

雰囲気制御高温微重量天秤による 金属酸化物の酸素不定比量の精密測定法

大石昌嗣, 八代圭司, 水崎純一郎

(受取日:2007年8月30日,受理日:2007年10月11日)

High Temperature Microbalance Technique for the Determination of the Metal Oxides Nonstoichiometry under Controlled Atmosphere

Masatsugu Oishi, Keiji Yashiro, and Junichiro Mizusaki

(Received August 30, 2007; Accepted October 11, 2007)

Various properties of the metal oxides are strongly affected by the nonstoichiometry. Therefore, nonstoichiometry is very important for understanding the basic character of the metal oxides. Nonstoichiometry of the metal oxides is often measured by the gravimetric measurements at high temperature under controlled atmospheres. As the vapor pressure of the metal is negligibly small compared to the oxygen, the nonstoichiometry behavior of the metal oxides is often measured as a function of the oxygen partial pressure.

In this article, a brief review is made for the experimental technique of nonstoichiometry measurements by means of high temperature gravimetry under controlled gas-atmospheres: The oxygen nonstoichiometry is measured as the weight change at different oxygen partial pressures. The principle of the measurement is very simple. However, as the measurement is carried out at the equilibrium conditions at the high temperature under controlled oxygen partial pressures, and moreover, as the measurements often extend over a long period of time, the precision and long-time stability of the measuring system are important. Other important reminders will also be shown for the measurements procedure of the gas controlled high temperature microbalance.

Keywords: high temperature gramivetry; micro balance; nonstoichiometry; equilibrium measurements

1. はじめに

周囲の雰囲気と平衡状態にある金属酸化物は,「定比例 の法則」が厳密には成り立たず,構成比にある程度巾があ る不定比組成をとっている。定比組成からのズレの大きさ は,金属イオンの性質や組成などの条件によって変化する ことが知られている。 温度上昇に伴い熱力学的にはすべての金属酸化物にて欠 陥が生成する。しかし,熱励起で生成する欠陥は組成変動 を伴わないため,この欠陥は不定比組成には係わらない。 然るに,価数の異なるイオンが欠陥として偶然入り込んだ り,意図的に導入されたりした系では,雰囲気中との酸素 の出入り伴って,高濃度の欠陥を生成する場合がある。こ の様な不純物欠陥の種類や濃度が,その金属酸化物の電気

© 2007 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis. 206 Netsu Sokutei 34 (5) 2007 的特性(電子導電性,イオン導電性),化学反応性,拡散, 機械的特性,光学特性,熱伝導性などの特性を決定する重 要なファクターとなる。¹⁴⁾価数が同じ不純物イオンが置換 固溶した場合,電気的な変化は一般に小さく,酸素の出入 りを伴う組成変動も無い。しかし,機械的性質,表面の触 媒特性などには変化を与える可能性がある。

不純物が溶け込むのと原理的には同じ現象・仕組みで, 金属酸化物にその構成金属自体あるいは酸素自体が溶け込 むことが起きても不思議ではない。この構成元素自体が溶 け込む現象が不定比組成の由来である。金属酸化物では, 雰囲気中の酸素との相互作用の結果,酸素が余計に溶け込 んだり抜けたりすることで酸素不定比量が生じる。この不 定比量を正確に測定するには,一定温度において酸素雰囲 気をパラメータとして雰囲気制御高温微重量天秤測定を行 う事が多い。

雰囲気制御高温微重量天秤による平衡測定は、測定原理 は単純であり、直接的な情報として得る事ができるのが特 徴である。一般的な熱重量天秤(TG)や示差熱天秤(TG-DTA)などを用いた熱重量測定では、調整された速度で加 熱または冷却しながらその重量を測定する。それに対して、 雰囲気制御高温微重量天秤による測定では、一定温度での、 酸素ポテンシャルに対する重量変化から、酸素不定比量を 測定する。

不定比組成は,金属酸化物の性能に影響を与え,様々な 優れた機能性を与える。金属酸化物の応用には,その酸素 不定比量の測定と制御が非常に重要となる。その必要な組 成を得るためには,制御された雰囲気ガスと温度が重要な 因子となり,雰囲気制御高温微重量天秤を用いた平衡測定 が必要となる。この高温での平衡測定では,熱重量天秤測 定(本質的に非平衡状態での測定)と比べて,留意すべき 点が少なくない。本解説では,雰囲気制御高温微重量天秤 による平衡測定方法について,天秤選択から測定時の注意 点など,なるべく具体的に紹介したいと思う。

1.1 金属酸化物の不定比組成

雰囲気制御高温微重量測定の方法について述べる前に, 金属酸化物の不定比組成について, 簡単に整理する。今, 金属Mと酸素Oの二元系を例に取り考えてみる。MとOの 化合物として金属酸化物MO_{0.5}, MO, MO₂の状態で共存 するとして, ある温度でのM-O二元系のギブス自由エネ ルギー-組成線図をFig.1に示した。MO_{0.5}, MO, MO₂ は, それぞれ固有の自由エネルギー曲線を持っている。 MOは, MO_{0.5}とMO₂の二相共存領域を取り, その場合, 共存する二つの金属酸化物のエネルギー曲線の間には必ず 共通接線が存在する。

MO_{0.5}とMOの二相共存領域を見てみると, MO_{0.5}とMO



Fig.1 Schematic representation of free energycomposition of M-O.

は接点Aと点Bの範囲で二相共存する。接点AとBでの MO_{0.5}とMOの金属および酸素ポテンシャルが共通接線と 金属軸と酸素軸との交点より、M₁、O₁で示される。同様 にしてMOとMO₂についても、接点CとDの範囲にて二相 共存し、それぞれの金属、酸素のポテンシャルはM₂、O₂ である。MOは、接点BとCの範囲にて単相で存在し、酸 素空孔欠損 δ を示すとすると、酸素ポテンシャルO₁とO₂ の範囲で、不定比組成MO_{1- δ}を取る事になる。

MO_{1-δ}の酸素不定比量はそのギブス自由エネルギーの曲 線形状によって決まり,その曲率半径が大きいほど不定比 量は大きくなる。安定な組成ほど,曲率半径は小さくなり, 小さな不定比量を示す事になる。Fig.1で示したMO_{0.5}のよ うに極率半径が小さい場合,酸素ポテンシャル変化に対す る組成変化はほとんどない。完全結晶は半径0に相当する 垂線で表されるが,統計熱力学より,絶対0度より高い温 度では完全結晶をとりえず,温度の上昇とともに,熱エネ ルギーにより格子欠陥が生成する。つまり,定比化合物は 現実には存在しえず,すべての化合物は必ず有限な組成幅 を有する不定比性化合物となる。詳細は,他の解説^{1-3.5)}な どを参照してほしい。

1.1.1 小さい不定比組成

不定比組成として,大きな不定比組成と小さな不定比組 成に分けて考えてみる。小さい不定比組成は,一般的に金 属イオンの価数変動を伴わない,単純な熱力学的な内的要 因によるイオン欠陥や電子欠陥および,若干の不純物溶解 や組成のずれ等に起因する欠陥生成として表される。

例えば安定化ジルコニアはZrO2へのY2O3の固溶により, 酸素空孔を生成し,顕著な酸化物イオン伝導性を示す。し



Fig.2 Oxygen nonstoichiometry of Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95-δ}. [From T. Otake, H. Yugami, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 161, 181 (2003)].

かし,酸化雰囲気ではp型の,また還元雰囲気ではn型の 電子伝導性をわずかであるが示す事が知られている。これ は安定化ジルコニアにて,酸化雰囲気ではわずかな酸素が 酸素空孔に溶け込んだり,還元雰囲気ではわずかに酸素が 抜けたりした場合,金属の価数変化を伴わないため,その 酸素の出入りは,その分だけ正孔および電子が余計に生じ る事により系の電荷補償が行われる為である。雰囲気によ って起こるこの種の小さな組成のずれは非常に小さいが, すべての金属酸化物にて観察される。

1.1.2 大きな不定比組成

一方,金属イオンの価数変化を伴う場合は、大きな不定 比組成を示す。MOが定比組成であれば、定比状態のM, Oの価数はそれぞれ+2価,-2価である。今,Mが還元 されると+2価以下の低原子価状態で安定に存在すると仮 定する。その場合,MOの酸素ポテンシャルの低下に伴い, Mが混合原子価状態を取り、電荷中性条件を保つため、酸 素を放出し酸素不定性を示す。これらは、酸素ポテンシャ ルの変化や温度変化によって、定比組成からの大きな不定 比量を示す事が多い。

蛍石(CaF₂)形結晶である酸化セリウム $CeO_{2-\delta}$ は金属酸化物の原子価変動を伴って大きな不定比組成を示す典型 例の一つである。定比組成は CeO_2 で、セリウムイオンの 価数は+4価である。しかし、セリウムイオンは還元され ると+3価に変化し、 $CeO_{2-\delta}$ にて混合原子価状態を取る。 **Fig.2**に $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95-\delta}$ の酸素不定比組成を示す。⁶⁾ $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95-\delta}$ は、 $CeO_2 \land OY_{2}O_3$ の固溶により、セリウ ムイオンが+4価でも酸素空孔を生成して顕著な酸素イオ ン導電性を持つように制御されている。酸素ポテンシャル の低下とともに連続的に組成が変化する現象が確認され、



Fig.3 Oxgen nonstoichiometry of (La_{1-x}Sr_x)MO_{3-δ} (M = Cr, Co, Fe, Mn). [From J. Mizusaki, Solid State Ionics 52, 79 (1992); J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, and T. Hashimoto, Solid State Ionics 129, 163 (2000)].

低酸素ポテンシャル雰囲気においては、Ce⁴⁺の一部がCe³⁺ に還元され、同時に酸素が抜けることにより大きな不定比 組成が現れる。(Fig.2)

原子価変動を伴い大きな不定比組成を示す典型例として、 ペロブスカイト型酸化物の酸素不定比量も,非常に多くの 報告例がある。7-10 ペロブスカイト型酸化物は一般的に ABO3で表され,様々な元素によるA,Bサイトの置換固 溶により物性制御が可能なことから,機能性材料として広 く用いられている。ペロブスカイト型酸化物では,各サイ トに異なる価数の元素でも入りうる事から,価数変動しや すい3d 遷移金属などのBサイト元素は,雰囲気によって混 合原子価または異常原子価状態が比較的容易に安定化され る。それにより,例えば条件によって,大幅な酸素欠損, いわゆる酸素不定比組成の導入が可能となる。

Fig.3にMizusaki らによるLa_{1->}Sr₃MO_{3-δ} (M=Cr, Co, Mn, Fe)の酸素不定性量を酸素分圧の関数で示す。^{11,12)} B サイト元素によって酸素不定比性の様子が異なる事がわか る。LaCrO₃は、ランタンイオンは+3価安定、クロムイオ ンも+3価安定であり、還元してもほとんど酸素不定比性 を示さない。しかし、La³⁺の一部を低原子価のSr²⁺にて 置換すると、高酸素ポテンシャル雰囲気ではクロムイオン が+4価になり、電荷補償される。一方、酸素ポテンシャ ルを下げていくと、Cr⁴⁺よりも酸素空孔で電荷補償する方 がエネルギー的に安定な為、+4価のクロムイオンが還元 され、+3価のクロムイオンが増加する事により酸素空孔 が生成される。還元雰囲気ではすべてのクロムが+3価に 戻り、Sr 置換による電荷補償は酸素空孔のみによって行わ れる。¹³⁾ 同様な機構で、マンガン系、鉄系、コバルト系な どの大きな酸素不定比性はおおむね説明できる。

1.2 酸素不定比性と欠陥構造

雰囲気制御高温微重量天秤による平衡測定により,各温 度,ガス雰囲気における欠陥濃度が求まる事を示した。更 に,酸素不定比量の大きさの温度,酸素分圧への依存は, 格子欠陥構造,つまり格子欠陥がどのように生成するかに よって決まる。その欠陥構造は,金属酸化物の様々な機能 性を決定しており,定量した酸素不定比組成の解析より, その物質のバンド構造,また電子およびイオンの導電機構 などの情報を得る事もできる。

例えば、**Fig.3**より、La_{1-y}**S**r_y**MO**_{3- δ}とLa_{1-y}**S**r_y**FeO**_{3- δ} 系では、酸素不定比量が δ =y/2に相当する酸素分圧領域に て一定値を示す。一定値を示すという事は、ここでは電荷 補償するBサイト元素(Cr, Fe)の価数が一様に+3価に 近い状態になっており、Bサイト元素の価数の不均衡性が 小さい事を示している。そして、この状態の時、導電率も 小さくなり、La_{1-y}**S**r_y**FeO**_{3- δ}系では極小値を示すことが知 られている。¹⁴⁾この事から、La_{1-y}**S**r_y**CrO**_{3- δ}と La_{1-y}**S**r_y**FeO**_{3- δ}系では、Bサイトイオンが平均3価になっ た状態で、バンドがつまった真性半導体の状態になったこ とを示唆している。また、その導電機構は、欠陥平衡モデ ル式を立て、酸素不定比量の温度と酸素分圧の関数として 解析することにより求まり、La_{1-y}**S**r_y**CrO**_{3- δ}と La_{1-y}**S**r_y**FeO**_{3- δ}系では、Bサイト元素間の局在電子による ホッピング導電機構として説明される。^{13,14)}

一方, La₁₋,Sr,CoO_{3- δ}系では酸素分圧変化に対し, 酸 素不定比量が δ =y/2に相当するCoの平均価数が+3価の条 件でも一定領域を持たない事から, 平均3価の状態では電 子(ホール)がバンドの中程まで詰まった状態, つまり金 属中の自由電子のようになっていることを示唆している。¹⁵⁾ このように, 酸素不定比量の酸素ガス分圧依存性を解析す ることで, 欠陥濃度の情報だけでなく, その欠陥生成によ る導電機構などに関わる金属酸化物の欠陥構造を決定する 事が可能となる。詳細については, 上記脚注で示した引用 文献や他の解説¹⁻³⁾などを参照して欲しい。

2. 平衡熱重量天秤測定

大きな不定比組成の測定は一般的には,重量測定が用い られるが,それ以外にも,電気化学的に不定比性組成を測 定するクーロン滴定測定,¹⁶⁾ラマン分光法やXAS測定など による価数分析など,それぞれの金属酸化物の特性に適し た様々な手法が実施されている。

小さい不定比組成については,一般的に直接測定は難しい。イオン導電率,電子導電率,化学拡散係数などから固

体内輸送現象論を駆使して算出する方法がよく用いられる。

2.1 天秤の選択

雰囲気制御高温微重量天秤測定に於いて、どの程度の精 度での測定が必要であるかによって、天秤の選択、ガス流 路系等の設計が変わる。天秤としては、各社で販売してい る熱重量天秤(TG)や示差熱天秤(TG-DTA)を利用す ることもできる。

まず,測定する試料の予想される酸素不定比量から,必要な試料量を見積もる必要がある。 $MO_{1-\delta}$ で示した酸素不定比量 δ を10⁻³以下の精度で測定する場合は,数グラムの 試料を用いて20 µg程度の重量変化を測定する事になる。 この精度の測定には,大重量試料の測定に対応できる雰囲 気制御高温微重量天秤が使われる。TG-DTAでは一般的に 数百ミリグラム程度の試料重量の測定となり,その重量変 化は δ に換算するとおおおよそ10⁻²の桁の測定精度となる。

後ほど2.7節にて述べるが、雰囲気制御微高温微重量天 秤を用いた減圧循環型の測定方法を用いると、 δ にして $10^{-4^{-5}}$ 台の測定が可能であり、この場合、通常のTG-DTAに対して2桁ほどの高い精度での測定を行う事ができ る。

酸素不定比量の測定は,高温,そして雰囲気制御下での 平衡測定であり,高温での安定した測定が必要となる。金 属酸化物の測定では,数グラムに対応した微重量天秤が必 要になる事が多く,また,測定が長期に亘ることもある事 から,長期安定性を考慮した微重量天秤を選ぶ事が重要で ある。これら目的に適した天秤を世界で数社販売している が,微重量天秤の市場は小さいため,製造メーカは少なく, 残念ながら良い装置でも製造が中止される事が少なくない。 高温微重量天秤の製造元などについては,不定比測定に関 する原著論文に,それぞれの著者が使用している装置の詳 細が記述されているので,それらを参照されたい。

2.2 試料準備, 天秤への取り付け

熱天秤の測定において試料と気相が平衡に至る際には化 学拡散過程を伴うため、目的に応じた試料を準備する必要 がある。平衡測定を行う場合は気相との平衡への緩和が早 くなるように多孔体を、また表面過程や拡散の測定を行う 場合は、単結晶あるいはできるだけ緻密(貫通した空隙が 無くなるとされている相対密度95%程度以上が望ましい) な焼結体を用いる。用いる天秤の許容重量や、測定精度に よるが、通常1g程度の試料を用いる。また、極微量の酸 素不定比量測定では、試料純度、複合酸化物では金属間の 組成ずれ等が不定比組成に影響を与えない程度である事が 重要となる。

試料は天秤から吊り線にて, 電気炉の均熱帯に入るよう

解 説



Fig.4 Schematic diagram of microbalance for high temperature gravimetry.

に調整する。試料の温度は, 試料直下に取り付けた熱電対 にて確認する。吊り線には, シリカやアルミナの細い棒 (0.3~0.5 mm 径程度)の両端を熱加工してフック状に曲 げて繋げたものや,金線,白金線,場合によっては,酸 化による重量変化のリスクはあるが,カンタル線等を使う こともありえる。

試料は、白金線などを巻きつけ、天秤からの吊り線に吊 り下げる。この時、巻き線が測定温度、および雰囲気にて 安定で、試料と反応しない材料である事を確認する。一般 的には白金線を用いるが、それ以外にも、石英、アルミナ、 金などを用いた容器を作製し試料を乗せて吊る方法もある。

2.3 天秤の初期設定

雰囲気制御高温微重量天秤を用いた熱重量法の装置概略 図をFig.4に示す。試料は重量を正確に測定し,天秤から, 雰囲気制御された電気炉の均熱帯に入るように調整する。 そして,試料と吊り合うようにカウンターバランスが取り 付けられる。

微重量天秤では, 試料がつけられた左右のビームの傾き を光源と光センサーなどで検知し, ビームを常に水平に保 つようにトーションバンドで支えられた支持部のコイルに 通電させ, この電流値が天秤の検出した重量変化と一対一 に対応する。つまり精度微重量測定は微小電流測定に置き 換えられている。

正確な天秤測定において, カウンターバランスの調整を 正確に行う事が肝要である。具体的には, 天秤の電源を落 とした状態で, 天秤の左右のビームが水平に保たれた状態 になるように, 試料に対するカウンターバランスの重量を 調整する。初期設定時に, すでに左右のビームに重量差が ある場合, 水平を保つ為に, 常にベース電流が流れる事に なる。上述したように微重量測定が微小電流測定に対応す る事をふまえれば, すでにベース電流が流れている状態か ら, 測定する数μg 変化に相当する電流値を測定するよりは, 初期設定時のベース電流がほぼゼロの状態から, 数μg 変化 の電流値の測定の方がより高い精度での測定が可能である 事が理解できるだろう。

また,定期的に校正用分銅を用いて,Calibrationを行い, 読み取り重量の絶対値の調整も忘れずに行いたい。

2.4 天秤による酸素不定比量測定の実際

雰囲気制御高温微重量天秤測定では、各雰囲気分圧と温 度における試料のカウンターバランスに対する相対的な重 量変化が測定される。熱電対、ジルコニア酸素センサーに て、温度、酸素分圧が一定になった事を確認後、重量の変 化がなくなり、定常値を示すことを確認し、それを平衡重 量 Δ w*として測定する。この時、 Δ w*には様々な誤差が 含まれており、これを取り除いて真の重量変化 Δ wを求め る必要がある。

 Δw がすべて試料と気相の酸素の授受に起因する場合, 以下の式より酸素不定比量 δ が求まる。

$$\Delta \delta = \frac{M_{\text{sample}}}{M_0 W_{\text{sample}}} \Delta w \tag{1}$$

ここでM₀, M_{sample}, w_{sample} はそれぞれ酸素の式量, 試料の 式量, そして試料の質量を示している。

基準とする試料の質量wsampleは、定比組成時の質量であ る。しかし、定比組成が定まっていない実験開始前にはそ の値を決めることはできない。従って、実際に実験を行う 際には、最初の試料重量を仮のwsampleとして測定を進め、 最後に、定比組成となる条件が割り出された後、その重量 を基準に置き直して再計算する方法が採られる。

酸素不定比量の変化による重量変化は,酸化物の重量に 比べて極めて僅かであるので,最初の試料重量をwsampleと 置いたままで出した数値と真の数値の差は誤差範囲内に収 まり無視できる量である場合が多い。

2.5 誤差補正について

熱重量天秤測定は長期にわたる為,検出する信号の安定 性が非常に重要となる。誤差の発生要因としては,装置自 体の特性,室温および電源電圧の変動による信号ドリフト, 混合ガスの密度の違いによる浮力および対流の影響が出て 来る。これら誤差の補正について以下に詳しく述べる。

2.5.1 室温制御

室温の変動は重量信号を増幅するアンプの特性やカウン ターバランスの浮力に影響を与える。よって,空調および 扇風機(サーキュレーター)を随所に設置して,室内循環 を行い,測定中,室温が一定になるように天秤を設置する 部屋の温調調節する事が重要となる。 微重量天秤では,試料がつけられた左右のビームの傾き を光源と光センサーなどで検知し,それを平行に保つよう にトーションバンドで支えられた支持部のコイルに通電さ せる。この電流値が天秤の検出した重量変化になる。µg の精度での重量測定になると,天秤本体の精度に近い微小 信号を扱う為に,外部の制御回路が温度変化や電源変動に 十分注意する必要がある。(天秤本体だけで,1℃の変化で 10µg相当の出力変化が出る)。ビームが金属で作られて いる天秤の場合,天秤内の温度変化によるビームの膨張が 試料の微重量測定に影響を与える可能性もある。ビームが 石英で作られた天秤はその影響が小さいが,その分,もろ く,試料のセッティングにはより注意が必要となる。

天秤にて検出された電流値を増幅するプリアンプが通常 別で取り付けられる事が多いが,このプリアンプや本体の 信号増幅回路を定温にて保つ事が重要となる。これらを断 熱ケースに入れ,PID 制御のペルチェクーラー等により制 御することで,温度変動を1度以下に制御する事が可能で ある。また電源電圧については,交流安定化電源を用いる などの方法がある。また,電源を入れてから天秤からの指 示値が安定するまで数日かかる事も少なくないため,電源 と空調は原則的に切らない,もしくは測定の数日前より電 源を入れておく必要がある。

ブランク測定(次の浮力補正の章で詳しく述べる)により,室温に対する天秤指示値の変動を測定し,補正を行う 事も可能である。

2.5.2 浮力補正

雰囲気制御を行う測定においては、様々なガスを混合し て雰囲気を制御している為、混合ガスの密度の違いによる 浮力および対流による影響について、補正を行う必要があ る。それらの誤差を補正する為に、ブランク測定を行う。 実験試料と同様の体積のアルミナ結晶(できればサファイ ア)や高温で緻密に焼結した比表面積が小さいアルミナを 用い、酸素不定比組成を取らないと仮定し、各温度でのガ スの違いによる質量の変化を測定し、その値を用い補正す る。

計算によっても浮力による誤差を計算する事ができる。 カウンターバランス側の吊り線を含めた体積を V_{CB} , 試料 側の吊り線の体積を V_{wire} , 試料の体積を V_S とする。温度Tでのガス密度を $\rho(T)$ とすると, 天秤の両側にかかる浮力 B_S (試料側), B_{CB} (カウンター側)は

$$B_{\rm S} = (V_{\rm S} + V_{\rm wire}) \cdot \rho \ (T_{\rm S}) \tag{2}$$

$$B_{\rm CB} = V_{\rm CB} \cdot \rho \ (T_{\rm R}) \tag{3}$$

ここで、 T_s 、 T_R はサンプルの温度および室温である。実際は、試料の吊り線は T_s から T_R の温度勾配下に置かれるが、簡単のために一定温度 T_s に置かれているとした。これ

より温度Tsにおける,あるガスと基準ガスの浮力差ΔBは,

$$\Delta B = (V_{\rm S} + V_{\rm wire}) \cdot (\rho(T_{\rm S}) - \rho^{\rm ref}(T_{\rm S})) - V_{\rm B}(\rho(T_{\rm R}) - \rho^{\rm ref}(T_{\rm R})$$
(4)

とあらわす事ができる。ρ^{ref}(T)は基準ガスの密度である。 雰囲気ガスが理想気体だと仮定すると状態方程式より,

$$\rho(T) = \frac{PM}{RT} \tag{5}$$

ここで, *P*, *R*, *M*はそれぞれ全圧, ガス定数, そしてガスの平均分子量である。これを式(4)に代入すると

$$\Delta B = \frac{P(M - M^{\text{ref}})}{R} \cdot \left(\frac{V_{\text{S}} + V_{\text{wire}}}{T_{\text{S}}} - \frac{V_{\text{CB}}}{T_{\text{R}}}\right)$$
(6)

となる。気体の密度が低い高温にある試料部よりも、気体 密度の大きな低温部にあるカウンターバランスの方が浮力 変化に大きく影響するので、カウンターバランス側の体積 算出がより大きな誤差原因になることは留意すべきである。 ブランク測定の結果と、計算で求めた浮力による誤差の差 から、熱対流による誤差を計算する事ができる。

なお,実際の測定においては,ガス流による影響を避け るために,測定時に,試料室へのガス導入を停止し,ガス 流をバイパスさせ測定する事も行われる。

2.5.3 ドリフト補正

平衡測定においては、熱重量天秤の測定は数ヶ月に及ぶ 事もあり、天秤での測定においては、装置本体の特性など によるドリフトの影響も無視できない。その場合、定期的 に基準とする条件(温度,雰囲気酸素分圧)の熱重量を取 るようにして、データの補正を行うようにする。つまり、 定比組成での重量を真の原点とすると、最初の試料重量が 第1の仮原点になる。そして、それとは別に、実験上再現 しやすい特定条件の試料重量を第2の仮基準点と置く。第 2の仮原点を基準に相対的な重量変化を求め、その酸素分 圧と重量の関係から、欠陥平衡関係を割りだし、真の定比 組成となる条件を見つけだす。その条件での重量を原点に 取り直し、数値を再計算する、というわけである。

2.6 雰囲気ガスの選択・制御

導入するガスは、O₂-Ar、CO-CO₂、H₂-H₂O-Arなどの ガスを混合し、所定の酸素分圧に制御し、ガスの流量はマ スフローコントローラーおよびマスフロセンサーにて常に 一定する。天秤系のガス導入出入口は、Fig.4にA、B、C で示した。ガスの導入方法としては、Bを閉じておき、A から導入してCに抜くのが一般的である。この方法ではガ ス流による対流や輻射による天秤室への熱伝播を防ぐ事が できる, 試料吊り線 (PtやAuなど)の触媒作用による雰 囲気ガスの平衡化が進みやすくなるなどのメリットがある。 迅速なガス置換が必要になるような拡散や表面反応を計測 する場合, CからAに抜く場合もある。腐食性ガス (NOx など)を微量含んだガスを用いる場合などでは, 天秤本体 を腐食ガスから守る必要があり,腐食ガスを含んだ雰囲気 ガスをCから導入し,腐食性ガスを含まないベースガスを Aから導入して, Bから抜く方法が取られる (天秤の故障 の原因は,ビームなど天秤本体の腐食による劣化が一番多 いそうである)。

Fig.4には、ガスをAから入れてCから抜く方法で記入 しているが、他の場合でも、ガス導入口と出口にジルコニ ア酸素センサーを配置して、導入ガスの入り口と出口の酸 素センサーの値が一致する事を確認する事が重要である。 大きな不定比組成を持つ金属酸化物では、試料からの酸素 の出入りが終了し、平衡に達した事がセンサーの値を確認 する事によって判断ができる。また天秤系にリークなどが あるとすぐに発見が可能になり、酸素センサーを設置する 事は、安全上大変重要であり、また測定データの精度と信 頼性を高めることになる。さらに試料直下に酸素センサー に配置する事によっては、試料直下の正確な酸素分圧値の 測定が可能となる。

市販の天秤セットでは,以上示したようなガス経路を確 保できない場合もあるので,必要に応じて,石英,アルミ ナ管などを加工,修正することで,測定に必要な天秤系を 作製する。筆者等の経験では,Fig.4で示した高温用微重 量天秤ユニット以外は全て自作あるいは研究室で設計して 製作を外注している。

その他,吊り線や反応管の帯電による不安定な動作の発 生,CO-CO2ガスから吊り線表面への炭素析出(電気炉出 入口の400~600℃のところで起こりやすい),H2-H2O系 ガスを用いた場合の低温部分への結露など,留意しなけれ ばならない事が多い。

2.7 減圧循環型測定

雰囲気制御する方法として測定を減圧雰囲気にて行う方 法がある。通常はボンベからのガスを、そのまま天秤系に 流入させ、外に排出させる流通型である。この方法は装置 作りが簡単で保守も簡単であるのが利点であるが、1気圧 でガスが流れる為に、天秤の振動や対流の影響を受けやす い。

これに対して,ボンベから出たガスを一度ガスだめに入 れ混合した後,真空状態にした天秤系に導き,減圧下で混 合ガスを循環させる減圧循環型がある。減圧下での測定の 為,ガスの振動,対流の影響が小さくノイズレベルが低下 するので,流通型と比べて測定精度の向上が期待できる。



Fig.5 Oxygen nonstoichiometry and oxygen absorption of SnO_{2-δ}. The right-hand scale shows the oxygen content in SnO_{2-δ}, plotted by symbols and solid curves. The left-hand scale shows the mass change due to oxygen adsorption, plotted by broken lines. [From J. Mizusaki, H. Koinuma, J. Shimoyama, M. Kawasaki, and K. Fueki, J. Solid State Chem. 88, 443 (1990)].

滅圧循環型にて測定した例としてMizusakiらのSnO_{2-δ} の酸素不定比組成を**Fig.5**に示す。¹⁷⁾彼らは、滅圧循環型 による測定を行う事により、対流効果を防いだこと、浮力 の絶対値を減らしたこと、ガス組成と全ガス圧の制御によ り浮力を常に一定に保つ工夫をしたことなどにより、重量 変化量とし±1 μ g、 δ にして10^{-4~5}台の精度での測定を 達成し、非常に小さな重量変化量を、酸素空孔量と表面の 酸素吸着量とに分離して算出している。

3. 結び

微重量天秤による測定は,原理的には単純であるが,測 定に当たっては,留意すべき点が多い。市販のTGをその まま用いただけでは,精度が不十分な場合が多く,測定用 途に合わせたガス流路系などの変更が必要となり,測定に 到るまでの準備が多いのが難点かもしれない。

温度, 雰囲気を一定に保って測定される平衡微重量天秤 測定では, 酸素不定比量の測定や, その緩和過程から速度 論的なパラメータ(表面反応速度, 拡散定数)を求める基 本的な手段となる。^{18,19)}それ以外にも, 2.7節で紹介した 表面吸着量測定, 金属の腐食速度測定,²⁰⁾また同位体交換 速度や同位体拡散係数測定など, その応用用途は広い。

今後,読者が金属酸化物の欠陥構造解析,またその他の 分野で雰囲気制御型高温微重量天秤測定を行いたいと考え る際に,本稿がその一助となれば幸いである。

文 献

 ・齋藤安俊, 齋藤一弥 編訳, 金属酸化物のノンストイキ オメトリーと電気伝導, 内田老鶴圃 (1987).

- 水田 進, 脇原将考 編, 固体電気化学-実験法入門, 講 談社 (2001).
- 日本化学会編,ペロブスカイト関連化合物 機能の宝庫,学会出版センター (1997).
- 山村 博, 岩原弘育 監修・編集者, 材料開発における結 晶格子欠陥とその応用, アイピーシー (2002).
- 5) 小菅皓二, 不定比化合物の化学, 培風館 (1985).
- T. Otake, H. Yugami, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 161, 181 (2003).
- T. Nakamura, G. Petzow, and L. J. Gauckler, *Mat. Res, Bull.* 14, 649 (1979).
- H. U. Anderson, J. H. Kuo, and D. M. Sparlin, Proc. Intern. Symp. Solid Oxide Fuel Cell (Electrochem. Soc.), 111 (1989).
- 9) H. U Anderson, Solid State Ionics 52, 33 (1992).
- N. Kamegashira, Y. Miyazaki, and H. Yamamoto, Mat. Res. Chem. 11, 187 (1984).
- 11) J. Mizusaki, Solid State Ionics 52, 79 (1992).
- 12) J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **129**, 163 (2000).
- J. Mizusaki, Y. Yamauchi, K. Fueki, and A. Ishikawa, Solid State Ionics 12, 119 (1984).
- J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, J. Solid State Chem. 58, 257 (1985).
- J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, K. Fueki, and H. Tagawa, J. Solid State Chem. 80, 102 (1989).
- 高須芳雄, 吉武 優, 石原辰巳 編, 燃料電池の解析手法, 化学同人, 226 (2005).
- J. Mizusaki, H. Koinuma, J. Shimoyama, M. Kawasaki, and K. Fueki, J. Solid State Chem. 88, 443 (1990).
- 18) K. Yashiro, S. Onuma, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, T. Horita, and H. Yokokawa, *Solid State Ionics* 152-153, 469 (2002).
- K. Yashiro, S. Onuma, M. Sase, A. Kaimai, T. Otake, H. Matsumoto, T. Kawada, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 176, 2411 (2005).
- K. Kawamura, T. Nakashima, and T. Maruyama, Mater. Trans JIM39(7), 747 (1998).

要 旨

酸素不定比性は,金属酸化物の性能に影響を与え,様々 な優れた機能性を与える。よって,酸素不定比量の測定は, 金属酸化物の基礎物性の理解には大変重要となる。金属酸 化物の酸素不定比性は,雰囲気中の酸素との相互作用の結 果により生じ,その正確な測定には,一定温度において酸 素分圧をパラメータとした雰囲気に対して雰囲気制御高温 微重量天秤測定を行う事が多い。

雰囲気制御高温微重量測定は,酸素ポテンシャルに対す る重量変化から,その酸素不定比量を測定するものであり, 測定原理は単純である。しかし,高温かつ雰囲気制御下で の平衡測定では測定が長期に亘ることもある事から,正確 な測定には精度と長期間安定性に関して留意すべき点が少 なくない。それらを中心に,雰囲気制御高温微重量天秤に よる平衡測定方法について重要な測定時の注意点などを紹 介する。



大石昌嗣 Masatsugu Oishi

東北大学 多元物質科学研究所, Institue of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., TEL. 022-217-5342, FAX. 022-217-5343, e-mail: oishi@mail.tagen.tohoku. ac.jp



八代圭司 Keiji Yashiro 東北大学 多元物質科学研究所, Institue of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., TEL. 022-217-5341, FAX. 022-217-5343, e-mail: yashiro@tagen.tohoku. ac.jp



水崎純一郎 Junichiro Mizusaki 東北大学 多元物質科学研究所, Institue of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., TEL. 022-217-5340, FAX. 022-217-5343, e-mail: mizusaki@tagen.tohoku. ac.jp