Osaka University Knowledge Archive

Title	CeO2・ZrO2組成近傍に出現する正方晶ならびに立方晶の準安定相に関する研究
Author(s)	岸本, 治夫
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43385
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【47】

氏　　名	岸（きし）　本（もと）　治（はる）　夫（お）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　17020　号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学　位　論　文　名	**CeO_2・ZrO_2組成近傍に出現する正方晶ならびに立方晶の準安定相に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教　授　松尾　伸也 （副査） 教　授　原　　茂太　　教　授　掛下　知行　　講　師　小俣　孝久

論文内容の要旨

CeO_2-ZrO_2系酸化物は、自動車排ガス浄化用の酸素供給源（助触媒）として用いられてきた。CeO_2:ZrO_2=1:1組成近傍で、一度還元した試料を酸化すると、低温での酸素放出速度が非常に速い立方晶の準安定κ相が出現することが報告されている。これまでの報告ではκ相の粉末XRDパターンにブロードなCe、Zrイオンの規則配列に起因するピークがみられた。本研究では、CeO_2:ZrO_2=1:1組成において既知の正方晶t'相を873K～1573Kで還元し、その後酸化するとどのような$CeZrO_4$組成の相が得られるのかを調べた。前駆体の作製温度で再酸化して得られる相の結晶構造は変化し、1573Kで還元後再酸化すると規則配列に起因するピークがシャープなκ相が得られることを明らかにした。t'の還元－再酸化により、立方晶の準安定κ相のほかに新たに正方晶の準安定t'_{meta}相が出現することを発見した。t'_{meta}相について、電気伝導度や酸素放出挙動などの性質を明らかにし、κ相やt'相の結果と比較した。κ相について、Nb^{5+}ドープによる電気伝導度や光学的性質の変化を調べた。本論文の要旨は以下のようになる。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、CeO_2:ZrO_2=1:1組成において、t'相を873K～1573Kで還元して前駆体相を作製し、それを酸化して$CeZrO_4$組成の相を作製した。t'相を873K程度で還元し除去した酸素量が少量の時は、再酸化によりt'相へ戻った。還元温度が高く除去する酸素量が増加すると、Ce、Zrイオンが規則配列したパイロクロア型$Ce_2Zr_2O_{7+2\delta}$が得られ、再酸化によりκ相が出現した。1573Kで還元し、再酸化することでCe、Zrイオンがほぼ完全に規則配列したκ相が得られた。この中間段階の還元によって得られた前駆体相を再酸化すると、t'相とは酸素イオンの位置がわずかに異なる新規な正方晶の準安定t'_{meta}相が出現することを発見した。

第3章では、1573Kで還元し、再酸化して得られたCe、Zrイオンがほぼ完全に規則配列したκ相の粉末XRDパターンをリートベルト解析し、結晶構造を明らかにした。

第4章では、t'_{meta}相の電気伝導度と酸素放出挙動を調べた。t'_{meta}相の電気伝導度はt'相より約1桁大きかった。本研究で確立した方法で作製した典型的なκ相の電気伝導度はすでに測定されており、t'_{meta}相のものとほぼ同じであった。t'_{meta}相の酸素放出ピークはκ相とt'相の中間にあり、酸素中1173K以上でt'相へと不可逆に相変化したことから、t'_{meta}相はt'相より相の安定性が低いことが分かった。

第5章では、κ相は少なくとも$xCeO_2$-$(1-x)ZrO_2$のx=0.45～0.55の組成域で単相が得られることを明らかにした。Ce/Zr=1(x=0.50)組成から陽イオン比がずれた試料では、過剰な陽イオンがもう一方の陽イオンのサイトをランダ

ムに置換していることを明らかにした。

第6章では、κ相とt'相の紫外～近赤外域での光吸収スペクトルを測定した。t'相の吸収端のエネルギーは、両端の成分であるCeO_2とZrO_2の間に位置したが、κ相は両端の成分よりも吸収端のエネルギーが低いという特異な性質を示した。

第7章では、κ相中のZr^{4+}をNb^{5+}で置換すると、吸収端のエネルギーがより低下し、熱的安定性の低下も見られた。これらはドープにより生成した電子がO_i''の生成で補償されることに起因していた。しかし、Ce^{3+}が生成していないため、電気伝導度の上昇は見られなかった。

第8章では、可視光レーザーを照射すると、光の吸収で生じた熱により空気中でκ相まで酸化した。κ相でも、レーザー光の吸収で生じた熱により、より安定なt'相へと相変化した。

第9章は本論文の総括であり、準安定相の性質を評価するには、微小な領域での構造の違いを明らかにすることが重要であることを述べた。

論文審査の結果の要旨

年々厳しくなる自動車の排ガス規制に対処するため、触媒とともに用いられる助触媒と呼ばれる酸素放出吸収剤について多くの研究が行われている。低温放出特性の良さから、注目を浴びているのがセリアージルコニア｛$xCeO_2+(1-x)ZrO_2$｝系であるが、中間組成域の安定相はセリア相とジルコニア相の二相共存であるため、単相として得られる準安定相の研究が重要であると認識されている。セリアージルコニア系の単相は最近、固体酸化物燃料電池の電極材料としても注目を浴びている。1600℃の高温から炉冷した際に出現する、良く知られている準安定な正方晶t'相は高い酸素放出特性は有しない。低温での良好な酸素放出特性は還元酸化過程で出現する準安定な立方晶κ相に起因するとされているが、κ相の結晶構造および物理特性、化学特性は明らかとはなっていない。

本研究では、x_{CeO_2}=0.5組成の正方晶t'単相を還元性雰囲気の下、種々の温度で脱酸して、酸素濃度の異なる前駆体試料を作製し、その後に低温で酸素をインターカレートすることにより生成した準安定相の結晶学的な特徴と生成因子、ならびに酸素放出挙動、電気伝導度などの諸性質を調べたものであり、主な成果は以下の通りである。

(1)還元する温度を1300℃と十分に高く設定し、得られる前駆体の酸素濃度を低くすることにより、CeイオンとZrイオンの規則性が高い準安定なκ-$CeZrO_4$相が得られること、ならびに規則性の高いκ-$CeZrO_4$相のX線回析およびラマン散乱パターンを明らかにしている。

(2)粉末X線回折図のリートベルト解析により、準安定κ-$CeZrO_4$相の空間群と原子座標の決定に成功している。さらに、κ相の結晶学的な特徴の1つとして、同一の空間群に属する鏡像異性体の存在を明らかにしている。

(3)還元する温度を低くして、前駆体の酸素濃度を高くすることにより、正方晶ではあるが$t'-(Ce_{0.5}Zr_{0.5})O_2$とは異なる新規な$t'_{meta}-(Ce_{0.5}Zr_{0.5})O_2$準安定相が出現することを見出している。

(4)準安定$t'_{meta}-(Ce_{0.5}Zr_{0.5})O_2$相の電気伝導度は準安定t'相より一桁程度大きいこと、およびt'_{meta}相の熱力学的安定性はt'相より低く、900℃以上になるとt'_{meta}相はt'相へと相変化することを見出している。さらに、このような準安定相間の相変化は可視光レーザーの照射によっても誘起されることを明らかにしている。

(5)κ相のエネルギーバンドギャップは構成成分であるZrO_2およびCeO_2よりも小さく、CeイオンとZrイオンが規則配列したκ相の特徴的な結晶構造が電子構造にも反映されていることを見出している。

(6)Zr^{4+}サイトの一部をNb^{5+}で置換したκ-$CeZrO_4$相の電気伝導度測定および昇温脱酸素ガス実験により、蛍石型酸化物で報告されている侵入型位置への酸素の溶解現象が蛍石型関連構造のκ相でも起きることを明らかにしている。

以上のように、本論文はセリアージルコニア系における準安定相について研究を行い、出現要因および結晶学的特徴を明らかにするとともに、酸素放出挙動、電気的性質、熱的安定性などの諸性質がそれぞれの準安定相で大きく異なることを示して、自動車排ガス用助触媒として酸化物を使用する上での基礎を確立している。同様な組成系で精力的な研究が行われている固体酸化物燃料電池の電極材料の分野への貢献も大である。さらに多価の陽イオンを含む酸

化物系において還元とその後の酸化による準安定相の出現についての多くの新しい知見を提供しており、材料工学および無機化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。