

TMAH を用いた逆沈殿法による 易焼成カルシア添加酸化セリウム微粉末の合成

小林一久*、樋口昌史**、浅香 隆***、東 保男****、片山恵一****

Preparation of sinterable Ca-doped CeO₂ powders prepared by reverse precipitation using tetra-methyl ammonium hydroxide (TMAH) solution

by

Kazuhisa KOBAYASHI, Masashi HIGUCHI, Takashi ASAKA, Yasuo AZUMA
and Keiichi KATAYAMA

(Received on Sept. 30, 2006 & accepted on Nov. 22, 2006)

Abstract

In this paper, we report on the preparation of Ca-doped CeO₂ powders by reverse precipitation from nitrate solutions, and the sinterability of the powders. The precipitants were formed by the addition of tetra-methyl ammonium hydroxide (TMAH) aqueous solution to nitrate solutions, or by the addition of nitrate solution to TMAH solution. Precipitates containing the intended amount of Ca were obtained in the latter way (reverse precipitation), while the amount of Ca in the precipitates prepared in the former way (normal precipitation) was far smaller than that contained in the mixed solutions. Fine powders were obtained by the thermal decomposition of the precipitates prepared by reverse precipitation, and the sinterability of the powders was compared with that of powders prepared by a solid-state reaction. Dense Ca-doped CeO₂ ceramics having a theoretical density of 90% or more were easily obtained using powders prepared by heating the precipitates.

Keywords: Powder preparation, Ca-doped cerium oxide, Reverse precipitation, TMAH

1. はじめに

酸化セリウム (CeO₂: セリア) は自動車用触媒・紫外線吸収剤・ガラス研磨剤などとして、また将来の電力源である固体電解質型燃料電池の電解質用材料としての利用が期待されている。特に希土類を添加したセリアは、安定化イットリア (YSZ) に比べて酸素イオン導電性が良好であることから関心を集めている^{1)~10)}。そのため多くの研究者達によって、水熱法^{11)~13)}・ゾルゲル法^{14, 15)}・沈殿法^{16)~18)}などの様々な方法を用いた焼結性が良好で微細なセリア粉末の合成が試みられてきた。例えば水熱法は微細粒子の作製法として古くから利用されており、報告例も多い。しかし、粉末特性が温度や圧力、さらには合成時に使用する溶媒の種類や量などの影響を受け易く、その制御が難しい¹⁹⁾。また、エチレングリコールやシュウ酸を用いたゾルゲル法による合成例も数多く報告されているが、熱分解時に細心の注意が必要であり、工程も複雑である。これらの粉末合成法に対して沈殿法は、アンモニアや尿素などを用いる古典的な粉末合成法ではあるが工業的にも多用されており、導電性に優れる希

土類含有セリアもこの方法によって作製されてきた。

一般に希土類元素は、その名称が示すように資源量が少なく、高価であるためにセリアの添加剤として最適とは言えず、その代替物について検討されている。中でも荒井らによって見出された Ca は安価であることに加えて、Ca 添加セリアは導電性に優れることが報告されており、注目に値する²⁰⁾。しかし、その粉末作製にはいわゆる酸化物混合法を用いており、1450℃にて焼成することによって焼結体を得ているが、焼結体の密度や焼結性については全く触れられていない。また近年になり、Zhu らが Ca 置換セリア粉末を用いて電池を作製し、その電池特性を評価しているが、やはりその焼結性については触れていない²¹⁾。

そこで本研究においては、簡便な粉末合成法のひとつであり、得られる粉末が均一性に富むと言われる沈殿法を用いて、所望量の Ca を含むセリア粉末の合成を試みるとともに、得られた粉末の焼結性を評価した。

2. 実験方法

出発原料として市販の Ce(NO₃)₃ と Ca(NO₃)₂ を使い、それぞれ

*工学研究科博士課程前期、 **工学部講師、 ***工学部助教授、 ****工学部教授

れ 0.2mol/L の水溶液を調製した。調製した 2 種類の水溶液を組成比が $Ce_{1-x}Ca_xO_{2.8}$ ($x=0\sim0.5$) となるように混合して、各種組成の金属塩水溶液を作製した。

沈殿剤としては、最も一般的なアンモニア水溶液と、高 pH が期待されるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液を選択した。いずれの沈殿剤も市販の特級試薬をそのまま用いたが、それぞれの濃度は 28%、および 25%であった。沈殿生成の方法であるが、金属塩水溶液に沈殿剤を滴下する方法 (いわゆる『沈殿法』である)、および沈殿剤中に金属塩水溶液を滴下する方法 (『逆沈殿法』とよばれる) の二通りについて実施したが、いずれの方法においても攪拌子を用いて常に水溶液を攪拌した。なお、いずれの沈殿法を用いる場合でも、滴下速度は約 1 mL/min とした。

得られた沈殿物をろ過した後、60℃にて 1 日以上乾燥し、900℃にて 1 時間、加熱処理を行った。加熱処理して得られた粉末の化学組成を蛍光 X 線分光分析法 (XRF) によって定量するとともに、粉末 X 線回折法 (XRD) によって生成相を同定し、示差熱重量分析法 (TG-DTA) によって沈殿物の重量変化を調べた。さらに、得られた粉末を 98Mpa にて円板状に加圧成形し、成形体を 1200~1600℃にて 5 時間焼成した後、焼結体の密度を測定した。なお、粉末の形状や焼結体の表面や破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察しながら、エネルギー分散型元素分析装置 (EDX) を用いて粉末、および焼結体の陽イオン分析も行った。

3. 結果と考察

図 1 は、沈殿剤であるアンモニア、または TMAH 水溶液 50mL に $X=0.1$ の金属塩水溶液 100mL を滴下する逆沈殿反応における混合水溶液の pH 変化を示したものである。なお、市販の TMAH 水溶液の pH は 14 以上であるが、測定器の関係から pH が 14 以下の値のみを示している。沈殿剤が TMAH の場合には金属塩水溶液の滴下量を増やしても混合溶液の pH はほとんど低下せず、最終的な pH は 13 以上であった。一方、アンモニアの場合には、金属塩水溶液の滴下と共に混合溶液の pH は急激に低下し、最終的には pH が 10.8 になった。こうして得られた 2 種類の沈殿物の化学組成を調べたが、TMAH の場合には $Ca/Ce \approx 0.10/0.90$ であり、溶液組成と同じであった。一方、アンモニアの場合には $Ca/Ce \approx 0.03/0.97$ (モル組成) であり、沈殿物の組成は金属塩水溶液のそれとは異なっていた。因みに、沈殿生成物として生成する $Ca(OH)_2$ は、その溶解度積が 25℃において $5.5 \times 10^{-6} [mol^2/L^2]$ であり、この値を用いて計算すると、pH が 11.8 以上の場合にのみ、水酸化物を生じることになる。要するに、アンモニアを沈殿剤とする場合には pH 値がこの値を下回るため、混合溶液中のすべての Ca^{2+} イオンが水酸化物として析出することはなく、沈殿物中の Ca 量は溶液組成に比べて少なくなる。一方、Ce 水酸化物の生成域は中性からアルカリ性の範囲であり、図 1 の pH 範囲であれば、混合水溶液中の Ce^{4+} は殆どが水酸化物として沈殿する。このため、アンモニアを沈殿剤とした場合に得られる沈殿物中の Ca/Ce の値は、用いた金属塩水溶液のそれとは異なることになる。以上の結果から、これ以降の実験においては、沈殿剤として TMAH を用いることとした。

逆沈殿法の場合とは逆に、TMAH を $X=0.1$ の金属塩水溶液 100mL に滴下していった場合の混合溶液の pH 変化を図 2 示す。

TMAH を滴下し始めると直ぐに沈殿が生成し、pH も急激に上昇して約 8 程度で落ち着く。さらに滴下量が 26~27ml になると、再度 pH は急激に上昇して 13 を超え、その後の pH は滴下量が 30ml 以上になっても殆ど変化していない。なお、この pH の急変と共に攪拌は困難になり、さらに TMAH 量を増やしても攪拌の困難さ

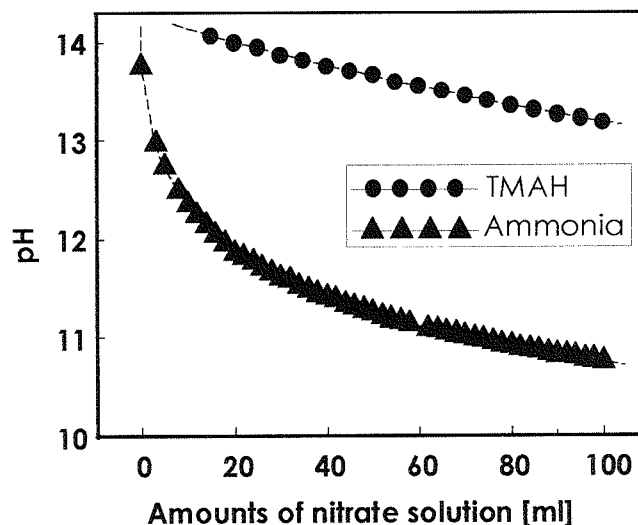


Fig. 1 pH change in case of reverse precipitation.

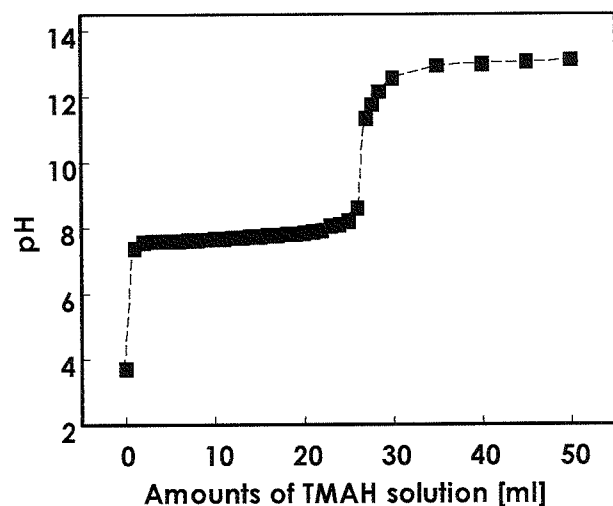


Fig. 2 pH change in case of normal precipitation.

Table 1 Chemical composition of precipitates prepared at each pH.

pH	Chemical composition(mol%)	
	Ce	Ca
7.7	98.4	1.6
9.7	95.0	5.0
11.5	94.5	5.5
11.7	94.3	5.7
12.2	90.1	9.9
12.4	90.0	10.0
12.7	90.0	10.0

は解消されなかった。ちなみに、図1のTMAHを用いた逆沈殿法においては金属塩水溶液の滴下と共に沈殿が生成し、かつ沈殿量は滴下量とともに増えるが、攪拌が困難になることはなかった。表1は、図2の各pHにおいて生成した沈殿物中の陽イオンの組成分析結果を示したものである。粉末中に含まれるCa量はpHとともに増えており、pHが12以上の場合には殆ど原料組成と等しい組成の粉末が得られることがわかる。なお、最終的に生成した沈殿物中には所望量のCaが含まれているが、その分布が均一でないことは表1からも容易に理解される。

沈殿剤としてTMAHを用いた場合でも、沈殿法と逆沈殿法によって混合溶液の攪拌性に違いが認められることは上述したとおりである。さらに、これら2種類の方法で作製した沈殿物のろ過特性も大きく異なり、前者はろ過による固液分離が困難であったのに対して、後者はそれが容易であった。前者については遠心分離による分離も試みたが、分離の困難さは解消しなかった。そこで前者については溶液濃度を10倍以上に希釈し、遠心分離によって固液を分離した。これら2種類の沈殿法によって得られた沈殿物の加熱重量変化を調べた。図3は、図1において沈殿剤として用いた50mLのTMAHに濃度0.2mol/Lの金属塩水溶液100mLを滴下する逆沈殿法によって作製した沈殿物の加熱重量変化である。沈殿物に含まれる水分のほとんどは300℃までに脱離し、500℃までにほとんどの減量が終わり、600℃以上に加熱しても全く重量減少は認められなくなる。沈殿物中の主な化合物を Ce^{4+} と Ca^{2+} の水酸化物と考えれば、 $Ce(OH)_4$ の分解温度は400℃以下、 $Ca(OH)_2$ のそれは600℃以下であることから、図3の重量減少挙動は妥当なものと考えられる。ただし、沈殿物がこれら2種類の水酸化物だけからなる場合の理論的な重量減少量に比べると、重量減少量は若干大きくなっている。これは、沈殿が生成・成長する際に水溶液中の水を取り込むためであろうが、詳細は不明である。なお、通常の沈殿法にて得られた沈殿物を遠心分離した直後の粉末の加熱重量変化も図3と殆ど同じであった。

以上説明したように、本研究においては沈殿法および逆沈殿法のいずれの方法を用いても得られる粉末は所望組成を有していた。しかし、溶液の攪拌のし易さ、また固液分離の容易さ、さらには粉末組成の均一性が期待されることから、以下の実験においては逆沈殿法を用いて粉末を合成した。図4は図3と同様の逆沈殿法によって生成した $X=0.1, 0.3, 0.5$ の沈殿物を、900℃に加熱した場合に得られた粉末のX線回折図形である。 $X=0.1$ の場合は CeO_2 の単相であるが、 $X=0.3$ と 0.5 の場合には少量のCaOが不純物相として認められ、その量は X と共に増えている。なお、 $X=0$ の場合には $X=0.1$ と同様、 CeO_2 しか確認されなかった。また、加熱温度を上げて生成相に変化は認められなかったが、加熱温度が高い試料ほど、生成相のピークが鋭くなった。図5は、図4で示した粉末の内、(A)は $X=0.1$ 、(B)は $X=0.5$ の組成物のSEM写真である。いずれの沈殿も微細粒子の凝集体であるが、このような凝集構造は加熱することによって部分的に解消された。なお、(B)には多くの立方体が確認されるが、これはEDX分析の結果からもCaOであることを確認している。

逆沈殿法で得られた沈殿物を500℃に加熱して作製した粉末と、最も一般的なセラミック作製法である固相反応法(酸化物混合法ともよばれる)によって作製した粉末を用いて作製した焼結体の密度を表2に示す。固相反応法による粉末の作製方法

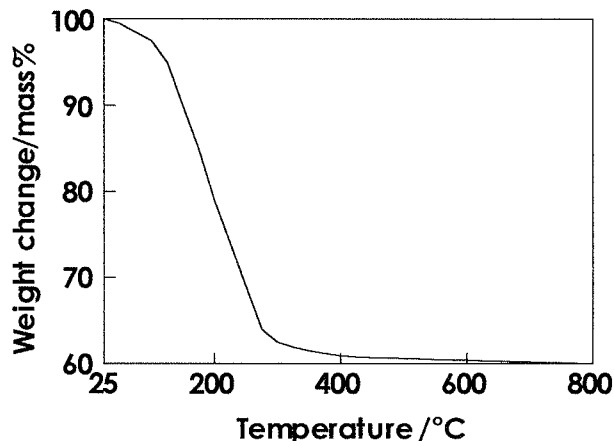


Fig. 3 Weight change of the precipitate prepared from 50mL TMAH solution and 100mL nitrate solution by using reverse precipitation.

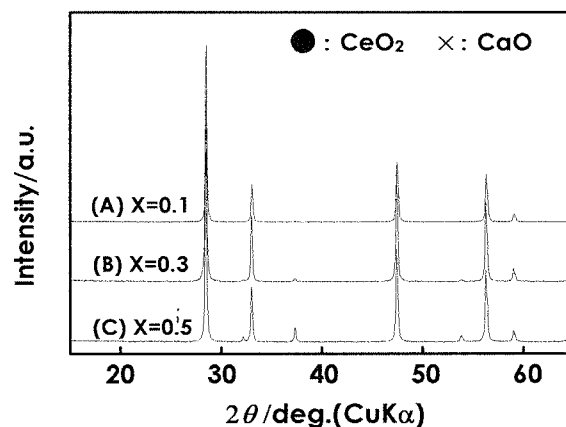


Fig. 4 XRD of CeO_2 powders including (A) 10mol%, (B) 30mol% or (C) 50mol% CaO prepared by firing the precipitates at 900°C.

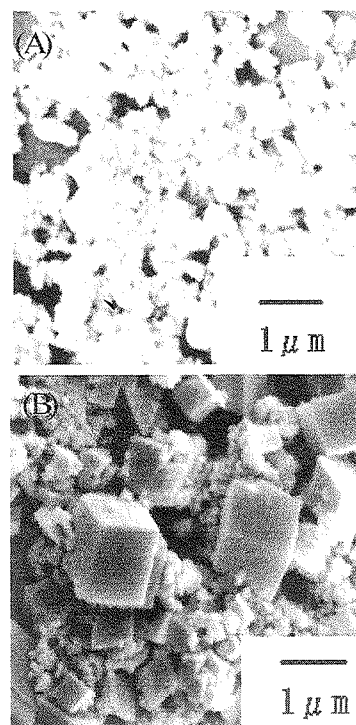


Fig. 5 SEM photographs of CeO_2 powders including (A) 10mol% or (B) 50mol% CaO prepared by firing precipitates at 900°C.

であるが、市販の水酸化セリウムを 400℃にて 3 日間加熱して酸化セリウムとし、その後必要量の炭酸カルシウムを加え、ボールミルにて 24 時間粉碎・混合し、900℃にて仮焼した後、再度粉碎して得た。なお、この製造条件は、H. Arai らの固相反応法による試料の作製方法を参考にし、最も緻密な焼結体が得られた条件から決定した³⁾。このような固相反応法によって作製した粉末を用いて成形体を作り、それを焼成したが、焼結度が 90%に迫る焼結体は 1600℃焼成によって始めて得られている。一方、上述した逆沈殿法で作製した粉末を用いた場合には、固相反応法の場合に比べて 200℃以上低い温度で焼成した場合でも密度は 90%を超えており、かつ焼成温度によって密度があまり変化していない。これらの特徴ある特性を有する Ca 添加 CeO₂ 粉末は、広範囲における利用が見込まれる。現在、本方法によって作製した粉末が易焼成である要因について検討しており、また本方法で得られた緻密な焼結体の電気特性についても評価中である。

4. 結言

沈殿剤としてアンモニア、または TMAH を用いた沈殿法、および逆沈殿法によって Ca 添加セリア易焼成粉末の合成を試みた。沈殿剤がアンモニアの場合には、沈殿剤の量によって金属塩水溶液の pH が低下するため、所望量の Ca を含む粉末は得られなかった。一方、TMAH を沈殿剤とする場合には、沈殿法、また逆沈殿法を問わず、生成する沈殿物は所望組成を有しており、さらに逆沈殿法によって作製した粉末は易焼成であることも明らかになった。この易焼成粉末を用いて焼結体を作製したが、固相反応法で作製した粉末に比べて、200° 以上も低い温度での緻密化が可能であり、例えば 1300 から 1500℃で焼成することによって相対密度は 90%を超える緻密体を得られた。

参考文献

- 1) L. R. B. Santos, T. Chartier, C. Pagnoux, J. F. Baumard, C. V. Santillii, S. H. Pulcinelli and A. Larbot, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 24(2004)3713-3721.
- 2) R.S. Torrens, N.M.Sammes and G.A.Tompsett; *Solid State Ionics*, Vol.111, pp9-15 (1998)
- 3) H. ARAI, T. KUNISAKI, Y. SHIMIZU and T. SEIYAMA; *Solid State Ionics*, Vol.20, pp241-248 (1986)
- 4) T. S. ZHANG, J. MAL, B. KONG, P. HING, Y. J. LENG, S. H. CHAN and J. A. KILNER; *J.Mater.Sci.Lett.*, Vol.22, No.24, pp1809-1811 (2003)
- 5) 須田栄作, B. Pacaud, Y. Montardi, 森昌史, 小澤正邦, 武田保雄; 易焼結性セリア粉末の電氣的・熱的性質, 第 12 回 SOFC 研究発表会講演要旨集, pp146-153 (2003)
- 6) Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, T. Kawada and M. Ishigame; *Solid State Ionics*, Vol.113/115, pp347-354 (1998)
- 7) K. Kawamura, K. Watanabe, T. Hiramatsu, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada and J. Mizusaki; *Solid State Ionics*, Vol.144, No.1/2, pp11-18 (2001)
- 8) T. Mori, J. Drennan, J.-H. Lee, J.-G. Li and T. Ikegami; *Solid State Ionics*, Vol.154/155, pp461-466 (2002)
- 9) B.C.H.Steel; *Solid State Ionics*, Vol.129, pp95-110 (2000)

Table 2 Dependence of preparation method on the density of Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{2-δ}

Relative Density/% (preparation method)	Firing temperature /°C				
	1200	1300	1400	1500	1600
solid state reaction	50.8	63.6	73.2	82.5	88.9
precipitation	87.8	90.6	92.7	92.3	91.3

(Density of Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{2-δ} : 7.20X 10⁻³/kg/m³)

- 10) M. Mogensen, T. Lindegaard, U. R. Hansen and G. Mogansen; *J. Electrochem. Soc.*, Vol.141, No.8, pp2122-2128 (1994)
- 11) P.-L. Chen, and I.-W. Chen; *J.Am.Ceram.Soc.*,Vol.76,No.6, pp1577-1583 (1993)
- 12) X.-D. Zhou, W. Huebner and H. U. Anderson; *Chem.Mater.*, Vol.15, No.2, pp378-382 (2003)
- 13) O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl and M. Mogensen; *Solid State Ionics*, Vol.123, No.1/4, pp199-208 (1999)
- 14) K. Bussarin, G. Erdogan and W. Sujutra, *Mater. Chem. Phys.*, 99(2003)318-324.
- 15) J.-G. Cheng, S.-W. Zha, J. Huang, X.-Q. Liu and G. Y. Meng, *Mater. Chem. Phys.*, 78(2003)791-795.
- 16) M. Hirano and Etsuro Kato; *J.Am.Ceram.Soc.*,Vol.82,No.3, pp786-788 (1999)
- 17) B. Djuricic and S. Pickering; *J.Euro.Ceram.Soc.*,Vol.19, pp1925-1934 (1999)
- 18) P. Shuk, M. Greenblatt and M. Croft; *J. Alloys and Compounds*, Vol.303-304, pp465-471 (2000)
- 19) D.-S. Bae, B. Lim, B.-I. Kim and K.-S. Han, *Materials Letters*, 56(2002)610-613.
- 20) H. Yashiro, T. Ohuchi, K. Eguchi and H. Arai, *J. Mater. Sci.*, 23(1998)1036-
- 21) B. Zhu, X. Liu, M. Sun, S. Ji and J. Sun, *Solid State Sciences*, 5(2003)1127-1134.