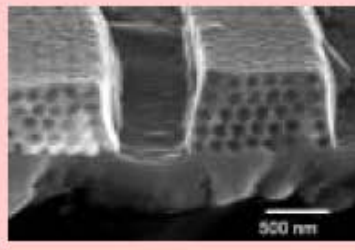
セラミックスのミクロ・メソ・マクロ形態の階層的制御（パノスコピック形態制御）によるセラミックスの環境調和機能の高度発現



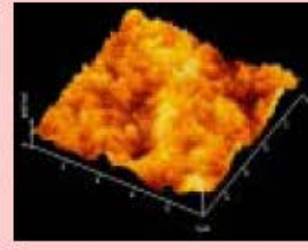
高分散ナノ粒子



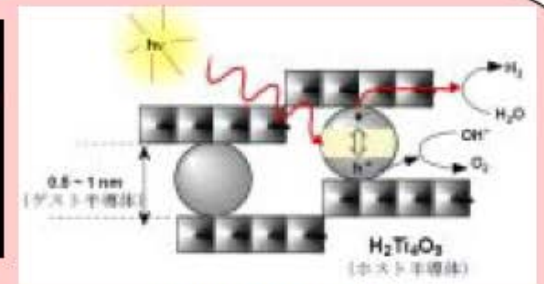
ナノファイバー



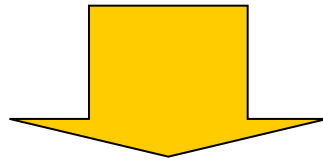
逆オパール構造



高比表面積薄膜



層間包接複合体



ソフト化学反応による  
環境調和  
エネルギー高効率利用  
健康維持  
に貢献する

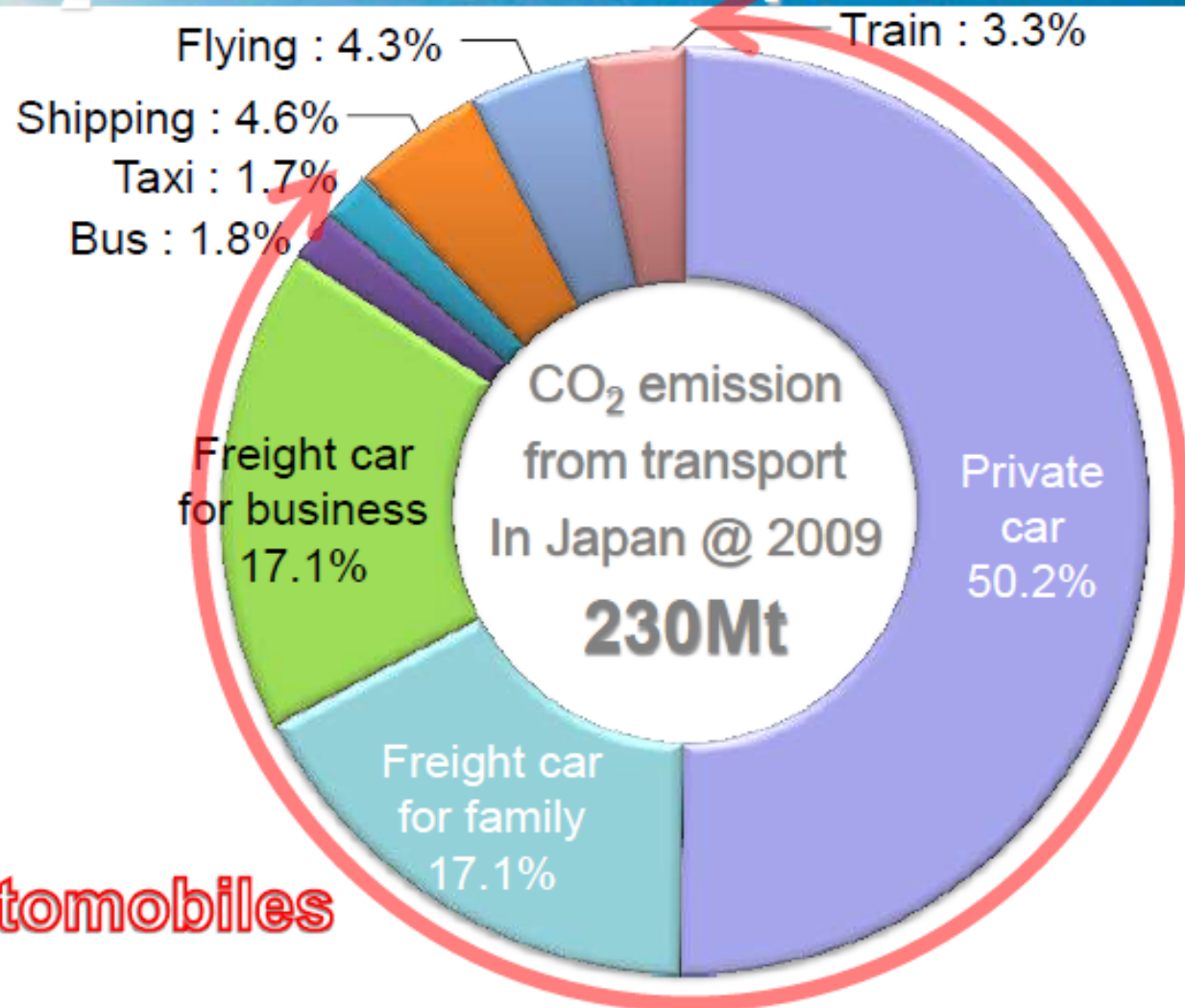
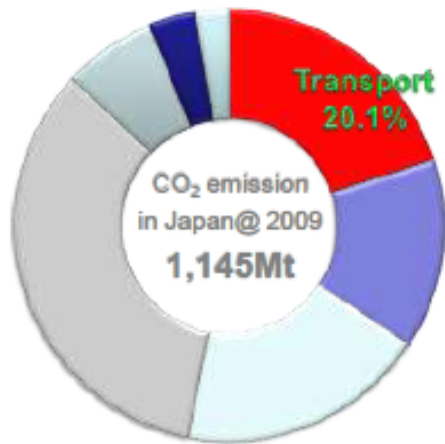
高機能性セラミックス材料の創製





# **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開発**

# CO<sub>2</sub> emission in Japan



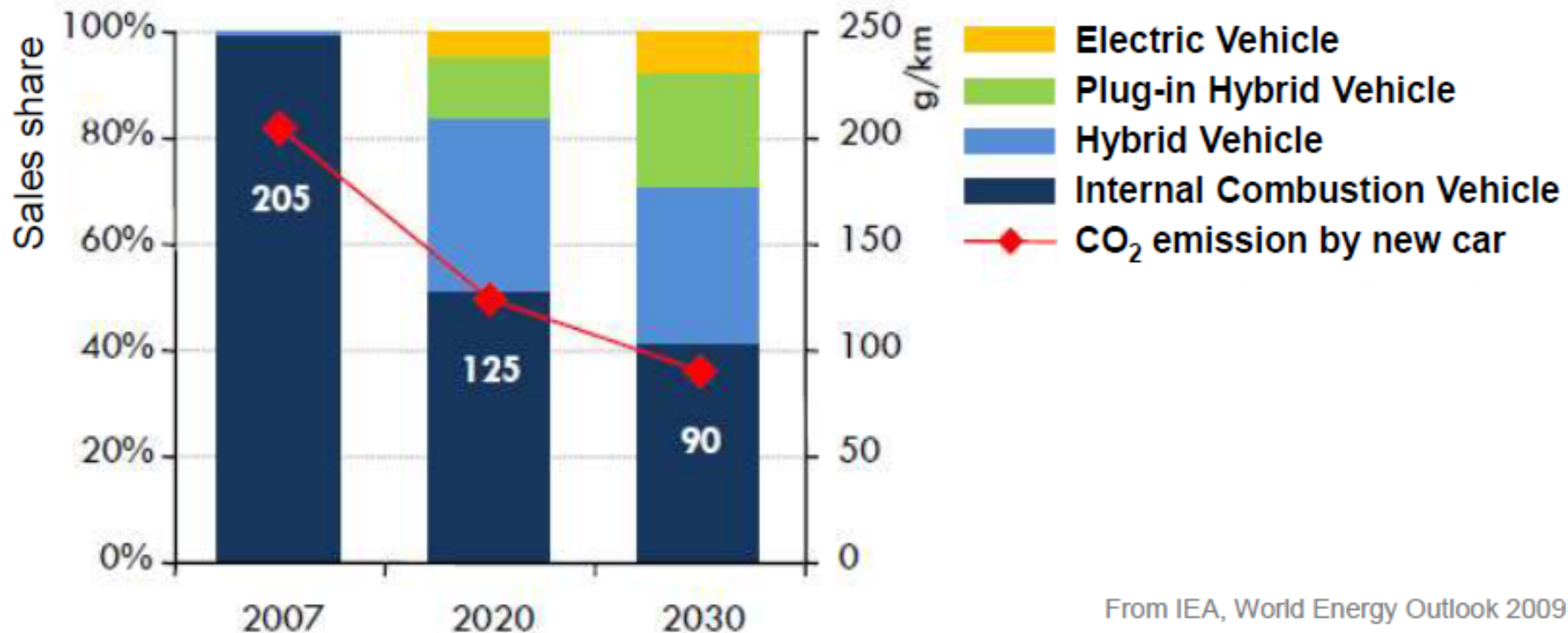
From Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism

[http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei\\_environment\\_tk\\_000007.htm](http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.htm)

**Automobiles occupy 88% in transport section. (202Mt.)**



# Automobile sales ratio : World



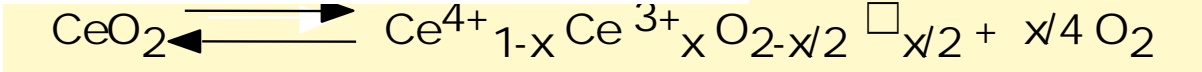
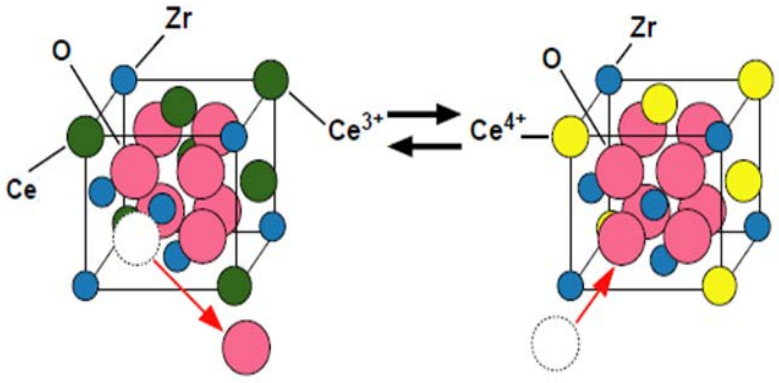
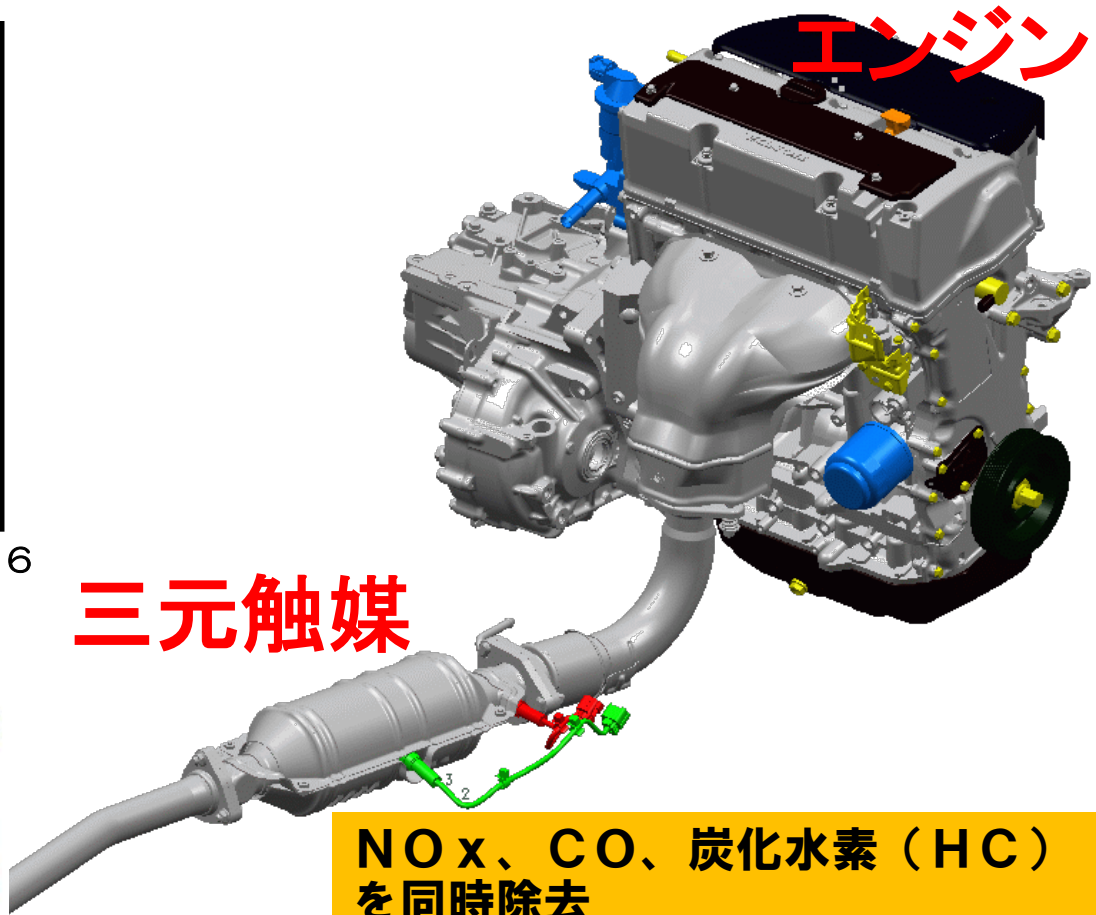
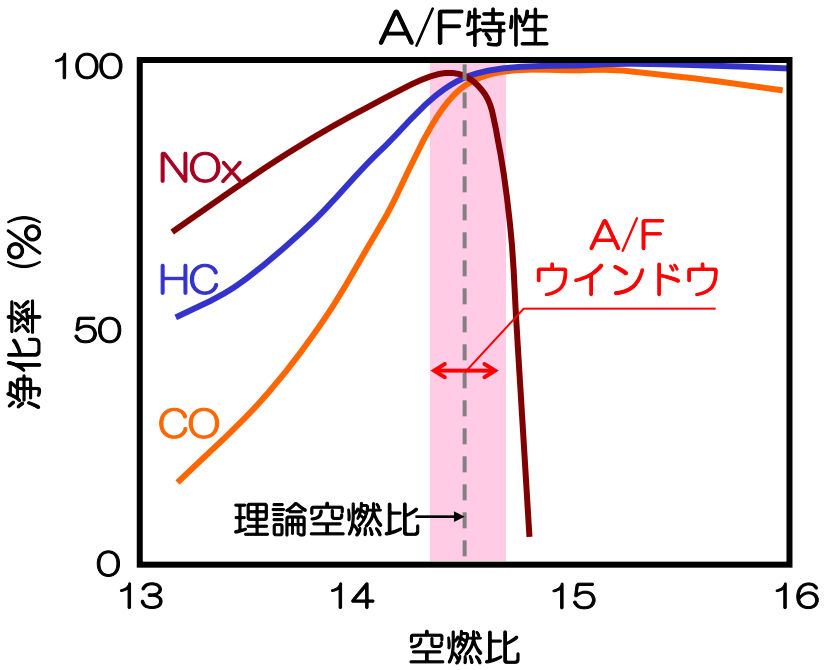
From IEA, World Energy Outlook 2009

**Introducing the 450ppm scenario will push up the ratio of the next generation automobiles to 60%.**

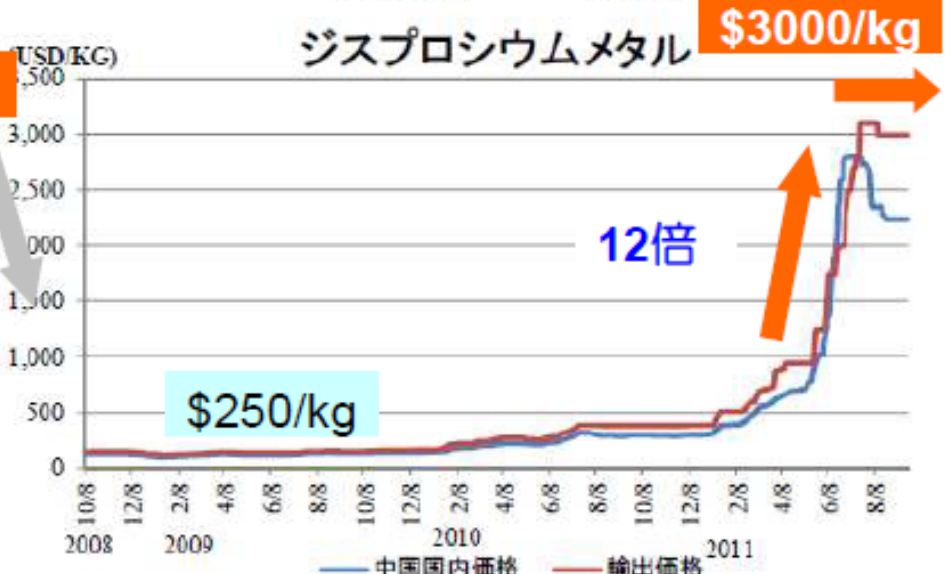
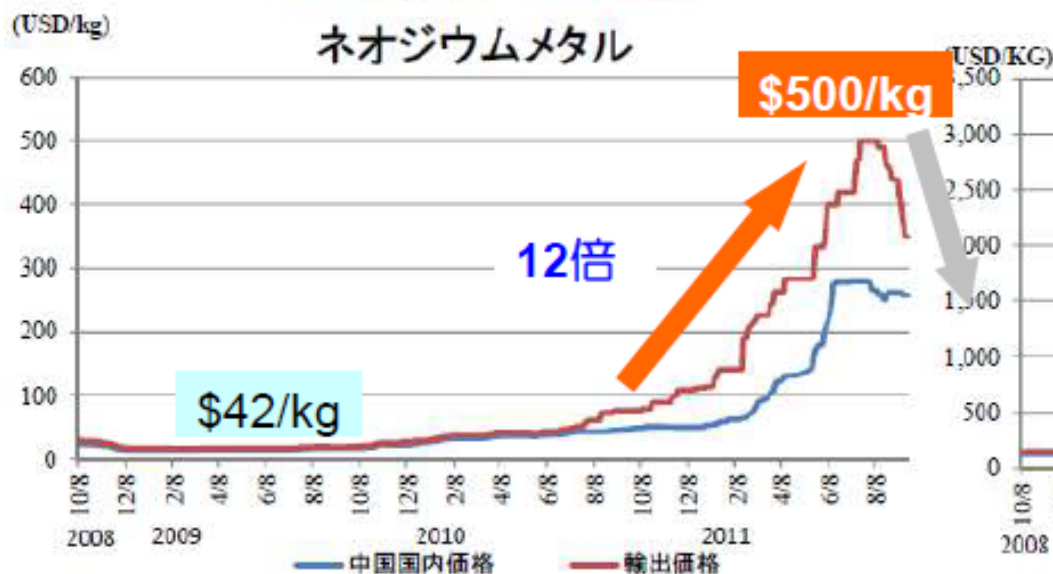
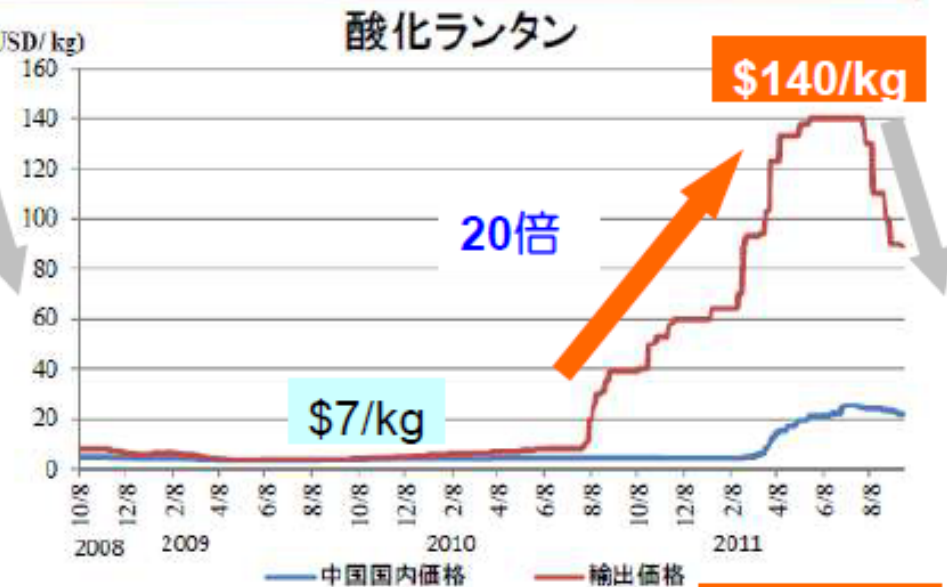
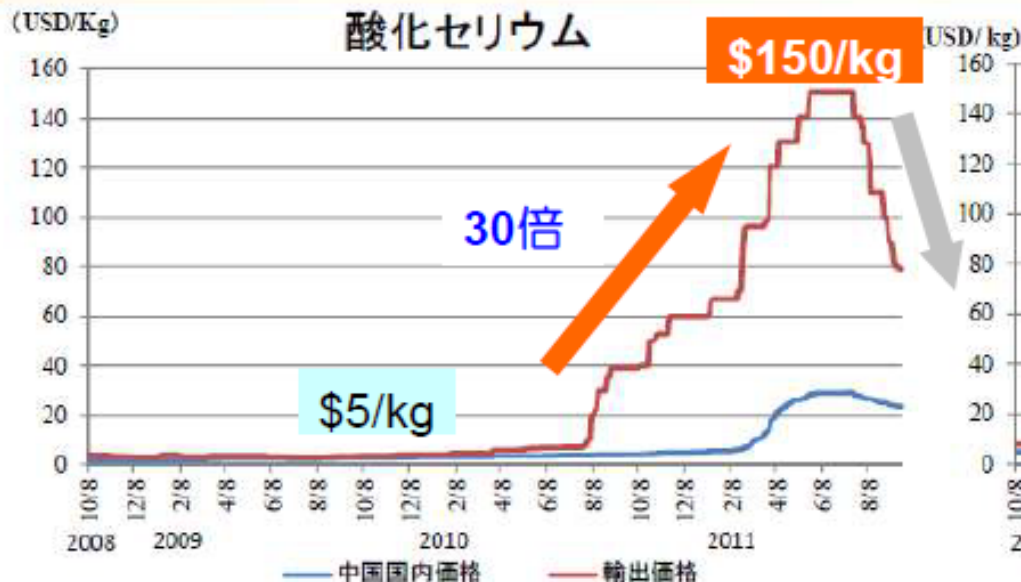
- \*Internal combustion : improve the combustion efficiency and correspond the alternative fuels (bio-fuel etc.)**
- \*Launch the next generation automobiles (HEV, P-HEV, EV) positively**

# 革新的自動車排ガス浄化触媒の開発

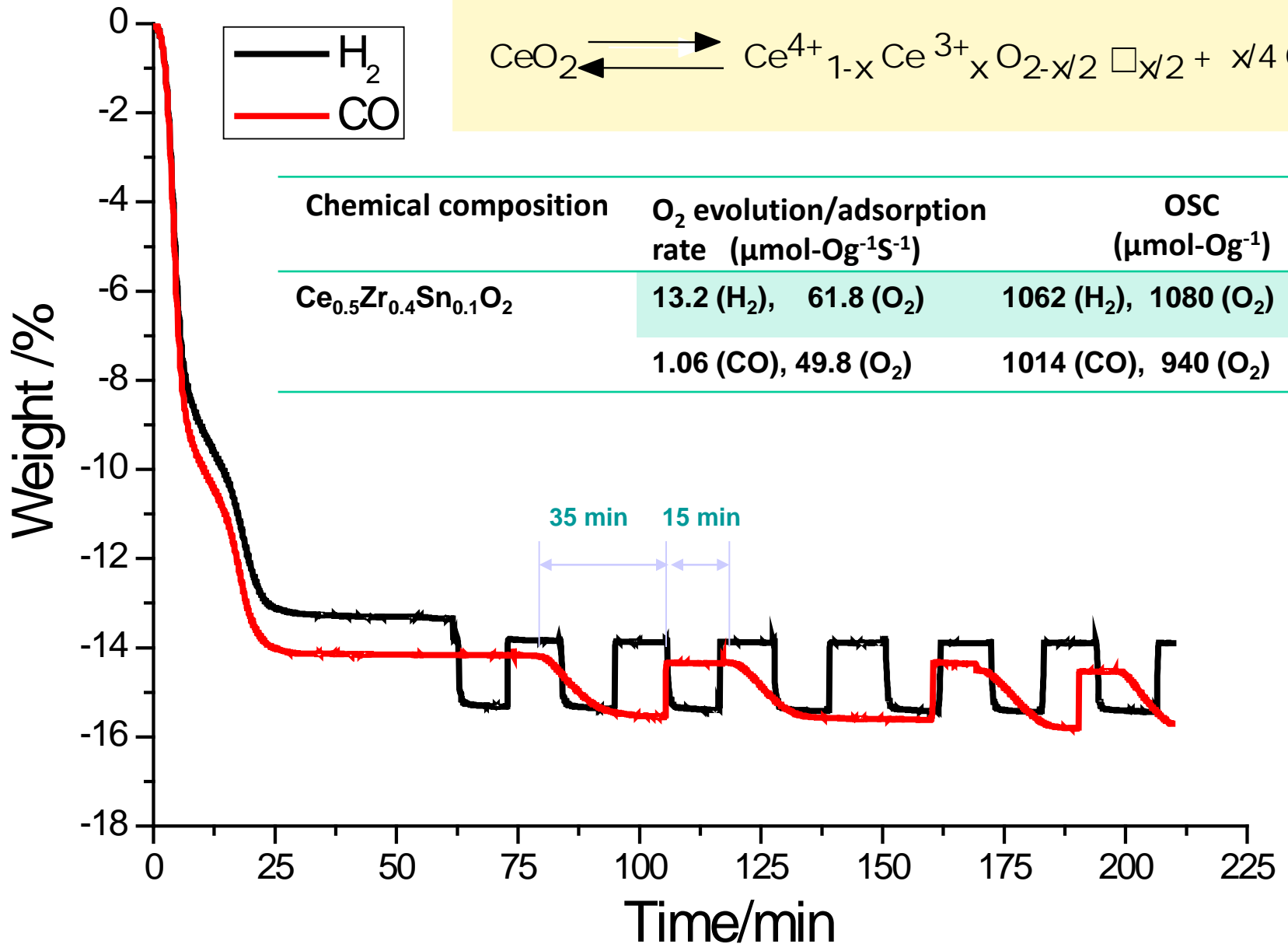
## 自動車エンジンと三元触媒 $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{貴金属 (Pt, Pd, Rh)}]$





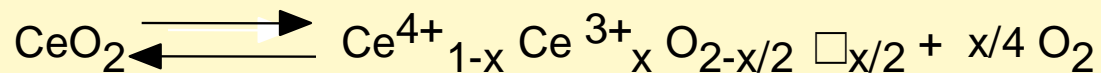


# Oxygen storage capacity (OSC) evaluation





# Improvement of OSC of CeO<sub>2</sub> by doping with metal ion



The ideal  $r(\text{M}^{n+})/r(\text{O}^{2-})$  ionic size ratio of  $\text{MO}_8 = 0.732$

In the case of fluorite structure ceria:  $r(\text{Ce}^{4+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.703$



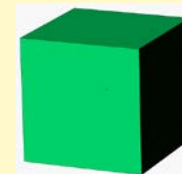
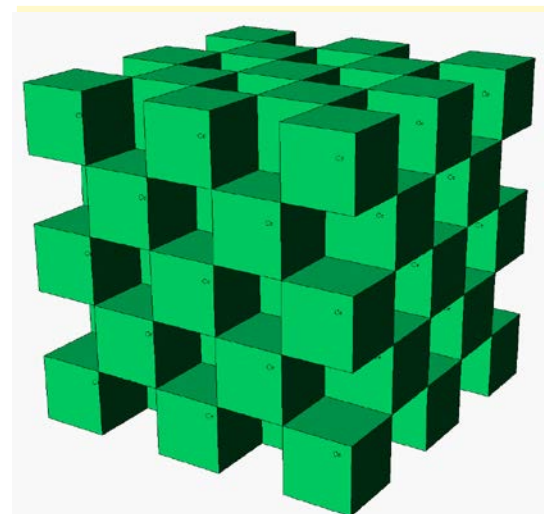
Ce<sup>4+</sup> is not large enough to stabilize fluorite structure



Improve the OSC by doping with metal ion smaller than Ce<sup>4+</sup>

8 coordination ion size (nm) of various metal ions

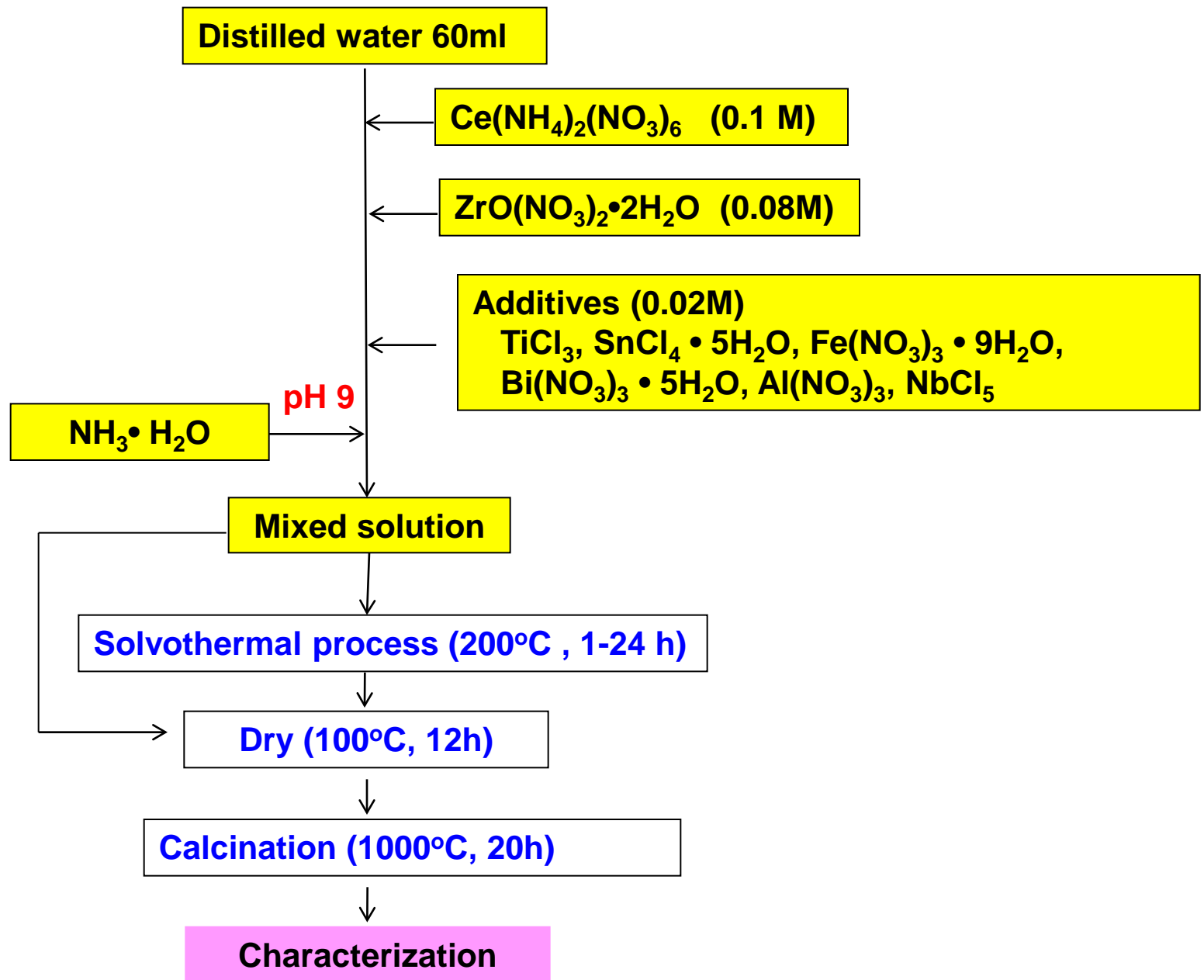
Ce <sup>4+</sup>	0.097	Ti <sup>4+</sup>	0.067
Zr <sup>4+</sup>	0.084	Sn <sup>4+</sup>	0.077
Ca <sup>2+</sup>	0.112	Nb <sup>5+</sup>	0.071
Fe <sup>3+</sup>	0.072	Bi <sup>3+</sup>	0.071
Al <sup>3+</sup>	0.059		



: CeO<sub>8</sub>

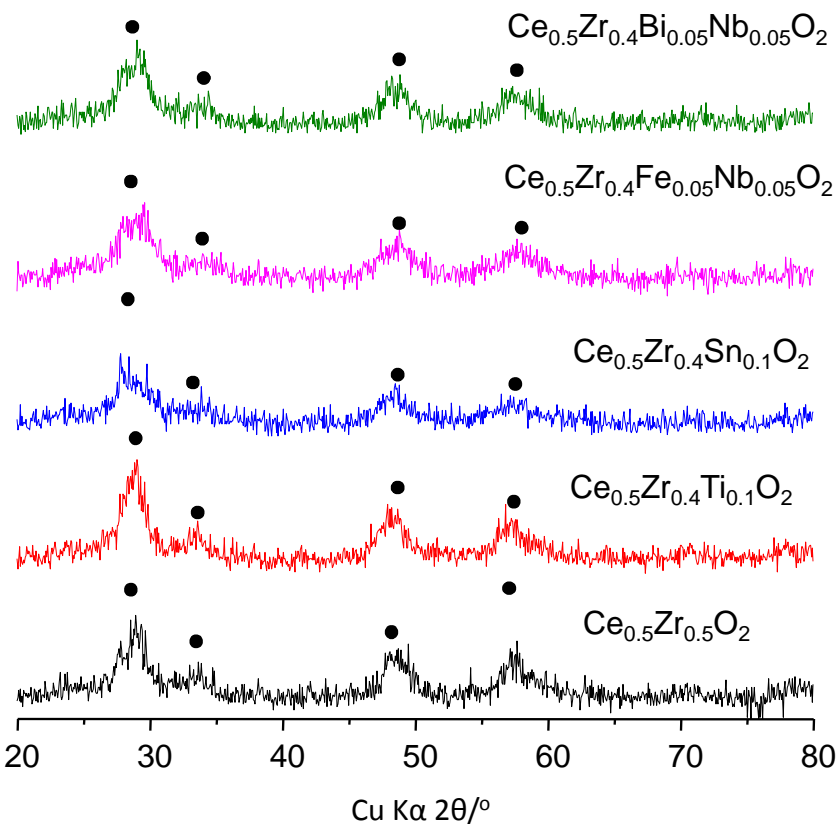
Crystal structure of CeO<sub>2</sub>

# Solvothermal synthesis of ceria-based mixed metal oxides

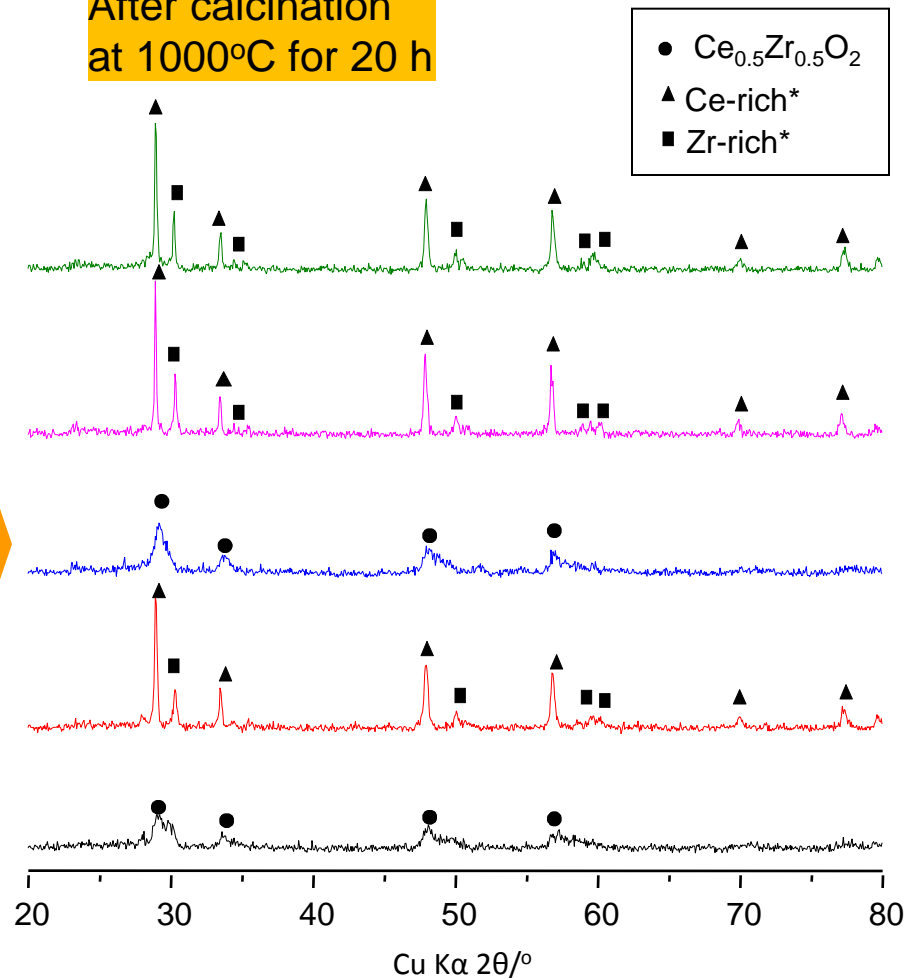


# XRD profiles

After solvothermal reaction  
at 200°C and pH 9 for 24 h



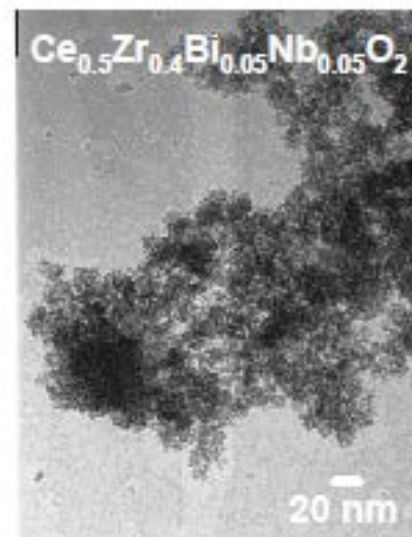
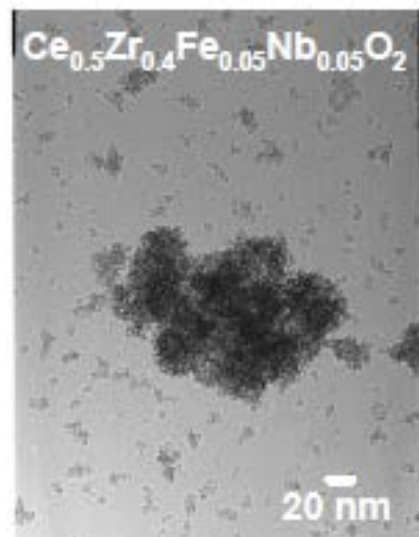
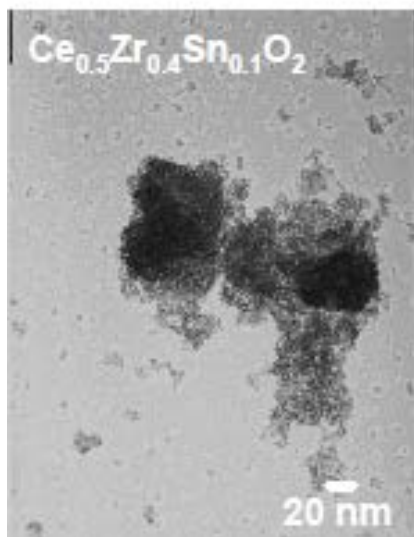
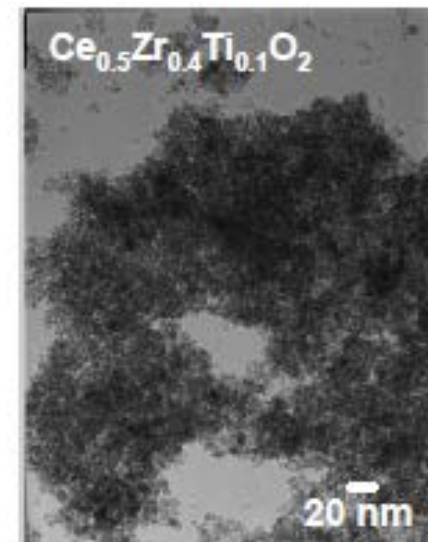
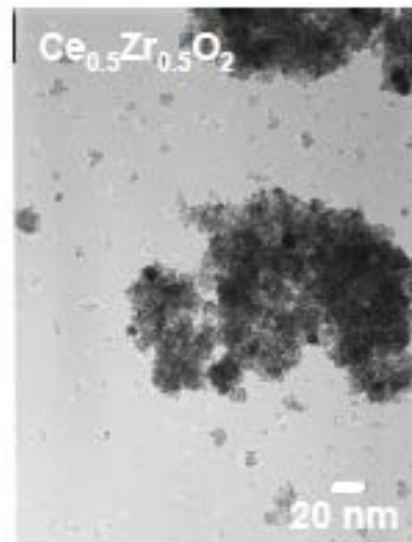
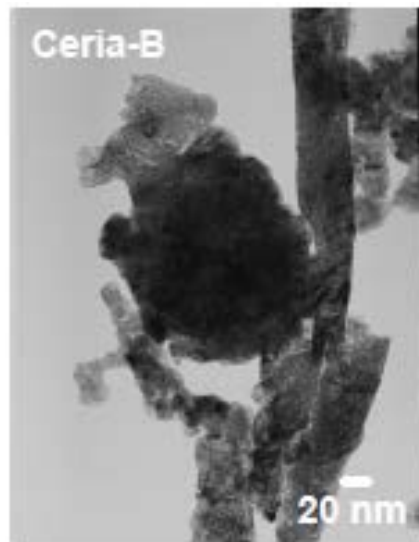
After calcination  
at 1000°C for 20 h



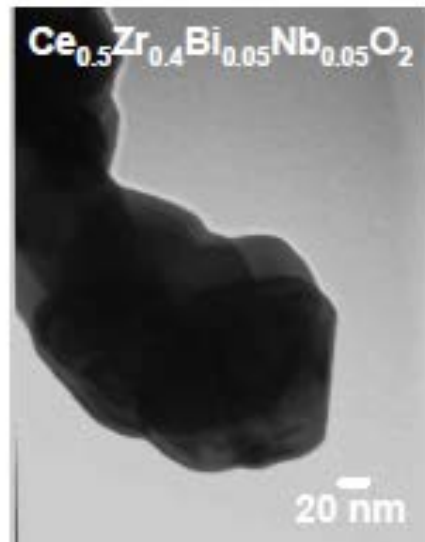
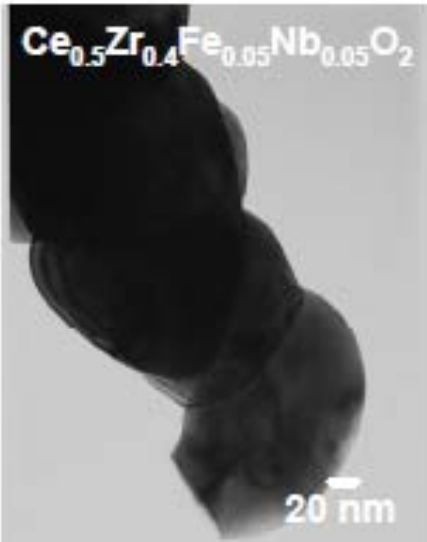
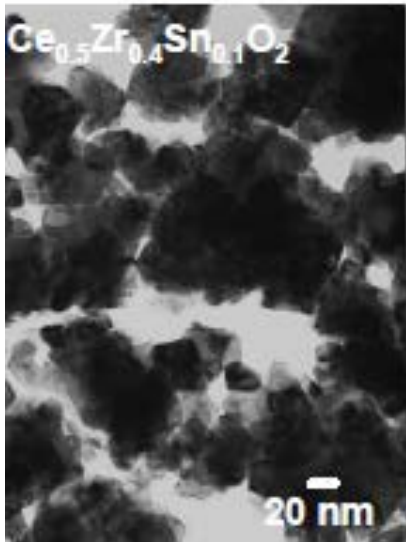
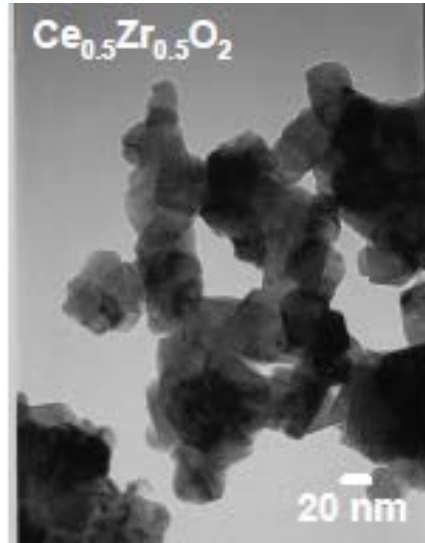
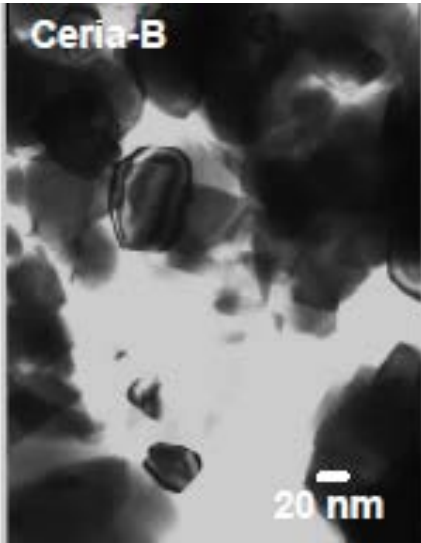
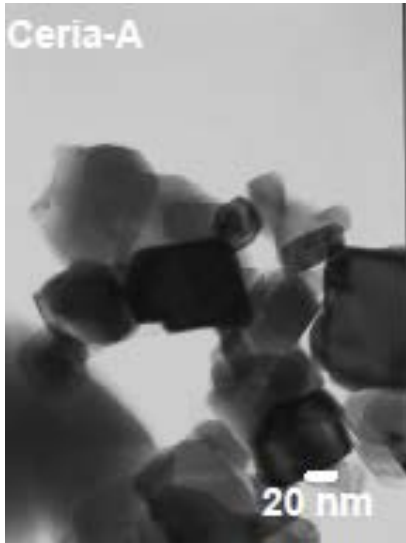
\*Journal of Alloys and Compounds 470, 387-392 (2009) .



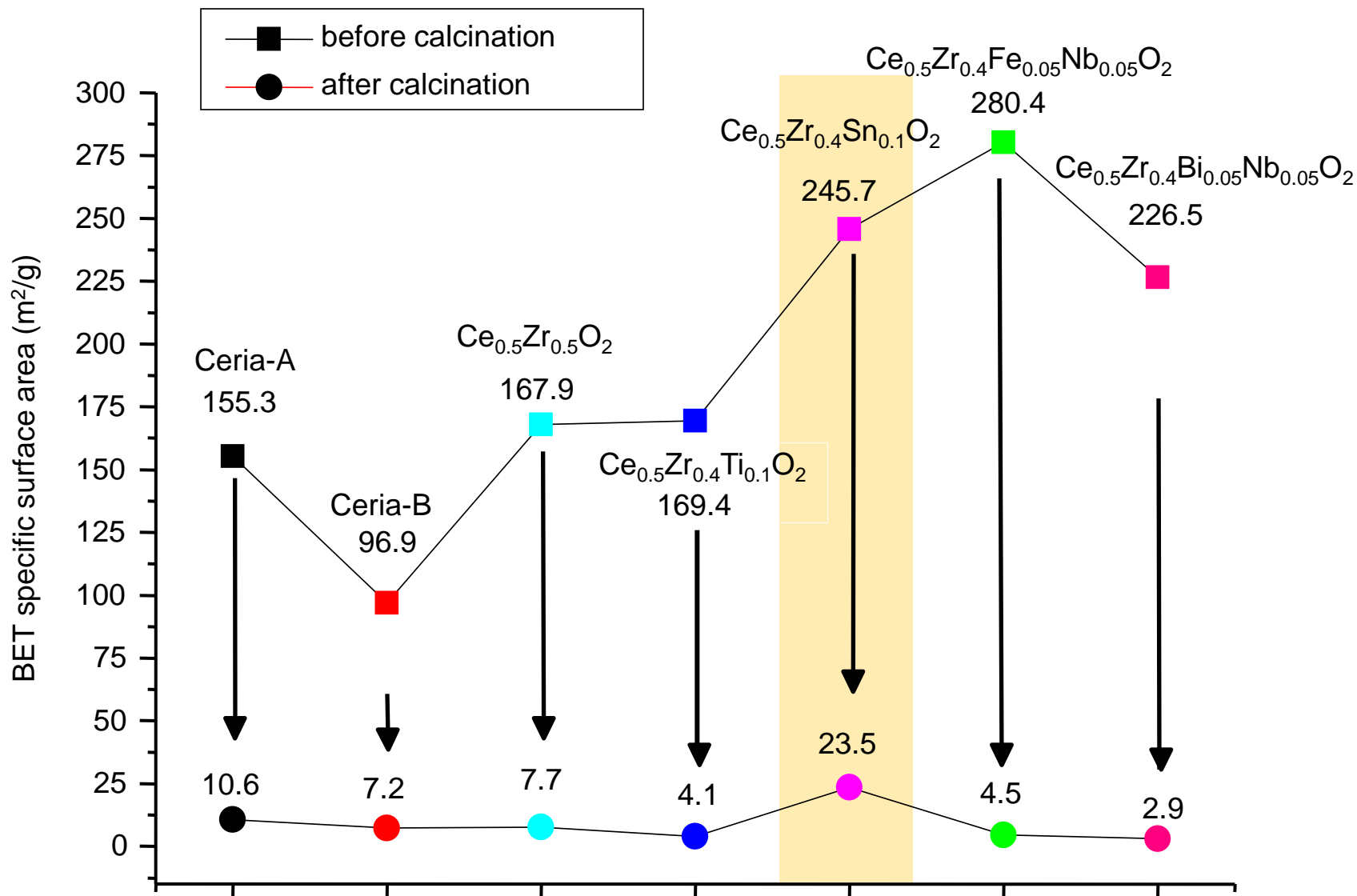
# TEM images of the samples before calcination



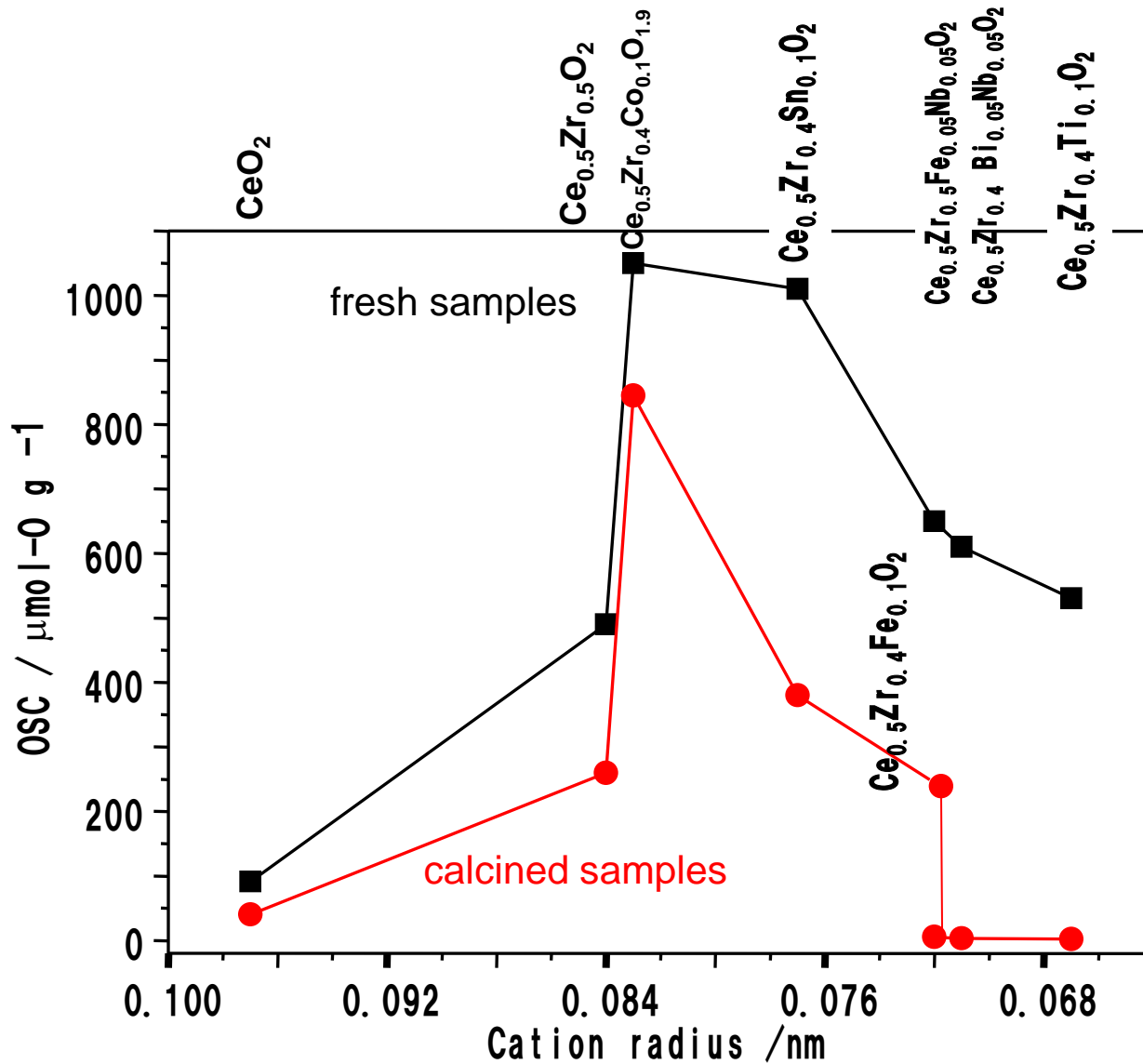
TEM images of the samples after calcination in air at 1000°C for 20 h



# Specific surface areas of the samples before and after calcination at 1000°C for 20 h







**The relationship between OSC and incorporating cation radius**

Cation radius (nm) :  $\text{Ce}^{4+}$  (0.097) >  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084) >  $\text{Co}^{2+}$  (0.083) >  $\text{Sn}^{4+}$  (0.077) >  $\text{Fe}^{3+}$  (0.072)  $\cong$   $\text{Nb}^{5+}$  (0.071) =  $\text{Bi}^{3+}$  (0.071) >  $\text{Ti}^{4+}$  (0.067)

**CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>**

# Synthesis of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ solid solutions

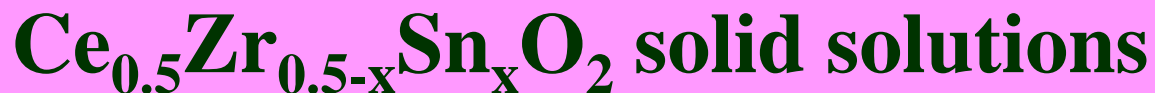


Enhanced redox property  
and thermal stability

$\text{Sn}^{4+}$  (0.077 nm) <  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084 nm)  
<  $\text{Ce}^{4+}$  (0.097 nm)



Sn into  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solutions can improve the  
**redox property** and **thermal stability** of the catalysts ?



**Oxidation catalyst at low temperature:**

- ▶ Reduction behavior of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$  and  $\text{Ce}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$  by Sasikala in 2001
- ▶ Catalytic behavior of the  $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts by Chen in 2006

**Phase separation**

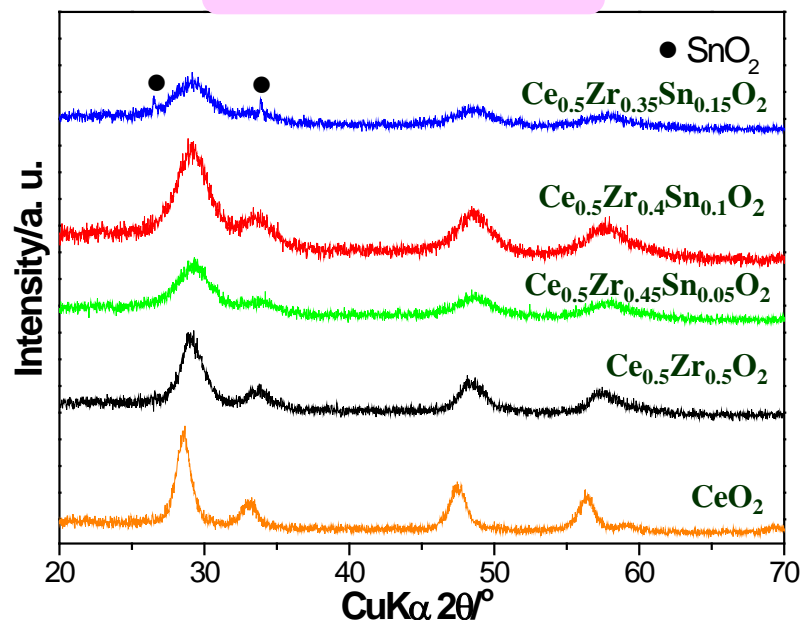
**>700°C**



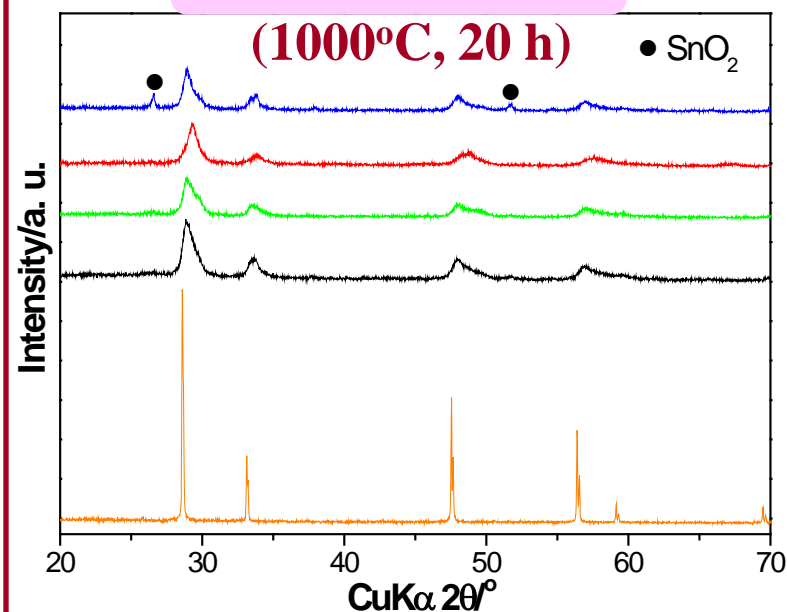
# XRD Results

## The optimum chemical composition

### Fresh samples



### Calcined samples (1000°C, 20 h)



XRD

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$  was selected as the compound with optimum chemical composition.

EDX

ICP

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.43}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_2$

Chemical composition

Cell parameter a (nm)

$\text{CeO}_2$

0.5413

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

0.5384

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$

0.5374

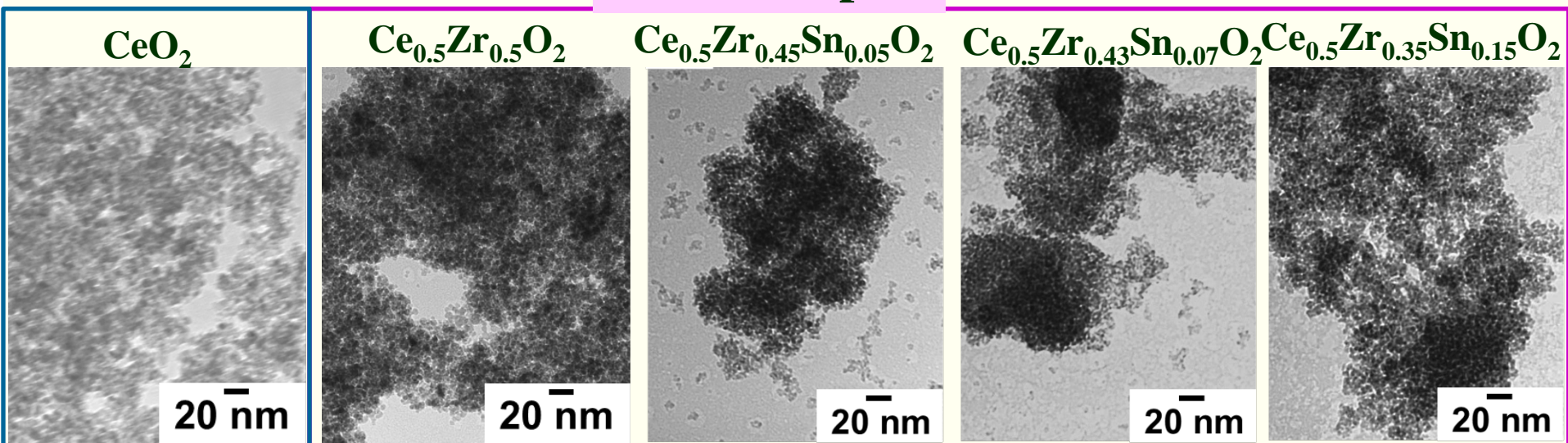
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$

0.5370



# TEM Results

## Fresh samples



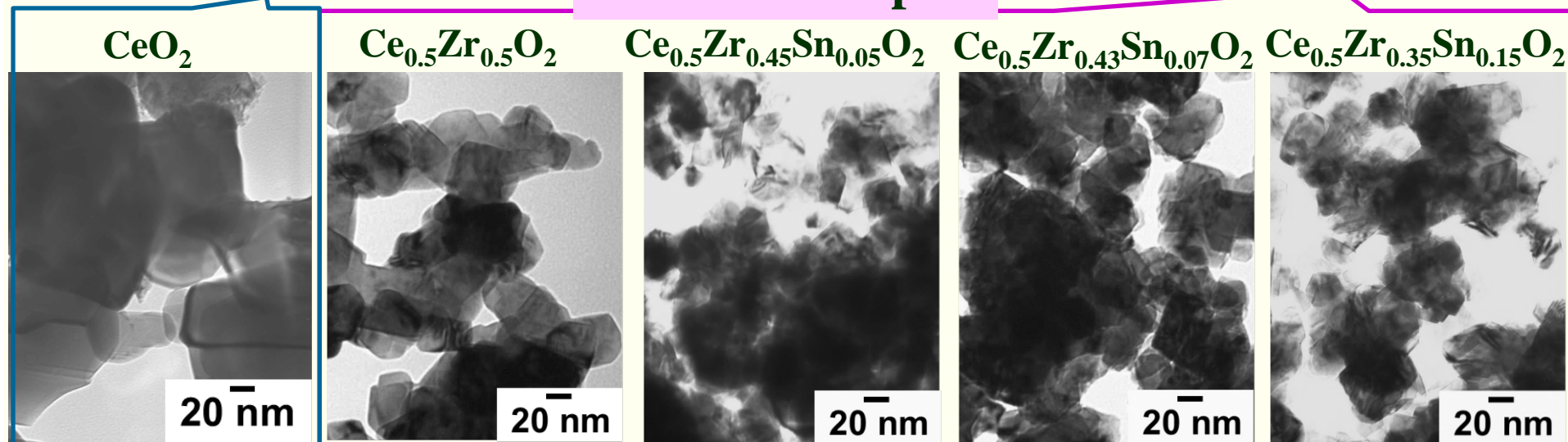
5-10 nm

80-100 nm

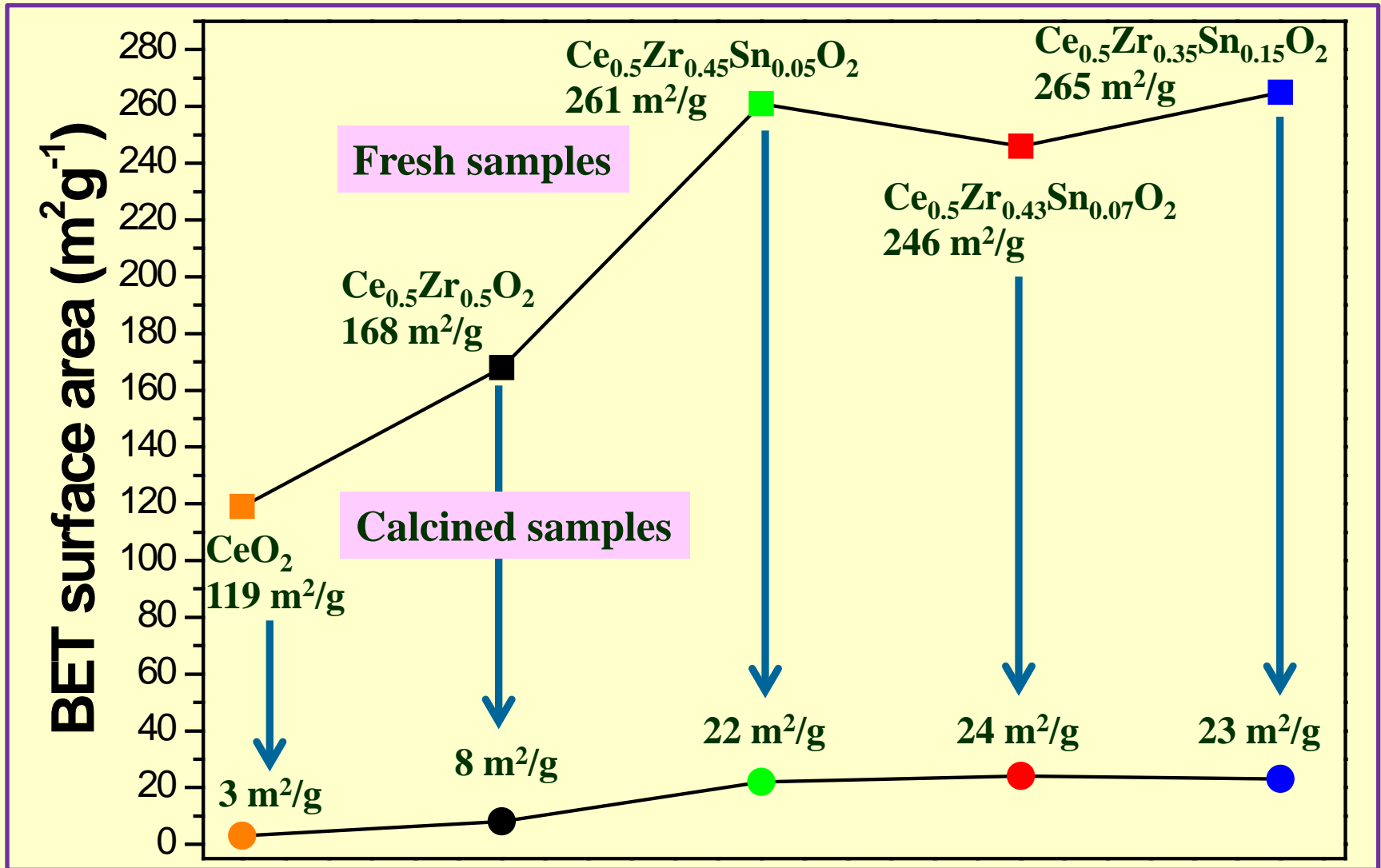
## Calcined samples

3-5 nm

20-30 nm



# BET Results



The experiment results show the introduction of tin ion enhances the thermal stability.

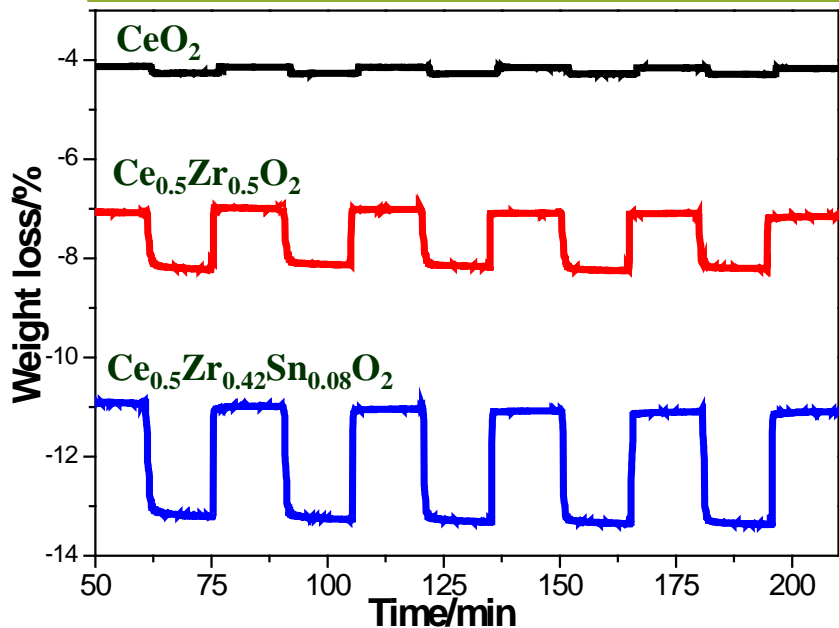


# OSC Results (H<sub>2</sub>)

TG profiles after measuring the OSC at 600°C for the fresh and calcined samples, which show oxygen release/storage properties.

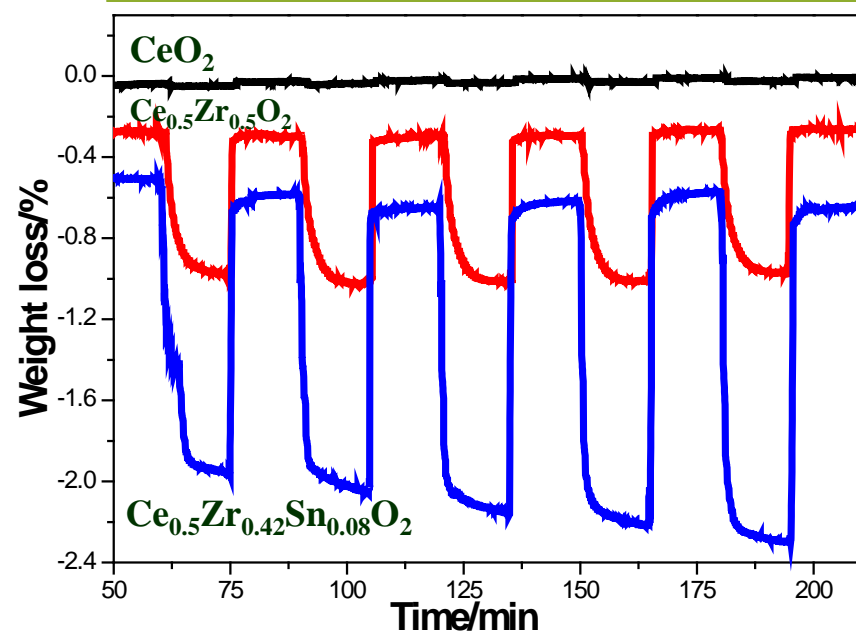
### Fresh sample

Chemical composition	OSC (μmol-O g <sup>-1</sup> )	E (%)
CeO <sub>2</sub>	84	1.4
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	721	43.6
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.43</sub> Sn <sub>0.07</sub> O <sub>2</sub>	1425	61.3



### Calcined sample

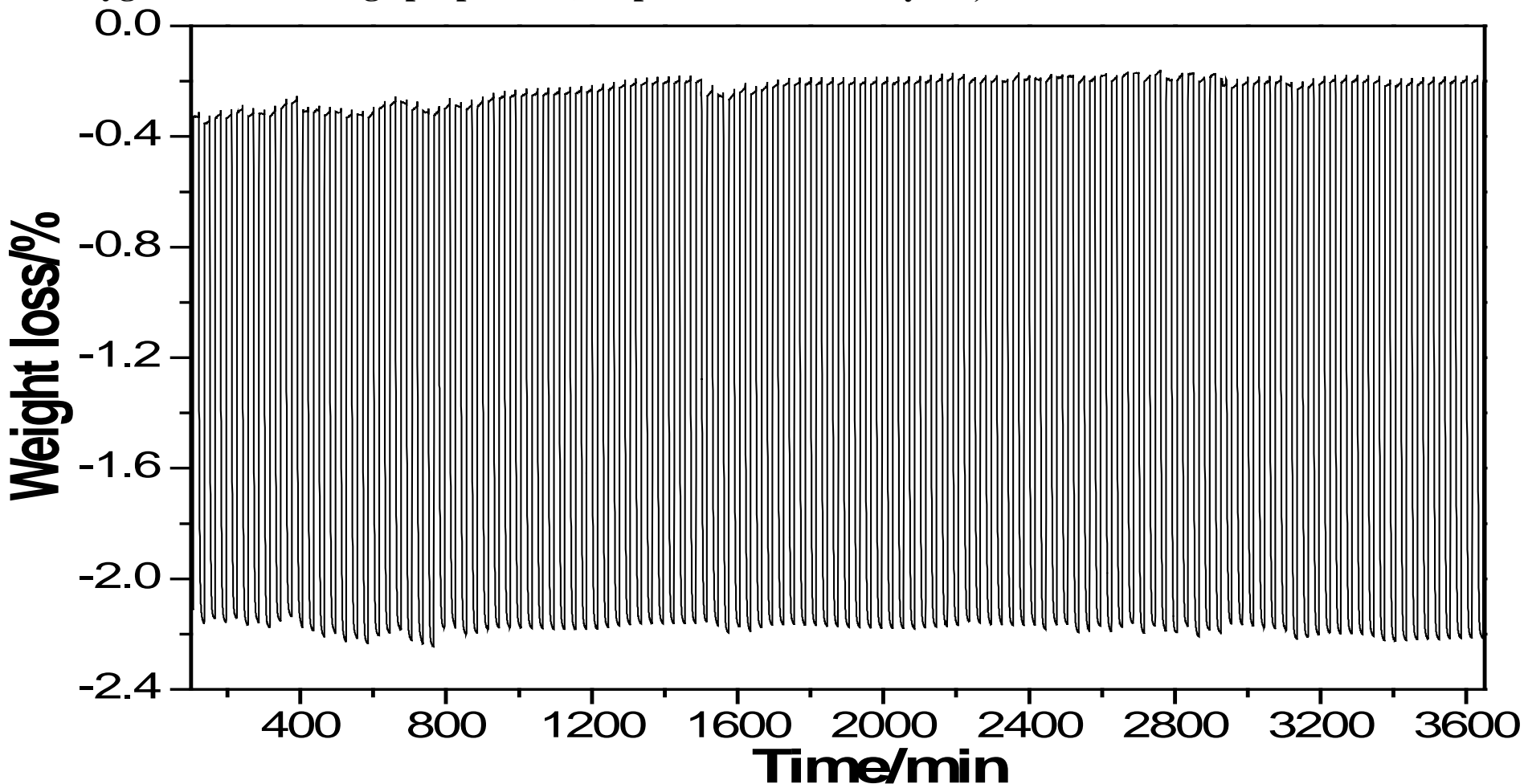
Chemical composition	OSC (μmol-O g <sup>-1</sup> )	E (%)
CeO <sub>2</sub>	13	0.2
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	449	26.5
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.43</sub> Sn <sub>0.07</sub> O <sub>2</sub>	1067	45.6



Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.43</sub>Sn<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub> shows the higher OSC than those of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

# OSC (H<sub>2</sub>) performance stability of Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.43</sub>Sn<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub>

Oxygen release/storage properties (TG profiles after **118** cycles) of the at 600 °C.



Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato et al. *Chem. Lett.* 2012. 41. 1250

**Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.43</sub>Sn<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub> shows good OSC performance stability.**

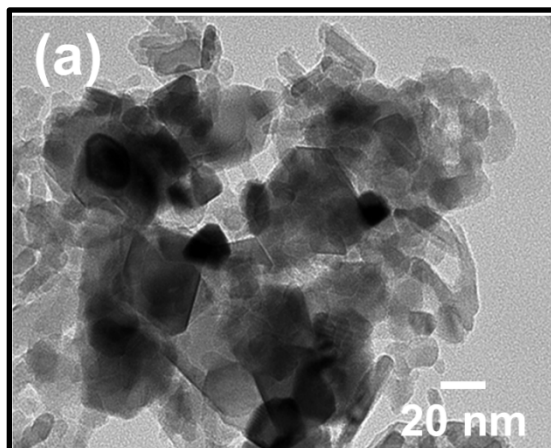


# $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.42}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

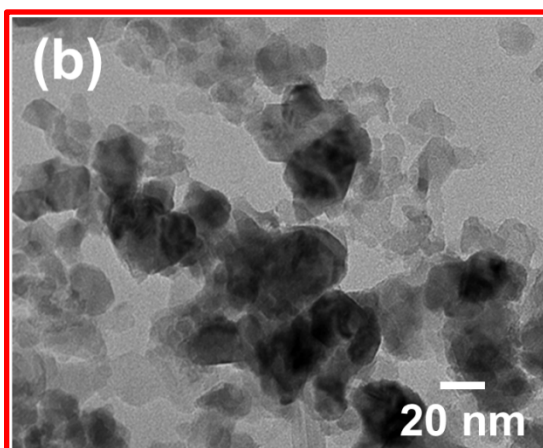
$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (C/A)

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CZ/A)

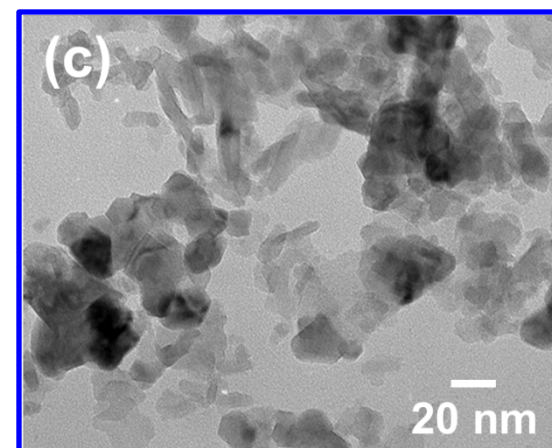
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.43}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CZS/A)



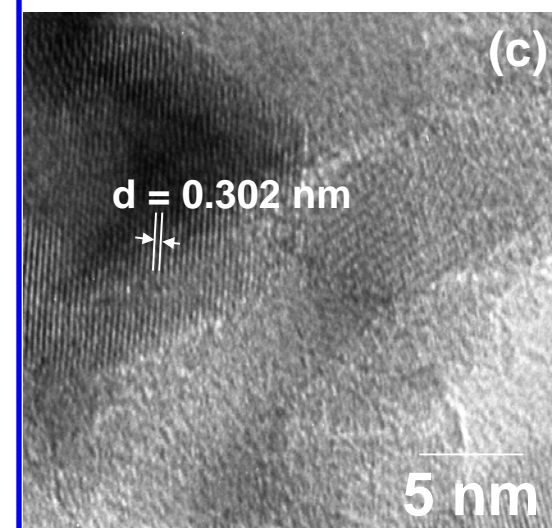
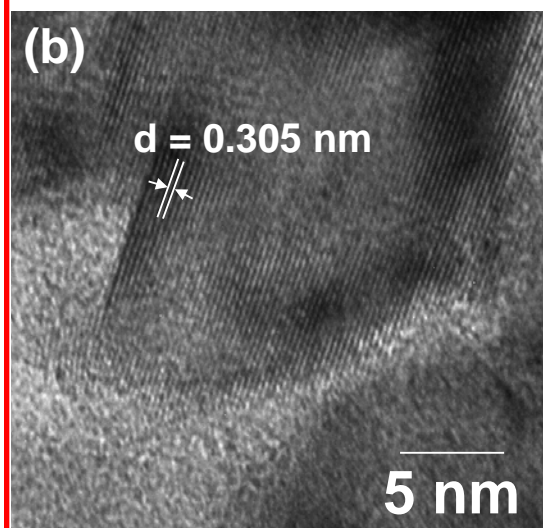
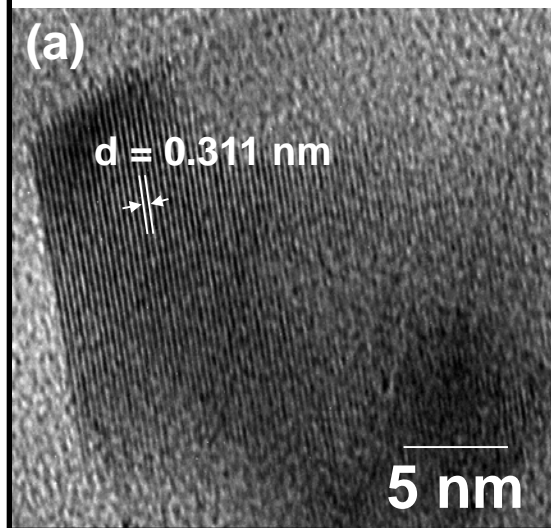
50-60 nm



12-15 nm

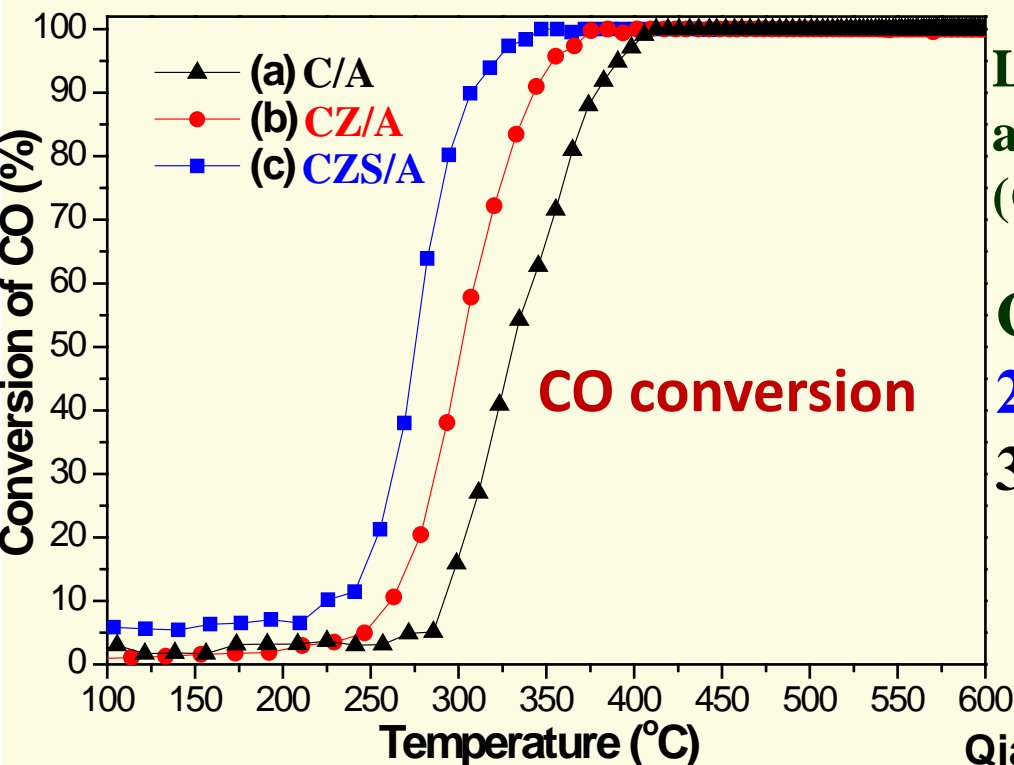


9-12 nm





# Catalytic property — oxidation of CO



**Light-off temperature:** The temperature at which 50% conversion of the reactant (CO) is attained.

**CO Light-off temp.:**

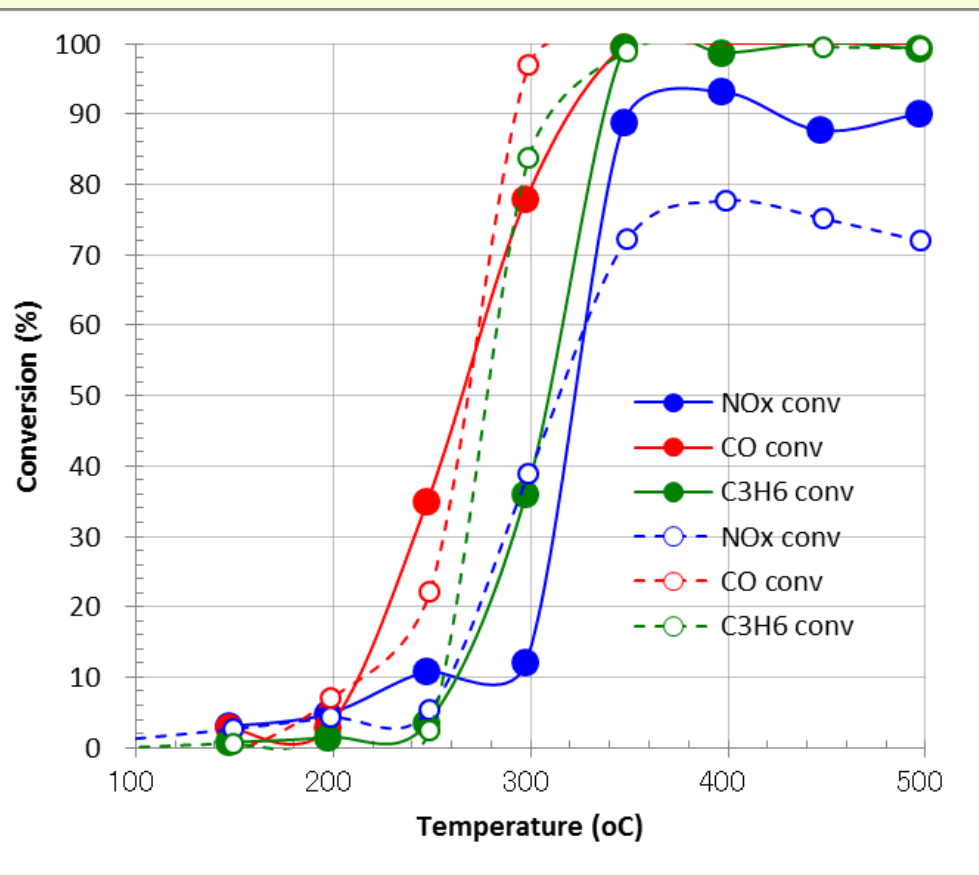
**275°C(CZS/A) < 301°C(CZ/A) < 329°C(C/A)**

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato et al.  
*Catal. Sci. Technol.* DOI: 10.1039/C2CY20425H

**CZS/A showed the lowest light-off temperature of 275 °C, indicating that CZS/A was the most active catalyst compared to C/A and CZ/A.**

# Three-way catalytic property

Weight	60mg (including Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Mixed gas	250 ml/min, NO (500ppm), CO (5000ppm), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (400ppm), H <sub>2</sub> (1000ppm), O <sub>2</sub> (5000ppm), CO <sub>2</sub> (14%), H <sub>2</sub> O (7%), weak lean



**Full line—Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.42</sub>Sn<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub>-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared in our work**

**Dotted line ····· CeO<sub>2</sub>-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used in motor corporation**

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

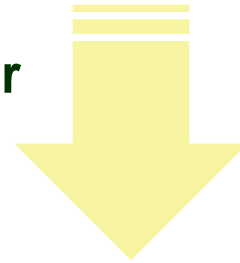


# Synthesis of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ solid solutions

Al

- ▶ *Abundant in the Earth's crust — cheap*
- ▶ *Cation radius of  $\text{Al}^{3+}$  (0.059 nm) <  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084 nm) and  $\text{Ce}^{4+}$  (0.097 nm)*

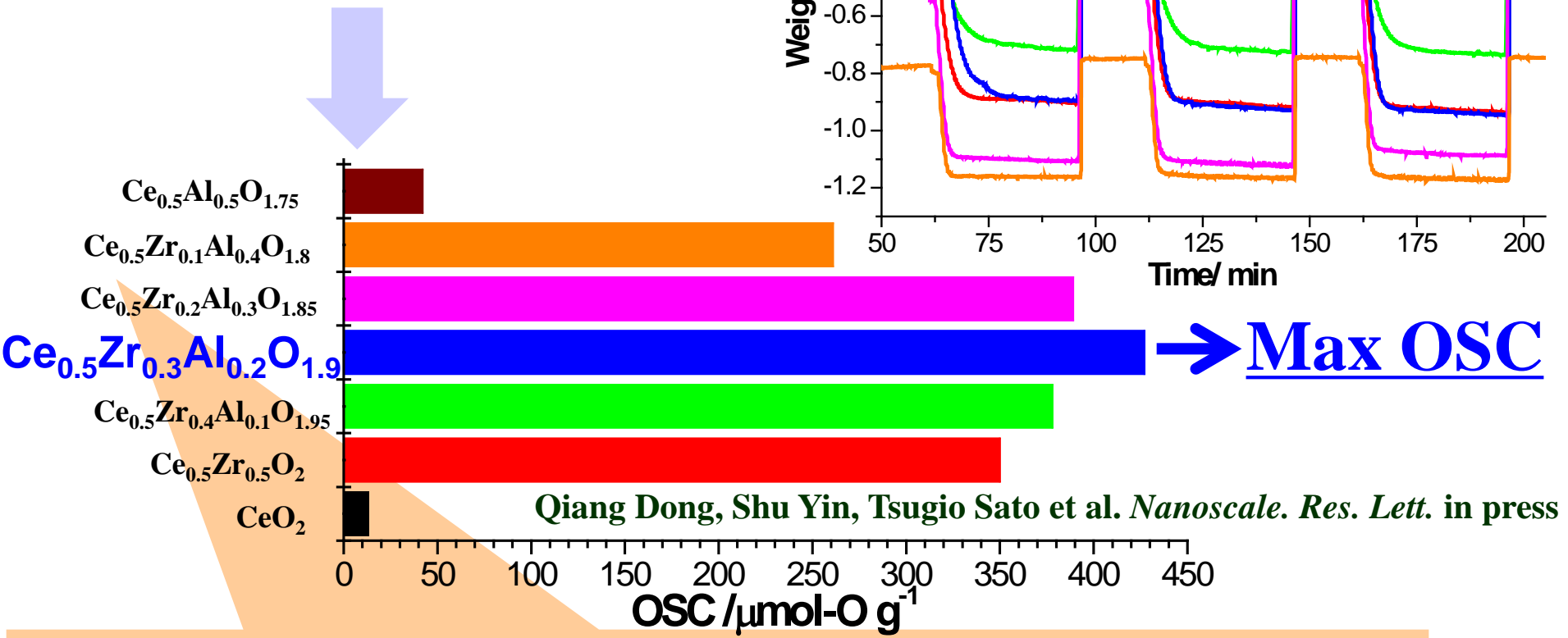
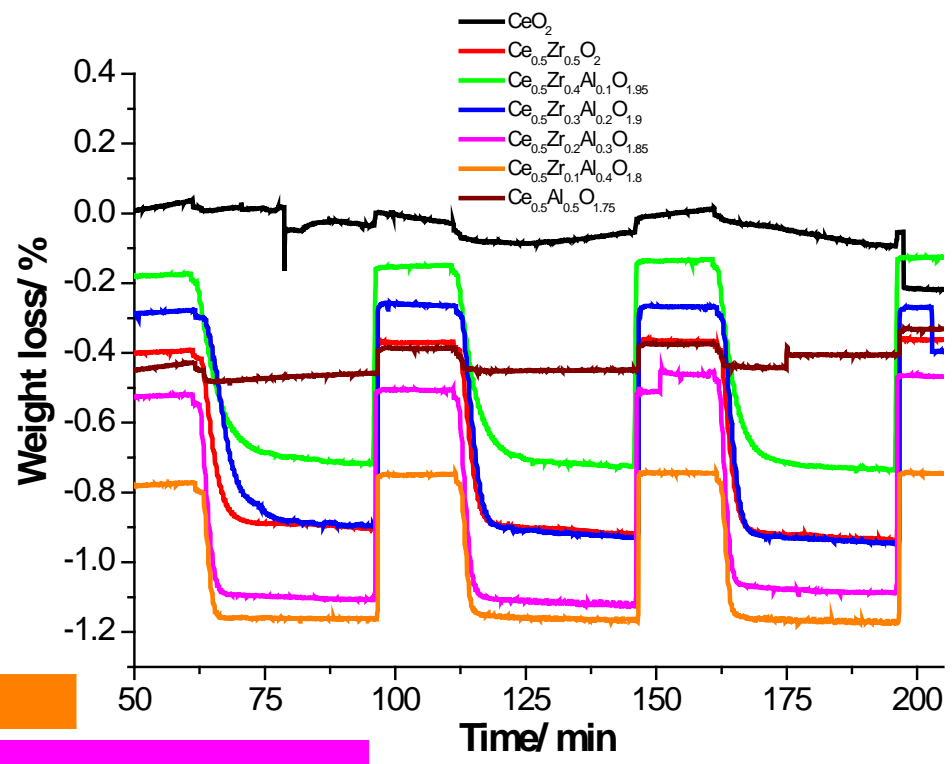
Incorporation of  $\text{Al}^{3+}$  into Ce-Zr  
solid solutions



$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  solid solutions

# OSC results (CO) of calcined samples

TG profiles after measuring the OSC at 600°C for the calcined samples, which show oxygen release/storage properties.

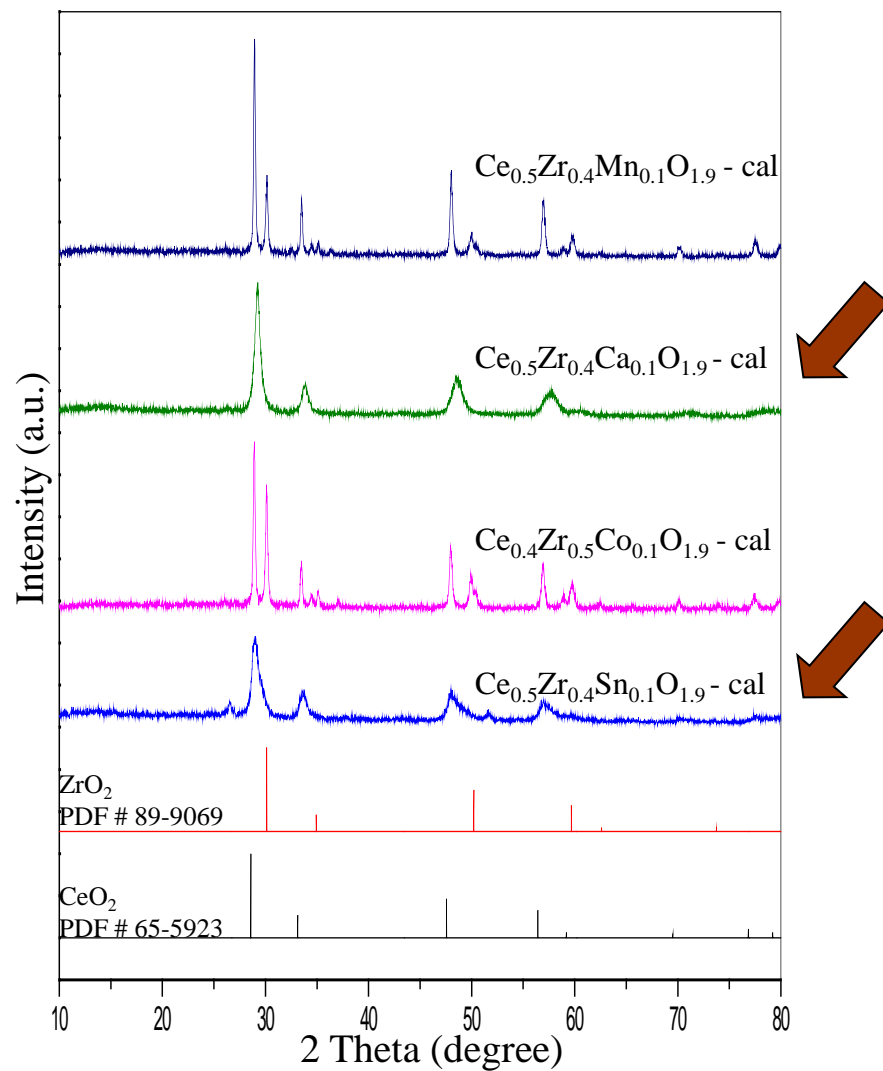
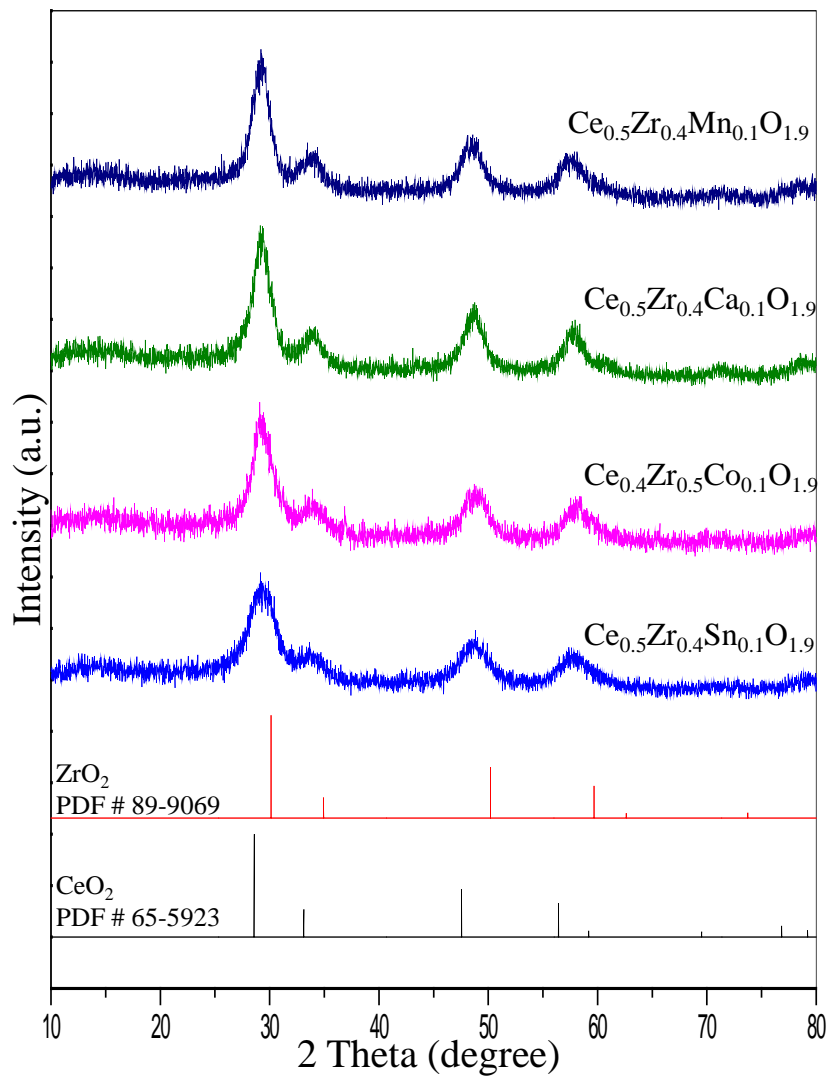


Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato et al. *Nanoscale. Res. Lett.* in press

The introduction of aluminium ion also can enhance the OSC.

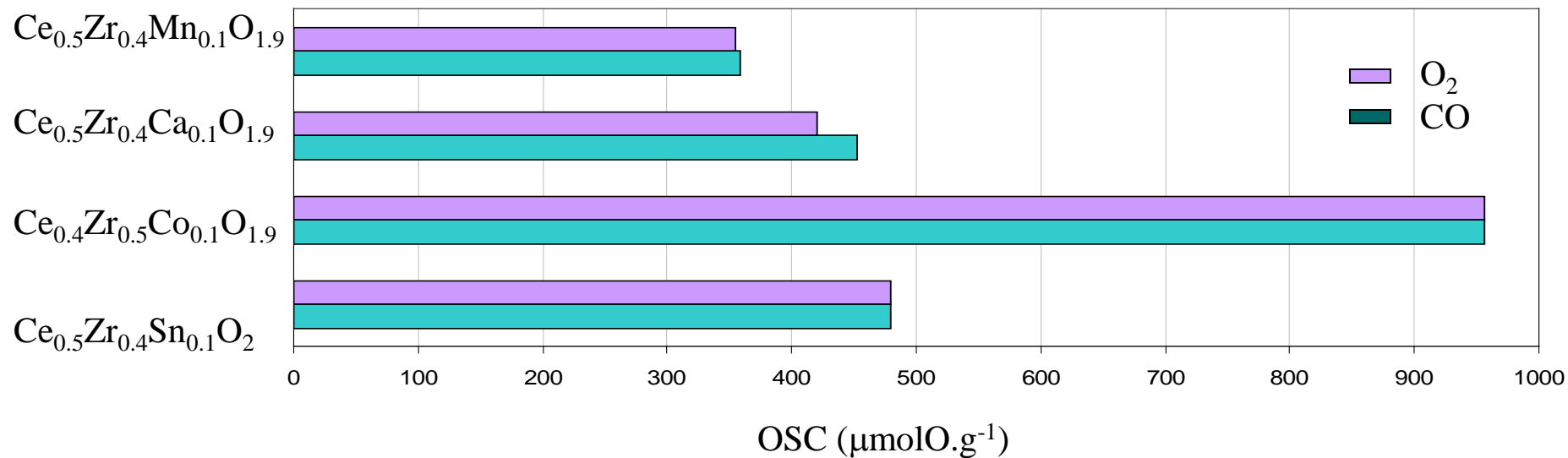
**CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MO**

# XRD results (CZSn, CZCo, CZCa, CZMn)

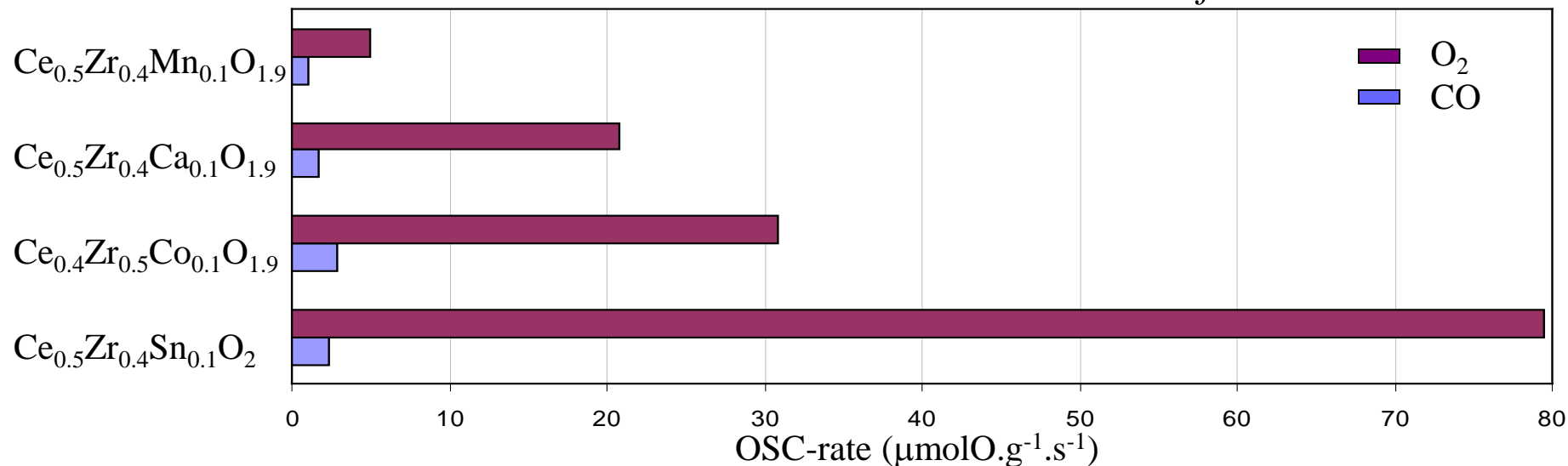


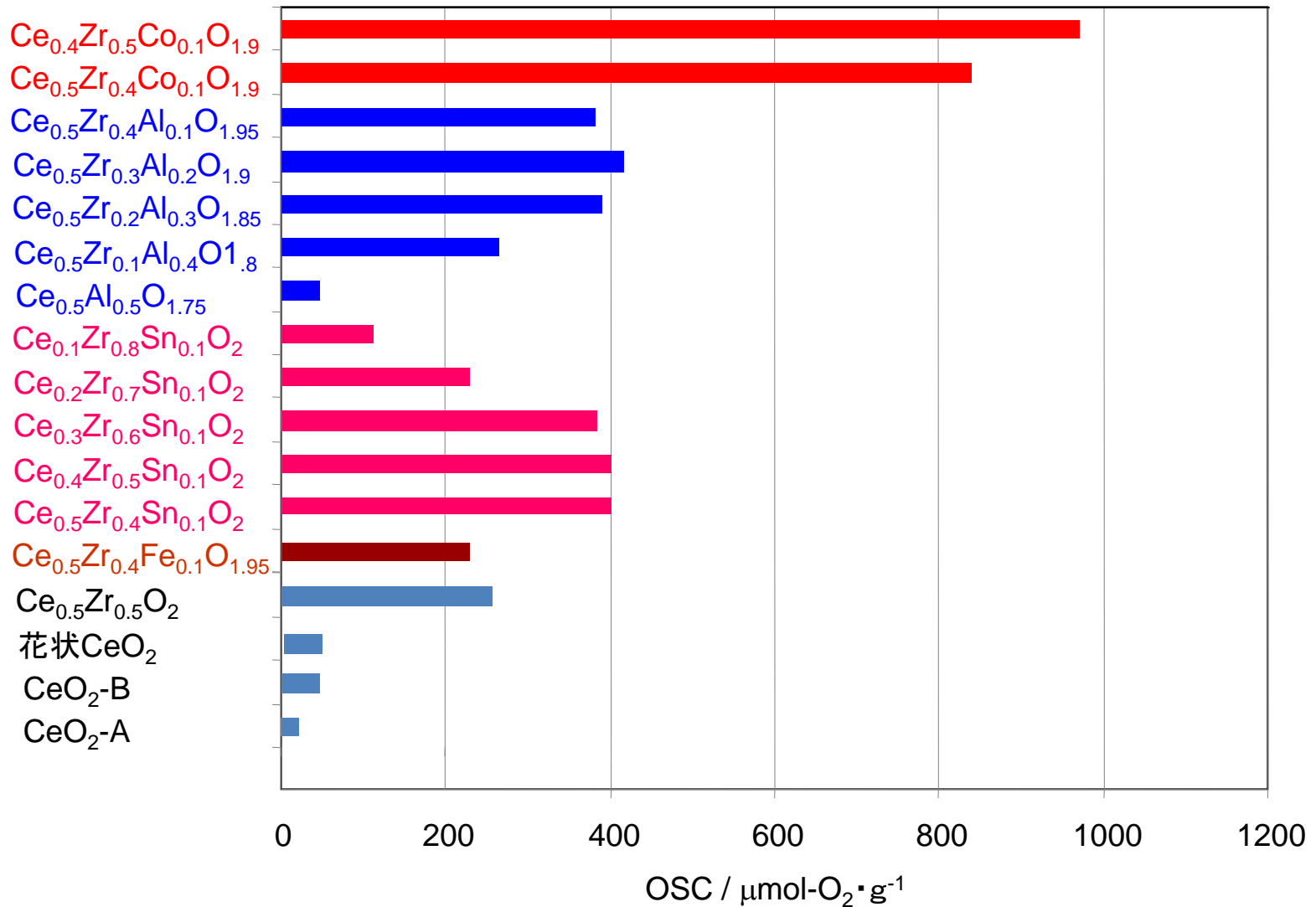


## OSC results at 600°C of ceria-based TWCs *after calcination*



## OSC-rate at 600°C results of ceria-based TWCs *after calcination*

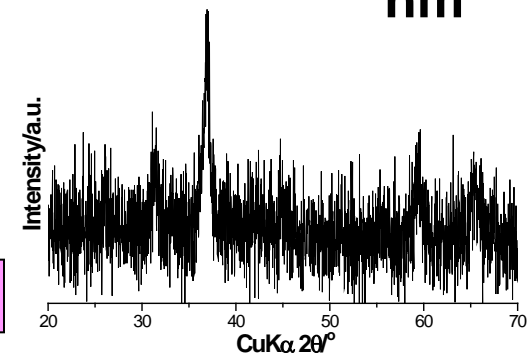
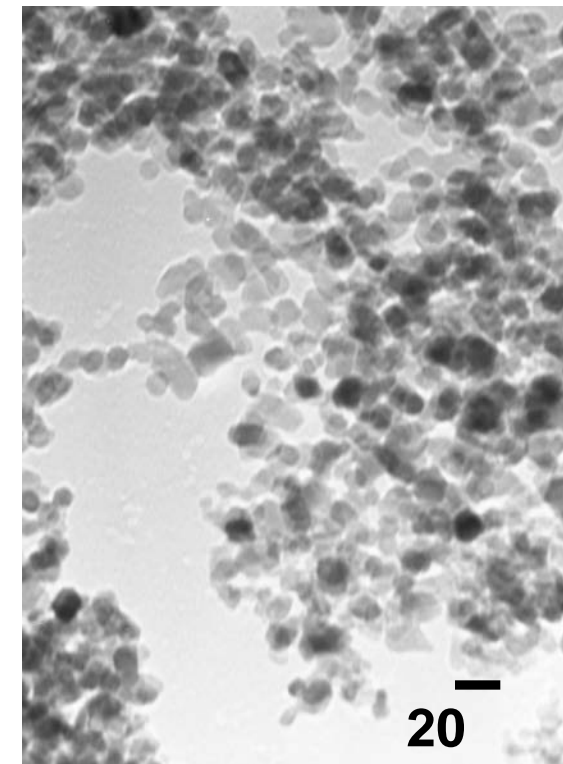
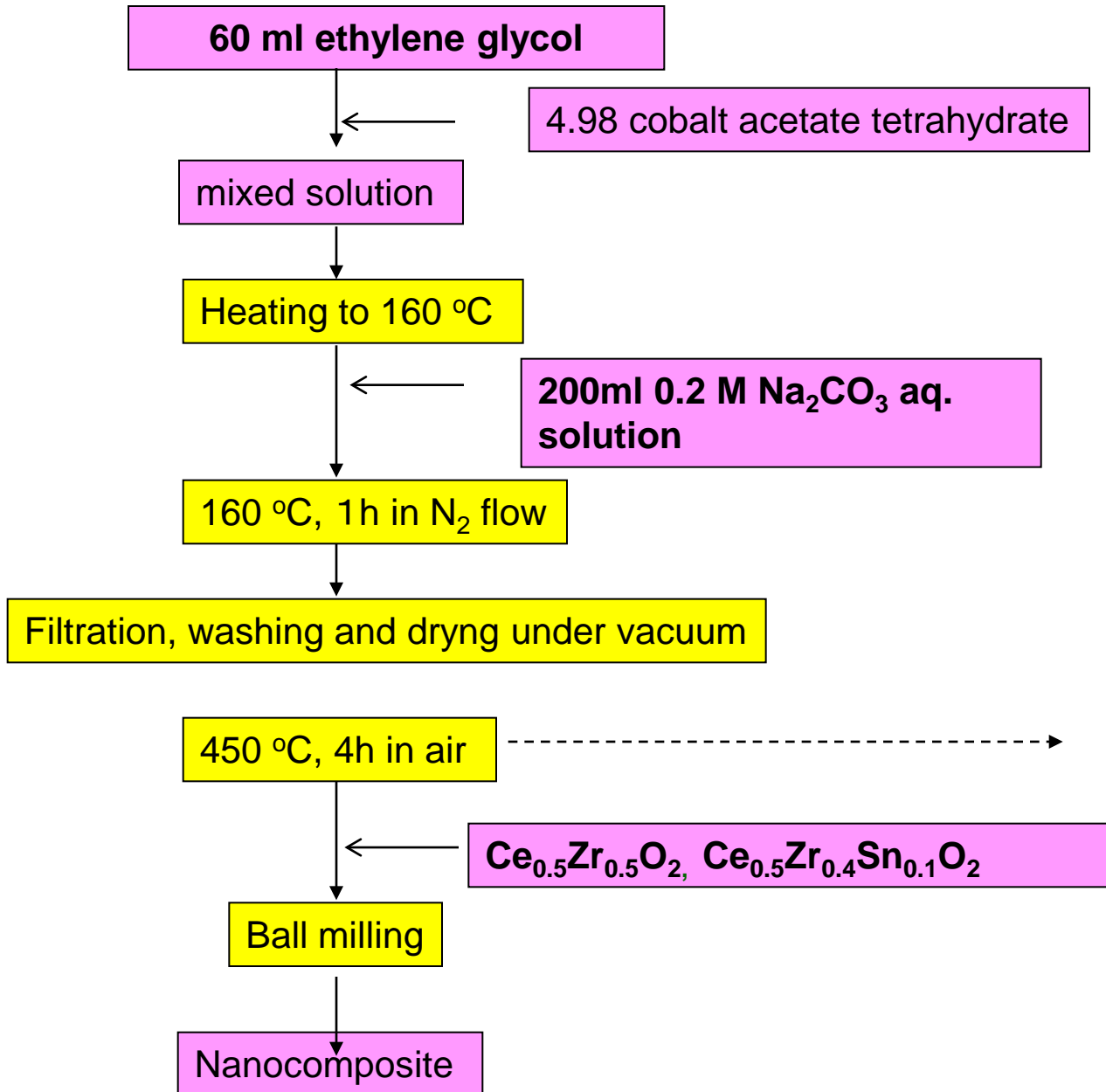




OSC at 600°C after aging at 1000°C for 20 h

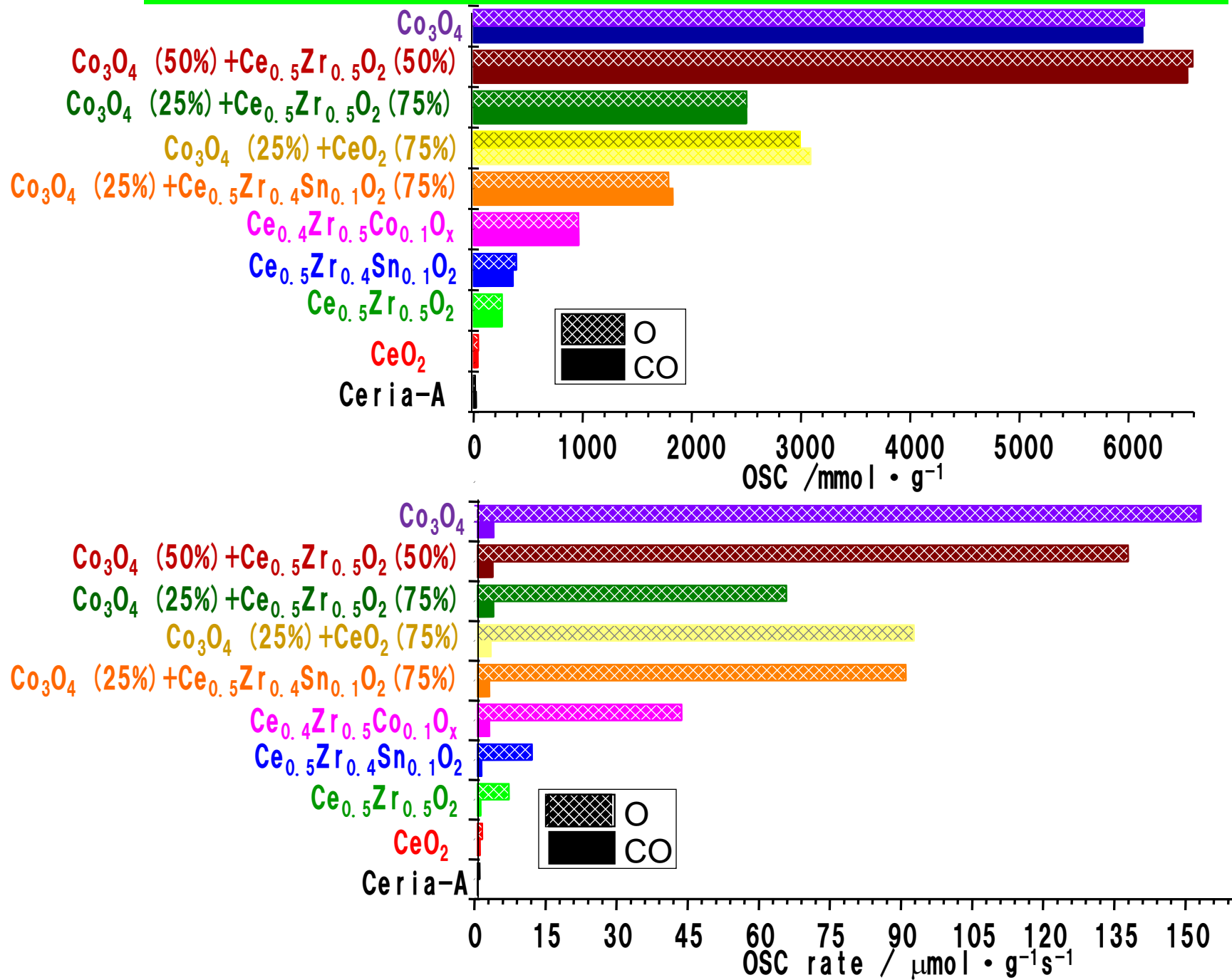
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

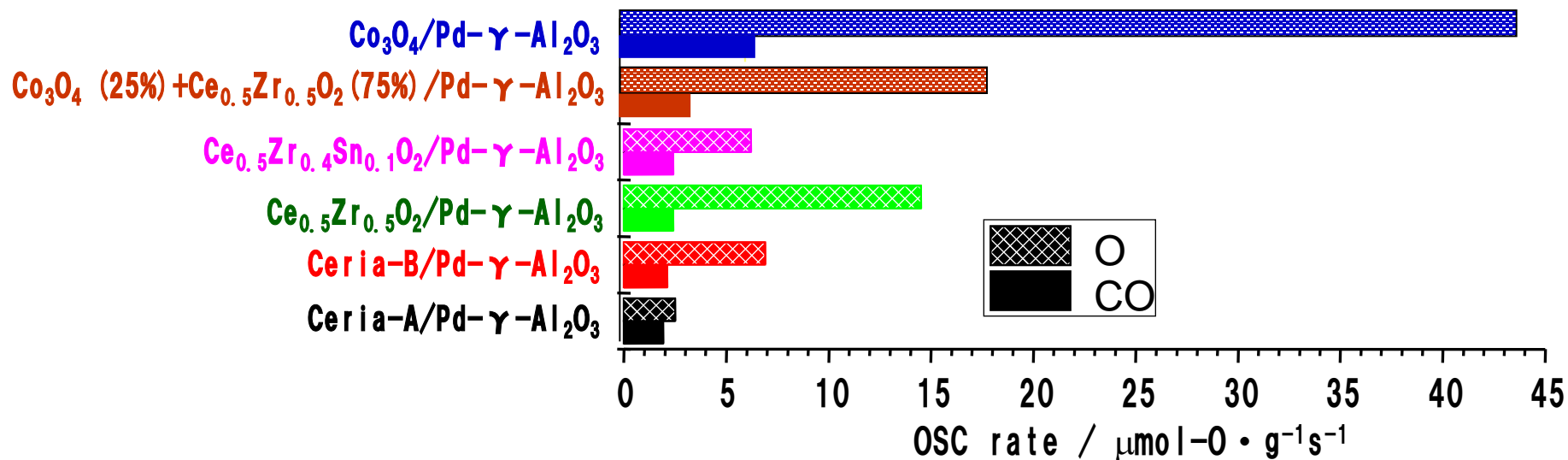
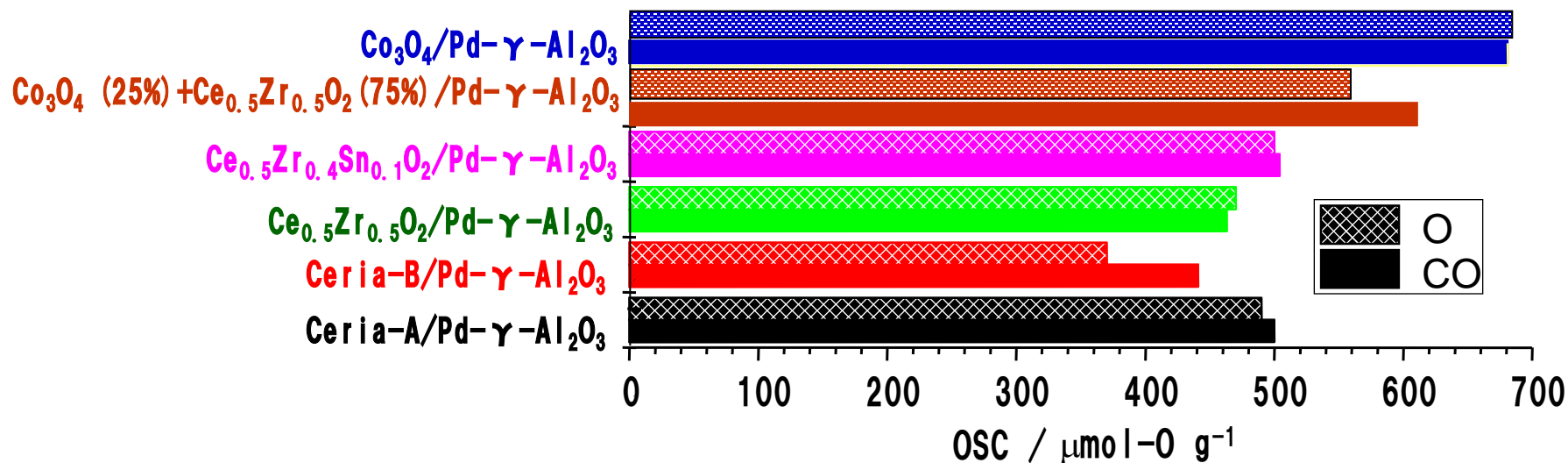
# Preparation of $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ceria nanocomposites





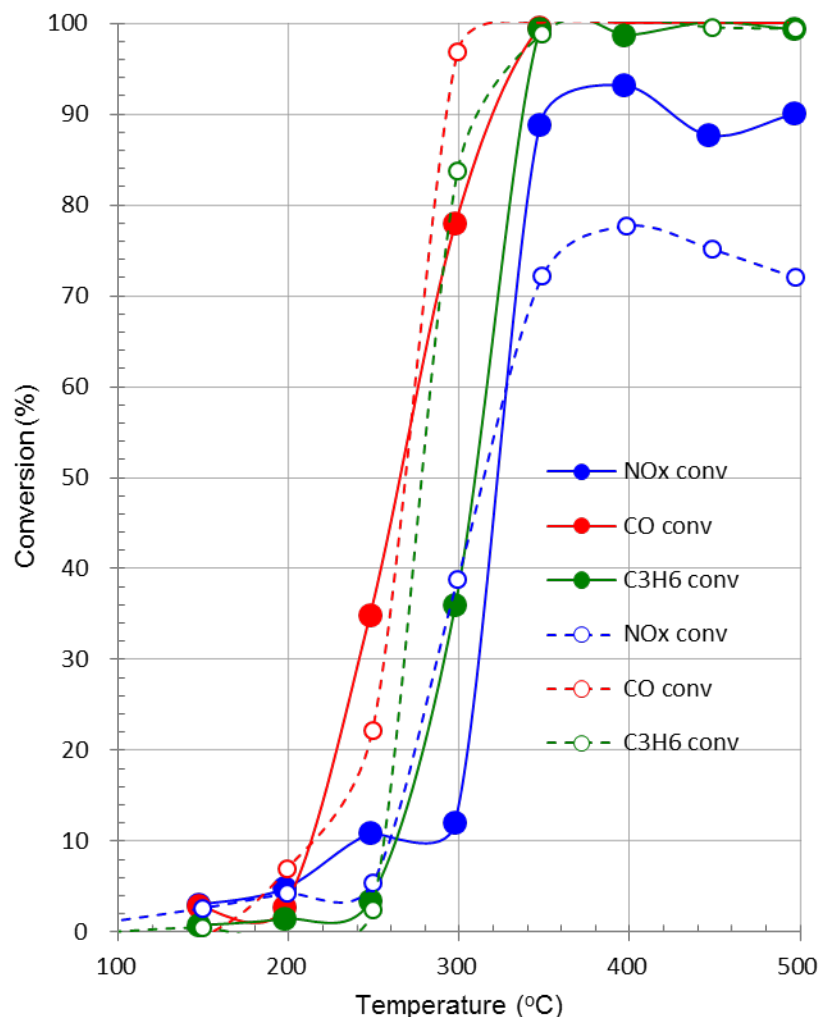
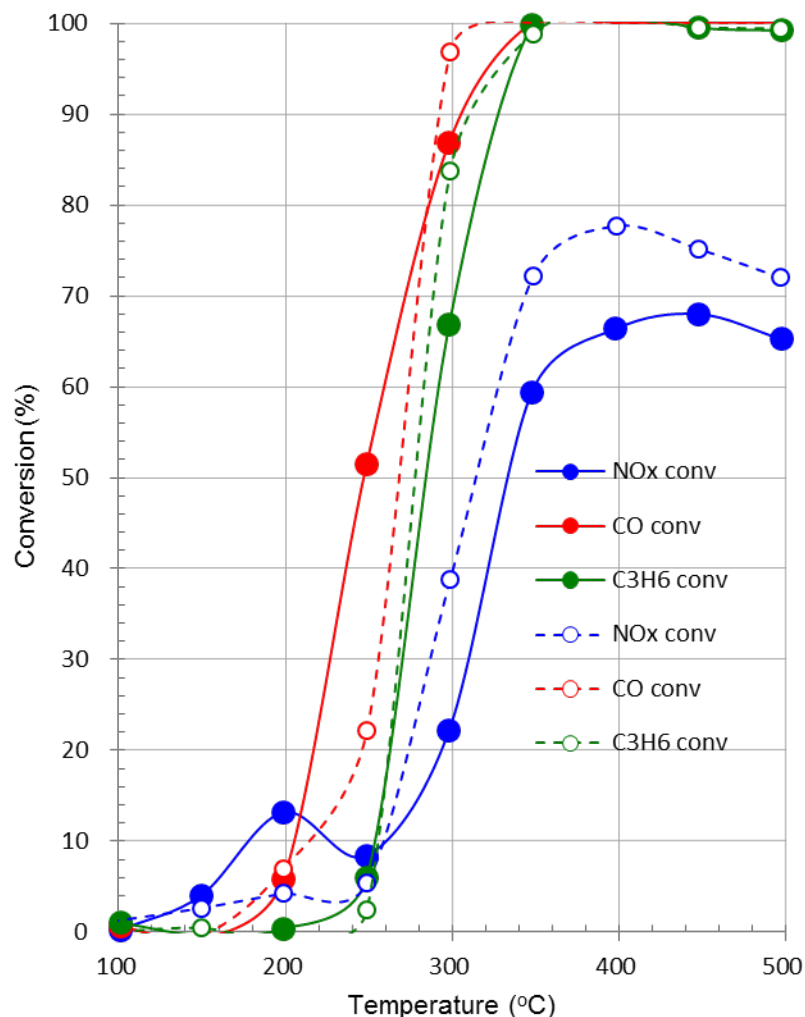
# OSC of different samples after calcination (1000°C, 20 h)





OSC of different samples/Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites after calcination at 1000°C for 20 h

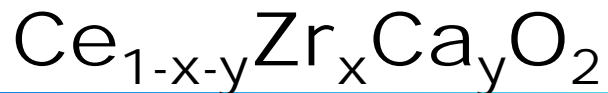
( $\mu\text{mol-O/g-ceria}$  based mixed metal oxide)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/(\text{Pd}, \text{Rh})/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/(\text{Pd}, \text{Rh})/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-6}$ 

Reaction gas 250 ml/min, NO (500ppm), CO (5000ppm), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (400ppm), H<sub>2</sub> composition: (1000ppm), O<sub>2</sub> (5000ppm), CO<sub>2</sub> (14%), H<sub>2</sub>O (7%)

Aging condition: 10% H<sub>2</sub>O, 1000°C, 20 h

**CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CaO**

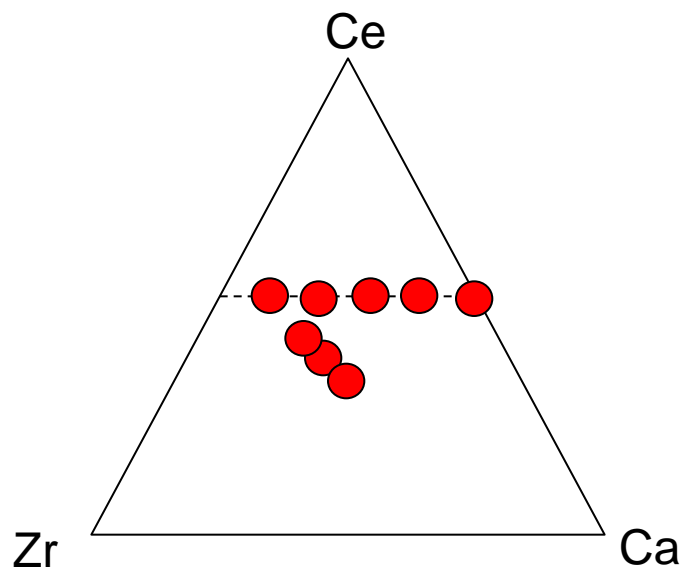


## ○試薬

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 15 mmol + オキシ硝酸ジルコニウム x mol  
+ 硝酸カルシウム y mol + 水 60ml + アンモニア水 1.5ml

下の表の組成に合わせてx, y の値を決めた。

	Ce	Zr	Ca
①	0.5	0.4	0.1
②	0.5	0.3	0.2
③	0.5	0.2	0.3
④	0.5	0.1	0.4
⑤	0.45	0.45	0.1
⑥	0.4	0.4	0.2
⑦	0.35	0.35	0.3
⑧	0.33	0.33	0.33



## ○反応

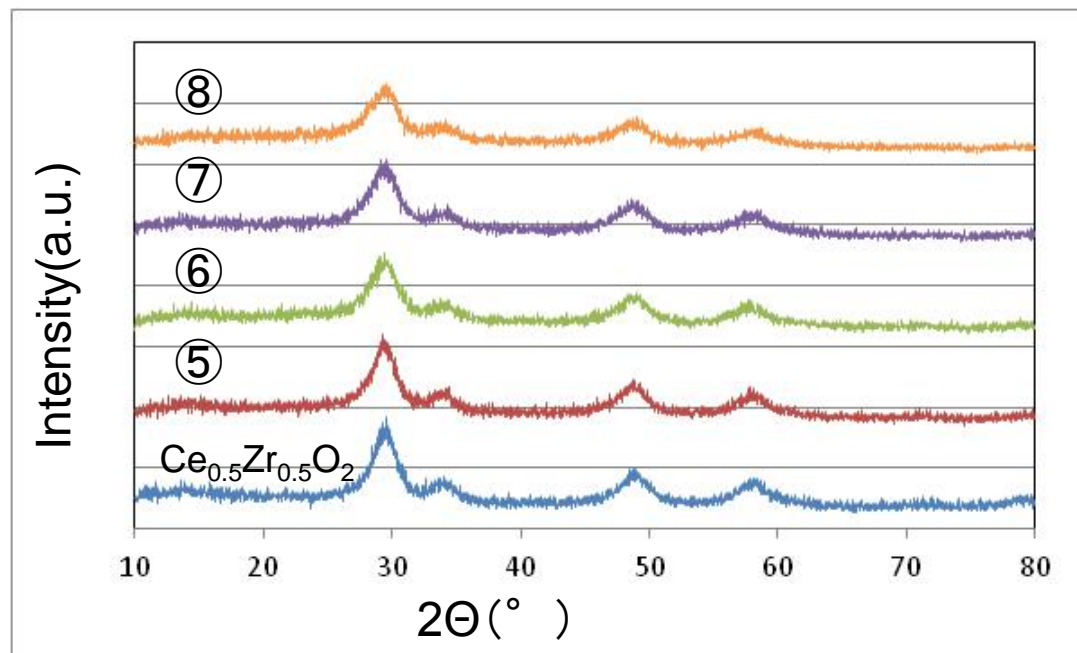
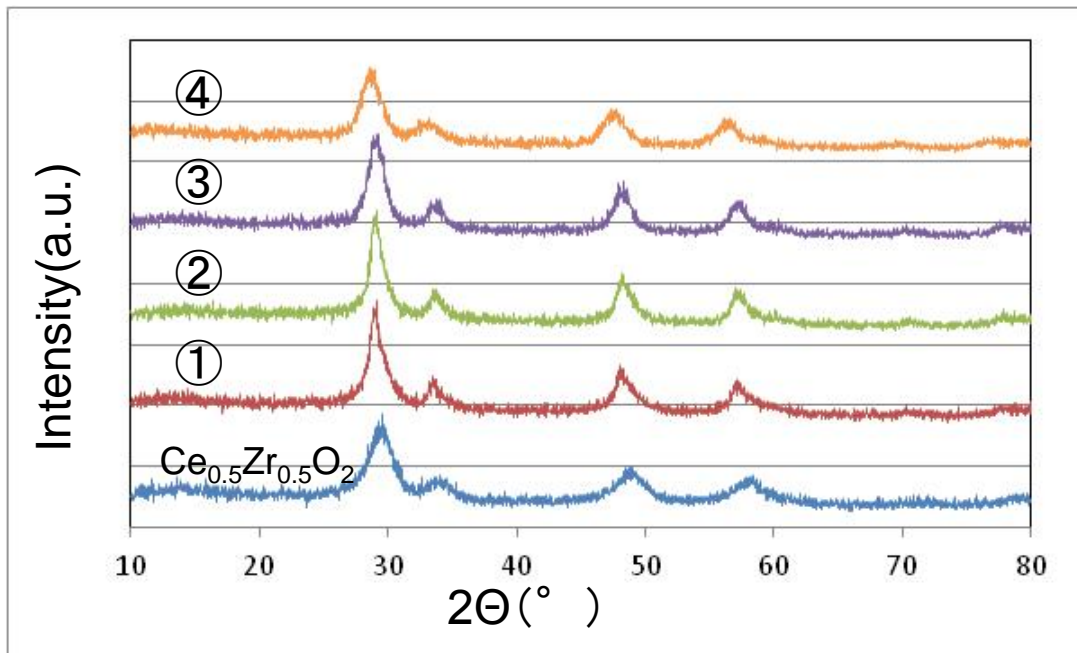
220°C、24hで反応後、水とエタノールで数回洗浄

## ○特性評価

XRD、BET、TG-DTA



# 結果



いずれのサンプルにも  
CaOなどの不純物のピークは  
現れなかった。

# OSC

	①Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.1</sub>	②Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.2</sub>	③Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.3</sub>	④Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.1</sub> Ca <sub>0.4</sub>	Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub>	Ceのみ
OSC(μmol-O g <sup>-1</sup> (CO))	670	315	166	44.6	573	96.1
OSC(μmol-O g <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> ))	672	308	174	52.1	569	89.4
反応速度(μmol-O g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (CO))	1.6	1.1	0.73	0.11	1.4	0.33
反応速度(μmol-O g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> ))	21	10.2	5.8	1.7	19	3.8
比表面積(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	142	136	103	148.3	136	141

	⑤Ce <sub>0.45</sub> Zr <sub>0.45</sub> Ca <sub>0.1</sub>	⑥Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.2</sub>	⑦Ce <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.35</sub> Ca <sub>0.3</sub>	⑧Ce <sub>0.33</sub> Zr <sub>0.33</sub> Ca <sub>0.33</sub>	Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub>	Ceのみ
OSC(μmol-O g <sup>-1</sup> (CO))	284	240	259	191	573	96.1
OSC(μmol-O g <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> ))	282	231	247	192	569	89.4
反応速度(μmol-O g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (CO))	0.95	0.56	0.72	0.45	1.4	0.33
反応速度(μmol-O g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> ))	9.4	7.8	8.3	6.4	19	3.8
比表面積(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	160	171	173	184	136	141

①～④に関してはCaドーパ量が増えるほどOSCは低下した。①に関してはCaドーパしない場合よりも高い値となった。しかし④においては純粋なセリアよりも低いという結果となった。

⑤～⑦に関してはCaドーパ量が増えてもOSCに大きな差はなかった。

	①焼成前	①焼成後
OSC(μmol-O g <sup>-1</sup> (CO))	670	447
OSC(μmol-O g <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> ))	672	429
反応速度(μmol-O g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (CO))	1.6	0.93
反応速度(μmol-O g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> ))	21	14

①は焼成後も高いOSCを持っていた



## ○試薬

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  15 mmol + 硝酸カルシウムx mol + 水 60ml + アンモニア水 1.5ml

下の表の組成に合わせてx の値を決めた。

Ce	Ca
0.5	0.5
0.6	0.6
0.75	0.25
0.9	0.1

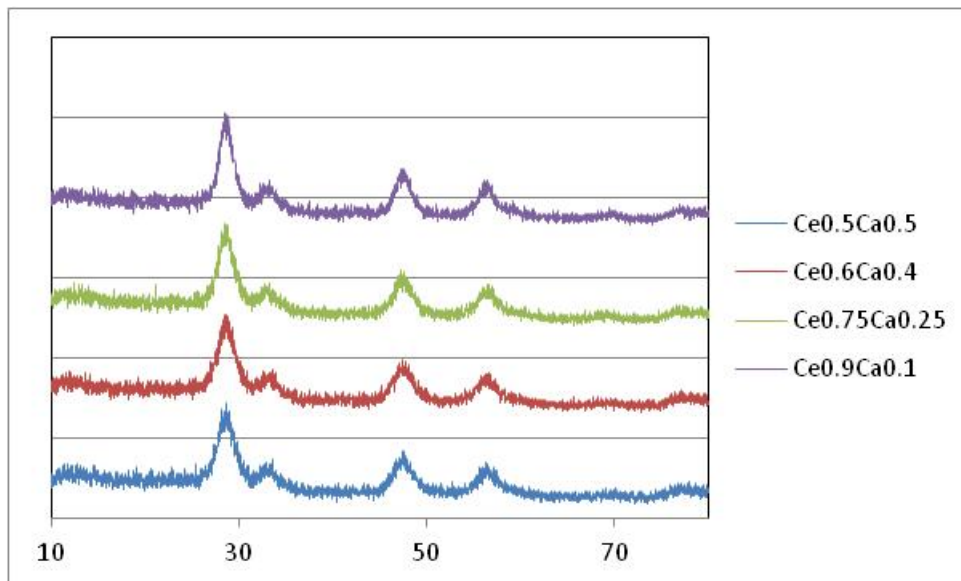
## ○反応

220°C、24hで反応後、水とエタノールで数回洗浄

## ○特性評価

XRD、TG-DTA

# OSC



不純物のピークは現れなかった。

	Ce <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub>	Ce <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub>	Ce <sub>0.75</sub> Ca <sub>0.25</sub>	Ce <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub>	Ceのみ
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	35	30	33	31	96.1

OSCは純粋なセリアの1/3程度しかなく、また、どの組成においてもあまり差はなかった。

# 考察



低電荷の $\text{Ca}^{2+}$ を固溶させると酸素イオン欠損が生成



$\text{O}^{2-}$ の拡散速度が増加

OSC向上には $\text{Zr}^{4+}$ などのイオンサイズの小さい金属の固溶が有効

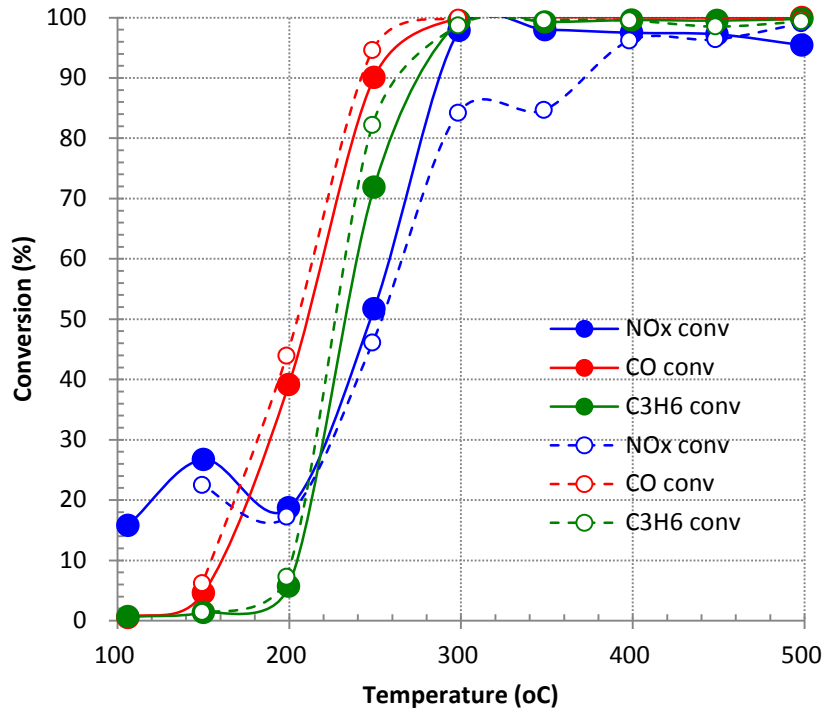


微量の $\text{Ca}^{2+}$ を固溶した $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$ ではアニオン欠陥の生成による $\text{O}^{2-}$ の拡散促進効果によりOSCが向上するが、過剰の $\text{Ca}^{2+}$ 固溶ではイオンサイズおよび化学平衡の影響でOSCが低下する

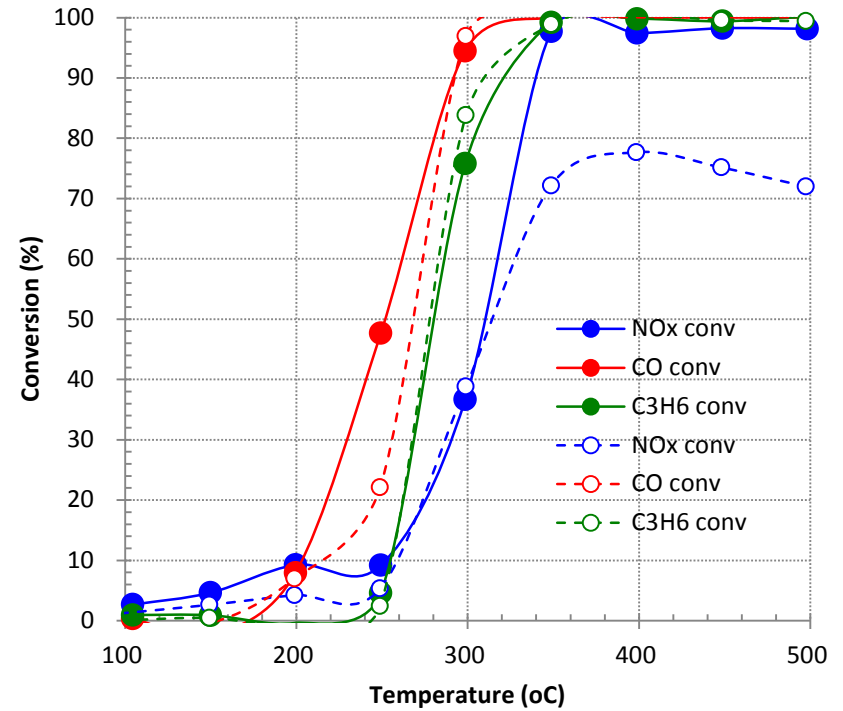


# 1%Rh/Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>

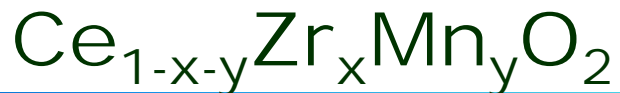
仮焼前



1000°C, 20 h 仮焼後



**CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>**

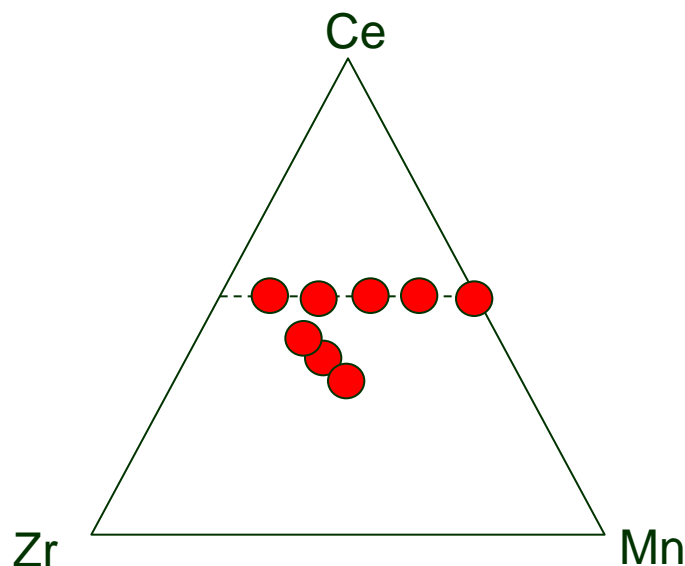


## ○試薬

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  15 mmol + 硝酸酸化ジルコニウム x mol  
+ 塩化マンガン y mol + 水 60ml + アンモニア水 5ml

下の表の組成に合わせてx, y の値を決めた。

	Ce	Zr	Mn
①	0.5	0.4	0.1
②	0.5	0.3	0.2
③	0.5	0.2	0.3
④	0.5	0.1	0.4
⑤	0.45	0.45	0.1
⑥	0.4	0.4	0.2
⑦	0.35	0.35	0.3
⑧	0.33	0.33	0.33
⑨	0.5	0	0.5



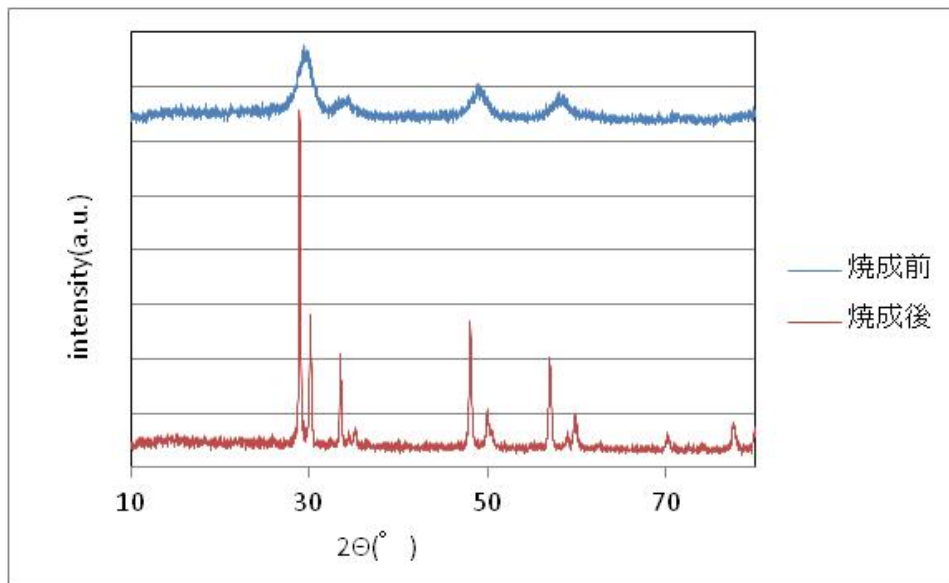
## ○反応

220°C、24hで反応後、水とエタノールで数回洗浄

## ○特性評価

XRD、BET、TG-DTA

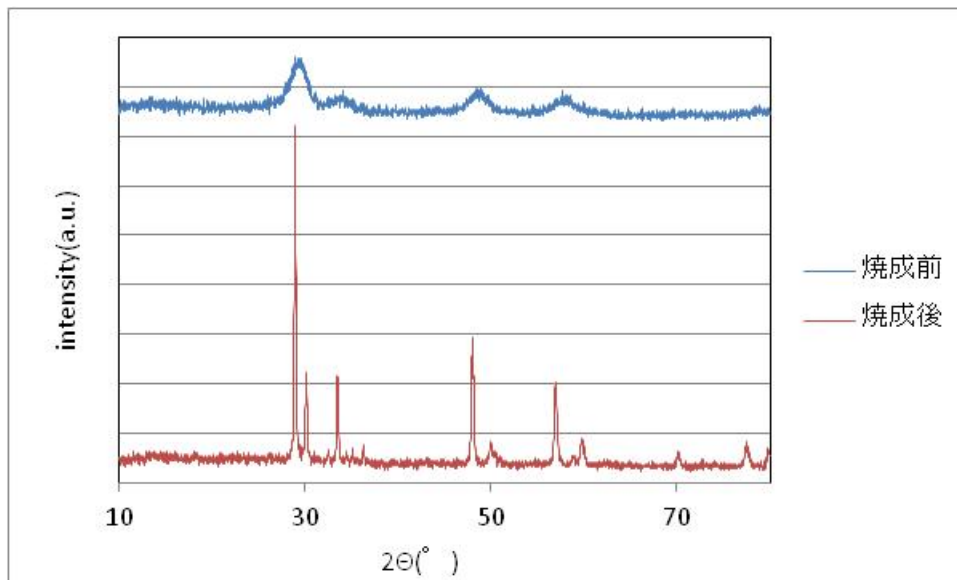
### ① $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



	烧成前	烧成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	808	388
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	763	359
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	1.7	0.2
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	9.1	7.5

比表面積(烧成前) = 173  $\text{m}^2/\text{g}$

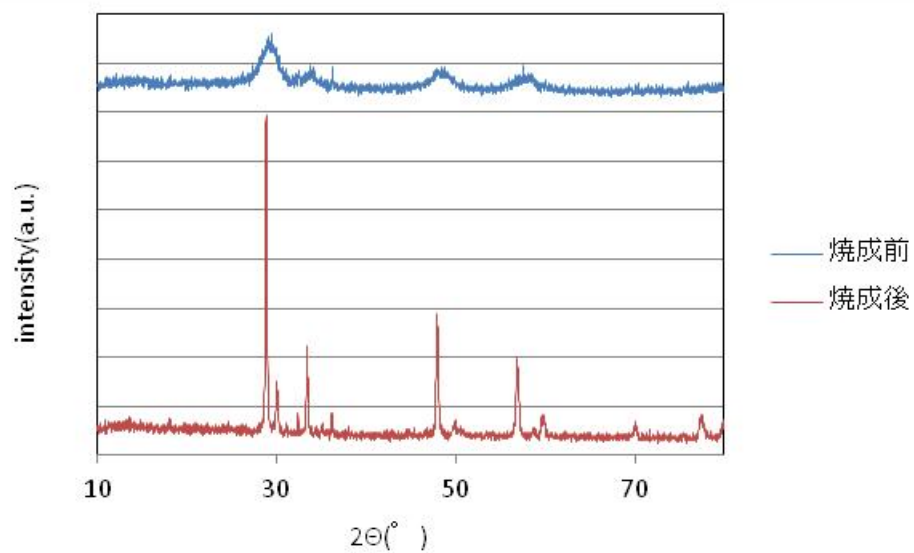
### ② $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$



	烧成前	烧成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1024	680
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	946	623
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	2.1	0.94
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	10.5	18.2

比表面積(烧成前) = 164  $\text{m}^2/\text{g}$

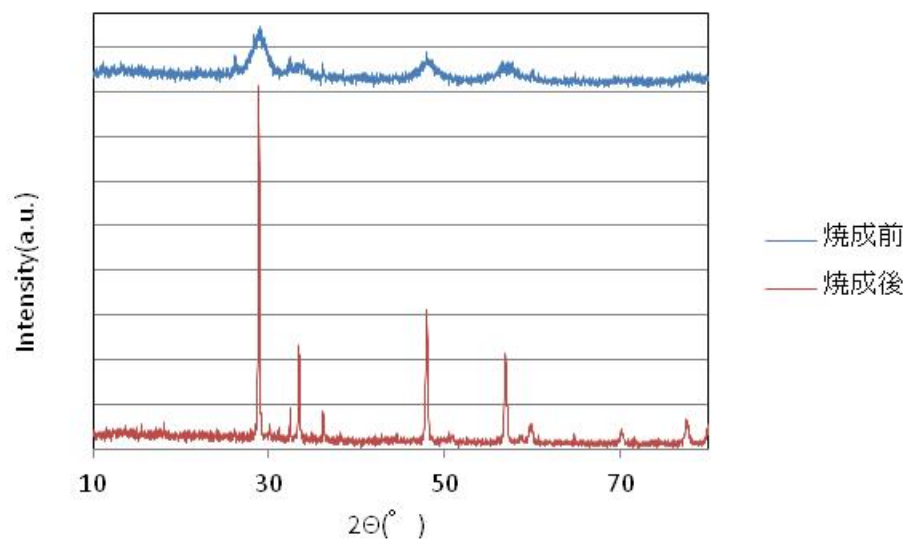
### ③ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1159	955
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	1052	839
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	2.4	1.6
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	12.5	14.0

比表面積(焼成前) = 161  $\text{m}^2/\text{g}$

### ④ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

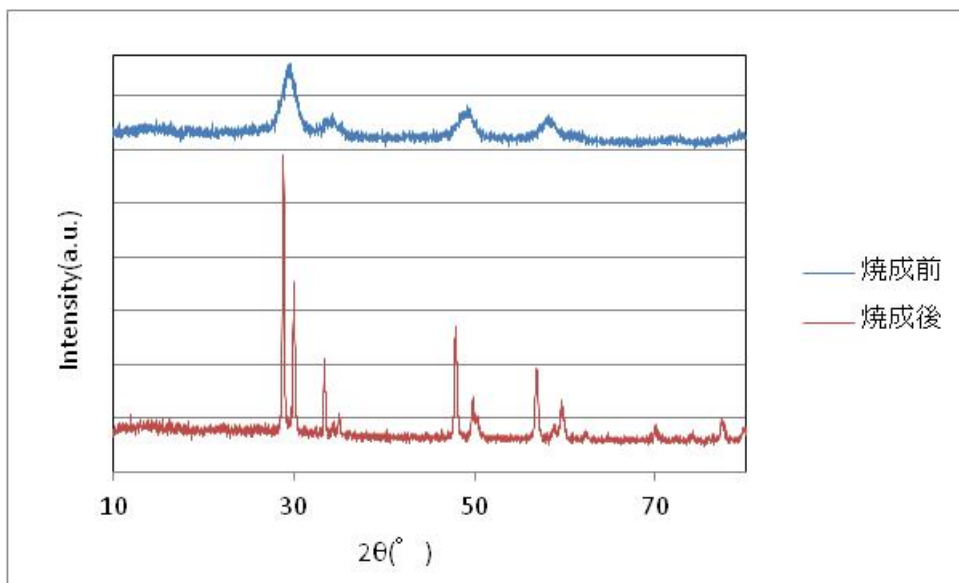


OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1280	1309
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	1201	1162
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	2.7	2.2
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	26.7	27.7

比表面積(焼成前) = 168  $\text{m}^2/\text{g}$



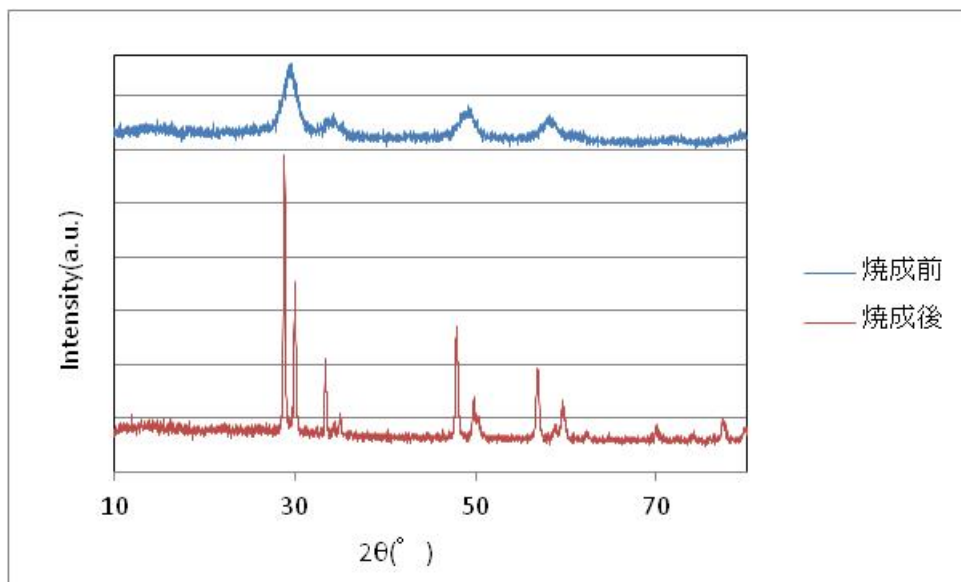
### ⑤ $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	504	429
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	491	398
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	1.2	0.2
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	11.7	13.3

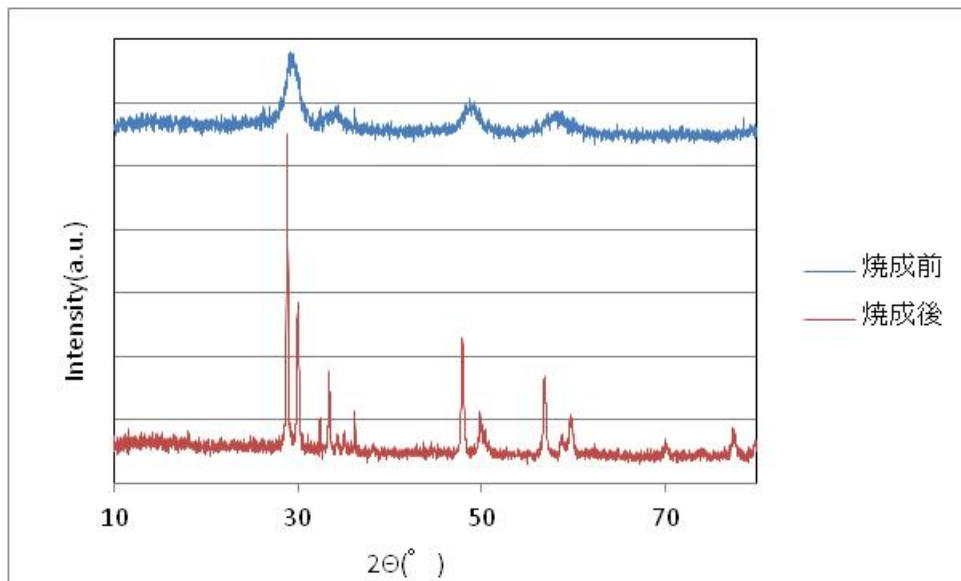
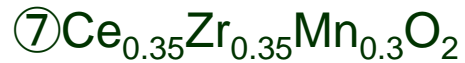
比表面積(焼成前) = 142  $\text{m}^2/\text{g}$

### ⑥ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$



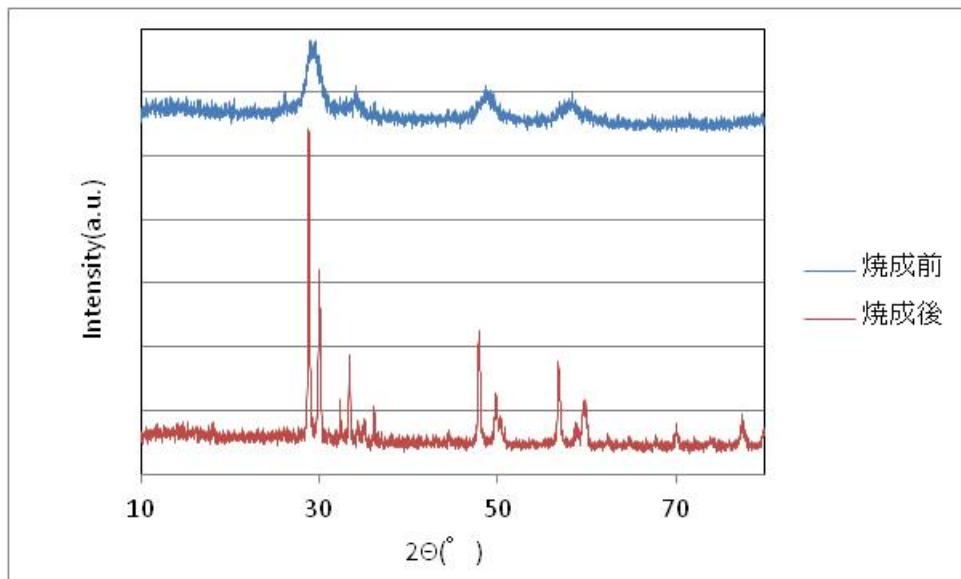
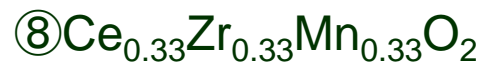
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	729	407
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	758	390
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	2.4	0.19
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	21.1	7.2

比表面積(焼成前) = 154  $\text{m}^2/\text{g}$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1050	917
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	977	774
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	1.75	0.44
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	23.3	12.9

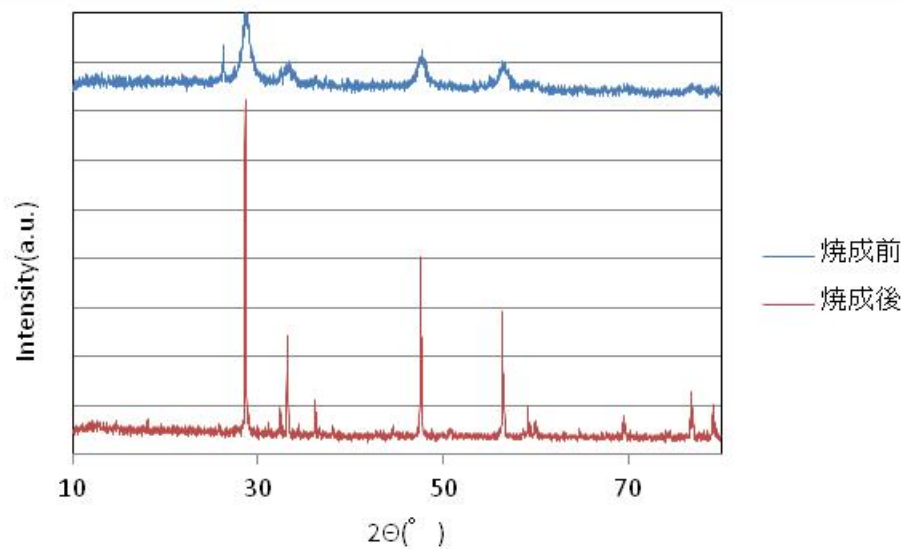
比表面積(焼成前) = 162  $\text{m}^2/\text{g}$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1153	1079
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	1100	909
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	2.1	2.0
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	26.2	18.9

比表面積(焼成前) = 171  $\text{m}^2/\text{g}$

# ⑨Ce<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>



	焼成前	焼成後
OSC( $\mu \text{ mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1367	1360
OSC( $\mu \text{ mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	1297	1272
反応速度( $\mu \text{ mol-O g}^{-1} \text{ s}^{-1}(\text{CO})$ )	3.3	2.3
反応速度( $\mu \text{ mol-O g}^{-1} \text{ s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	14.4	16.3

比表面積(焼成前) = 168 m<sup>2</sup>/g

Mn量が増えるにしたがってOSCは増加していった。

(産総研に送ったのは④の組成のもの)

- 
- ・MnをドーピングすることによりOSCを大幅に増加させることができた。
  - ・Mn量が増えるにしたがってOSCは増加し耐熱性も向上した(焼成後もOSCの低下が認められない)。
  - ・焼成前は不純物のピークが見られなかったサンプルも焼成後に関しては $ZrO_2$ や $MnO_2$ のピークが現れていた。  
→不純物の存在によりEDXによる組成の定量分析ができない
  - ・Ce、Mnのみの組成のものでもOSC、反応速度ともに非常に高い値となった。

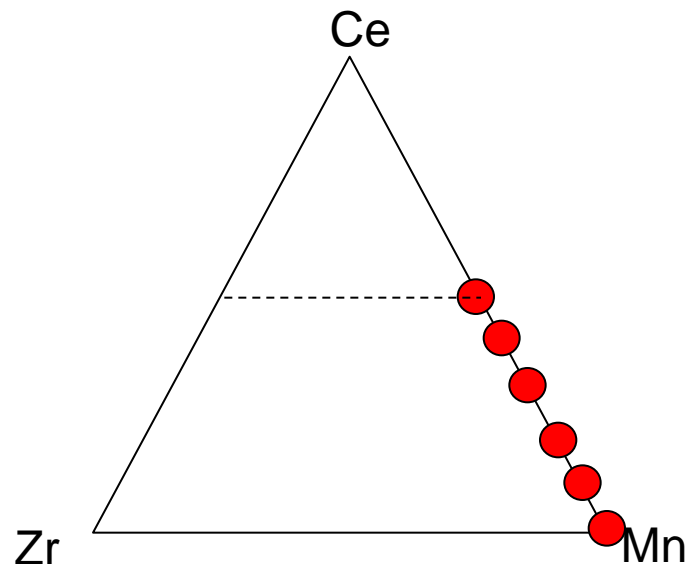


## ○試薬

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  15 mmol+ 塩化マンガン x mol  
+ 水 60ml + アンモニア水 5ml

下の表の組成に合わせてxの値を決めた。

	Ce	Mn
①	40	60
②	30	70
③	20	80
④	10	90
⑤	0	100



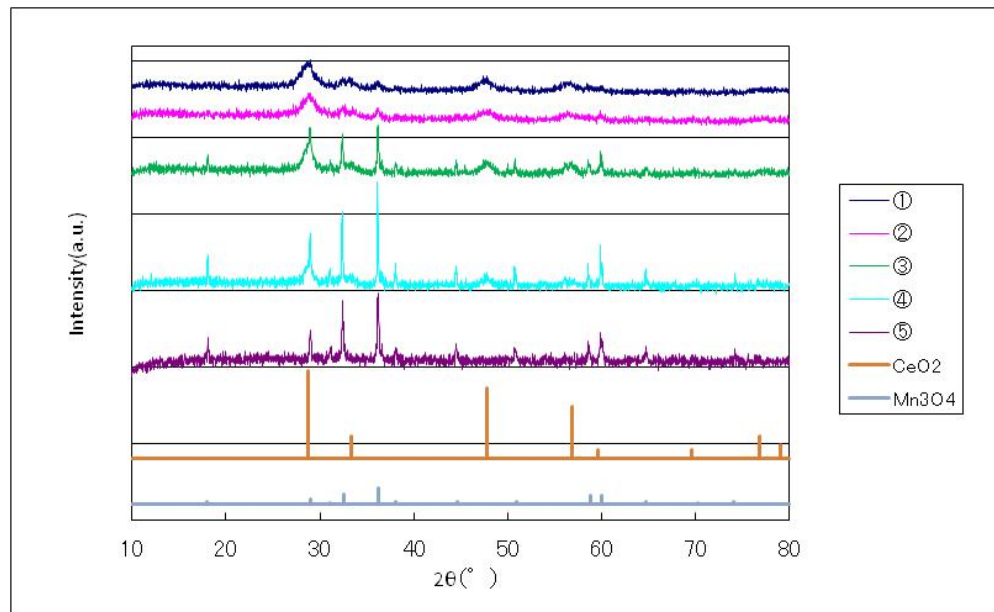
## ○反応

220°C、24hで反応後、水とエタノールで数回洗浄

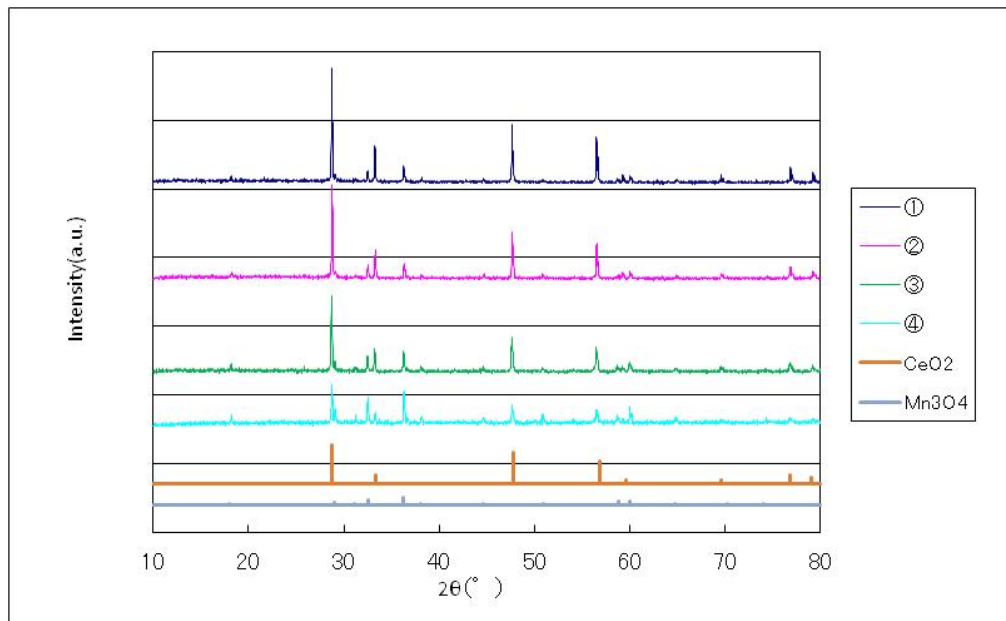
## ○特性評価

XRD、BET、TG-DTA



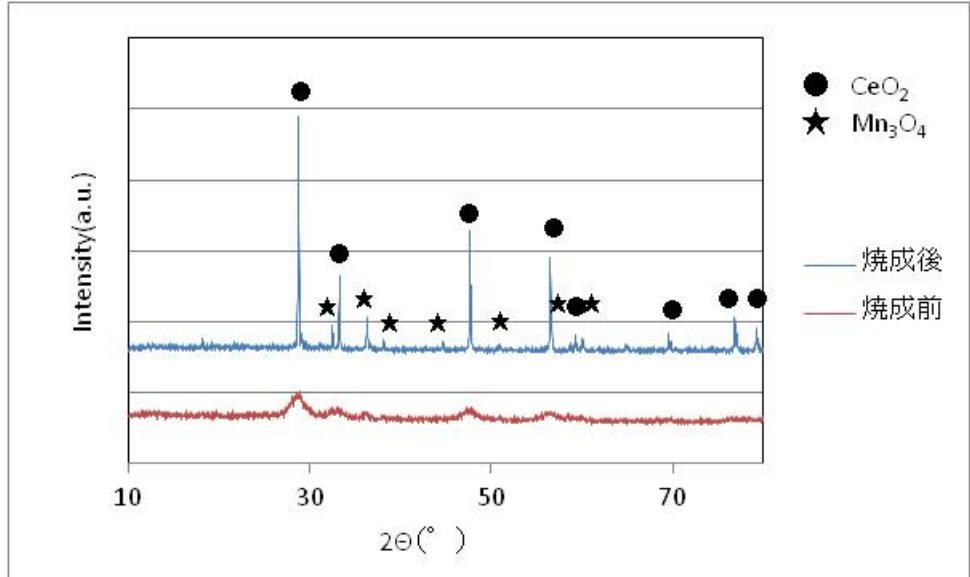


焼成前



焼成後

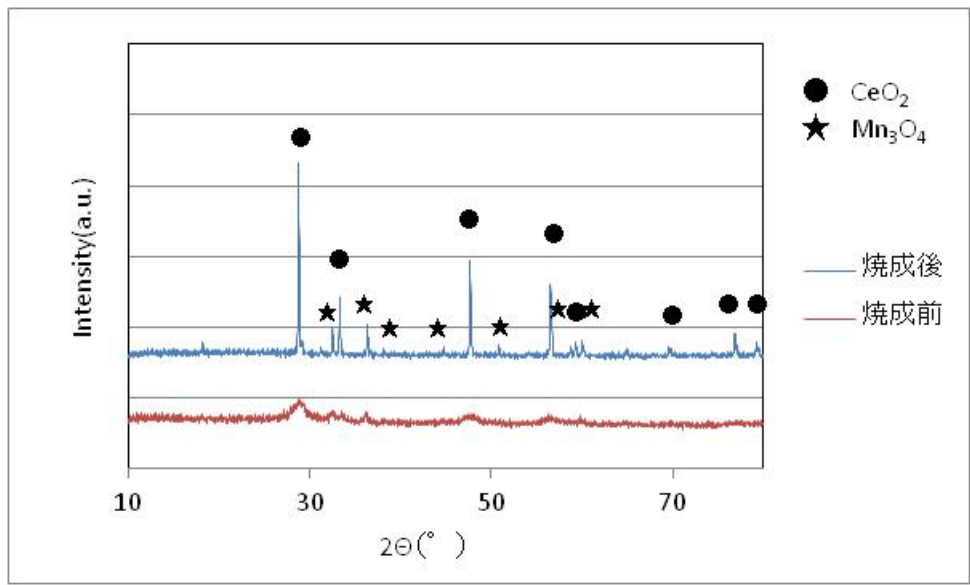
①  $\text{Ce}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1868	1927
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	1796	1729
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	3.1	2.5
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	49.9	28.8

比表面積(焼成前) = 173  $\text{m}^2/\text{g}$

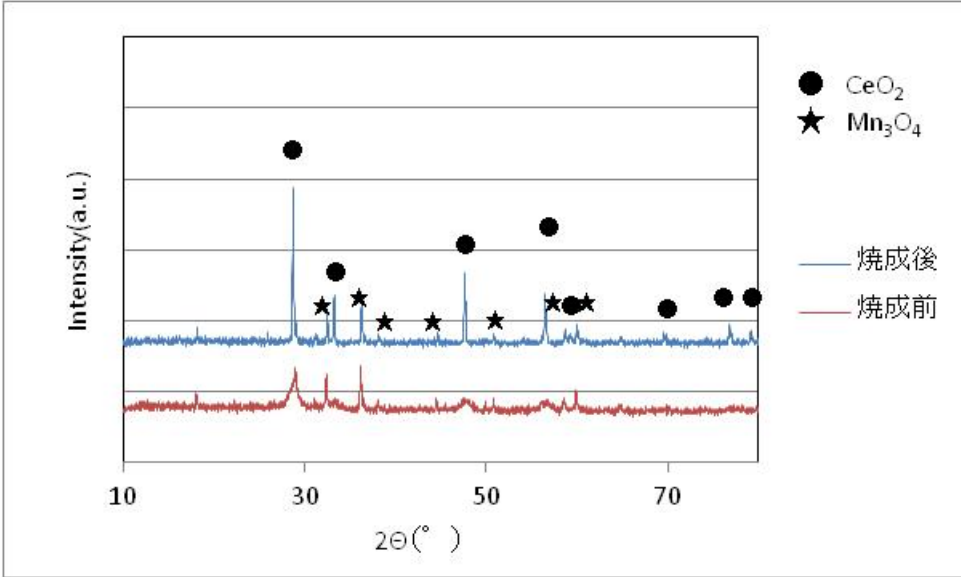
②  $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	2225	2311
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	2160	1996
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	3.1	2.3
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	72.0	37.0

比表面積(焼成前) = 164  $\text{m}^2/\text{g}$

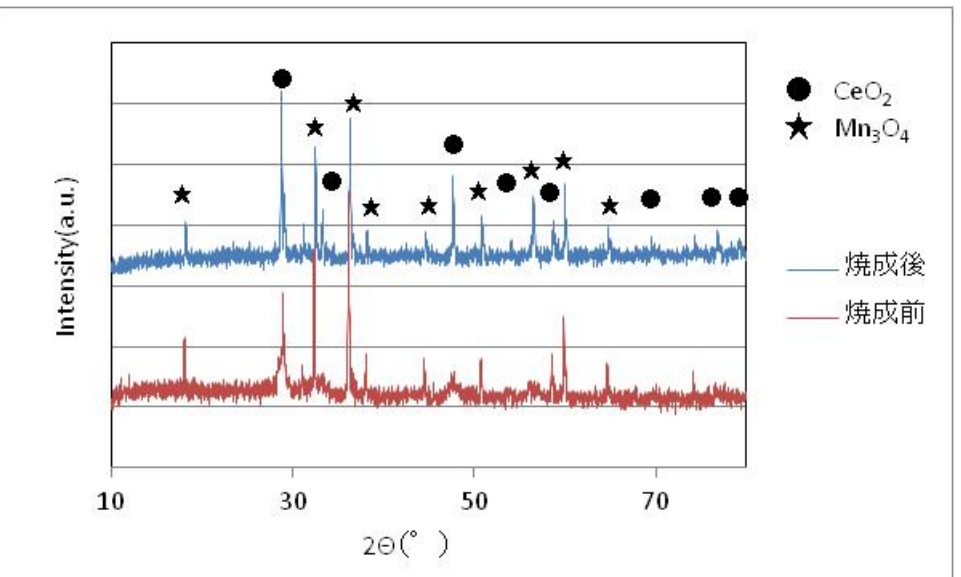
③  $\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	2880	3100
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	2781	2742
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	3.2	2.9
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	92.7	65.3

比表面積(焼成前) = 161  $\text{m}^2/\text{g}$

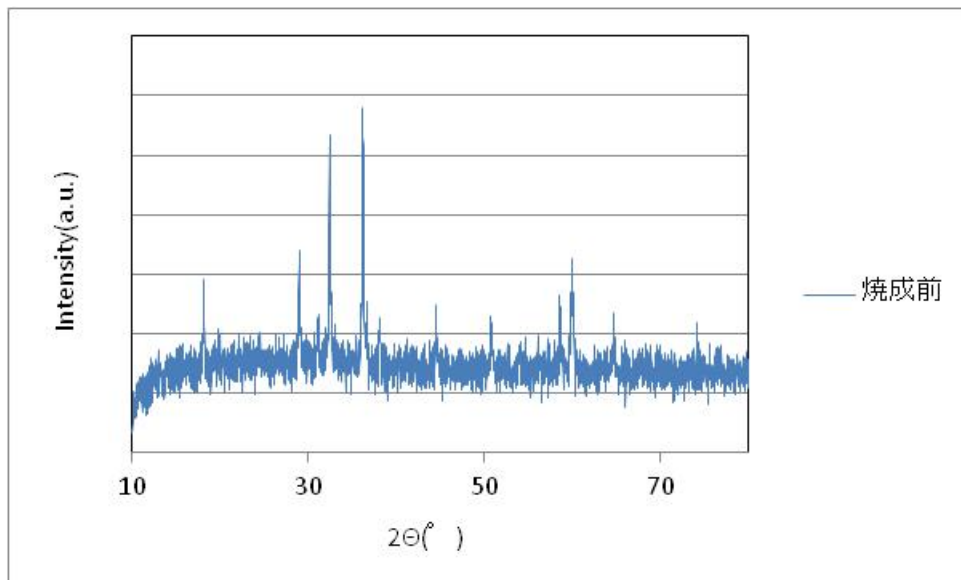
④  $\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	3654	3781
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	3558	3469
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	3.6	3.9
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	74.1	82.6

比表面積(焼成前) = 168  $\text{m}^2/\text{g}$

⑤  $\text{Mn}_3\text{O}_4$



	焼成前
OSC ( $\mu \text{ mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	4492
OSC ( $\mu \text{ mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	4375
反応速度 ( $\mu \text{ mol-O g}^{-1} \text{ s}^{-1}(\text{CO})$ )	4.7
反応速度 ( $\mu \text{ mol-O g}^{-1} \text{ s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	146

Mn量を増やすにつれOSC増加→MnのみがOSC最大

# 共沈法による $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 作製

## ○試薬

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  15 mmol+ 塩化マンガン x mol  
+ 水 60ml + アンモニア水 5ml

下の表の組成に合わせてx, y の値を決めた。

	Ce	Mn
①	50	50
②	40	60
③	30	70
④	20	80
⑤	10	90
⑥	0	100

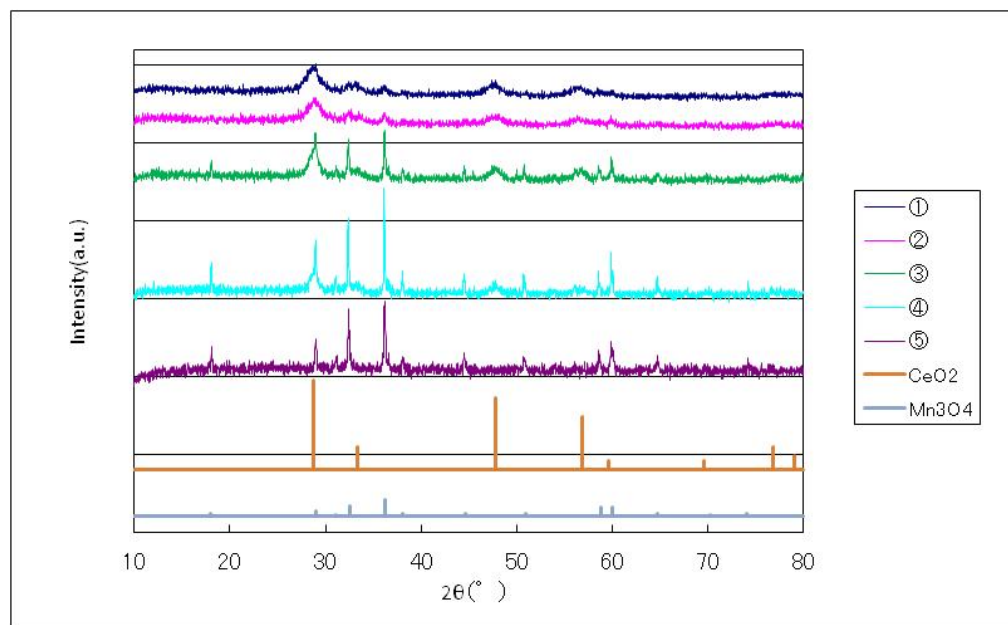
## ○反応

Ce源、Mn源を水に溶かして1 h攪拌後、アンモニアを加えて室温(25°C)で2 h攪拌し水、エタノールで洗浄。

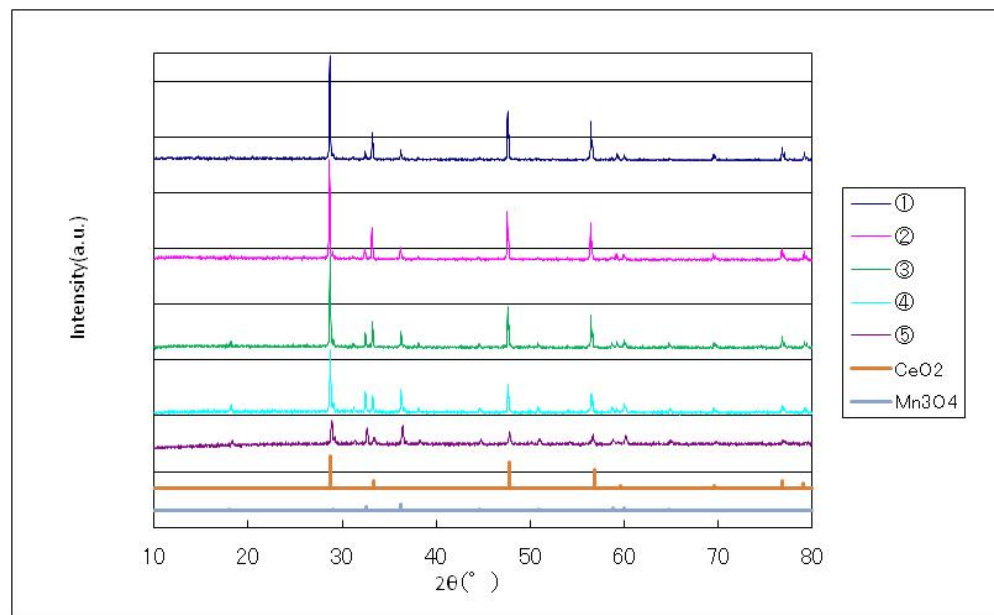
## ○特性評価

XRD、BET、TG-DTA



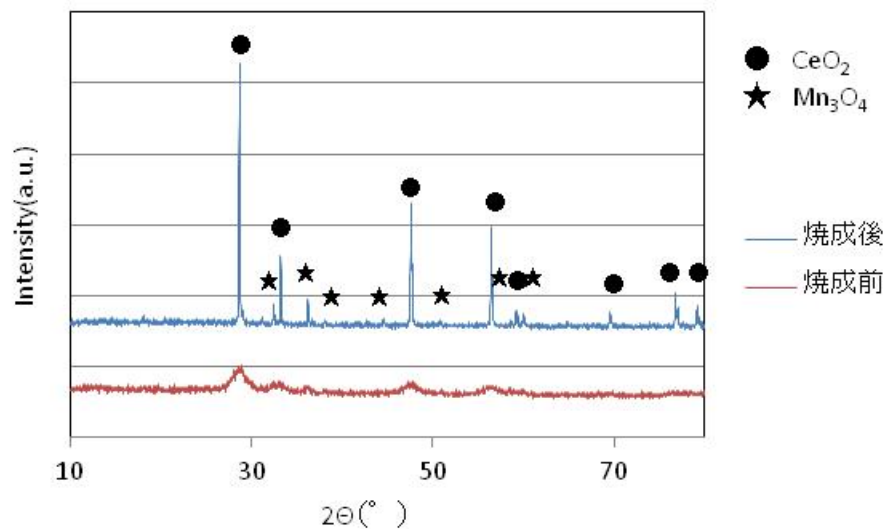


烧成前



烧成後

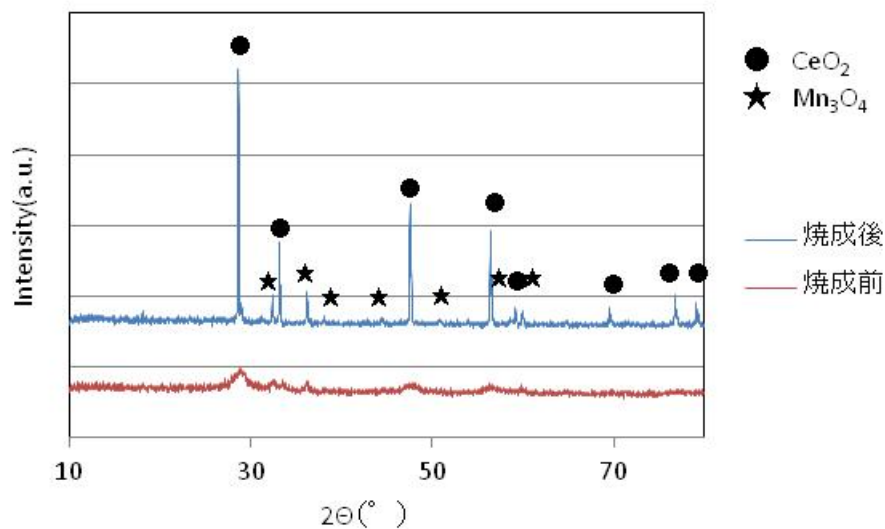
# ① $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1500	1571
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	1417	1357
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	4.2	3.3
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	59.0	45.2

比表面積(焼成前) = 142  $\text{m}^2/\text{g}$

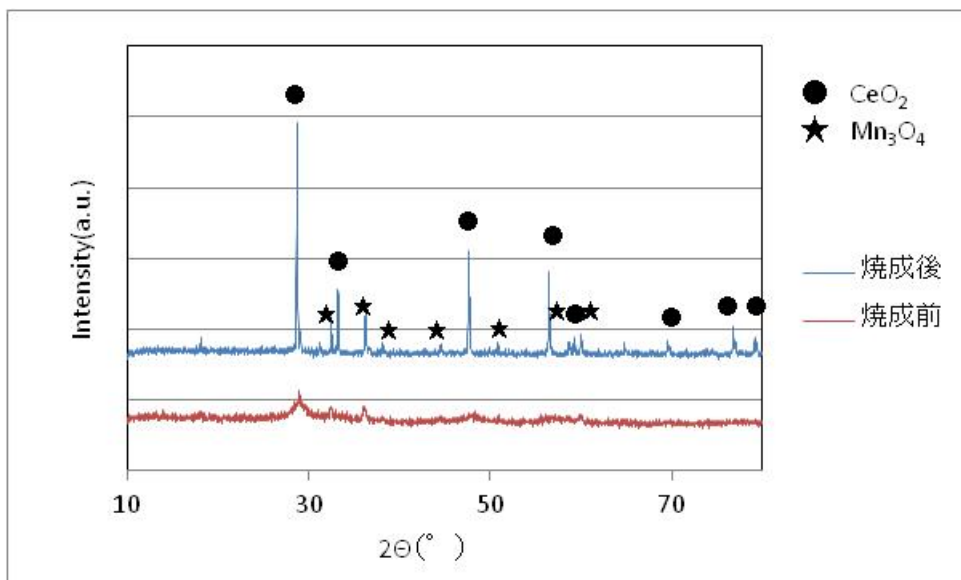
# ② $\text{Ce}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	1963	2031
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	1883	1781
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	4.1	3.8
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	62.8	59.4

比表面積(焼成前) = 154  $\text{m}^2/\text{g}$

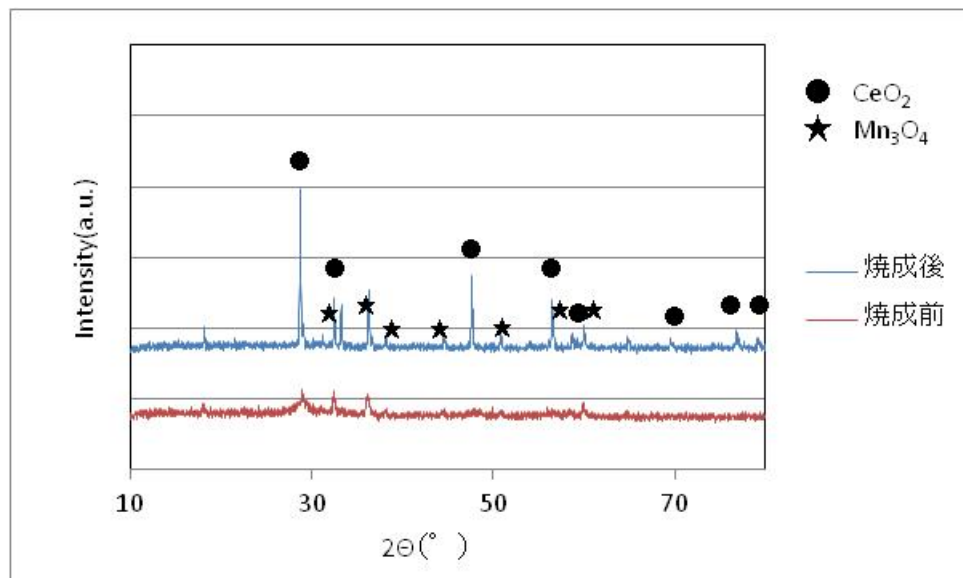
### ③ $\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$



	烧成前	烧成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	2244	2514
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	2163	2106
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	4.2	3.8
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	72.1	70.2

比表面積(烧成前) =  $162 \text{ m}^2/\text{g}$

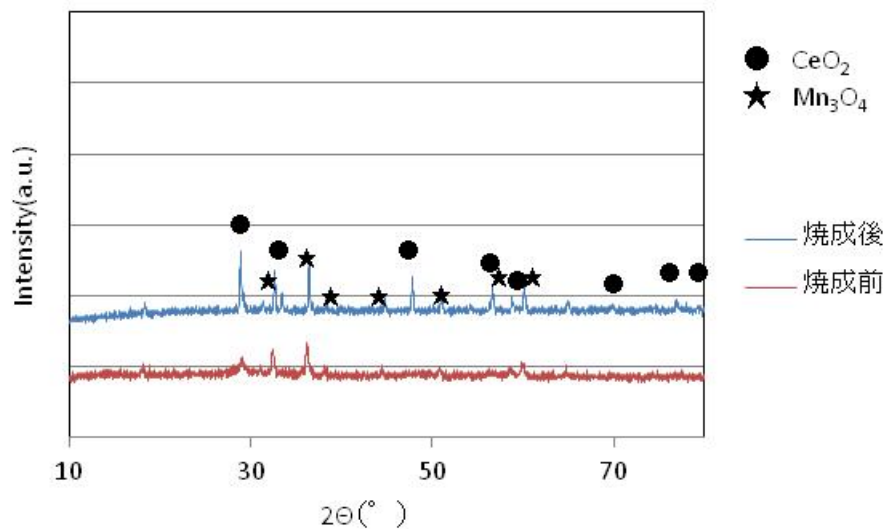
### ④ $\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$



	烧成前	烧成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	2807	3078
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	2741	2767
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	4.3	3.4
反应速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	65.3	65.9

比表面積(烧成前) =  $171 \text{ m}^2/\text{g}$

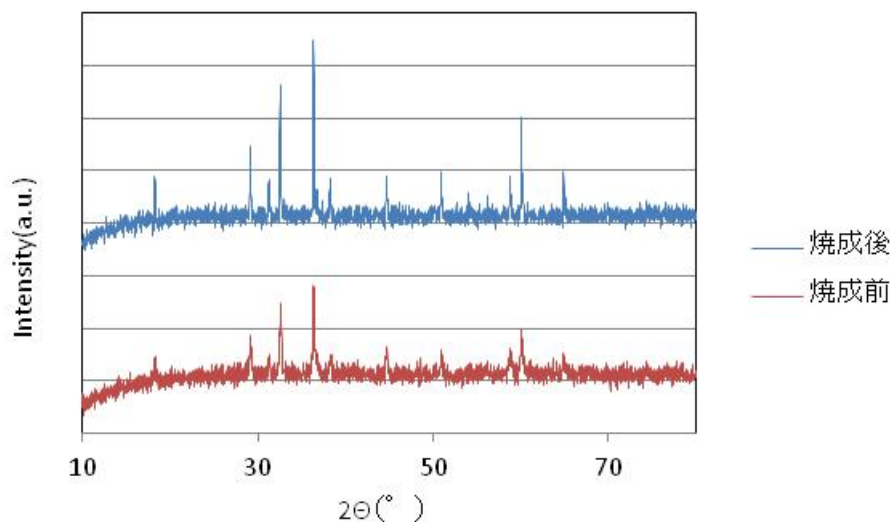
### ⑤ $\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	3661	3836
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	3527	3299
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	5.1	8.0
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	118	55.0

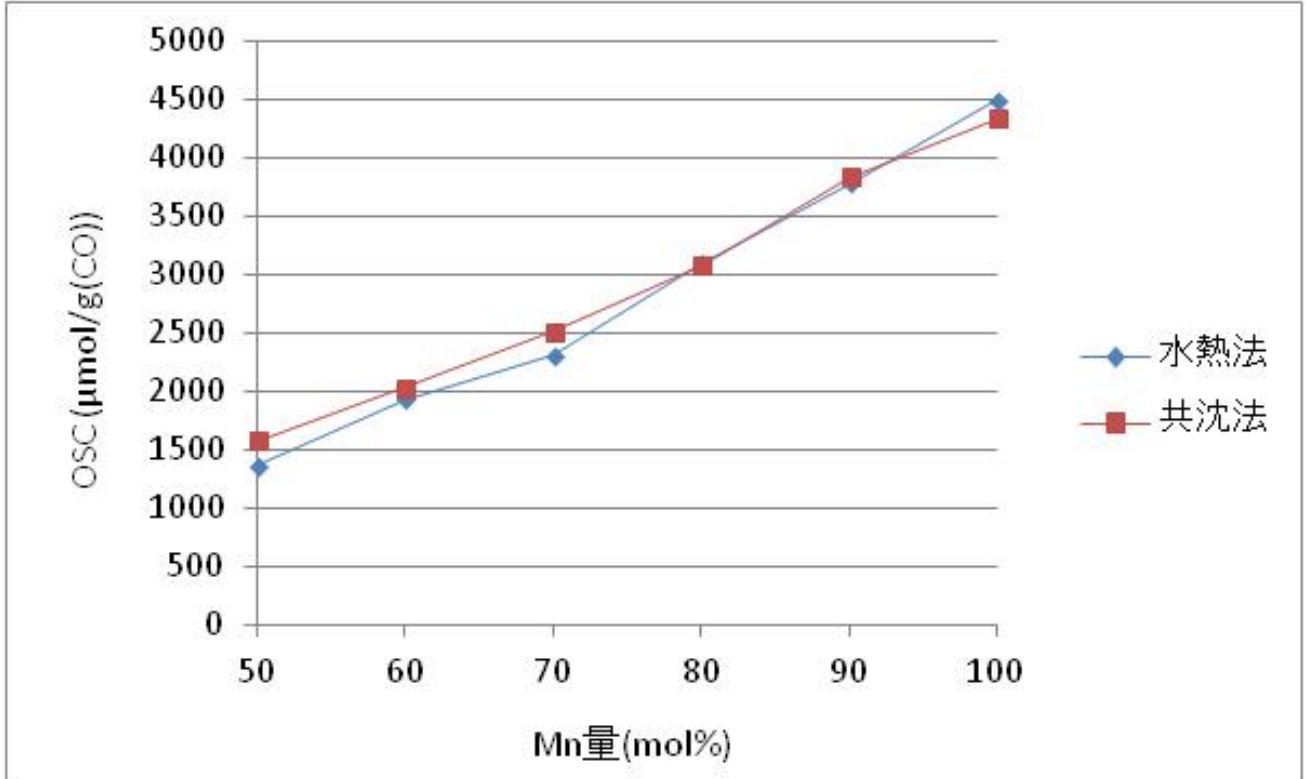
比表面積(焼成前) =  $168 \text{ m}^2/\text{g}$

### ⑥ $\text{Mn}_3\text{O}_4$



	焼成前	焼成後
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{CO})$ )	4500	4337
OSC ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}(\text{O}_2)$ )	4375	4041
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{CO})$ )	3.8	2.1
反応速度 ( $\mu\text{mol-O g}^{-1}\text{s}^{-1}(\text{O}_2)$ )	146	67.3

# OSCの比較



**直線的にOSCが増加  
共沈法試料も水熱法とほぼ等しいOSCを示した**

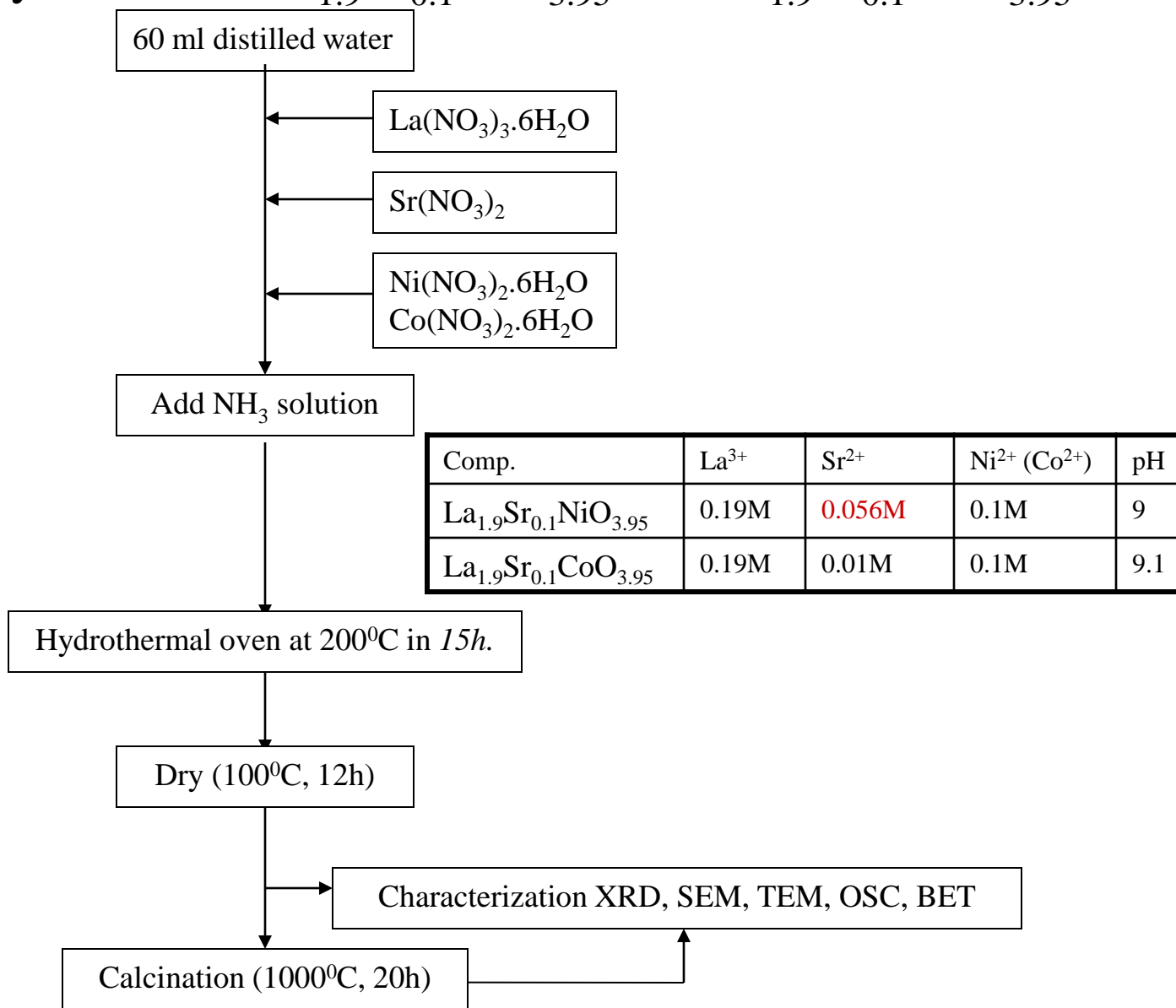
**Mn酸化物ではNO<sub>x</sub>の分解挙動について検討  
する必要がある**

# 非セリア化合物

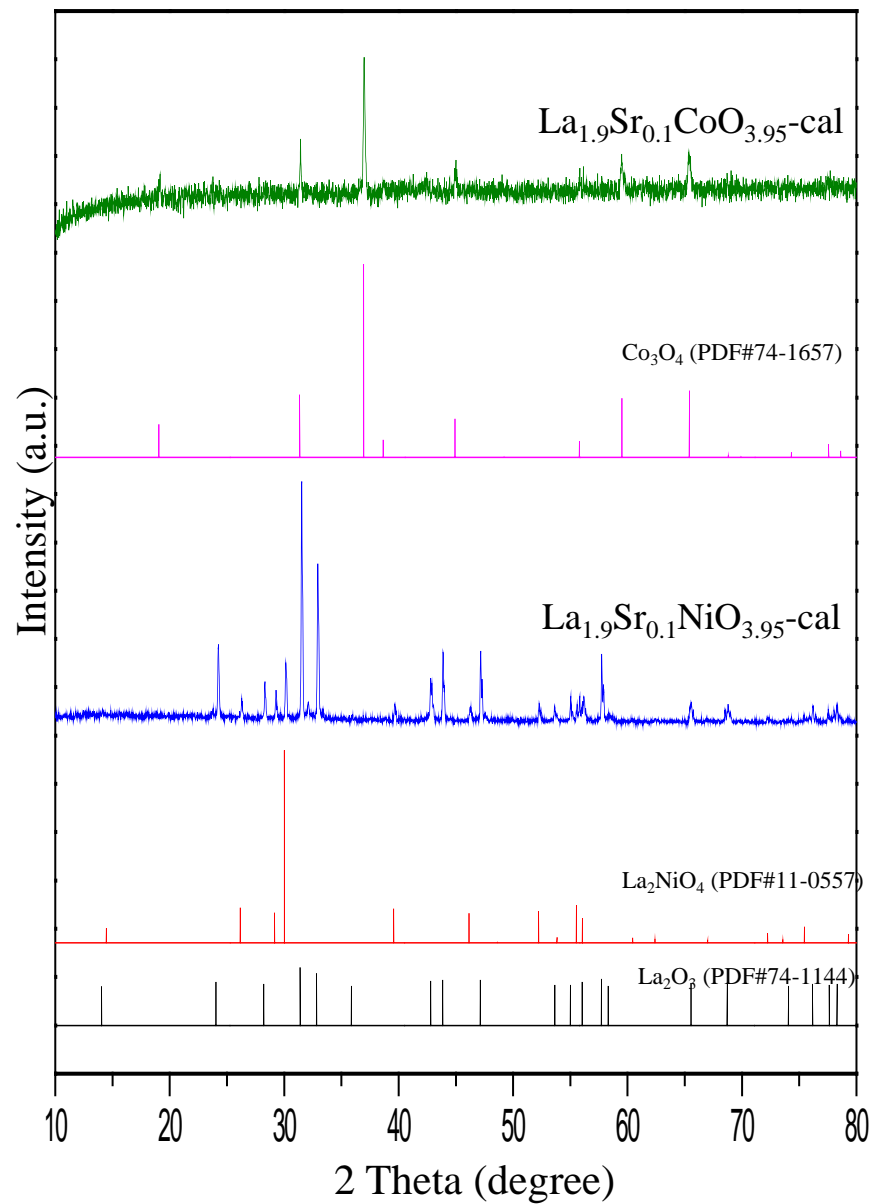
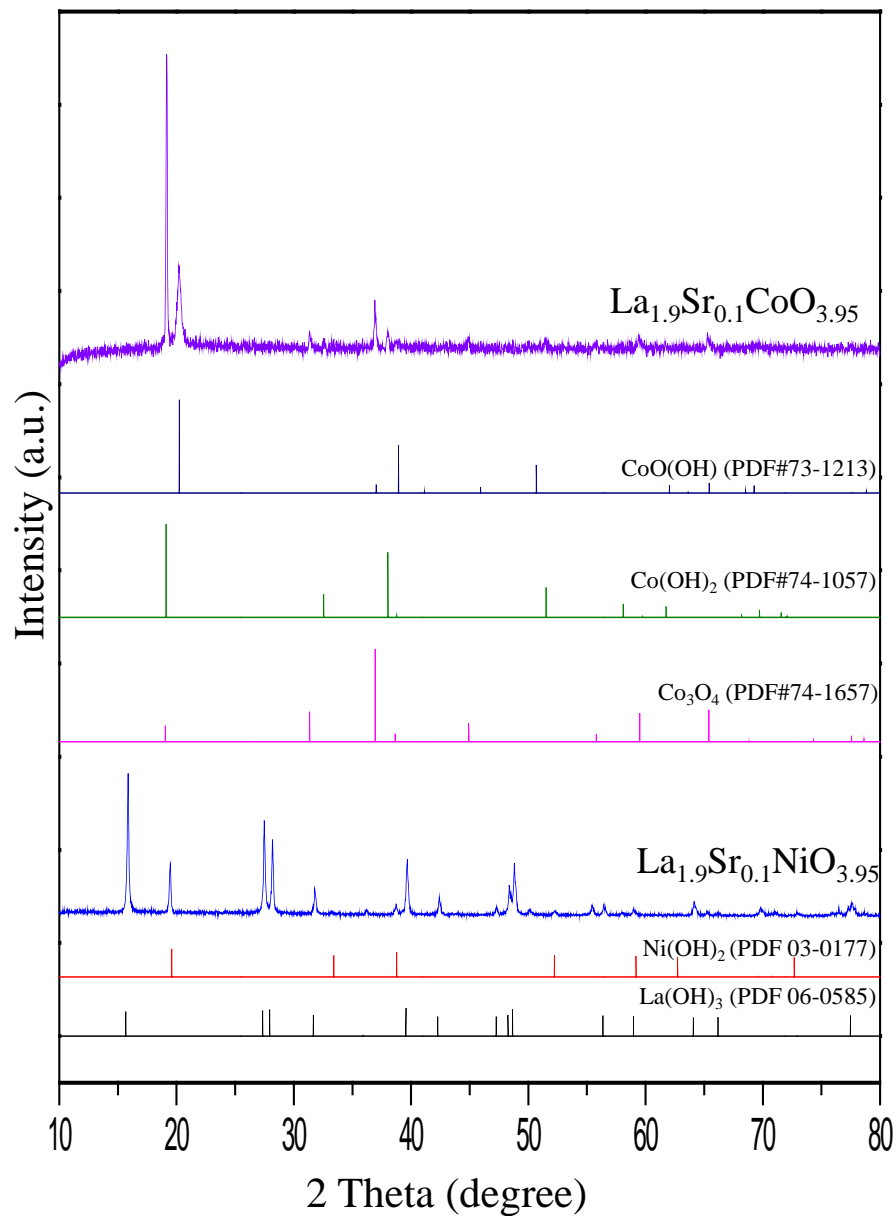




# Hydrothermal synthesis of $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{3.95}$ and $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3.95}$



# XRD results



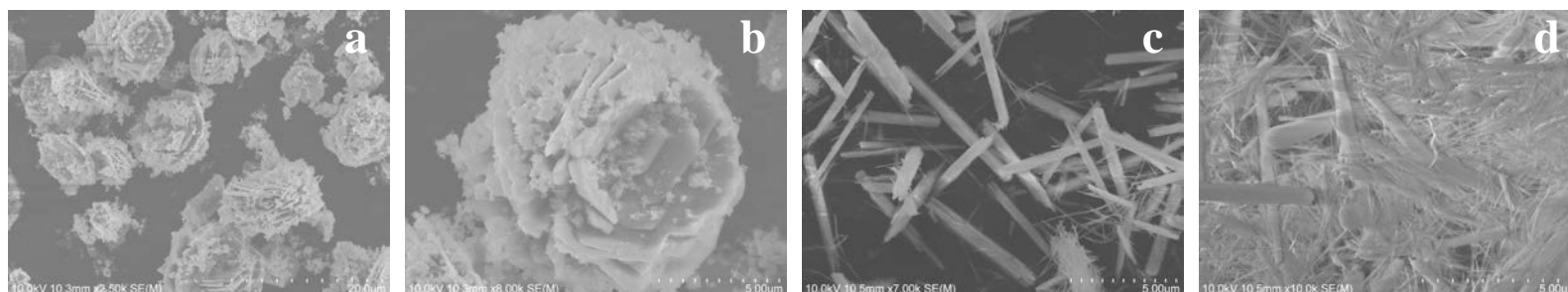
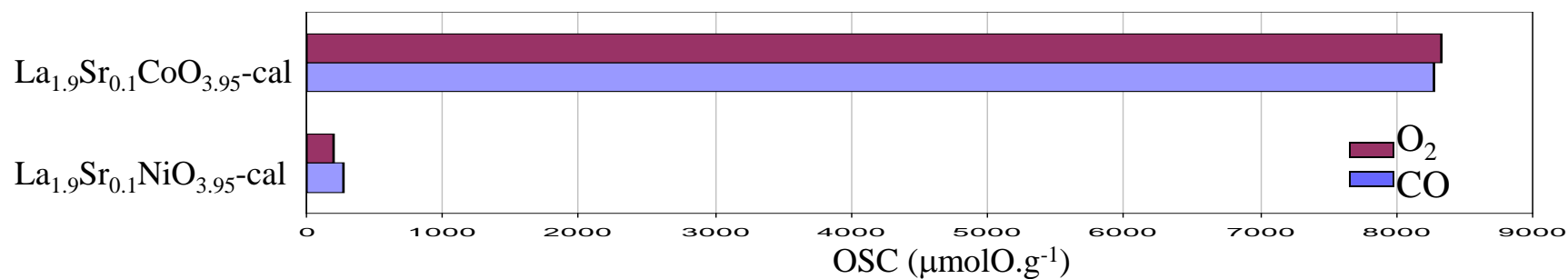
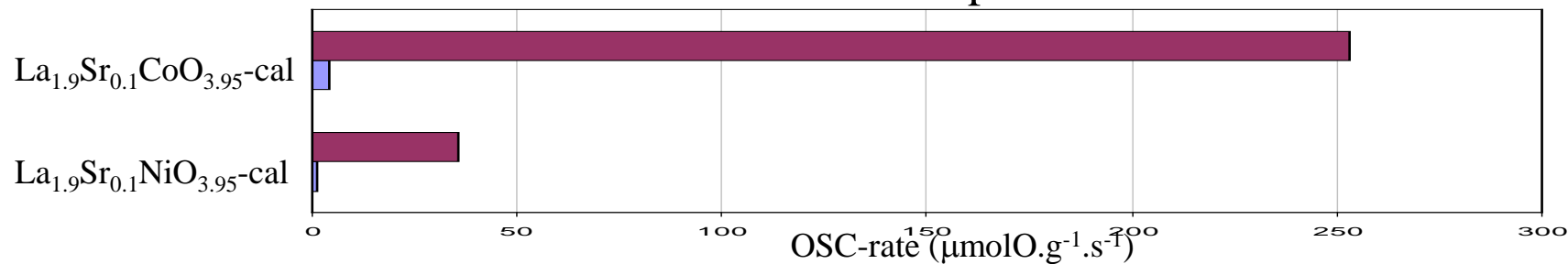


Fig.3. SEM images of  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{3.95}$  (a,b) and  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3.95}$  (c,d) before calcination

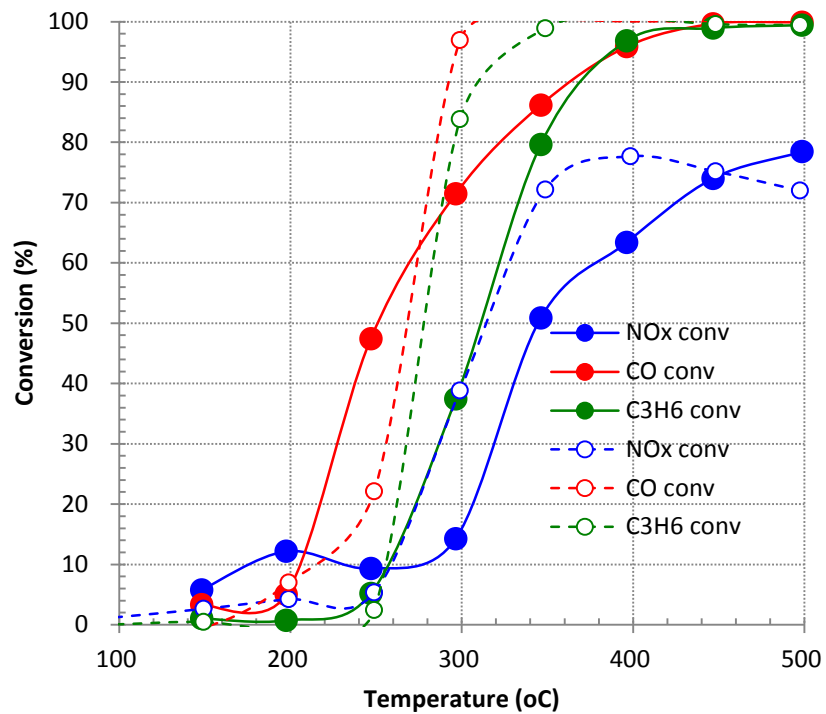
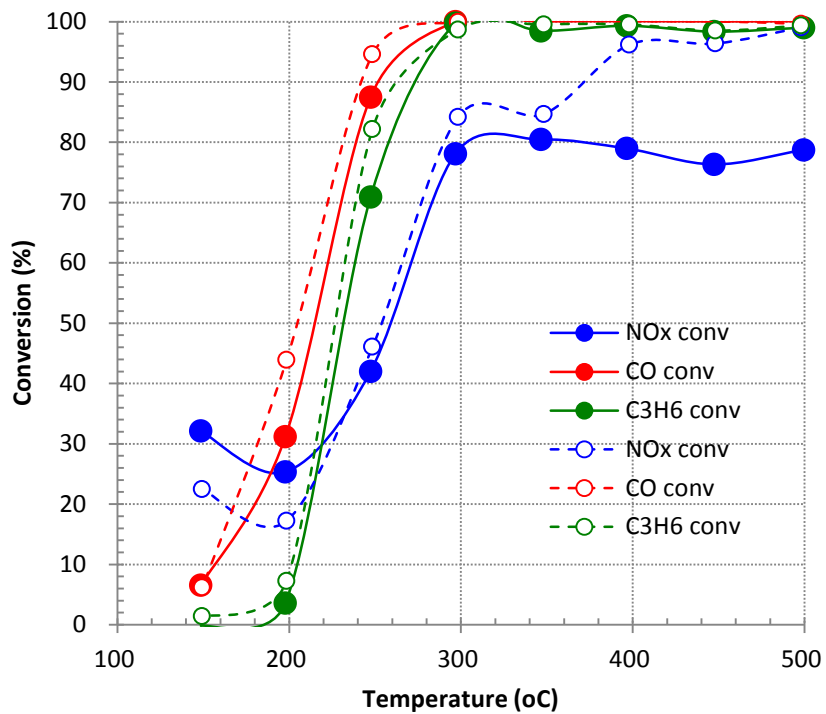
### OSC results at 600°C of compounds before calcination



### OSC-rate results at 600°C of compounds before calcination



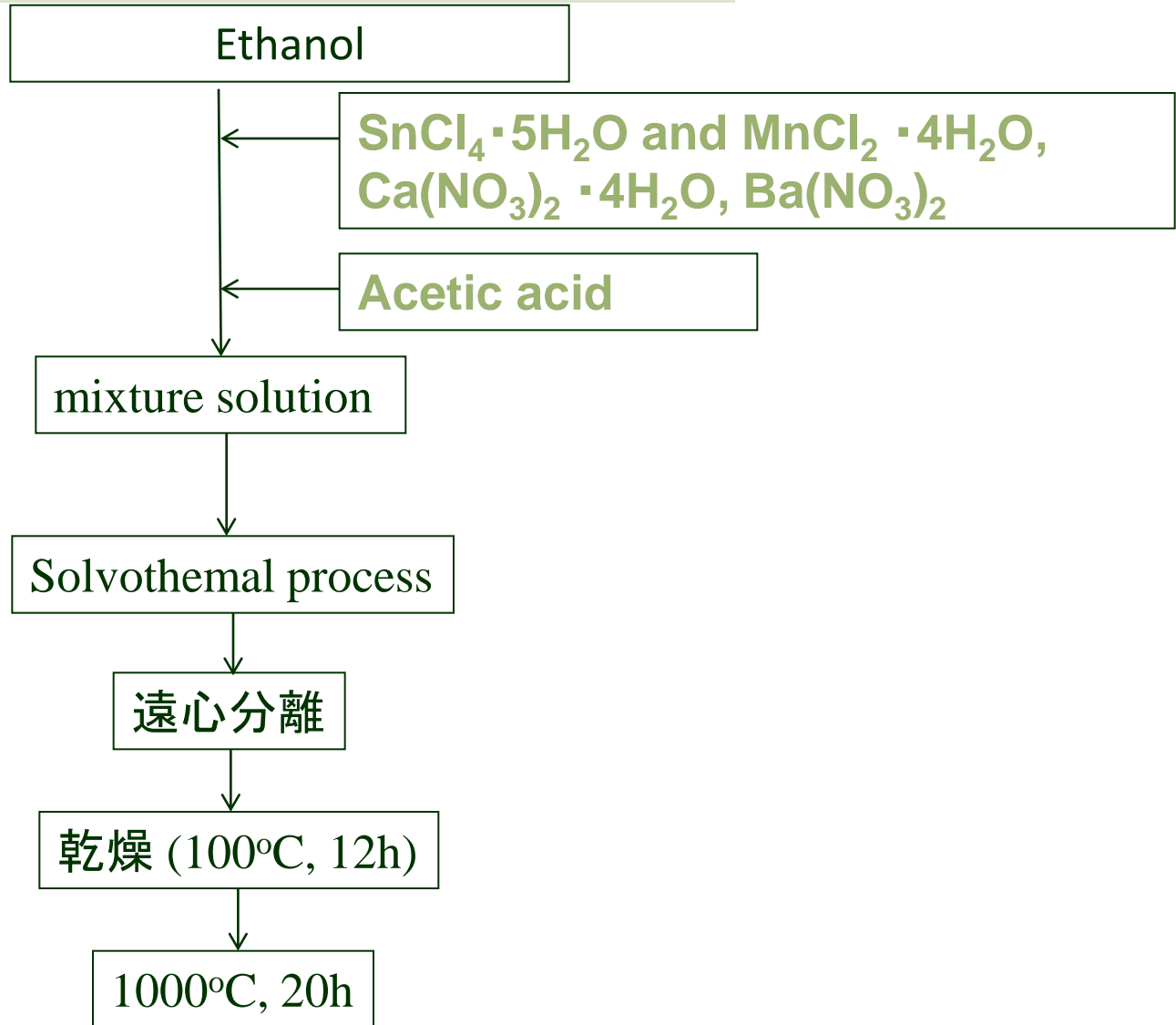
# 1%Rh/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>



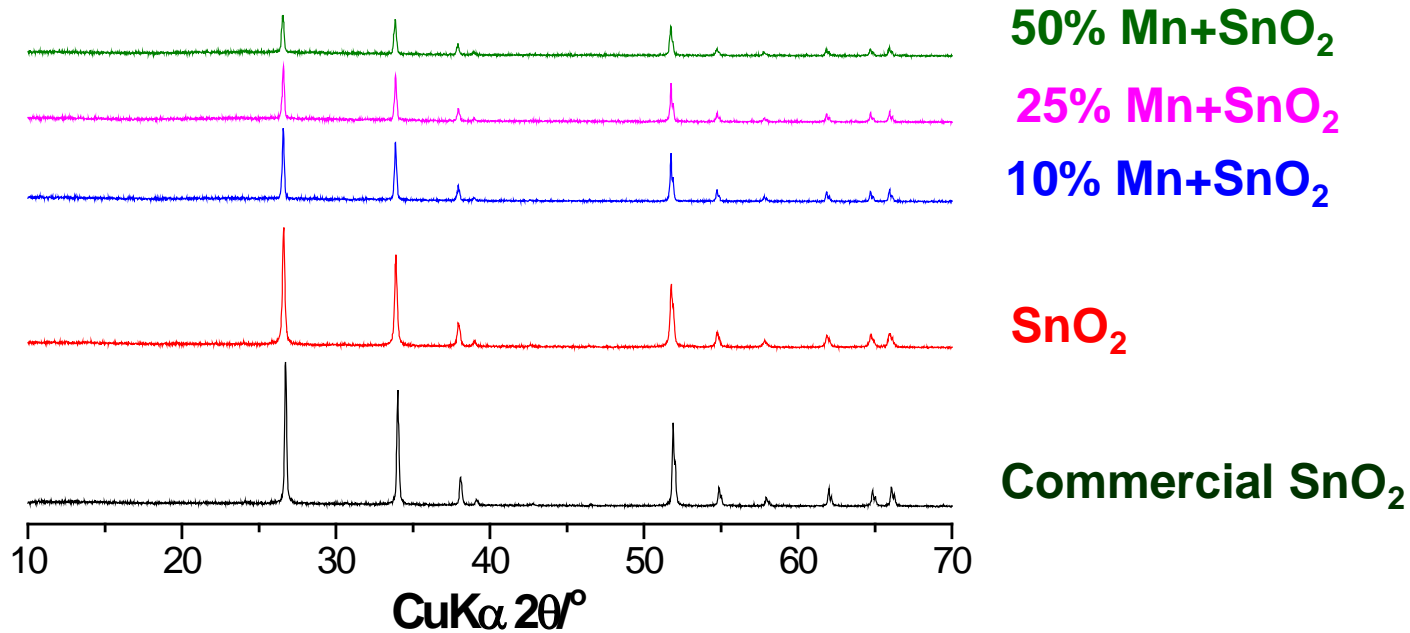
**SnO<sub>2</sub>-MO (M=Ba, Ca)**



# M<sup>2+</sup>-doped SnO<sub>2</sub>



### XRD of calcined samples (1000°C, 20h)



### OSC of calcined samples (1000°C, 20h)

50% Mn+SnO<sub>2</sub>

25% Mn+SnO<sub>2</sub>

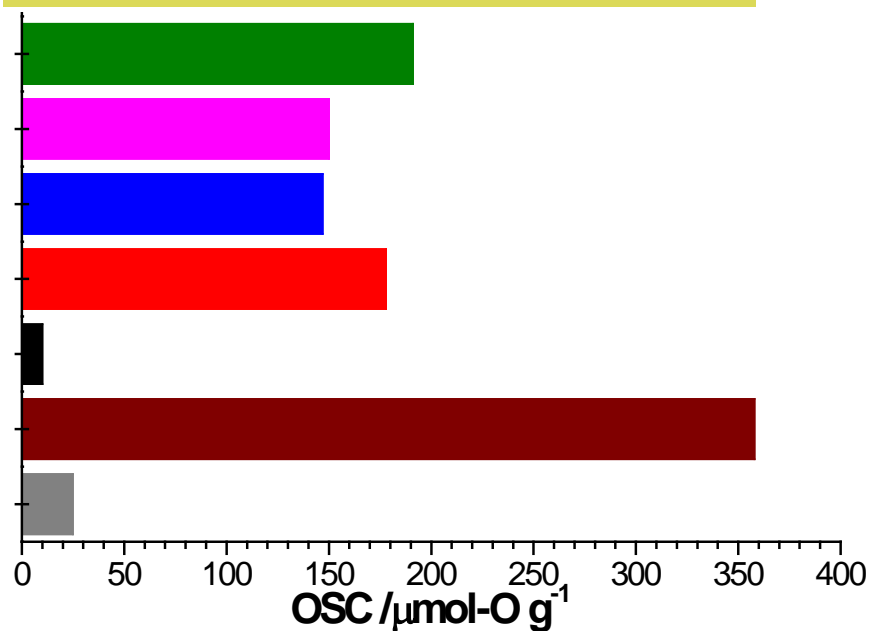
10% Mn+SnO<sub>2</sub>

Pure SnO<sub>2</sub>

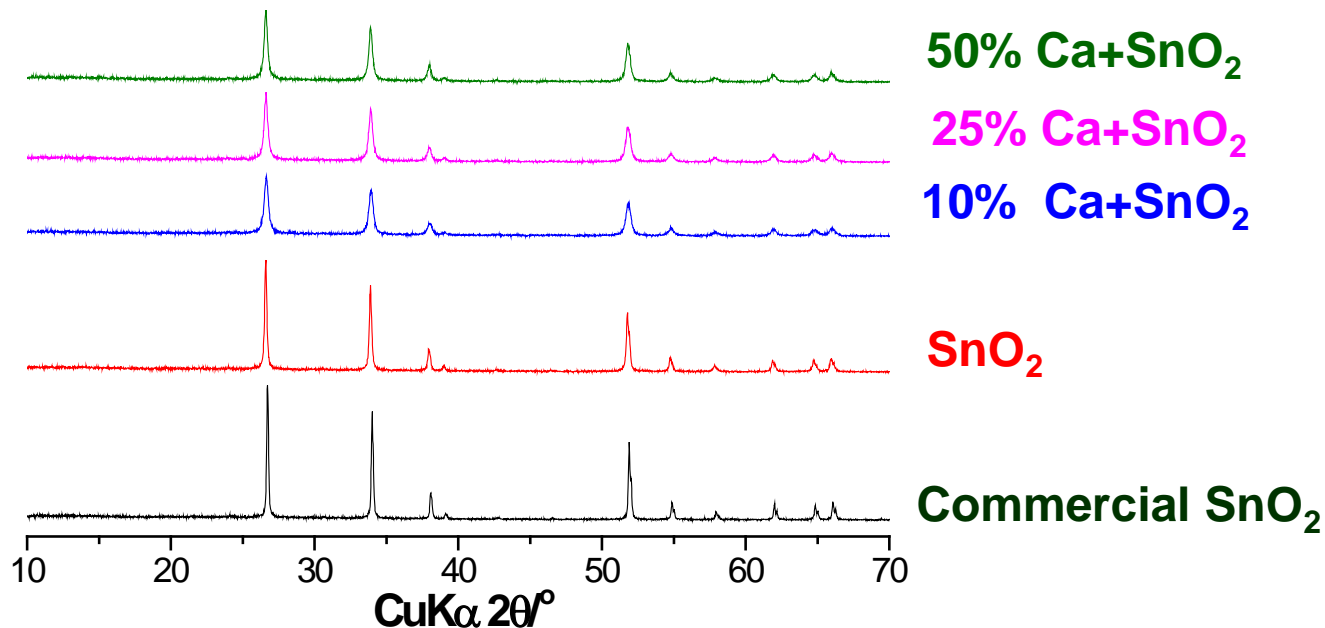
Commercial SnO<sub>2</sub>

Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

CeO<sub>2</sub>



### XRD of calcined samples (1000°C, 20h)



### OSC of calcined samples (1000°C, 20h)

50% Ca+SnO<sub>2</sub>

25% Ca+SnO<sub>2</sub>

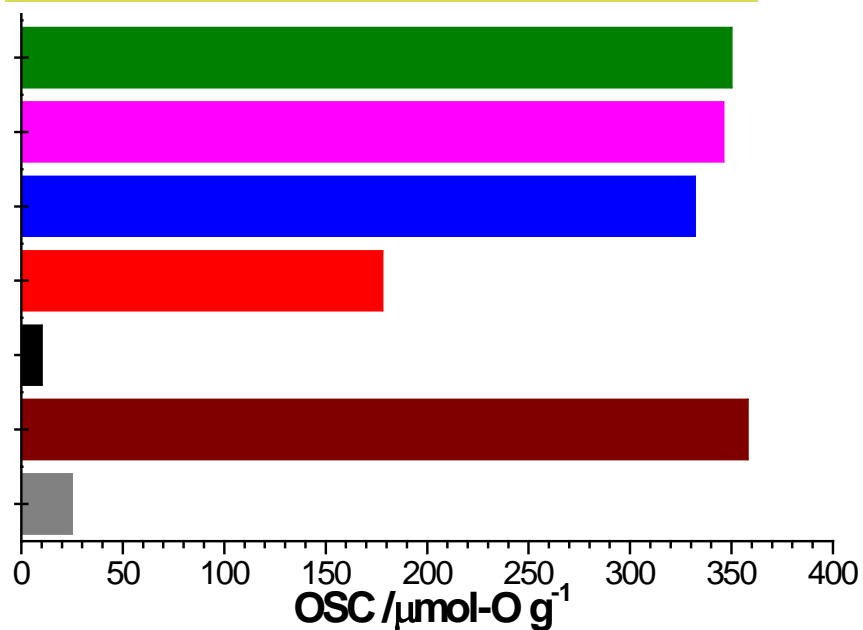
10% Ca+SnO<sub>2</sub>

SnO<sub>2</sub>

Commercial SnO<sub>2</sub>

Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

CeO<sub>2</sub>



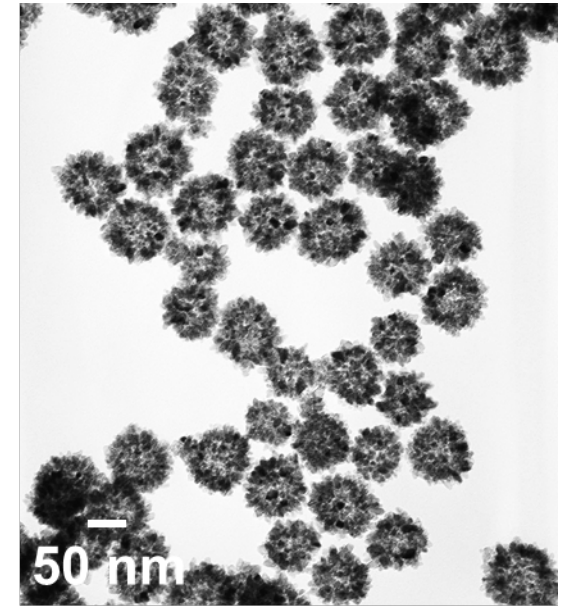
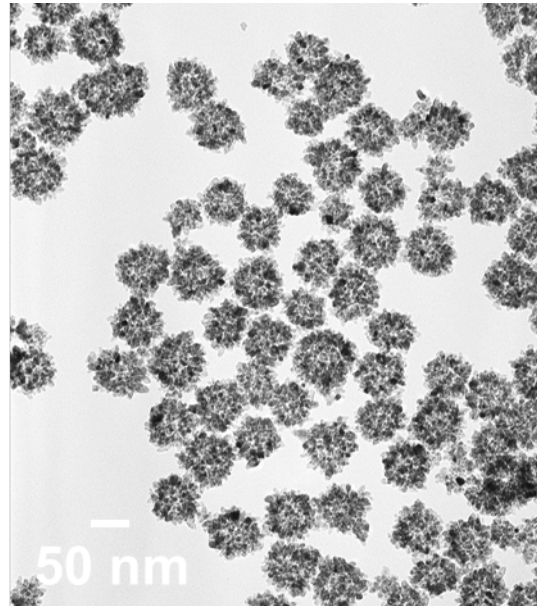
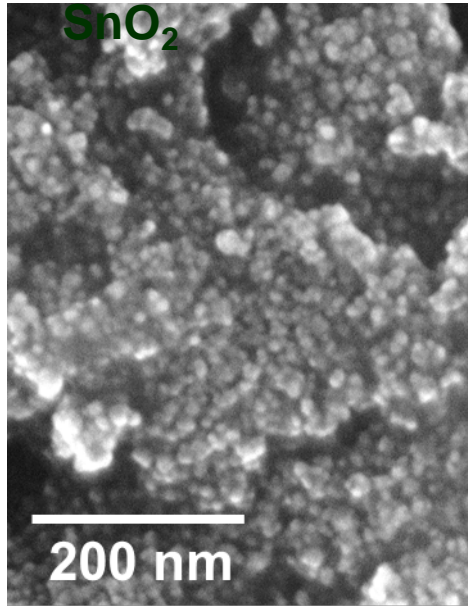
## TEM of fresh samples

Commercial

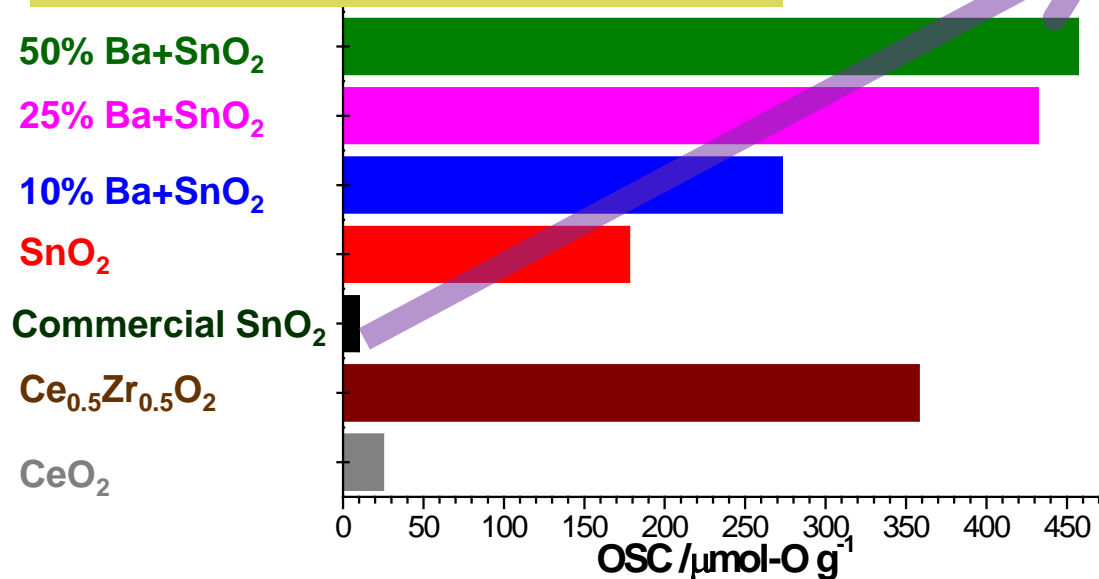
$\text{SnO}_2$

ナノ中空球形粒子

10% Ba+ $\text{SnO}_2$

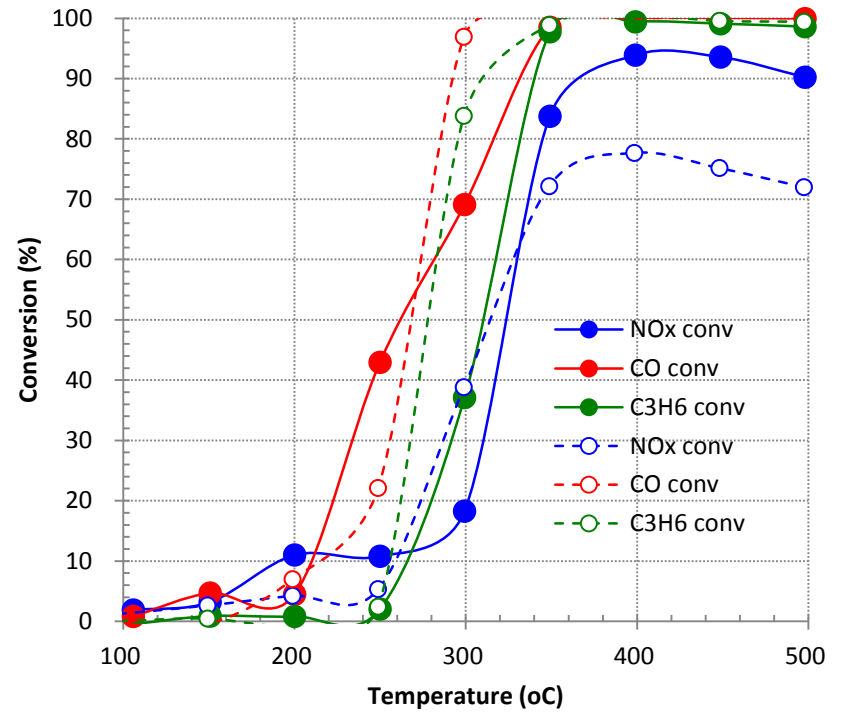
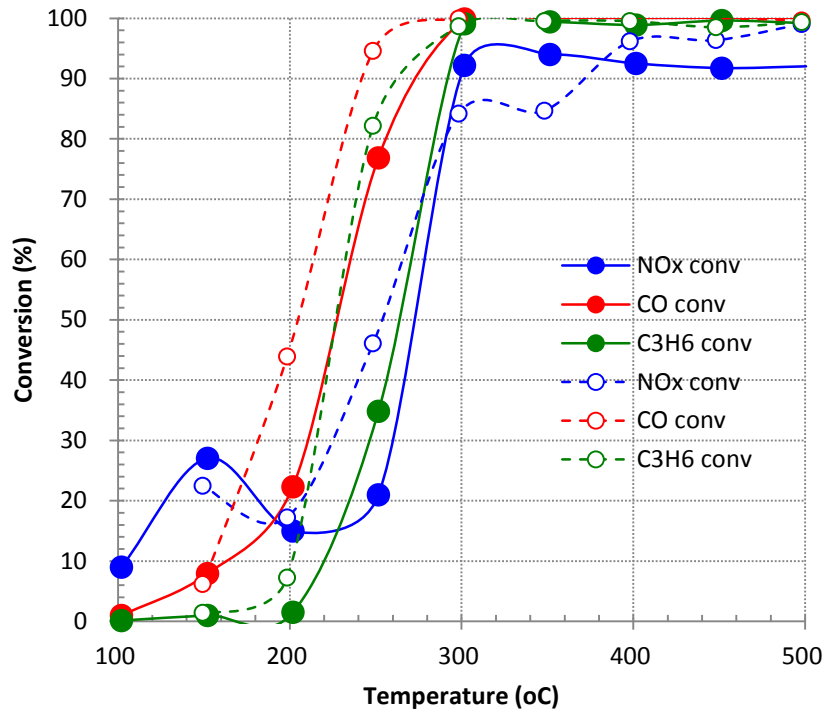


## OSC of calcined samples (1000°C, 20h)



	Surface area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
50% Ba+ $\text{SnO}_2$	56
25% Ba+ $\text{SnO}_2$	47
10% Ba+ $\text{SnO}_2$	27
$\text{SnO}_2$	60
Commercial $\text{SnO}_2$	6
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	8
$\text{CeO}_2$	3

# 1%Rh/(Ba,Mn)SnO<sub>2</sub>



# CeO<sub>2</sub>の形態制御



# Improvement of OSC of CeO<sub>2</sub> by the morphology control

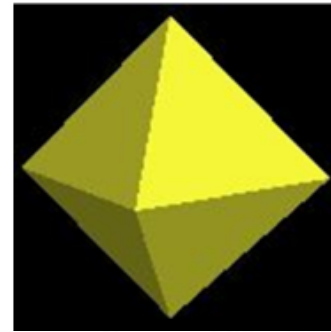
Surface energy of CeO<sub>2</sub> :

$$\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\}$$

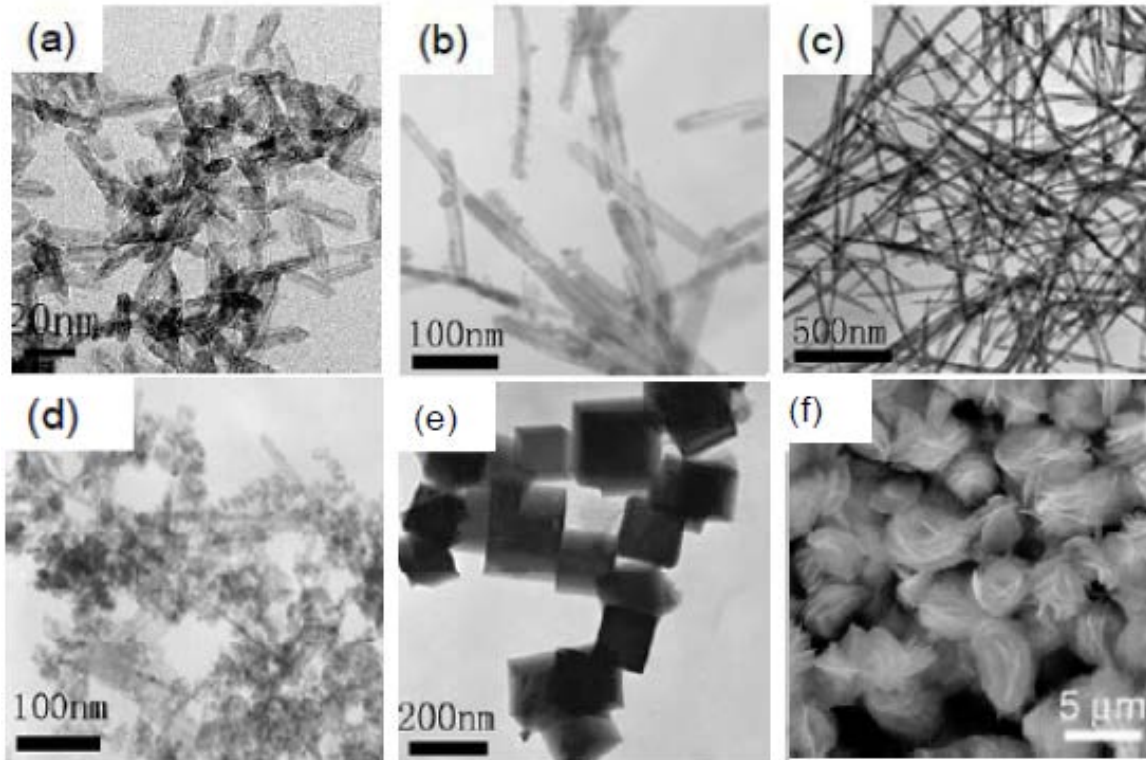
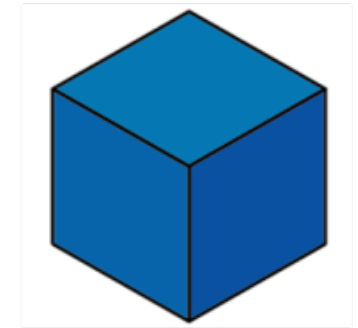
O<sub>2</sub> evolution energy:

$$E_{od}\{100\} < E_{od}\{111\}, E_{od}\{110\}$$

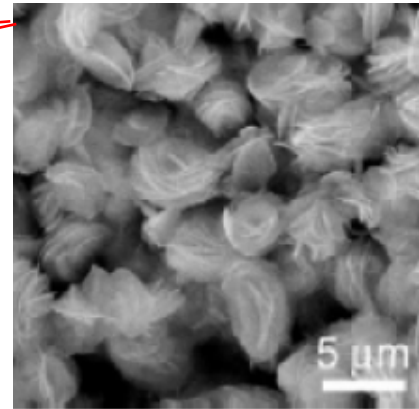
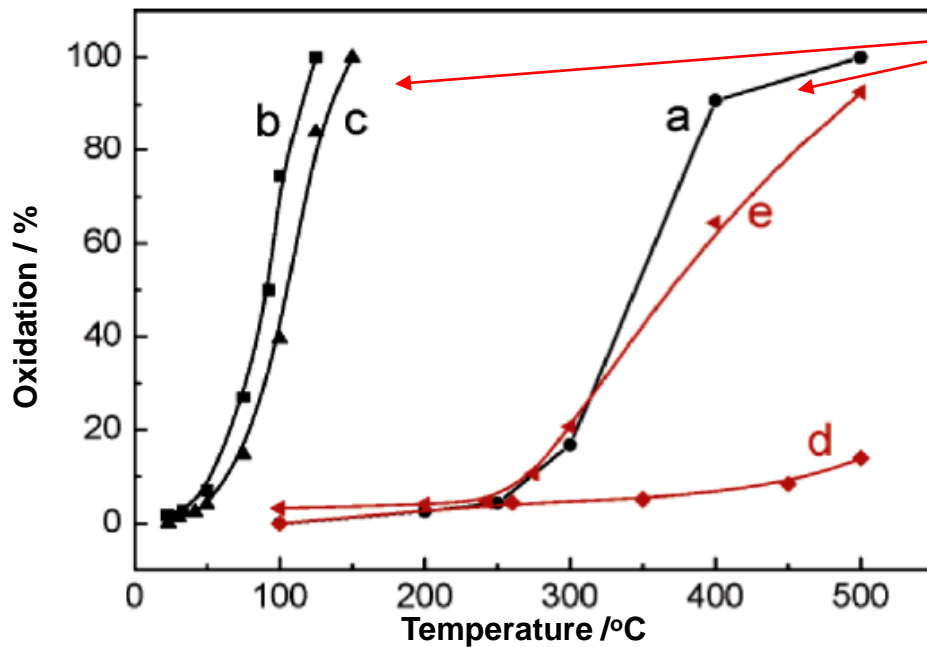
(111) plane



(100) plane



Morphology control of ceria by solvothermal reactions



- CO oxidation catalytic activity of  $\text{CeO}_2$
- a: Flower-like  $\text{CeO}_2$
  - b: Au impregnated flower-like  $\text{CeO}_2$  (as-prepared)
  - c: Au impregnated flower-like  $\text{CeO}_2$  (Reused)
  - d: Irregular shaped  $\text{CeO}_2$
  - e: Au impregnated Irregular shaped  $\text{CeO}_2$

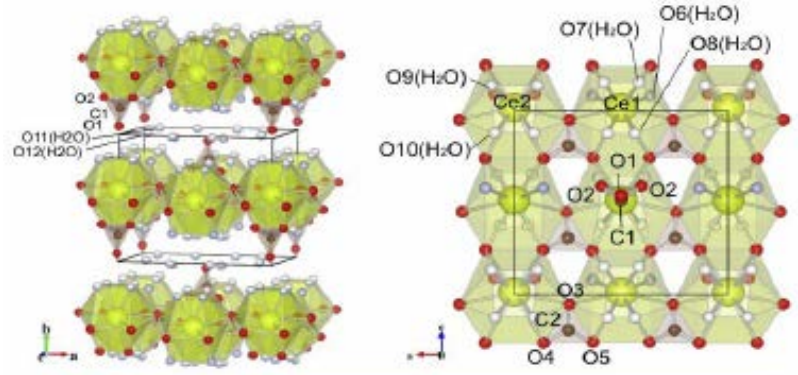
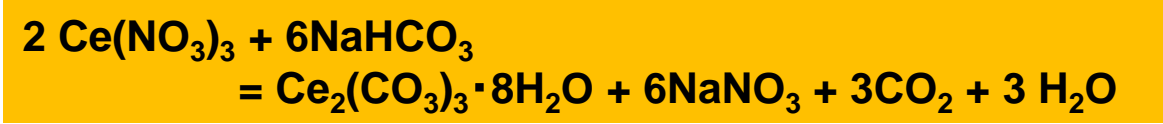
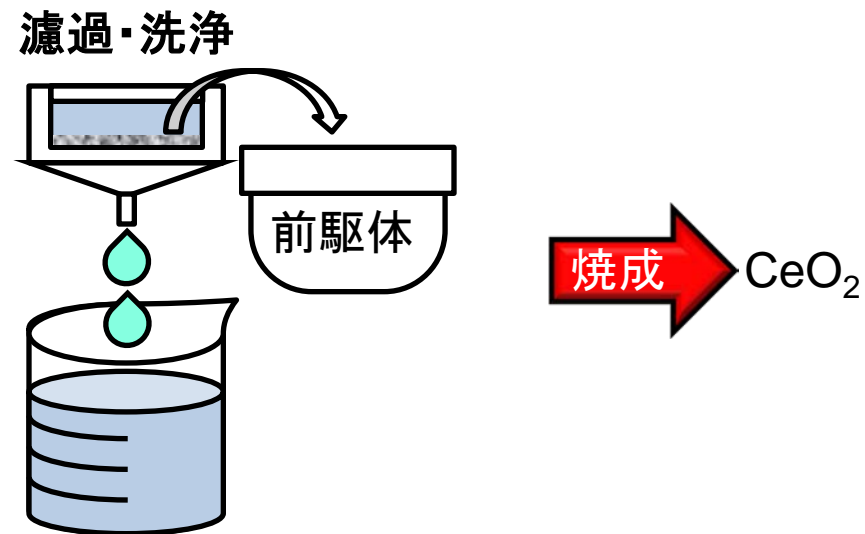
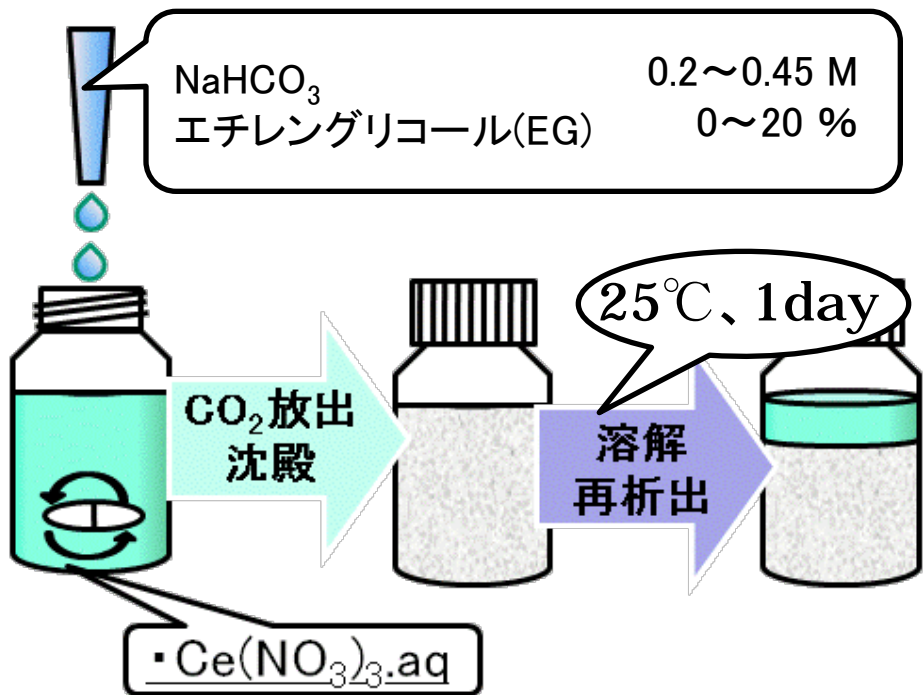
Flower like  $\text{CeO}_2$   
(100) Plane exposed particle



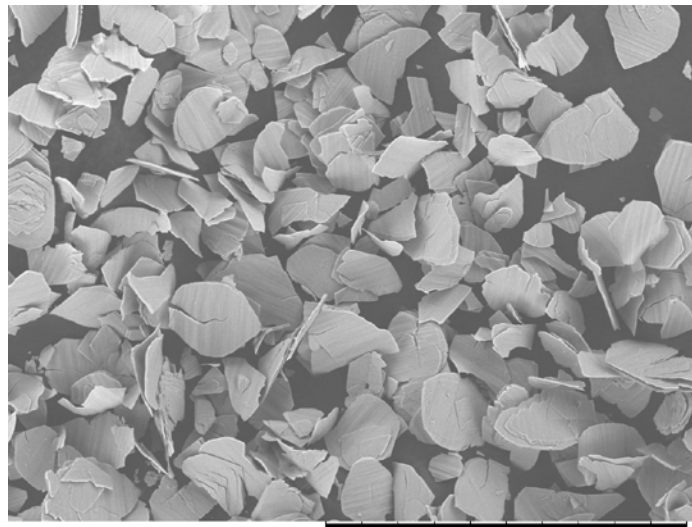
Excellent CO oxidation  
catalytic performance

*L. Zhong et al., Chem. Mater., 19, 1648 (2007).*

# 前駆体の形態転写によるCeO<sub>2</sub>粒子の形態制御



The structure of Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O projected on the a-b and a-c planes. Orthorhombic (Pmn2<sub>1</sub>)

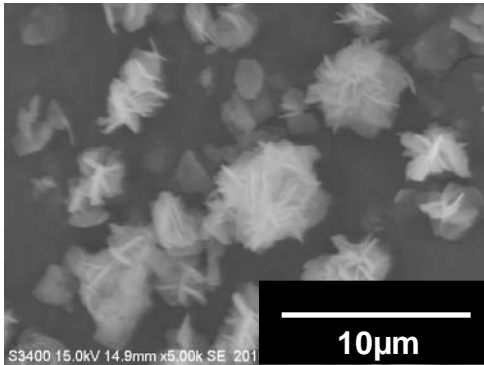


CeO<sub>2</sub> x500 200 μm  
Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O 0.2 NaHCO<sub>3</sub> 0.2 焼成後

# Effect of aging temperature

$\text{CeCl}_3(18.7\%)$  : 197.7g, 0.15mol  
 $\text{NaHCO}_3$  : 54.6g, 0.65mol  
Water : 1200g

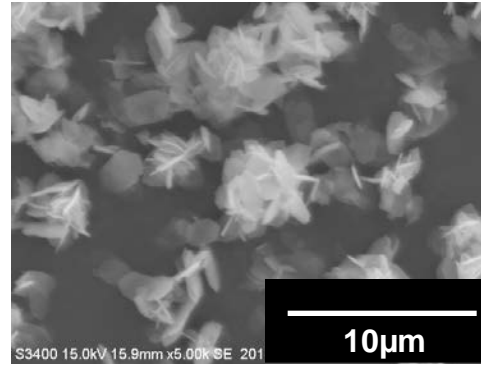
7°C



10μm

(× 5,000)

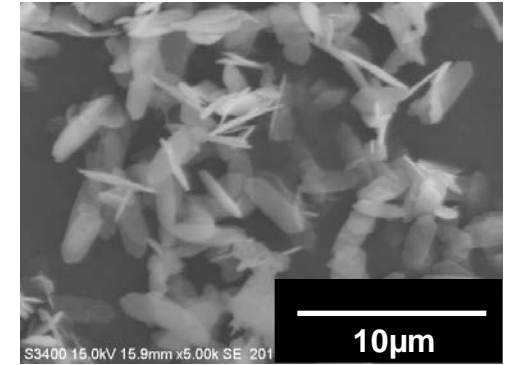
12°C



10μm

(× 5,000)

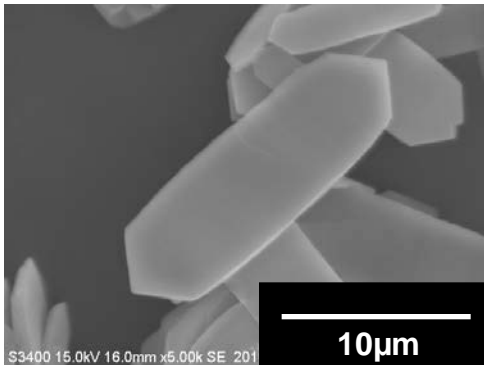
18°C



10μm

(× 5,000)

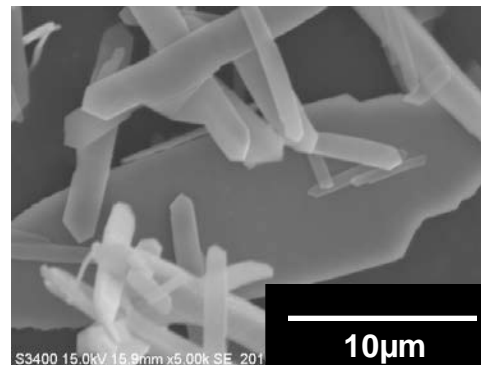
25°C



10μm

(× 5,000)

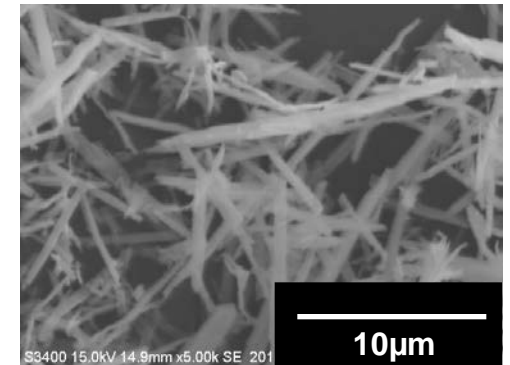
35°C



10μm

(× 5,000)

43°C



10μm

(× 5,000)

## まとめ

- ➡  $\text{CeO}_2$  にイオンサイズの小さな  $\text{Zr}^{4+}$  や  $\text{Sn}^{4+}$  等を固溶するとOSCを向上できる
- ➡  $\text{CeO}_2$  にイオンサイズの大きな  $\text{Ca}^{2+}$  をドーピングするとOSCが低下するが、イオンサイズの小さな  $\text{Zr}^{4+}$  とコドーピングするとOSCを向上でき優れた触媒特性を示す
- ➡ 非セリア系化合物でも優れた酸素ストレージ機能を有するものが多く存在し、自動車排ガス浄化三元触媒への利用が期待できる。