

専攻	材料システム	学籍番号	843532	指導教官氏名	上野晃史
申請者氏名	三木 健				

## 論文要旨

論文題目	"A role of oxygen vacancies in some rare earth metal oxides" — Oxygen storage capacity of CeO <sub>2</sub> and superconductivity of YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> —
------	---

(要旨 1,200字以内)

金属酸化物中の酸素空孔は、種々の物性に大きな影響を及ぼすことが知られている。たとえば、セリア (CeO<sub>2</sub>) では、その不定比性により酸素貯蔵能が発現するが、これは自動車排ガス触媒に利用されている。また、高温超伝導体である YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> は、結晶中の酸素空孔により超伝導臨界温度や磁性などの物性が大きな影響を受ける。本博士論文では、これら二種の希土類酸化物を取り上げた。

自動車排ガス触媒は、貴金属 (Pt, Rh, Pd)、アルミナのほかに、触媒活性向上の目的で助触媒としてセリアが添加されている。排ガス触媒の高耐熱化を目指す上で、高温-酸化還元雰囲気下、アルミナ担体上でのセリアの挙動を知ることは重要である。第2章では、セリア/アルミナ触媒について、TPR (昇温還元法)、X線回折を用いて、高温下でのセリアとアルミナの反応による構造変化について検討した。その結果、高温での酸化還元により、アルミナ担体上で CeO<sub>2</sub> ⇌ CeAlO<sub>3</sub> という構造変化が可逆的に進行していることを見いだした。

また、自動車排ガス触媒に助触媒としてセリアを添加する理由として、セリアの酸素貯蔵効果がある。これは、排ガス組成変動による HC, CO, NO<sub>x</sub> の除去率低下

の影響を緩和する効果がある。そこで触媒の高性能化のためには、セリアの酸素貯蔵機能の向上が必要となる。

第3章では、セリア／アルミナ触媒に貴金属やランタナ ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) の添加を試み、酸素と水素のパルスを交互に触媒層に注入することにより、酸素パルスの消費量から

セリアのOSC (Oxygen Storage Capacity, 酸素貯蔵能) を求め、その際のセリアのOSC増大について検討した。その結果、貴金属の役割は、水素や酸素を活性化し、セリア結晶中の格子酸素や酸素空孔との反応を容易にしOSCを増大させること、ランタナの役割は、セリア結晶中に固溶し、セリア結晶中の格子酸素や酸素空孔の拡散を速め、OSCを増大させることを見いだした。

さらに第4章では、貴金属／セリア／ランタナ／アルミナ触媒の耐熱性を向上させるためにジルコニアの添加を試みた。1100℃で酸化還元を繰り返すエージングを行った後、触媒のOSCを測定した。その結果、ジルコニア添加による著しい効果がみられた。

噴霧燃焼法は、粒子径の整った微粒子粉体制法としてよく知られた方法である。酸化物超伝体の実用化を考える上で均一化、粒界抵抗の除去などの問題が存在する。これらの問題の解決の一つとして原料粒子の微粒子レベルの制御による可能性が挙げられる。そこで第5章では、粒子径の整った微粒子が得られる噴霧燃焼法を用いて微粒子膜の作製を試みた。その結果、付着性の良い超伝導 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) 膜が得られた。