解 説

Zr-Ce-Pr-0 系酸化物にみられる蛍石類似相 — 混在状態を利用した触媒材料 —

松尾 伸也^a,石山 智大^b, 喜多 正雄^c

^a旧姓:大塚,八尾,(株)三徳 技術部,大阪大学 名誉教授
 ^b産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門
 。富山高等専門学校 専攻科

(受取日:2015年2月4日,受理日:2015年4月30日)

Fluorite-like Oxide Phases Appearing in the Zr-Ce-Pr-O System — Catalyst Materials Optimizing the Mixing States —

Shinya Otsuka-Yao-Matsuo^a, Tomohiro Ishiyama^b, and Masao Kita^c

^a Santoku Corporation, R&D Department, Emeritus Professor of Osaka University, ^b National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Energy Technology Research Institute ^c National Institute of Technology, Toyama College, Advanced Course

(Received Feb. 4, 2015; Accepted Apr. 30, 2015)

The effect of the mixing states of CaF₂-like phases appearing in the Zr-Ce-Pr-O system on their thermochemical behavior has been discussed on the basis of the data accumulated over the past few decades. In the Pr-O system, a series of CaF₂-like Pr_nO_{2n-2} : $Pr^{3+}_4Pr^{4+}_mO_{2(4+m)-2}$ oxides are well-known; the metastable phase (m = 4) may appear in a mixing state with the m = 5 or 3 phase for the Pr_nO_{2n-2} thin film sputtered on a CaF₂-related Y₂O₃ substrate. In the Zr-Ce-O system, there exist many CaF₂-like and -related phases: tetragonal t, t', t'', cubic c, κ -Ce₂Zr₂O₈, and so on. In the Zr-Pr-O system, the novel CaF₂-type λ -(Zr_{1/4}Pr_{3/4})O_{2-y} phase with large oxygen nonstoichiometry has been discovered. For the quasi-binary solid solutions, Zr_{2/8}Ce_(6-x/8)Pr_{x/8}O_{2-y} ($0 \le x \le 6$), the (c, t'') and λ phases appear in the Ce-rich and Pr-rich regions, respectively. The extremely resembling c, t'' and λ phases can form junctions with coherent interfaces, accompanied by introduction of oxygen vacancy around them, when the samples pre-fired at a sufficiently high temperature. The most excellent results for CH₄ steam reforming test have been obtained with Ni catalyst supported by the oxides possessing the junctions; the catalytic activity of NiO has been reported.

Keywords: fluorite structure, cerium oxide, praseodymium oxide, automotive catalyst, hydrogen production.



松尾 伸也 Shinya Otsuka-Yao-Matsuo E-mail: smatsuo@santoku-corp.co.jp



石山 智大 Tomohiro Ishiyama E-mail: tomohiro.ishiyama@aist.go.jp



喜多 正雄 Masao Kita E-mail: kita@nc-toyama.ac.jp

1. はじめに

酸素を速やかに吸収放出する Zr-Ce-Pr-O 系酸化物は自動 車排ガス浄化のための助触媒(酸素吸収放出材)として重 要であり、またエネルギー関連触媒への新たな適用も見込 まれるため、沢山の研究論文が報告されている。しかしそ の多くは現象論に留まり、安定的に工業生産する上で鍵と なる真の材料特性は明らかにされていない。現在の自動車 に搭載されている助触媒の組成は微量添加元素の有無はあ るが, Zr-Ce-O 系の $x_{Ce}/x_{Zr} = 1$ 近傍を主にしている。これは 還元により出現するパイロクロア型Ce2Zr2O7相が酸素イオ ンをインターカレートにより吸収して放出できるためであ る。筆者らが約二十年前に見出した現象^{1,2)}であり,酸素の 吸収により生じる相の結晶構造^{3,4)}および熱力学的性質⁵⁾ も明らかにされている。ところが実際の製造方法となると 各社ともにブラックボックス状態にある。Zr-Ce-O 系を含 め Zr-Ce-Pr-O 系酸化物の性質は、例えば昇温降温の速度や 組成の僅かなずれにより異なるなど複雑であると予想され る。この複雑さの起源を明らかにすることは基礎学問とし ても大変重要であり、本報告では関連する実験データを精 査してこの疑問に迫り、触媒などへの新展開をはかる。

Zr-Ce-Pr-O 四元系の特徴の概略

Zr-Ce-Pr-O 系に現れる酸化物は総て蛍石(CaF₂)に関連 する構造を有し、結晶学的な理解は一見簡単である。構成 酸化物のCeO₂, PrO₂, ZrO₂はすべてCaF₂か歪んだCaF₂構造 を有し、CeとPrイオンは4+と3+の二つの価数を取れるた めに、Zr-Ce-Pr-O系酸化物には酸素欠損が導入され易い。酸 素イオン導電体として有名な安定化ジルコニア {ZrO₂ (+CaO,Y2O3)}と同じである。Zr-Ce-Pr-O 系の理解の難しさ は、酸素欠損が導入された場合に酸素欠損および 4+と 3+ の陽イオンの規則配置が誘起され易いこと、および酸素イ オンが CaF2 構造の位置から変位する場合があることなど から生じる。規則化と変位により生じる CaF2構造との違い の程度に応じて CaF,類似相(構造),あるいは CaF,ユニ ットから導かれる意味でCaF,関連相(構造)と呼ばれる、結 晶構造が微妙に異なる幾多の酸化物相が出現する。CaF,類 似相の代表例^{6,7)} を Fig.1 に示す。陽イオンの並びは CaF₂ 相とほぼ変わらないので、各相のX線回折での識別は大変 に難しい。



Fig.1 Unit cells of CaF₂-like phases derived from CaF₂. (a) Pr_7O_{12} , ⁶⁾ (b) tetragonal phase(t, t', t"), ⁷⁾ \bigcirc : Ce, Pr ions.

こうして本報の目的は、酷似した CaF2 類似相が混じり合うときの異種相界面の挙動という難問に集結する。似過ぎるために異種相の合体領域というべきかもしれない。この特異な領域には酸素欠損と歪が生じていると推察され、酸素の速やかな移動や触媒貴金属のピン止めによる高分散化など、工業的利用への新展開が期待される。一方で、CaF2 類似相の識別の困難さから特異領域の存在に関する証拠は



Fig.2 Phase diagram of Pr-O system proposed by Hyde *et al.*,⁸⁾ where the Pr_nO_{2n-2} phases are expressed in the form of $Pr^{3+}_{4}Pr^{4+}_{m}O_{2(4+m)-2}$; possible metastable phases (m = 2, 4) are added in this study.

弱く、学問的な確立は遅れている。本報で紹介する筆者らの実験結果はそれ故に学会発表のみで終わっているものも多いが、二十年近くに及ぶ研究成果を並べて総括していくと Zr-Ce-Pr-O系酸化物における異種相界面の特異性と重要性がくっきりと浮かび上がってくる。

酷似する CaF₂ 類似相からなる界面の重要性と挙動の複 雑さについて最初に言及したのはアリゾナ州立大学の L. Eyring のグループ^{6,8-10)}である。彼らに敬意を表して本解 説では Pr-O 系から順に特異な現象について紹介していく。

Pr-O 二元系に現れる相転移の特徴

L. Eyring のグループはPr-O系とTb-O系酸化物の構造と 相転移を 1953~2006 年の長きに渡り精力的に研究している。 彼らは先ず熱天秤(TG)法を様々な酸素分圧{p(O2)}で実施 して Pr_nO_{2n-2} (n = 4,~5,7,9,10,11,12, ∞)で表わされる一連の 酸化物群を見出した。1966年に彼らが発表した状態図⁸⁾を Fig.2 に示す。図中の(A+σ)と記載された組成域には通常, $n \sim 5 \sigma - PrO_x$ 固溶体のみが観測される。彼らの重要な発 見の1つは、組成が隣り合う酸化物相間のp(O)変化により 生じる相転移には化学ヒステリシスと呼ばれる熱力学的要 因による履歴現象^{9,10)}が伴うことである。CaF₂類似な各相 が極端に似ているために、粒界の界面エネルギーなる自由 度, すなわち二相の混合状態という自由度が 1 つ増えて, 不連続に変化するはずの二相の中間の組成が p(O2)値を与 えて設定可能となる。ここで Pr_nO_{2n-2}相を Pr³⁺, 4 コと Pr⁴⁺, m コの混合物と考える¹¹⁾と $Pr_nO_{2n-2}=Pr^{3+}_4Pr^{4+}_mO_{2(4+m)-2}$ (m = 0,~1,3,5,6,7,8,∞)と m 値は零から順に変化して、一連の Pr_nO_{2n-2}相は Pr³⁺, Pr⁴⁺の位置に対応して CaF₂構造からみて 酸素欠損が規則的に配置した CaF₂ 類似構造であると理解 できる。一方で,酸素欠損が順次導入されているのに,何故 m=2,4(n=6,8)の相は存在しないのかと疑問も生じる。

沢山な相転移を示す Pr-O 系は研究対象として魅力的で あり、我が国でも TG 法による測定の報告¹²⁾がある。 同じ頃に筆者らは相転移に伴い放出吸収される極微量の酸 素を高精度で検出できる、固体電解質型酸素ポンプを内蔵 した閉回路酸素分析装置を考案自作¹³⁾し、 Pr_nO_{2n-2} の相転 移を研究¹⁴⁻¹⁶⁾している。Fig.3 に示す 1073K に保持した酸 素ポンプに一定電圧を負荷して、閉回路内を循環する Ar ガス中の $p(O_2)$ を一定に保つ。Ar + H₂ ガスを循環させて $p(H_2O)/p(H_2)$ を一定に保った還元実験も行える。 $p(O_2)$ が一 定になったところで試料室を加熱して、試料から酸素が放 出されると酸素ポンプを流れる電流 I は基底電流 I_{∞} から正



Fig.3 Schematic description of the closed-system oxygen analyzer utilizing an electrochemical oxygen pump.¹³⁾

に増加する。降温時に酸素が吸収されると1は1_∞から負方 向に変化する。電流変化(*I*-1_∞)を時間積分した電気量から 放出,吸収された酸素量が求まる。電解質自体の酸素の放 出吸収と電子伝導性からくる誤差を回避できるので,TG 手 法の数百倍もの高感度が得られ,少量の試料を用いた均一 な試料状態での実験が可能となる。

市販の Pr₆O₁₁ 粉末を 373 K から 1323 K まで昇温加熱し, その後に降温冷却と繰り返す。それら数回の昇温実験で観 測した電流 Iを右縦軸に温度 Tを左縦軸にして、時間 tに 対して重ねてプロットしたのが Fig.4(a)である。文献¹⁴⁻¹⁶⁾ とは試薬の出所を替えた確認実験の結果である。I-T-t曲線 上の1つの電流ピークは一つの相転移に対応する。σ-PrOr (*m*~1) → A-Pr₂O₃ (*m* = 0) の相転移温度にみられる昇降温 の回数に依存するヒステリシスは粉末中の水分の影響と考 察 ¹⁴⁻¹⁶⁾ される。Pr_nO_{2n-2} 粉末の昇温実験に一貫して Pr₉O₁₆ $(m = 5) \Rightarrow \Pr_{7}O_{12}(m = 3)$ の相転移はシャープに生じてい て、¹⁴⁻¹⁶⁾m=4相の存在はまったく認められない。筆者らは さらに, Al₂O₃と Y₂O₃の各基板にスパッタした Pr_nO_{2n-2} 膜に ついて、373 Kから1323 Kまで昇温して673 Kまで冷却、そ の後に673Kから1323Kまでの昇降温を繰り返す実験を行 っている。Al₂O₃にスパッタした膜^{17,18)}の場合には全体的 には粉末に類似した相転移であり、m=5⇒3の相転移は 速やかに生じた。ところが Y2O3 基板にスパッタした Pr_nO_{2n-2} 膜の場合には Fig.4(b)に示すように, *m* = 5 ⇒ 3 の 相転移に対応する酸素放出のピークは昇降温を繰り返すう ちに2つに枝分かれした。相転移過程の試料中にm = 5,3 に混じって m = 4 の状態が出現したことを示唆している。 この現象はCaF2に関連するC-希土構造のY2O3基板の場合 にだけ再現性良く現れた。昇降温を繰り返すうちに低温側 ピークは低くなり m = 5 ⇒3 相転移全体の酸素放出量は僅 かに減少した。m=3,5相とm=4の混在状態が673Kでも 安定となるためである。化学ヒステリシスが顕著化した本 現象は非常に重要であり,確認実験を何年も続けるうちに 公表の機会を失ってしまった。

改めて Fig.2 の Pr-O 系状態図をみると、等酸素分圧 $p(O_2)$ 線に対応する小さな〇印の実測点の中でもm = 4近傍の測定結果は意味深く映る。高温の固溶体 α -PrO_x と Pr₇O₁₂ (m = 3)からの包析反応温度が読み取れ、反応物は Pr₄O₇ (m = 4)と暗示される。Fig.2 中に太い点線で示すm = 4相と水分を含んだ雰囲気下で出現するm = 2相¹¹)は筆者らの加筆である。Eyring らは Fig.2 の状態図のその後の引用に際しても必ず実測点を残していて、特別な思いが読み取れる。こうして筆者らの薄膜の結果と併せると重要な仮説が導かれる。彼らの化学ヒステリシスの概念は酷似する異種相間の整合性の良い界面に源を発していて、粉末状態でも界面エネルギー、歪エネルギーは無視できないとの主張と同一



Fig.4 Superposition of the *I-T-t* curves obtained in the heating runs, when the Pr_nO_{2n-2} samples were repeatedly reduced and then oxidized in Ar gas { $p(O_2) = 4.9 \times 10^{-4}$ atm}. (a): Pr_6O_{11} powder as purchased, (b): magnified figure for the Pr_nO_{2n-2} thin film sputtered on Y_2O_3 substrate. The shaded area corresponds to 0.002 mg of O released from the sample.

である。薄膜試料の場合, Pr_nO_{2n-2} と整合性の良い, 広義に は CaF_2 類似である C-希土構造 Y_2O_3 の基板は試料全体に渡 って歪を与えているであろう。しかし Eyring らの結果を基 にすると, その歪の影響を真に受けるのは Pr_nO_{2n-2} 試料内 部でも酷似する異種相間の界面近傍であり, Pr_nO_{2n-2} 膜の場 合の m = 4 状態の出現場所は m = 5, 3 の相界面近傍と推定 される。

CaF₂に関連する構造の酸化物結晶は一般に、酸素欠損が ランダムに導入されると伸び、酸素欠損の規則配置、すな わち陽イオンの規則配置が生じると縮む^{3,19}ことが知られ ている。故に酸素欠損の導入により格子定数の調整が起き れば、極端によく似た、酷似する異種相間では合体と呼べ るような真に整合性の良い界面が生み出されるであろう。 化学ヒステリシスに類する特異な熱化学的現象も期待され る。酷似する CaF₂類似な異種相間の界面が重要だとすると、 ではどのような結晶系の CaF₂類似相までが酷似している と認識されるべきか?さらには異種 CaF₂類似相の組合せ を増やして新たなる性質の界面を創生するためにも、未知 なる CaF₂類似相の探索という命題が生じてくる。

4. Zr-Ce-O 系における相転移・相変化

 CeO_{2x} の酸素不定比性については過去にいくつか報告が ある。 ZrO_2 -CeO₂系状態図および準安定相についても詳し い解説²⁰⁾が出ている。本報の議論では、 ZrO_2 -CeO₂系の 1073~1473 Kの中温域における ZrO_2 組成側の正方 t相と中 間組成域に広がる準安定な t'相,^{7,19)}および CeO₂組成側の 準安定な t"相^{19,20)}と立方 c相が CaF₂および CaF₂類似相と して重要となる。酷似する CaF₂類似相の複雑な混在状態が これら相の間で起きても不思議ではない。

さて現在,自動車排ガス浄化のための Pt, Pd, Rh など貴 金属触媒は主に Zr-Ce-(Pr,Nd)-O 系酸化物粒子に担持して用





いられている。この担体として 1995 年頃までは Ce-O 系酸 化物が用いられ、Zr の添加は極希薄組成に限られていた。 ZrO₂とCeO₂の組成比が1:1のt'相などの試料を還元すると 陽イオンが規則配置した Ce³⁺₂Zr⁴⁺₂O₇のパイロクロア相が 現れる。筆者らはその CaF2構造から見た酸素欠損位置を介 して酸素はスムーズに動く ^{1,2)}こと、および酸素は $Ce^{4+}_2Zr^{4+}_2O_{7+y}$ でy=1まで吸蔵できること¹⁻³⁾を明らかにした。 酸素を吸蔵した後の試料の粉末X線パターンを Fig.5 に示 す。沢山の回折ピークが1つの結晶構造で指数付けでき る。⁴⁾ この準安定な Ce⁴⁺₂Zr⁴⁺₂O₈相は, 異種陽イオンの規則 配置は酸素の吸収前とほぼ同じであるが、結晶の対称性が 著しく低い点でパイロクロア型と呼ぶことはできない。そ こで発見者である筆者らはこの準安定な相をκ-CeZrO4相 と命名^{2,5)}した。 κ相はパイロクロア関連相であるが, 最近 では単にパイロクロア類似相と呼ばれることもある。パイ ロクロア相と ĸ 相は陽イオンの規則配置を有するが、広い 意味では CaF,類似相とも呼べる。κ相の前駆体であるパイ ロクロア相の陽イオンの規則度は還元温度に依存して変化 する。³⁾ 故に陽イオンの規則度が異なる種々の κ相とパイ ロクロア相から成る、すなわち、種々の CaF2 類似相混在状 態を内蔵する材料の作製が可能であると理解できる。

種々の組成のt'相,t"相を**Fig.3**の装置内に入れ,O₂中での 酸化とAr-H₂-H₂Oガス中での昇温還元を繰り返す。最終的 に得られた還元後の組成を**Fig.6**中に〇印で示す。²¹⁾ Pr_(4+m) O_{2(4+m)-2}, (m = 4)相の表記に従い,Ce_(8-4y)Zr_{4y}O_{14-δ} ($0 \le y \le 1$)と 記すことができる,僅かに右下方に湾曲した等 $p(O_2)$ -組成 線が走っているために単相と一見思える領域が出現してい る。一方で,Ce₈O₁₄はCe₂Zr₂O₇パイロクロア相とは陽イオ ンの規則配置が明確に異なるCaF₂関連相であることが XRD 観察²¹⁾により分かっている。故に中間組成は両相の 共存状態¹⁾と推察されるが,酸素濃度は両相の加成性から 予想される値より少なく,またCaF₂類似相のように陽イオ



Fig.6 The existence region of the CaF₂-like phases in the ZrO_2 -CeO₂-CeO_{1.5} system, which were obtained by the reduction of t', t" and c phases.²¹⁾ \triangle , \bigcirc : experimental points.



Fig.7 λ -(Zr_{1/4}Pr_{3/4})O_{2-y} with large oxygen nonstoichiometry appearing in the qualitative phase diagram of ZrO₂-PrO₂-PrO_{1.5} system, (673 K $\leq T \leq 1423$ K).²²⁾ \bigcirc , \bigcirc , \Box , \diamondsuit , \bigtriangledown , \Leftrightarrow , \bigtriangledown , \Leftrightarrow : experimental points, ---:tie line, 1ϕ , 2ϕ , 3ϕ :phase number.

ンの規則度は低下²¹⁾していた。こうして異種な CaF₂関連 相の混合状態, すなわち広い意味での CaF₂類似相の混合状 態において, 酸素欠損が導入されることにより試料全体と しては単相のような熱力学的挙動を呈したと理解できる。

5. Zr-Pr-O 系に現れる固溶体

空気中, 1873 K で 50 h 焼結, 焼鈍して冷却し, 粉砕によ り 0.5≤x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr})≤1 組成の Zr-Pr-O 系酸化物粉末を得た。 総ての組成試料で Pr モル数を 1.17×10⁻⁴ mol に統一して秤 量し, **Fig.3** の装置にセットして Ar ガス{ $p(O_2) = 4.9 \times 10^4$ atm}を循環させた。基底電流 I∞を確認した後, 373 K から 1323 Kまで一定速度で昇温して次に 673 Kまで冷却する1 回目の昇温降温実験(1st heating & cooling)を行った。その 後 773 K, O2 中で 10 h の焼鈍により初期酸素量を再調整し て 373 Kまで降温し、そこから 1323 Kまで昇温して 673K まで降温する2回目の実験を行った。この操作の昇降温実 験を数回(2nd, 3rd…)続けた。次に最高到達温度の影響を みるために、続けて1423Kまでの昇温実験とその温度から の降温実験を行った。I-T-t曲線を解析することにより得た 1423 K以下の定性的なZrO₂-PrO₂-PrO₁₅系状態図²²⁾をFig.7 に示す。 $x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr}) = 0.75$ を中心とする陽イオン組成に酸 素の大きな非化学量論組成を有する CaF2 相が存在した。 ZrO₂-PrO_x系には1773 K以上で酸素の非化学量論組成は明 らかではない正方晶系 CaF2 類似相(F2 相)²³⁾ が報告されて いる。本報で見出した固溶体は立方晶系で, F2 相とは 結晶系、存在温度ともに明らかに異なり、筆者らは **λ**-(Zr_{1/4}Pr_{3/4})O_{2-ν}相と命名²²⁾した。以下に実験結果の重要 点を説明する。

 $x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr}) = 0.75$ 粉末の昇温と降温により得られた *I-T-t* 曲線を Fig.8(a), (b)に示す。昇温と降温時の *I-T-t* 曲線の電流 のプラトー部分を温度が合うように左右を返して重ねると 見事に一致した。昇温途中で急冷した試料のX線回折も行 った結果, CaF₂ 構造の固溶体が存在すること,およびその 酸素の放出,吸収は熱力学的因子に従い可逆的に起きてい ることが明らかとなった。昇温時のプラトーの前に現れる 電流ピークは 573 K 以下での低い酸素移動に由来する動力 学的理由から来ている。昇温 1 回目の電流ピークとそれに 続くプラトーの形がその後の昇温実験と違うのは,出発試 料が熱平衡に達していなかったことによる。一方で 1423 K まで昇温を繰り返した後の試料のX線粉末回折パターンに は、CaF₂ 相の反射に加えて極微小な付加的ピークが認めら れた。1423 K の高温では酸素欠損の規則化がゆっくり進行 して、 λ 相は CaF₂ 類似な λ '相へと変化していくとみられ る。**Fig.8(b)**では, 1323 K からの降温時に得られた *I-T-t* 曲線 を抜粋して $x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr}) = 0.70 \ge 0.75$ の組成で比較している。 x_{Pr} が減ると同じプラトーの形を保ちながら電流は減少し ている。 $Pr_2Zr_2O_7$ パイロクロア相が酸素を吸収放出しない ことは確認しているので, $x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr}) = 0.70$ 組成の還元時 の組成パスは(λ + $Pr_2Zr_2O_7$)の二相領域に入っていることが 分かる。一方で $x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr}) = 0.80$ 組成を昇温すると *I-T-t* 曲 線のプラトーの上に Pr_nO_{2n-2} 相の $m = 5 \Rightarrow 3 \ge 3 \Rightarrow ~1$ の 相転移に対応する 2 つの小さな酸素放出ピークが認められ, それらピークの出現温度は **Fig.4(a)**に示した Pr_nO_{2n-2} 粉末の データと完全に一致した。 $x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr}) = 0.80$ 組成の還元パ スは(λ + Pr_nO_{2n-2} の二相領域、三相領域に僅かにかかって いる。こうしてこれらデータの電気量を解析することによ り **Fig.7** に示す λ -($Zr_{1/4}Pr_{3/4}$) $O_{2,y}$ 相と多相領域の境界線は求 められた。

 λ -(Zr_{1/4}Pr_{3/4})O_{2-y}相の均一な固溶体組成でも 1423 K と高 温になると酸素欠損の規則化が始まり、 λ と λ 'の混合状 態になることは既に述べた。種々の Pr_nO_{2n-2}相および広い 意味ではPr₂Zr₂O₇パイロクロア相も CaF₂類似相であるから、 Zr-Pr-O 系では 0.5 \leq x_{Pr}/(x_{Zr}+x_{Pr}) \leq 1 のすべての組成で CaF₂類 似相の混在状態を創り出すことができることになり、事態 は逆に混迷してくる。そこで異種相の混合状態なる命題を より簡素化するために、単純な構造である CaF₂相あるいは 限りなく CaF₂ に近い相同士の混合状態に問題を絞ること にした。以下では、 λ -(Zr_{1/4}Pr_{3/4})O_{2-y}相およびそれに酷似し た相の混合状態について議論する。



Fig.8 Superposition of the *I-T-t* curves obtained in the successive heating-cooling experiments with Zr-Pr-O powders. ²²⁾ (a) Heating for $x_{\rm Pr}$ =0.75 ; (b) Cooling for $x_{\rm Pr}$ =0.75 & 0.70.

6. Zr-Ce-Pr-O 系の不思議な挙動

Pr イオンと Ce イオンの類似性を考えると, λ -(Zr_{1/4}Pr_{3/4}) O_{2-y}相の Pr をどれだけ Ce に置換できるかは工学的見地か ら興味深い。そこで,所定の混合溶液から沈殿させ,空気中 1473 K で焼鈍した Zr_{2/8} Ce_{(6-x)/8} Pr_{x/8}O_{2-y} (0 \leq x \leq 6) 組成の粉末 試料について XRD による同定と TG 法による昇温実験²⁴⁾ を行った。XRDによるとx = 6のCe無添加の場合を除けば、 Pr リッチ側と Ce リッチ側でそれぞれに CaF2構造単相の 2 相と c 相^{19,20)} が得られている。311 ピークの最高強度の角 度をピーク分離することなく組成に対してプロットしたの が Fig.9 である。1 < x < 5 の ⁽⁾ で示す組成では 311 ピーク が僅かに膨らむことから、 **λ**, c 二相の共存状態と認められ た。右軸に対応する格子定数を示す。二相共存状態での回 折角度は**λ**相とc相の値の加成性から明確に凸に偏倚して いて、一見すると異様に映る。しかし整合性良く接合した λ相とc相が混合していると考えると説明できる。CaF₂構 造を有する λ 相と c 相間の整合界面の形成には界面近傍へ の酸素欠損の導入による格子定数の変化が必要であり,格 子を膨張させる酸素欠損の導入は主に格子の小さなc相側 で起きるはずである。Fig.9 で明らかなように Ce リッチ側 x = 1.0 ~ 1.5 近傍での格子の急激な膨張はこの予測とうま く合致している。TG法により求めた種々Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}O_{2-v} 組成試料の昇温に伴う放出酸素量²⁴⁾を比較してみると、中 間組成 (x = 2~4)の放出量は Pr 側 2 相と Ce 側 c 相からの 放出量を算術的に加えた値から明らかに少ないことに気づ く。放出酸素量は酸化物各相中の酸素のエントロピー、エ ンタルピーなど熱力学諸量の反映であり、放出酸素量の加 成性からの偏倚は酸素に関する新たな状態が試料中に出現 したことを意味する。すなわち, **λ-c**相界面近傍の c 相へ の酸素欠損導入の考えを支持している。



Fig.9 Variation of diffraction angle 2θ of 311 reflection for oxidized sample annealed at 1473 K in air with Pr composition. $\bigcirc, \bigoplus, \oslash, \bigtriangleup, \bigtriangledown, \bigtriangledown, \bigtriangledown, \bigtriangledown, \bigtriangledown$; experimental points. ²⁴⁾

1273 K, O₂ガス中で3h 焼鈍した Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}O_{2-v}組成 粉末のラマンスペクトル結果²⁵⁾を Fig.10 に示す。粉末の 作製にはメタン水蒸気改質触媒の実験で後述する, BET 比 表面積が大きくなる方法を用いた。前述の混合溶液からの 方法と同様に、この作製条件でも XRD によると、Pr を Ce で x=5.5 まで置換することにより λ 相単相が出現した。 Fig.10 のスペクトルをみると, x = 0 の Pr 無添加の場合, 正 方 t"相¹⁹⁾が出現していた。x = 0.5では 463 cm⁻¹のバンドは 僅かに非対称となり, c相が混在していると示唆された。Pr リッチ側でλ相, Ceリッチ側でc相となる CaF2構造の相が 属する Gibbs エネルギー曲線を Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}O_{2-ν} (0≤x≤6) 組成線上に模式的に描くと、Fig.11 中に太い実線で示すよ うなW字形²⁵⁾となる。ZrO₂-CeO₂系の1273 K での平衡状態 は (m + c) の二相共存²⁰⁾ なので, Fig.11 中の Ce 側 x = 0 組成の Gibbs エネルギーは (m + c)相を基準として描いて いる。準安定なt"相の Gibbs エネルギーはx=0では (m+c) 相より正に, c相より負に描かれる。Fig.11からん相とt"相 の二相共存状態が幅広い組成範囲で出現すると判断すべき ではない。相平衡は ZrO₂-CeO₂-PrO_x 三角形上での λ , c, t"



解

説

Fig.10 Composition dependence of Raman spectra for $Zr_{2/8}$ Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}O_{2-y} samples annealed at 1273 K in O₂ for 3 h.²⁵⁾



Fig.11 Schematic description of molar Gibbs energy of mixing for $Zr_{2/8}Ce_{(6-x)/8}Pr_{x/8}O_{2-y}$ solutions at 1273 K. (λ , c) and t" phases belong to the bold solid and dotted lines, respectively.



Fig.12 The effect of Cu addition on the XRD patterns of $Zr_{2/8}Ce_{3/8}Pr_{3/8}O_{2-y}$ sample annealed at 1373 K in O_2 for 3h. (a):no addition; (b): $(Zr_{2/8}Ce_{3/8}Pr_{3/8})Cu_{0.3/8}O_{2-y}$ composition. $\blacktriangle:CuO, \times:$ pyrochlore-like phase, $\textcircled{O}:CaF_2$ mother phases.

各相の Gibbs エネルギー曲面から評価されるので,幅広い 組成範囲で出現するのは λ , c と t"の三相共存状態であると 推定できる。Fig.10の x = 0.5~5.5 のスペクトルを詳細にみ ると, λ 相を特徴付ける 600 cm⁻¹ 近傍のピークは Ce 量の増 加で(λ +c+t")三相領域に入るにつれてエネルギーの小さな 低波数側に, (c, t")相を特徴付ける 460~470 cm⁻¹ 近傍のピー クも Pr 量の増加でエネルギーの小さな低波数側へと移動 している。 λ 相と(c, t")相の合体部分への酸素欠損の導入 により結合エネルギーは低下するという期待と合致²⁵⁾し ている。

(λ , c, t')共存領域にあたる Zr_{2/8}Ce_{3/8}Pr_{3/8}O_{2-y}組成粉末に Cu, Fe, Ni などの遷移金属を添加し,空気中,1473 K²⁶⁾ お よび 1373 K, O₂ 中で焼鈍した。Fig.12 に 1373 K で焼鈍した Cu 添加および無添加試料の XRD 結果を示す。Cu 添加によ りパイロクロア類似構造特有の超格子パターンが現れた。 この点で 1473 K²⁶⁾と 1373 K の差異は認められなかった。 Cu添加前の λ と c 相の界面は酸素欠損の導入により整合性 良く繋がっていると上述した。添加 Cu は導入されていた この酸素欠損と陽イオンの規則化を促進したと推察する。 3+を取りやすい Pr と 4+が安定な Zr が存在するので、パイ ロクロア類似相としては(Pr,Ce)³⁺2(Zr,Ce)⁴⁺2O₇などの形が推 察される。Ni および Fe は Cu と同様にパイロクロア類似相 の出現を促したが、効果には差があり Cu≈Fe>Ni であった。

Fig.11 に示した Gibbs エネルギーの組成変化は Zr-Ce-Pr-O 系材料を設計する上での重要な指針を提示している。 λ 相と (c,t') 相の混合状態における存在比率は主に状態図上のテコの原理により決定されるので、 λ 相と (c, t')相のどちらかが少ない組成ではその界面部分も減少することになり、 λ -(c,t')相界面を増やすことには限りがある。 一方、Gibbs エネルギーと組成が接近している c と t"相からなる Ce リッチ側に着目すると、両相間の界面エネルギー は界面自体の増加に寄与する^{9,10} ことになる。微量の λ 相も歪エネルギーを生み、界面形成に寄与すると期待される。



Fig.13 Change in the XRD pattern of $(Zr_{2/8}Ce_{4.5/8}Pr_{1/8}Ti_{0.5/8})Cu_{0.5/8}O_{2.y}$ sample annealed in O₂ by the successive reduction in H₂ gas.²⁷⁾ (a): annealed in O₂, (b): annealed in H₂, \triangle : Cu, \blacktriangle : CuO, \diamondsuit unknown phase, \times : pyrochlore-like phase. \bigcirc : CaF₂ mother phases.

こうして興味は Ce リッチ側に移り, 遷移金属として Ti を添加した(Zr_{2/8}Ce_{4.5/8}Ti_{0.5/8}Pr_{1/8})O_{2-y} 組成について調べるこ とにした。²⁷⁾ この組成の粉末を O₂中, 1273~1473 K で 3 h 焼鈍すると, 塩基性の Pr と酸性の Ti との間に非常に安定な Pr₂Ti₂O₇なる異種相が形成され, その後に 1273 K で H₂還元 しても分解しないことが分かった。ところがこの組成に Cu, Ni など触媒作用のある 遷移金属を少量,例えば (Zr_{2/8}Ce_{4.5/8}Ti_{0.5/8}Pr_{1/8})Cu_{0.5/8}O_{2-y+z}なる組成で添加して O₂中で 焼鈍してみると, Pr³⁺₂Ti⁴⁺O₇, Pr³⁺₂Ti⁴⁺O₅などの既知の化合 物は析出せずにまったく未知の化合物が生成²⁷⁾ した。続い て H₂還元するとパイロクロア類似構造の化合物に変化し, さらに 1273 K, O₂中で酸化焼鈍すると再び最初の未知の化 合物へと変化した。再現性のある現象である。Fig.13 に Cu 添加の結果を示す。Ni 添加の場合にも同じ未知化合物の

86

Catalyst	Firing temp. (K)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	d _{NiO} (nm)	CH ₄ conversion(%)					Summary
				Meas.①	Meas.2	Meas.③	Meas.④	Meas. ⁵	for (2),(4)
				(reduced)	(oxidized)	(reduced)	(oxidized)	(reduced)	(oxidized)
Ni/Z2C6P ²⁹⁾	1473	3.8	19	78	0	78	0	73	××
	1373	14.3	11	91	0	90	89	88	×O
	1273	38.3	9	91	90	91	89	89	00
	1073	68.2	6	87	83	80	81	80	00
	873	120.9	5	68	0	65	66	63	×O
Ni/Z2C6 ²⁹⁾	1273	23.0	10	85	81	82	82	82	00
	1073	72.8	9	83	0	81	79	79	×O
Ni/Z4C4P	1273	47.8	_	81	0	77	68	72	×O
	873	112.3	—	81	0	79	0	78	××
Ni/Z4C4	1273	29.6		91	84	86	85	83	00
	1073	84.0	—	81	0	75	70	71	×O

Table 1 Surface areas (S_{BET}), NiO particle size (d_{NiO}) before catalytic performance tests and CH₄ conversions of catalysts fired at various temperatures, and summary for the oxidized condition.

XRD ピークが出現したが, その強度は Cu 添加の場合より 小さく, 添加元素の効果は Cu>Ni であった。 $Pr_2Ti_2O_7$ の 析出が抑えられた現象は, 異種相界面近傍に導入されて いた酸素欠損の影響で Ti イオンの価数が低下したためと の仮説で説明可能である。Cu, Ni の添加で初めて誘起さ れる現象であり, Cu, Ni が異種相界面近傍の酸素欠損を 増加させたことになる。未知の相は Pr_2TiO_5 を参考に して $Pr^{3+}Ti^{3+}Ti^{4+}O_5$ などと, パイロクロア類似相は $(Pr^{3+},Ce^{3+},Ti^{3+})_2Zr^{4+}_2O_7$ などと推察する。ところで, これま での議論によると, 異種相界面近傍の Ce, Pr の平均組成は λ -(c,t")界面と c-t"界面の2種類になる。Fig.13(b)において パイロクロア類似相の XRD ピークは分離傾向にあり, 予 想と矛盾しない。

7. Zr-Ce-Pr-O 系の触媒担体への応用

上述したすべての実験結果は, 酷似する異種相からなる 界面近傍には酸素欠損が導入されていて,それに伴い陽イ オンの価数低下が起きていること, 添加した遷移金属は界 面近傍に作用して界面の特異性を増長していることを示唆 している。そこで触媒金属に Ni を選択して, この現象が触 媒反応に適用できるかどうか調べた。^{25,28,29)} Pr を添加した $\{(Zr_{2/8}Ce_{6/8})Pr_{0.2/8}\}O_{2-\nu+z}:(Z2C6P) \geq \{(Zr_{4/8}Ce_{4/8})Pr_{0.4/8}\}O_{2-\nu+z}:$ (Z4C4P), および Pr 添加無しの(Zr_{2/8}Ce_{6/8})O_{2-y}:(Z2C6)と (Zr_{4/8}Ce_{4/8})O_{2-v}:(Z4C4)の4種類の組成となるように、それぞ れに調整した混合溶液を371 K で加熱処理して先ずコロイ ド状の複合塩含有溶液を得た。これをアンモニア水中に滴 下ろ過,洗浄し,673Kで仮焼して大きなBET比表面積を有 する複合酸化物粉末を得た。その後に O2 中, 873~1473 K の種々の温度で3h焼成し、粉砕して、意図的にBET値を 変化させた結晶状態の異なる担体用粉末試料を作製した。 相の同定は粉末 XRD、ラマン分光測定と TEM 観察により 行った。粉末の性質と焼成温度の関係は Z2C6P 組成を例に とり Fig.14 に示す。BET 比表面積の値は Table 1 に示す。 焼成温度の上昇とともに結晶化が進行し, BET 比表面積 および XRD ピークの半値幅 (FWHM) は単調に低下した。 ところが Raman 散乱ピークの半値幅は一度低下した 後に逆に増加した。この Raman 散乱の半値幅が 1273 K 近 傍で最小になった後に上昇するという傾向は、程度の違 いはあるが他の3つの組成の試料でも同様にみられた。こ のような特性の酸化物粉末に{(Zr_{2/8}Ce_{6/8})Pr_{0.2/8}}Ni_{0.5/8}O_{2-y+z}: $(Ni/Z2C6P), \ \{(Zr_{2/8}Ce_{6/8})\}Ni_{0.5/8}O_{2-y+z}: \ (Ni/Z2C6), \ \{(Zr_{4/8}Ce_{4/8})\}Ni_{0.5/8}O_{2-y+z}: \ (Ni/Z2C6), \ (Zr_{4/8}Ce_{4/8})$ $Pr_{0.4/8}$ Ni_{0.5/8}O_{2-v+z}: (Ni/Z4C4P), {(Zr_{4/8}Ce_{4/8})} Ni_{0.5/8}O_{2-v+z}: (Ni/



Fig.14 FWHM values of the 470 cm⁻¹ Raman band and 111 reflection in XRD as function of the pre-firing temperature for $\{(Zr_{2/8}Ce_{6/8})Pr_{0.2/8}\}O_{2-y+z}:(Z2C6P) \text{ sample.}^{29)}$

Z4C4)の各組成になるように Ni(NO₃)₂ 水溶液を含浸させ, 773 K, O₂中で3h焼成することによりNi担持酸化物触媒を 準備した。得られた触媒中のNiOの粒子サイズをX線回折 により評価²⁹⁾ して Table 1 中に示す。

メタン水蒸気改質反応 (CH₄+H₂O \Rightarrow 3H₂+CO, および CH₄ +2H₂O \Rightarrow 4H₂+CO₂) の実験は以下の手順で行った。先ず, 触 媒粉末試料 50 mg を水蒸気改質反応装置 (BEL-REA, 日本 ベル㈱) にセットし, 改質温度の 873 K に昇温する。次に H₂ ガスを流して試料を還元し, CH₄ 含有混合ガス(N₂+ H₂O+CH₄)に切り替えて水蒸気改質の測定①を行った。次に O₂ガスを流して試料を酸化し, その後に CH₄ 含有ガスを流 して測定②を, さらにはH₂ガスを流して試料を還元した後 に測定③を, と順次行った。その後に後述する手順で室温 まで降温し, さらに再度 873 K に昇温して O₂ガス処理した 後に測定④, H₂ ガス処理した後に測定⑤と水蒸気改質実験 を繰り返した。出口ガス中の H₂, CO₂, CO, CH₄ 濃度を測定 し, 水素ガスの発生を伴うメタンガスの分解率(改質率) を以下の式で評価した。

メタン分解率(改質率)

$= [1 - CH_4(\%)/{CH_4(\%) + CO_2(\%) + CO(\%)}] \times 100$ (1)

Ni/Z2C6P 触媒による水蒸気改質結果²⁹⁾を, Ni 担持前の担体粉末の焼成温度の関係にして Table 1 に示す。事前の H₂ ガス還元処理により金属 Ni 状態にある測定①, ③, ⑤のす

べてで水素発生を伴いメタン分解は進行した。分解率は概 して焼成温度が高くなるほど大きくなる傾向があった。Ni の粒子サイズは還元前の NiO と同レベルと予想されるが、 メタン分解率と Ni 粒子サイズには明確な関係は認められ ず,むしろ担体粉末の性質が大きく関係していることが示 唆される。一方, O2酸化処理により NiO 状態にある測定② では 1073 K と 1273 K で焼成した場合にはメタン分解は進 行したが、他の焼成温度ではまったく反応は進まなかった。 筆者らはアルミナ担持 Ni 触媒での改質反応が, Ni 時には進 むが NiO 時には起きないことを確認している。NiO 状態で 反応が起きることが不思議なのである。Table 1 と Fig.14 の Ni/Z2C6P 触媒のデータから分かるように, NiO 状態の測 定②でのメタン分解は Raman 散乱ピークの半値幅が最小 値に近づくにつれて発現している。この結果はX線回折で は区別できないほどに酷似した二種類の相が合体していく 様子と対応している。異種相の合体が進み,酸素欠損の導 入により両相の格子の大きさが一致してくると Raman 散 乱ピークはシャープになるであろう。高温になり異種相が 再び二相, 三相に分離し出すと Raman 散乱ピークはブロー ドになる。Fig.15 には 873 K, および 1073 K で焼成した Z2C6P 粉末の TEM 写真を示した。整合性のある界面部分 の一部に転位 (dislocation) の存在が認められるが、 焼結温 度が上がるほど結晶粒の合体が進み、界面はどこなのか分 からなくなる様子が見てとれる。こうして、NiO 状態での触 媒反応が発現したのは、 酷似した異種相の合体に伴い導入 された酸素欠損と作用して、NiO が金属 Ni のように挙動し たからと推察できる。



Fig.15 Coalesce of particles accompanied with dislocations, observed when Zr2C6P powder was fired in O₂ for 3 h, at (a): 873 K, and (b): 1073 K.

一方で異種相間の界面状況というのは非常に微妙である と推察される。Table 1 の右端列には, NiO 時の測定②,④の 改質反応の成否を (O×)表示で示した。測定②で反応が認 められなかった場合にも、室温までの降温昇温により NiO 状態での改質反応が誘起される場合がある。原因を特定す るために、ブードア反応による炭素析出(2CO⇒CO₂+C)反 応を考慮して 573~673 K の種々の温度で 0.5 h 程度保持し てから降温,あるいは還元時のNi残留を考慮して測定③終 了後に炉を開放して試料室を 873 K から速やかに冷却など 行ったが, いかなる場合にも測定④の NiO 時の反応の誘起 (×〇)は生じなかった。 測定③からの Ni の残留, あるいは 冷却時の析出Cによる影響の可能性は否定された。改質反 応が誘起されたのは、873 Kで測定終了してCH4ボンベを閉 めて空冷開始, 753 K で CH4の流量がゼロ, 603 K で H2O の 流量をゼロにして炉を開き空冷速度を増加させ,363 K で N2 ガスを止めて試料室を一昼夜放置する、という条件にお いてのみであった。微妙な応力発生条件が必要であること は本実験結果が界面由来の現象であることを支持している。 Table 1 では Ni/Z2C6P²⁹⁾触媒を他の 3 種類の触媒と比較

している。最近, M.Tada ら³⁰は Zr と Ce が完全に規則配置 した κ - Ce₂Zr₂O₈ 単相に担持させた NiO は水蒸気改質触媒 として動作しないと報告した。同じ組成の本報の Ni/Z4C4 触媒においては, 1273 K で焼結すると NiO でも良好に働い ていて, 異相間の界面の重要性が再確認される。Ni/Z2C6²⁹⁾ および Ni/Z4C4 触媒について NiO 時の 改質反応の成否を 詳細にみると, 1273 K は(OO)であるが 1073 K では(×O) と作動しない場合が認められた。CH₄ 分解率も僅かではあ るが Ni/Z2C6P 触媒より低い。Ni/Z4C4P 触媒の場合には 1273 K でも(×O)と NiO 時の特性は劣った。複雑な冷却加 熱処理を施すことなく, 使用初期から NiO 時でも動作する 高効率な触媒であることが望ましく,総合的に Ni/Z2C6P 触媒が優れていることは明らかである。

Zr-Ce-Pr-O系には種々のCaF2類似相が存在して異種相界 面の組合せが多いため、触媒反応などの現象は一見したと ころでは複雑に現れてくる。しかし本報で解説したように, 最も酷似していて整合性の良い異種相の組合せは 2, c, t" であり、この考えで総ての実験結果を良好に説明すること ができた。再現性が一般には難しい界面現象ではあるが、Ni, Pd、Pt などの触媒金属が相乗効果を発揮²⁵⁾しながら異種相 界面近傍に導入された酸素欠損に作用している間接的証拠 は次第に挙がってきている。Fig.15 のように、温度の上昇 とともに整合性の良い界面を形成しながら結晶粒が合体し ていく様子は観察できた。試料全体は複相で構成されてい るが、観察した整合性の良い界面の両側が異なる相である 証拠は, 互いに酷似するために未だ得られていない。酷似 した異種相からなる界面に関して直接的な証拠が挙がると ともに、本解説で展開した論理が今後の材料開発に生かさ れていくことを望む。本論理はまた, t"^{19,20)}の出現が t'と c 相の混在状態に発している可能性も示唆していて, 今後の 検討課題である。

謝 辞

本報の研究は大阪大学松尾研究室、学生諸氏の何代にも 渡る昼夜を問わない努力により成し遂げられたものである。 また小俣孝久博士の実験と考察,両面における貢献は絶大 であった。集大成にあたり深く感謝申し上げる。

なお,本報の後半部分の研究は科学研究補助金(S): 19106014の援助により実施されたものである。

文 献

- 八尾,森川,伊豆,奥田,日本金属学会誌 59, 1237-1246 (1995).
- S. Otsuka-Yao-Matsuo, T. Omata, N. Izu, and H. Kishimoto, J. Solid State Chem. 138, 47-54 (1998).
- T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori, and N. Umesaki, J. Solid State Chem. 147, 573-583 (1999).
- H. Kishimoto, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, K. Ueda, H. Hosono, and H. Kawazoe, *J. Alloys. Compd.* 312, 94-103 (2000).
- S.Otsuka-Yao-Matsuo, N. Izu, T. Omata, and K. Ikeda, J. *Electrochem. Soc.* 145, 1406-1413 (1998).
- N. C. Baenziger, H. A. Eick, H. S. Schuldt, and L. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 83, 2219-2223 (1961).
- M.Yashima, N.Ishizawa, and M.Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 76, 649-656 (1993).
- B. G. Hyde, D. J. M. Bevan, and L. Eyring, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 259, 583-614 (1966).

- A. T. Lowe, K. H. Lau, and L. Eyring, J. Solid State Chem. 15, 9-17 (1975).
- H. Inaba, S. P. Pack, S. H. Lin, L. Eyring, J. Solid State Chem. 33, 295-304 (1980).
- 11) 八尾,渡邊,幸塚,電気化学および工業物理化学 61, 1108-1111 (1993).
- 12) 斎藤, 佐々木, 丸山, 「熱分析実験技術入門」, 第2週,
 (3. 参考資料), 長崎監修, 真空理工編集 (1980).
- 13) S. Otsuka and Z. Kozuka, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 25, 639-648 (1984).
- 14) S. Yao, H. Uchida, and Z. Kozuka, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.* 31, 999-1004 (1990).
- 15) 八尾,田中,幸塚,日本金属学会誌 55, 1216-1221 (1991).
- 16) S. Yao, H. Tanaka, Y. Watanabe, and Z. Kozuka, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.* 34, 689-695 (1993).
- 八尾,幸塚,電気化学および工業物理化学 61,262-264 (1993).
- 18) S. Yao, K. Iwata, H. Kanematsu, and Z. Kozuka, J. Alloys Compd. 192, 90-92 (1993).
- 19) M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, and M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1067-1071 (1994).
- 20) 八島, 吉村, まてりあ 34, 448-454 (1995).
- N. Izu, T. Omata, and S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Alloys Compd. 270, 107-114 (1998).
- 22) 松尾,小俣,曽川,室田,資源·素材 2008(仙台)要旨集, D21-1,173-174 (2008).
- 23) M. D. Krasil'nikov, I. V. Vinokurov, and S. D. Nikitina, *Phase Diagrams for Zirconium+Zirconia System*, p.270, ed. by H. M. Ondik, H. F. McMurdie, The Amer. Ceram. Soc., Ohio, USA.
- 24) 室田,曽川,松尾,小俣,日本金属学会誌 73, 262-267 (2009).
- 25) 松尾, 第 37 回固体イオニクス討論会要旨集, PL-2, 168-171 (2011).
- 26) 室田,曽川,松尾,小俣,日本金属学会誌 73, 268-274 (2009).
- 27) 松尾,石山,室田,小俣,第 35 回固体イオニクス討論 会要旨集,3A10,162-163 (2009).
- 28) 松尾, 喜多, 電気化学秋季大会要旨集, 特 2F11, 126 (2011).
- 29) T. Ishiyama, K. Kurimoto, M. Kita, S. Otsuka-Yao-Matsuo, and T. Omata, J. Ceram. Soc. Jpn. 122, 537-542 (2014).
- 30) M. Tada, S. Zhang, S. Malwadkar, N. Ishiguro, J. Soga, Y. Nagai, K. Tezuka, H. Imoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, S. Ohkoshi, and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 9361-9365 (2012).