



Title	自動車排ガス浄化に使われる助触媒セリア-ジルコニア粉末の酸素放出挙動に関する研究
Author(s)	伊豆, 典哉
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184333
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

自動車排ガス浄化に使われる
助触媒セリア-ジルコニア粉末の
酸素放出挙動に関する研究

2000 年

伊豆典哉

目次

第一章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 自動車排気ガス浄化システム	1
1.1.2 三元触媒システム	2
1.1.3 助触媒	4
1.1.4 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系、 $\text{CeO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ 系に出現する相	6
1.2 本研究の目的	8
1.3 本論文の構成	8
参考文献	9
 第二章 発生酸素ガス分析 (EGA) の実験原理	 13
2.1 緒言	13
2.2 閉回路酸素分析装置	14
2.3 発生酸素ガス分析 (EGA) の実験原理	15
参考文献	17
 第三章 共沈法により合成された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末の酸素放出挙動と状態図	 19
3.1 緒言	19
3.2 実験方法	20
3.2.1 試料合成	20
3.2.2 発生酸素ガス分析 (EGA)	20
3.2.3 粉末 X 線回折 (XRD)	21
3.3 実験結果	22
3.3.1 EGA	22
3.3.2 XRD	24
3.4 考察	28
3.4.1 EGA 1 回目に対応する定性的状態図	28
3.4.2 EGA 2,3 回目に対応する定性的状態図	31
3.5 結言	32

参考文献.....	33
-----------	----

第四章 Ca をドーブしたセリア-ジルコニア粉末の酸素放出挙動.....	35
4.1 緒言.....	35
4.2 実験方法.....	35
4.2.1 試料合成.....	35
4.2.2 発生酸素ガス分析 (EGA).....	36
4.3 実験結果.....	36
4.3.1 出発試料の XRD 分析結果.....	36
4.3.2 EGA 結果と EGA 終了後の試料の XRD 分析結果.....	37
4.4 考察.....	38
4.5 結言.....	39
参考文献.....	39

第五章 固相焼結法により得られた単一相である $C_{1-x}Zr_xO_2$ 粉末の酸素放出挙動.....	41
5.1 緒言.....	41
5.2 実験方法.....	41
5.2.1 出発試料の合成.....	41
5.2.2 発生酸素ガス分析 (EGA).....	42
5.2.3 試料のキャラクタリゼーション.....	44
5.3 実験結果.....	45
5.3.1 出発試料の XRD 分析.....	45
5.3.2 発生酸素ガス分析 (EGA) の結果.....	46
5.3.3 EGA 終了後、1323K から急冷した試料の XRD 結果.....	52
5.4 考察.....	53
5.4.1 κ 相.....	53
5.4.2 t^* 相.....	54
5.4.3 t' 相.....	56
5.5 結言.....	57
参考文献.....	57

第六章	$X_{\text{Ce}} / X_{\text{Zr}} = 1$ に出現する種々の相の酸素放出挙動 とラマンスペクトル	59
6.1	緒言	59
6.2	実験方法	60
6.2.1	出発試料の合成	60
6.2.2	発生酸素ガス分析 (EGA)	60
6.2.3	ラマン分光法	60
6.3	実験結果および考察	60
6.3.1	373K での真空引きによる予備処理後の EGA	60
6.3.2	t' 相の EGA	62
6.3.3	ラマンスペクトル	64
6.5	結言	66
	参考文献	66

第七章	$\text{CeZrO}_4\text{-CeZrO}_{3.5}$ 系に出現する種々の相の熱力学的 挙動	69
7.1	緒言	69
7.2	実験原理	69
7.3	実験方法	72
7.3.1	試料合成	72
7.3.2	起電力測定	73
7.4	実験結果	73
7.4.1	試料組成 $z = 0.47$	74
7.4.2	試料組成 $z = 0.33$	80
7.5	考察	82
7.5.1	κ 相	82
7.5.2	t' 相	84
7.6	結言	86
	補足	87
	参考文献	90

第八章	$X_{\text{Ce}} / X_{\text{Zr}} = 1$ に出現する種々の準安定相 (κ、t') の電気伝導度	93
------------	--	-----------

8.1 結言 93

8.2 実験方法..... 93

8.2.1 試料の合成 93

8.2.2 全電気伝導度測定 94

8.2.3 平均イオン輸率測定 94

8.2.4 試料のキャラクタリゼーション 96

8.3 実験結果..... 96

8.3.1 合成試料 96

8.3.2 電気伝導度の温度依存性 98

8.3.3 電気伝導度の酸素分圧依存性 103

8.3.4 平均イオン輸率測定結果 103

8.4 考察 105

8.4.1 電気伝導度 105

8.4.2 熱的安定性 106

8.4.3 t' 相の高温相と低温相 108

8.4.4 t^* 相の生成因子..... 108

8.5 結言 108

参考文献..... 109

第九章 総括 111

謝辞 115

本論文に関する研究発表 116

第一章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 自動車排気ガス浄化システム

1960 年ごろから、自動車の使用台数は急激に増加し始めた^[1]。当時、自動車の排気ガスには有害成分である窒素酸化物 NO_x 、炭化水素 HC、一酸化炭素 COなどを多量に含んでいた。そのため、都市部において自動車の排気ガスによる公害が発生し、大きな社会問題となった。アメリカ合衆国では、自動車公害に対処するため、厳しい排ガス規制法、いわゆるマスキー法を 1970 年に成立させ^[2,3]、1975 年に実施した^[4]。日本でもアメリカに追随し自動車排気ガス規制を実施した。

この排ガス規制に前後して、自動車排ガスのクリーン化への研究が盛んに行われた。当時のクリーン化への取り組みとして大きく分け、3 種類の研究がなされた^[5]。それは、1) 触媒を用いないシステム^[5]、2) 酸化触媒システム^[5-7]、3) 三元触媒システム^[2-18]、である。1)は、点火時期を遅らすなどの燃焼改善により、有害成分を少なくするシステムであるが、燃費や浄化性能に限界があるなどの問題があった^[5]。2)は、点火時期を遅らせるなどの燃焼改善により NO_x を低減させ、HC、CO を酸化触媒で浄化するシステムである。このシステムは実用まで至ったが、燃費が悪く、また運転操作性も劣るなどの諸問題があり^[5]、3)のシステムがやがて主流となった。

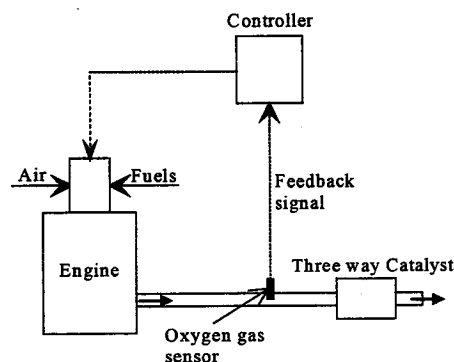


Fig. 1.1 Schematic drawing of the Three Way Catalysts System (from Ref. [7,12]).

1.1.2 三元触媒システム

三元触媒システム(Three-Way Catalyst System : TWC system)は排気ガスの有害成分である HC、CO、NO_x の三成分を同時に浄化できることからこの名前がつけられた^[3]。このシステムは、1977 年に実用化され、現在排気ガス浄化システムの主流である^[3]。このシステムの構成図^[7,12]を Fig. 1.1 に示す。三元触媒(Tree-Way Catalyst)として、Pt、Rh などの貴金属が使われている。5000 種以上の元素、化合物が調査されたが、浄化性能、耐久性に優れているのは、Pt、Rh であり、現在でも Pt-Rh 触媒が主流である^[3]。

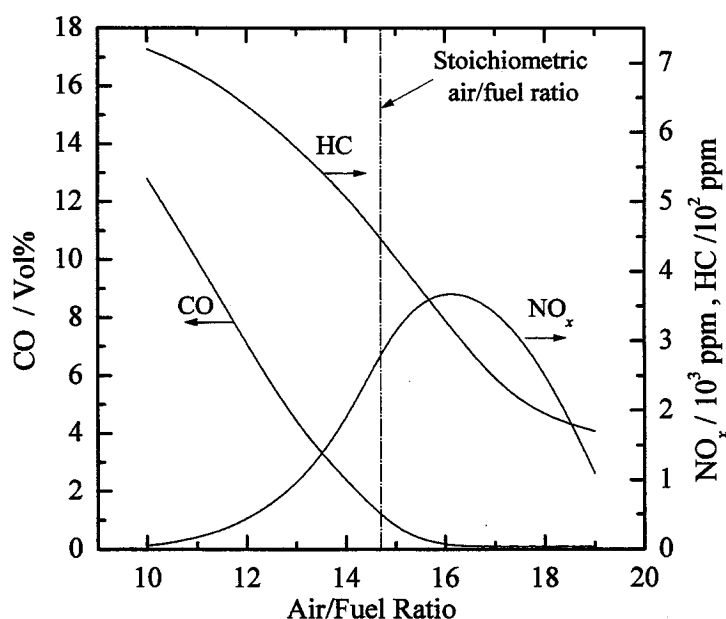


Fig. 1.2 Concentration for the harmful components in the exhaust gas out of the engine as a function of air-to-fuel ratio in the case of gasoline-powered engine (from Ref. [4,5,7,10,17]).

ガソリンエンジンの排気ガスの有害成分の一例^[4,5,7,10,19]を Fig. 1.2 に示す。これはエンジンから出た直後の、つまり三元触媒に入る前の状態を示す。縦軸は有害成分の濃度である。横軸は空燃比であり、エンジンに入る前のガソリンに対する空気の混合重量比を示す。ガソリンと空気が過不足なく燃焼する理論空燃比は 14.6 である。右にいくほど空気の割合は増加し、ガソリンの割合は減少する。理論空燃比より右の領域はガソリンの割合が空気より少ない領域であり、いわゆる Lean 雰囲気である。逆に、左の領域はガソリンの割合が多い、Rich 雰囲気である。HC、CO は空燃比が増大するにつれ減少する。NO_x は空燃比が 16 付近で最大となる。

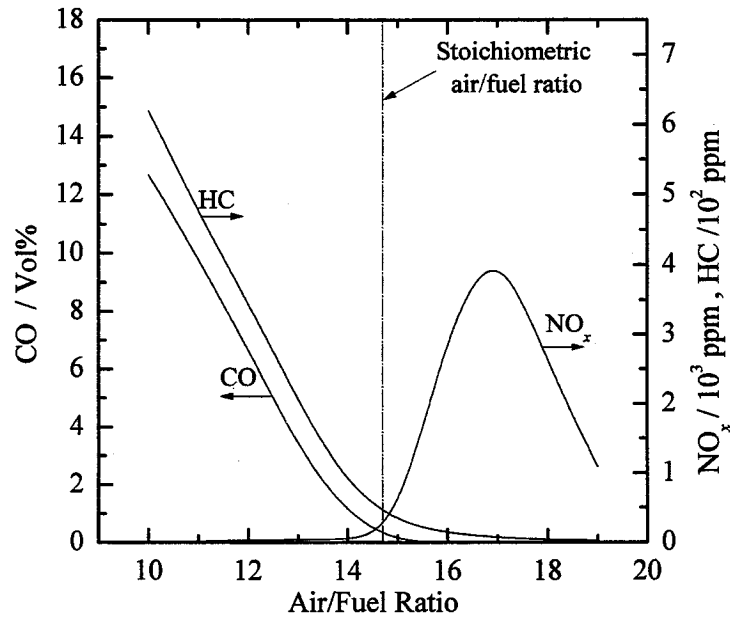


Fig. 1.3 Concentration for the harmful components out of the three way catalyst as a function of air-to-fuel ratio in the case of gasoline-powered engine (from Ref. [2,4]).

三元触媒出口での有害成分の一例^[2,4]を Fig. 1.3 に示す。理論空燃比近傍で三成分の濃度が減少していることがわかる。触媒出口での有害成分の浄化率^[5,7,10,12,20]を Fig. 1.4 に示す。理論空燃比近傍で三成分は高い浄化率を示すことがわかる。空燃比と排気ガス中の酸素分圧 $P(O_2)$ の関係^[12]を Fig. 1.5 に示す。理論空燃比で酸素分圧が急激に変化

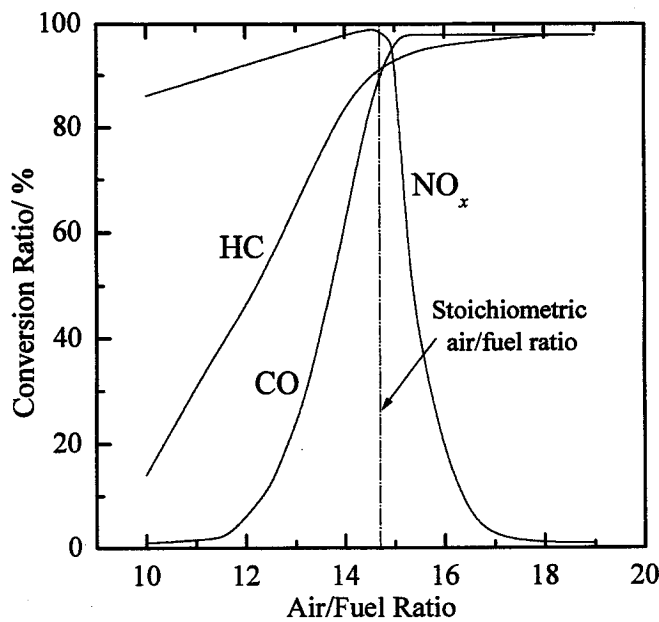


Fig. 1.4 Conversion ratio for the harmful components out of the three way catalyst as a function of air-to-fuel ratio (from Ref. [5,7,10,12,20]).

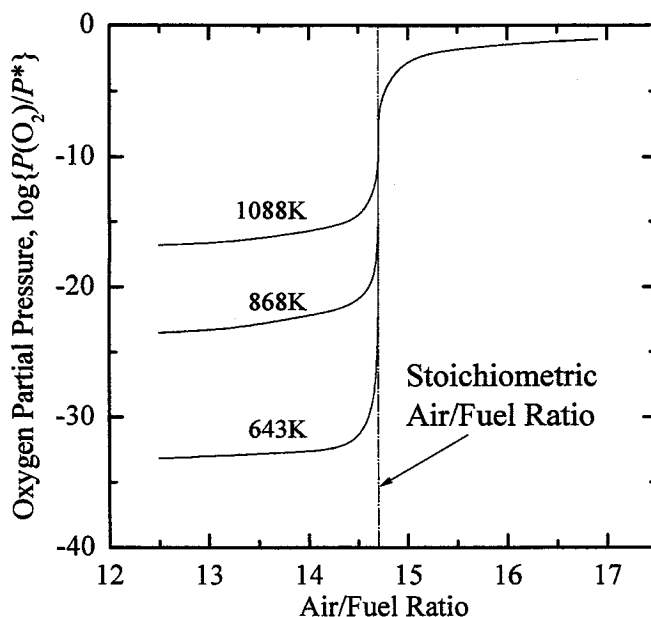


Fig. 1.5 Oxygen partial pressure for the exhaust gas of the gasoline-powered engine as a function of air-to-fuel ratio (from Ref. [12]). P^* is atmospheric pressure.

していることがわかる。このような空燃比と排ガス成分、酸素分圧の関係から、三元触媒システムでは、酸素センサーにより排気ガス中の酸素分圧を測定し、それをフィードバックさせ、空燃比を理論空燃比になるように調整し、有害成分を浄化させている。

実際のシステムでは、空燃比は理論空燃比を中心に激しく振動している。また、自動車は加速、減速を繰り返すため、空燃比のフィードバック制御に限界があるので、空燃比が高い浄化率を示す領域(ウィンドウ)から外れてしまい、高い浄化率を得ることができない。しかしながら、貴金属近傍に、Rich 雰囲気では酸素を与え、Lean 雰囲気では酸素を吸収する物質が存在すれば、貴金属近傍では酸素分圧の変動が抑制され、理論空燃比に近づく。結果的に、ウィンドウが拡大し、少々空燃比が振動しても高い浄化率が得られる^[20]。この酸素を吸収したり、排出したりする物質が、いわゆる助触媒であり、還元雰囲気において酸素を放出したり、酸化雰囲気において酸素を吸収したりする能力を酸素貯蔵能(Oxygen Storage Capacity : OSC)と呼んでいる^[21]。

1.1.3 助触媒

助触媒としては、OSC を有する、すなわち、還元反応と酸化反応が可逆に生じる必要がある。そこで、昔は、助触媒として鉄やニッケルなどの粉末が使われていた^[4,9,22]

が、ニッケルは触媒を担持する酸化アルミニウム(アルミナ： Al_2O_3)と反応して化合物を作るなどの問題があった^[23]。その後、酸化セリウム(セリア： CeO_2)が助触媒として優れていることが見出され、近年ではセリアが主流である。

ごく最近では、排ガスの有害成分のさらなる低減のため、助触媒として、低温での作動性^[17,24]と高温での耐久性^[4,13,14]が必要とされている。エンジンスタート時には助触媒が十分に暖気されていないため作動しない。また、高速運行中では、排ガスの温度が上昇しすぎ、助触媒の温度も高くなる。そのため、助触媒の焼結、粒成長などが生じ、劣化してしまう。そこで、低温から高温までの作動温度範囲の大きい助触媒が望まれている。

この要求に答えるため、多くの研究がなされている。たとえば、酸化ランタン(La_2O_3)^[11,25,26]や酸化ジルコニウム(ジルコニア： ZrO_2)^[11,13,14,27]を添加したセリアの研究などが挙げられる。ジルコニアを添加した場合、高温での粒成長が抑えられ、OSC も優れていることが報告された^[11,13,14]。また、定性的な実験により還元雰囲気における低温での酸素放出量が増大し、助触媒として優れた低温特性を示したことも報告され

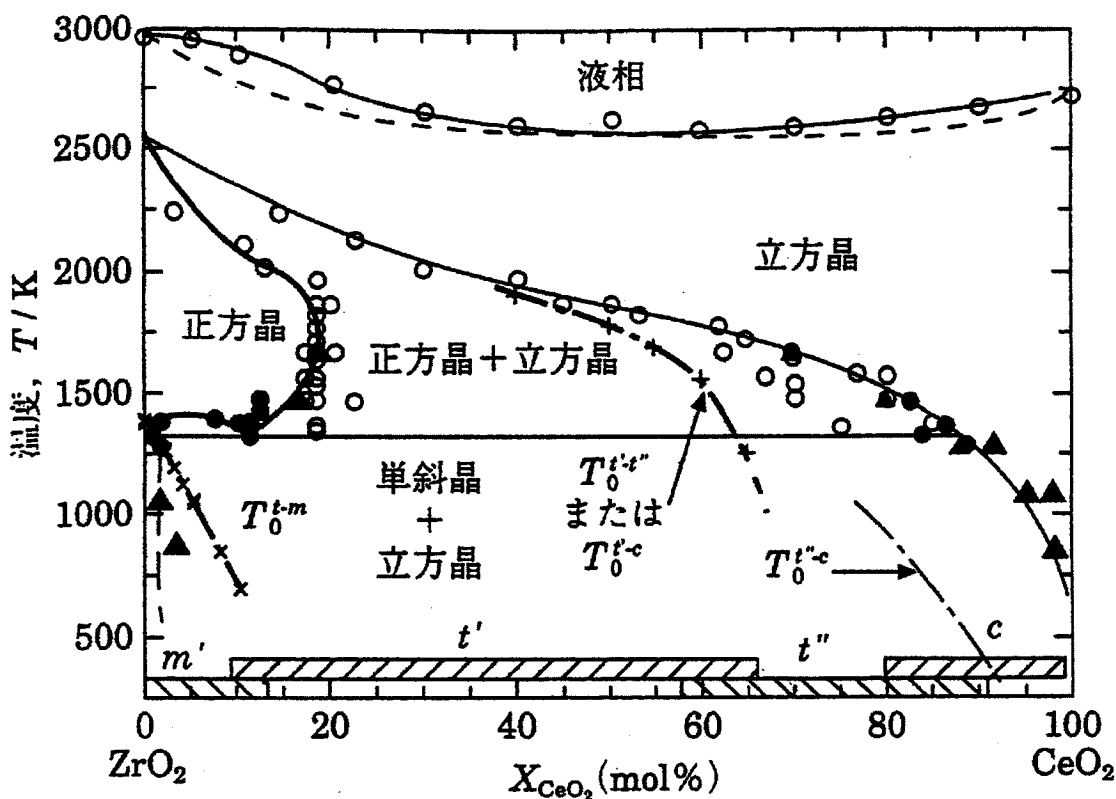


Fig. 1.6 Metastable-stable diagram in the CeO_2 - ZrO_2 system (from Ref. [28]).

た^[27]。しかしながら、この報告では、定性的な実験のため、ジルコニアを添加するとなぜ低温特性が良くなるのかについての詳細な議論がなされていなかった。

また、本研究の研究過程で助触媒としての低温特性がさらに優れているκ相を新規に見出した。なぜκ相が低温特性に優れているのかを理解すれば、それは新しい助触媒を開発するための開発指針となるかもしれず、大変重要な問題であった。

1.1.4 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系、 $\text{CeO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ 系に出現する相

次に、これまでの研究で明らかとなっている $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系と $\text{CeO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ 系に現れる安定相、準安定相について概説する。まず始めに、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系について述べる。この系については、八島と吉村が最近まとめ^[28]、Fig. 1.6 に示す $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系の安定-準安定状態図を報告している。 ZrO_2 の高濃度側では、低温から順に、単斜晶(m 相)、正方晶(t 相)、立方晶(c 相)が存在し、 CeO_2 の高濃度側では立方晶(c 相)が存在する。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系の間組成では、低温では c 相と m 相の 2 相領域、高温では c 相と t 相の 2 相領域、さらに高温では c 相の単相領域が広がっている。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系では以上に示した安定相の他に準安定相の存在が一般的に知られている。それは、t'相や t''相などの準安定相である。この t'相や t''相は高温の c 相を単相領域から冷却すると無拡散変態により生じる相であり、t'相は ZrO_2 濃度が約 35~80mol%付近に、t''相は約 15

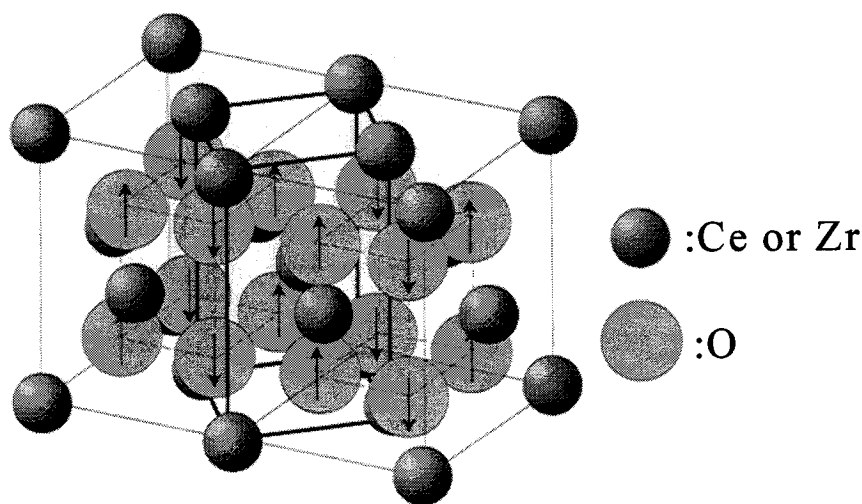


Fig. 1.7 Schematic drawing of the crystal structure for t' phase (from Ref. [28,29,30]).

The thick line indicate the unit cell of t' phase and the thin line indicate pseudofluorite cell.

The arrows indicate the displacement of oxygen ion along c axis.

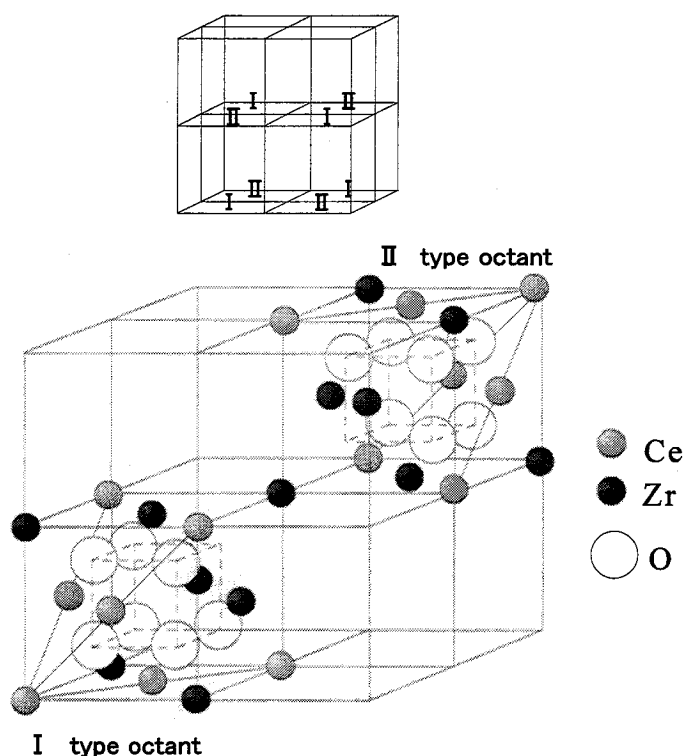


Fig. 1.8 Schematic drawing of pyrochlore structure (from Ref. [32]).

～35mol%付近に出現する。

安定相の c 相と m 相の空間群は、それぞれ $Fm3m$ 、 $P2_1/c$ である^[28,29]。安定相の t 相と準安定相の t' 相、 t'' 相は正方晶で空間群は $P4_2/nmc$ に帰属される^[28,29]。 t' 相の結晶構造について、Fig. 1.7 に示す。酸化物イオンは矢印のように螢石型の正規の位置から少し変位している^[28,29]。 t' 相の単位格子は、太い実線であるが、螢石型と比較しやすいようにこの論文では細い実線で示す格子(擬螢石構造)を単位格子とする。ただし、Fig. 1.7 には、擬螢石構造の単位格子を2つ並べて描いている。 t' 相の格子定数を a 、 c とし、擬螢石構造の格子定数を a_F 、 c_F とすると、 $a = (\sqrt{2}/2)a_F$ 、 $c = c_F$ の関係がある。 t'' 相も t' 相とほぼ同じ結晶構造である。ただし、 $c_F / a_F = 1$ であり、XRD パターンでは立方晶と同じパターンを示すが、酸化物イオンが変位しているため、立方晶より対称性の低い正方晶系となり、空間群は $P4_2/nmc$ に帰属される^[28,29]。

$CeO_{1.5}$ - ZrO_2 系の相関係については M. Yoshimura と T. Sata が報告している^[31]。 ZrO_2 の高濃度側は CeO_2 - ZrO_2 系と同じである。 $CeO_{1.5}$ の高濃度側では、A 希土構造の $CeO_{1.5}$ 相が室温から約 2273 K まで存在する。 $CeO_{1.5}$ - ZrO_2 系の間組成には $X_{Ce} / X_{Zr} = 1$ 付近

にパイロクロア相の単相領域が室温から約 2600 K 付近まで存在する。このパイロクロア相の結晶構造を Fig. 1.8 に示す。Ce と Zr が規則配列した構造であり、単位格子の格子体積は螢石構造の 8 倍の大きさである。また、O(酸素)は螢石構造から見ると、規則的に抜けた配列をとっており、Ce には 8 配位、Zr には 6 配位している^[32]。以上示したように、 CeO_2 - ZrO_2 系、 $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 系については、かなり詳細に報告されているが、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 系の 3 元系については、信頼できる報告は少なかった。

1.2 本研究の目的

以上の背景をもとに、本研究では以下に示すことを研究目的とした。

- 1) S. Otsuka と Z. Kozuka が考案したごく微量の酸素を定量できる閉回路酸素分析装置^[33,34]を用いて、セリア-ジルコニア粉末について定量的な手法である発生酸素ガス分析(EGA)を行い、還元雰囲気における酸素放出挙動を調べ、なぜセリア-ジルコニア粉末はジルコニアの添加量の増加により助触媒としての低温特性が良くなるのかを検討すること。また、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 の 3 元系の相関係について明らかにすること。
- 2) この研究で新規に発見された準安定 κ 相について、酸素放出挙動、出現機構、熱力学的安定性、相関係、電気伝導度などの種々の性質について詳細に調べること。これらを研究目的に本研究を遂行した。

1.3 本論文の構成

第一章は、この章であり、序論として、研究背景、目的について述べた。

第二章は、本研究で用いた実験手法である、水蒸気分圧と水素分圧の比が一定の還元雰囲気における発生酸素ガス分析(EGA)の実験原理について述べる。この EGA では、微量の酸素を定量できる閉回路酸素分析装置を用いている。この装置についても述べる。

第三章では、共沈法により合成したセリア-ジルコニア粉末の EGA を行い、酸素放出挙動を調べた結果について述べる。EGA の結果から、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 の相関係を明らかにし、なぜジルコニアの添加により助触媒としての低温特性が良くなったかを解明したこと、および、助触媒としての低温特性がさらに優れた κ 相を新たに見出した

ことについても述べる。

第四章では、CaO をドーブした単一相を出発試料として、前章と同様に EGA を繰り返し行い、前章の結果と比較したことについて述べる。

第五章では、 κ 相の存在領域を知るために、種々の ZrO_2 濃度の単一相を出発試料として、還元、再酸化を行った試料の酸素放出挙動を調べた結果について述べる。また、 κ 相の高温安定性について知見を得る目的で、 κ 相を酸素中高温(1323、1423 K)で焼鈍した後の試料の酸素放出挙動を調べた結果についても述べる。

第六章では、 $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}} = 1$ に出現する種々の準安定相の酸素放出挙動とラマンスペクトルについて調べた結果を述べる。

第七章では、 CeZrO_4 組成の単相(κ 相、 t^* 相、 t' 相)の熱力学的挙動を調べるために、電気化学的セル Pt, $\{\text{CeZrO}_4(t', t^* \text{ or } \kappa) + \text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}(\text{pyrochlore})\} / \text{ZrO}_2 (+ \text{Y}_2\text{O}_3) / \text{air}$, Pt を構成し、パイロクロア相と混合した各相の平衡酸素分圧を測定した。その結果について述べる。

第八章では、 CeZrO_4 組成の単相(κ 相、 t' 相)の電気伝導度を直流四端子法により調べた結果について述べる。また、電気伝導に占める電荷担体を知るために、酸素濃淡電池を構成し、平均イオン輸率を求めた結果もあわせて述べる。

第九章では、本研究を総括する。

参考文献

- [1] 野田文好 : *Toyota Technical Review*, **44**(2), (1994), 4.
- [2] 大橋正昭 : *触媒*, **29**(7), (1987), 598.
- [3] 松本伸一 : *Toyota Technical Review*, **44**(2), (1994), 12.
- [4] 大幡知久 : *希土類*, **17**, (1990), 37.
- [5] 大橋通宏、大畠明 : *Toyota Technical Review*, **44**(2), (1994), 18.
- [6] 自動車エンジンの排気浄化、自動車の排気浄化に関する基礎研究成果編集委員会編、日本学術振興会、(1980)、p.333.
- [7] 越後谷悦郎 : *化学*, **33**(5), (1978), 343.
- [8] H. S. Gandhi, A. G. Piken, M. Shelf, R. G. Delosh : *SAE Paper*, No. 760201, (1976).
- [9] I. S. Metcalfe, S. Sundaresan : *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), (1986), 1109.
- [10] 田口道一 : *触媒*, **29**(7), (1987), 605.

- [11] S. Matsumoto, N. Miyoshi, T. Kanazawa, M. Kimura, M. Ozawa : *Catalytic Sci. Technology*, **1**, (1991), 49.
- [12] 中原吉男、高見昭雄 : *内燃機関*, **30**(11), (1991), 73.
- [13] 小澤正邦、木村希夫、曾布川英夫、横田幸治 : *豊田中央研究所 R&D レビュー*, **27**(3), (1992), 43.
- [14] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai : *J. Alloys Comp.*, **193**, (1993), 73.
- [15] 平田敏之、有村一孝、菰田孝夫、松浦慎次、新庄博文 : *Toyota Technical Review*, **44**(2), (1994), 36.
- [16] A. D. Logan, M. Shelf : *J. Mater. Res.*, **9**(2), (1994), 468.
- [17] P. Fornasiero, R. D. Monte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani : *J. Catal.*, **151**, (1995), 168.
- [18] C. D. Leitenburg, A. Trovarelli, F. Zamer, S. Mashio, G. Dolcetti, J. Llorca : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995), 2181.
- [19] G. Balducci, P. Fornasiero, R. D. Monte, J. Kaspar, S. Meriani, M. Graziani, : *Catalysis Letters*, **33**, (1995), 193.
- [20] 須田明彦、曾布川英夫、鈴木正、神鳥利雄、右京良雄、杉浦正治 : *豊田中央研究所 R&D レビュー*, **33**(3), (1998), 3.
- [21] H. C. Yao, Y. F. Yu Yao : *J. Catl.*, **86**, (1984), 254.
- [22] E. C. Su, C. N. Montreuil, W. G. Rothschild : *Applied Catalysis*, **17**, (1985), 75.
- [23] B. J. Cooper, L. Keck : *SAE Paper*, No. 800461, (1980).
- [24] R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, J. Kaspar : *J. Alloys Comp.*, **275-277**, (1998), 877.
- [25] T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Kakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, M. Sato : *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 6464.
- [26] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai : *J. Materials Sci.*, **26**, (1991), 4818.
- [27] T. Murota, T. Hasagawa, S. Aozasa : *J. Alloys Comp.*, **193**, (1993), 298.
- [28] 八島正知、吉村昌弘 : *まてりあ*, **34**(4), (1995), 448.
- [29] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura : *Solid State Ionics*, **86-88**, (1996), 1131.
- [30] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura : *Acta Cryst.*, **B50**, (1994), 663.

- [31] M. Yoshimura, T. Sata : *Bull. Tokyo Institute of Technology*, **108**, (1972), 25.
- [32] F. S. Gallaso : ファインセラミックスの結晶化学, 加藤誠軌, 植松敬三, 訳, アグネ技術センター, (1984), 120.
- [33] S. Otsuka, Z. Kozuka : *Trans. JIM*, **25**, (1984), 639.
- [34] S. Otsuka, Z. Kozuka : *Metall. Trans. B*, **16B**, (1985), 113.

第二章 発生酸素ガス分析(EGA)の実験原理

2.1 緒言

一般に、試料から放出される酸素を調べる方法として、ガスクロマトグラフ法^[1]や熱天秤法^[2]が知られている。S. Otsuka と Z. Kozuka によって考案された電量滴定を応用した閉回路酸素分析装置^[3,4]は原理的には検量操作は必要なく、また、ごく微量の酸素を定量することができる。この装置を用いた発生酸素ガス分析(Evolved Oxygen Gas Analysis : EGA)では試料はごく少量でよい、ため、試料粉末のそれぞれは均一に反応が進むという長所がある。この章では、閉回路酸素分析装置を用いた EGA の実験原理について述べる。なお、第三章から第八章までの全ての章でこの閉回路酸素分析装置を EGA や試料作製に用いた。

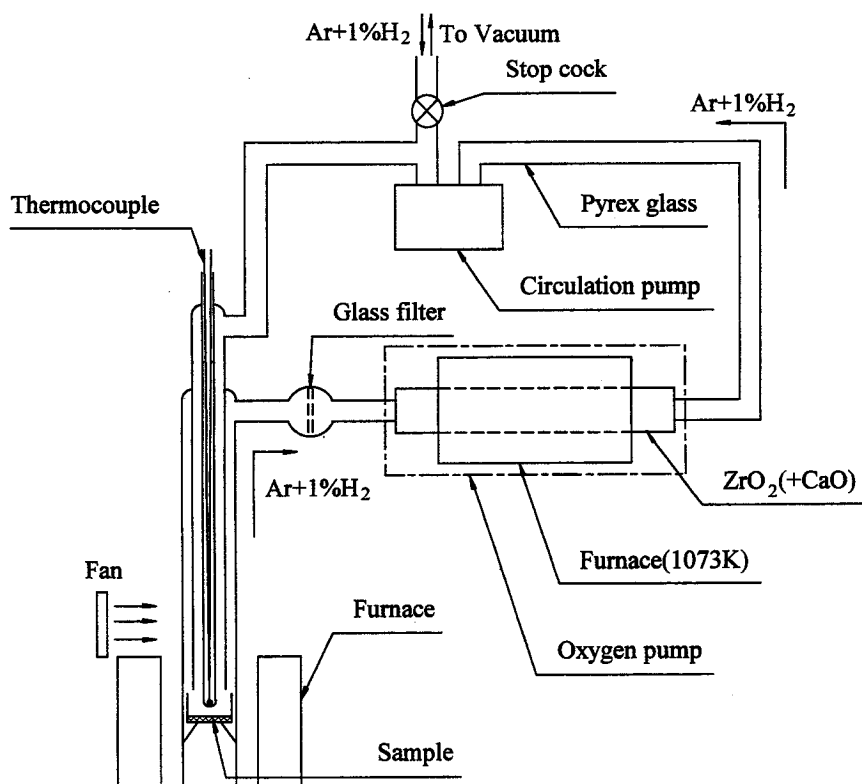


Fig. 2.1 Schematic drawing of the gas circulation system of the oxygen analyzer used in this study.

良くするために、真空に引いたあと両端を閉じた外形 14 mm の透明石英管をジルコニアに挿入した。ジルコニアに一定電圧を負荷するのにポテンショスタット(北斗電工株式会社、HA-301 #R453)を用い、電極 1、2 間の電圧が E になるように電極 1'、2' に電圧を負荷した。酸素ポンプの電気炉の温度は、精密自動温度調節器(栄光電機株式会社、TPC-A206C)により制御した。

試料反応室は透明石英管製(外径 15 mm、内径 13 mm、長さ 360 mm)であり、試料を入れるアルミナルツボ(株式会社ニッカトウ)は外径 11 mm、内径 9 mm、高さ 20 mm のものを用いた。アルミナルツボの位置は、電気炉の均熱帯(7 mm 以上)に位置するように調整されている。熱電対はアルミナルツボの直上に位置する。電気炉の温度制御にはデジタルプログラム調節計(株式会社チノー、DP-1150-01)およびサイリスタレギュレータ(株式会社チノー、SF-V12)を使用した。

2.3 発生酸素ガス分析(EGA)の実験原理

閉回路酸素分析装置は S. Otsuka と Z. Kozuka によって考案された装置であり、実験原理の詳細は既に報告されている^[5-7]。ここでは、本研究の実験条件下での実験原理について述べる。

試料をあらかじめセットした閉回路酸素分析装置の閉回路内をロータリーポンプで真空に引き $\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$ のガスを導入する。本研究でのセルは次式となる。



左極は空気極であり、大気開放している。右極は閉回路内でありジルコニアの内側である。導入したガスは $\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$ であり、酸素原子は O_2 分子でなく、 H_2O 分子として存在する。ポテンショスタットにより、ジルコニア管に電解電圧 E をかけ電解する。ここで、 E はジルコニアの外側、すなわち、セル(2.1)の左極に対する内側の極の電位差である。本研究では E は -1.3 V であった。電解電圧をかけるとすぐ、ジルコニアの内側のジルコニアとガスの界面、すなわち、セル(2.1)の右極界面での酸素分圧が $P(\text{O}_2)$ となる。ここで、 $P(\text{O}_2)$ は次式により求められる^[8]。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left\{ \frac{P(\text{O}_2)}{0.21 \times P^*} \right\} \quad (2.2)$$

ただし、 R はガス定数 ($8.31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 T は温度 (K)、 F はファラデー定数 ($9.648531 \times 10^4 \text{ C} / \text{mol}$)、 P^* は 101325 Pa である。 E は -1.3 V の一定なのでジルコニアとガスの界面では $P(\text{O}_2) / P^* = 7.9 \times 10^{-26}$ の一定となる。閉回路内に導入したガスが $\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$ なので $P(\text{H}_2) / P^* = 0.01$ であり、ジルコニアは一定温度 (873 K) に保持されているので、 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ の平衡反応により $P(\text{H}_2\text{O})$ が計算でき、 $P(\text{H}_2\text{O}) / P^* = 4.2 \times 10^{-6}$ となる。閉回路内では $P(\text{H}_2\text{O})$ と $P(\text{H}_2)$ は $P(\text{O}_2)$ はよりはるかに大きいので $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ は変動することなく $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2) = 4.2 \times 10^{-4}$ の一定ガスが循環することになる。このため試料室の $P(\text{O}_2) / P^*$ は温度に依存し、 573 、 1073 、 1323 K においてそれぞれ 1.0×10^{-46} 、 7.9×10^{-26} 、 3.0×10^{-21} となる。ここで、 $4.2 \times 10^{-4} = \alpha$ とする。閉回路内に導入した $\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$ の $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ は α より大きいので、閉回路内のガス全体が α になるまで、酸素はジルコニアを通して排出される。このとき、ジルコニアに電流 $I(t)$ が流れる。

閉回路内のガスの $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ が小さくなるにつれ、 $I(t)$ は減少し、 $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ が α になると、 $I(t)$ は基底電流 $I_\infty(t)$ となる。 $I_\infty(t)$ は電子伝導の項と、電解質自身からの酸化物イオン電流の項の和である^[3,4]。本研究での実験条件では、 $I_\infty(t)$ は時間とともにわずかながら減少したので、 $I_\infty(t)$ は次式の指数関数

$$I_\infty(t) = \exp\{-a(t+b)+c\} \quad (2.3)$$

で近似した。ここで、 a 、 b 、 c は定数である。

ジルコニアに流れる電流が $I_\infty(t)$ であることを確認したら、試料を一定速度で昇温を始める。試料が還元され、酸素が試料から閉回路内のガス中に放出されると、すぐ水素と反応し水蒸気となり、試料近傍のガスの $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ は α より大きくなる。この α より大きくなったガスは、ジルコニアとガスの界面に達すると、 $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2) = \alpha$ になるまで、水蒸気は水素と酸素に分解され、酸素はジルコニアを通して排出される。このとき、電流 $I(t)$ は $I_\infty(t)$ より大きくなる。 $I(t) - I_\infty(t)$ は酸化物イオン電流であるので単位時間あたりに試料から放出される酸素量 $J_0(t)$ は次式となる。

$$J_o(t) = \frac{1}{2F} \{I(t) - I_\infty(t)\} \quad (2.4)$$

試料が酸素を吸収した場合は、 $I(t)$ は $I_\infty(t)$ より小さくなる。時刻 t_1 から t_2 までに試料から放出された酸素量 N は

$$N = \int_{t_1}^{t_2} J_o(t) dt = \frac{1}{2F} \int_{t_1}^{t_2} \{I(t) - I_\infty(t)\} dt \quad (2.5)$$

で求めることができる。

参考文献

- [1] T. Murota, T. Hasagawa, S. Aozasa : *J. Alloys Comp.*, **193**, (1993), 298.
- [2] M. Yu. Sinev, G. W. Graham, L. P. Haack, M. Shelf : *J. Mater. Res.*, **11**(8), (1996), 1960.
- [3] S. Otsuka, Z. Kozuka : *Trans. JIM*, **25**, (1984), 639.
- [4] S. Otsuka, Z. Kozuka : *Metall. Trans. B*, **16B**, (1985), 113.
- [5] 八尾伸也、田中宏和、幸塚善作 : *日本金属学会誌*, **55**, (1991), 1216.
- [6] S. Yao, H. Tanaka, Y. Watanabe, Z. Kozuka : *Mater. Trans. JIM*, **34**, (1993), 689.
- [7] S. Yao, H. Uchida, Z. Kozuka : *Mater. Trans. JIM*, **31**, (1990), 999.
- [8] K. Kiukkola, C. Wagner : *J. Electrochem. Soc.*, **104**(6), (1957), 379.

第三章 共沈法により合成された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末

の酸素放出挙動と状態図

3.1 緒言

自動車の排ガス規制は年々強化されている。というのも、最近、日本での自動車保有車両数は年間約 100~200 万台の割合で増加し^[1]、市中を走る自動車は年々増えていて、一台あたりの排出有害成分を一段と削減する必要があるからである。エンジンスタート時では、触媒や助触媒は十分暖気されていないため、多くの有害成分が排出される。そのため、エンジンスタート時の低温でも作動する触媒、助触媒が必要とされている^[2,3]。また、高速走行時には、排ガスの温度が高くなるので、高温でも劣化しない触媒、助触媒が望まれている^[4-6]。

これらの要求に答えるため、多くの研究がなされている。その一例として、 CeO_2 に La_2O_3 ^[7-9]、 ZrO_2 ^[5-7,10]、 BaO ^[11]などの酸化物を添加する研究がある。酸化物の添加により、 CeO_2 の焼結を防止できるため、耐熱性が向上したという報告がある^[5-9,11]。また、助触媒として一般的な合成方法である共沈法により合成した、 CeO_2 に ZrO_2 を添加した試料の場合、低温における酸素の供給量が増加するという報告もなされている^[10]。しかしながら、この報告では、定性的な実験であり、なぜ ZrO_2 を添加すると低温での酸素の供給量が良くなるかについて十分な議論がなされていなかった。

そこで、この章では、微量の酸素を検出できる閉回路酸素分析装置^[12,13]を用いて助触媒の一般的合成法である共沈法により合成された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末について還元雰囲気における発生酸素ガス分析(EGA)を行い、 ZrO_2 の添加により酸素の放出温度、放出量、放出速度(単位時間あたりの放出量)がどのように変化するかを定量的に詳細に調べた。EGA の結果を基に ZrO_2 を添加するとなぜ低温における酸素の供給量が増加するかについて詳細に検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料合成

共沈法により合成された $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末(三徳金属工業株式会社)を発生酸素ガス分析の出発試料とした。合成方法を以下に示す。セリウムとジルコニウムの硝酸塩を所定の混合比で混ぜた溶液に NH_4OH 溶液を加えて、セリウム-ジルコニウム水酸化物を共沈させた。その後、空气中 1173 K で 5 h 焼鈍し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末を得た。 CeO_2 の不純物は Fe が 10 ppm 以下であり、 ZrO_2 の不純物は Fe が 25 ppm 以下、 HfO_2 が 0.68 mol% であった。共沈法で合成した試料の正確な ZrO_2 濃度を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Exact concentration of ZrO_2 in the sample

Concentration of ZrO_2	Symbol in Fig. 3.2, 3.3	Exact concentration of ZrO_2
0 %	Z0	0 %
10	Z10	10.41
30	Z30	29.31
50	Z50	50.47
60	Z60	59.71
65	Z65	64.60
80	Z80	79.71

3.2.2 発生酸素ガス分析 (EGA)

CO などの吸着物質が閉回路酸素分析装置内に存在すると、正確な EGA を行えない。というのも、例えば CO が酸素と反応して CO_2 となり、見かけ上、試料が酸素を吸収したかのように見えるためである。そこで、試料を閉回路酸素分析装置に入れる前に、アルミナルツボや試料反応室内部にある吸着物質を取り除くために、試料反応室の予備処理を次のように行った。試料の入れていないアルミナルツボを試料反応室に入れ装置にセットし、純 O_2 ガスを導入し、1323 K まで昇温させた。次に、一度真空に引き、純 O_2 ガスを導入し 5 h 焼鈍した後、冷却した。

その後、試料をアルミナルツボに入れ Fig. 3.1 に示した実験手順により EGA を行った。全ての ZrO_2 濃度の試料で CeO_2 の量を 1.2×10^{-4} mol (20.65mg) になるように秤量し、それをアルミナルツボに入れた。 ZrO_2 濃度が多くなるにつれ、EGA での試料重

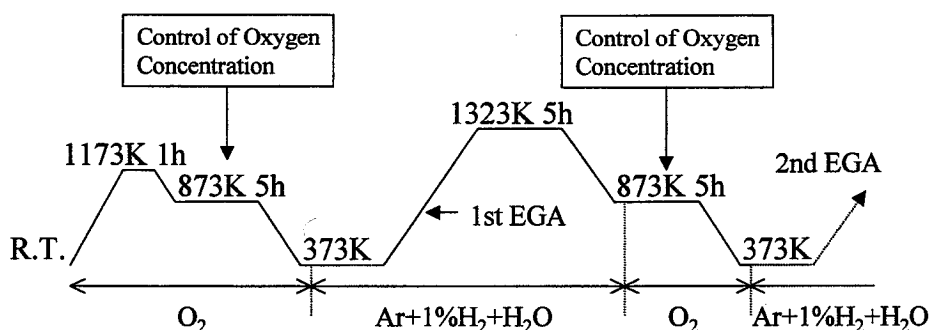


Fig. 3.1 Schematic description of the heating and cooling patterns, used for evolved oxygen gas analysis(EGA).

The heating and cooling rates : 2 K min^{-1} .

量は多くなる。例えば、 ZrO_2 濃度が 50、65 mol%での試料重量はそれぞれ 35.72、47.64 mg となる。試料を入れた試料反応室を閉回路酸素分析装置にセットした後、純 O_2 ガスを閉回路内に導入し、昇温させた。試料に吸着した物質を除去するために、1173 K で一度回路内を真空に引いた。再度純 O_2 ガスを導入し、試料の酸素の組成が $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ となるように、873 K で 5 h 焼鈍した。次に、373 K において、真空に引き $\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$ ガスを回路内に導入し、電気化学的酸素ポンプに一定電圧-1.3 V を負荷して電解を行った。10 h 経って、基底電流 $I_{\infty}(t)$ が十分小さくなったのを確認した後、 2 K/min の速度で試料を昇温させ、水蒸気分圧と水素分圧の比が一定条件下での 1 回目の EGA を行った。試料反応室から電気化学的酸素ポンプまで 2、3 秒で達するので、 2 K/min の昇温速度は十分ゆっくりである。昇温途中試料から酸素が放出され、酸素ポンプを流れる電流 $I(t)$ は $I_{\infty}(t)$ から増大した。1323 K で保持すると $I(t)$ は速やかに減少し 3 h も保持すると完全に、 $I_{\infty}(t)$ まで戻った。そこで、5 h 保持した後、873 K まで降温させた。降温途中には試料は酸化されず、873 K で再酸化処理を行った。873 K で閉回路内を真空に引き、純 O_2 ガスを導入し、5 h 焼鈍し、試料を初期酸素組成($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$)まで再酸化させた。373 K まで降温し、先ほどと同じ手順で 2 回目の EGA を行った。同様の EGA をもう一度行い、合計 3 回の EGA を行った。

3.2.3 粉末 X 線回折 (XRD)

X 線回折装置(株式会社マックスサイエンス、MXP¹⁸、 $\text{Cu} : \text{K}\alpha$ 線)を用いて XRD 分析により EGA の実験前、実験途中、実験後の試料のキャラクタリゼーションを行った。

EGA の実験途中あるいは実験後の試料として、循環ポンプを止め、試料粉末を試料室ごと氷水の中に入れ急冷したものを用いた。

3.3 実験結果

3.3.1 EGA

3.3.1.1 EGA の 1 回目

1 回目の EGA を行って得られた単位時間あたりの放出酸素量(酸素放出速度)-温度-時間変化の曲線(以降、 J_O - T - t 曲線と呼ぶ。)を、Fig. 3.2 に示す。 ZrO_2 を添加しない CeO_2 では 1073 K 付近にピークが、1323 K ではピークあるいはプラトーが観察された。 ZrO_2 を添加すると、新たに 873 K にピークが現れた。873 K と 1073 K 付近のピーク位置は、 ZrO_2 を変化させてもほとんど変わらなかった。 ZrO_2 の濃度が増えるに従い、873 K のピークは増大し、1073 K のピークあるいはプラトーは減少した。1323 K のピークは

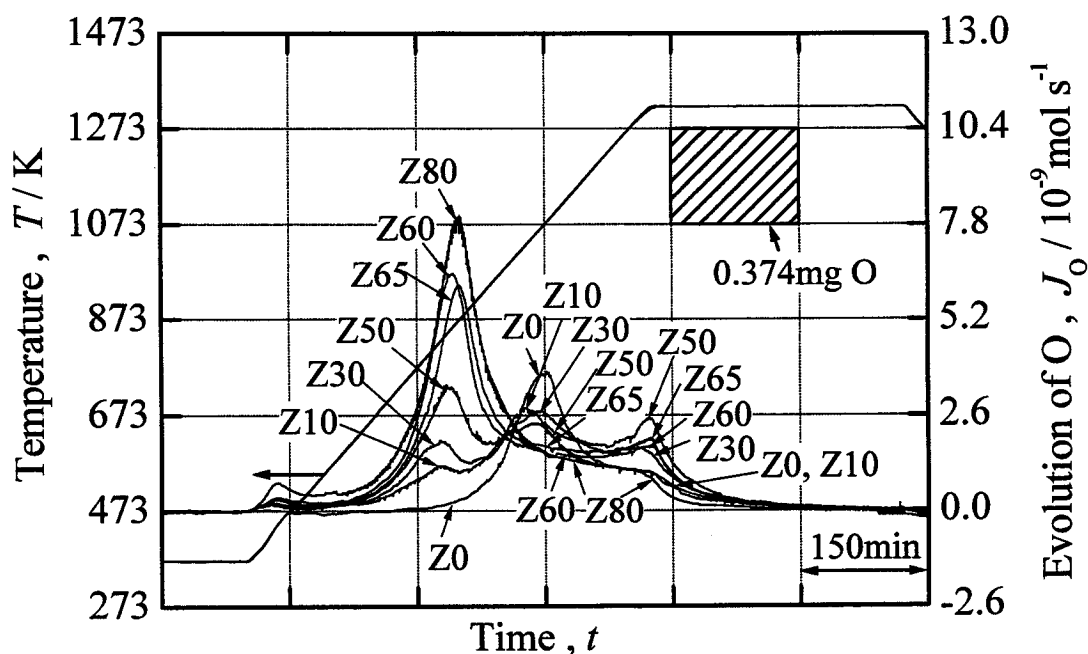


Fig. 3.2 J_O - T - t curves on the 1st evolved oxygen gas analysis (EGA) runs, obtained for CeO_2 - ZrO_2 powders with various ZrO_2 concentrations.

J_O indicates the oxygen evolution rate in mol of O.

The numerical value following Z indicate the concentration of ZrO_2 in mol%, for instance, Z30 indicate ZrO_2 : 30mol%.

The shaded area corresponds to 0.374 mg of O evolved.

ZrO₂ の濃度が 0 から 50 mol%までは、ZrO₂ 濃度が増えるに従い、増大したが、ZrO₂ 濃度が 50 から 80 mol%ではその逆に減少した。1323 K で保持すると、全ての組成で J_0 はすぐに減少した。1323 K で 5 h 保持後、そのままの雰囲気、2 K/min の速度で降温したが、この過程では試料はほとんど酸化されなかった。

3.3.1.2 EGA の 2、3 回目

2 回目の EGA を行って得られた J_0 - T - t 曲線を Fig. 3.3 に示す。ZrO₂ を添加しない CeO₂ では、EGA の 1 回目とほとんど一致する結果となった。ZrO₂ を添加した試料では、1 回目と全く異なった結果となった。1073 K のピークは ZrO₂ の濃度が増えるにつれ、減少し、ZrO₂ 濃度が 60 mol%以上では、ピークはほとんど消失した。ZrO₂ 濃度の同じ試料において EGA 2 回目の 873 K のピークは EGA 1 回目のそれよりさらに大きくなり、2 つのピークに分離する傾向を示した。

EGA の 3 回目 to 得られた J_0 - T - t 曲線と EGA の 2 回目のそれらと比較すると、ほぼ同じか前者のほうがわずかにピークは大きくなった。

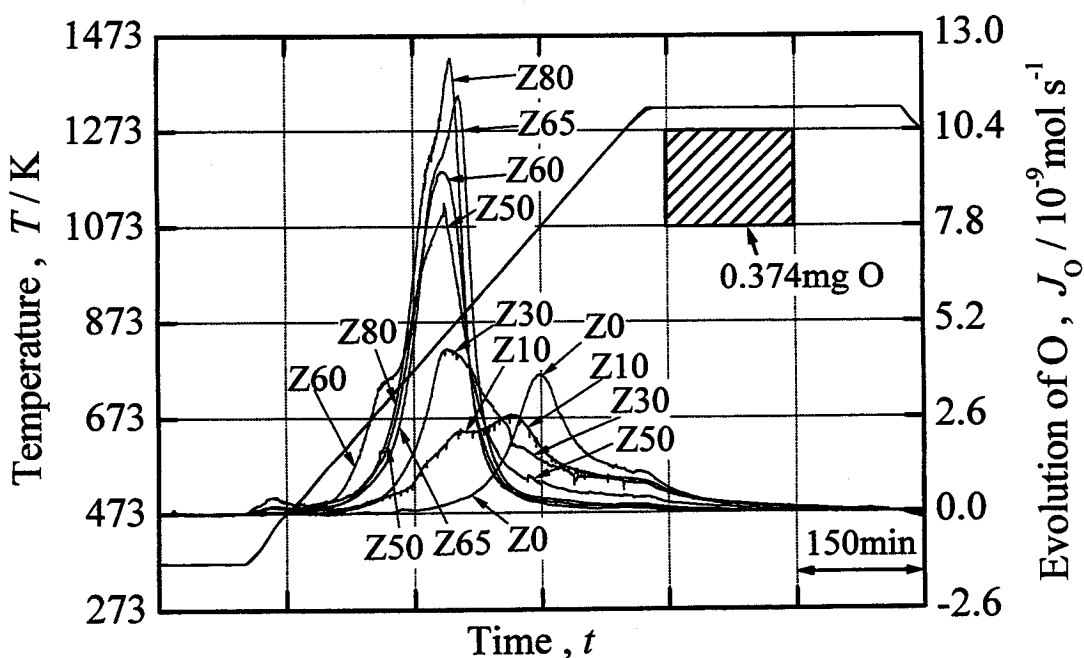


Fig. 3.3 J_0 - T - t curves on the 2nd EGA runs, obtained for CeO₂-ZrO₂ powders with various ZrO₂ concentration.

The numerical value following Z indicate the concentration of ZrO₂ in mol%, for instance, Z30 indicate ZrO₂ : 30mol%.

The shaded area corresponds to 0.374 mg of O evolved.

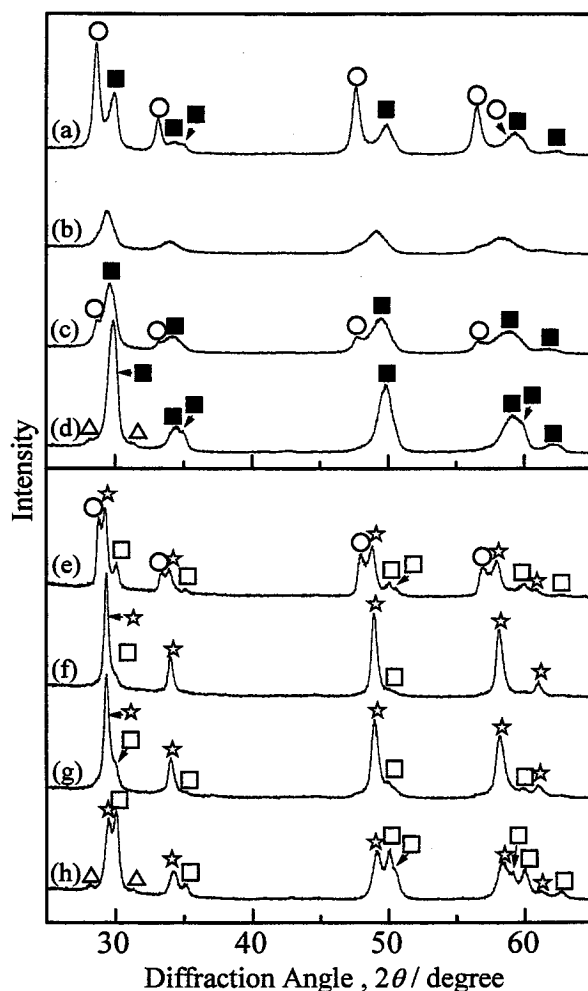


Fig 3.4 Change in the powder X-ray diffraction (XRD) patterns for various $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ powders before and after the 1st EGA run.

(a)~(d) : starting powders which were heated at 1173 K for 5 h, in air after co-precipitated.

(e)~(h) : cooled after annealing at 873 K in O_2 gas for 5h, following the 1st EGA run.

(a), (e) : ZrO_2 : 50 mol%, (b), (f) : ZrO_2 : 60 mol%,

(c), (g) : ZrO_2 : 65 mol%, (d), (h) : ZrO_2 : 80 mol%.

○ : cubic CeO_2 phase with CaF_2 structure;

■ : high-tetragonal;

△ : monoclinic ZrO_2 phase;

☆ : κ phase;

□ : low-tetragonal.

3.3.2 XRD

3.3.2.1 EGA の 1 回目

EGA 分析前における全ての ZrO_2 濃度の試料について XRD 分析を行った。 ZrO_2 が無添加の試料では、 CeO_2 相の単相であった。 ZrO_2 を添加した試料では、 CeO_2 相と正方晶相(以後、h. tet.相と呼ぶ。)の 2 相であった。Fig. 3.4(a)~(d)に、 ZrO_2 濃度が 50、60、65、80 mol%である試料の XRD 結果を示す。 ZrO_2 濃度が増えるに従い、 CeO_2 相

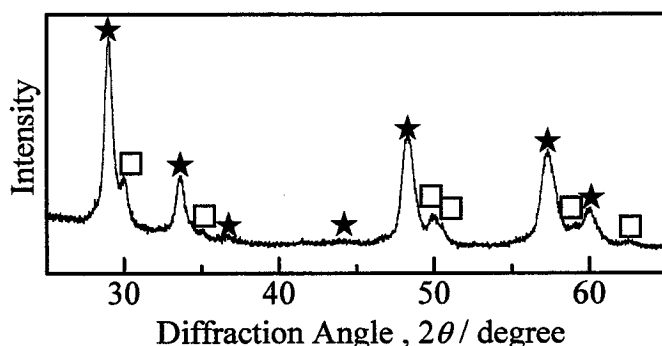


Fig 3.5 Powder XRD pattern for the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ powder with ZrO_2 : 65 mol% quenched after annealing at 1323 K for 5 h on the 1st EGA run.

★ : pyrochlore;

□ : low-tetragonal.

に対する h. tet. 相のピーク強度が増大し、試料にしめる h. tet. 相の割合は増大した。 ZrO_2 濃度が 80 mol% の試料では、単斜晶の m 相がわずかであるが観察された。よって、h. tet. 相の単相領域は ZrO_2 濃度が 80 mol% 付近に存在することがわかった。

ZrO_2 が 0、65、80 mol% の試料について、EGA の後、すなわち還元雰囲気中で 1323K、

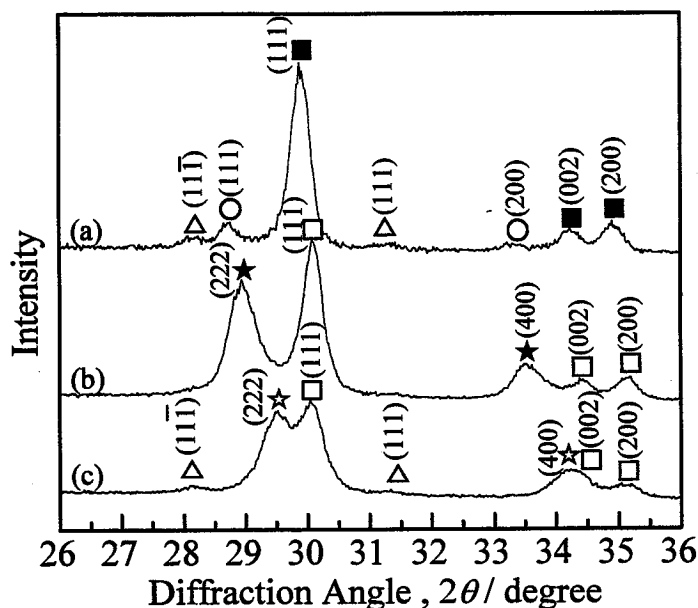


Fig 3.6 Comparison of the powder XRD patterns for two kinds of tetragonal phase appearing when $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ powder with ZrO_2 : 80 mol% was subjected to various treatment.

(a) : annealed at 1323 K in air for 100 h;

(b) : quenched after annealing at 1323 K for 5 h on the 3rd EGA run;

(c) : cooled after annealing at 873 K in O_2 gas for 5 h, following the 1st EGA run.

○ : cubic CeO_2 phase with CaF_2 structure;

■ : high-tetragonal;

□ : low-tetragonal;

★ : pyrochlore;

☆ : κ phase;

△ : monoclinic ZrO_2 phase.

5h 焼鈍の後、急冷し XRD 分析を行った。ZrO₂ が 0 mol% の試料では C 希土構造に類似の単相であった。EGA で求めた組成から Ce_nO_{2n-2} の $n=9$ である Ce₉O₁₆ と推察した。この相は非常に酸化されやすく、XRD の測定中でも酸化された。

ZrO₂ 濃度が 65、80 mol% の結果を Fig. 3.5 と Fig. 3.6(b) にそれぞれ示す。ZrO₂ 濃度が 65 mol% では★で示したパイロクロア相と□で示した正方晶の相であった。パイロクロア相は第一章で述べたように ZrO₂ が 50 mol% 付近に存在する相である。Fig. 3.6(b) に示したように ZrO₂ 濃度が 80 mol% でも、パイロクロア相と正方晶の相の 2 相であった。Fig. 3.6(a) には、h.tet. 相のピークが明瞭になるように ZrO₂ が 80 mol% の試料を 1323 K、100 h、空气中で焼鈍した後の XRD 結果を示す。Fig. 3.6(a) と (b) を比較すると■のピークと□のピークの角度が異なり、前者のほうが低角度に位置した。よって、ZrO₂ の高濃度側には格子定数の異なる 2 つの正方晶が存在することがわかった。□の正方晶は、低酸素分圧下で出現するので l. tet. と以後呼ぶ。よって、EGA 1 回目終了後の ZrO₂ が 65、80 mol% の試料はパイロクロア相と、h.tet. 相でなく l. tet. 相との 2 相であると結論できた。本研究で求めた h. tet. 相の格子定数は $a = 0.5134$ nm、 $c = 0.5233$ nm、l. tet. 相の格子定数は $a = 0.5096$ nm、 $c = 0.5206$ nm であった。ただし、格子定数は擬螢石構造を単位格子として計算した。

3.3.2.2 EGA の 2、3 回目

EGA 2 回目の出発試料となる ZrO₂ 濃度が 50、60、65、80 mol% の試料について XRD 分析を行った。その結果を Fig. 3.4(e)～(h) に示す。また、ZrO₂ 濃度が 80 mol% の低角度の拡大図を Fig. 3.6(c) に示す。Fig. 3.6(c) では☆で示した相と□で示した相とさらにわずかであるが△で示した m 相が観察された。□で示した相のピークは Fig. 3.6(b) の□で示した l. tet. 相のピークと角度が同じであり、l. tet. 相は再酸化しても h. tet. 相に戻らないことがわかった。☆で示した相のピークは Fig. 3.4(e)～(h) でも観察された。ZrO₂ 濃度が 80、65、60 mol% の順で☆で示した相の l. tet. 相に対する相対強度は増大した。ZrO₂ 濃度が 50 mol% での☆で示した相の l. tet. 相に対する相対強度は ZrO₂ 濃度が 60 mol% のそれとほぼ同じであった。また、○で示した CeO₂ 相のピークが観察された。これらのことから、☆で示した相は ZrO₂ 濃度が 50～60 mol% 付近に単相領域が存在する相であることが示唆された。この組成付近に単相で出現するとこれまで報告されている t' 相^[14-16] や φ 相^[17] とは XRD パターンが明らかに異なった。よって、この相は

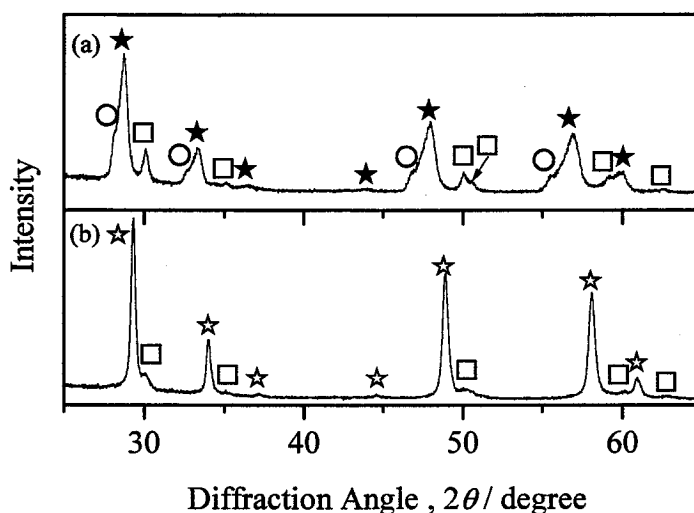


Fig. 3.7 Comparison of the powder XRD pattern for pyrochlore phase with those for κ phase.

(a) : quenched after annealing at 1323 K for 5 h, following the 3rd EGA run with ZrO_2 : 50 mol%,

(b) : cooled after annealing at 873 K in O_2 gas for 5 h, following the 3rd EGA run with ZrO_2 : 60 mol%,

■ : high-tetragonal; □ : low-tetragonal; ★ : pyrochlore;
☆ : κ phase; ○ : CeO_2 phase.

新規な相であり、 κ 相と名づけた。Fig. 3.7(a)には EGA 3 回目の実験終了後、1323K から急冷させた ZrO_2 : 50 mol% の試料、Fig. 3.7(b)には EGA 3 回目の実験終了後、873 K、5 h 再酸化させた ZrO_2 : 60 mol% の試料の XRD 結果を示す。これらの比較から κ 相の XRD パターンはパイロクロア相とよく似たパターンであることがわかる。また、パイロクロア相で見られた 2θ が 34、45° 付近の微小ピークも κ 相においても観察された。このことから、 κ 相とパイロクロア相の結晶構造の類似性が示唆された。ただし、 κ 相の結晶構造については、後の章で詳細に述べる。

ZrO_2 が 0、30、50、65、80 mol% の試料について、EGA の 3 回目実験後、1323 K から急冷し XRD 分析を行った。 ZrO_2 が 0 mol% では EGA 1 回目と同じ C 希土構造に類似の単相であった。Fig. 3.8 には、 ZrO_2 が 30、50、65、80 mol% の試料の XRD パターンを示す。 ZrO_2 濃度が 30 mol% では CeO_2 相、パイロクロア相と、わずかに 1. tet. 相が観察された。 CeO_2 相は Ce_9O_{16} ? 相が酸素分析装置から取り出す際に、酸化し、生じたと推察する。 ZrO_2 濃度が 50 mol% では、パイロクロア相とわずかに CeO_2 相と 1. tet. 相が観察された。 ZrO_2 濃度が 65、80 mol% ではパイロクロア相と 1. tet. 相が観察された。 ZrO_2 濃度が 65 mol% の試料では、EGA 1 回目終了後とほぼ同じ結果であった。

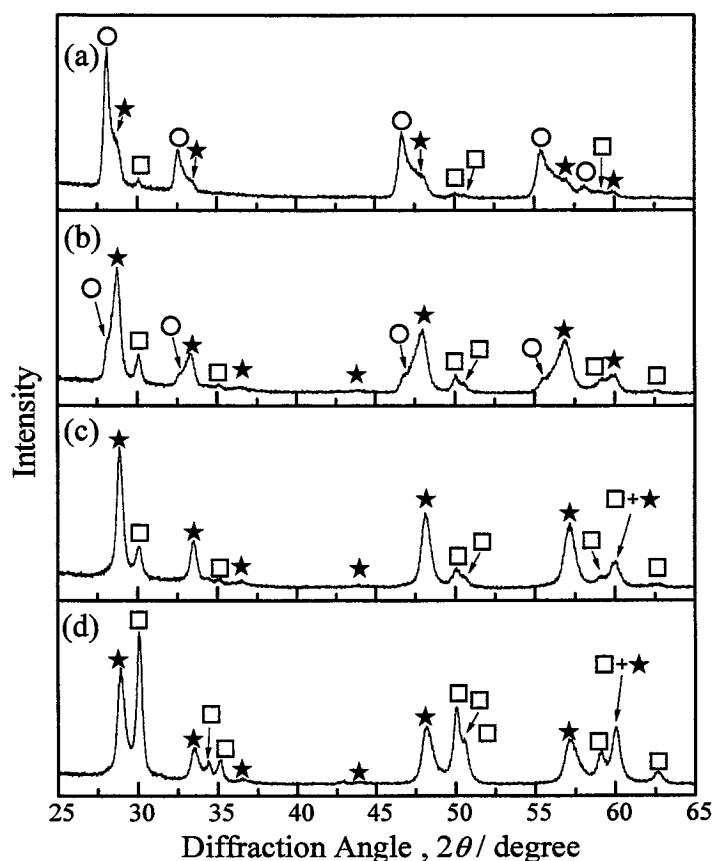


Fig. 3.8 Comparison of the powder XRD patterns for the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ powders with various ZrO_2 concentration, quenched after annealing at 1323 K for 5 h on the 3rd EGA run.

(a) : ZrO_2 : 30 mol%, (b) : ZrO_2 : 50 mol%,

(c) : ZrO_2 : 65 mol%, (d) : ZrO_2 : 80 mol%.

○ : CeO_2 phase;

□ : low-tetragonal;

★ : pyrochlore.

ZrO_2 濃度が増大するにつれ、パイロクロア相のピーク強度は、 ZrO_2 濃度が 0~50 mol% では増大し、 ZrO_2 濃度が 50~80 mol% では減少した。したがって、パイロクロア相が ZrO_2 濃度の 50 mol% 付近に単相領域があると判断でき、このことは過去の報告^[18]と一致した。本来なら ZrO_2 濃度が 30、50 mol% の試料に l. tet. 相は存在しないのに、実際はわずかに l. tet. 相が存在した。これは、 CeO_2 相と l. tet. 相が未反応のために残ったためと推察される。

3.4 考察

3.4.1 EGA 1 回目に対応する定性的状態図

ZrO_2 を添加していない試料を還元すると試料の組成は、Fig. 3.9 に示した

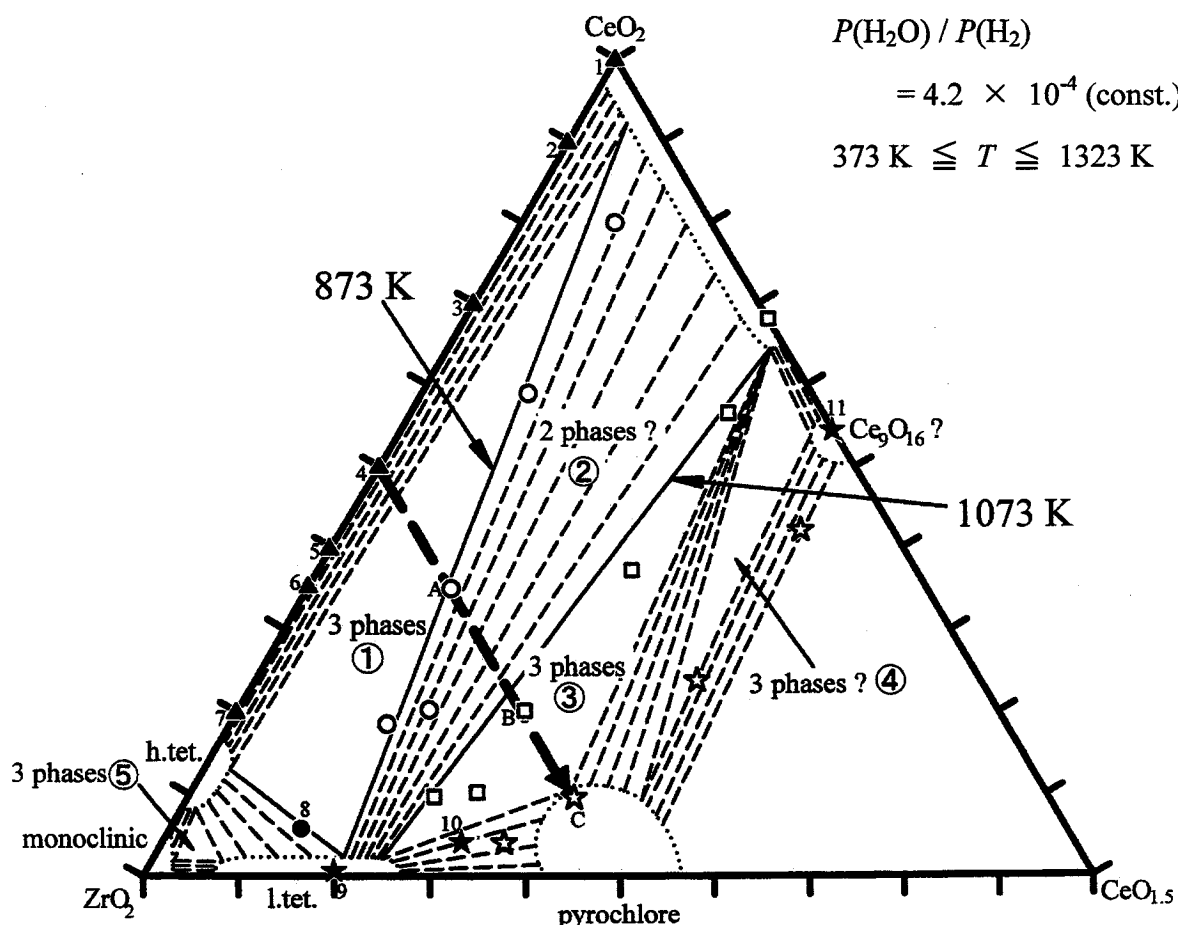


Fig. 3.9 Qualitative phase diagram in the ternary CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 system, evaluated from the J_0 - T - t curves on the 1st EGA run.

▲ : starting composition,

○, ●, □ : evaluated from the area of J_0 peak,

☆, ★ : final composition.

The solid points indicate the sample subjected to XRD analysis.

The bold arrow is an example of reduction-composition path, e.g., for ZrO_2 : 50 mol%. The intersection of 3-phase region ①, corresponds to a J_0 peak appearing at the lowest temperature.

The oxygen chemical potential decrease clock-wise from ZrO_2 - CeO_2 to ZrO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ line.

CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 の 3 元系状態図において CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ の 2 元系の直線上を CeO_2 から $\text{CeO}_{1.5}$ に向かって変化していく。試料の酸素放出量から試料の組成を決めることができ、1 mol の CeO_2 から 0.5 mol の O_2 が放出されると試料の組成は $\text{CeO}_{1.5}$ となる。 ZrO_2 を添加した試料を還元すると、試料全体での Ce と Zr の組成比は当然変化しないので、試料組成は CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ ラインに平行に変化する。最終的に Ce の四価のイオンが、全て三価になると、試料組成は ZrO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ のラインに達する。

EGA 1 回目の J_0 - T - t 曲線の 873、1073 K のピークを分離し、それぞれのピーク終了時の組成をそれぞれ○と□で、Fig. 3.9 に示した。また、EGA 1 回目の出発時を▲で、

終了時を☆、★で示した。例えば、 ZrO_2 が 50 mol% の試料では組成変化は太い矢印で示される。EGA 分析前の組成は▲4、873、1073 K のピーク終了時の組成は、それぞれ、○A、□B であり、還元雰囲気 1323 K、5 h 保持したときの試料組成は☆C となる。Fig. 3.9 において、黒塗りのシンボルはその組成で XRD 分析を行ったことを示す。●8 では EGA での還元途中で試料をそのままの雰囲気から急冷し、XRD 分析を行った。

Fig. 3.9 で○と□はそれぞれ一直線に並んだ。○と□を通るそれぞれの直線上ではピークの温度が同じということになる。EGA は $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ が一定の条件で実験を行っているので、温度が同じということは酸素分圧、すなわち、酸素の化学ポテンシャルも等しく○や□を通る直線は 2 相共存線(タイ-ライン)を示す。

EGA 1 回目の出発試料の XRD 結果から CeO_2 - ZrO_2 の 2 元系では、 ZrO_2 濃度が 0、100 mol% にはそれぞれ CeO_2 相と m 相が、 ZrO_2 の高濃度側には h. tet. 相が存在するので、Fig. 3.9 に示すようになる。次に、EGA 1 回目終了後、すなわち、還元雰囲気 1323 K、5 h 保持した後、そのままの雰囲気で急冷した試料の XRD 結果から、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ の 2 元系では中間組成には Ce_9O_{16} ? 相の単相領域が存在する(★11)。また、 $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 の 2 元系では $X_{\text{Ce}} : X_{\text{Zr}}$ が 1 : 1 の組成付近にパイロクロア相、 ZrO_2 の高濃度の組成には l. tet. 相が存在する。よって、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ と $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 の両 2 元系は Fig. 3.9 のように図示できる。ただし、Fig. 3.9 での単相領域は傾向だけを示し、点線で表した。●8 では XRD の結果から h. tet. 相と l. tet. 相の 2 相と考えられ、このシンボルを通るように h. tet. 相と l. tet. 相のタイ-ラインが引けると考えられる。

PrO_2 - $\text{PrO}_{1.5}$ の 2 元系において 2 相領域では J_0 - T - t 曲線はピークを、非化学量論組成の化合物、すなわち、広い 1 相領域の化合物ではプラトーを示した^[19]。自由度を考えると、3 元系の 3 相領域は 2 元系の 2 相領域と等価であり、3 元系の 2 相領域は 2 元系の 1 相領域と等価である。よって、3 元系の 3 相領域ではピークを、2 相領域ではプラトーを示すと考えられる。従って領域①、③は 3 相領域と結論できる。領域②も 3 相領域の可能性はあるが、 ZrO_2 濃度が 60、65 mol% の J_0 - T - t 曲線を見ると、1073K ではピークと言うよりもプラトーであり、領域②を 2 相領域と考えたほうが自然である。以上のことから最終的に CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 の 3 元系での状態図は Fig. 3.9 となる。ここで、組成の明確なタイ-ラインは実線で、そうでないタイ-ラインは破線で示した。なお、この状態図は、温度を変化させながら測定した EGA 結果を解析したものであ

り、あくまで $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2) = 4.2 \times 10^{-4}$ 下での 373~1323 K の定性的な状態図であることを強調する。

この状態図から、873、1073、1323 K での J_0 - T - t 曲線のピークはそれぞれ、領域①、②、③での相変化に対応した酸素放出であり、酸素放出挙動は熱力学的な因子に大きく支配されていると結論できた。また、 ZrO_2 を添加すると低温での酸素放出量は増えたのは、 ZrO_2 を添加すると CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ の 2 元系にはない 873 K で酸素を放出する 3 相領域①が存在するため、 ZrO_2 を添加していない CeO_2 よりも低温で酸素を放出し、 ZrO_2 濃度が増えるつれ領域①は大きくなるからと結論できた。

3.4.2 EGA 2、3 回目に対応する定性的状態図

EGA 2 回目の酸素放出挙動と XRD の結果から EGA 1 回目と同様に定性的状態図を作成した。EGA 2 回目の J_0 - T - t 曲線のピークを分離し、873 K の低温側、873 K の高温側、1073 K の、それぞれのピーク終了時の組成を▽、○、□で示した。△、▲は EGA 2 回目の実験前の試料組成、☆、★は EGA 2 回目の終了時の試料組成である。EGA 3 回目の結果から計算した試料組成もこれらのシンボルと全く重なった。また、▲、★は XRD 分析を行った試料組成である。○は ZrO_2 濃度が 10~50 mol% で直線となり、60~80 mol% では別の直線となった。また、▽、□もそれぞれ直線となった。 CeO_2 - ZrO_2 の 2 元系では EGA 1 回目と大きく異なり、新規な相である κ 相の単相領域が ZrO_2 濃度の 50~60 mol% に存在し、 ZrO_2 の高濃度側には 1. tet. 相の単相領域が存在する。従って、 CeO_2 - ZrO_2 の 2 元系は Fig. 3.10 のようになる。 $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 の 2 元系、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ の 2 元系では Fig. 3.9 とほぼ同じとなる。以上の解析から、EGA 2 回目の状態図は Fig. 3.10 となる。

EGA 1 回目の J_0 - T - t 曲線と EGA 2、3 回目のそれらと大きく異なったのは、 CeO_2 - ZrO_2 の 2 元系に κ 相が出現し相関係が大きく変わったためである。2 つの状態図を見ると、出発組成である CeO_2 - ZrO_2 線から☆、★を結んで得られる還元終了時の組成線まで 3 相領域が大きく広がっているのは Fig. 3.10 の ZrO_2 濃度が 50~80 mol% の組成であり、一見、助触媒としては κ 相を含む ZrO_2 濃度が 50~80 mol% のどの組成の試料でも適していると考えられる。しかし、本研究での EGA で用いた試料の試料重量は ZrO_2 濃度が多いほど多くなるので、試料の単位重量あたりの放出量は ZrO_2 濃度が 50~80 mol% では ZrO_2 濃度が多いほど小さくなる。従って、助触媒として最適なのは κ 相が出現し

ている ZrO_2 濃度が 50~60 mol% の試料と結論できる。

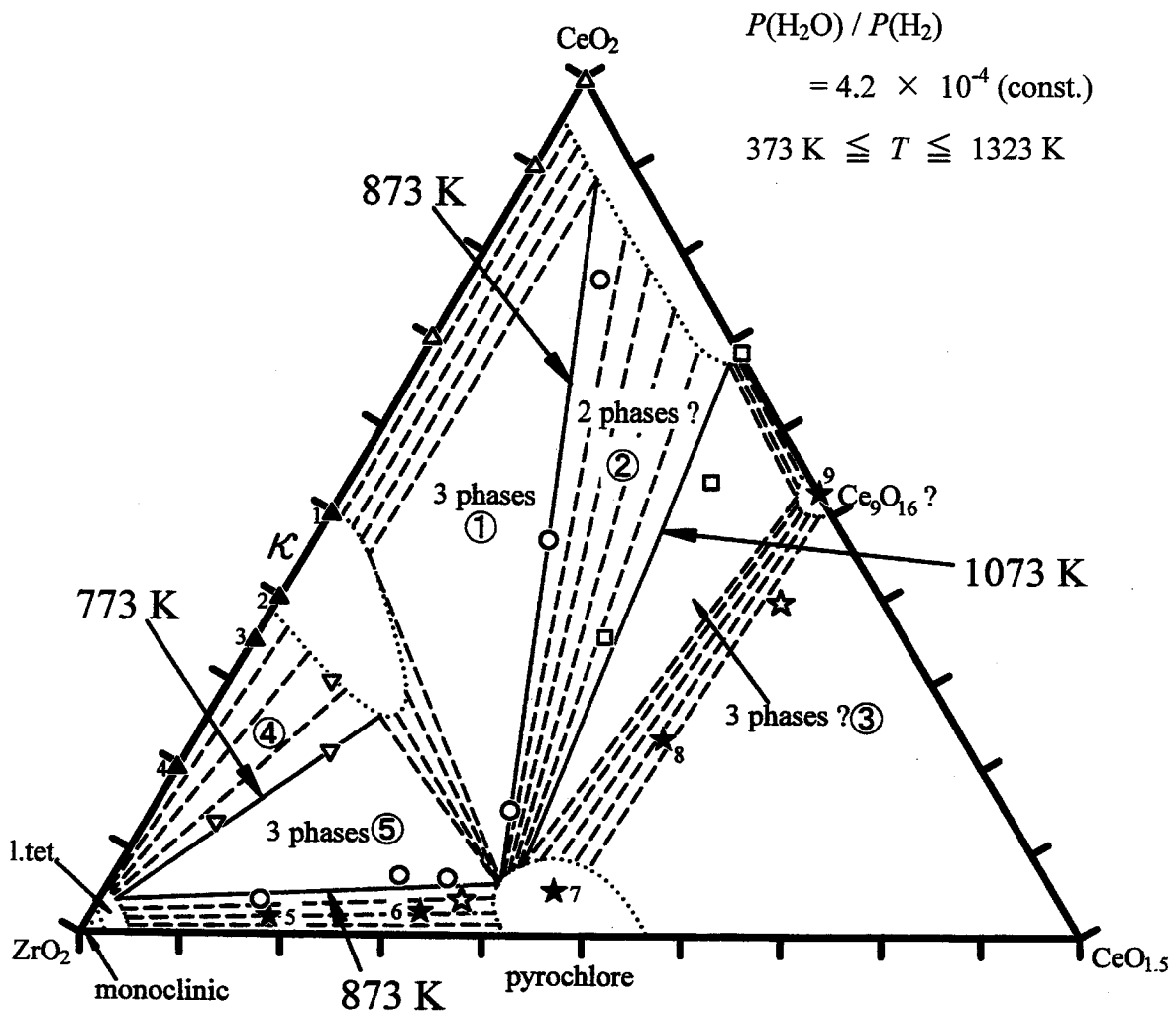


Fig. 3.10 Qualitative phase diagram in the ternary $\text{CeO}_2\text{-CeO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ system, evaluated from the $J_0\text{-}T\text{-}t$ curves on the 2nd and 3rd EGA runs.

△, ▲ : starting composition,
○, □, ▽ : evaluated from the area of J_0 peak,
☆, ★ : final composition.
The solid points indicate the sample subjected to XRD analysis.

3.5 結言

共沈法により合成した種々の組成の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末を水蒸気分圧と水素分圧が一定下における $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ガス中で 1323 K まで昇温し、発生酸素ガス分析(EGA)を行った。単位時間あたりに放出される酸素量 J_0 と温度 T 、時間 t の関係を記録した後、873 K まで降温して、純 O_2 ガス中で酸化し、再び 373 K から昇温して EGA を行った。

この操作を合計3回繰り返し、得られた3種類の J_0 - T - t 曲線を比較することにより、次の結論を得た。

- (1) CeO_2 粉末では、 J_0 のピークは 1073 K 付近と比較的高温に位置した。873 K で再酸化させ EGA を繰り返しても J_0 - T - t 曲線に大きな差異は認められなかった。
- (2) CeO_2 - ZrO_2 粉末の EGA 1 回目の J_0 - T - t 曲線には、より低温の 873 K 付近に新たなピークが現れ、 ZrO_2 の濃度の増加とともに大きくなった。
- (3) CeO_2 - ZrO_2 粉末の EGA 2、3 回目の J_0 - T - t 曲線は EGA 1 回目のそれと大きく異なる形状であった。 ZrO_2 が 45 から 65mol% 付近に、これまで報告されていない新規な相 κ 相が現れることにより助触媒としての低温特性は大幅に良くなった。
- (4) 酸素の放出挙動は熱力学的因子が支配的であった。
- (5) J_0 - T - t 曲線を解析し、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 三元系における2種類の定性的状態図を作製した。
- (6) ZrO_2 を添加した粉末の低温における放出酸素量が CeO_2 粉末より大きいのは、 CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ の二元系にはない広い三相領域(CeO_2 、h. tet.、l. tet.)が存在するためである。
- (7) 水蒸気分圧と水素分圧の比が一定下での EGA は三元系酸化物の状態図の決定と未知の化合物の発見に有効であることがわかった。

参考文献

- [1] 平成 11 年度 運輸白書, 運輸省, 1999.
- [2] P. Fornasiero, R. D. Monte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani : *J. Catal.*, **151**, (1995), 168.
- [3] R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, J. Kaspar : *J. Alloys Comp.*, **275-277**, (1998), 877.
- [4] 大幡知久 : 希土類, **17**, (1990), 37.
- [5] 小澤正邦、木村希夫、曾布川英夫、横田幸治 : 豊田中央研究所 R&D レビュー, **27(3)**, (1992), 43.
- [6] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai : *J. Alloys Comp.*, **193**, (1993), 73.
- [7] S. Matsumoto, N. Miyoshi, T. Kanazawa, M. Kimura, M. Ozawa : *Catalytic Sci. Technology*, **1**, (1991), 49.

- [8] T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Kakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, M. Sato : *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 6464.
- [9] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai : *J. Materials Sci.*, **26**, (1991), 4818.
- [10] T. Murota, T. Hasagawa, S. Aozasa : *J. Alloys Comp.*, **193**, (1993), 298.
- [11] M. Funabiki, T. Yamada, *SAE Paper*, No. 881684, 1988.
- [12] S. Yao, H. Tanaka, Y. Watanabe, Z. Kozuka : *Mater. Trans. JIM*, **34**, (1993), 689.
- [13] S. Yao, H. Uchida, Z. Kozuka : *Mater. Trans. JIM*, **31**, (1990), 999.
- [14] S. Meriani : *Mater. Sci. Tech.*, **71**, (1985), 369.
- [15] S. Meriani : *J. Physique*, **47**(2), (1986), 485.
- [16] M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, M. Yoshimura : *Phys. Rev. B*, **51**(13), (1995), 8018.
- [17] V. Rongo, D. Minichelli : *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(11), (1973), 600.
- [18] M. Yoshimura, T. Sata : *Bull. Tokyo Institute of Technology*, **108**, (1972), 25.
- [19] S. Yao, H. Tanaka, Y. Watanabe, Z. Kozuka : *Mater. Trans. JIM*, **34**, (1993), 689.

第四章 Ca をドーブしたセリア・ジルコニア粉末の

酸素放出挙動

4.1 緒言

前章に示したように、共沈法で合成された 2 相共存(c 相と h. tet.相)の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末を 1323 K まで還元し、873 K で再酸化すると ZrO_2 濃度が 50~60 mol% 付近に、新規な κ 相が出現することを見出した。しかしながら、この κ 相は単一相でなく、他の相も混在していた。これは、出発試料が 2 相共存試料であったためと予想された。

出発試料となる単一相を得るために、 $X_{\text{Ce}} / X_{\text{Zr}} = 2 / 3$ の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末を圧粉成型後、1773 K で 50 h 焼結させたが単一相は得られなかった。しかしながら、Ca を 2 mol% 添加し、同条件で固相焼結させることにより単一相(t')が得られた。そこで、この章ではこの単一相を出発試料として前章と同様の手順で κ 相を合成し、その酸素放出挙動を発生酸素ガス分析(EGA)により調べた。

4.2 実験方法

4.2.1 試料合成

$X_{\text{Ce}} / X_{\text{Zr}} = 2 / 3$ の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末(三徳金属工業株式会社)に CaCO_3 (株式会社高純度化学研究所 99.99%)を $X_{\text{Ca}} / (X_{\text{Ce}} + X_{\text{Zr}} + X_{\text{Ca}}) = 0.020$ になるように秤量し、ボールミルを使い混合した。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末は、第三章のものと同一である。混合した粉末を 270 MPa で圧粉成型し、ペレットを 1773 K、50 h 空気中で固相反応させた。その後、電気炉の電源を切って自然冷却させ、試料を得た。得られた試料は粉末 XRD 分析によりキャラクタリゼーションを行った。XRD 分析には X 線回折装置(マックスサイエンス株式会社、MXP¹⁸、Cu : $\text{K}\alpha$ 線)を使用した。

4.2.2 発生酸素ガス分析(EGA)

発生酸素ガス分析は前章と同様の方法で行った。ただし、試料重量は Ce^{4+} が前章と同じ $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ となるように、42.93 mg とした。

4.3 実験結果

4.3.1 出発試料の XRD 分析結果

$X_{\text{Ce}} : X_{\text{Zr}}$ が 2 : 3 のセリア-ジルコニア粉末に Ca を 2 mol% ドープし、1773 K、50 h、

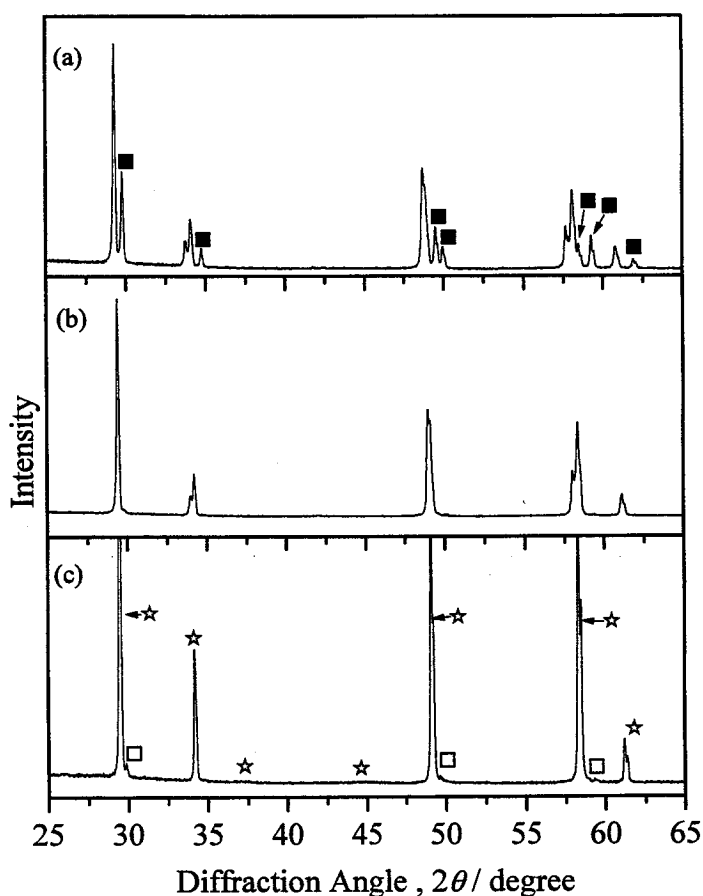


Fig. 4.1 Comparison of the powder XRD patterns for t' and κ phases, appearing in the ceria-zirconia powders, $\{(X_{\text{Ce}} / X_{\text{Zr}}) = 2 / 3\}$, (a) : without CaO and (b), (c) : doped with 2 mol% CaO.

(a) : annealed at 1773 K in air for 50 h without CaO;

(b) : annealed at 1773 K in air for 50 h doped with 2 mol % CaO;

(c) : re-oxidized at 873 K in O_2 gas for 5 h, after the 3rd EGA run, when t' phase doped with 2 mol% CaO was used as a starting phase.

■ : high-tetragonal;

□ : low-tetragonal;

unmarked : t' ;

☆ : κ phase.

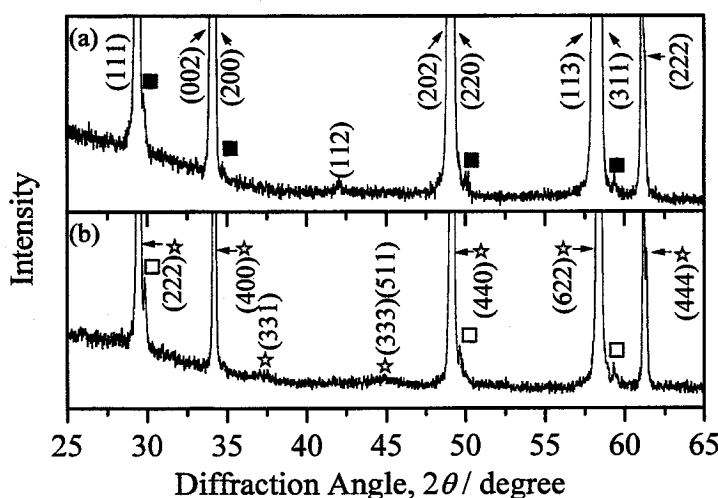


Fig. 4.2 Magnified figures of the powder XRD patterns for t' and κ phase, appearing in the ceria-zirconia powders, $\{(X_{Ce}/X_{Zr}) = 2/3\}$ doped with 2 mol% CaO.

(a) : t' phase,

(b) : κ phase.

Diffraction peak due to (112) implies displacements of oxygen atoms in the t' phase.

Diffraction peaks for κ and t' phase were indexed on the basis of pyrochlore and pseudofluorite structure, respectively.

空气中で固相反応させ、電気炉の電源を切って自然放冷させて得た試料の XRD 分析結果を Fig. 4.1(b)に示す。Fig. 4.1(a)には、Ca をドーピングしない X_{Ce}/X_{Zr} が 2/3 のセリア-ジルコニア粉末を同様の条件で固相反応させて得た試料の結果を示す。Fig. 4.1(a)、(b)の無印のピークは正方晶であり、t'相と同定した。Fig. 4.2(a)には、Ca をドーピングした t'相{Fig. 4.1(a)}の拡大図を示す。2θ = 42° 付近のところに(112)が観察された。ただし、単位格子を擬螢石構造として指数をつけた。この(112)のピークは、酸化物イオンの変位に起因するピークである^[1]。Fig. 4.1(a)では■で示した h.tet.相のピークが観察されるが、Fig. 4.1(b)では h.tet.相はわずかに観察されるだけで、Ca をドーピングすることにより h.tet.相の析出量は大きく減少した。

4.3.2 EGA 結果と EGA 終了後の試料の XRD 分析結果

Ca をドーピングしたほぼ単一相の t'相を出発試料として EGA を行った結果を Fig. 4.3 に示す。EGA の 1 回目は t'相の酸素放出速度-温度-時間曲線(J_O - T - t 曲線)を示す。 J_O - T - t 曲線のピークは 973 K 付近に位置し、1073 K から 1323 K まではプラトーとなった。EGA の 2 回目は、EGA の 1 回目と放出挙動は大きく異なり、573 K 付近から酸素を放出し、ピークは 773 K 付近に位置した。また、EGA の 1 回目にあった高温部のプラ

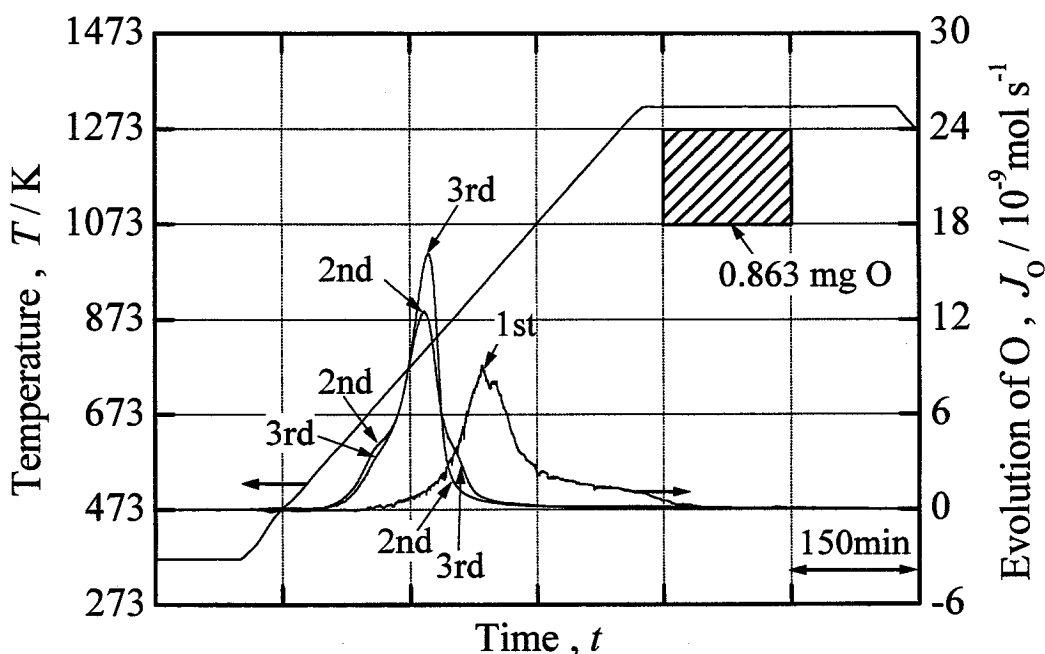


Fig. 4.3 Comparison of the J_0 - T - t curves obtained when ceria-zirconia powders, $\{(X_{Ce}/X_{Zr}) = 2/3\}$ doped with 2 mol% CaO were heated three times to 1323 K. The starting phase, t' , was prepared by annealing at 1773 K in air for 50 h.

トーは2回目にはなかった。EGAの3回目は2回目とほぼ同じであったが、ピーク頂点での J_0 は2回目より大きくなった。

EGAの3回目終了後、873 K、5 h、酸素中で再酸化させた試料のXRD分析結果をFig. 4.1(c)に、その拡大図をFig. 4.2(b)に示す。Fig. 4.1(c)では、 2θ が 34° 、 49° 、 53° 付近のピークは一本であり、この試料はほぼ単一相の立方晶であった。また、Fig. 4.2(b)を見るとブロードであるが 37° 、 45° 付近にピークが見られた。このピークは前章で示した κ 相に特有のピークである。よって、この試料は κ 相であり、EGAの2、3回目の酸素放出挙動はほぼ単一相の κ 相のものであることが確認できた。

4.4 考察

ほぼ単一相の t' 相を出発試料とし、Ar + 1% H_2 中1323Kで還元し、純 O_2 中再酸化を行ったところ、Fig. 4.1に示したようにほぼ単相の κ 相が得られた。前章では、2相共存試料を用いたため、未反応の相が残ったと判断できる。よって、これらのことから、単一な準安定 κ 相の生成には出発試料は単一相であることが極めて重要であると示唆された。

この章で得られた κ 相の酸素放出挙動と、前章に示した 2 相共存試料を出発試料として得られた他の相が混在している κ 相とを比較したところ、前者の J_0 - T - t 曲線のピーク温度は後者より 50 K ほど低く、また、前者のピーク高さは後者より 1.5 倍とかなり大きかった。これは、この章で示した κ 相が単相であることに起因すると推察された。

Ca をドーピングせずに $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}} = 2/3$ の CeO_2 - ZrO_2 粉末を 1773 K、50 h で固相焼結したものは t' 相と h. tet.相の 2 相であった。当初、Ca をドーピングしないものはカチオンの拡散が遅く、50 h の焼結時間では短いので、未反応の h. tet.相が残ったため 2 相であったと考えていた。しかしながら、第一章の Fig. 1.6 に示した、準安定-安定状態図^[2]を参考にすると、 $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}} = 2/3$ の 1773 K では、立方晶(c 相)と正方晶(h. tet.相)の 2 相であり、時間を長くしても変わらないと判断できる。また、Ca をドーピングしたものが単相の t' 相であったのは、 ZrO_2 に Ca を添加すると高温の立方晶が安定化するのと同じ原理、つまり、2 相領域(c + h. tet.)と c 相単相領域の相境界線が Ca をドーピングすることにより低温にシフトしたためと考えられた。以上のことから、Ca をドーピングしなくても固相焼結温度を高くし、高温の c 相単相領域で固相焼結してやれば、 t' 相の単一相が得られることが示唆された。

4.5 結言

Ca をドーピングした $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}} = 2/3$ の組成の単一な t' 相を合成し、それを出発試料として発生酸素ガス分析(EGA)を行い、次の結論を得た。

- (1) 単一な t' 相を出発試料として、Ar + 1% H_2 中 1323K で還元し、純 O_2 中で再酸化を行ったところ、単相の κ 相が得られた。よって、単一な準安定 κ 相の生成と出発試料の単一性が深く関与していることが示唆された。
- (2) 単相の κ 相の酸素放出挙動は、2 相共存試料を出発試料として得られた他の相が混在している κ 相より低温で放出速度が大きかった。

参考文献

- [1] M. Yashima, S. Sakai, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura : *Acta Cryst.*, **B50**, (1994), 663.

[2] 八島正知、吉村昌弘：まてりあ, **34**(4), (1995), 448.

第五章 固相焼結法により得られた単一相で

ある $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 粉末の酸素放出挙動

5.1 緒言

前章では、Ca をドープした単相の t' 相から単相の κ 相を合成した。このことから単一な準安定 κ 相の生成と、出発試料の相の単一性とは深く関与していることが示唆された。しかしながら、前章では Ca をドープしており、第三元素を添加していない $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末においても単相の κ 相が得られるかを確認する必要があった。

また、前章では、Ca をドープしなくても、立方晶の単相領域が出現する高温で焼鈍し冷却すれば、 t' 相や t'' 相の単相が得られることが示唆された。この t' 相や t'' 相とは第一章の序論で説明した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の 2 元系に出現する準安定相である。

そこで、この章では、第三元素を添加しない種々の Zr 濃度である単一な t' 相や t'' 相 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$: $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$) を出発試料として、前章と同様に還元と再酸化を行った試料の酸素放出挙動を発生酸素ガス分析(EGA)により調べ、 κ 相の存在領域について検討した。また、助触媒として高温での安定性についての知見を得るため、 κ 相を 1323 あるいは 1423 K において純 O_2 ガス中で焼鈍し、引き続き EGA を繰り返し行い、酸素放出挙動や相がどのように変化するかを調べた。

5.2 実験方法

5.2.1 出発試料の合成

CeO_2 (三井金属鉱業株式会社 : 99.93 mass%) と ZrO_2 (三井金属鉱業株式会社 : 99.97 mass% : ただし、1.73 mass% の HfO_2 を含む。) の粉末を原料粉末とした。 CeO_2 に含まれる不純物は $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.001 \text{ mass\%}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 < 0.03 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3 < 0.01 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} < 0.01 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3 < 0.01 \text{ mass\%}$ である。一方、 ZrO_2 粉末に含まれる不純物は $\text{SiO}_2 < 0.01 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.001 \text{ mass\%}$ 、 $\text{TiO}_2 < 0.005 \text{ mass\%}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3 < 0.01 \text{ mass\%}$ である。原料粉末を $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ の組成式で $x = 0.200, 0.400, 0.500, 0.600$ (以降、それぞれ $x = 0.2$ 、

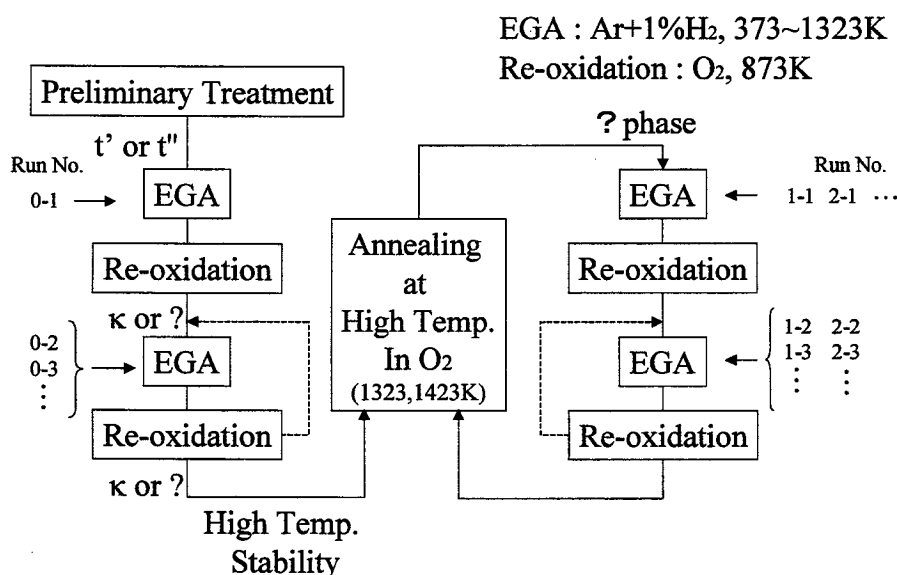


Fig. 5.1 Schematic description of a series of Evolved Gas Analysis (EGA).

The first numerical value in Run No. indicates the annealing in O₂ at high temperature, and the second numerical value following “-” indicates the number of EGA run after the preliminary treatment or the annealing in O₂ at high temperature.

0.4、0.5、0.6 と表記。)になるように秤量し、ボールミルを使って混合した。その後、270 MPa で圧粉成型しペレットとした。そのペレットを 1823 K、ただし、 $x=0.6$ では 1923 K において、50 h 空气中で固相反応させた。電気炉の電源を切り、自然に冷却させ、出発試料となる単一な t' 相、 t'' 相を得た。

5.2.2 発生酸素ガス分析(EGA)

これまでの章と同様の方法でアルミナルツボや試料反応室にある吸着物質を取り除き、発生酸素ガス分析(EGA)を行った。この章では様々な処理を加えながら繰り返し EGA を行った。そのことについてまず Fig. 5.1 を用いて概説する。

出発試料である t' や t'' 相をアルミナルツボに入れ装置にセットした。 $x=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ の試料重量は、それぞれ、20.70、24.36、30.50、35.32、42.90 mg であり、試料に含まれる Ce の量が、 1.2×10^{-4} mol の一定となるようにした。試料に吸着した CO などを取り除くために、予備処理を行い、続けて EGA をおこなった(Run No. 0-1)。EGA 終了後の還元された試料を 873K で再酸化させ EGA を行った(Run No. 0-2)。再現性の確認のため再酸化を行い、続けて EGA を行った(Run No. 0-3)。ただし、 $x=0.2, 0.6$ ではこれを省略した。次に、 κ 相の高温安定性に関する知見を得るために、酸素中

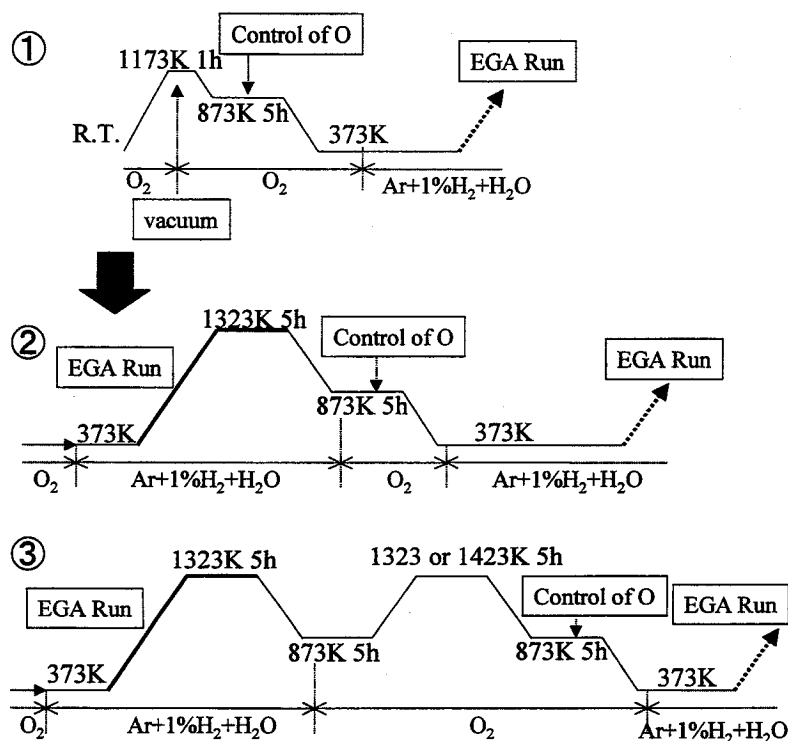


Fig. 5.2 Schematic description of the heating and cooling patterns used for the EGA.

- ① : preliminary vacuum treatment at 1173 K;
- ② : EGA run in a reducing gas;
- ③ : EGA run in a reducing gas and a successive annealing at 1323 or 1423 K in O_2 gas.

高温での焼鈍を行い、その試料の EGA を行った(Run No. 1-1)。結果で詳細に述べるが、焼鈍後の試料は κ 相でなく t^* 相であった。この t^* 相から κ 相が合成できるかを調べるために、Run No. 1-1 の EGA の後、還元試料を再酸化させ、EGA を繰り返し行った(Run No. 1-2、1-3)。ただし、 $x = 0.2$ 、 0.6 では Run No. 1-3 を省略した。さらに、焼鈍後の試料の酸素放出挙動の再現性を調べるために酸素中焼鈍を行い、同様の手順で EGA を繰り返した(Run No. 2-1、2-2・・・)。Run No.の付け方は、始めの数字が高温(1323、1423 K)の焼鈍回数を、「-」の後の数字は予備処理または焼鈍処理後の EGA の回数を示す。

次に具体的な EGA の温度パターンを Fig. 5.2 に示す。試料に吸着した CO などを除くために、予備処理は Fig. 5.2 の①に示した方法で行った。この昇降温パターンはこれまでの章で使ってきたものと同様である。純 O_2 ガス中 873 K、5 h 焼鈍した t' 相または t'' 相を $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 組成として扱った。

Fig. 5.2 の①の予備処理の後、②または③の昇温、冷却パターンを使って、EGA を行った。②のパターンはこれまでの章で示した EGA と再酸化の昇降温パターンと同

じである。③では、試料を酸素中高温で焼鈍するために、試料を 873 K で再酸化した後、1323 K あるいは 1423 K まで昇温させ 5 h 焼鈍した。その後、873 K で再び焼鈍し、酸素量調整を行い、引き続き EGA を行った。

5.2.3 試料のキャラクタリゼーション

EGA の分析直前の試料や EGA 終了後の試料は、粉末 XRD 法 (株式会社マックスサイエンス、MXP¹⁸、CuK α 線)によりキャラクタリゼーションを行った。EGA 終了後の試料として、試料反応室に入れたまま氷水に入れ急冷したものを用いた。格子定数

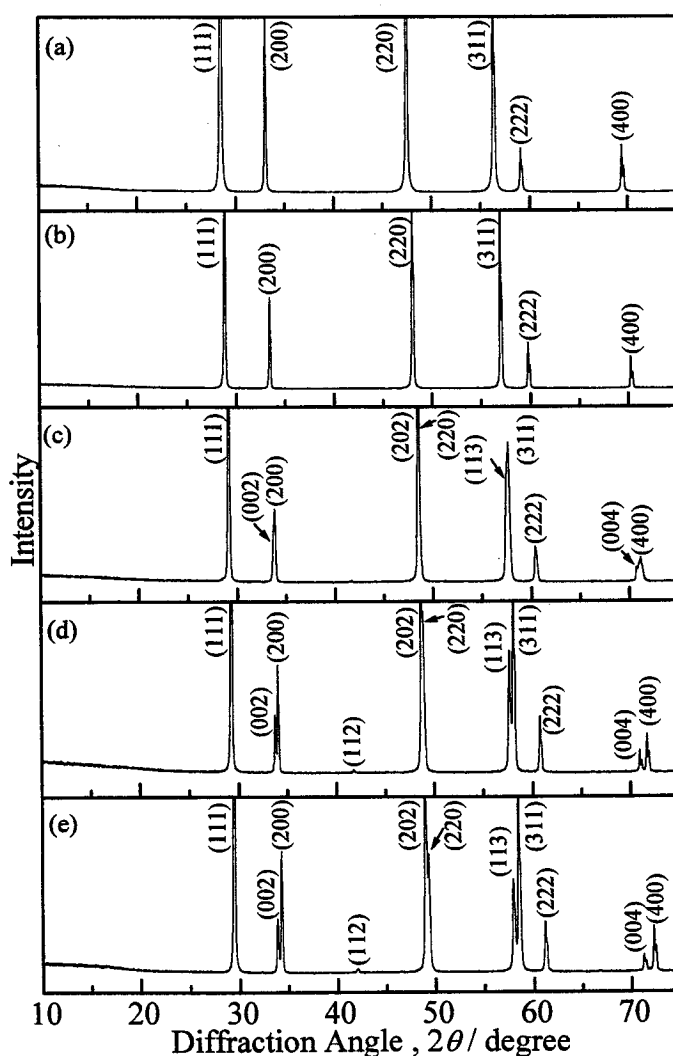


Fig. 5.3 Powder XRD patterns for $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ single phase as prepared, compared with that for CeO_2 .

(a) : CeO_2 ($x = 0$), annealed at 1823 K for 1 h,

(b) : $x = 0.2$, (c) : $x = 0.4$, (d) : $x = 0.5$, (e) : $x = 0.6$.

Diffraction peaks at (b) ~ (e) are indexed on the basis of pseudofluorite lattice.

は Si を内部標準として、 $2\theta = 25 \sim 90^\circ$ の回折ピークを用いて最小自乗法により最適化して求めた。

5.3 実験結果

5.3.1 出発試料の XRD 分析

Fig. 5.3(a)~(e)に EGA の出発試料の XRD 結果を示す。 $x = 0.2$ の試料の XRD パターンは立方晶で帰属されたが、ラマンスペクトルの結果^[1]から M. Yashima らが報告^[2]している t'' 相と同定した。 $x = 0.4, 0.5, 0.6$ の試料の XRD パターンは正方晶であり、 t' 相と同定した。 $2\theta = 42^\circ$ 付近を拡大してみると、 c 軸方向に酸化物イオンが変位することに起因する(112)のピーク^[3]が観察された。Table 5.1 に t' 、 t'' 、 CeO_2 の格子定数を示す。

Table 5.1 Lattice parameters of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ single phase as prepared, compared to those of t^* and κ phases

Composition, x	Phase	Crystal system	Lattice parameter ^a (nm)
$x = 0$	$\text{c}(\text{CeO}_2)$	cubic	$a = 0.54114(1)$
$x = 0.2$	t''	tetragonal ^b	$a = 0.53535(2)^c$
$x = 0.4$	t'	tetragonal	$a = 0.5296^{c,d}$ $c = 0.5316^{c,d}$
$x = 0.5$	t'	tetragonal	$a = 0.52569(5)^c$ $c = 0.53055(4)^c$
	t^*	tetragonal	$a = 0.52579(6)^c$ $c = 0.53062(7)^c$
	κ	cubic	$a = 1.05332(2)^e$
$x = 0.6$	t'	tetragonal	$a = 0.52216(5)^c$ $c = 0.52873(5)^c$

^a The number in parentheses indicate estimated standard deviation of the last digit.

^b Cubic on powder XRD pattern.

^c The lattice parameters of pseudofluorite cell.

^d XRD peaks are too broad to obtain more significance.

^e The symmetry may be lower than $Fd\bar{3}m$. The lattice parameter was taken as twice that of CaF_2 structure.

5.3.2 発生酸素ガス分析(EGA)の結果

5.3.2.1 試料組成 : $x = 0.5$ ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$)

(a) EGA 結果

予備処理を Fig. 5.2 の①の方法で行い、 $x = 0.5$ の t' 相を出発試料として EGA を行ったときの単位時間あたりの放出酸素量(酸素放出速度)-温度-時間曲線 (以後、 J_O - T - t 曲線)を Fig. 5.4 に示す。Fig. 5.4 の図中で、二つ目の「-」より前の数字は EGA の Run No. を示す。また、二つ目の「-」のあとの文字は、その EGA の実験直前の XRD 法より同定した、あるいは推定した相を示す。例えば、Fig. 5.4 の「1-2- κ 」は Run No. が 1-2 であり、その EGA 直前の相は κ 相であったことを示す。1、2、3 回目の酸素中での焼鈍温度はそれぞれ 1323、1423、1323 K であった。

Fig. 5.4 からわかるように Run No. 0-1 の EGA により得られた t' - $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相の J_O - T - t 曲線はピークが 2 つ以上からなる複雑な形状となった。Run No. 0-1 の EGA で

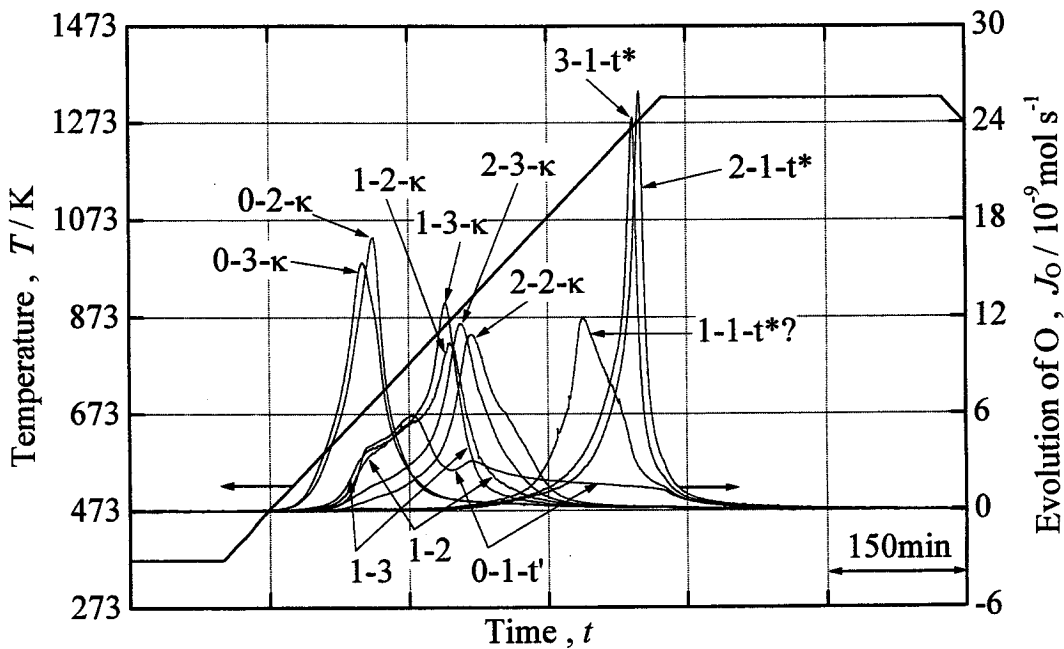


Fig. 5.4 J_O - T - t curves obtained in the EGA runs, when $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ single phase with $x = 0.5$ was repeatedly reduced and their oxidized.

J_O indicates the oxygen evolution rate in mol of O.

The numerical value indicates EGA run number.

The 1st and 3rd annealing in O_2 were carried out at 1373 K, and the 2nd was carried out at 1423 K.

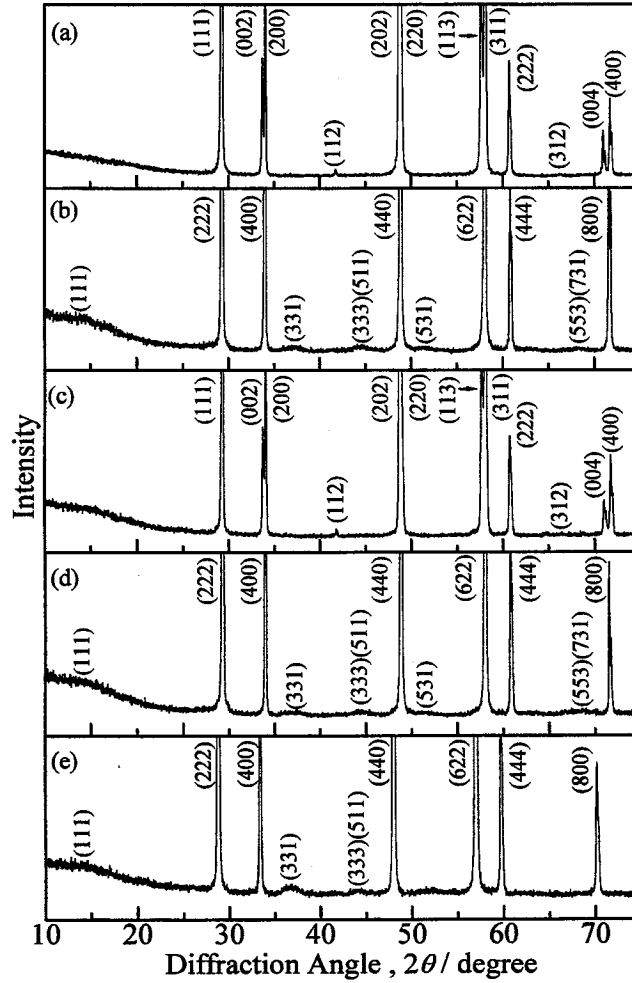


Fig. 5.5 The powder XRD patterns of the starting phases for the various EGA runs, appearing in repeated EGA.

- (a) 0-1-t'; (b) 0-3-κ; (c) 2-1-t*;
 (d) 2-3-κ; (e) pyrochlore, $\{Ce_2Zr_2O_{7+y} (y = 0.016)\}$.
 The number corresponds to the EGA run number shown in Fig. 5.4.
 The symbols following the number indicate the type of identified phase.

の酸素放出量から組成を求めると $Ce_2Zr_2O_{7.016}$ であり、 $x = 0.5$ の全ての EGA において、 $Ce^{3+} / (Ce^{4+} + Ce^{3+})$ はほぼ同じであり、また、後述するように XRD 分析結果から、パイロクロア相と同定した。パイロクロア相を 873 K で再酸化した後の、Run No. 0-2 の J_O - T - t 曲線は低温に位置する幅が狭く高いピークとなった。酸素中 1323 や 1423 K で焼鈍せずに、再度、再酸化した後の Run No. 0-3 の J_O - T - t 曲線は Run No. 0-2 のそれとほぼ重なった。

κ相の高温安定性を検討するためにκ相を 1323 K で焼鈍を行った。その試料の酸素放出挙動は Run No. 1-1 であり、その J_O - T - t 曲線はピークがおおよそ 1173 K に位置した。Run No. 1-1 の EGA の後、873 K の再酸化だけ行った後の Run No. 1-2 の J_O - T - t 曲線は

Table 5.2 Lattice parameters of t', t*, κ and pyrochlore phase obtained in the present chapter

Phase (composition)	Crystal system and space group	Lattice parameter ^c (nm)	Volume of unit cell ^c (nm ³)
t' (Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂)	tetragonal <i>P4₂/nmc</i>	$a = 0.52569(5)^a$ $c = 0.53055(4)^a$	$V = 0.14662(3)^a$ $8V = 1.1723^a$
t* (Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂)	tetragonal	$a = 0.52579(6)^a$ $c = 0.53062(7)^a$	$V = 0.14669(4)^a$ $8V = 1.1735^a$
κ (CeZrO ₄)	cubic	$a = 1.05332(2)^b$	$V = 1.16863(8)^b$
pyrochlore (Ce ₂ Zr ₂ O _{7.016})	cubic <i>Fd3m</i>	$a = 1.07220(4)$	$V = 1.2326(1)$

^a The lattice parameters of pseudofluorite cell.

^b The symmetry may be lower than *Fd3m*. The lattice parameter was taken as twice that of CaF₂ structure.

^c The number in parentheses indicate estimated standard deviation of the last digit.

Run No. 1-1 より低温だが、Run No. 0-2、0-3 より高温に位置した。さらに Run No. 1-2 の EGA の後、873 K 再酸化だけ行った後の Run No. 1-3 の J_0 - T - t 曲線は Run No. 1-2 とほぼ重なった。再酸化後、酸素中 1423 と 1323 K で焼鈍した後の、Run No. 2-1 と 3-1 の EGA では、 J_0 - T - t 曲線は約 1273 K という高温に位置する鋭いピークとなった。この酸素放出挙動を示す試料は後述するように正方晶であった。しかし、t'相と全く酸素放出挙動が異なるので t*相と呼ぶ。t*相の J_0 - T - t 曲線のピークは t'相やκ相よりも高温に位置したため、t*相は最も還元されにくい、化学的に安定な相であり、熱力学的にも CeZrO₄ 組成における真に安定な相の可能性がある。よって、t'相とは異なる新規な相と判断した。Run No. 2-2、2-3 の J_0 - T - t 曲線は Run No. 1-2、1-3 よりも高温に位置するピークとなった。

(b) $x = 0.5$ における種々の EGA 実験直前の相

Fig. 5.5 に Fig. 5.4 の Run No. 0-1、0-3、2-1、2-3 の EGA の実験前における試料の XRD パターンを EGA 実験後、1323 K から急冷して得た試料のそれと一緒に示す。Fig. 5.5(a)は t'相の XRD パターンである。Ce と Zr は不規則に配列している。(112)のピークは酸素の c 軸方向への変位に起因するピークである^[3]。ここで、t'相の単位格子を擬螢石構造として指数をつけた。Fig. 5.5(b)は立方晶であり、(331)、(333)(511)など Ce と Zr の規則配列に起因するピークが観察され、κ相であることが確認された。また、κ相以外の析出相は存在しなかった。従って、Run No. 0-3 の実験前の試料は単相のκ相であることがわかった。Fig. 5.5(c)は酸素放出挙動が t'相と全く異なる t*相の XRD

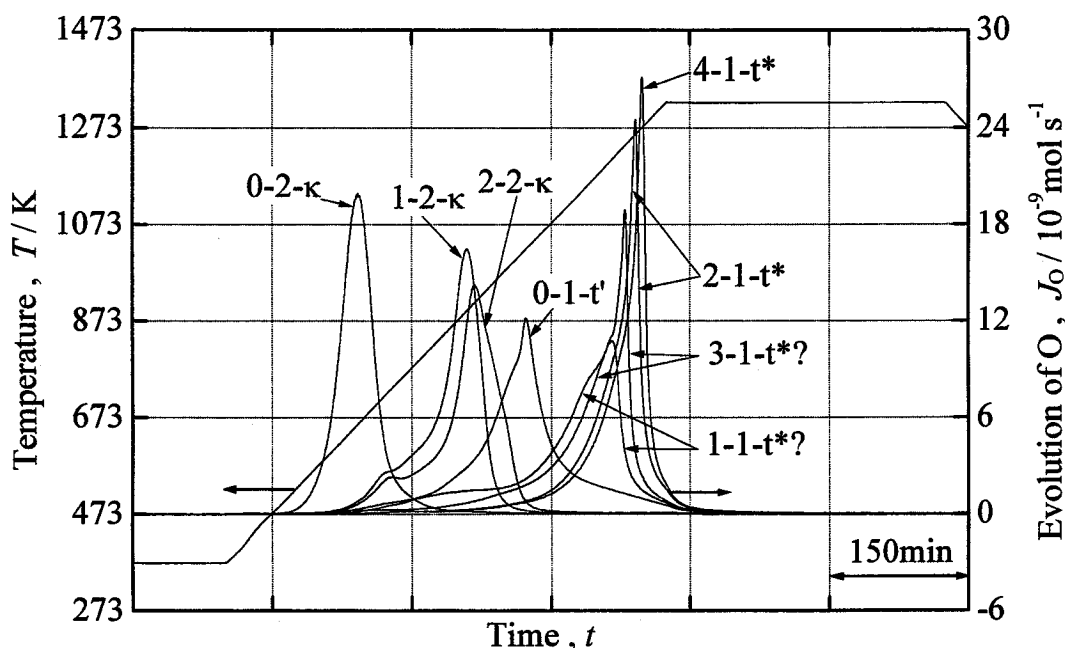


Fig. 5.6 J_0 - T - t curves obtained in the EGA runs, when $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ single phase with $x = 0.6$ was repeatedly reduced and their oxidized.

The 1st and 3rd annealing in O_2 were carried out at 1373 K, and the 2nd and 4th were carried out at 1423 K.

パターンである。 t' 相と全く同じ XRD パターンであった。Fig. 5.5(d)に示した Fig. 5.4 の Run No. 2-3 の試料の XRD パターンは Fig. 5.5(b)と全く同じであり、この試料は κ 相であった。Fig. 5.5(e)は EGA 実験後、1323 K から急冷した試料でありパイロクロア相の単相であった。Fig. 5.5(a)~(e)に示した全ての相で回折ピークのピーク幅が狭く、結晶性が良かった。Table 5.2 に t' 相、 t^* 相、 κ 相、パイロクロア相の各相の格子定数を示す。

5.3.2.2 試料組成 : $x = 0.6$ ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$)

ZrO_2 濃度が $x = 0.6$ において、一連の実験で純 O_2 ガス中の高温焼鈍は 4 回行い、1、3 回目は 1323 K、2、4 回目は 1423 K であった。 $x = 0.6$ の EGA 結果を Fig. 5.6 に示す。Run No. 0-1 の EGA で得られた t' 相の J_0 - T - t 曲線は単純なピーク形状を示した。 $x = 0.5$ とは異なり、単純なピーク形状であった。高温での焼鈍なしに再酸化を行った Run No. 0-2 の J_0 - T - t 曲線は $x = 0.5$ と同様の 673 K に位置するピークとなった。1323 や 1423 K で純 O_2 ガス中焼鈍した直後の Run No. 1-1、2-1、3-1、4-1 の J_0 - T - t 曲線も、Fig. 5.4 に示した、 $x = 0.5$ の Run No. 1-1、2-1、3-1 と同様の 1173~1273 K に位置するピーク

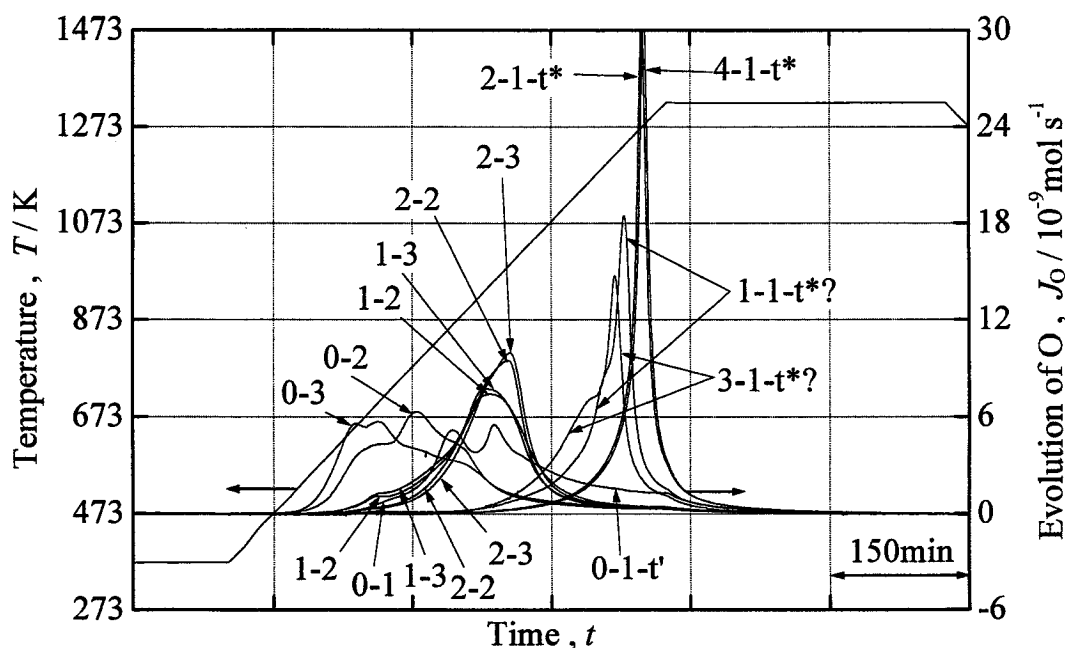


Fig. 5.7 J_O - T - t curves obtained in the EGA runs, when $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ single phase with $x = 0.4$ was repeatedly reduced and their oxidized.

The 1st and 3rd annealing in O_2 were carried out at 1373 K, and the 2nd and 4th were carried out at 1423 K.

となった。1323 や 1423 K の純 O_2 ガス中での焼鈍後、焼鈍なしに酸化、還元を繰り返した Run No. 1-2、2-2 は、焼鈍履歴のない Run No. 0-2 よりも高温に位置した。また、焼鈍履歴の多い Run No. 2-2 のほうが Run No. 1-2 よりも高温に位置した。これらの結果も $x = 0.5$ とほぼ同様であった。

5.3.2.3 試料組成 : $x = 0.4$ ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$)

ZrO_2 濃度が $x = 0.4$ においても、一連の実験で純 O_2 ガス中の高温焼鈍は 4 回行い、1、3 回目は 1323 K、2、4 回目は 1423 K であった。 $x = 0.4$ の EGA 結果を Fig. 5.7 に示す。Run No. 0-1 の t' 相の J_O - T - t 曲線は $x = 0.5$ と同様に、単純なピークでなく、ピークが 2 つ以上ある形状となった。酸素中 1323、1423 K の焼鈍なしに酸化、還元を繰り返した Run No. 0-2、0-3 の J_O - T - t 曲線は $x = 0.5$ 、0.6 と異なり、ピークとはならず、複雑な形状となった。1323、1423 K の焼鈍直後の Run No. 1-1、2-1、3-1、4-1 の J_O - T - t 曲線は $x = 0.5$ 、0.6 と同様に 1173~1273 K に位置する鋭いピークとなった。

5.3.2.4 試料組成 : $x = 0.2$ ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$)

ZrO_2 濃度が $x = 0.2$ において、一連の実験で純 O_2 ガス中の高温焼鈍は 4 回行い、全

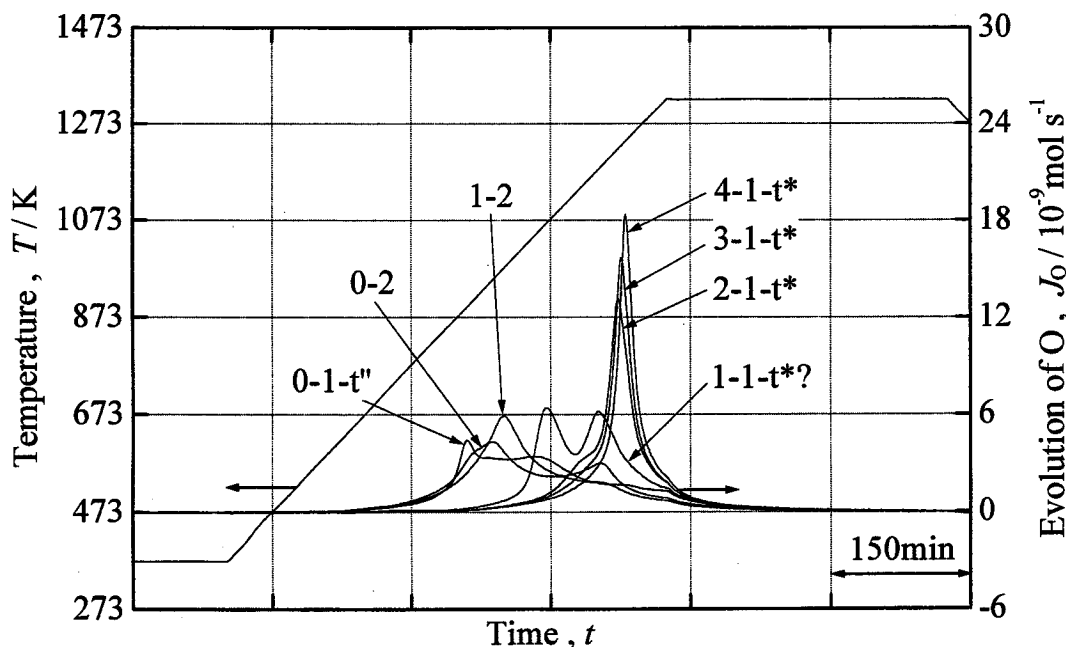


Fig. 5.8 J_0 - T - t curves obtained in the EGA runs, when $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ single phase with $x = 0.2$ was repeatedly reduced and their oxidized.
The all annealing in O_2 were carried out at 1423 K.

て 1423 K であった。 $x=0.2$ の EGA 結果を Fig. 5.8 に示す。Run No. 0-1 の t'' 相の J_0 - T - t 曲線は $x=0.4$ 、 0.5 と同様に複雑な形状となった。焼鈍せずに酸化、還元を行った Run No. 0-2 の J_0 - T - t 曲線は $x=0.4$ と同様に複雑な形状を示した。1423 K の焼鈍を行った直後の Run No. 1-1 の J_0 - T - t 曲線は 2 つのピークとなったが、さらに、1423 K の焼鈍を行った Run No. 2-1 の J_0 - T - t 曲線はピーク形状となり、焼鈍を重ねるたびにピークの高さは高くなった。ただし、一番高くなった Run No. 4-1 のピークは 1223 K に位置

Table 5.3 Compositions and lattice parameters of the $\text{Ce}_{8(1-x)}\text{Zr}_{8x}\text{O}_{14-\delta}$ phase, finally obtained by the repeated EGA run, when CeO_2 , t'' and t' were used as a starting sample

Starting Composition (1-x) CeO_2 -x ZrO_2	Reduction ratio / % $\{\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{4+}+\text{Ce}^{3+})\} \times 100$	Final composition	Lattice parameter / nm
$x = 0$	50.3	$\text{Ce}_8\text{O}_{13.99}$	$a = 1.1091^*$
$x = 0.2$	72.2	$(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_8\text{O}_{13.69}$	$a = 1.0943^*$
$x = 0.4$	88.8	$(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_8\text{O}_{13.87}$	$a = 1.07220(4)$
$x = 0.5$	97.2	$(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_8\text{O}_{14.06}$	
$x = 0.6$	99.5	$(\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6})_8\text{O}_{14.41}$	

* Calculated from d -values of (800) diffraction without internal standard, because of the oxidation phases in air was fast.

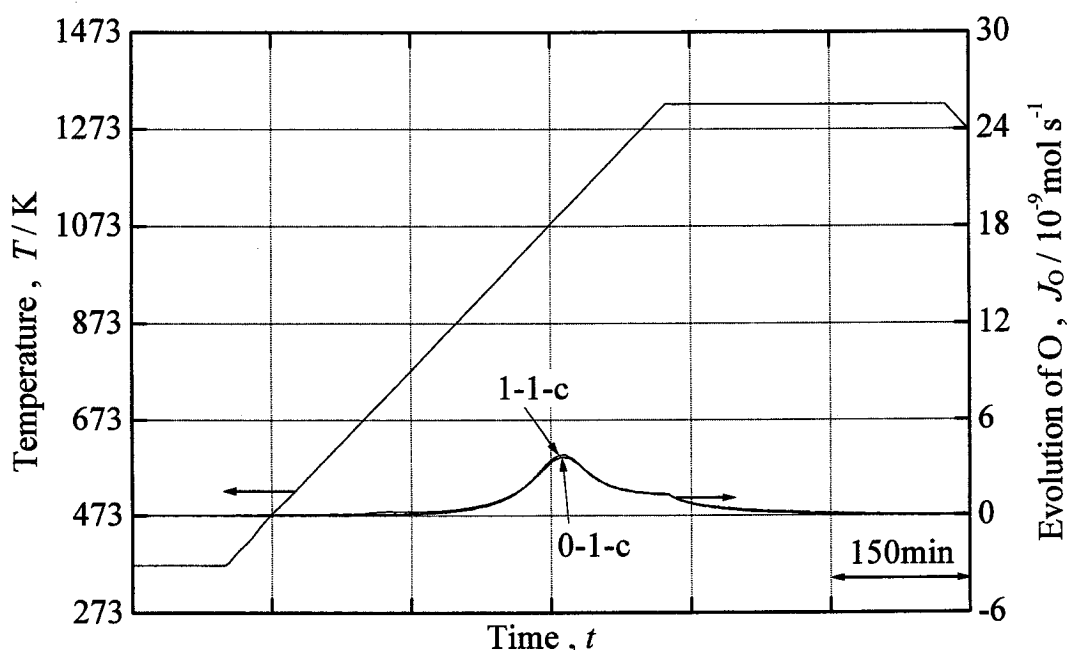


Fig. 5.9 J_0 - T - t curves obtained in the EGA runs, when CeO_2 single phase was repeatedly reduced and their oxidized.

The annealing in O_2 was carried out at 1423 K.

し、 $x = 0.4$ 、 0.5 、 0.6 の一番高いピークを示したそれぞれ Run No. 4-1、2-1、4-1 よりも 50 K ほど低温側に位置した。

5.3.2.5 試料組成 : $x = 0$ (CeO_2)

EGA 1 回目の CeO_2 の J_0 - T - t 曲線は第三章に示した結果と同じであった。その後、1423 K で焼鈍した直後の Run No. 1-1 の J_0 - T - t 曲線も Run No. 0-1 と全く同じであった。

5.3.3 EGA 終了後、1323 K から急冷した試料の XRD 結果

Fig. 5.10 に $x = 0$ 、 0.2 、 0.5 の EGA 終了後、1323 K から急冷した試料の XRD 結果を示す。全てのピークに螢石構造の 2 倍の格子定数をもつ単位格子を仮定して面指数をつけることができ、それぞれの組成で単相であった。Table 5.3 に格子定数と EGA 結果から計算した試料組成とを一緒に示す。試料組成は $\text{Ce}_{8(1-x)}\text{Zr}_{8x}\text{O}_{14-\delta}$ で記述できた。

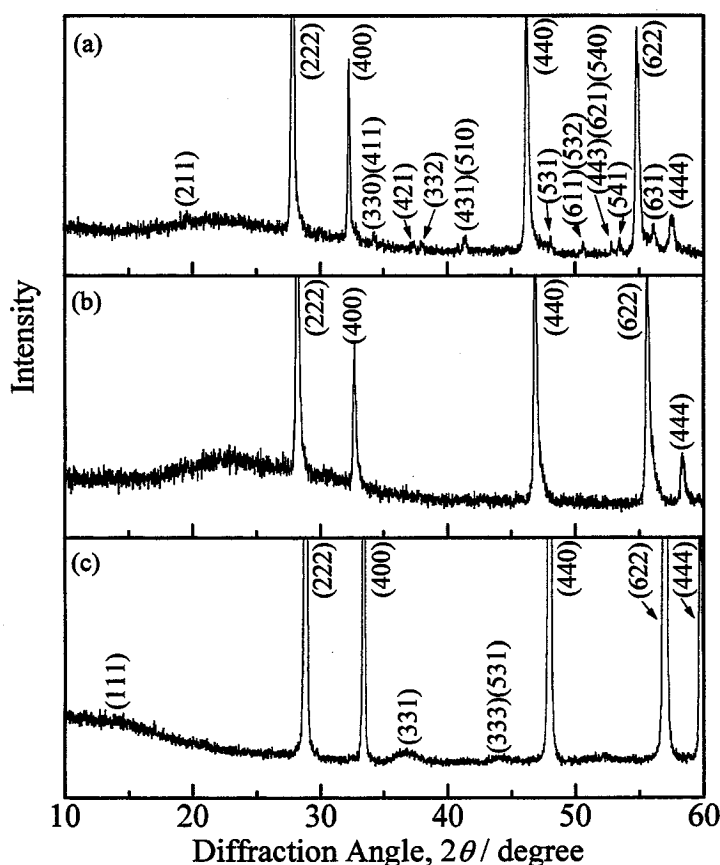


Fig. 5.10 Powder XRD patterns for the $\text{Ce}_{8(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_{14-\delta}$ phase, obtained by the final EGA run of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ phase.

(a) : $x = 0$, (b) : $x = 0.2$, (c) : $x = 0.5$.

5.4 考察

5.4.1 κ 相

Fig. 5.4、5.6 に示したように、 $x = 0.5$ 、 0.6 における Run No. 0-2 の κ 相の酸素放出開始温度とピーク温度 (それぞれ約 523、673 K) は、第三章で示した ($t + \text{CeO}_2$) から合成された κ 相よりも低温であり、かつ、ピークの高さは高かった。これは、この章で示した κ 相が単相であること、および、結晶性が良いことに起因すると推察される。

$x = 0.5$ 、 0.6 における Run No. 0-2 の J_0 - T - t 曲線はピーク形状を示した。 $x = 0.5$ では XRD により単相の κ 相であることが確認された。よって、単一の κ 相の酸素放出挙動の特徴として J_0 - T - t 曲線はピーク形状を示すと判断できる。一方、 $x = 0.2$ 、 0.4 のそれは複雑な形状を示した。これらの結果から、 $x = 0.5$ 、 0.6 では κ 相の単相であるが、 $x \leq$

0.4 では κ 相は単相で出現しないことがわかり、このことは第三章で示した κ 相は 0.45 ~0.65 に単相領域が存在するという状態図と一致した。

Fig. 5.4 に示されるように、 κ 相の J_0 - T - t 曲線は様々に変化した。例えば、Fig. 5.4 に示した κ 相の J_0 - T - t 曲線は 3 種類に分けられる。それらのピークの J_0 が最大となる温度を T_p とすると、 T_p は、 t^* 相に相変化した回数が多くなるにつれ、高温にシフトした。従って、 κ 相の T_p は t^* 相の相変化履歴に大きく依存することがわかった。これら T_p の異なる κ 相の XRD パターンでは差異が観察できなかった(Fig. 5.5)が、ラマンスペクトルでは差異が認められ、酸素放出挙動の違いはバルクの本質的な差異が反映されていることが示唆された。この詳細は、第六章で述べる。

κ 相の XRD パターンを見ると、パイロクロア相と同様に(331)や(333)(511)のピークがブロードであった。パイロクロア相では、このような現象は反位相境界により生じると報告されている^[4-7]。よって、この章で示した κ 相でも同様の反位相境界が存在すると判断した。このことから、 κ 相はパイロクロア相のカチオンの規則配列をほぼ保持したまま、パイロクロア相の、蛍石構造からみた酸素欠損位置に酸素を詰め込むことにより生成する相であることが明らかとなった。

5.4.2 t^* 相

$x = 0$ において 1423 K で焼鈍しても酸素放出挙動は変化しなかった。セリアの粉末の粒は 1423 K の焼鈍により成長していることを完全には否定できないが、たとえ粒成長していたとしても、酸素放出挙動に対して粒成長の影響はないことがわかった。 ZrO_2 を添加した試料は、添加しないセリアより粒成長が抑えられる^[8,9]ので、 ZrO_2 を添加した試料においても酸素放出挙動に対して焼鈍による粒成長の影響はないと推察される。

t^* 相と t' 相の酸素放出挙動は明らかに異なった。しかしながら、両者の XRD パターンを比べると同じであり、なぜこのように酸素放出挙動が異なるのか不思議であった。そこで、ラマン分光法により t' 相と t^* 相のキャラクタリゼーションを行ったところ、わずかであるが、明瞭な差異が観察された。よって、 t^* 相と t' 相の酸素放出挙動の差異は、両者の原子配列の違いに起因していると推察された。このことについては、第六章で詳細に述べる。

$x = 0$ 以外の $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ の組成で、1323 あるいは 1423 K の酸素中の焼鈍

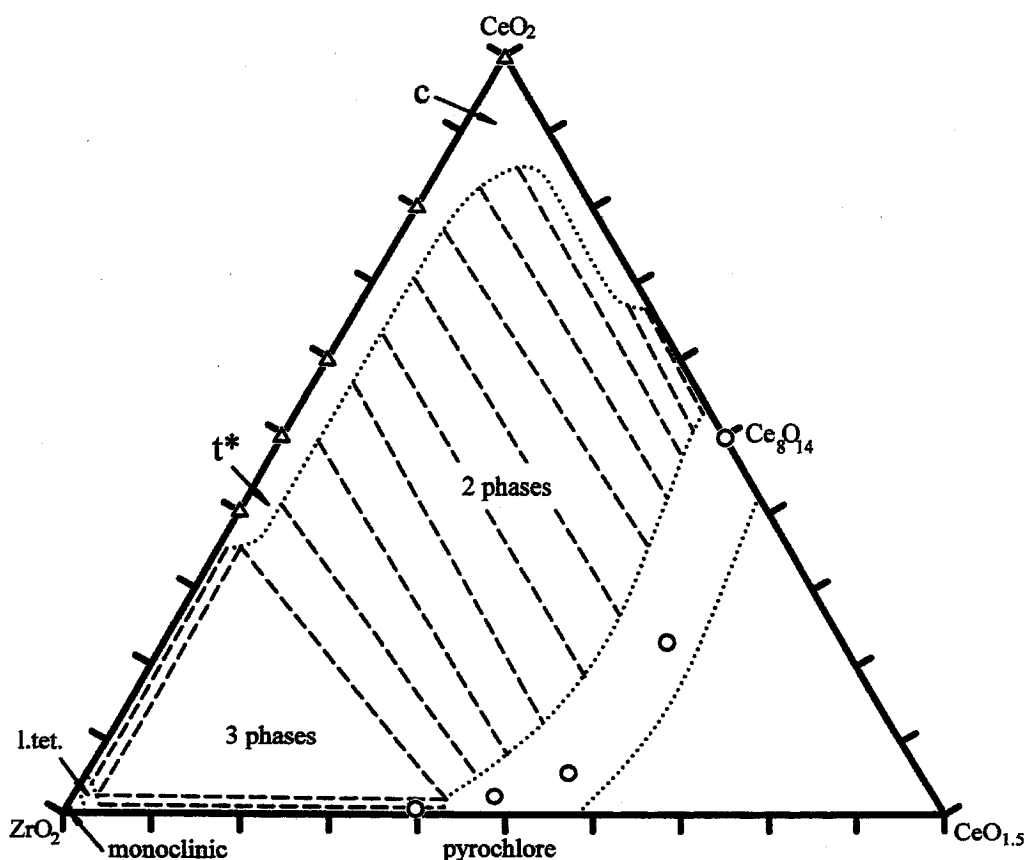


Fig. 5.11 Qualitative phase diagram involving the t^* and $\text{Ce}_{8(1-x)}\text{Zr}_{8x}\text{O}_{14-5}$ solid solution in the ternary CeO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ - ZrO_2 system, evaluated from the J_0 - T - t curves.

後、 J_0 - T - t 曲線は高温に位置し、鋭いピーク形状となった。この結果から、 t^* 相は $x = 0.2 \sim 0.65$ に出現すると推察される。しかし、 $x = 0.2$ において、 J_0 - T - t 曲線のピークは他よりも低温に位置した。このことについてはさらに詳細な研究が必要である。

Fig. 5.11 に EGA で求めた還元終了時の最終組成を○で示す。 $x = 0$ では、最終組成から還元終了時の相は $\text{Ce}^{3+}_4\text{Ce}^{4+}_4\text{O}_{14}$ 、つまり Ce_8O_{14} であった。これは第三章で示した $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$ ($n = 9$) ではなく、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$ ($n = 8$) である。

2 mol の A_2O_3 と m mol の BO_2 で構成される蛍石関連構造は多くの相が存在する。これらは $\text{A}^{3+}_4\text{B}^{4+}_m\text{O}_{(2m+6)}$ あるいは $(\text{A}, \text{B})_{(4+m)}\text{O}_{\{2(4+m)-2\}}$ と記述される。ここで、 $m = 0, 1, 2, \dots, \infty$ である。 $n = (4+m)$ とすると、これらの相は $(\text{A}, \text{B})_n\text{O}_{2n-2}$ と記述できる^[10]。これらの典型例として、Pr-O 系、Tb-O 系がある^[11]。これらの考えに基づくと、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のパイロクロアは $\text{Ce}^{3+}_4\text{Zr}^{4+}_4\text{O}_{14}$ と記述できる。Fig. 5.11 から見てわかるように、 $x = 0.2, 0.4$ の最終組成は $x = 0$ と $x = 0.5$ を結ぶなめらかな曲線上に位置する。従って、この曲線に沿って、等酸素分圧曲線が引けるだろう。Fig. 5.10 に示した蛍石関連構造を有す

る相は、その組成から $\text{Ce}_4(\text{Ce}_{1-2x}\text{Zr}_{2x})_4\text{O}_{14-\delta}$ と記述できる。 $x = 0, 0.2, 0.5$ では単相であり、Fig. 5.10 に示したようにこれらの組成において類似の XRD パターンを有するので、 $\text{Ce}_4(\text{Ce}_{1-2x}\text{Zr}_{2x})_4\text{O}_{14-\delta}$ は $x = 0 \sim 0.5$ の範囲において広い単相領域を持つと考えたほうが自然であり、このように Fig. 5.11 に示した。

$x = 0.5$ ではパイロクロア $\text{Ce}^{3+}_4\text{Zr}^{4+}_4\text{O}_{14-\delta}$ は Ce^{3+} と Zr^{4+} が規則的に配列している。そのため、カチオンの規則配列に起因する (111)、(331)、(333)(511) のピークが観察された。しかしながら、 x が 0.5 より小さくなると、 Zr^{4+} は減少し、 Ce^{4+} は増加する。従って、3 価と 4 価のイオン間で原子散乱因子の差が小さくなるため、(111)、(331) などのピークは $x = 0.2$ で観察されなくなると推察される。

第七章で示すように t^* 相とパイロクロア相は固溶しないことが明らかとなっている。また、 t^* 相から $\text{Ce}_{8(1-x)}\text{Zr}_{8x}\text{O}_{14-\delta}$ 相への相変化に伴い多量の酸素を放出した。これらのことから、これらの相を含む定性的な状態図は広い 2 相領域の存在する Fig. 5.11 となるだろう。ここで、1 相領域は点線で示し、傾向だけを表す。また、2 相共存線 (タイ-ライン) は、組成がはっきりしないので破線で示す。この状態図はあくまで 373 ~ 1323 K での定性的な状態図であることを強調したい。

5.4.3 t' 相

$x = 0.2, 0.4, 0.5$ の t' 相あるいは t'' 相の J_0 - T - t 曲線はとても複雑な形状を示した。第六章で詳細に述べるが、 t' 相が微量の酸素を失った後、酸素を再び得た温度を T_g とすると、 $x = 0.5$ の t' 相の酸素放出挙動は T_g に強く依存する。具体的には、 J_0 が最大となる温度を T_b とすると、 T_g が大きくなるにつれ T_b は小さくなる。この章では予備処理として出発試料を 1173 K で数 min 真空引きを行い、続いて純 O_2 ガスを導入している。このため、 $x = 0.2, 0.4$ の J_0 - T - t 曲線は複雑になったと結論できる。一方、 $x = 0.6$ では、1173 K での真空引きにもかかわらず、 J_0 - T - t 曲線は単純なピークとなった。つまり、 $x = 0.6$ において 1173 K での真空引きでは t' 相の酸素放出挙動、すなわち、化学的性質は変化しなかった。よって、 $x = 0.6$ の t' 相は、 $x = 0.4, 0.5$ の t' 相より化学的に安定であるといえる。このことから、 ZrO_2 濃度 x に対する t' 相の自由エネルギーの極小値は、 $x = 0.6$ 付近であることが示唆された。

5.5 結言

種々の ZrO_2 濃度をもつ単一相(t' 相、 t'' 相)を出発試料として、還元雰囲気における発生酸素ガス分析(EGA)を繰り返し行い、単位時間あたりの放出酸素量 J_0 を温度 T と時間 t の関数として測定した。これらの結果から次の結論を得た。

- (1) t' 相の酸素放出挙動は ZrO_2 濃度に大きく依存した。
- (2) ZrO_2 濃度が 50、60 mol%において 873 K、純 O_2 ガス中でパイロクロア相を酸化させると、単相の κ 相が得られた。 κ 相の単相領域は ZrO_2 濃度が 45~65 mol%と推察される。この単相の κ 相は、析出相が存在する κ 相より低温で酸素を放出し始め、かつ、その放出量も大きかった。
- (3) κ 相はパイロクロア相のカチオンの規則配列をほぼ保持したまま、パイロクロア相の、蛍石構造からみた酸素欠損位置に酸素を詰め込むことにより生成する相であることが明らかとなった。
- (4) 1323 あるいは 1423 K での焼鈍履歴が増えるにつれ、 $x = 0.5$ 、 0.6 の κ 相の酸素放出挙動を示す J_0 - T - t 曲線のピーク位置は高温に移動した。すなわち、 κ 相の酸素放出挙動は 1323 あるいは 1423 K での焼鈍履歴に大きく依存した。
- (5) ZrO_2 濃度が 20、40、50、60 mol%において 1323 あるいは 1423 K、純 O_2 ガス中で焼鈍すると、酸素を最も高温で放出する t^* 相が出現した。この t^* 相は t' 相と異なる新規な相であると判断した。 t^* 相の単相領域は広く、 ZrO_2 濃度が 20~65 mol%であると推察される。
- (6) t^* 相と CeO_2 相を還元すると、 $\text{Ce}_{8(1-x)}\text{Zr}_{8x}\text{O}_{14-\delta}$ ($x = 0 \sim 0.5$)の組成式で示される、蛍石構造に類似の構造を有する準安定固溶体を得られた。
- (7) t^* 相と $\text{Ce}_{8(1-x)}\text{Zr}_{8x}\text{O}_{14-\delta}$ ($x = 0 \sim 0.5$)の準安定固溶体とを含んだ定性的な三元系状態図を作製した。

参考文献

- [1] 岸本治夫：大阪大学卒業論文(1997)
- [2] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), (1994), 1067.
- [3] M. Yashima, S. Sakai, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura : *Acta*

Cryst., **B50**, (1994), 663.

- [4] T. Uehara, K. Koto, F. Kanamaru, H. Horiuchi : *Solid State Ionics*, **23**, (1987), 137.
- [5] T. Moriga, A. Yoshiasa, F. Kanamaru, K. Koto, M. Yoshimura, S. Somiya : *Solid State Ionics*, **31**, (1989), 319.
- [6] T. Moriga, S. Emura, A. Yoshiasa, S. Kikkawa, F. Kanamaru, K. Koto : *Solid State Ionics*, **40/41**, (1990), 357.
- [7] 森賀俊広、小藤吉郎 : *日本結晶学会誌*, **35**, (1993), 1.
- [8] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai : *J. Alloys Comp.*, **193**, (1993), 73.
- [9] M. Ozawa : *J. Alloys Comp.*, **275-277**, (1998), 886.
- [10] B. G. Hyde, D. J. M. Bevan, L. Eyring : *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **259**, (1966), 583.
- [11] L. Eyring, "Synthesis of Lanthanide and Actinide Compound," ed. by G. Meyer, L. R. Morss, Kluwer Academic Publisher, Netherland, (1991), 187.

第六章 $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}}=1$ に出現する種々の相の酸

素放出挙動とラマンスペクトル

6.1 緒言

前章では、 $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}}=1$ の t' 相は単相であるにも関わらず、 t' 相の酸素放出挙動は、複数の温度で酸素を放出する複雑な挙動を示した。前章では t' 相の EGA 実験の前に、1173 K で真空引きを行う予備処理を行ったので、 t' 相はごく微量の酸素を放出、吸収したため、そのような酸素放出挙動になったと考えられた。 t' 相を高温(約 1823K)で焼鈍した場合、試料は少し還元され、酸素を放出することが知られており、冷却途中に酸素を吸収する。このとき、焼鈍したときの試料形状により、冷却途中に酸素を吸収する割合は決まることが予想され、このことにより t' 相の酸素放出挙動が変化すると推測された。

また、前章では、 t' 相と t^* 相の酸素放出挙動は大きく異なったが、XRD 分析では、それらの構造上の違いは観察できなかった。XRD 分析では、原子番号の小さい酸化物イオンは原子散乱因子がセリウムイオンやジルコニウムイオンよりかなり小さいので、対して敏感ではない。しかしながら、ラマン分光法では、酸化物イオンの分極率が大きいため、それに対しては敏感であり^[1]、ラマン分光法により t' 相と t^* 相の構造上の違いが観察されることが期待された。

そこで、この章では、以上の背景をもとに、以下を目的とした。

- 1) 予備処理における真空引きの温度を 373 K に変え、それらの影響が $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}}=1$ の t' 相、 κ 相、 t^* 相にどのように現れるかを調べる。
- 2) 試料形状を変えた t' 相を 1823 K で焼鈍し、その酸素放出挙動を調べ、 t' 相のわずかな酸素の吸収と酸素放出挙動の相関について検討する。
- 3) ラマン分光法により、 t' 相と t^* 相の構造的違いについて検討する。また、酸素放出温度の異なる 2 つの κ 相(t' 相から還元、再酸化して得た κ 相と、 t^* 相から得た κ 相)の構造的違いについても検討する。

6.2 実験方法

6.2.1 出発試料の合成

前章と同様の固相焼結法で $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}}=1$ の t'相を得た。

6.2.2 発生酸素ガス分析(EGA)

この章での一連の EGA 実験は前章とほぼ同じであるが、予備処理だけ、Fig. 6.1 に示す方法に変えた。前章との違いは、真空引きする温度を 1173 K から 373 K に変更した点である。1173 K まで昇温後、一度 373 K に冷却し、真空処理により CO などのガスを取り除いた。その後、873 K、5 h で焼鈍し、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ の組成として扱った。その後、前章で示した方法で EGA を行った。

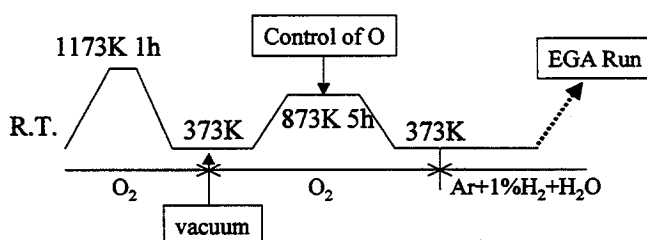


Fig. 6.1 Schematic description of the heating and cooling patterns used for preliminary vacuum treatment at 373 K.

6.2.3 ラマン分光法

前章の Fig. 5.5 の(a)から(d)に示した、t'相、t*相、2つのκ相についてラマン分光法 (Jobin Yvon T64000) (Ar レーザー：514.5 nm、Coherent Innova 300)によりキャラクターゼーションした。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 373 K での真空引きによる予備処理後の EGA

t'相を出発試料として 373K で真空引きを行った後、EGA を行ったときの単位時間

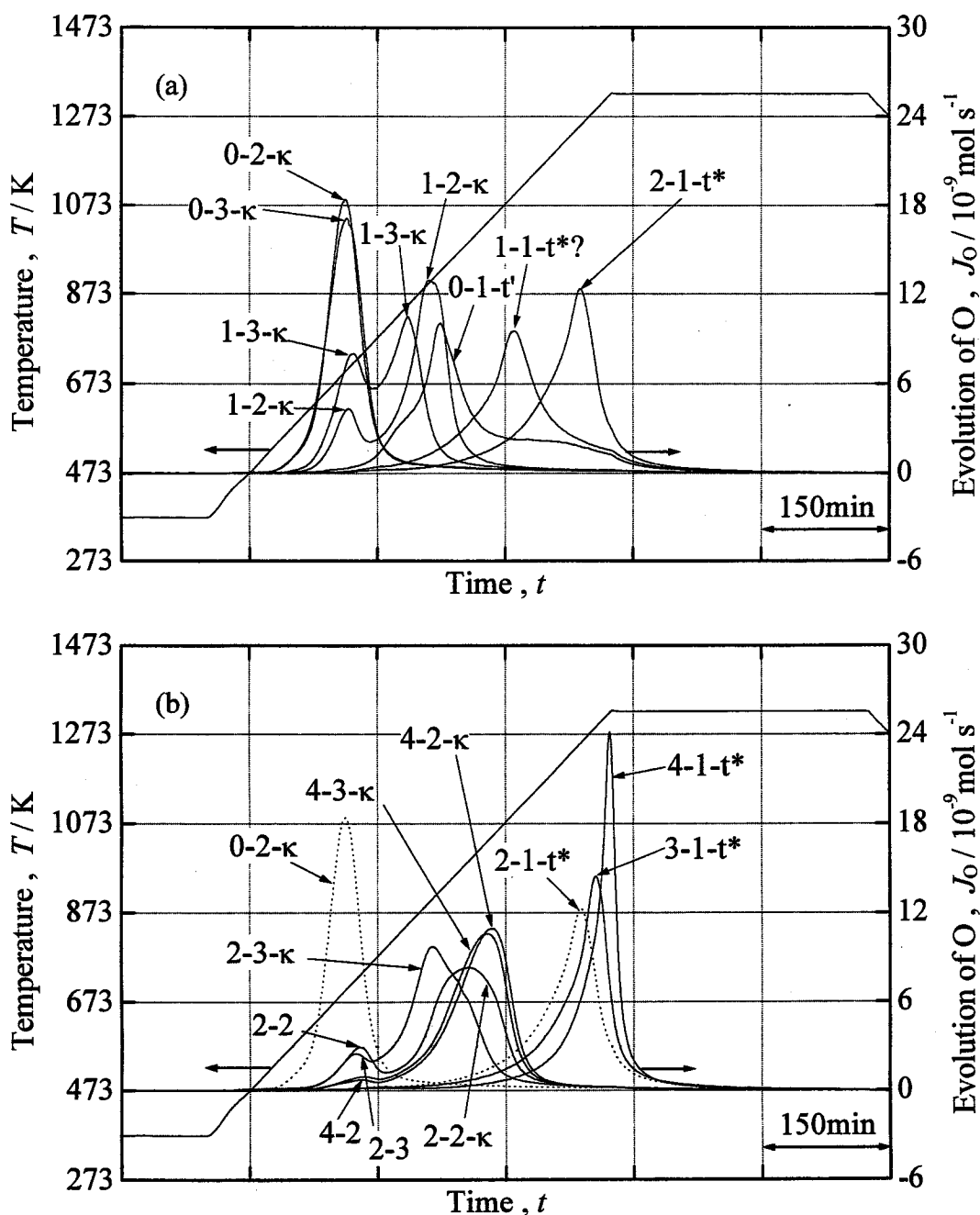


Fig. 6.2 J_O - T - t curves obtained in the EGA runs, when the sample was repeatedly reduced and then oxidized; the t' phase was subjected to preliminary vacuum treatment at 373 K.

(a) Run No. 0-1~3, 1-1~3, 2-1

(b) Run No. 2-2, 2-3, 3-1, 4-1~3

J_O indicates the oxygen evolution rate in mol of O.

The numerical value indicates EGA run number.

The 1st annealing in O_2 was carried out at 1323 K, and other annealing was carried out at 1423 K.

あたりの放出酸素量(酸素放出速度)-温度-時間曲線 (以後、 J_O - T - t 曲線)を Fig. 6.2 に示す。Fig. 6.2 の図中で、二つ目の「-」より前の数字は EGA の Run No.を示す。また、二つ目の「-」のあとの文字は、その EGA の実験直前の XRD 法やラマン分光法により同

定した、あるいは推定した相を示す。酸素中での焼鈍は1回目は1323 K、それ以外は全て1423 Kであった。 t^* 相の J_O - T - t 曲線は、1173 Kでの真空引きによる予備処理を行った Fig. 5.4 の Run No. 0-1 の EGA とは異なり単純な形状となった。 t^* 相本来の酸素放出挙動は Fig. 6.2 の Run No. 0-1 である単純な J_O - T - t 曲線であることがわかった。 κ 相の酸素放出挙動である Run No. 0-2、0-3 の J_O - T - t 曲線は Fig. 5.4 のそれらとほぼ同じであった。これらのことから、予備処理における1173 Kでの真空引きにより、 t^* 相の放出挙動は複雑になるが、 κ 相の酸素放出挙動には影響がほとんどないことが分かった。

Fig. 6.2 でも1323 や1423 Kで酸素中の焼鈍を繰り返すと J_O - T - t 曲線のピークは高温に移動した。しかし、Fig. 6.2 の Run No. 3-1 の J_O - T - t 曲線は Fig. 5.4 のそれと比べるとピークは鋭くなかった。そこで、Run No. 3-1 の EGA の後、1423 Kで焼鈍時間を15 hに延ばし、酸素中で焼鈍したところ、Run No. 4-1 の J_O - T - t 曲線は Run No. 3-1 より高温に位置し、Fig. 5.4 の Run No. 3-1 とほぼ一致した。このような一連の実験を数回行ったが、 t^* 相の J_O - T - t 曲線の形状と予備処理の真空処理温度とに相関があるとは結論できなかった。

Fig. 6.2 においても、高温での焼鈍履歴が多くなるにつれ、Run No. 1-2、2-2 のように κ 相の酸素放出温度は高温に位置し、 κ 相の酸素放出温度は試料がそれまで何回 t^* 相に相変化したかという t^* 相への相変換履歴に大きく依存することが再確認できた。

1323 Kでの酸素中焼鈍の履歴が1回である Run No. 1-2、1-3 の J_O - T - t 曲線とはっきりと723 と873 Kの2つのピークに別れ、Run No. 1-3 の低温のピークは Run No. 1-2 より大きかった。また、前章で示した Fig. 5.4 の Run No. 1-3 と2-3 の J_O - T - t 曲線は、Run No. 1-2 と2-2 よりわずかに低温に位置した。これらのことから、1323 や1423 Kにおける純 O_2 ガス中での焼鈍なしに、還元と酸化を繰り返すことは、わずかながら t^* 相へ相変化したという履歴を消去する方向に働くことがわかった。

6.3.2 t^* 相の EGA

Fig. 5.4 と Fig. 6.2 に示したように t^* 相の酸素放出挙動に違いがあった。これは予備処理によって、 t^* 相に変化がもたらされたと考えられ、 t^* 相に種々の真空処理や熱処理を行うことによって酸素放出挙動が変化すると考えられた。そこで、3つの異なる処理を加えた t^* 相を出発試料として、Fig. 6.1 の373 Kで真空処理後 EGA を行い、酸素

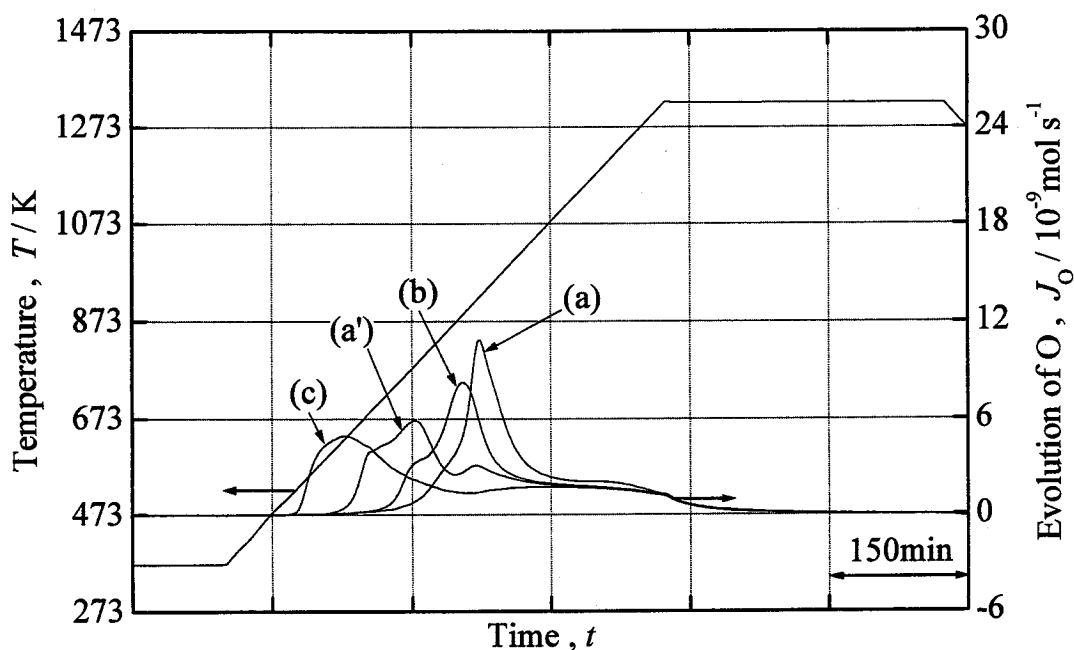


Fig. 6.3 J_0 - T - t curves for t' powders prepared by various procedures, where all the powders were oxidized in O_2 gas at 873 K for 5 h.

(a) t' as prepared, which was obtained by annealing the starting in air at 1823 K for 50 h,

(b) t' obtained by annealing the pellet of sample (a) in air at 1823 K for 50 h,

(c) t' obtained by annealing the powder of sample (a) in air at 1823 K for 50 h,

(a') the t' powder of sample (a) was subjected to a preliminary vacuum treatment at 1173 K.

放出挙動を調べた。その結果を Fig. 6.3 に示す。サンプル(a)は前章の実験方法で示したように、 $X_{Ce}/X_{Zr}=1$ の CeO_2 - ZrO_2 混合粉末を 1823 K、50 h、空气中で固相反応させ、炉の電源を切り、冷却させて得た t' 相である。これは、Fig. 6.2 の「0-1- t' 」と同じ試料である。サンプル(b)はサンプル(a)をペレットのまま、再び 1823 K、50 h、空气中で焼鈍させ、炉の電源を切って冷却させて得た t' 相をその後粉末としたものである。サンプル(c)はサンプル(a)を粉末にし、再び 1823 K、50 h、空气中で焼鈍させ、炉の電源を切って冷却させた t' 相である。サンプル(a')の試料は、Fig. 5.4 の「0-1- t' 」の EGA 結果であり、Fig. 5.2 の①の 1173 K で真空処理を行っている。Fig. 6.3 を見るとこれら J_0 - T - t 曲線の形状や J_0 の最大での温度 T_b は明らかに異なる。サンプル(a)、(a')、(b)、(c)のそれぞれの T_b を $T_b(a)$ 、 $T_b(a')$ 、 $T_b(b)$ 、 $T_b(c)$ とすると、 $T_b(c) < T_b(a') < T_b(b) < T_b(a)$ となった。

以上の結果について考察する。1823 K の温度では、空气中といえども、 t' 相は少し還元される。そのため、 t' 相は冷却時に酸素を吸収し $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ の組成まで酸化され

る。その酸素を吸収する温度を T_g とすると、サンプル(c)では粉末なのでかなり高温で酸素を吸収し、おそらく $T_g(c) > 1173 \text{ K}$ であろう。一方、サンプル(a)や(b)はペレットであるので、1823 K からの冷却時にはわずかの量しか酸素を吸収できないであろう。よって、サンプル(a)や(b)は Fig. 6.1 に示した予備処理の昇温途中に酸素を吸収すると考えられる。また、サンプル(b)は 2 回、1823 K で焼鈍しているため、より緻密になっているだろう。よって、サンプル(b)はサンプル(a)よりも高温で酸素を吸収すると考えられ、 $T_g(a) < T_g(b) < 1173 \text{ K}$ となるだろう。また、サンプル(a')は Fig. 5.2 の①に示した 1173 K での真空処理を行っているので、 $T_g(a') \approx 1173 \text{ K}$ となる。つまり、 $T_g(c) > T_g(a') \approx 1173 \text{ K} > T_g(b) > T_g(a)$ となる。したがって、 T_g が大きくなる順番と、 T_b が小さくなる順番は一致した。このことから、 T_b は T_g と密接な関係があることが示された。ただし、これらの放出挙動の異なる t' 相の XRD パターンやラマンスペクトルには違いが認められなかった。これら酸素放出挙動の違いも、何らかの構造的差異に起因すると予想されるが、このことは今後の課題である。

6.3.3 ラマンスペクトル

6.3.3.1 t' 相と t^* 相

Fig. 6.4 に酸素放出挙動が大きく異なる t' 相と t^* 相のラマンスペクトルを示す。両者

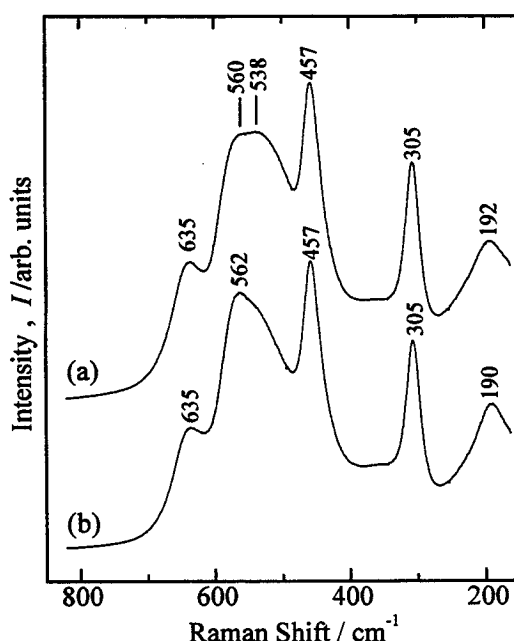


Fig. 6.4 Comparison of Raman spectra for t' and t^* phases.
 (a) t' , corresponding to the phase for EGA run 0-1- t' shown in Fig. 5.4 in chapter 5,
 (b) t^* , corresponding to the phase for EGA run 2-1- t^* shown in Fig. 5.4 in chapter 5.

のスペクトルは似ているが、538 と 562 cm^{-1} 付近のピーク強度をそれぞれ、 I_{538} 、 I_{562} とすると、 t' 相の I_{538} / I_{562} は t^* 相のそれより明らかに大きかった。 t' 相のスペクトルは過去の報告^[2]と一致した。

前章で示したように、Fig. 5.5(a)と(c)に示したように t' 相と t^* 相の XRD パターンには違いが見られず、格子定数も同じであった。この章の緒言で述べたように XRD 法では原子番号の小さい酸化物イオンは原子散乱因子がセリウムイオンやジルコニウムイオンより小さいので、酸化物イオンに対しては敏感ではない。しかし、ラマン分光法では酸化物イオンの分極率が大きいため、それに対しては敏感である^[1]。よって、 t^* 相のセリウムイオンとジルコニウムイオンは t' 相と同様に不規則配列しているが、 t^* 相の酸素の配置は t' 相のそれとは異なると推察された。

6.3.3.2 酸素放出挙動の異なる 2 つの κ 相

前章の Fig. 5.4 に示した酸素放出温度の異なる Run No. 0-3、2-3 の κ 相のラマンスペクトルを Fig. 6.5 に示す。両者のスペクトルは似ていたが、274、306、570、602 cm^{-1} のピークの強度をそれぞれ、 I_{274} 、 I_{306} 、 I_{570} 、 I_{602} とすると、Run No. 0-3 の κ 相の I_{274} / I_{306} と I_{602} / I_{570} は Run No. 2-3 の κ 相のそれより大きくなった。さらに、Run No. 0-3 の κ 相

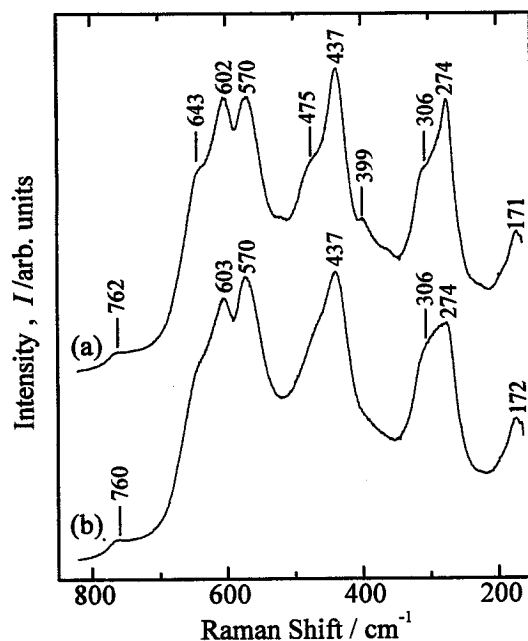


Fig. 6.5 Comparison of Raman spectra for κ phase.
 (a) κ phase corresponding to the phase for EGA run 0-3- κ shown in Fig. 5.4 in chapter 5,
 (b) κ phase corresponding to the phase for EGA run 2-3- κ shown in Fig. 5.4 in chapter 5.

には、 399 cm^{-1} に小さいピークが観察されたが、Run No. 2-3 の κ 相には観察されなかった。

前章の Fig. 5.5(b)、(d)に示したように、Run No. 0-3 の XRD パターンと Run No. 2-3 それとは同じであった。従って、Run No. 0-3 に示した、 t' 相から還元、酸化して得られた κ 相の酸化物イオンの配置と Run No. 2-3 に示した、 t^* 相から得られた κ 相のそれとに違いがあると判断された。また、この違いが生じたのは t^* 相の酸化物イオンの配置が κ 相に残ったためと推測する。高温の焼鈍なしに還元と酸化を繰り返すと、 J_0 - T - t 曲線が低温に移動するのは、 t^* 相へ相変化したことにより生じた κ 相内にある酸化物イオンの配置の変化が消滅しようとするためと解釈すれば、これらの結果を矛盾無く説明できる。

6.4 結言

単相である t' - $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 相を出発試料として、前章と異なる 373 K の真空引きの予備処理後、繰り返し発生酸素ガス分析(EGA)を行った。また、種々の熱処理を加えた t' 相の酸素放出挙動も調べた。さらに、前章で示した XRD パターンでは区別できないが酸素放出挙動の異なる t' 相と t^* 相および2つの κ 相のラマンスペクトルを測定した。得られた結果から次の結論を得た。

- (1) κ 相の酸素放出挙動は、 κ 相の原料となる t' 相に、異なる温度で真空処理を加えても同じであった。
- (2) t' 相の酸素放出挙動は t' 相の酸素がわずかに抜けた後、それを吸収した温度に大きく依存した。
- (3) t' 相と t^* 相の XRD パターンには差異が認められなかったが、ラマンスペクトルには有意な差異が認められた。これは、 t' 相と t^* 相の酸素の配置が違うことに起因すると推察される。
- (4) 酸素放出挙動の明らかに異なる κ 相の XRD パターンは同じであったが、そのラマンスペクトルには有意な差異が認められた。

参考文献

- [1] 八島正知、吉村昌弘：まてりあ, **34**(4), (1995), 448.

- [2] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), (1994), 1067.

第七章 CeZrO₄-CeZrO_{3.5} 系に出現する種々の相の

熱力学的挙動

7.1 緒言

これまでの章で、CeO₂-ZrO₂ の 2 元系の ZrO₂ 濃度が 50 mol%の組成には、t'相、κ相、t*相が出現することを述べた。t'相は高温の c 相を冷却し、無拡散変態により生ずる相^[1-7]、κ相はパイロクロア相を 873 K、純 O₂ ガス中で酸化させて得られる相、t*相はκ相を 1323 や 1423 K で焼鈍して得られる相である。第五章では、この組成での t'相、κ相、t*相について水素分圧と水蒸気分圧の比が一定での還元雰囲気における発生酸素ガス分析(EGA)を行い、それらの相の酸素放出挙動を調べた。t'相、κ相、t*相の酸素を放出開始する温度をそれぞれ、 $T_{de}(t')$ 、 $T_{de}(\kappa)$ 、 $T_{de}(t^*)$ とすると、 $T_{de}(\kappa) < T_{de}(t') < T_{de}(t^*)$ であった。

κ相は還元雰囲気において最も低温で還元し始めたことから、κ相は t'相や t*相よりも還元雰囲気において化学的に不安定であることが示され、熱力学的安定性も最も低い相であることが予想された。そこで、この章では、κ相、t'相、t*相の各相にパイロクロア相を混合した試料の平衡酸素分圧を測定し、これらの相の熱力学的な挙動を明らかにすることを目的とした。

7.2 実験原理

t'相は $X_{Zr} / (X_{Ce} + X_{Zr}) = 0.35 \sim 0.8$ 、t''相は $X_{Zr} / (X_{Ce} + X_{Zr}) = 0.15 \sim 0.35$ の広い組成に存在する^[1,4,8]。また、t*相も $X_{Zr} / (X_{Ce} + X_{Zr}) = 0.2 \sim 0.65$ の広い組成に存在する。一方、κ相の組成は $X_{Zr} / (X_{Ce} + X_{Zr}) = 0.45 \sim 0.65$ である。本研究では議論を簡単にするため、 $X_{Zr} / (X_{Ce} + X_{Zr}) = 0.5$ の組成のκ相、t'相、t*相を出発試料とした。

この章では、次に示す酸素濃度電池を用いて、CeZrO₄ (κ相、t'相、t*相)と Ce₂Zr₂O_{7-δ} (パイロクロア相)の混合試料中の酸素分圧 $P(O_2)$ を評価した。

$$\text{Pt, \{CeZrO}_4 \text{ (t', t* or } \kappa \text{ phase) + Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}\} / \text{ZrO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3) / \text{air, Pt} \quad (7.1)$$

このセルの起電力 E と $P(\text{O}_2)$ は次の関係がある^[9]。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left\{ \frac{P(\text{O}_2)}{0.21 \times P^*} \right\} \quad (7.2)$$

ここで、 R は気体定数 ($8.31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T は温度、 F はファラデー定数 ($9.648531 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)、 $P^* = 101325 \text{ Pa}$ である。

CeZrO_4 と $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の平衡反応は



と記述できる。 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 CeZrO_4 、 O_2 の化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ 、 $\mu(\text{CeZrO}_4)$ 、 $\mu(\text{O}_2)$ とすると、

$$2 \mu(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \mu(\text{O}_2) = 4 \mu(\text{CeZrO}_4) \quad (7.4)$$

となる。 $\mu(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ を一定とみなすと、 $\mu(\text{CeZrO}_4)$ の差異は $\mu(\text{O}_2)$ 、すなわち、平衡酸素分圧に反映される。

$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が CeZrO_4 と平衡し、それぞれが固溶しないとすると、起電力測定データの解析は簡単である。というのも、混合試料中の酸素分圧は混合比に依存せず、一定であるからである。反応(7.3)の標準自由エネルギー変化を $\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4)$ とすると、

$$\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4) = (RT/4) \times \ln P(\text{O}_2) \quad (7.5)$$

となる。もし、パイロクロア相と、 t' 相や t^* 相、 κ 相が $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}} = 1$ で平衡しない、すなわち、タイ-ラインが $X_{\text{Zr}} / (X_{\text{Ce}} + X_{\text{Zr}}) = 0.5$ 上にないなら、パイロクロア相と t' 相や t^* 相、 κ 相の混合物中の酸素分圧は混合比に依存する。 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ をごく微量の酸素で酸化させる反応は次のようになる。

$$\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \frac{\Delta z}{4}\text{O}_2 = \alpha_1\text{Ce}_{2+x_1}\text{Zr}_{2-x_1}\text{O}_7 + \beta_1\text{Ce}_{1+y_1}\text{Zr}_{1-y_1}\text{O}_4 \quad (7.6_1)$$

$$\alpha_1\text{Ce}_{2+x_1}\text{Zr}_{2-x_1}\text{O}_7 + \beta_1\text{Ce}_{1+y_1}\text{Zr}_{1-y_1}\text{O}_4 + \frac{\Delta z}{4}\text{O}_2 \quad (7.6_2)$$

$$= \alpha_2\text{Ce}_{2+x_2}\text{Zr}_{2-x_2}\text{O}_7 + \beta_2\text{Ce}_{1+y_2}\text{Zr}_{1-y_2}\text{O}_4$$

⋮

⋮

⋮

⋮

$$\alpha_{k-1}\text{Ce}_{2+x_{k-1}}\text{Zr}_{2-x_{k-1}}\text{O}_7 + \beta_{k-1}\text{Ce}_{1+y_{k-1}}\text{Zr}_{1-y_{k-1}}\text{O}_4 + \frac{\Delta z}{4}\text{O}_2 \quad (7.6_k)$$

$$= \alpha_k\text{Ce}_{2+x_k}\text{Zr}_{2-x_k}\text{O}_7 + \beta_k\text{Ce}_{1+y_k}\text{Zr}_{1-y_k}\text{O}_4$$

⋮

⋮

⋮

⋮

$$\alpha_{n-1}\text{Ce}_{2+x_{n-1}}\text{Zr}_{2-x_{n-1}}\text{O}_7 + \beta_{n-1}\text{Ce}_{1+y_{n-1}}\text{Zr}_{1-y_{n-1}}\text{O}_4 + \frac{\Delta z}{4}\text{O}_2 = \text{CeZrO}_4 \quad (7.6_n)$$

反応式(7.6₁)から(7.6_n)まで全ての反応を足すと、反応式(7.3)と同じになる。ただし、 $\Delta z \times n = 1$ である。 k 番目の反応(7.6_k)での標準自由エネルギー変化 ΔG_k° は、

$$\Delta G_k^\circ = \frac{RT}{4} \Delta z \ln P(\text{O}_2)_k \quad (7.7)$$

となる。ここで、 $P(\text{O}_2)_k$ は反応式(7.6_k)における平衡酸素分圧であり、原系、生成系での化合物の活量は1である。

よって、反応式(7.3)の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4)$ は次式となる。

$$\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4) = \sum_{k=1}^n \Delta G_k^\circ = \frac{RT}{4} \sum_{k=1}^n \Delta z \ln P(\text{O}_2)_k \quad (7.8)$$

$\Delta z \rightarrow 0$ とすると、

$$\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4) = \frac{RT}{4} \int_0^1 \ln P(\text{O}_2) dz \quad (7.9)$$

となる。ここで、 z は試料の平均組成 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8-z}$ の z であり、 $P(\text{O}_2)$ は z の関数である。式(7.9)は Ce-Zr-O の 3 元系における Gibbs-Duhem の式からも導出できる。これについては、補足で詳細に述べる。式(7.9)は、パイロクロア相と t' 相や t^* 相、 κ 相が一部あるいは全て固溶した場合でも使える。すなわち、パイロクロア相と t' 相や t^* 相、 κ 相がいかなる相関係になろうとも、 z の関数として、 $P(\text{O}_2)$ を求め、 $P(\text{O}_2)$ を z で積分すれば $\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4)$ が求められる。式(7.5)、(7.9)から分かるように $P(\text{O}_2)$ が小さければ小さいほど $\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4)$ は小さくなり、 CeZrO_4 の熱力学的安定性は大きくなる。

7.3 実験方法

7.3.1 試料合成

7.3.1.1 t' 相

t' 相を合成するための原料粉末および合成方法はこれまでの章と同じであり、詳細は、これまでの章を参照されたい。

7.3.1.2 κ 相、パイロクロア相

この章では、多量の κ 相およびパイロクロア相を必要とするので、次の方法でこれらの相を合成した。まず、細かく砕いた t' 相の焼結体を閉回路酸素分析装置に入れ、一度、873 K、酸素中で焼鈍し、酸素量を調整した。その後、373 K まで、冷却して、 $\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$ を閉回路に導入し、-1.3 V を電気化学的酸素ポンプ(酸素ポンプ)に負荷した。酸素ポンプに流れる電流が、基底電流 $I_\infty(t)$ になったことを確認した後、試料を 373 から 1373 K まで昇温させた。昇温途中、700 K ぐらいで酸素が放出され、電流が $I_\infty(t)$ から増加した。1373 K で 30~90 h 保持すると、再び電流は $I_\infty(t)$ まで減少した。パイロクロア相を得る場合は、1373 K から還元雰囲気のまま試料反応室ごと急冷させた。

κ 相を得る場合は、1373 から 873 K まで、冷却し、873 K で酸素を導入後、15 h 焼鈍し、再酸化させた。得られた κ 相について EGA を行った結果、その組成が CeZrO_4 であることを確認した。

7.3.1.3 t^* 相

メノウ乳鉢を用いて κ 相を粉碎し、 κ 相の粉末を 1423 K、15 h、酸素中で焼鈍した。次に、閉回路酸素分析装置内で、Ar + 1% H_2 中、酸素ポンプに -1.3 V 負荷して、7.3.1.2 と同様の還元処理を行った。再び 873 K、酸素中で酸化して得られた κ 相を 1423 K、酸素中で焼鈍した。

続けて、数回同様の処理を繰り返し、 t^* 相を得た。 t^* 相であることは、EGA を行い、酸素放出が 1073 K 以上の高温で開始することで確認した。

7.3.2 起電力測定

大きさが、外形 8 mm、内径 5 mm、長さ 500 mm である、一端閉じの平底チューブの安定化ジルコニア $\{ZrO_2(+8\text{mol}\%Y_2O_3)$: 株式会社ニッカトー製 $\}$ を固体電解質として用いた。

パイロクロア相の粉末($Ce_2Zr_2O_{7+\delta}$)と、 t' 相、 t^* 相あるいは κ 相の粉末($CeZrO_4$)を 50 : 100 あるいは、35 : 130 の mol 比で混合した試料を出発試料とした。パイロクロア相の組成は、試料の放出酸素量から計算し、 $Ce_2Zr_2O_{7+\delta}$ の δ が 0.054~0.065 であった。よって、混合粉末の平均組成 $Ce_2Zr_2O_{8-z}$ の z は、混合比が 50 : 100 の場合、0.47、混合比が 35 : 130 のとき、0.33 となる。

混合粉末を安定化ジルコニアの底に約 10 mm の高さになるように入れた。次に、安定化ジルコニアチューブ内を 10^2 Pa まで真空に引き、管内に Ar ガスを導入した。電気化学的セルを昇温し、起電力測定を開始した。

7.4 実験結果

起電力測定の結果を Fig. 7.1、7.2、7.5 に示す。これらの図において、小さいシンボルは昇温あるいは降温途中に 5 min おきに測定したデータを示す。大きいシンボルは、所定の温度で保持した時に、起電力の変動が 10 min 以上、0.5 mV 以下である安定な起電力を示す。また、図中の数字は、本文中の数式のコマ以下の数字に対応する。たとえば、Fig. 7.1 の「10」は数式(7.10)に対応する。

7.4.1 試料組成 $z = 0.47$

7.4.1.1 κ 相とパイロクロア相の混合試料

Fig. 7.1 に、出発試料が κ 相とパイロクロア相の混合試料であるときに得られた起電力 (以後、emf) の測定結果を示す。試料を室温から昇温している過程で得られた emf を□で示す。1073 K までは、時間に依存しない安定な emf は得られなかったが、1073 K に達すると安定な emf が得られた。1073 K から降温した時に得られた emf を●で示す。さらに、873 K から昇温したときに得られた emf を○で示す。873 K から 1073 K の間で得られた●と○で示した安定な emf の値を用いて最小自乗法により直線を求めた。それを次式に示す。

$$E / \text{mV} = -1186.8 + 0.6560 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.10)$$

973 K では、-548.5 mV であった。

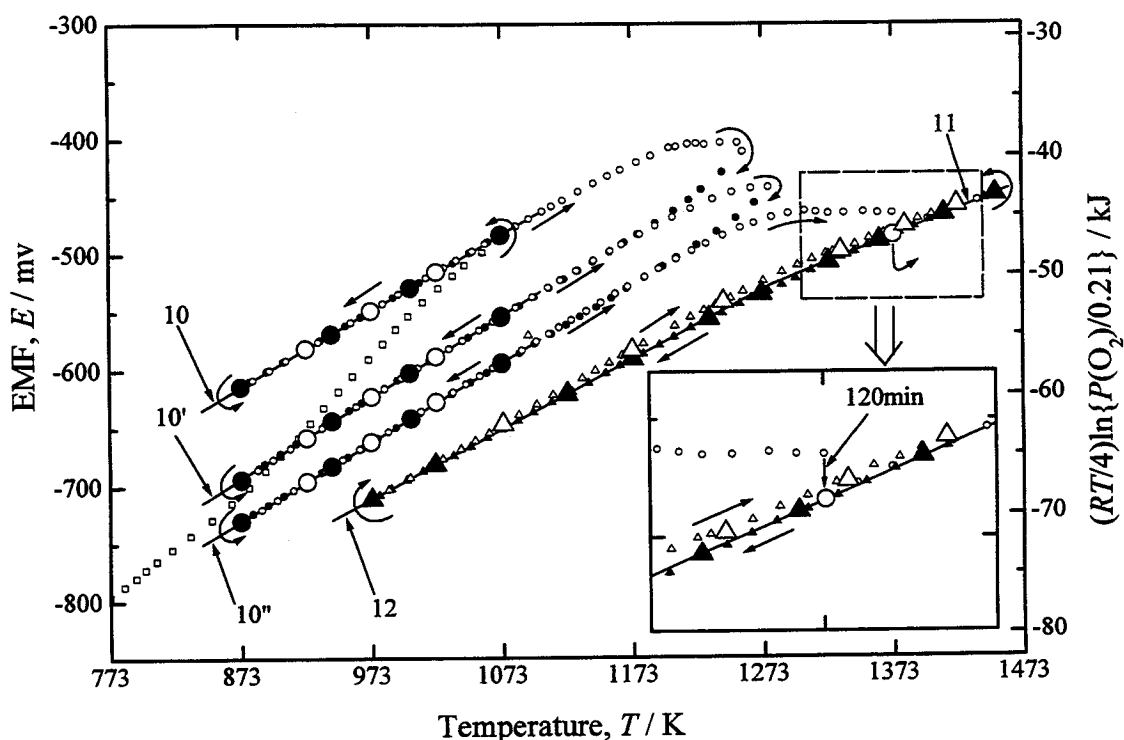


Fig. 7.1 The emf E of cell (7.1) as a function of temperature, obtained when $\{\kappa(\text{CeZrO}_4) + \text{pyrochlore}(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta})\}$ mixtures with $z = 0.47$ were used as the starting sample.

さらに、温度を上げると、1173 K 付近から emf は一定温度に保持しても減少しはじめた。このときに温度を下げると、いくつかの温度と起電力の直線関係が得られた。例えば、Fig. 7.1 で示した場合、次の関係式となった。

$$E / \text{mV} = -1302.2 + 0.6978 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.10')$$

$$E / \text{mV} = -1323.4 + 0.6799 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.10'')$$

973 K では、それぞれ、-623.2、-661.9 mV であった。

1373 K に達しても、emf は時間とともに減少した。最終的に 120 min 後、○で示した安定な emf が得られた。その後、試料を 1453 K まで昇温させ、続けて降温させた。1453 K からの降温時に得られた emf を▲で示す。この▲で示した emf は 1373 K から昇温時に得られた結果とよく一致した。1323 から 1453 K での昇降温時に得られた emf と温度の関係は次に示す直線となった。

$$E / \text{mV} = -1109.7 + 0.4533 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.11)$$

1373 K では、-484.6 mV であった。

さらに、温度を下げると、emf は 1303 K 付近から直線(7.11)より小さいほうにずれ始めた。起電力と温度の関係は 1173 K 以下で直線 (7.11)とは異なる次の直線となった。

$$E / \text{mV} = -1293.9 + 0.5992 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.12)$$

973 K では、-710.9 mV であった。

続けて 973 K から昇温して得られた emf を△で示す。値はわずかに直線 (7.11)や (7.12)よりずれた。これは、参照電極 (空気極)からもれるごく微量の酸素により、試料中のパイロクロア相が酸化したためと考えられる。

7.4.1.2 τ' 相とパイロクロア相の混合試料

Fig. 7.2 に、出発試料が τ' 相とパイロクロア相の混合試料であるときに得られた emf

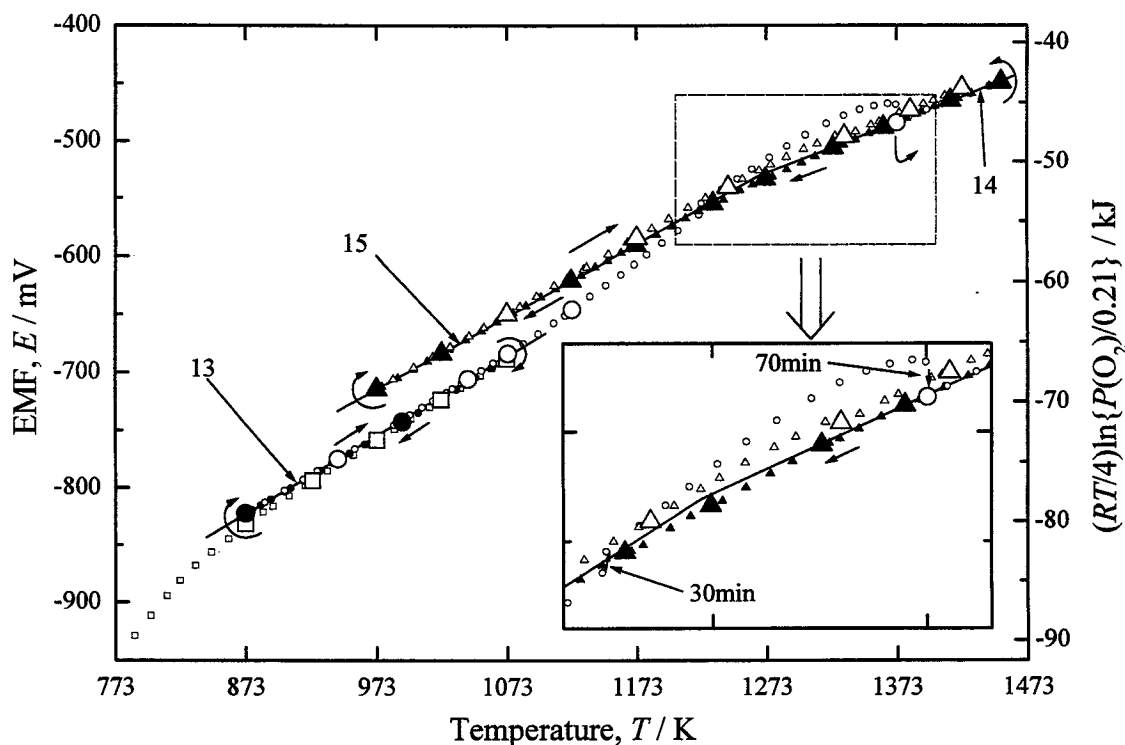


Fig. 7.2 The emf E of cell (7.1) as a function of temperature, obtained when $\{t'(\text{CeZrO}_4) + \text{pyrochlore}(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta})\}$ mixtures with $z = 0.47$ were used as the starting sample.

の測定結果を示す。室温から昇温するときに得られた emf を□で示す。出発試料が t' 相とパイロクロア相の場合、873 K ですぐ安定な emf が得られた。1073 K から降温時に得られた emf を●、続けて 873 K から昇温したときに得られた結果を○で示す。873 K から 1073 K の間で得られた●と○で示した安定な emf の値を用いて、最小自乗法により直線を求めた。それを次式に示す。

$$E / \text{mV} = -1417.9 + 0.6816 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.13)$$

973K では、-754.7 mV であった。

その後、温度を上げると○で示したデータは上に折れ曲がった。この昇温時に、1223 K で温度を保持すると時間とともに emf は大きくなった。逆に、1373 K で 70 min 保持すると、emf は小さくなり、最終的に大きいシンボルの○で示す安定な emf となった。次に、1453 K まで試料を昇温させ、続けて、1453 K から温度を下げた。このときに得られた emf を▲で示す。この▲で示した emf は 1373 K から昇温時に得られた結

果とよく一致した。1323 から 1453 K の間に得られた安定した emf の値を用いて最小自乗法により直線を求めた。それを次に示す。

$$E / \text{mV} = -1096.4 + 0.4462 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.14)$$

1373 K では、-483.8 mV であった。

さらに、温度を下げると、emf は 1303 K 付近で直線 (7.14) から小さいほうにずれ始めた。1233 K より低温では、次の emf と温度の関係が得られた。

$$E / \text{mV} = -1316.0 + 0.6184 T \quad \text{for } z = 0.47 \quad (7.15)$$

973 K では、-714.3 mV であった。直線 (7.11) と (7.14) の emf はほとんど同じであった。また、直線 (7.12) と (7.15) も同様に、emf はほぼ同じであった。

続けて 973 K から昇温して得られた emf を Δ で示す。値はわずかに直線 (7.14) や (7.15) よりずれた。

7.4.1.3 t^* 相とパイロクロア相の混合試料

t^* 相とパイロクロア相の混合粉末を出発試料として測定した結果は、Fig. 7.2 に示した、 t^* 相とパイロクロア相の混合粉末を出発試料として測定した結果とほとんど同じであった。このことについては、考察で詳細に述べる。

7.4.1.4 XRD

以上で述べた直線関係を確認するため、emf 測定を数回繰り返した。また、ある温度での試料の状態を知るために、試料を安定化ジルコニアの管内に入れたまま、扇風機で空気を強制的にあて急冷した。その試料を粉末 X 線回折 (XRD) 法により調べた。

Fig. 7.3 に直線 (7.10)、(7.11)、(7.12) で示される試料の XRD パターンを出発試料である κ 相とパイロクロア相の混合粉末のそれと一緒に示す。直線 (7.10)、(7.11)、(7.12) で示される試料はそれぞれ、973、1423、973 K から急冷した。これらの XRD パターンには $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線とによる回折ピークが存在することに注意が必要である。Fig. 7.3(a) の出発試料には κ 相とパイロクロア相の存在することがわかる。 κ 相はパイロクロア構造とおなじ大きさの格子、すなわち、蛍石構造の 2 倍の格子定数をもつ格子を単

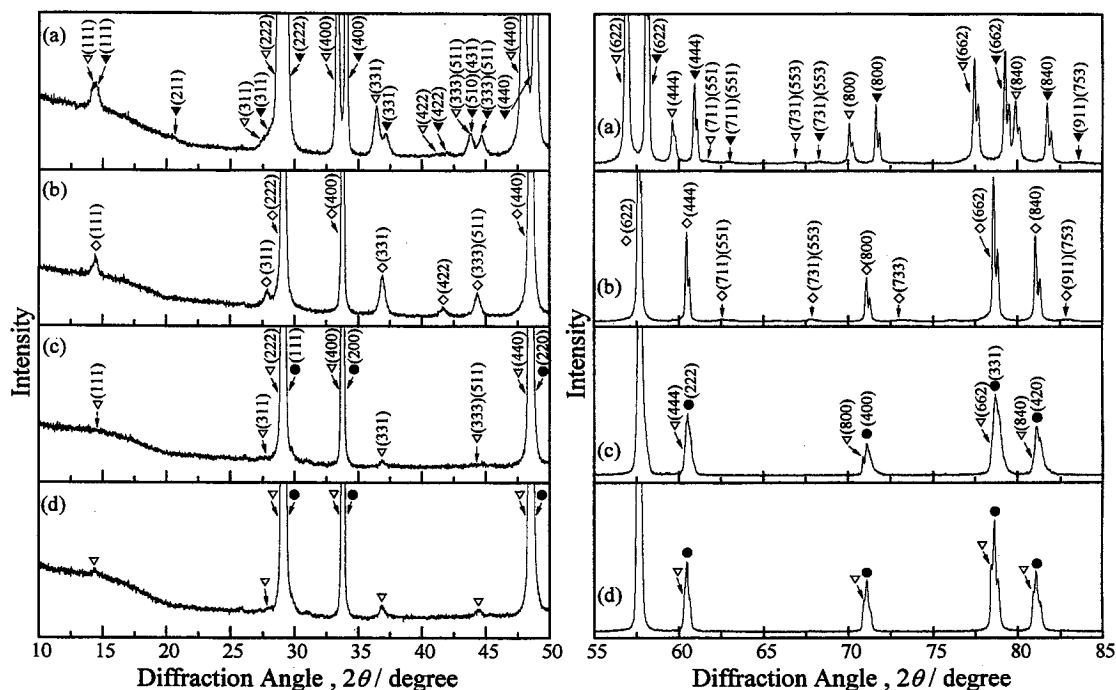


Fig. 7.3 Comparison of the powder XRD patterns for various samples, obtained when $\{\kappa(\text{CeZrO}_4) + \text{pyrochlore}(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta})\}$ mixtures with $z = 0.47$ were used as the starting sample.

(a) starting sample of ($\kappa + \text{pyrochlore}$) mixtures,

(b) equation (7.10), quenched at 973 K,

(c) eq. (7.11), quenched at 1423 K,

(d) eq. (7.12), quenched at 973 K.

▽ : pyrochlore;

◊ : ($\kappa + \text{pyro.}$) solid solution

▼ : κ ;

● : t' or t^* solid solution.

位格子として指数をつけた。直線 (7.10)を示す試料は、(800)、(662)などのピークが一本であり単相であった。この単相の格子定数は κ 相とパイロクロア相の間であった。これらのことから、 κ 相とパイロクロア相は互いに完全に固溶し、固溶体を形成すると結論できる。直線 (7.11)、(7.12)を示す試料は単相でなく、2相以上であった。

Fig. 7.4 に直線 (7.13)、(7.14)、(7.15)で示される試料の XRD パターンを出発試料である t' 相とパイロクロア相の混合粉末のそれと一緒に示す。直線 (7.13)、(7.14)、(7.15)で示される試料はそれぞれ、973、1423、973 K から急冷した。 t' 相は擬螢石構造を単位格子として指数をつけた。Fig. 7.4(b)の直線 (7.13)を示す試料は正方晶とパイロクロア相の2相であった。Fig. 7.4(b)に示す正方晶とパイロクロア相は、出発試料である t' 相とパイロクロア相とを比べると、ピークの位置がわずかに違うが、ほぼ同じ回折パターンを示した。よって、1073 K 以下の温度では正方晶とパイロクロア相はほとんど固

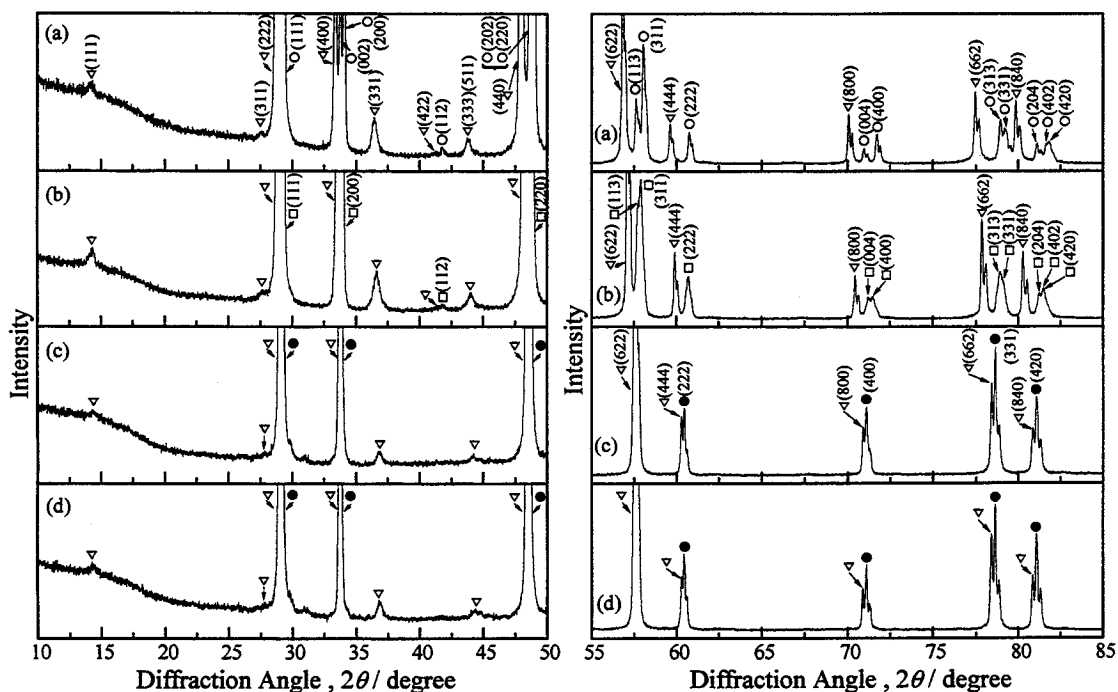


Fig. 7.4 Comparison of the powder XRD patterns for various samples, obtained when $\{t'(CeZrO_4) + \text{pyrochlore}(Ce_2Zr_2O_{7+\delta})\}$ mixtures with $z = 0.47$ were used as the starting sample.

(a) starting sample of ($t' + \text{pyrochlore}$) mixtures,

(b) equation (7.13), quenched at 973 K,

(c) eq. (7.14), quenched at 1423 K,

(d) eq. (7.15), quenched at 973 K.

▽ : pyrochlore;

○ : t' ;

□ : t' or t^* ;

● : t' or t^* solid solution.

溶していないと判断できる。ただし、正方晶は t' 相であるか t^* 相であるかは断定できなかった。直線 (7.14)を示す試料の XRD パターンは、▽と●で示す 2 相であった。●を示す相の格子定数は○で示す t' 相のそれより大きく、●では酸素空孔が存在する。酸素空孔がある場合、XRD パターンは立方晶になり、これを酸化すると t' 相になると報告されている^[7]。ただし、その報告では t' 相であるか t^* 相であるかは検討されていないので t^* 相かもしれない。したがって、●は、酸素空孔のある t' 相あるいは t^* 相、すなわち、 t' あるいは t^* の固溶体と判断した。Fig. 7.4(c)の▽で示すパイロクロア相のピークは、Fig. 7.4(a)や(b)のそれより高角度側に移動していた。よって、1323 K 以上の温度ではパイロクロア相と $CeZrO_4$ 組成の相は相互に固溶することがわかった。直線 (7.15)を示す試料の XRD パターンと直線 (7.14)を示すそれとは非常によく似ていた。

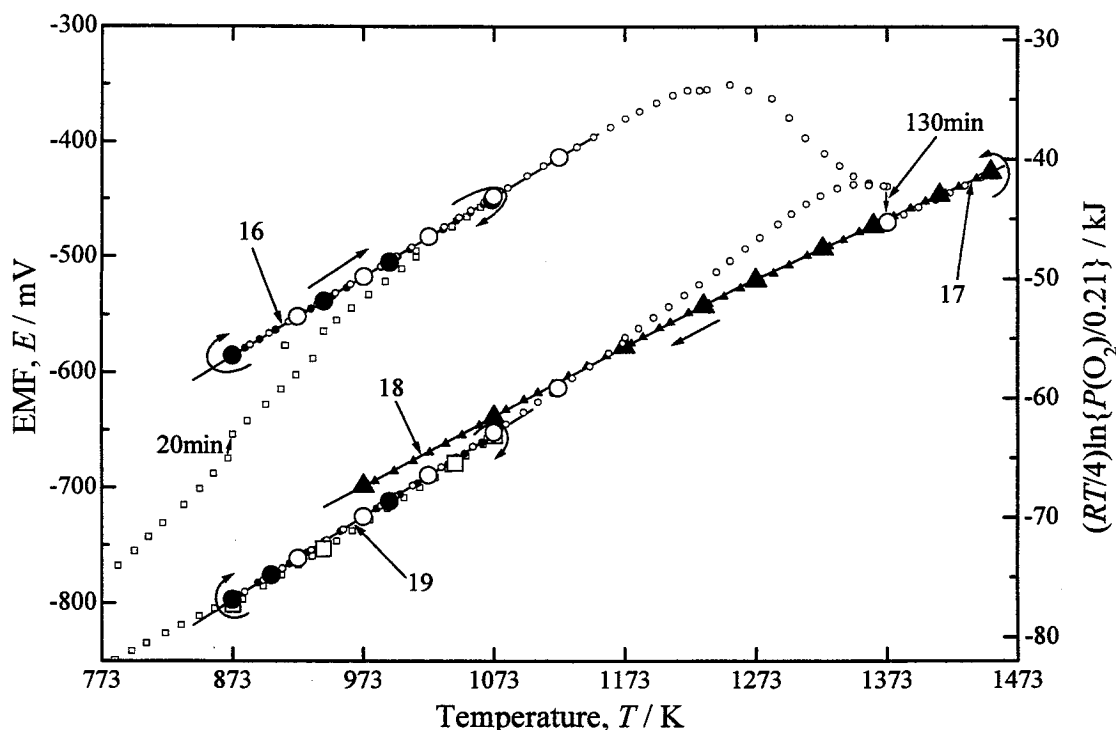


Fig. 7.5 The emf E of cell (7.1) as a function of temperature, obtained when $\{\kappa(\text{CeZrO}_4) + \text{pyrochlore}(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta})\}$ and $\{t'(\text{CeZrO}_4) + \text{pyrochlore}(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta})\}$ mixtures with $z = 0.33$ were used as the starting sample.

7.4.2 試料組成 $z = 0.33$

$z = 0.33$ における κ 相とパイロクロア相の混合試料または t' 相とパイロクロア相の混合試料を出発試料として emf 測定した結果を Fig. 7.5 に示す。この結果は $z = 0.47$ における Fig. 7.1 と 7.2 の emf の測定結果と基本的には同じような結果となった。 κ 相とパイロクロア相の混合試料を出発試料とした場合、1123 K 以下では、次の直線関係となった。

$$E/\text{mV} = -1188.4 + 0.6896 T \quad \text{for } z = 0.33 \quad (7.16)$$

973 K では、-517.4 mV であった。さらに温度を上げると、emf は時間とともに減少した。1373 K で 130 min 保持すると、安定な emf が得られた。その後、高温側では、次の emf と温度の関係が得られた。

$$E / \text{mV} = -1178.4 + 0.5181 T \quad \text{for } z = 0.33 \quad (7.17)$$

1323 K では、-467.0 mV であった。低温側では、次の関係となった。

$$E / \text{mV} = -1286.5 + 0.6039 T \quad \text{for } z = 0.33 \quad (7.18)$$

973 K では、-698.9 mV であった。

t'相とパイロクロア相の混合試料を出発試料とした場合、1073 K 以下では、次の直線関係となった。

$$E / \text{mV} = -1424.8 + 0.7188 T \quad \text{for } z = 0.33 \quad (7.19)$$

973 K では、-725.4 mV であった。温度を上げると、直線 (7.19) より emf が大きいほうにずれていった。1373 K で温度を保持すると、emf と温度の関係は直線 (7.17) となった。さらに、温度を下げると emf と温度の関係は直線 (7.18) となった。つまり、1373 K に保持した後は、t'相とパイロクロア相の混合試料を出発試料とした場合とκ相とパイロクロア相の混合試料を出発試料とした場合は一致した。よって、t'相とパイロクロア相の混合試料を出発試料とした場合の、1373 K に保持した後の結果は省略した。

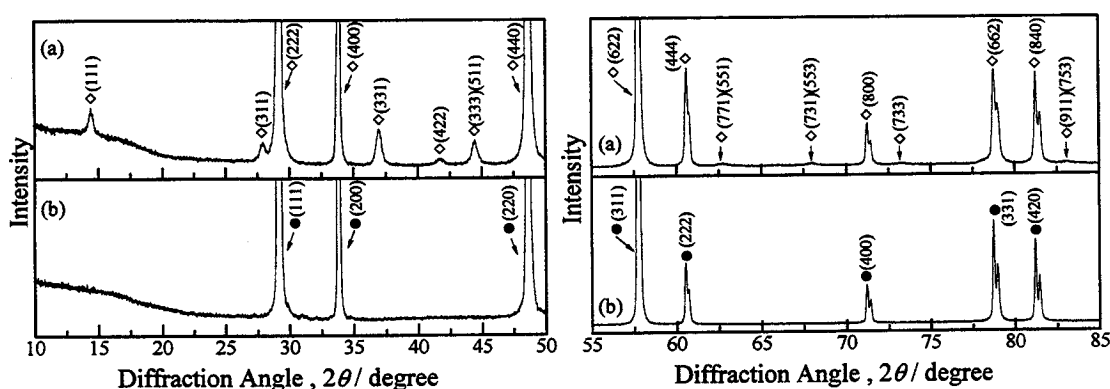


Fig. 7.6 Comparison of the powder XRD patterns for various samples, obtained when $\{\kappa(\text{CeZrO}_4) + \text{pyrochlore}(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta})\}$ mixtures with $z = 0.33$ were used as the starting sample.

(a) equation (7.16), quenched at 973 K;

(b) eq. (7.17), quenched at 1423 K.

◇ : (κ + pyro.) solid solution,

● : t' or t* solid solution.

Fig. 7.6 は直線 (7.16)、(7.17)を示す試料の XRD パターンである。 $z = 0.47$ の結果から予想されるように、直線 (7.16)を示す試料は単相であった。この試料の XRD パターンには $2\theta = 15^\circ$ 、 37° 、 45° 付近にカチオンの規則配列に起因するピークが存在した。よって、蛍石構造の2倍の格子定数をもつ格子を単位格子として指数をつけた。また、直線 (7.17)を示す試料も単相であった。ただし、Fig. 7.6 を見てわかるように直線 (7.17)の試料の XRD パターンは(331)や(333)(511)のピークは存在しなかった。よって、XRD パターンは蛍石構造で指数をつけた。

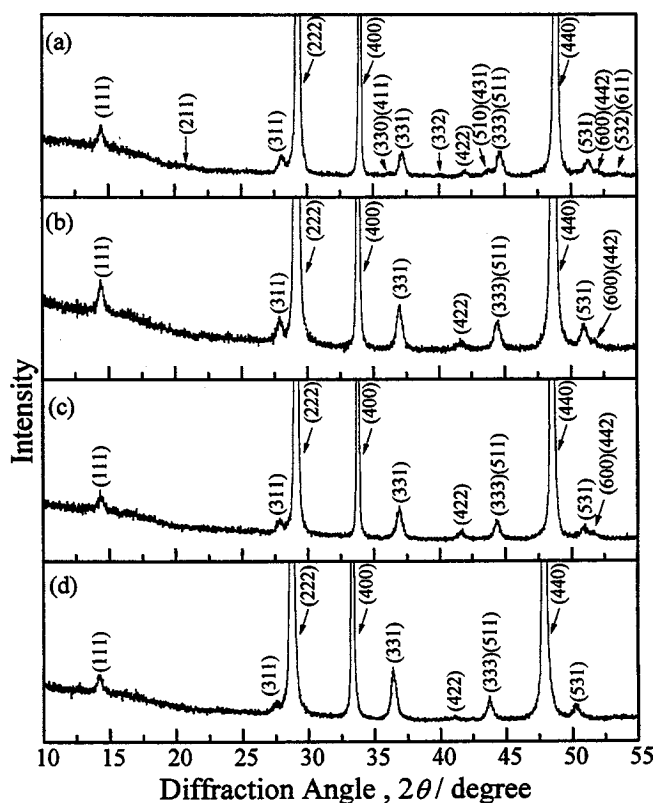


Fig. 7.7 Variation in XRD patterns with composition z for solid solution formed from $\kappa(\text{CeZrO}_4)$ and pyrochlore($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$) phases.

- (a) κ with $z = 0$;
- (b) ($\kappa + \text{pyro.}$) solid solution with $z = 0.33$;
- (c) ($\kappa + \text{pyro.}$) solid solution with $z = 0.47$;
- (d) pyrochlore with $z = 0.946$.

7.5 考察

7.5.1 κ 相

直線(7.10)を示す κ とパイロクロアの固溶体の酸素分圧は t' -パイロクロアや t^* -パイ

ロクロアの混合粉末よりもはるかに大きかった。このことは、 κ とパイロクロアの固溶体は t' -パイロクロアや t^* -パイロクロアの 2 相よりも熱力学的安定性が低いことを示し、 κ 相は t' や t^* 相よりも熱力学的安定性が低いことを強く示唆する。 κ 相とパイロクロア相の固溶体は、1173 K 以上の温度では、一定温度に保持しても時間がたつにつれ酸素分圧は減少した。このことは、1173 K 以上の温度において準安定な κ とパイロクロアの固溶体はより安定な状態へ相変化していることを示す。また、 $z = 0.47$ における κ とパイロクロアの固溶体は準安定相にもかかわらず、約 1123 K までは熱的に安定に存在できることもわかった。

Fig. 7.7 に、 κ とパイロクロアの固溶体の XRD パターンを κ 相とパイロクロア相と一緒に示す。また、Table 7.1 に κ -パイロクロア固溶体($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8-z}$)の格子定数を示す。Fig. 7.7 を見ると、 κ 相とパイロクロア相の XRD パターンは互いによく似ている。しかし、 κ 相には(211)、(330)(411)、(510)(431)などのピークが観察されるが、パイロクロア相では観察されない。また、これらの指数のピークはパイロクロア相の属する空間群である $Fd\bar{3}m$ に対して禁制のピークである^[10]。従って、本研究結果から κ 相の空間群は $Fd\bar{3}m$ ではないと結論できる。 κ 相の空間群については、H. Kishimoto らにより、最近報告されている^[11]。

Table 7.1 Variation in lattice parameter of κ -pyrochlore solid solution ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8-z}$) with composition z .

Phase	Composition	Lattice parameter* (a / nm)
κ	$z = 0$	1.05260(5)
s.s.	$z = 0.33$	1.05781(4)
s.s.	$z = 0.47$	1.05988(4)
pyrochlore	$z = 0.946$	1.07335(4)

* The number in the parenthesis indicates estimated standard deviations at the last digit.

κ 相にある反位相境界は前駆体であるパイロクロア相のそれを引きずる^[12]。このことは、パイロクロア相のカチオンの配列を維持しながら、酸素が入り、 κ 相に相変化していることを示す。つまり、 κ 相とパイロクロア相のカチオンの配列は非常によく似ている。一方、 t' 相とパイロクロア相では、前者はカチオンが不規則配列していて正方晶であるが、後者はカチオンが規則配列していて立方晶であり、両者の結晶構造が異なる。 t' 相とパイロクロア相は固溶しないが、 κ 相とパイロクロア相が完全に固溶したのはこのためと推察する。

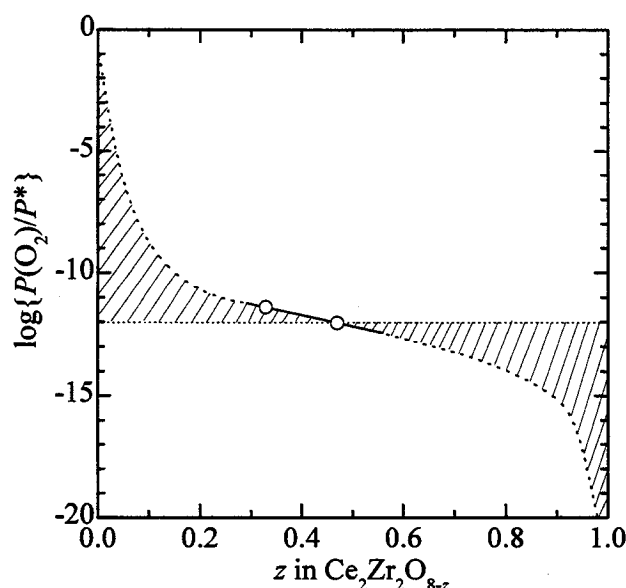


Fig. 7.8 Schematic drawing of dependence of $P(\text{O}_2)$ at 973 K over κ -pyrochlore solid solution ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8-z}$) on composition z .

Fig. 7.8 に κ とパイロクロア相の固溶体の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ を試料組成 z にたいしてプロットした図を示す。 $z=0.47$ より大きい範囲の斜線部分の面積と $z=0.47$ より小さい範囲のそれとを等しいと仮定して、 $1/2\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 1/4\text{O}_2 = \text{CeZrO}_4$ (κ)の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(\kappa)$ を温度の関数として求めた。それを次式に示す。

$$\Delta G^\circ(\kappa) / \text{J mol}^{-1} = -114510 + 60.05T \quad (873 \sim 1073 \text{ K}) \quad (7.20)$$

950 K における $1/4 \text{O}_2$ のエントロピー変化は $-60.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である^[13]。この値は、 $1/2\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 1/4\text{O}_2 = \text{CeZrO}_4$ (κ)のエントロピー変化の値($-60.05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)と非常によく一致する。したがって、カチオン 1 mol あたりの κ 相とパイロクロア相のエントロピーは等しいと判断できる。イオンの配列に違いがあれば、配置のエントロピーが異なるため、それぞれのエントロピーは異なるはずであるが、結果はそうでなく、エントロピーは同じであった。したがって、このことから、前に述べたように κ 相とパイロクロア相は非常に良く似たカチオン規則配列をしていることがわかる。

7.5.2 t'相

$z=0.47$ の全ての試料において、1453 K から降温したときに、1323 K 以上で得られ

た直線(7.11)や(7.14)が、1275 K で折れ曲がり、直線(7.12)や(7.15)となった。XRD の結果から、この冷却過程で試料に存在する相の組成に変化がないと判断できた。パイロクロア相はこの温度範囲では相変化しない^[14]。したがって、パイロクロア相と一緒に存在する相が高温相から低温相に相変化したと結論できる。昇温過程でも、1260 K で直線が折れ曲がっているので、低温相から高温相の相変化が生じており、高温相と低温相の相変化は可逆である。したがって、1260 K で、高温相 $\leftrightarrow$ 低温相の相変化が生じると結論できる。Fig. 7.4(c)、(d)に示したようにパイロクロア相と共存する相は t' あるいは t^* 相の固溶体である。第八章に示す t' 相の $\log \alpha_t T$ vs. $1/T$ プロットの直線の屈曲から t' 相には高温相と低温相が存在する可能性が示唆された。このことから、パイロクロア相と共存する相は t^* 相でなく、 t' 相の固溶体(t'_{ss})と推察される。

$t'_{ss}(\text{高温相}) \leftrightarrow t'_{ss}(\text{低温相})$ の相変化温度 T_{trans} は $z = 0.47$ で 1275 ± 10 K、 $z = 0.33$ で 1260 K であり、 z が減少するにつれ、 T_{trans} は減少した。従って、 $t'_{ss}(\text{高温相})$ 、 $t'_{ss}(\text{低温相})$ 、パイロクロア相を含む状態図は Fig. 7.9 のようになると推測する。

出発試料が t' 相とパイロクロア相の混合試料の emf 測定結果と出発試料が t^* 相とパイロクロア相の混合試料のそれとが一致した。この場合、次の3つの場合が考えられる。それは、室温から昇温途中に、1) t' 相とパイロクロア相が t^* 相とパイロクロア相に変化した場合、2) t^* 相とパイロクロア相が t' 相とパイロクロア相に変化した場合、3) t' 相とパイロクロア相が t' と t^* 以外の相とパイロクロア相に変化し、かつ、 t^* 相とパイロクロア相が t' と t^* 以外の相とパイロクロア相に変化した場合の3つの場合であ

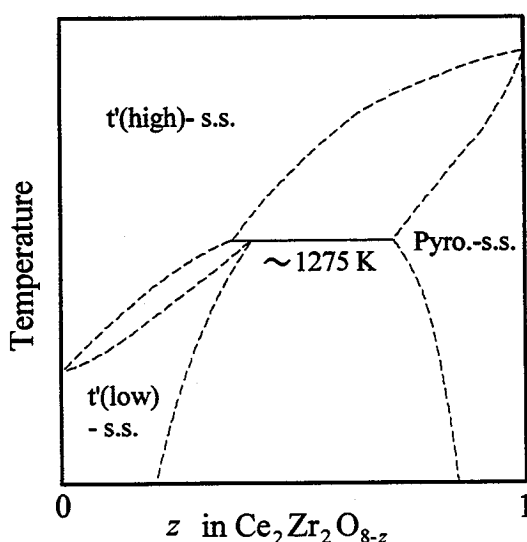


Fig. 7.9 Plausible phase diagram among $t'(\text{high})$, $t'(\text{low})$ and pyrochlore in the $\text{CeZrO}_4\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system.

る。直線(7.13)の XRD パターンから考えると 3)は考えにくい。よって、1)か 2)である。還元雰囲気において t^* 相は t' 相より酸素を高温で放出するので t^* 相は t' 相より安定相と考えると、1)と考えられる。しかし、第八章に示すように、 t' 相の電気伝導度を 1423 K まで測定したところ、 t' 相のままであったので、1)でなく、2)とも考えられる。したがって、これまでの実験結果からは 1)か 2)のどちらであるかは断定できなかったが、どちらかであることには間違いないだろう。よって、式(7.13)から計算される $1/2\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 1/4\text{O}_2 = \text{CeZrO}_4$ の標準自由エネルギー変化を t' 相あるいは t^* 相のものとして $\Delta G^\circ(t' \text{ or } t^*)$ とすると、

$$\Delta G^\circ(t' \text{ or } t^*) / \text{J mol}^{-1} = -136810 + 62.52T \quad (873 \sim 1073 \text{ K}) \quad (7.21)$$

となる。

7.6 結言

t' 相、 t^* 相、 κ 相(CeZrO_4)の熱力学的な挙動を調べるために各相とパイロクロア相と平衡させた試料(平均組成： $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8-z}$)の酸素分圧を温度の関数として測定した。測定結果から次に示す結論が得られた。

- (1) κ 相とパイロクロア相は固溶体を形成した。この固溶体は 1123 K まで熱的に安定であった。 κ 相は空間群 $Fd\bar{3}m$ に属さないことがわかった。
- (2) κ とパイロクロア相の固溶体の酸素分圧は最も高く、 κ 相および κ 相とパイロクロア相の固溶体の熱力学的安定性は最も低かった。
- (3) XRD パターンは立方晶を示した、多くの酸素空孔を有する t' 固溶体には高温相と低温相が存在した。
- (4) t' 固溶体の高温相と低温相の相変態温度は $z = 0.47$ で約 1275 K、 $z = 0.33$ で約 1260 K であった。
- (5) κ 相とパイロクロア相の固溶体を示す酸素分圧は 1173 K より高温では、一定温度に保持しても時間とともに減少した。これは、 κ 相から t' 固溶体の高温相への相変化を反映している。
- (6) 化学反応式 $1/2 \text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 1/4 \text{O}_2 = \text{CeZrO}_4$ の標準自由エネルギー変化を κ 相では

$\Delta G^\circ(\kappa)$ 、 t^* 相あるいは t' 相では $\Delta G^\circ(t' \text{ or } t^*)$ とすると、それらは温度の関数として次式で記述できた。

$$\Delta G^\circ(\kappa) / \text{J mol}^{-1} = -114510 + 60.05 T \quad (873 \sim 1073 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ(t' \text{ or } t^*) / \text{J mol}^{-1} = -136810 + 62.52 T \quad (873 \sim 1073 \text{ K})$$

補足

Ce-Zr-O の三元系において、Gibbs-Duhem の式は次のようになる。

$$x_{\text{Ce}} d\mu_{\text{Ce}} + x_{\text{Zr}} d\mu_{\text{Zr}} + x_{\text{O}} d\mu_{\text{O}} = 0 \quad (7.A-1)$$

ここで、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャルを示す。 $x_{\text{Ce}} = x_{\text{Zr}}$ の条件では、

$$d\mu_{\text{Ce}} + d\mu_{\text{Zr}} = -\frac{x_{\text{O}}}{x_{\text{Ce}}} d\mu_{\text{O}} \quad (7.A-2)$$

となる。 $x_{\text{Ce}} = x_{\text{Zr}}$ の条件で、 μ_{O} が既知であるとする。式(7.A-2)を $x_{\text{O}} = x_{\text{O}}^*$ から $x_{\text{O}} = x_{\text{O}}^{**}$ まで積分すると、

$$\int_{\mu_{\text{Ce}}^*}^{\mu_{\text{Ce}}^{**}} d\mu_{\text{Ce}} + \int_{\mu_{\text{Zr}}^*}^{\mu_{\text{Zr}}^{**}} d\mu_{\text{Zr}} = - \int_{\mu_{\text{O}}^*}^{\mu_{\text{O}}^{**}} \frac{x_{\text{O}}}{x_{\text{Ce}}} d\mu_{\text{O}} \quad (7.A-3)$$

となる。ここで、 μ_{Ce}^* 、 μ_{Zr}^* 、 μ_{O}^* は $x_{\text{O}} = x_{\text{O}}^*$ での、 μ_{Ce}^{**} 、 μ_{Zr}^{**} 、 μ_{O}^{**} は $x_{\text{O}} = x_{\text{O}}^{**}$ での化学ポテンシャルである。数学の公式から次式が得られる。

$$\int f'(\mu_{\text{O}}) g(\mu_{\text{O}}) d\mu_{\text{O}} = f(\mu_{\text{O}}) g(\mu_{\text{O}}) - \int f(\mu_{\text{O}}) g'(\mu_{\text{O}}) d\mu_{\text{O}} \quad (7.A-4)$$

ここで、

$$f(\mu_0) = \mu_0 - \mu_0^\circ, \quad g(\mu_0) = \frac{x_0}{x_{Ce}} \quad (7.A-5)$$

とすると、

$$f'(\mu_0) = \frac{df(\mu_0)}{d\mu_0} = 1, \quad g'(\mu_0) = \frac{dg(\mu_0)}{d\mu_0} = \frac{d}{d\mu_0} \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) \quad (7.A-6)$$

であるので、式(7.A-5)、(7.A-6)を式(7.A-4)に代入すると、

$$\begin{aligned} \int_{x_{Ce}}^{\frac{x_0}{x_{Ce}}} d\mu_0 &= (\mu_0 - \mu_0^\circ) \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) - \int (\mu_0 - \mu_0^\circ) \frac{d}{d\mu_0} \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) d\mu_0 \\ &= (\mu_0 - \mu_0^\circ) \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) - \int (\mu_0 - \mu_0^\circ) d \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) \end{aligned} \quad (7.A-7)$$

となるので、式(7.A-3)の左辺は次式のように変形できる。

$$\begin{aligned} \int_{\mu_0^\circ}^{\mu_0^{**}} \frac{x_0}{x_{Ce}} d\mu_0 &= \left[(\mu_0 - \mu_0^\circ) \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) \right]_{\mu_0^\circ}^{\mu_0^{**}} - \int_{\frac{x_0^\circ}{x_{Ce}}}^{\frac{x_0^{**}}{x_{Ce}}} (\mu_0 - \mu_0^\circ) d \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) \\ &= (\mu_0^{**} - \mu_0^\circ) \left(\frac{x_0^{**}}{x_{Ce}^{**}} \right) - (\mu_0^* - \mu_0^\circ) \left(\frac{x_0^*}{x_{Ce}^*} \right) - \int_{\frac{x_0^\circ}{x_{Ce}^*}}^{\frac{x_0^{**}}{x_{Ce}^{**}}} (\mu_0 - \mu_0^\circ) d \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) \end{aligned} \quad (7.A-8)$$

よって、式(7.A-3)は次式となる。

$$\begin{aligned} &\mu_{Ce}^{**} - \mu_{Ce}^* + \mu_{Zr}^{**} - \mu_{Zr}^* \\ &= -(\mu_0^{**} - \mu_0^\circ) \left(\frac{x_0^{**}}{x_{Ce}^{**}} \right) + (\mu_0^* - \mu_0^\circ) \left(\frac{x_0^*}{x_{Ce}^*} \right) + \int_{\frac{x_0^\circ}{x_{Ce}^*}}^{\frac{x_0^{**}}{x_{Ce}^{**}}} (\mu_0 - \mu_0^\circ) d \left(\frac{x_0}{x_{Ce}} \right) \end{aligned} \quad (7.A-9)$$

$Ce_2Zr_2O_8$ のときの x_0 を x_0^{**} 、 $Ce_2Zr_2O_7$ のときの x_0 を x_0^* とすると、

$$\frac{x_O^{**}}{x_{Ce}^{**}} = \frac{8}{2}, \quad \frac{x_O^*}{x_{Ce}^*} = \frac{7}{2} \quad (7.A-10)$$

となる。また、 $Ce_2Zr_2O_8$ と、 $Ce_2Zr_2O_7$ の化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_{Ce_2Zr_2O_8}^\circ$ 、 $\mu_{Ce_2Zr_2O_7}^\circ$ とすると、

$$\mu_{Ce_2Zr_2O_8}^\circ = 2\mu_{Ce}^{**} + 2\mu_{Zr}^{**} + 8\mu_O^{**}, \quad \mu_{Ce_2Zr_2O_7}^\circ = 2\mu_{Ce}^* + 2\mu_{Zr}^* + 7\mu_O^* \quad (7.A-11)$$

となる。式(7.A-10)、(7.A-11)を式(7.A-9)に代入して整理すると、

$$\frac{1}{2}\mu_{Ce_2Zr_2O_8}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{Ce_2Zr_2O_7}^\circ - \frac{1}{2}\mu_O^\circ = - \int_{\frac{7}{2}}^{\frac{8}{2}} (\mu_O - \mu_O^\circ) d\left(\frac{x_O}{x_{Ce}}\right) \quad (7.A-12)$$

となる。ここで、 $(x_O/x_{Ce}) = (8-z)/2$ とすると、

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{x_O}{x_{Ce}}\right) = -\frac{1}{2} \quad (7.A-13)$$

となる。また、

$$\mu_{Ce_2Zr_2O_8}^\circ = 2\mu_{CeZrO_4}^\circ, \quad \mu_O^\circ = \frac{1}{2}\mu_{O_2}^\circ, \quad \mu_O = \frac{1}{2}\mu_{O_2} \quad (7.A-14)$$

なので、式(7.A-13)、(7.A-14)を式(7.A-12)に代入すると、

$$\begin{aligned} \mu_{CeZrO_4}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{Ce_2Zr_2O_7}^\circ - \frac{1}{4}\mu_{O_2}^\circ &= \frac{1}{4} \int_0^1 (\mu_{O_2} - \mu_{O_2}^\circ) dz \\ &= \frac{RT}{4} \int_0^1 \{\ln P(O_2)\} dz \end{aligned} \quad (7.A-15)$$

となる。したがって、



の反応の標準自由エネルギー変化を $\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4)$ とすると、

$$\Delta G^\circ(\text{CeZrO}_4) = \frac{RT}{4} \int_0^1 \{\ln P(\text{O}_2)\} dz \quad (7.A-17)$$

となる。この式は、式(7.9)と同じである。

一般に、 CeZrO_4 や $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の標準生成自由エネルギーはそれぞれ、



の反応の標準自由エネルギー変化である。 CeZrO_4 や $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の標準生成自由エネルギーを、それぞれ、 $\Delta G_f^\circ(\text{CeZrO}_4)$ 、 $\Delta G_f^\circ(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ とすると、

$$\Delta G_f^\circ(\text{CeZrO}_4) - \frac{1}{2} \Delta G_f^\circ(\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) = \frac{RT}{4} \int_0^1 \{\ln P(\text{O}_2)\} dz \quad (7.A-20)$$

となる。

参考文献

- [1] 八島正知、吉村昌弘：まてりあ, **34**(4), (1995), 448.
- [2] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), (1993), 1745.
- [3] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), (1993), 2865.
- [4] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), (1994), 1067.
- [5] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10),

- (1994), 2773.
- [6] S. Meriani : *Mater. Sci. Tech.*, **71**, (1985), 369.
 - [7] S. Meriani : *J. Physique*, **47**(2), (1986), 485.
 - [8] M. Yashima, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, M. Kakihana, M. Yoshimura, T. Mori : *Appl. Phys. Lett.*, **72**(2), (1998), 182.
 - [9] K. Kiukkola, C. Wagner : *J. Electrochem. Soc.*, **104**(6), (1957), 379.
 - [10] *International Tables for X-ray Crystallography*, edited by N. Henry and K. Lonsdale (Kynoch, Brimingham, 1952), Vol. I, p. 340 (structure no. 227).
 - [11] H. Kishimoto, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe : *J. Alloys Comp.*, **312**, (2000), 94.
 - [12] T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori, N. Umesaki : *J. Solid State Chem.*, **147**, (1999), 573.
 - [13] I. Barin and O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, p.584, Springer-Verlag, Berlin, (1973).
 - [14] M. Yoshimura, T. Sata : *Bull. Tokyo Institute of Technology*, **108**, (1972), 25.

第八章 $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}}=1$ に出現する準安定相 (κ 、 t')

の電気伝導度

8.1 緒言

これまでの章において、 $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}}=1$ の組成には、 κ 、 t' 相^[1-7]が出現することを述べた。また、 κ 相は強還元雰囲気中で昇温させると t' 相より低温で酸素を放出し、単位時間あたりの酸素放出量（酸素放出速度）が t' 相より大きいということも明らかにし、 κ 相と t' 相は同一組成にも関わらず化学的特性が異なることを明らかにした。

κ 相は本研究(第三章)で見出した相であり、電気的性質などを始めとする物理的特性などは当然ながら知られていない。そこで、この章では κ 相の物理的特性の一つである全電気伝導度を直流四端子法により調べた。また、 t' 相と比較するため、 t' 相も同様に全電気伝導度を調べた。全電気伝導度に占める優勢な電荷担体を知るために、酸素濃淡電池法によりそれらの相の平均イオン輸率も求めた。さらに、電気伝導度を温度と時間の関数として測定した結果から準安定相である κ 相が何度までなら存在できるかについて検討した。

8.2 実験方法

8.2.1 試料の合成

8.2.1.1 t' 相

t' 相は成型圧力と焼結温度を除いてこれまでの章と同じ固相焼結法で作製した。この章では、成型圧力は 100 MPa、焼結温度は 1923 K であった。

8.2.1.2 κ 相

κ 相の焼結体を得るために、 t' 相の焼結体を 1323 K で還元したが、粉々になり焼結体を得られなかった。そこで、この章では、次のようにして κ 相の焼結体を得た。

t' 相の焼結体を 1 mm³ 程度の大きさに粉砕して、873 K、5 h、純 O₂ ガス中で焼鈍して、酸素量を調整した。焼鈍後の試料の組成は定比な組成 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ と見なした。この

試料を電気炉のアルミナ炉心管内にいった。純 H_2 ガスを $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で流しながら、昇温を開始し、 1573 K 、 10 h で試料を還元した。冷却後、試料を取り出し、ボールミルで粉碎し粉末とした。この粉末を 100 MPa で一軸加圧成型し、直径 17.2 mm 、厚さ約 2 mm の成型体を得た。成型体を再び、電気炉のアルミナ炉心管内に入れ、純 H_2 ガスを流しながら昇温した。できるだけ密度の高い焼結体を得るため、電気炉の最高温度である 1823 K で 10 h 保持し、試料の還元と焼結を行った。冷却後、試料を取り出し、重量を測定した。次に、純 O_2 ガスを流しながら試料を 873 K 、 10 h の条件で再酸化させた。冷却後、再び重量を測定し、純 H_2 ガス中で 1823 K 、 10 h 保持させて得た焼結体の組成 $\text{CeZrO}_{3.5+\delta}$ の δ を重量変化から求めた。ここで、再酸化後の試料組成を CeZrO_4 とした。本研究での条件では、 $\delta = 0.035$ であった。こうして得られた試料は実験結果で示すように XRD 法とラマン分光法により κ 相であることを確認した。

8.2.2 全電気伝導度測定

$10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ に加工した試料に白金ペーストを塗布した後、有機溶媒を除去するため、 1073 K 、 4 h 空气中で焼鈍し、白金電極として取り付けた。市販の純 O_2 、 $\text{Ar} + 10\% \text{O}_2$ 、 $\text{Ar} + 1\% \text{O}_2$ のガスボンベを使ってガスを流しながら、 $973 \leq T \leq 1423 \text{ K}$ の範囲で直流四端子法により全電気伝導度を測定した。混合ガスの酸素分圧は $\text{ZrO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ の酸素センサーにより確認し、 $\text{Ar} + 10\% \text{O}_2$ 、 $\text{Ar} + 1\% \text{O}_2$ のガスの酸素分圧はそれぞれ、 $0.094P^*$ 、 $0.0099P^*$ であった。所定の温度において、電流をいくつか変えて電圧を測定し、試料と電極のオーミックコンタクトを確認した。

8.2.3 平均イオン輸率測定

κ 相と t' 相の平均イオン輸率は次式に示す酸素濃淡電池

$$\text{Pt, gas(1) / Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(\kappa \text{ or } t')/\text{gas(2), Pt} \quad (8.1)$$

を使って求めた。Fig. 8.1 に酸素濃淡電池の概略を示す。外径 13 から 14 mm 、厚さ約 1.5 mm のディスク状試料の両面に白金ペーストを塗布後、 1073 K 、 4 h 空气中で焼鈍し、白金電極として取り付けた。試料に Au リングを介してアルミナ管を押し付け、ペレット上下の部屋分けを行った。白金線に接続した白金ネットをガス導入管である

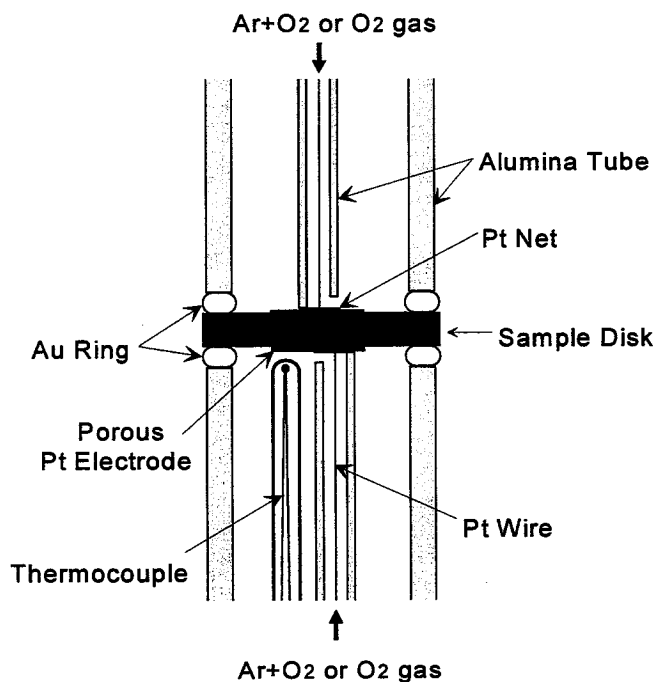


Fig. 8.1 Schematic drawing of the oxygen concentration cell.

アルミナ管で試料に押し付け電氣的接觸を得た。炉を 1043 K に昇温し、Au リングを軟化させ、アルミナ管を押し付けた。ペレット上下間の気密性が保たれているかは、上部出口を閉じた状態で上部ガスを流し、下部出口にあるバブラーからガスが出ないことで確認した。本研究では高酸素分圧側の電極には純 O_2 ガスを、低酸素分圧側の電極には $Ar + 10\%O_2$ または $Ar + 1\%O_2$ の混合ガスを流した。試料を所定の温度に保持し、測定を開始した。まず、両電極に純 O_2 ガスを流し、そのときの電池の起電力 E_0 を記録した。次に、どちらか一方のガスを例えば $Ar + 10\%O_2$ に切り替えその時の起電力 E_1 を記録した。再び、両極に純 O_2 ガスを流し起電力が E_0 に戻ることを確認した。今度は先ほどとは逆の電極のガスを $Ar + 10\%O_2$ に切り替え起電力 E_2 を記録した。最終的に、gas(1)が $Ar + 10\%O_2$ 、gas(2)が純 O_2 ガスの酸素濃淡電池の起電力 E は

$$E = (|E_1 - E_0| + |E_2 - E_0|) / 2 \quad (8.2)$$

により求められる。低酸素分圧側の酸素分圧を $P(O_2)$ とすると、本研究において高酸素分圧側は純 O_2 ガスなので、 E 、平均イオン輸率 $\bar{t}_{ion}$ 、 $P(O_2)$ には

$$E = \bar{t}_{\text{ion}} (RT / 4F) \mid \ln P(\text{O}_2) \mid \quad (8.3)$$

の関係がある。ここで R は気体定数($8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)、 T は試料の温度である。平均イオン輸率が 1 である場合の起電力を理論起電力 E_{th} とすると、

$$E_{\text{th}} = (RT / 4F) \mid \ln P(\text{O}_2) \mid \quad (8.4)$$

となる。よって、

$$\bar{t}_{\text{ion}} = E / E_{\text{th}} \quad (8.5)$$

により、平均イオン輸率 $\bar{t}_{\text{ion}}$ が求められる。

8.2.4 試料のキャラクタリゼーション

試料のキャラクタリゼーションは粉末 XRD 法 (株式会社マックサイエンス、MXP¹⁸、CuK α 線、40 kV、200 mA)、ラマン分光法(日本分光株式会社、JASCO NR1100、Ar イオンレーザー：514.5 nm)により行った。

出発試料を t' 相としたときの全電気伝導度測定中の試料をキャラクタリゼーションするために、別の次のような焼鈍実験を行った。 t' 相の焼結体を一端閉じた石英ガラス管に入れ、電気伝導度測定と同様の温度履歴を加えた。試料を石英ガラス管に入れたまま氷水に入れ急冷した。こうして得た試料を XRD 法とラマン分光法によりキャラクタリゼーションした。

8.3 実験結果

8.3.1 合成試料

8.3.1.1 t' 相

この章で合成した t' 相の XRD パターンを Fig. 8.2(c)に、ラマンスペクトルを Fig. 8.3(c)に示す。この章では、 t' 相の焼成温度を 1923 K に変更したが、この章で得られた t' 相の XRD パターンとラマンスペクトルは前章までに示したそれらと同じであっ

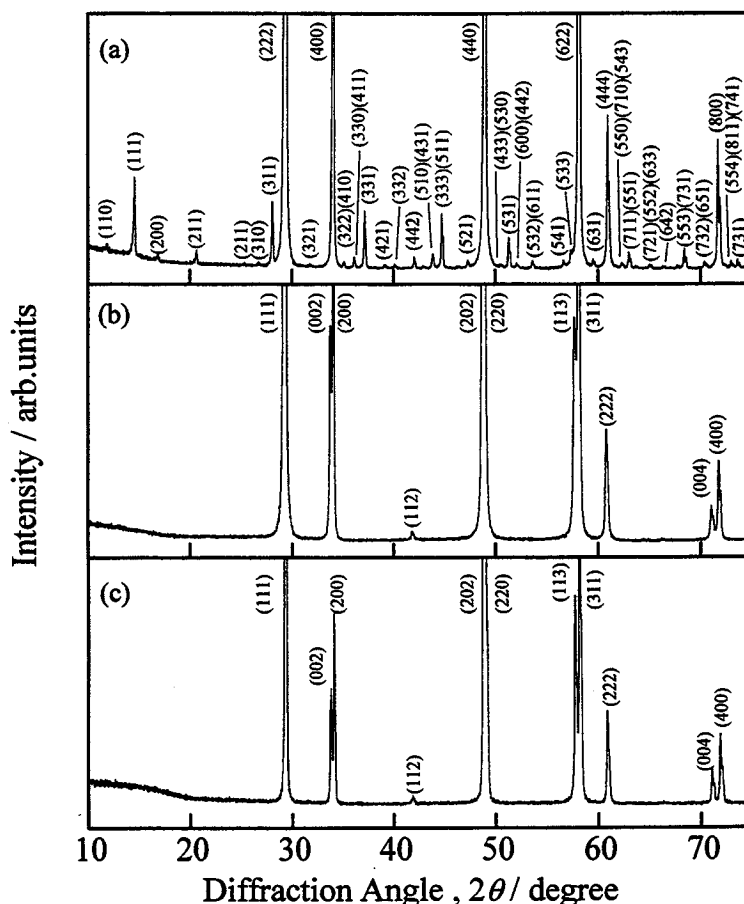


Fig. 8.2 Powder XRD patterns for the samples before and after electrical conductivity measurement using κ -CeZrO₄ phase as a starting phase.

- (a) κ phase before electrical conductivity measurement,
- (b) after electrical conductivity measurement,
- (c) t' -Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ phase as prepared.

た。 t' 相の格子定数 a_F 、 c_F と格子体積 V は、 $a_F = 0.52605(7)$ nm、 $c_F = 0.53077(7)$ nm、 $V = 0.14688(4)$ nm³ である。ここで、 a_F 、 c_F は擬蛍石構造を単位格子としたときの格子定数であり、括弧内の数字は最終桁の標準偏差を示す。また、相対密度は 97 % であった。

8.3.1.2 κ 相

この章で得られた κ 相のペレット表面には、CeAlO₃ や ZrO₂ の析出相が存在したが、表面を研磨することにより除去できた。析出相を除去して測定した κ 相の XRD パターンを Fig. 8.2(a) にラマンスペクトルを Fig. 8.3(a) に示す。XRD パターンや、ラマンスペクトルは既に報告されている 1573 K で還元され、873 K で再酸化された κ 相^[8] と全く

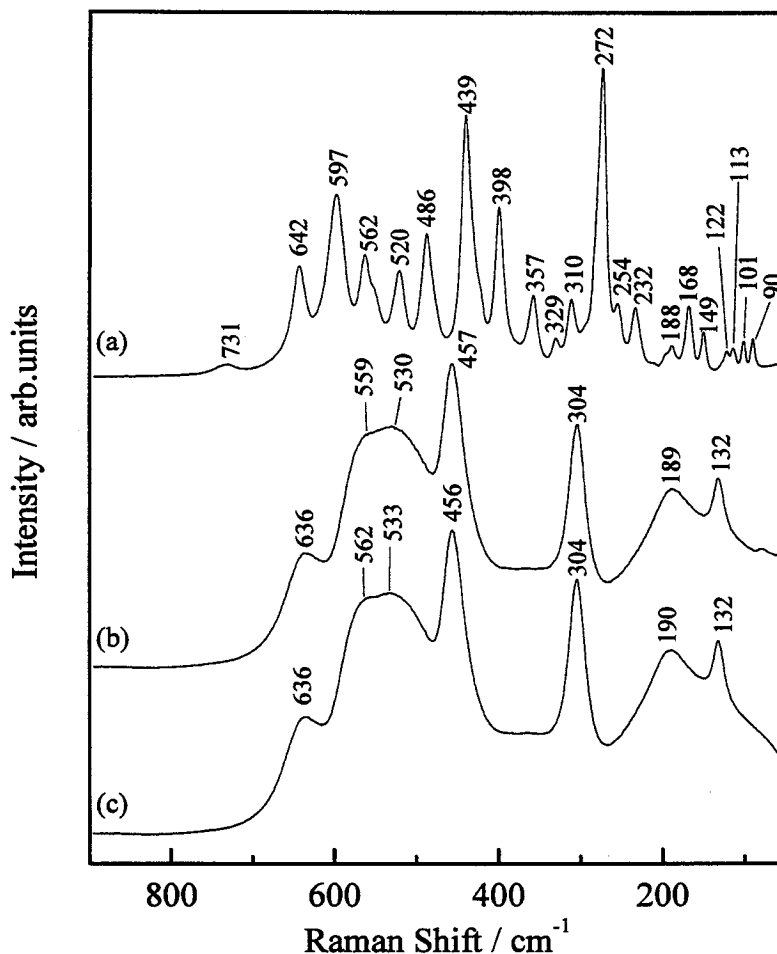


Fig. 8.3 Raman spectra for the samples before and after electrical conductivity measurement using κ -CeZrO₄ phase as a starting phase.

- (a) κ phase before electrical conductivity measurement,
- (b) after electrical conductivity measurement,
- (c) t' -Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ phase as prepared.

同じであった。第七章までの κ 相の XRD パターンは、規則配列に起因するピークはブロードであったが、本章ではシャープであった。これは、この章では、還元温度が高いので反位相境界が減少したためである^[8]。格子定数 a と格子体積 V は、 $a = 1.05248(2)$ nm、 $V = 1.16585(7)$ nm³ であり、相対密度は 95 % であった。また、試料表面をよく観察するとマイクロクラックがわずかに観察された。

8.3.2 電気伝導度測定 of 温度依存性

8.3.2.1 κ 相

Fig. 8.4 に、 κ 相を出発試料として純 O₂ ガスを流しながら測定して得られた全電気伝導度 σ_t と温度 T の関係を $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットで示す。図中の数字は本文の数式

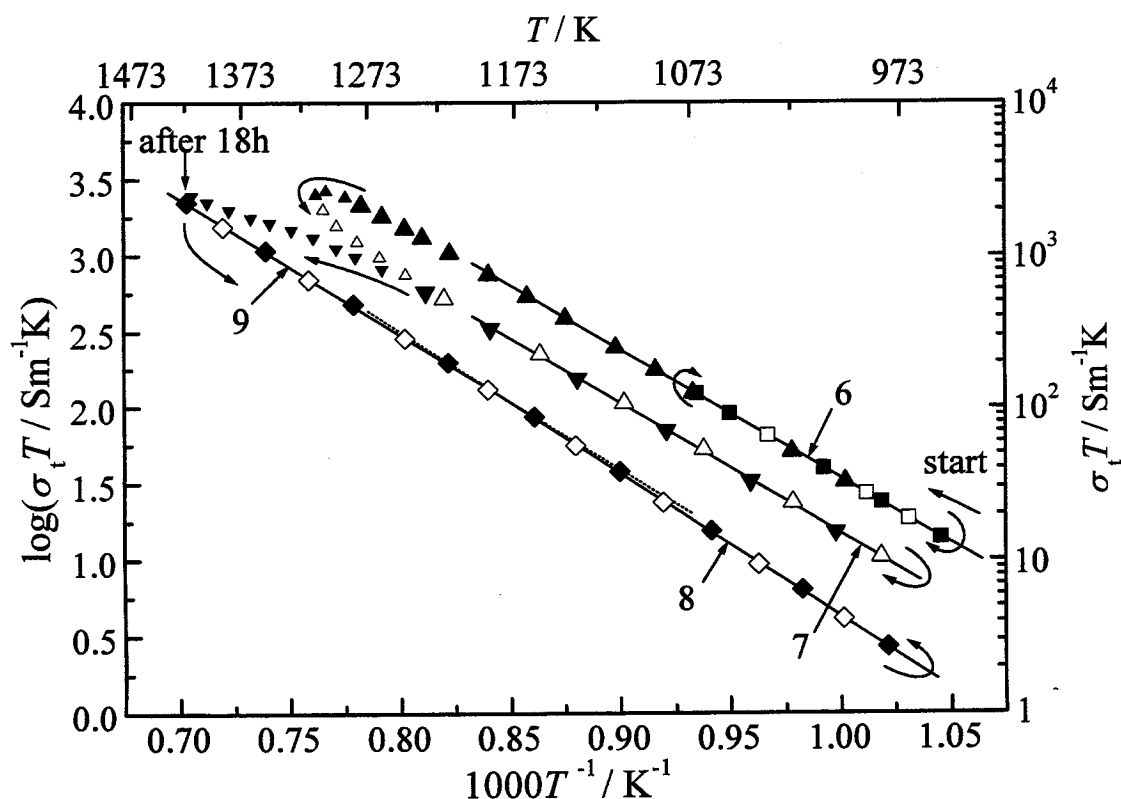


Fig. 8.4 Plots of $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$, obtained when $\kappa\text{-CeZrO}_4$ was used as a starting phase under O_2 gas at atmospheric pressure, where σ_t is total electrical conductivity and T is temperature.

Solid and open points indicate the values measured in the heating and cooling run, respectively.

Large and small points indicate the values obtained by maintaining the temperature for several minutes and instantly on changing the temperature, respectively.

のコンマ以下の数字と対応する。例えば、図中の「6」は数式(8.6)に対応する。大きいシンボルは一定温度で 2、3 min 保持して得られた値、小さいシンボルは温度を変えている途中に得られた瞬間の値を示す。室温から昇温しはじめ、953 K から測定を開始した。953 K で保持したとき σ_t は 1% 以内の変動であった。ここで、ペレットと電極のオーミックコンタクトを確認した。953 K から昇温させて得た測定点を■で示す。1073 K から降温したときに得られた測定点を□、再度昇温したときの測定点を▲で示す。1073 K 以下では昇温、降温を繰り返しても σ_t は再現性があった。953 K から 1193 K までの $\log \sigma_t T$ と $1/T$ は直線関係があった。953 K から 1073 K の範囲にある■、□、▲で示された σ_t の値を用いて、最小自乗法により次の関係を得た。

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 9.97 - 8440 / (T / \text{K}) \quad (8.6)$$

1073 K では、 0.12 Sm^{-1} であった。 $\sigma_t T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ 、(E_a : 活性化エネルギー、 k : ボルツマン定数、 σ_0 : 定数)のアレニウスの式から E_a を計算すると、 $E_a = 1.67 \text{ eV}$ であった。1193 K 以上に昇温すると、 σ_t の値は、直線(8.6)よりわずかに小さいほうにずれ始めた。さらに、1273 K より高温になると、 σ_t は一定温度に保持しても時間とともに減少した。そこで、昇温や降温途中に得られた瞬間の σ_t の値を小さいシンボルで示した。1313 K から再び降温し始めた。降温途中に得られた測定点を $\triangle$ で示す。その後、973 K から昇温したときの測定点を $\blacktriangledown$ で示す。この昇降温で得られた 973 から 1193 K における σ_t と T の関係は

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 9.74 - 8560 / (T / \text{K}) \quad (8.7)$$

であり、1073 K では $\sigma_t = 0.054 \text{ Sm}^{-1}$ である。また、 $E_a = 1.70 \text{ eV}$ である。1423 K で 18 h 保持すると、 σ_t は時間には依存せず、安定した。1423 K からの降温時に得られた σ_t の値を $\diamond$ 、続けて 973 K から昇温したときの σ_t の値を $\blacklozenge$ で示す。 $\diamond$ と $\blacklozenge$ で示された $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットは 1182 K で折れ曲がる 2 つの直線を示した。1182 K より低温での σ_t と T の関係を直線(8.8)に、1182 K より高温での σ_t と T の関係を直線(8.9)に示す。

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 9.99 - 9360 / (T / \text{K}) \quad (8.8)$$

1073 K では $\sigma_t = 0.017 \text{ Sm}^{-1}$ であり、 $E_a = 1.86 \text{ eV}$ であった。

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 9.63 - 8930 / (T / \text{K}) \quad (8.9)$$

1373 K では $\sigma_t = 0.97 \text{ Sm}^{-1}$ であり、 $E_a = 1.77 \text{ eV}$ であった。

Fig. 8.2 に電気伝導度測定前後の試料の XRD パターンを t' 相のそれと一緒に示す。Fig. 8.2(b)に示した電気伝導度測定後の試料は正方晶であり、Fig. 8.2(c)に示した t' 相と同じ XRD パターンであった。Fig. 8.3 に電気伝導度測定前後の試料のラマンスペクトルを t' 相のそれと一緒に示す。Fig. 8.3(b)に示した電気伝導度測定後の試料は Fig. 8.3(c)に示した t' 相と同じラマンスペクトルであった。第五章では κ 相を 1423 K で焼鈍

すると、還元雰囲気において酸素を最も高温で放出する t^* 相が出現すると報告した。この章で得られた電気伝導度測定後の正方晶について第五章と同じように EGA を行くと、 t' 相と同じ酸素放出挙動を示した。よって、電気伝導度測定後の正方晶を t' 相と結論した。

これらの結果から、直線(8.6)は κ 相、直線(8.8)、(8.9)は t' 相の電気伝導度を示すことがわかった。また、1273 K 以上での一定温度で保持しても σ_t が小さくなるのは、 κ 相から t' 相への相変化を示す。直線(8.7)は κ 相から t' 相へ相変化している途中の状態が凍結された試料の σ_t を示す。

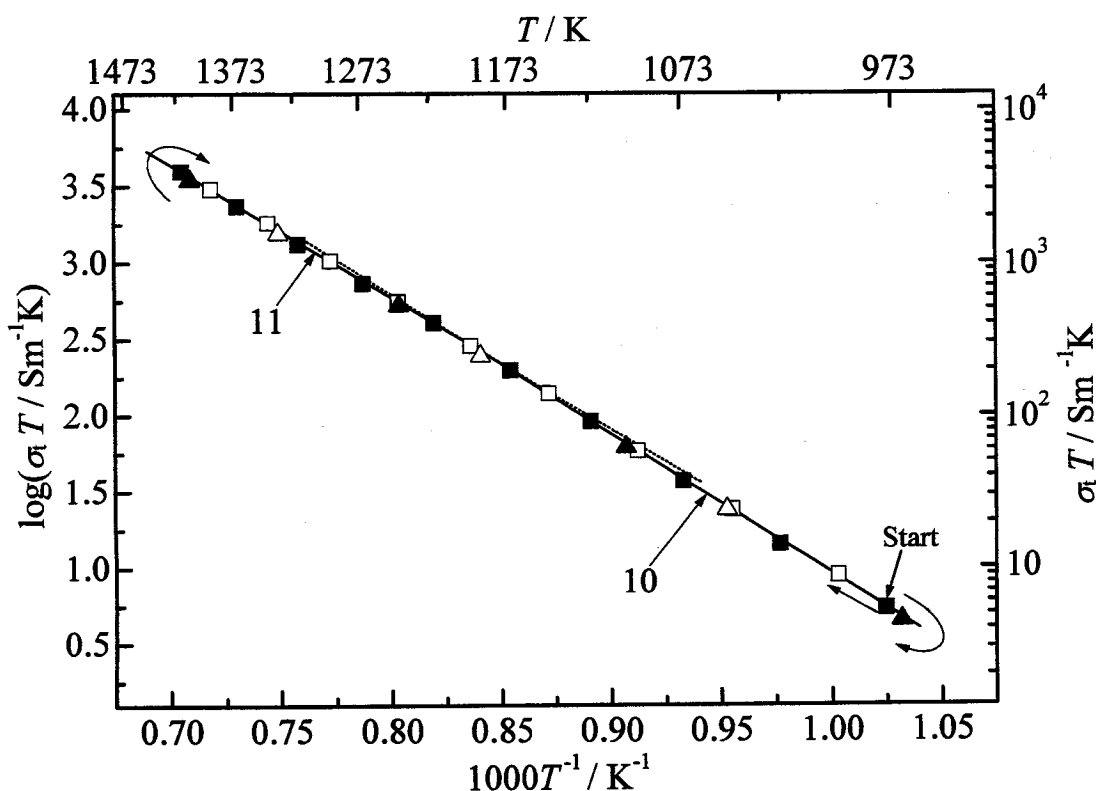


Fig. 8.5 Plots of $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ for t' - $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ under O_2 gas at atmospheric pressure.

■, 1st heating run, □, 1st cooling run, ▲, 2nd heating run, △, 2nd cooling run.

8.3.2.2 t' 相

t' 相を出発試料として純 O_2 ガスを流しながら測定して得られた $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットを Fig. 8.5 に示す。973、1423 K において試料と電極のオーミックコンタクトを確認した。973 K から 1423 K まで昇温して得られた測定点を ■ で、1423 K から 973 K

まで降温中に得られた測定点を□で示す。測定点は1本の直線でなく、1200 K 付近で屈曲する直線であった。低温部での測定点から最小二乗法により σ_t と T の関係を求めた。

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 10.13 - 9170 / (T / \text{K}) \quad (8.10)$$

1073 K では、 $\sigma_t = 0.036 \text{ Sm}^{-1}$ であり、 $E_a = 1.82 \text{ eV}$ であった。高温部も同様に求めた。

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 9.70 - 8650 / (T / \text{K}) \quad (8.11)$$

1373 K では、 $\sigma_t = 1.8 \text{ Sm}^{-1}$ であり、 $E_a = 1.72 \text{ eV}$ であった。直線(8.10)と(8.11)の屈曲点は1191 K であった。2回目の昇温、降温をそれぞれ▲、△で示す。昇降温を繰り返しても、同じ結果となり、再現性があった。この1191 K 付近で上に凸に屈曲する $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットは Fig. 8.4 に示した κ 相を1423 K で焼鈍した後の $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットと σ_t の絶対値は異なるが、傾きや屈曲する温度がほぼ同じであり、 κ 相を酸素中高温で焼鈍すると相変化して t' 相になることが、全電気伝導度の温度依存性からも確認できた。

Fig. 8.5 において1191 K 付近を境に高温部と低温部で E_a が変わっていたので、それぞれの温度範囲における試料のキャラクタリゼーションをXRD法とラマン分光法により行った。純 O_2 ガス中において t' 相を1191 K より高温の1423、1273 K と、1191 K より低温の1123、973 K で焼鈍し、急冷後、それらの試料をキャラクタリゼーションした。これら急冷した試料は全て電気伝導度測定前の t' 相とほぼ同じXRDパターンとラマンスペクトルであった。よって、XRD法やラマン分光法では高温側試料と低温側試料の違いを観察できなかった。

ごく最近、 t' 相を1123 K で還元し、873 K で再酸化することにより t'_{meta} 相という新規な化合物が得られることをT. Omata らは報告した^[8]。この相は t' 相とXRDパターンはほぼ同じであるが、ラマンスペクトルがわずかに異なる相である。この t'_{meta} 相の電気伝導度を測定したところ

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 9.16 - 7380 / (T / \text{K}) \quad (8.12)$$

であり、t'相より約一桁大きい、1073K において、 $\sigma_t = 0.18 \text{ Sm}^{-1}$ 、 $E_a = 1.46 \text{ eV}$ であった。

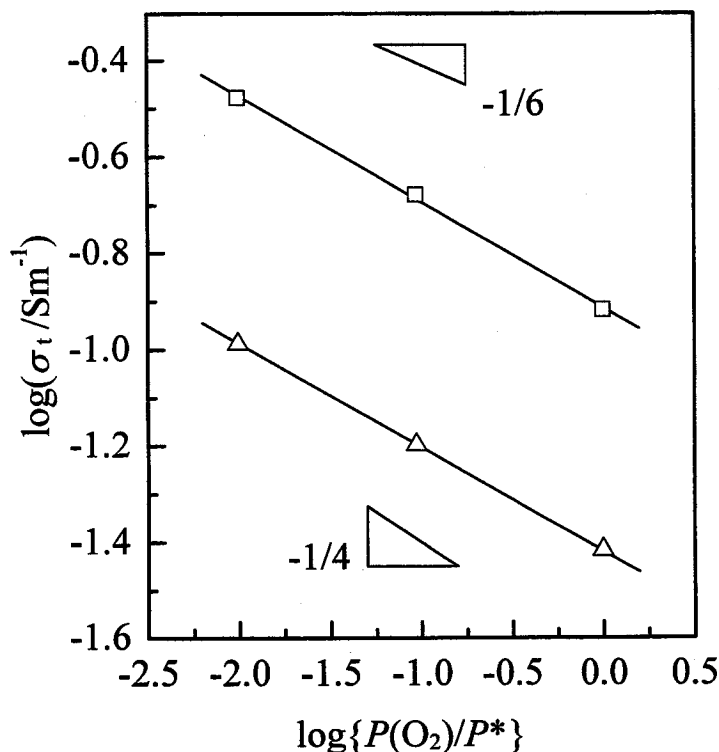


Fig. 8.6 Typical dependence of the electrical conductivity, σ_t , on the oxygen partial pressure, $P(\text{O}_2)$, at 1073 K.

□ : $\kappa\text{-CeZrO}_4$, △ : $t'\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.
 P^* is atmospheric pressure.

8.3.3 電気伝導度の酸素分圧依存性

κ 相、t'相の 1073 K における全電気伝導度 σ_t の酸素濃度依存性を Fig. 8.6 に示す。また、これらの相の $\sigma_t \propto P(\text{O}_2)^{-1/n}$ の n を Table 8.1 に示す。1073K における κ 相、t'相の $\sigma_t \propto P(\text{O}_2)^{-1/n}$ の n はそれぞれ 4.5 ± 0.1 、 4.6 ± 0.1 であり、これらの相の n は同じ温度においてほぼ同じ値であった。また、それぞれの相において温度が高くなるにつれ、 n が大きくなる傾向を示した。また、t'_{meta} 相についても同様に測定したところ 1073 K において、 $n = 4.5 \pm 0.1$ であった。

8.3.4 平均イオン輸率測定結果

κ 相を用いて酸素濃淡電池を構成し、1123 K で起電力を測定した結果を Fig. 8.7 に示す。両極に純 O_2 ガスを流し起電力が一定の E_0 になった後、どちらかの極のガスを

Table 8.1 Dependence of the total electrical conductivity, σ_t , of κ and t' phases on oxygen partial pressure, $P(O_2)$

Phase	T / K	n^*
κ	973	4.2 ± 0.1
	1073	4.5 ± 0.1
t'	973	4.5 ± 0.1
	1073	4.6 ± 0.1
	1173	5.0 ± 0.1
	1273	5.2 ± 0.1
	1373	5.3 ± 0.1

* The dependence parameter, n , was evaluated on the basis of the equation $\sigma_t \propto P(O_2)^{-1/n}$.

Ar + 1%O₂ に変えると、すぐ起電力が変化し 1 min 未満で安定した。このときの電位の変化量が $|E_1 - E_0|$ である。再度、両極に純 O₂ ガスを流し起電力が一定になった後、今度は先ほどとは逆の極のガスを Ar + 1%O₂ に変えると起電力は先ほどとは逆に変化した。このときの電位の変化量が $|E_2 - E_0|$ である。よって、式(8.2)から E が求まる。 κ 相のペレットにはわずかにマイクロクラックが観察されたが、酸素ガス濃度変化時の起電力変化の速さと、ある極を純 O₂ ガス、他極を Ar + 1%O₂ ガスのように、酸素濃度勾配をつけて、そのまま保持した時の起電力の安定性から考えると、マイクロクラックによる酸素のもれはほとんどないと考えられる。

一方、 t' 相の場合、電極のガス分圧を変えたとき、起電力が安定するのに κ 相より 10 ~ 20 min ほど時間がかかった。 E および式(8.4)、(8.5)から求めた $\bar{t}_{ion}$ を Table 8.2 に示す。 κ 相の $\bar{t}_{ion}$ は 0.001 と小さかった。 t' 相の $\bar{t}_{ion}$ は κ 相よりはわずかに大きい、0.06 と小さかった。

κ 相、 t' 相の $\bar{t}_{ion}$ は小さいことから、電子的伝導がイオン伝導よりかなり優勢である

Table 8.2 Measured emf of the oxygen concentration cell : Pt, Gas(1) / κ or t' / Gas(2), Pt, and the mean ionic transference number, $\bar{t}_{ion}$, evaluated

Phase	T / K	100 % O ₂ , 9.4 % O ₂		100% O ₂ , 0.99 % O ₂	
		Measured emf,		Measured emf,	
		$ E / mV$	$\bar{t}_{ion}$	$ E / mV$	$\bar{t}_{ion}$
κ	973	0.06	~0.001	0.09	<0.001
	1023	0.09	~0.002	0.13	~0.001
	1073	0.11	~0.002	0.16	~0.002
	1123	0.16	~0.003	0.25	~0.002
t'	973	2.81	0.057	3.97	0.041
	1073	1.70	0.031	2.57	0.024
	1173	1.68	0.028	2.85	0.024

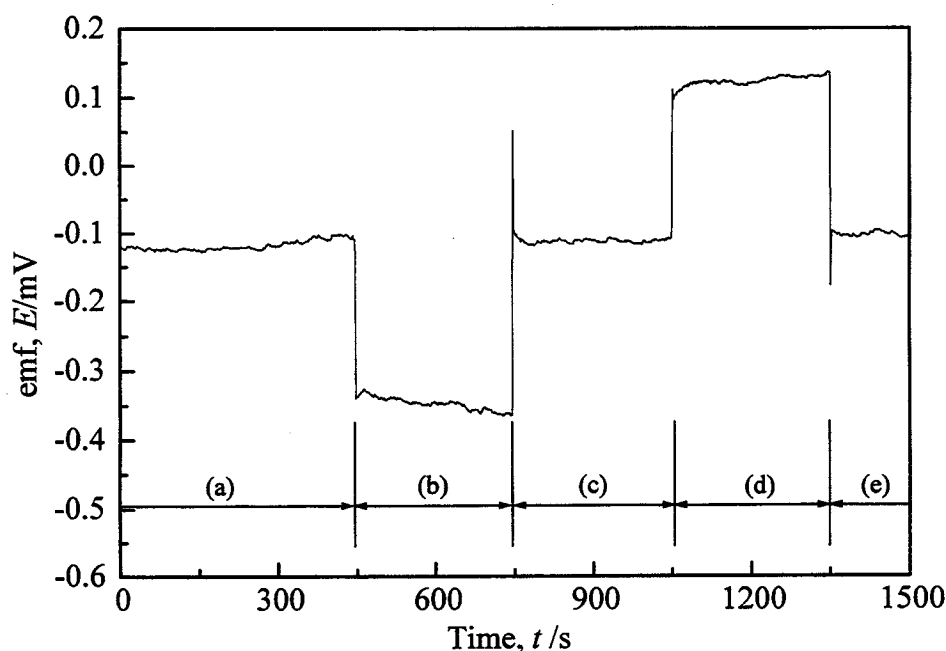


Fig. 8.7 Change in emf of cell : Pt, gas(1) / κ -CeZrO₄ / gas(2), Pt at 1123 K with time.

- (a), (c), (e) : gas(1) : 100% O₂, gas(2) : 100% O₂;
- (b) : gas(1) : 100% O₂, gas(2) : 0.99% O₂;
- (d) : gas(1) : 0.99% O₂, gas(2) : 100% O₂.

ことが示された。 σ_t は $P(O_2)$ を小さくするにつれ大きくなるので電子的伝導の電荷担体は電子であると結論でき、よってこれらの相の電荷担体はほぼ電子であることがわかった。

8.4 考察

8.4.1 電気伝導度

8.4.1.1 κ 相の電気伝導度

Fig. 8.4 の直線(8.8)、(8.9)に示した κ 相から相変化した t' 相の電気伝導度は Fig. 8.5 の直線(8.10)、(8.11)に示した t' 相のそれより 1/2 小さかった。本研究における κ 相のペレットの相対密度は 95 %であり、 κ 相から相変化した t' 相も同程度の相対密度であった。一方、8.3.1 で述べたように t' 相の相対密度は 97 %である。また、 κ 相には合成時に還元、酸化と処理したことにより、試料内部にマイクロクラックが存在すると考えられる。よって、 κ 相から相変化した t' 相の電気伝導度が 1923 K での焼成直後の t' 相よ

り小さかったのは、 κ 相から相変化した t' 相は焼成直後の t' 相よりも、密度が低く、試料内部にマイクロクラックが存在するためと推察する。したがって、相対密度が 97 % 程度で、マイクロクラックのない κ 相の電気伝導度を、直線(8.6)に示した κ 相の電気伝導度を 2 倍することにより求めると、本研究で推奨する κ 相の電気伝導度 σ_t と温度 T の関係は次式となる。

$$\log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1}\text{K}) = 10.27 - 8440 / (T / \text{K}) \quad (8.13)$$

1073 K では $\sigma_t = 0.24 \text{ Sm}^{-1}$ であり、 $E_a = 1.67 \text{ eV}$ であった。

8.4.1.2 本研究で得られた t' 相の電気伝導度と文献値との比較

Fig. 8.8 に本研究で得られた t' 相の $\log \sigma T$ vs. $1/T$ プロットとこれまで報告されている $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系の $X_{\text{Ce}} / X_{\text{Zr}} = 1$ でのそれら^[9-12]と比較した図を示す。白抜きのマークで示したデータは空気中で測定された値であり、 $\sigma_t \propto P(\text{O}_2)^{-1/5}$ を使って $P(\text{O}_2) / P^* = 1.0$ の値に変換した。Fig. 8.8 に示したこれまでに報告された試料は CeO_2 と ZrO_2 の粉末を混合後、空気中において 1823、1873、1923K で焼鈍して得られたものである。この試料の相は t' 相であると判断できる。ただし、これらの試料のラマンスペクトルは示されていない。本研究で得られた結果は G. Chiodelli らの結果^[10]以外とはよい一致を示した。G. Chiodelli らの結果は、これまで報告されている結果^[9,11,12]よりも 2 から 3 倍ほど大きい値を示している。G. Chiodelli らの試料には Ca が 400 ppm ほど入っていて、かつ、試料作成時の冷却速度が速いため、G. Chiodelli らの試料には高温の立方晶が混在している可能性がある。よって、他の結果より電気伝導度が大きくなったと推察される。

8.4.2 熱的安定性

第七章で κ 相は t' 相より熱力学的安定性が低いことを述べた。Fig. 8.4 を見てわかるように、1273 K 以上の温度では、一定温度に保持しても σ_t は小さくなった。1423 K で保持した後は、 σ_t は元に戻らず、別の直線(8.8)、(8.9)を示し、温度の関数として再現性があった。これらの結果は、 κ 相は t' 相より安定性が低いことを示し、電気伝導度測定からも κ 相は t' 相より熱力学的安定性が低いことを確認できた。1273 K 以上に

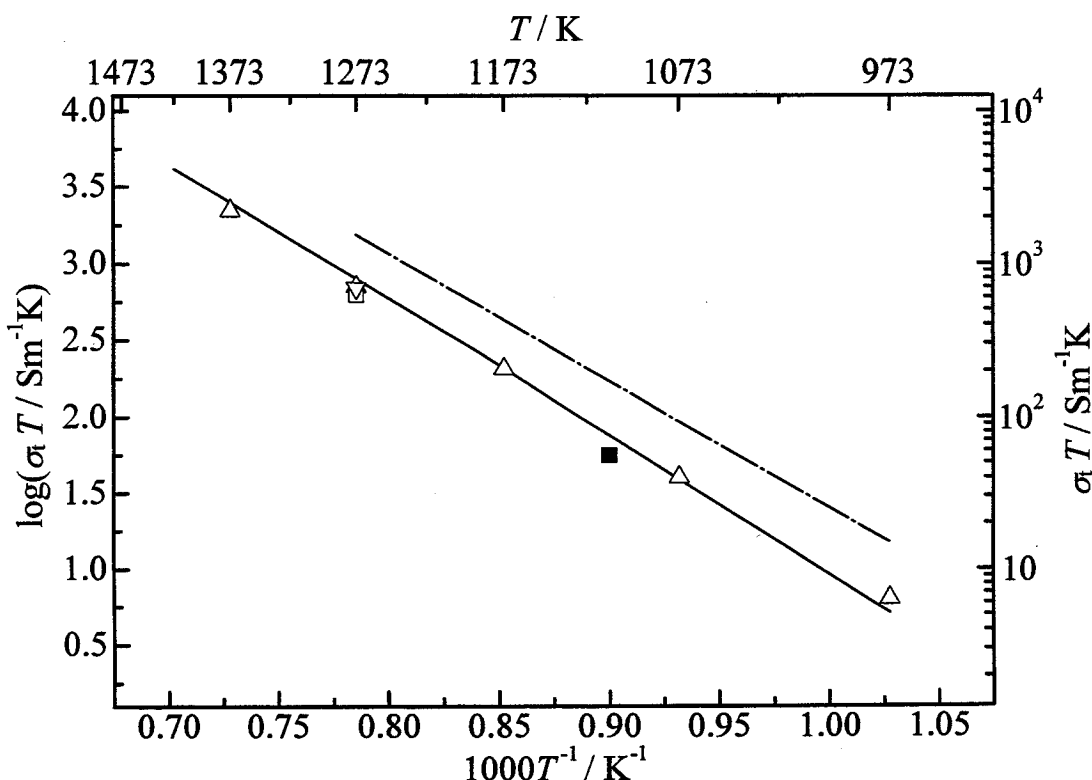


Fig. 8.8 Electrical conductivity, σ_t , for t' - $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ phase in O_2 gas compared to the previous data for t' .

—, present work for t' {eqs. (8.10), (8.11)};

— · —, Chiodeli et al.;

○, Pal'guev and Volchenkova

△, Roiiti and Longo;

■, □, Asquiedge et al. .

The values shown by the dot-dashed line and open points were estimated using $\sigma_{t\infty} P(\text{O}_2)^{-1/n}$, because the original data were for experimental data in air.

において、一定温度に保持しても σ_t は小さくなるのは、 κ 相から t' 相への相変化に起因する。したがって、 κ 相は準安定相であるにもかかわらず、 $P(\text{O}_2) / P^*=1.0$ において 1273 K までは熱的に安定であることがわかった。

第七章で示したように κ 相とパイロクロア相の固溶体は 1173 K までは熱的に安定であった。したがって、 κ 相は、 κ 相とパイロクロア相の固溶体よりも約 100 K 高い温度まで熱的に安定であった。言い換えると、 κ 相とパイロクロア相の固溶体は κ 相よりも 100 K 低温で相変化した。このことについて考察する。 κ 相や、 κ 相とパイロクロア相の固溶体は、相変化するのに、Ce や Zr が移動する必要がある。というのも、 t' 相は Ce や Zr が不規則配列しているため、規則配列からこの不規則配列になるには Ce や Zr がとなりの Ce や Zr までは少なくとも動く必要があるからだ。 κ 相とパイロクロア相の固溶体は κ 相よりはるかに多くの酸素空孔が存在するため、 κ 相より Ce や Zr は移

動しやすいだろう。よって、 κ 相とパイロクロア相の固溶体は κ 相よりも 100 K 低温で相変化したのは、このためであると推察する。

8.4.3 t' 相の高温相と低温相

t' 相の $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットは $P(\text{O}_2)/P^*=1.0$ において 1191 ± 10 K で屈曲する直線となった。第七章で酸素欠陥のある t' 相(t'_{ss})とパイロクロア相の平衡酸素分圧を起電力測定により調べたことについて述べた。その測定結果から、 t'_{ss} には、高温相と低温相が存在し、 z が小さくなるにつれ、これらの相変態温度が小さくなることが示された。 t' 相の $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットの直線が屈曲し、また、この屈曲する温度は $z = 0.47$ 、 0.33 における高温相と低温相の相変態温度より低くかった。よって、この章で得られた t' 相の $\log \sigma_t T$ vs. $1/T$ プロットの屈曲は t' 相の高温相と低温相の相変態を示しているかもしれない。しかし、高温相と低温相の結晶構造の違いは XRD 法やラマン分光法では観察できなかった。高温相と低温相の構造的な違いについては今後、詳細に検討する必要がある。

8.4.4 t^* 相の生成因子

結果でも述べたように、電気伝導度測定において κ 相を 1423 K で焼鈍した試料粉末の EGA の結果は t^* 相でなく、 t' 相であった。ただし、この EGA の実験後の、粉末を純 O_2 ガス中、873 K で再酸化し 1423 K で焼鈍処理させ、EGA を行ったところ、高温で酸素を放出し、その試料は t^* 相であった。よって、 t^* 相の存在が否定されたわけではなく、 t^* 相が生成することは確認できた。これまでの実験結果から考えると、 t^* 相の生成には、それまでの熱処理の履歴や試料形状が複雑に関係しているようだが、どの因子が大きく関与しているかまだわからないところが多い。今後、詳細に検討する必要がある。

8.5 結言

$X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}} = 1$ の組成の κ 、 t' 相の全電気伝導度 σ_t を温度、酸素分圧の関数として求めた。また、これらの相の平均イオン輸率も求めた。これらの結果から、次の結論を得た。

- (1) κ 相の σ_t は t' 相のそれより約1桁大きかった。 κ 相の電気伝導度の温度依存性は次式で表された。

$$\kappa\text{相} \quad \log(\sigma_t T / \text{Sm}^{-1} \text{K}) = 10.27 - 8440 / (T / \text{K}) \quad (953 \sim 1193 \text{ K})$$

- (2) κ 相は準安定相にもかかわらず、1273 K までは熱的に安定であった。また、 κ 相は κ とパイロクロアの固溶体より 100 K 高温まで存在できた。このことと、 κ 相に存在する酸素空孔の濃度と密接な関係があると推察された。
- (3) κ 、 t' 相の平均イオン輸率はともに小さかった。また、これらの相の σ_t は同様の酸素分圧依存性を示し、酸素分圧が小さくなるにつれ、大きくなった。これらのことから、 κ 、 t' 相は電子が優勢な電荷担体であることがわかった。
- (4) 同一組成でも電気伝導度の異なる準安定相が存在することを示すことができた。

参考文献

- [1] 八島正知、吉村昌弘：まてりあ, **34**, (1995), 448.
- [2] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), (1993), 1745.
- [3] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), (1993), 2865.
- [4] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), (1994), 1067.
- [5] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakinana, M. Yoshimura : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), (1994), 2773.
- [6] S. Meriani : *Mater. Sci. Tech.*, **71**, (1985), 369.
- [7] S. Meriani : *J. Physique*, **47**(2), (1986), 489.
- [8] T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori, N. Umesaki : *J. Solid State Chem.*, **147**, (1999), 573.
- [9] M. Asquiedge, N. Busson, M. Guillou, M. Jacquin, A. Lecante, J. Millet, S. Palous, M. Pithon : *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **6**, (1969), 35.
- [10] G. Chiodelli, G. Flor, M. Scagliotti : *Solid State Ionics*, **91**, (1996), 109.
- [11] S. F. Pal'guev, Z. S. Volchenkova : *Russ. J. Phys. Chem.*, **34**, (1960), 211.
- [12] S. Roitti, V. Longo, *Ceramurgia*, **2**, (1972), 97.

第九章 総括

本研究では、次を研究目的として研究を遂行した。

- 1) 高感度の閉回路酸素分析装置を用いて、セリア-ジルコニア粉末の還元雰囲気における発生酸素ガス分析(EGA)を行い、詳細に酸素放出挙動を調べること。
- 2) 新規に発見された準安定 κ 相について、酸素放出挙動、出現機構、熱力学的性質、相関係、電気伝導度などの種々の性質について調べること。

これらを研究目的として、研究を遂行し、まとめられたのが本論文であり、次に総括した。

第一章は、序論として、研究背景、目的について述べた。

第二章は、本研究で用いた高感度の酸素分析装置および実験手法である、水蒸気分圧と水素分圧の比が一定下の還元雰囲気における発生酸素ガス分析(EGA)の実験原理について述べた。

第三章では、助触媒の作製方法で一般的である共沈法により合成されたセリア-ジルコニア粉末の EGA を行い、酸素放出挙動を詳細に調べた。その EGA の結果から、 $\text{CeO}_2\text{-CeO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ の相関係を明らかにし、ジルコニアの添加により助触媒としての低温特性が良くなったのは、 $\text{CeO}_2\text{-CeO}_{1.5}$ 系にはない 3 相領域が存在するためと結論できた。また、パイロクロア相まで還元し 873 K で再酸化すると新規な κ 相が得られることを見出した。この κ 相は助触媒としての低温特性がさらに共沈法により合成されたセリア-ジルコニア粉末より優れていた。

第四章では、CaO をドーブした単一相を出発試料として、前章と同様の EGA を行った。その結果、単一な κ 相が得られ、その酸素放出挙動は、前章に示した κ 相より低温での放出速度が遥かに大きいことを明らかにした。また、単一な κ 相の生成には、出発試料の単一性が極めて重要であることが示唆された。

第五章では、さらに高温で固相焼結すれば CaO をドーブしなくても単一相の得られることがわかったので、準安定 κ 相の存在領域を知るために、種々の ZrO_2 濃度をもつ単一な ι 相を一度還元し、再酸化を行った試料の酸素放出挙動を調べた。その結果、 ZrO_2 濃度が 50、60 mol%において、低温で酸素放出速度が大きく、 ZrO_2 濃度が 45～

65 mol%付近に κ 相が存在することが確認できた。また、 κ 相はパイロクロア相のカチオンの規則配列を保ったまま、酸素を詰め込むことにより生成することもわかった。さらに、 κ 相を 1323、1423 K で酸素中において焼鈍することにより t' 相と酸素放出挙動が異なる、高温での酸素放出速度が大きい t^* 相(正方晶)が得られた。

第六章では、 $X_{\text{Ce}}/X_{\text{Zr}}=1$ における種々の準安定相(t' 相、 κ 相、 t^* 相)の酸素放出挙動とラマンスペクトルを測定した。その結果、 t' 相の酸素放出挙動は t' 相がわずかに酸素を失った後、それを吸収するときの温度に強く依存した。また、 t' 相と t^* 相の XRD パターンには違いが見られなかったが、ラマンスペクトルにはわずかであるが明瞭な差異が認められた。

第七章では、 CeZrO_4 組成の単相(κ 相、 t^* 相、 t' 相)の熱力学的挙動を調べるために、電気化学的セル Pt, $\{\text{CeZrO}_4(t', t^* \text{ or } \kappa) + \text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}(\text{pyrochlore})\} / \text{ZrO}_2 (+ \text{Y}_2\text{O}_3) / \text{air}$, Pt を構成し、パイロクロア相と混合した試料の平衡酸素分圧を測定した。その結果、 κ 相は t' 相、 t^* 相より熱力学的安定性が低いことを明らかにした。また、 t' 相には高温相と低温相の存在も示唆された。さらに、 $1/2\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{CeZrO}_4$ なる反応式の κ 相および t^* あるいは t' 相の標準自由エネルギー変化を評価することができた。

第八章では、 CeZrO_4 組成の単相(κ 相、 t' 相)の電気伝導度を直流四端子法により調べ、また、電気伝導に占める電荷担体を知るために、酸素濃淡電池を構成し、平均イオン輸率を求めた。その結果、 κ 相の電気伝導度は約 0.2 Sm^{-1} であり、 t' 相よりおよそ 1 桁大きいことがわかり、同一組成でも物理的特性が異なる準安定相が存在することを明らかにした。

第九章では、この章であり、本研究を総括した。

これまで、助触媒の研究は、触媒と同様の研究が行われてきた。それは、どのようにすれば酸素放出反応が早く進むかという速度論的な視野に立った研究である。しかしながら、助触媒は触媒とは異なり、それ自身が反応して姿を変えるので、反応が進むかどうか、すなわち、反応が熱力学的に安定な方向かどうかでも大変重要である。本研究において、セリア-ジルコニア粉末の酸素放出反応では、速度論的因子よりも熱力学的因子が支配的であることを明らかにした。言い換えると、セリア-ジルコニア粉末の酸素放出反応に関する研究では、これまでの速度論的な視野だけではなく、熱力学的な視野からも研究すべきであることを本研究で明らかにした。また、従来のセ

ラミックスの研究では、新しい材料を開発するのに、添加物の量、試料組成などを制御するだけであったが、本研究では、添加物の量や試料組成だけでなく、試料の還元・酸化や熱処理などの履歴、および、試料の結晶構造を制御することが重要であることを明らかにした。

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始適切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 松尾伸也先生に深く感謝し、御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、御多忙中にもかかわらず有益な御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 永井宏先生、大阪大学大学院工学研究科教授 原茂太先生に深く感謝し、御礼申し上げます。

日頃より有益な御助言を頂いている大阪大学大学院工学研究科助手 小俣孝久先生に心より感謝いたします。また、本研究の遂行にあたり御協力頂き、また、よき相談相手となって下さった松尾研究室 博士後期課程学生 岸本治夫氏に深く感謝いたします。

本研究の初期において、共同研究者として御協力頂き、また、多数の御指導を頂きました森川春樹氏、奥田和司氏、ならびに、多数の御助言を頂きました次本伸一氏、岩根潤氏に深く感謝いたします。

本研究の起電力測定の実験遂行にあたり、共同研究者として御協力頂きました池田勝彦氏に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり御協力頂きました宮岸秀典氏、矢尾剛之氏をはじめとする松尾研究室の皆様へ御礼申し上げます。

試料を提供して下さった、三徳金属工業株式会社、三井金属鉱業株式会社に御礼申し上げます。

最後に、健康に気遣いながら励ましてくれた妻 真紀に感謝します。

本論文に関する研究発表

投稿論文

- (1) 自動車排ガス用助触媒 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系粉末の酸素放出特性と状態図 ;
八尾伸也、森川春樹、伊豆典哉、奥田和司 ;
日本金属学会誌, **59**(12), (1995), pp.1237-1246.
- (2) Thermodynamic Behavior of Various Phase Appearing in the $\text{CeZrO}_4\text{-CeZrO}_{3.5}$ System and the Formation of Metastable Solid Solutions ;
S. O.-Y.-Matsuo, N. Izu, T. Omata, K. Ikeda ;
J. Electrochem. Soc., **145**(4), (1998) pp.1406-1413.
- (3) Oxygen Release Behavior of CeZrO_4 Powders and Appearance of New Compounds κ and t^* ;
S. O.-Y.-Matsuo, T. Omata, N. Izu, H. Kishimoto ;
J. Solid State Chem., **138**, (1998) pp.47-54.
- (4) Oxygen release behavior of $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$ powders and appearance of $\text{Ce}_{(8-4y)}\text{Zr}_{4y}\text{O}_{(14-\delta)}$ solid solution in the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-CeO}_{1.5}$ system ;
N. Izu, T. Omata, S. O.-Y.-Matsuo ;
J. Alloys Comp., **270**, (1998) pp.107-114.
- (5) Electrical Conductivity of Novel Tetragonal $t'_{\text{meta}}\text{-(Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ Phase Prepared by Reduction and Successive Oxidation of t' Phase ;
N. Izu, H. Kishimoto, T. Omata, S. O.-Y.-Matsuo ;
J. Solid State Chem., **151**, (2000) pp.253-259.

国際会議

- (1) Artificial Compounds in the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ System Prepared Through The Control of Oxygen Chemical Potential Hysteresis ;
S. O.-M.-Yao, N. Izu ;
Proceeding of CALPHAD XXV Symposium, pub. by CALPHAD, Erice, Italy, May 26-31, (1996) pp.7.

- (2) Phase Transition of $\text{CeZrO}_4(\text{t}')$ and Possible Phase Diagram in the $\text{CeZrO}_4(\text{t}')$ - $\text{CeZrO}_{3.5}(\text{pyro.})$ system ;
S. O.-Y.-Matsuo, N. Izu, T. Omata ;
Proceeding of CALPHAD XXVII Symposium, pub. by CALPHAD, Beijing, China, May 17-22, (1998) pp.56.