

博士論文

セリアジルコニア系材料の合成と光学的  
特性の評価

Synthesis and characterization of optical properties of ceria-zirconia based materials

2014 年

網本正哉



## 目次

第1章	序論	1
1.1	背景	1
1.1.1	顔料	1
1.1.2	セラミックス顔料	1
1.2	セリアジルコニア系材料	4
1.2.1	セリアージルコニアの相状態	4
1.2.2	セリアジルコニア系材料の主な用途	4
1.2.3	セリアジルコニア材料の光吸収	5
1.3	色特性	8
1.3.1	化合物の発色の仕組み	8
1.3.2	色の測定と表色方法	8
1.3.3	紫外・可視拡散反射スペクトル	12
1.4	研究目的および構成	14
	参考文献	15
第2章	実験	17
2.1	試料粉末の作製	17
2.2	作製試料の評価	17
2.2.1	作製試料の構造評価	17
2.2.1.1	粉末 X 線回折	17
2.2.1.2	ラマン分光	17
2.2.2	光学的特性の評価	18
2.2.2.1	測色試験	18
2.2.2.2	紫外・可視分光法	18
	参考文献	19
第3章	セリアジルコニア材料の合成と評価	21
3.1	目的	21
3.2	塩化セリウム(III)七水和物を原料に用いた合成	21
3.2.1	実験	21
3.2.1.1	試料粉末の作製	21
3.2.1.2	作製試料の構造評価	21
3.2.1.3	光学的特性の評価	21
3.2.2	結果と考察	23
3.2.2.1	作製試料の構造評価	23
3.2.2.2	光学的特性の評価	27

3.3	硝酸セリウム(III)六水和物を原料に用いた合成	32
3.3.1	実験	32
3.3.1.1	試料粉末の作製	32
3.3.1.2	作製試料の構造評価	32
3.3.1.3	光学的特性の評価	32
3.3.2	結果と考察	34
3.3.2.1	作製試料の構造評価	34
3.3.2.2	光学的特性の評価	40
3.4	硝酸二アンモニウムセリウム (IV) を原料に用いた合成	48
3.4.1	実験	48
3.4.1.1	試料粉末作製	48
3.4.1.2	作製試料の構造評価	48
3.4.1.3	光学的特性の評価	48
3.4.2	結果と考察	50
3.4.2.1	作製試料の構造評価	50
3.4.2.2	光学的特性の評価	55
3.5	まとめ	63
	参考文献	64
第4章	イットリアを導入したセリアジルコニア材料の合成と評価	65
4.1	目的	65
4.2	実験	65
4.2.1	試料粉末の作製	65
4.2.2	作製試料の構造評価	65
4.2.3	光学的特性の評価	65
4.3	結果と考察	67
4.3.1	作製試料の構造評価	67
4.3.2	光学的特性の評価	73
4.4	まとめ	80
	参考文献	81
第5章	酸化鉄を導入したセリアジルコニア材料の合成と評価	83
5.1	目的	83
5.2	実験	83
5.2.1	試料粉末の作製	83
5.2.2	作製試料の構造評価	85
5.2.3	光学的特性の評価	85
5.3	結果と考察	86

5.3.1	Fe0.01 系, Fe0.05 系	86
5.3.1.1	作製試料の構造評価	86
5.3.1.2	光学的特性の評価	96
5.3.2	CF 系	109
5.3.2.1	作製試料の構造評価	109
5.3.2.2	光学的特性の評価	114
5.4	まとめ	120
	参考文献	121
第 6 章	テルビウムを導入したセリアジルコニア材料の合成と評価	123
6.1	目的	123
6.2	実験	123
6.2.1	試料粉末作製	123
6.2.2	作製試料の構造評価	123
6.2.3	光学的特性の評価	123
6.3	結果と考察	125
6.3.1	作製試料の構造評価	125
6.3.2	光学的特性の評価	135
6.4	まとめ	153
	参考文献	154
第 7 章	セリアジルコニア系材料を添加した釉の評価	155
7.1	目的	155
7.2	実験	157
7.2.1	試験片の作製	157
7.2.2	評価	160
7.2.2.1	試料粉末の評価	160
7.2.2.2	釉の評価	160
7.3	結果と考察	161
7.3.1	$Zr_xCe_{1-x}O_2$	161
7.3.2	$Ce_yFe_{1-y}O_{2-\delta}$	165
7.3.3	$Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$	172
7.3.4	$Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$	178
7.4	まとめ	185
	参考文献	186
第 8 章	総括	187

論文・発表

189

謝辞

191

## 第1章 序論

### 1.1 背景

#### 1.1.1 顔料

染料や顔料は繊維，プラスチック，ガラス，陶磁器などの着色に用いられ，古くから人間の生活の中で用いられている．古代遺跡から得られる資料からも見られ，例えばメソポタミア最古の民族である，古代シュメールで最も繁栄した工業は，羊毛の漂白や染色，織物であり，今から 6000 年前にすでにそれらの技術が発達していたことが知られている．遺跡から見つかった石像が着ていたものから，メソポタミア人たちは派手な色の着物を好んだことが推測できる．粘土板に書かれた文字には染料の製法について記載されている．また 1～2 万年前の遺跡とされるアルタミーラの洞穴の野牛の絵の赤や黒はいまだにあざやかな色彩模様を残し，日本においても縄文，弥生の遺跡から発掘された多くの木製容器や土器などには各種の顔料や漆が使われている．

古代に使われた染料や顔料は天然から得たものが多く，エジプトにおける麻布は藍やあかねで染められており，メソポタミアではウコンやサフランで黄色を，藍で青色を，貝の分泌腺から紫色を得ていた．直接染色するだけでなく，ミョウバンや硫酸鉄による媒染法なども行っていた [1]．

#### 1.1.2 セラミックス顔料

陶磁器の着色する場合，主に，酸化鉄，酸化銅等の化合物を釉薬，絵具フリット等に直接混ぜる方法と，化合物の代わりに顔料を混ぜて行う方法がある．

前者は化合物が分解し，ガラス構造中に遷移元素がイオンの形で存在し，後者は顔料中に存在する結晶が分解しないで，ガラス中にほぼそのままの形で分散して存在している．そのため，屈折率に応じた光散乱があり，乳白しやすく，透明感においては前者のほうが優れている．しかし，化合物を用いた場合はそれ自体の焼成温度に応じた化学的な変化に加え，釉の  $\text{SiO}_2$  ガラス中へ分解して金属イオンとして存在するため，ガラス組成にも影響し，発色が多様に変化するため，陶芸的な作品には向いているかもしれないが，量産品，タイル等，大量に生産し，安定した色合いを必要とする場合には，顔料のほうが焼成による色変化が少なく，ある程度予測できるため向いている．

このような陶磁器顔料は，製造工程において素焼き，本焼き，絵付け焼成を行うため，各焼成温度に耐えうるものでなければならぬため，加飾材のほとんどが主に鉄，コバルトなどの遷移元素である酸化物，炭酸塩などが用いられ，遷移金属元素相互の混合物あるいは補助剤とともに焼成して合成複合酸化物にして用いられる．しかし，2種以上の原料を混合し焼成するため，組成と粒成長の不均一性が生じ，焼成特性や発色に影響を及ぼす．

Table 1-1 に陶磁器用顔料の一覧を示す．鮮やかな黄～橙～赤の発色を有し，さらに

高温に耐えうるものは、遷移金属元素では作成が困難である。これらの発色には、現在、CdS-CdSe が主に用いられており、酸等による溶出防止等はされているが、毒性があり安全性に問題があるため、これらの有害原料と置き換わるものを見出し、新たな顔料を開発することが必要とされている。黄色顔料としては、その他に、アンチモン酸鉛、バナジウムをジルコニア、あるいは酸化スズに固溶させたもの、ルチルにアンチモン、クロムを固溶させたもの、その他、希土類であるプラセオジウムをジルコンに固溶したのものがある。赤には酸化鉄が用いられるが、主に上絵用であり、釉での発色に関しては、本焼成中(1250°C前後)に弁柄の鉄分が釉の構造をなす SiO<sub>2</sub> ガラス中にイオンとして溶けこんで黄、茶、黒等に変色し、赤い色合いが通常は得られない。また、粒子サイズの大きさにより変色し [2, 3], 弁柄を単味で焼いた場合には、粒成長して黒化してしまうことが知られている。熱的安定性を向上させるため、ジルコン、スピネルなどの構造を有する様々な材料に鉄を添加した顔料の研究が行われているが [4~8], 赤色として十分と言えるものは得られにくいのが現状である。陶磁器用の暖色系顔料は充実しておらず多色化による豊かな加飾の実現、安全性の向上のためにも開発が望まれている。現在、顔料製造に用いられる原料には、カドミウム、セレン、アンチモン、バナジウム、クロム酸塩、鉛、水銀など有害なものが多数存在し、これらの使用を抑えるためにも、希土類元素を利用した顔料の研究は注目されており、セリウム、プラセオジウム、テルビウム等、様々な希土類元素を使った研究報告がいくつか存在する [9~12]。

酸化セリウムは淡い黄色の発色を有するが、酸化ジルコニウムとの反応により鮮やかな黄色の発色をもつセリアジルコニア固溶体が生成する。さらに、熱的安定性が高いため、陶磁器、ガラス等の焼付加工を行う材料に対し、顔料としての利用が期待できる。



Table 1-1. 陶磁器顔料の種類 [13]

名称	組成	用途
マンガンピンク (陶試紅)	MnおよびPを含む $Al_2O_3$	素地, 下絵具用 ; モザイク素地用
クロムアルミナ緑	$Al_2O_3$ と $Cr_2O_3$ の固溶体	素地用
クロム鉄の黒	$Fe_2O_3$ と $Cr_2O_3$ の固溶体	磁器下絵具用
釉上赤	$Fe_2O_3$ と $Al_2O_3$ の固溶体	高火度釉上絵具用
鉄赤	$Fe_2O_3$	上絵具用
クロム緑	$Cr_2O_3$	磁器下絵具用
クロムチタン黄	SbとCrを固溶した $TiO_2$	素地用
クロム錫ライラック	Cr又はCrとCoを固溶した $SnO_2$	釉用
バナジウム錫黄	Vを固溶した $SnO_2$	釉, 下絵具用
アンチモン錫グレー	Sbを固溶した $SnO_2$	釉用
バナジウムジルコン黄	Vを固溶した $ZrO_2$	釉, 下絵具, 素地用
海碧	Zn-Co-Al系スピネル	素地用
ピーコック, 青緑	Zn-Co-Al-Cr系スピネル	釉, 下絵具用
赤茶	Zn-Al-Cr-Fe系スピネル	釉, 下絵具用
栗茶	Zn-Al-Cr-Fe系スピネル	釉, 下絵具用
黒茶	Zn-Mn-Al-Cr-Fe系スピネル	釉, 下絵具用
黒	Co-Mn-Cr-Fe系スピネル	釉, 下絵具用
褐色	Mn-Cr系スピネル	釉, 下絵具, 素地用
クロムアルミナピンク	Zn-Al-Cr系スピネル	釉用
ナポリ黄, アンチモン黄	$PbO$ , $Sb_2O_5$ を主成分としSn, Al, Fe, Znなどを含む複酸化物固溶体	釉, 下絵具, 上絵具用
ヒワ, ビクトリヤグリーン	クロムガーネット $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$	釉, 下絵具用
クロム錫ピンク	Crを固溶した $CaO \cdot SnO_2 \cdot SiO_2$	釉, 下絵具用
トルコ青	Vを固溶した $ZrO_2 \cdot SiO_2$	釉, 下絵具, 素地用
プラセオジム黄	Prを固溶した $ZrO_2 \cdot SiO_2$	釉, 下絵具用
サーモンピンク, コーラル赤	Feを固溶した $ZrO_2 \cdot SiO_2$	釉, 下絵具用
ジルコングレー	Mn, Co, Niなどを固溶した $ZrO_2 \cdot SiO_2$	釉, 下絵具用
カドミウム黄	CdS	釉, 上絵具用
セレン赤	CdSとCdSeの固溶体	釉, 上絵具用

## 1.2 セリアジルコニア系材料

### 1.2.1 セリアージルコニアの相状態

Fig. 1-1 にセリアージルコニアの状態図を示す。

セリア（酸化セリウム： $\text{CeO}_2$ ）は添加材がなくとも室温から融点（ $2400^\circ\text{C}$ ）まで立方晶系のホタル石型構造をとる（空間群  $Fm\bar{3}m$ ）。4 価のセリウムのイオン半径は 8 配位の場合、 $0.097\text{ nm}$  である。ジルコニア（ $0.084\text{ nm}$ ）よりイオン半径が大きい。

ジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）は融点が  $2700^\circ\text{C}$  と高く、耐熱性、耐食性に優れた材料である。 $\text{ZrO}_2$  は低温では単斜晶系（空間群  $P2_1/c$ ）でありホタル石型構造をとらないが、 $1150^\circ\text{C}$  以上では正方晶（空間群  $P4_2/nmc$ ）の歪んだホタル石型、 $2370^\circ\text{C}$  以上では立方晶（空間群  $Fm\bar{3}m$ ）系のホタル石型構造に相転移し、これによって大きな体積変化を起こす。Fig. 1-2 に  $\text{ZrO}_2$  の立方晶、正方晶の結晶構造を示す。 $\text{ZrO}_2$  に  $\text{Zr}^{4+}$  よりイオン半径の大きな低原子価酸化物（アルカリ土類，希土類酸化物）を固溶すると、高温相立方晶のホタル石型構造が常温まで安定相として存在し、相転移がなくなる。また、それとともに 4 価の Zr サイトを 3 価以下のカチオンで置換することにより、結晶の電気的中性を保つために置換量に比例した濃度の酸化物イオン空格子点  $\text{Vo}$  が生成し、酸化物イオンがこの空格子点を介して伝導することにより高い酸化物イオン伝導が現れる。

ホタル石型構造はすき間のある構造のため、イオン半径の異なる異種原子を広い濃度範囲で固溶でき、欠陥が生じても基本的な結晶構造は変化しない。 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  系固溶体については特に詳しく調べられている。

セリアージルコニア固溶体にはジルコニアと同様、単斜晶、正方晶、立方晶の 3 つの相が存在する。そのうち、正方晶は安定相の  $t$  形、準安定相の  $t'$ 、 $t''$  形が存在すると考えられている [14]。

そのうち、 $t'$  形と  $t''$  形の違いは、 $t'$  が  $c/a$  比が 1 より大きいのに対し、 $t''$  は  $c/a$  比がほぼ 1 であり、酸素の変位だけが生じているとされている。そのため、 $t'$  から  $t''$  形への変態は結晶軸の長さの変化が伴うため無拡散ではあるが熱的活性が必要で、 $t''$  形から立方晶への変態は酸素の変位のみが無拡散で活性も不要と考えられている。ジルコニウムの含有量が少ない組成では  $c/a$  比はほぼ 1 で  $t''$  形であるが、増すことにより、 $c/a$  比は 1 より大きくなり、 $t'$  形になると考えられている。

### 1.2.2 セリアジルコニア系材料の主な用途

セリアジルコニア系複合酸化物は排ガス浄化用の自動車触媒などに用いられている [15, 16]。反応雰囲気中の酸素濃度に応じ Ce イオンの 3 価と 4 価の間に価数変化が起こり、酸素の吸蔵・放出が生じる（酸素貯蔵能（OSC））。この性質を利用して、酸素濃度の変動を抑える役割を果たしている。結晶構造中に生じた酸素の空格子を介してイオン伝導性が生じ、酸素センサや SOFC のような燃料電池の電解質としての利用が考えられている [17]。セリアジルコニア系複合酸化物はホタル石型構造（ $\text{CaF}_2$ ）をとることが多く、欠陥が多く酸素イオンの充填度が粗のため伝導経路ができやすく、

酸素イオンが動きやすい。この構造では、酸化物イオン空格子点の形成により、これを介して酸化物イオンが容易に動きうる。

### 1.2.3 セリアジルコニア材料の光吸収 [18]

Table 1-2 にセリアとジルコニアの紫外・可視光域の吸収波長を示す。

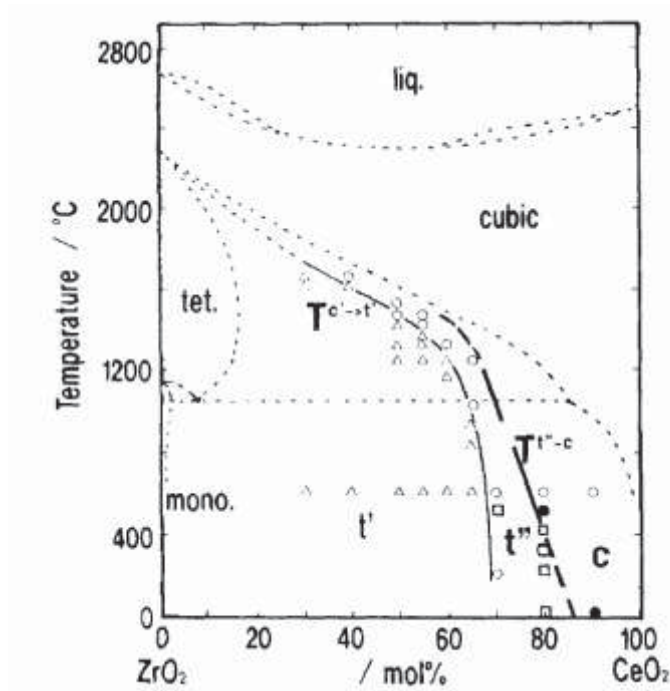
紫外領域では、 $\text{CeO}_2$  は、約 3.1 eV のバンドギャップを有し、吸収しきい値が約 400 nm ( $25000 \text{ cm}^{-1}$ ) の強い吸収を持っている。m- $\text{ZrO}_2$  は 5.93 eV と 5.17 eV のバンドギャップを持つ 2 つの直接遷移のバンド間遷移を有し、 $\text{CeO}_2$  とはかなり異なる。しきい値が約 240 nm ( $41666 \text{ cm}^{-1}$ ) である 240 nm 以下の波長に吸収がある。t- $\text{ZrO}_2$  は 5.1 eV のバンドギャップがあり、吸収しきい値の端は 240 nm と考えられる。そのため、紫外領域の拡散反射分光により m- $\text{ZrO}_2$  と t- $\text{ZrO}_2$  を判別できる可能性がある。

表面上にある多くの  $\text{Ce}^{4+}$  イオンは様々な配位数を持ち、局所的な O-Ce 電荷移動遷移が生じる。 $\text{Ce}^{4+}$  の配位数は 4 から 8 までの間で変化することができ、バルクの  $\text{Ce}^{4+}$  の配位数は 8 である。

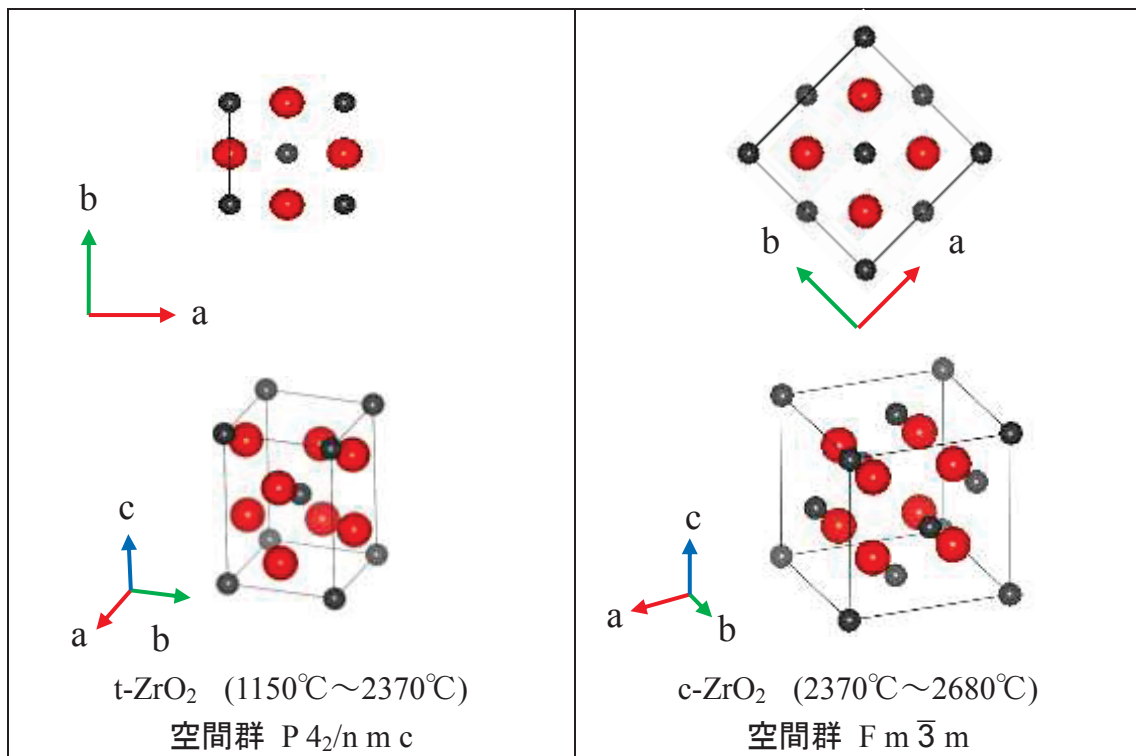
蛍石型構造を有する  $\text{CeO}_2$  と歪みのある蛍石型構造を有する  $\text{Zr}^{4+}$  で置き換えた固溶体の紫外・可視スペクトルは同様である。

250 nm は  $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  の、297 nm は  $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  の電荷移動遷移によるものである。208 nm と 218 nm の間のバンドは弱く、 $\text{ZrO}_2$  マトリクス中に存在する  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d 遷移に関連したものと考えられている。

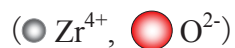
320~340 nm のバンドは拡散反射スペクトルにおいて高波長側のショルダー型でバンド間遷移と  $\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  遷移からなる。



**Fig. 1-1.** Metastable-stable phase diagram in the  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  system: (●) c-phase(cubic), (□)  $t''$ -form, (○)  $c'$ (c or  $t''$ ), (△)  $t'$ . The lines represent the metastable phase boundaries. The broken lines represent the stable phase boundaries [14].



**Fig. 1-2.** The crystal structures of  $\text{ZrO}_2$  (tetragonal and cubic).



(結晶構造描画にフリーソフトウェア”VESTA”を使用 [19])

**Table 1-2.** UV-Vis diffuse reflectance charge transfer band maxima (in nm) for ceria and zirconia materials [18].

Nature of species and transition*	Charge transfer band maxima (in nm)
LC surface $\text{Ce}^{3+} - \text{O}^{2-}$ , $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$	250
LC surface $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ , $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$	297
Surface $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ pair, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$	588
f→d transitions of in $\text{CeO}_2$	208~218
Interband transitions in $\text{CeO}_2$	320~340
LC surface t- $\text{ZrO}_2$ , $\text{Zr}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$	~325
Interband transitions in m- $\text{ZrO}_2$	218, 228

\*LC = low coordination

## 1.3 色特性

### 1.3.1 化合物の発色の仕組み [1]

化合物が着色する理由は可視光線を選択的に吸収するからである。どのような原子でも化合物であれば、可視光から X 線領域に近い紫外光領域の範囲まで広げると、どこかに選択吸収が存在する。色の原因は陽イオン、陰イオンいずれにもあり。その組み合わせにより様々な発色が生じる。

#### (1) 配位子場吸収帯

配位子の場によって生じる吸収スペクトルである。配位子の負電荷が中心金属に属する電子に影響を与え反発が生じるが、主に d 電子が影響を受け、配位子と電子軌道の方向性の関係により基底状態と励起状態が作り出され、そのエネルギー差による選択吸収（遷移）が生じる。禁制遷移のものが多く、一般に淡い発色となる。その強度は禁制遷移であれば弱く、許容遷移であれば強い。

#### (2) 電荷移動吸収帯（電子移動吸収帯）

化合物中の  $O^{2-}$  などの陰イオンに存在する非結合電子（化学結合に用いられない電子）が存在する場合、その電子が光を吸収し、高いエネルギー状態に遷移し、その電子が中心金属イオンの方に移動しようとするが、このとき生じる吸収スペクトルのことを言う。許容遷移であり、発色は強い。この種の吸収のひとつに相互作用吸収というものがあり、これは、金属元素で違う酸化数を持ちうるものでは、その酸化数の違うイオンが陰イオンを中心に橋掛け構造を形成し（例えば、 $Fe^{II}-Cl-Fe^{III}$ ）、橋掛け配位子を通じて電荷移動が起こると説明されている。

#### (3) 配位子吸収帯

配位子自身の吸収帯によるもので、モル吸光係数が大きく、許容遷移によるため強い着色となる。一般に金属イオンが配位子と結合して錯体をつくると、ほぼ確実に、配位子の吸収帯は強くなり、必ず長波長側に移動する。これが可視光領域まで移動してくると着色する。

#### (4) バンド間遷移

例えば半導体において価電子帯から伝導帯に電子が遷移する場合に起こり、光の吸収が起こる。

### 1.3.2 色の測定と表色方法 [20]

#### (1) 分光光度計（測定装置）

光をプリズムや回折格子により単一の波長に分けることを分光といい、一定の波長をもった光を単色光という。分光光度計は光学部と計測部から構成されており、光学部は単色光を作り出す分光装置と単色光を物体に当て、反射する光の強さを計測する測定装置とで構成されている。また、計測部は計測された信号を所定の方法で計算処理をして計測量で出力する装置である。

横軸に光の波長を、縦軸に波長ごとの光の強さの相対値、例えば反射率などを取り、波長と光の強さをグラフにして表したものを分光分布という。

#### (2) 光に対する目の感度特性—等色関数

W.G.Wright と J.Guild の等色実験に基づき、CIE で定められた等エネルギースペクトルに対する目の感度をスペクトル刺激値といい、この感度曲線を等色関数という。等色関数は 2° 視野と 10° 視野の場合が CIE で採用されている (Fig. 1-3)。

#### (3) 色の表し方 (CIE の表色方法)

物体の色は、照明に用いる光源の分光特性、光に対する物体の反射特性及び光に対する目の感度特性によって決まる。

そのため、予め、基準となる光源の分光分布と目の分光感度（等色関数）を規定することにより、物体の分光反射率のありかたによって色を定めることができる。国際照明委員会では、このような考え方により、色を表示する方法を標準化している。

日本では JIS Z 8701 (XYZ 表色系及び X<sub>10</sub>Y<sub>10</sub>Z<sub>10</sub> 表色系による色の表示方法) に制定されており、色彩研究、色彩管理、調色管理など、広く活用されている。この方法の色表示の形式は、次の式によって計算された 3 つの値、X, Y, Z で表示される。そして、これらの値を色の三刺激値と呼んでいる。

各値は下記の式により求められる。

$$X = K \int S(\lambda)R(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda$$

$$Y = K \int S(\lambda)R(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda$$

$$Z = K \int S(\lambda)R(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda$$

ここで、

$S(\lambda)$ : 照明に用いた標準の光の分光分布、

$R(\lambda)$ : 物体の分光反射率、

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ : 等色関数、

$K$ :  $\frac{1}{\int S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda}$  で与えられる定数。



実際の計算では、おおよそ 380~780 nm の波長範囲を 5 nm, 10 nm, あるいは 20 nm の間隔で  $S(\lambda)$ ,  $R(\lambda)$ ,  $\bar{x}(\lambda)$  ( $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$ ) の各数値を掛け合わせ、それらを波長範囲で総計する。

$S(\lambda)$ ,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$ ,  $K$  は既知の値であり、計算した数表（重係数表）が存在するため、実際は  $R$  のみを測定することになる。

L\*a\*b\*表色系は以下の式によって定義される数値で表される。

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

ここで、

$X_n, Y_n, Z_n$  : 照明に用いた標準の光の三刺激値

$X, Y, Z$  : 対象としている物体色の三刺激値

色差計算は次式による。

$$\Delta E^* = \left[ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{1/2}$$

Fig. 1-4 に L\*a\*b\*表色系色度図, Fig. 1-5 に L\*a\*b\*表色系の色空間立体イメージをそれぞれ示す。



2°視野および10°視野に基づく等色関数の比較

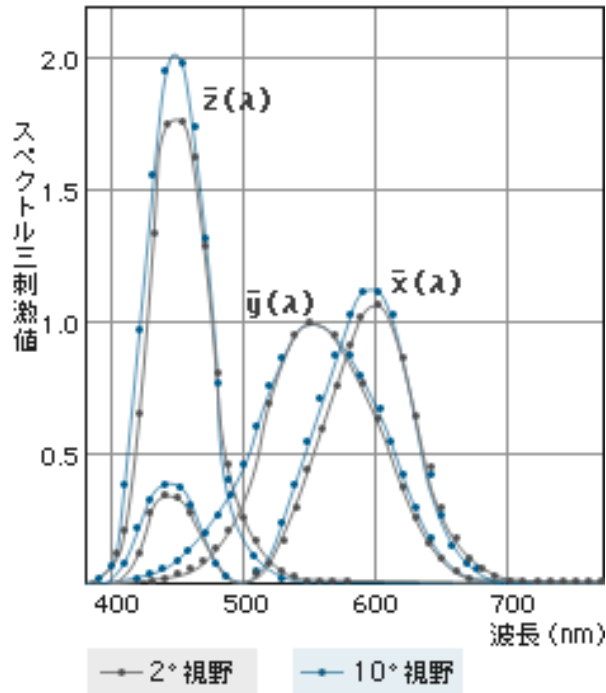


Fig. 1-3. 等色関数

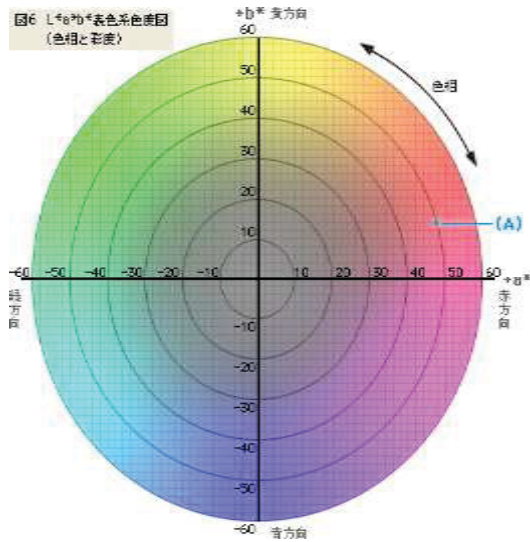


Fig. 1-4. L\*a\*b\*表色系色度図  
(色相と彩度)

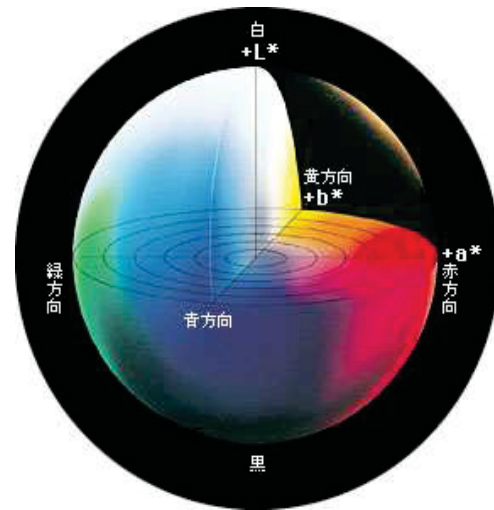


図8 L\*a\*b\*表色系の色空間立体イメージ

Fig. 1-5. L\*a\*b\*表色系の色空間立体イメージ

(コニカミノルタセンシング株式会社 ホームページより引用 [21])

### 1.3.3 紫外・可視拡散反射スペクトル [1]

拡散反射法は固体のままに吸収スペクトルを測定する一般的な方法であり、乳鉢などで粉末にして、その反射光を測る方法である。

粉末は微細な結晶であり、その表面は様々な方向を向いているため、光が入射すると反射の方向も様々であるが、その一部は屈折して結晶の中に入り、選択吸収されてから、再び反射あるいは屈折して結晶の外に出る。そして、さらに第2、第3の結晶で反射、屈折を繰り返す、一部は吸収され、一部はさらに内部へ侵入する。このようにして粉末層表面からあらゆる方向に発散されることになる。このような反射光を拡散反射光という。

拡散反射光は主として結晶内を透過してきた光に、結晶方面で反射してきた光が加わったものである。したがって、この表面での反射光を無視できるようにすれば、反射光とはいっても本質的には透過光と同じものになる。そして、この拡散反射光を測定して、吸収スペクトルを決める。

結晶面に垂直に光が入射するときの反射率（反射光の強さ／入射光の強さ） $R$ は、その結晶に吸収がなければ、

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (n \text{ はその物質の屈折率}) \quad (1)$$

になる。ところがここではいつでも色のある物質つまり吸収のある物質を取り扱う。吸収のある物質では、反射率  $R$  は、

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2)$$

であることがわかっている。（ここで、 $k$  は吸収係数）

吸収係数はモル吸光係数と関係のある値で、ほぼそれに対応する値と考えてよい（ $k=2.3030 \varepsilon c \lambda$ ， $\varepsilon$ ：モル吸光係数， $c$ ：物質のモル濃度， $\lambda$ ：入射光の波長）。

吸光係数  $k$  が大きくなければ、反射率はすべての波長にわたってほぼ一様であり、屈折率が同じ程度の標準物質と比較することにより、反射光の影響を除けばよい。このようにして測定した相対拡散反射率  $R_\infty$  には、

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R_\infty) \propto \frac{\varepsilon}{s} \quad (3)$$

という関係が知られている（Kubelka-Munk の式）。 $s$  は散乱係数とよばれているもので、試料の状態、波長により決まる量であるが、普通は可視領域ではほぼ一定である。そのため、 $\log f(R_\infty)$ をとれば、 $\log \varepsilon$ に対応する値となる。したがって各波長から測定した  $R_\infty$  から吸収スペクトルが得られる。

もし、 $k$  が大きい場合、例えば過マンガン酸カリウムでは、530 nm 付近に吸収極大

を持っており、 $k$  はおよそ 1 である。この場合、選択反射が生じ、その波長の光の反射率が高くなり、このままでは拡散反射の吸収スペクトルの測定はできないため、他の吸収スペクトルを持っていないものと混ぜ、希釈して微粉碎して測定することになる。

## 1.4 研究目的及び本論文の構成

陶磁器産業において顔料は、量産品において安定した発色を得るのに用いられているが、原料は必ずしも環境、健康面で安全なものだけを使用しているわけではなく、例えば黄～橙～赤色に関してはカドミウムを用いることが多い。さらにカドミウムを原料に含むものは耐熱性がそれほどよくないため、焼成を難しくしている。

本研究では、このような安全性を考慮して、主に暖色系の陶磁器用顔料を開発することを目指し、セリアジルコニア系複合酸化物の顔料としての利用の可能性を検討する。生成した顔料を、粉末 X 線回折、ラマン分光測定、測色試験、UV-Vis 拡散反射分光法により評価を行い、合成方法が発色に及ぼす影響について系統的な研究を行う。

本論文の構成は、本章、第 1 章では、背景として、顔料の現状、セリアジルコニア材料、表色系について示す。第 2 章では、試料の合成手順、粉末 X 線回折、ラマン分光測定、測色試験、UV-Vis 拡散反射分光法の実験内容について示した。

第 3 章では、セリアジルコニア複合酸化物の合成を出発原料による生成物の構造、発色等への影響を調べるため、数種類の原料を選択して、中和共沈法により行った。セリウム原料として、塩化セリウム(III)水和物、硝酸セリウム(III)水和物、硝酸二アンモニウムセリウム(IV)の 3 種の試薬を選択し、合成を行った。第 4 章では、均質な単相の固溶体を合成し黄色の発色の安定化を図るため、イットリアを添加して合成を行った。第 5 章では、赤、橙等の発色を得るために、酸化鉄(III)の赤い発色を利用することを考え、その発色の安定化のため、酸化鉄(III)をセリアジルコニア複合酸化物中に導入したものを合成し、評価したことについて示す。第 6 章では、多色化のため、希土類のテルビウムを選択してセリアジルコニア複合酸化物に導入し、合成、評価したことについて示す。第 7 章では、合成したセリアジルコニア系酸化物が  $\text{SiO}_2$  ガラスの構造をもつ陶磁器の釉への顔料としての利用の可能性を検討するため、市販されている釉に添加、釉焼して試験片を作成し、発色を評価した内容について示す。第 8 章は、総括として、セリアジルコニア系材料の発色についてをまとめ、顔料としての可能性を示す。

参考文献 (第 1 章)

- [1] 中原 勝儼, “色の科学”, 培風館 (1985)
- [2] G. Buxbaum and G. Pfaff, “Industrial Inorganic Pigment”, Chap. 5 (2005), Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [3] M. Kerker, P. Scheiner, D. D. Cooke and J. P. Kratochvil, “Absorption index and color of colloidal hematite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 71, No. 1, pp. 176-187 (1979).
- [4] T.Z. Dimitrov, L. Georgieva and S. Vassilev, “Study of ceramic pigments from the  $ZrO_2$ - $SiO_2$ - $Fe_2O_3$  system”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 42, No. 4, pp. 235-237 (2003).
- [5] E. Carreto, C. Pina, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava and V. Castano, “Mossbauer study of the structure of Fe-zircon system”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250, No. 3, pp. 453-458 (2001).
- [6] M. Llusar, J. Calbo, J. A. Badenes, M. A. Tena and G. Monros, “Synthesis of iron zircon coral by coprecipitation routes”, *Journal of Materials Science*, Vol. 36, pp. 153-163 (2001).
- [7] S. Naghibzadeh, M. A. Faghihi-Sani and S. Baghshahi, “Synthesis of beige pigment on the basis of (Fe, Zn, Cr, Al) spinel”, *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, Vol. 2, Issue 3, pp. 606-609 (2013).
- [8] M. Kikumoto, Y. Mizuno, N. Adachi, Y. Iwata, H. Yokoyama, S. Obata and M. Kato, “Effect of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  on the synthesis of  $Fe_2O_3$  red pigment”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, No. 2, pp. 247-250 (2008).
- [9] T. Masui, S. Furukawa and N. Imaoka, “Synthesis and characterization of  $CeO_2$ - $ZrO_2$ - $Bi_2O_3$  solid solutions for environment-friendly yellow pigments”, *Chemistry Letters*, Vol. 35, No. 9, pp. 1032-1033 (2006).
- [10] K. J. Sreeram, C. P. Aby, and B. U. Nair, “Synthesis and characterization of doped Rare earth oxides for environmentally benign nontoxic reddish-yellow pigments”, *Chemistry Letters*, Vol. 37, pp. 902-903 (2008).
- [11] P. Sulcova, M. Trojan, “Synthesis of  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  pigments with other lanthanides”, *Dyes and Pigments*, Vol. 40, pp. 87-91 (1999).
- [12] Y. Wang, T. Mori, L.I. Ji-gung, T. Ikegami, “Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 12, pp. 3105–3107. (2002).
- [13] 加藤悦三, 「釉調合の基本」, 窯技社 (1973)
- [14] Yashima, M., Arashi, H., Kakihana, M. and Yoshimura, M., “Raman scattering study of cubic–tetragonal phase transition in  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  solid solution”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, pp. 1067–1071 (1994).

- [15] M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, "The application of CeZr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 193, pp. 73-75 (1993).
- [16] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub> -containing materials", *Catalysis Reviews-science and Engineering*, Vol. 38, pp. 439-520 (1996).
- [17] N. Izu, et al, "Resistive oxygen gas sensors using ceria-zirconia thick films", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, pp. S535-S539 (2004).
- [18] G. Ranga Rao and H. Ranjan Sahu, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions synthesized by combustion method", *Proceedings of the Indian Academy of Science (Chemical Science)*, Vol. 113, Nos. 5 and 6, pp. 651-658 (2001).
- [19] K. Momma and F. Izumi, "An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets," *Commission on Crystallographic Computing, IUCr Newsletter*, No. 7 (2006).
- [20] 平井 敏夫, "色をはかる", 日本規格協会.
- [21] コニカミノルタセンシング株式会社 ホームページ, "色色雑学-楽しく学べる知恵袋", (<http://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/index.html>)

## 第2章 実験

この章では、後の章で扱う各粉末試料の作製・評価について詳細に記し、以降の各章では簡潔に記すこととする。

### 2.1 試料粉末の作製

中和共沈法は試料を構成する各成分の出発原料として水溶性原料を用い、水中で原料をよく混合し、中和により沈殿物を作製するため、均質なものが得やすい利点がある。

以下の手順で合成、熱処理を行った。

1. 各成分の水溶性原料の試薬を用意し、生成物が一定量得られるように、それぞれ秤量する。
2. 試薬を蒸留水に加えて、一定量まで蒸留水を追加し、試薬が完全に溶解するまでスターラーでよく攪拌して水溶液をつくる。
3. ガラス棒で攪拌しながら、沈殿剤として 0.4 M アンモニア水を少しずつ加え、約 pH 10 とし、スターラーでさらに攪拌する。
4. 沈殿物と上澄み液と分離させるために一定時間静置した後、吸引濾過を行い、沈殿物を水溶液の 3 倍量の蒸留水で洗浄した。
5. 合成で得た沈殿物を恒温器に入れて 110°C で完全に乾燥させ、アルミナ乳鉢でよく粉砕する。
6. 電気炉に入れて、大気中にて一定温度 (500°C, または 600°C) でか焼する。
7. 電気炉に入れて、大気中にて一定温度 (900°C) で熱処理する。

### 2.2 作製試料の評価

#### 2.2.1 作製試料の構造評価 (X 線回折, ラマン分光測定)

合成試料の生成相の構造を評価するため、粉末 X 線回折・ラマン分光を測定した。

##### 2.2.1.1 粉末 X 線回折

X 線回折には、リガク Rint X-ray Diffractometer (RINT-2000), もしくはリガク MiniFlex II のいずれかを用いた。その条件を以下に示す。

RINT-2000

Target	Cu
Tube voltage	40 kv
Tube current	20 mA
Sampling time	1.0 sec.
Divergence slit	1.0 deg
Scatter slit	1.0 deg
Filter	Ni



## MiniFlex II

Target	Cu
Tube voltage	30 kv
Tube current	15 mA
Sampling time	1.0 sec.
Divergence slit	1.25 deg
Scatter slit	1.25 deg
Filter	Ni (または, 固定モノクロメータ使用)

X線回折図形からの生成物の同定には JCPDS カードを用いた。

### 2.2.1.2 ラマン分光

ラマン分光測定には日本分光 NRS-3100 を使用した。励起波長は 532.35 nm であり, 中心波数を  $685\text{ cm}^{-1}$  とし,  $0.2\text{ cm}^{-1}$  の間隔で測定した。

## 2.2.2 光学的特性の評価

### 2.2.2.1 測色試験

分光測色計 (コニカミノルタ CM-2600d) を用いて試料粉末の測色を行った。本装置では, 正反射を含むもの (SCI) と含まないもの (SCE) が同時に測定できる。測定対象が主として粉末試料であるため, 結果には SCE による測定面積は直径 3 mm の円サイズとした。光源は D65,  $10^\circ$  視野である。

測定結果は CIE LAB 表色系 ( $L^*, a^*, b^*$ ) を用いた ( $L^*$  は明度を表し, 0 が最も暗く, 100 が最も明るい,  $a^*$  と  $b^*$  は色相を表し,  $a^*$  がマイナスになると緑みが増し, プラスになると赤みが増す。  $b^*$  がマイナスになると青みが増し, プラスになると黄みが増すことを表している。).  $L^*a^*b^*$  値から色の変換には, フリーソフト「色出し名人 Pro」を使用した [1].

### 2.2.2.2 紫外・可視分光法

分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ U-3000) を使用して, 紫外光から可視光, 240 nm ~ 800 nm の波長範囲の拡散反射による反射率の測定を行った。積分球は内径が 60 mm であり, 内面に硫酸バリウムが塗布されている。標準物質には酸化アルミニウムの副白板を使用した。

測定された反射率から, クベルカーム関数 (以下 KM 関数と記す)  $F(R)$  を算出した。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (2-1)$$

ここで,  $R$  は反射率,  $K$  は吸収係数,  $S$  は散乱係数を表す。入射光のうち散乱する割合を一定と仮定すると, KM 関数で相対的な吸収率を表すことができる。



参考文献（第2章）

[1] 色出し名人 Pro by Color Dream Net <http://www.colordream.net/>



## 第3章 セリアジルコニア材料の合成と評価

### 3.1 目的

セリアジルコニア系材料は、合成方法や出発原料などが生成相に影響を及ぼす。そのため、それらの選択により様々な性質を持った材料が得られることが考えられ、発色にも違いが生じることが考えられる。十分な発色を有する優れた黄色顔料を得ることを目的として、本章では、異なる出発原料を用いたセリアジルコニア材料を合成し、評価（X線回折、ラマン分光測定、測色試験、紫外・可視光分析）を行った。

### 3.2 塩化セリウム(III)七水和物を原料に用いた合成

#### 3.2.1 実験

##### 3.2.1.1 試料粉末の作製

Fig. 3-1 に試料粉末作製の流れ図を示す。Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) の合成を中和共沈法により行った。

使用原料は以下のとおりである。

・ ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	オキシ塩化ジルコニウム八水和物	和光純薬工業（株）
・ CeCl <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	塩化セリウム(III)七水和物	キシダ化学（株）
・ NH <sub>3</sub> aq (25%)	アンモニア水	和光純薬工業（株）

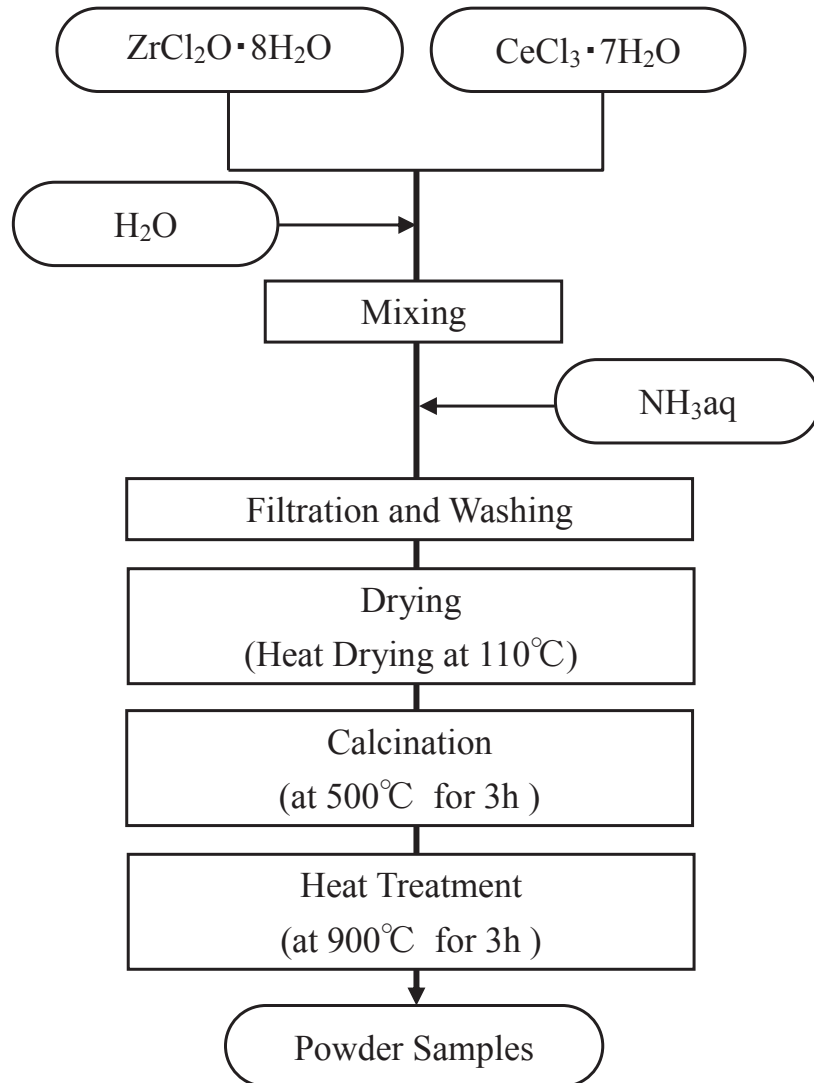
##### 3.2.1.2 作製試料の構造評価

合成試料の構造を評価するため、粉末 X 線回折・ラマン分光を測定した。

X 線回折には、Rigaku Rint X-ray Diffractometer (RINT-2000) を用いた。

##### 3.2.1.3 光学的特性の評価

作製試料の光学的特性を調べるために、測色試験と紫外・可視拡散反射分光法を行った。



**Fig. 3-2-1.** Schematic illustration of the preparation of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples.

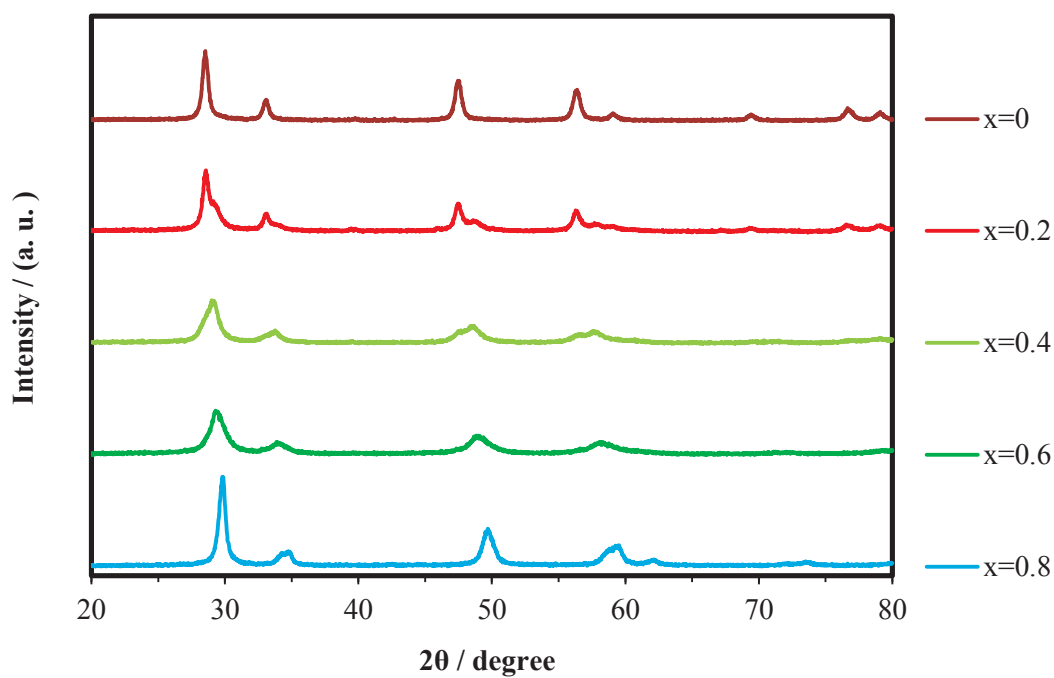
## 3.2.2 結果と考察

### 3.2.2.1 作製試料の構造評価

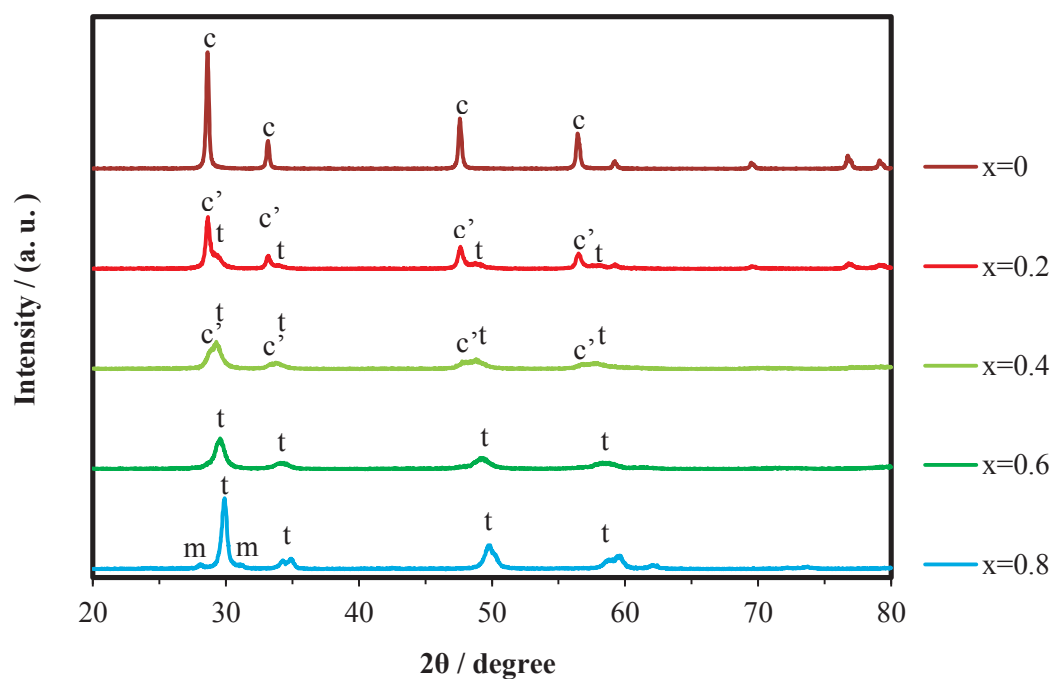
粉末 X 線回折の結果を熱処理温度が 500°C と 900°C のものについて、それぞれ Figs. 3-2-2, 3-2-3 に示す。熱処理温度の上昇に伴い、X 線回折のピークが鋭くなっており、結晶性が増していることが確認できる。両方の熱処理温度による結果において、中間領域では混合相が得られており、 $x=0$  ( $\text{CeO}_2$ ) は単相で螢石型構造であったが、 $x=0.2$  と  $0.4$  では 2 つに分離した相が得られ、 $\text{CeO}_2$  に近い組成をもった Ce に富む立方晶固溶体 ( $c'$  で示す) と 2 つめの立方晶相 ( $t$  で示す) であるように見える。 $x=0.6$  では単相が認められた。 $x=0.8$  では正方晶相の特徴をもった回折線のほかに、微小な回折線が認められた。これは、付加的に存在する単斜晶  $\text{ZrO}_2$  であり、熱処理後に現れる  $28.3^\circ$  と  $31.3^\circ$  にある回折線 ( $m$  で示す) である。これらは他の研究でのゾルゲル法により得られた試料の結果と同様であった [1]。 $x=0.2$  と  $0.4$  で認められる 2 番目の立方晶は正確には  $\text{CeO}_2$  を導入した  $\text{ZrO}_2$  の正方晶固溶体 (Zr に富む  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  固溶体) と推測される。

ラマン分光測定の結果を熱処理温度が 500°C と 900°C のものについて、Figs. 3-2-4, 3-2-5 に示す。900°C で熱処理した試料の方がピーク幅が多少狭くなっているため、結晶性が増していることが考えられる。 $x=0$  では  $460\text{ cm}^{-1}$  付近の強いピーク以外には目立ったものは見られないが、 $x=0.2, 0.4$  ではブロードで微小なピークが  $305\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる。X 線回折では、2 相に分離した相の存在が示されていることから、立方晶の Ce に富む相と、Ce を導入した  $\text{ZrO}_2$  の正方晶固溶体のラマンスペクトルが重なって現われていると考えられる。 $x=0.8$  では  $\text{CeO}_2$  からあった約  $460\text{ cm}^{-1}$  のピークはなくなり、新たなピークが数本現れている。これらは正方晶によるもので、単斜晶は生成量がわずかなため認められなかった。 $x=0.6$  では、ピークが  $\text{CeO}_2$  から見られる  $460\text{ cm}^{-1}$  付近のものに加え、 $305\text{ cm}^{-1}$ 、 $610\text{ cm}^{-1}$  付近にも弱いものが見られる。正方晶については、安定状態の正方晶であれば  $x=0.8$  のような形のスペクトルが観測されるが、準安定状態では、 $x=0.6$  のようなラマンスペクトルが観測されうる [2, 3]。 $305\text{ cm}^{-1}$  付近と  $610\sim 620\text{ cm}^{-1}$  付近に現れるピークは、文献からそれぞれ、準安定状態の正方晶に存在する酸素の変位と酸素の空孔による欠陥と考えられる [4, 5]。この正方晶は  $\text{CeO}_2$  立方晶が  $\text{ZrO}_2$  の導入により歪んだものと考えられ、 $x=0.8$  の安定状態の正方晶は  $\text{ZrO}_2$  が  $\text{CeO}_2$  の導入によって安定化したものと考えられる。その場合、 $x=0.2, 0.4$  における正方晶の状態は、Zr 含有量が  $x=0.6$  より少ないことと  $305\text{ cm}^{-1}$  付近にある微小なラマンピークの存在から準安定状態と考えられる。約  $460\text{ cm}^{-1}$  のピークは立方晶と準安定な正方晶相によるものが重なったものと考えられる。各合成粉末の結晶構造は、 $x=0$  は立方晶の螢石型構造、 $x=0.2, 0.4$  は立方晶の螢石型構造 (Ce に富む  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  固溶体) と準安定相の正方晶で歪んだ螢石型構造 (Zr に富む  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  固溶体)、 $x=0.6$  は準安定相の正方晶で歪んだ螢石型構造 (Zr に富む  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  固溶体)、 $x=0.8$  は安定相の正方晶で歪んだ螢石型構造 (Zr に富む  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  固溶体) とわずかな単斜晶の相が存在すると考えられる。 $x=0.6, 0.8$  は両方とも Zr に富む  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  固溶体が含まれ

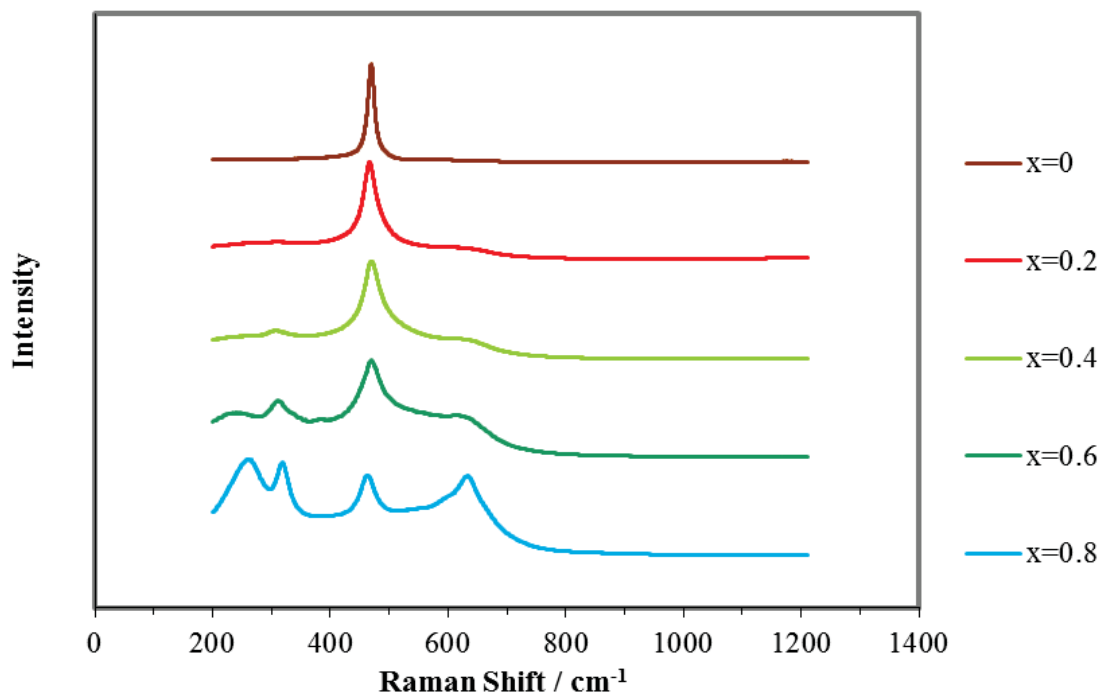
るが，前者は  $\text{CeO}_2$  に  $\text{Zr}$  が導入された準安定状態の正方晶で，後者は  $\text{ZrO}_2$  に  $\text{Ce}$  が導入された安定状態の正方晶で異なるものと考えられる．  $x=0.6\sim 0.8$  の範囲内に，完全固溶の正方晶単相のものが得られる可能性があると考えられる．



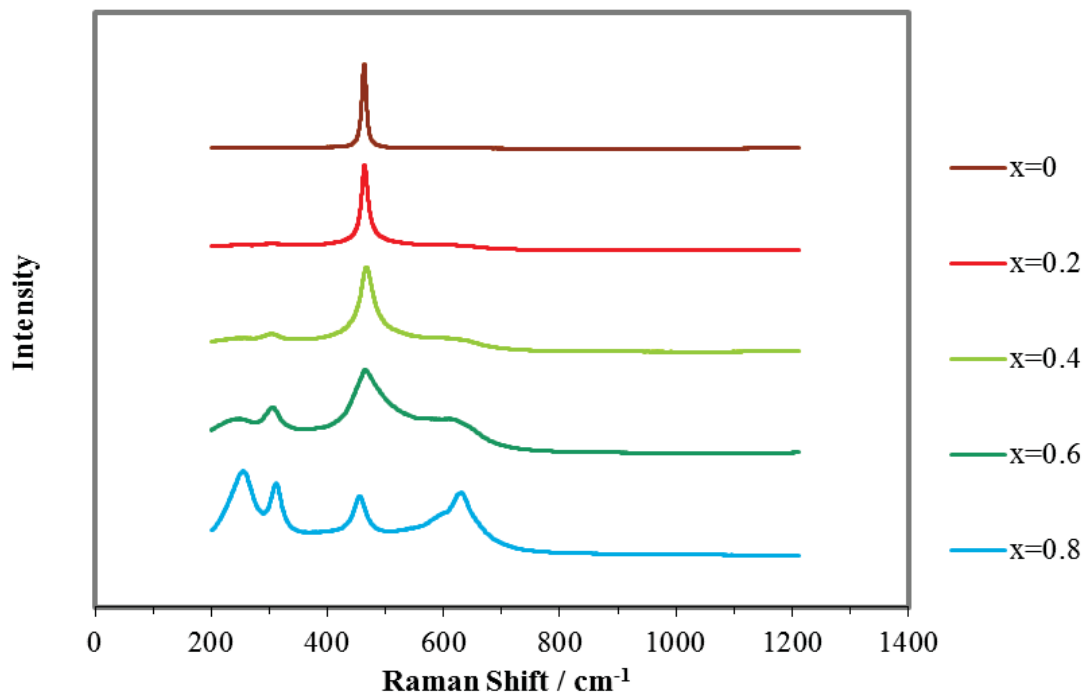
**Fig. 3-2-2.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after calcination treatment at  $500^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-2-3.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h (c,  $\text{CeO}_2$ ; c', Ce-rich cubic; t, tetragonal; m, monoclinic  $\text{ZrO}_2$ ).



**Fig. 3-2-4.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after calcination treatment at  $500^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-2-5.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.








### 3.2.2.2 光学的特性の評価






測色試験結果を Tables 3-2-1, 3-2-2 に 500°C 仮焼, 900°C 焼成したものをそれぞれ示す. Fig. 3-2-6 に  $x$  値に対する  $b^*$  値を示す. 両方の熱処理温度において,  $b^*$  値は  $x=0 \sim 0.4$  の範囲では,  $x$  の増加に伴い上昇して,  $x=0.4, 0.6$  で最も大きくなり, 900°C で熱処理した試料の中では  $x=0.6$  が最大値の 48 を示し, もっとも鮮やかな黄色であった.  $x=0.8$  の試料粉末は  $x=0.2$  より黄色が強い. 一方,  $x=0$ , すなわち Zr を含有しない組成の粉末試料  $\text{CeO}_2$  では黄色は薄いため, Zr が構造中に含まれることにより濃い黄色の発色が得られることが考えられる.  $a^*$  はすべてについてほぼ 0 であり, 赤と緑のどちらの色相も持たず,  $L^*$  はすべて 80 以上で明るい発色を示している. Ce に富む相による発色への寄与は, X 線回折の結果からこの相を多量に含むと考えられる  $x=0.2$  の試料の黄色の発色がそれほど強くないため,それほどないと考えられる. 500°C 熱処理後の試料粉末の方が 900°C 熱処理のものに比べて結晶性は低く, Ce, Zr 陽イオンの配列の規則性も悪いため, 緩和されない歪みが多く存在し, 鮮やかな発色の原因になっていると考えられる.  $x=0.4 \sim 0.6$  の範囲で黄色の発色が最も濃くなったことは, 対称性の高い立方晶の Ce に富む相よりも Zr に富む正方晶相が多く生成し, 蛍石型構造中の  $\text{Ce}^{4+}$  イオンがイオン半径の小さな  $\text{Zr}^{4+}$  イオンに置き換わることにより酸素が変位し, そのまわりに歪が生じるためと考えられる.

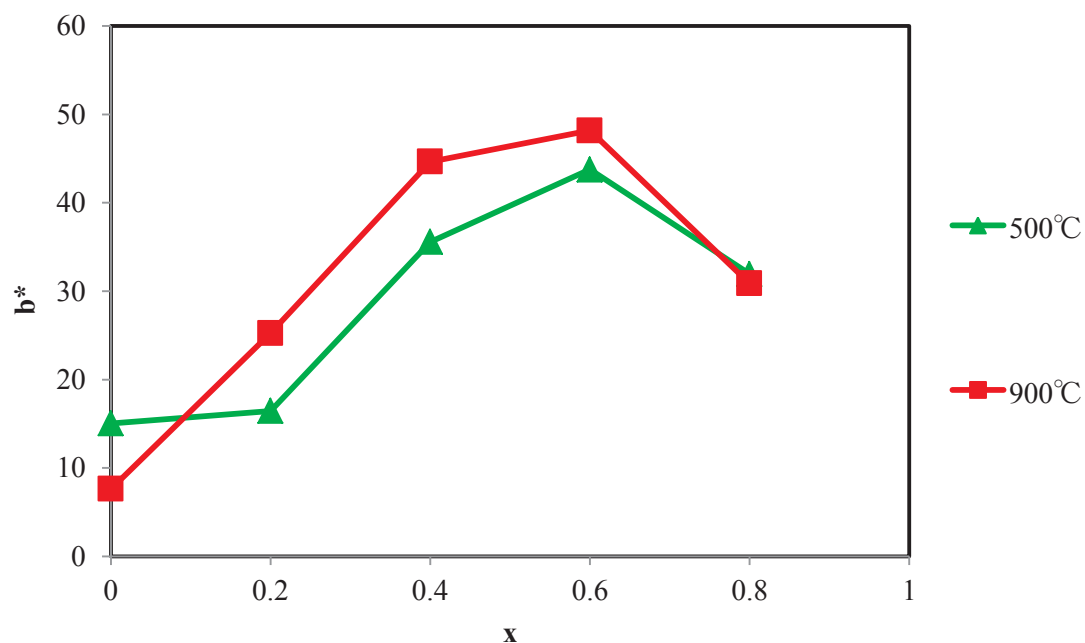
Figs. 3-2-7~3-2-10 に, 500°C 仮焼, 900°C 焼成した各試料粉末の拡散反射の入射波長に対する反射率と式(2-1)により算出した KM 関数をそれぞれ示す.  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  において,  $x=0.4, 0.6$  で反射率曲線が最も高波長側にシフトしており, 可視光領域のうち, 紫, 青に相当する低波長側の 400 nm 付近の反射が減少している. KM 関数については,  $\sim 250$  nm, すべての組成において, 290~300 nm,  $x=0 \sim 0.6$  の範囲において, 320~340 nm, と全部で 3 つのピークが存在する. そのうち, 290~300 nm 付近のピークは, 表面上にある低配位の  $\text{Ce}^{4+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の間の電荷移動遷移によるもの, 320~340 nm のピークは  $\text{CeO}_2$  のバンド間遷移によるものと, 文献から考えられる [6]. 320~340 nm のピークについては Zr 含有量が  $x=0 \sim 0.6$  において  $x$  値が大きくなるにつれ目立たなくなり,  $x=0.4 \sim 0.6$  で最も高波長へ延び, 400 nm より長波長の可視光領域に強い光吸収を示している. 青, 紫に相当する波長の光が吸収されるため, その補色である黄色の発色が強くなると考えられる. そして  $x=0.8$  では, 再び紫外光域に戻る. このように  $\text{CeO}_2$  に Zr を導入することで, 結晶性固溶体のバンド構造が加減されることにより新たな吸収が発生し, 黄色の発色が得られた.

**Table 3-2-1.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, \text{ and } 0.8$ ) samples after calcination treatment at  $500^\circ\text{C}$  for 3 h.

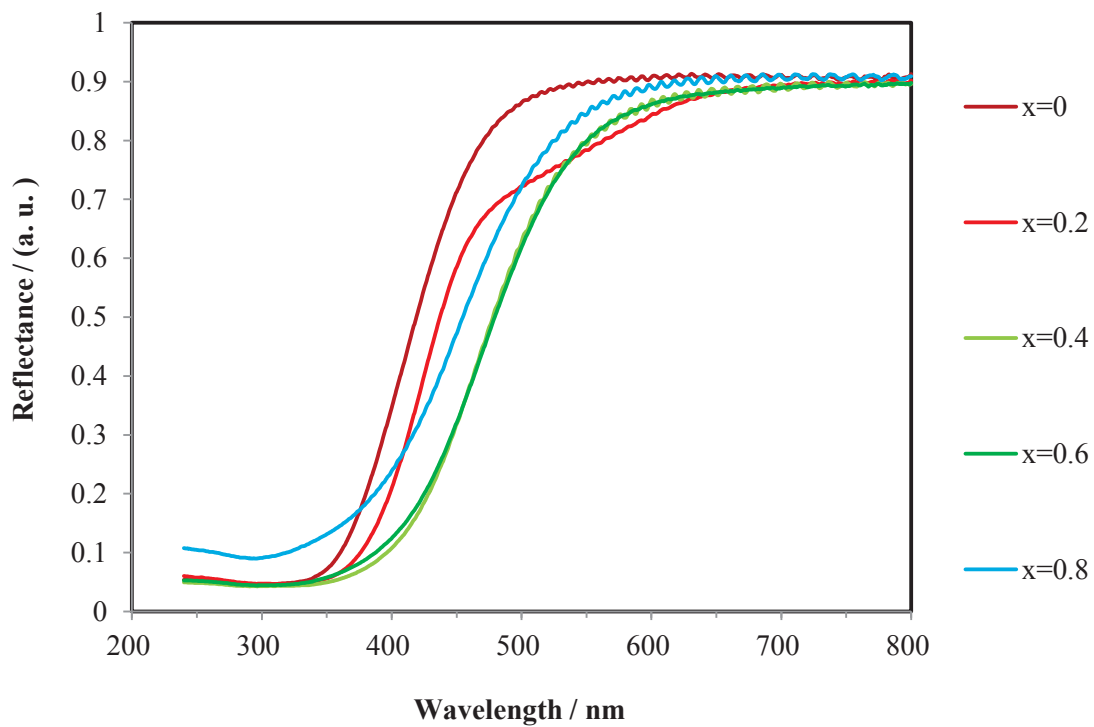
x	L*	a*	b*	
0	94	-4	15	
0.2	91	0	16	
0.4	91	-2	36	
0.6	89	-3	44	
0.8	90	-4	32	

**Table 3-2-2.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, \text{ and } 0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

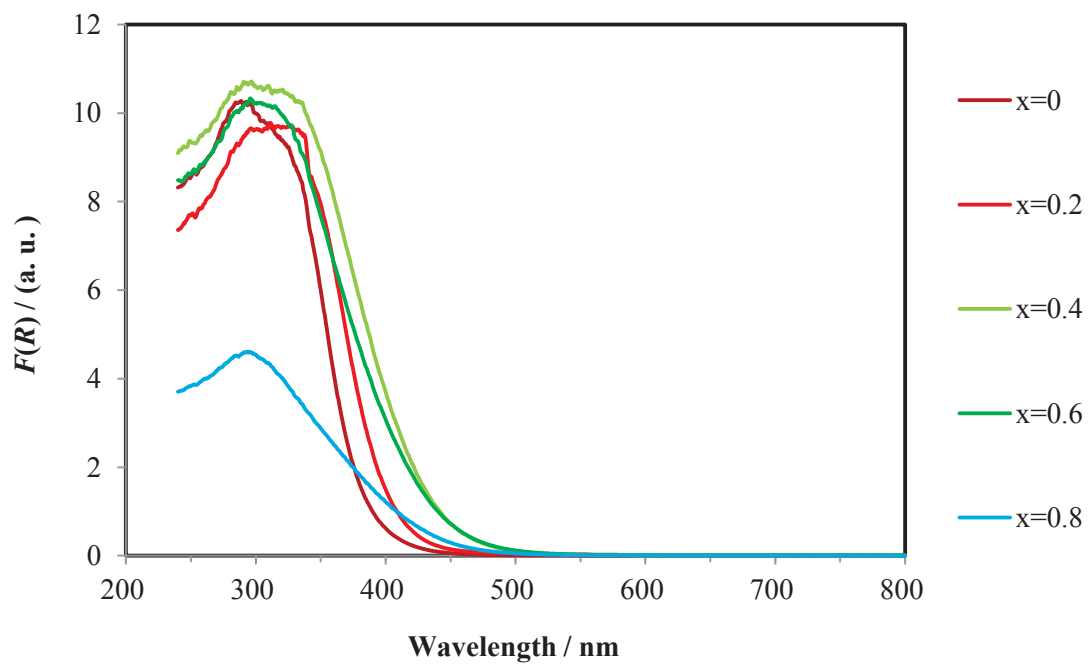
x	L*	a*	b*	
0	94	-2	8	
0.2	92	-3	25	
0.4	88	-1	45	
0.6	87	-1	48	
0.8	91	-4	31	



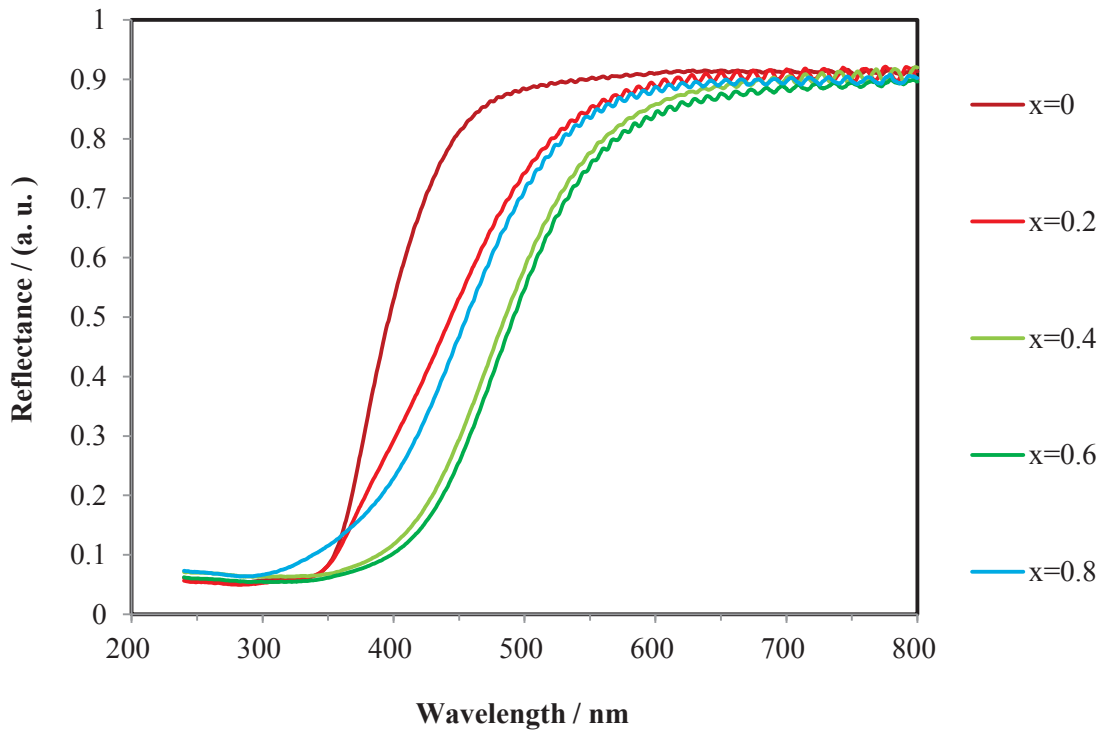
**Fig. 3-2-6.** The  $b^*$  values in CIE L\*a\*b\* system for  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, \text{ and } 0.8$ ) powders after heat treatment at  $500^\circ\text{C}$  ( $\Delta$ ), and  $900^\circ\text{C}$  ( $\square$ ).



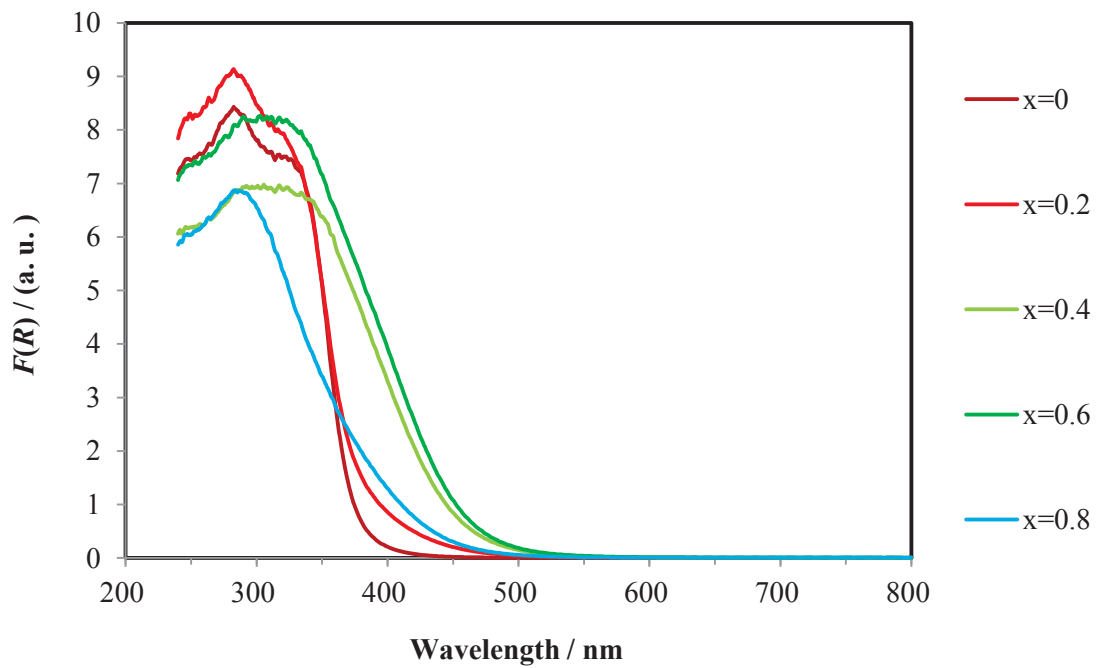
**Fig. 3-2-7.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after calcination treatment at  $500^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-2-8.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after calcination treatment at  $500^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-2-9.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-2-10.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

	試料熱処理温度(°C)	
x	500	900
0		
0.2		
0.4		
0.6		
0.8		

Fig.  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) サンプル写真

### 3.3 硝酸セリウム(III)六水和物を原料に用いた合成

#### 3.3.1 実験

##### 3.3.1.1 試料粉末の作製

$Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ ) を中和共沈法により合成した。  
使用原料は以下のとおりである。

- ・  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  二硝酸ジルコニウム(IV)オキシド水和物 和光純薬工業 (株)
- ・  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  硝酸セリウム(III)六水和物 和光純薬工業 (株)
- ・  $NH_3$  aq (25%) アンモニア水 和光純薬工業 (株)

Fig. 3-3-1 にその作成手順のフローチャートを示す。

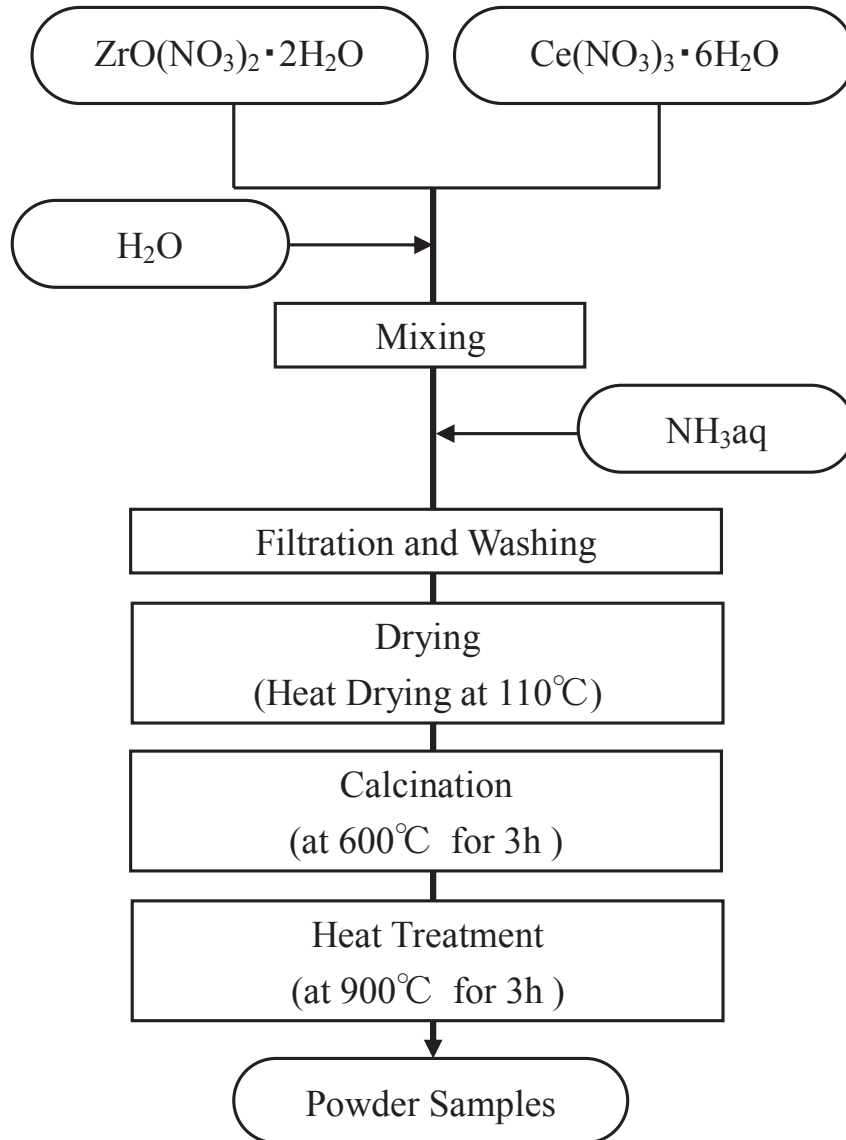
##### 3.3.1.2 作製試料の構造評価

結晶構造の情報を得るため、X線回折とラマン分光を測定した。

X線回折は、MiniFlex II (リガク) を用いた。

##### 3.3.1.3 光学的特性の評価

作製試料の光学的特性を調べるために、測色試験と紫外・可視拡散反射分光法を行った。



**Fig. 3-3-1.** Schematic illustration of the preparation of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples.

### 3.3.2 結果と考察

#### 3.3.2.1 作製試料の構造評価

110°C, 600°C, 900°Cの各熱処理温度について、粉末 X 線回折の結果を Figs. 3-3-2~3-3-4 に示す。

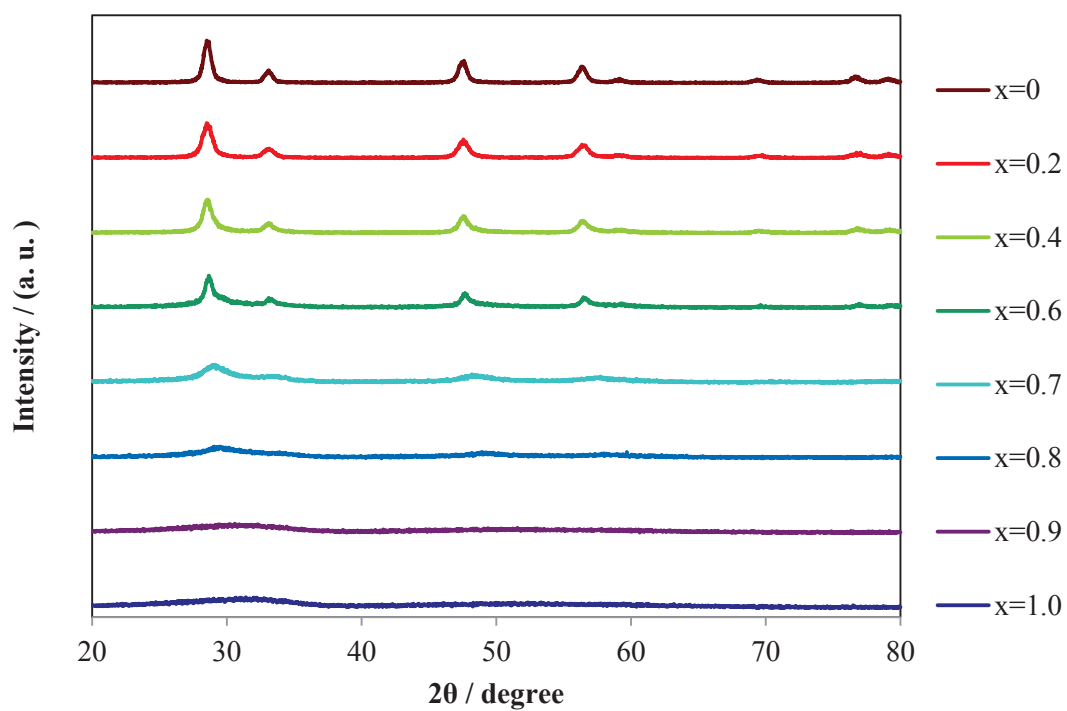
X 線回折図形から、熱処理温度の上昇により、各回折線が鋭くなり、結晶性が高くなっていることがわかる。110°C乾燥後の  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  試料粉末において、 $x=0$  では螢石型構造の  $CeO_2$  立方晶相が単相で存在する。 $x=0.2\sim 0.6$  においても立方晶が存在し、その回折線は、 $x=0$  に比べるとわずかにブロードだが、高角側へのシフトは認められない。600°C, 900°C熱処理後の試料粉末においては、 $x=0$  では螢石型構造の  $CeO_2$  立方晶相  $c$  相が単相で存在する。 $x=0.2$  においても立方晶  $c'$  相が単相で存在するが、回折線がブロードとなり、高角度側にシフトしているため、 $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体が存在していると考えられる。 $x=0.4\sim 0.6$  でも、 $x=0.2$  とほぼ同じ組成の  $ZrO_2$ - $CeO_2$  固溶体が存在しているが、それに加えて新たに別の相  $t$  相が現れており、2 相共存していることが考えられる。 $x=0.7$  では  $t$  相のみ確認できる。 $x=0.8$  でも  $t$  相のみ存在が確認できる。 $x=0.9$  では新たに単斜晶相の回折線が表れ、 $x=1$  では単斜晶相が単相で存在している。 $x=0.7\sim 0.9$  の範囲では  $t$  相の回折線の高角側へのシフトが認められた。

110°C, 600°C, 900°Cの各熱処理温度について、ラマン分光の結果を Figs. 3-3-5~3-3-7 に示す。110°Cで乾燥した試料では、 $x=0\sim 0.7$  の範囲で  $CeO_2$  の螢石型構造による  $460\sim 470\text{ cm}^{-1}$  にあるピーク以外には硝酸セリウム(III)六水和物に関連するものが  $1050\text{ cm}^{-1}$  付近にあるのみで、 $x=0.8\sim 1$  の範囲ではショルダーピークのみが現れ、目立ったピークがないが、熱処理温度の上昇に伴い、Zr を含有する試料では新たなピークが現れている。900°C熱処理試料について、 $x=0$  では  $460\sim 470\text{ cm}^{-1}$  に 1 本の強いピークだけが見られる。 $x=0.2\sim 0.6$  の範囲では、その強いピーク以外にブロードで微小なピークが  $310\text{ cm}^{-1}$ ,  $620\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる。 $x=0.8, 0.9$  では、正方晶の複数のピークが現れている。 $x=1$  では単斜晶のピークが確認できた。 $x=0.7$  では、正方晶と考えられる複数のピークがブロードで現れ、さらに  $460\sim 470\text{ cm}^{-1}$  のピークもブロードに現れている。そのため、正方晶が存在すると考えられるが、このピークを前後の組成  $x=0.6, 0.8$  と比較すると、ピークの頂点が丸みを帯びており、正方晶相のほかに別の相が存在し、少なくとも 2 相からなっていると考えられる。

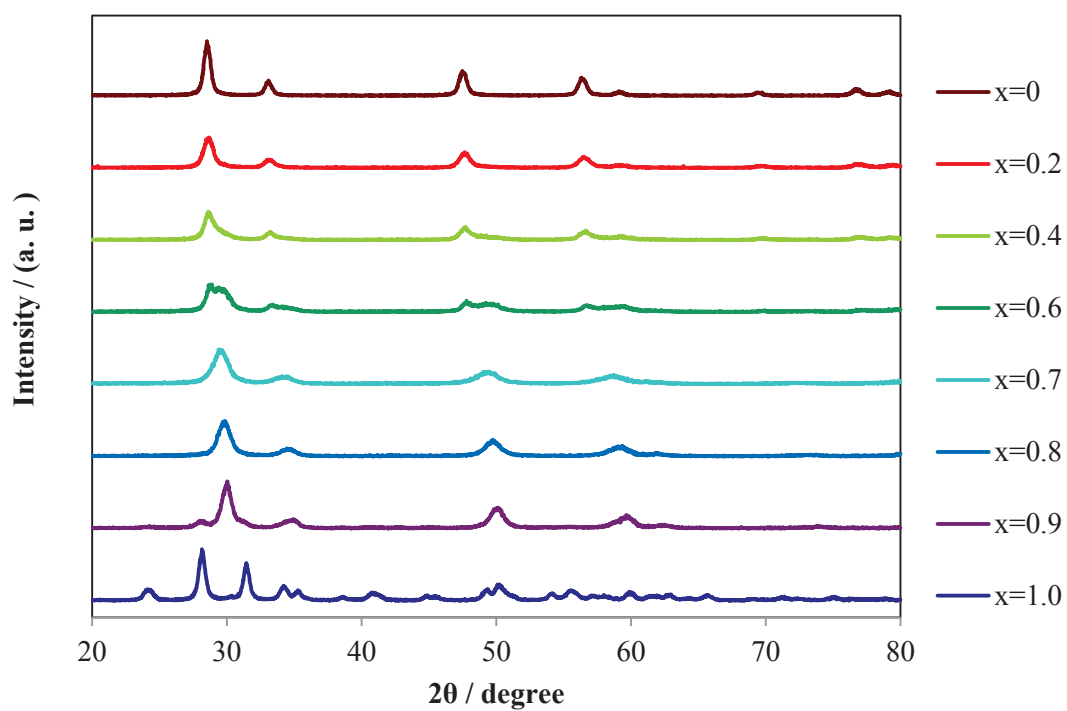
文献によれば [1-3],  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体は、Zr 含有量の増加に伴い、立方晶から正方晶、単斜晶へと相変化が生じる。そのうち正方晶については、準安定状態と安定状態のものが存在し、ラマン分光測定の結果から見分けることができる。900°Cで熱処理した試料について、 $x=0.2$  において、単相で存在するものは立方晶螢石型構造の Ce に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体であり、 $x=0.8$  において単相で存在するものはラマン分光測定から安定状態の正方晶の歪んだ螢石型構造で Zr に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体と考えられる。その中間組成の  $x=0.4\sim 0.6$  で存在する 2 相は、立方晶の Ce に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体と正方晶の Zr に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体であり、粉末 X 線回折とラマン分光測



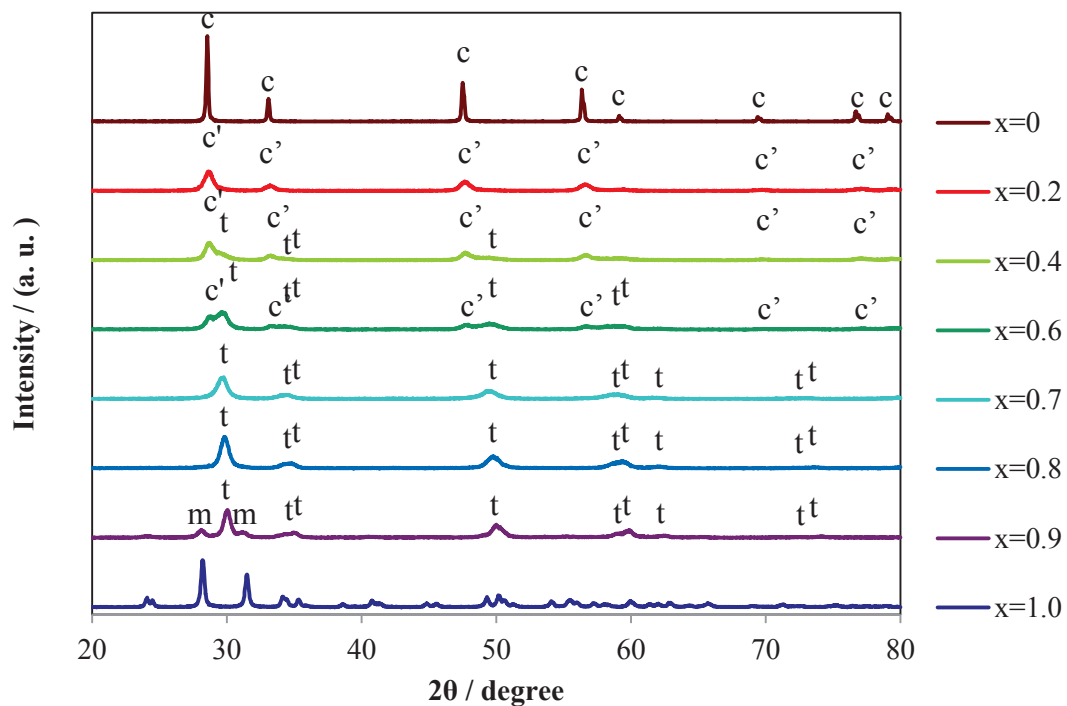
定の結果より Ce に富む立方晶相と Zr に富む正方晶相の 2 相に分離して存在する範囲 ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ) が存在し, Zr 含有量が多くなるにつれ, Ce に富む立方晶相が減少し, Zr に富む正方晶相が増加している.  $x=0.7$  では, Zr に富む正方晶相のほか, わずかに Ce に富む立方晶相が存在すると考えられる. 結果として,  $x=0.4 \sim 0.7$  の範囲で, 立方晶の Ce に富む  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体と正方晶の Zr に富む  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体が共存していると考えられる. この範囲での正方晶相は, ラマン分光測定からおそらく準安定状態と考えられる.  $x=0.9$  では,  $\text{ZrO}_2$  ベースの固溶体の安定な正方晶と単斜晶の  $\text{ZrO}_2$  が存在し,  $x=1$  では単斜晶の  $\text{ZrO}_2$  が存在している.  $x$  値の増加に伴い, 回折ピークの強度から Zr に富む  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体の存在割合が増加していることがわかる.  $x=0 \sim 0.2$  と  $x=0.7 \sim 0.9$  の範囲で認められる  $x$  値の増大にともなう回折線の高角度側へのシフトは, イオン半径が  $\text{Zr}^{4+}$  イオンが  $0.084 \text{ nm}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  イオンが  $0.097 \text{ nm}$  であり,  $\text{Zr}^{4+}$  イオンの方が小さく, Zr 含有量が増すにつれ, 螢石型構造中の  $\text{Ce}^{4+}$  イオンが  $\text{Zr}^{4+}$  イオンに置き換わり格子定数が減少したためと考えられる.  $x=0.2$  については,  $110^\circ\text{C}$  で乾燥したものを  $900^\circ\text{C}$  で熱処理したものと比較すると, 両方とも立方晶単相しか認められないが, 回折線の位置が  $110^\circ\text{C}$  乾燥したものは  $\text{CeO}_2$  とほとんど変わらなかったが,  $900^\circ\text{C}$  で熱処理するとわずかに高角度側にシフトするため, 乾燥時には  $\text{CeO}_2$  に固溶できず微結晶の状態が存在していた Zr が熱処理により固溶したと考えられる.



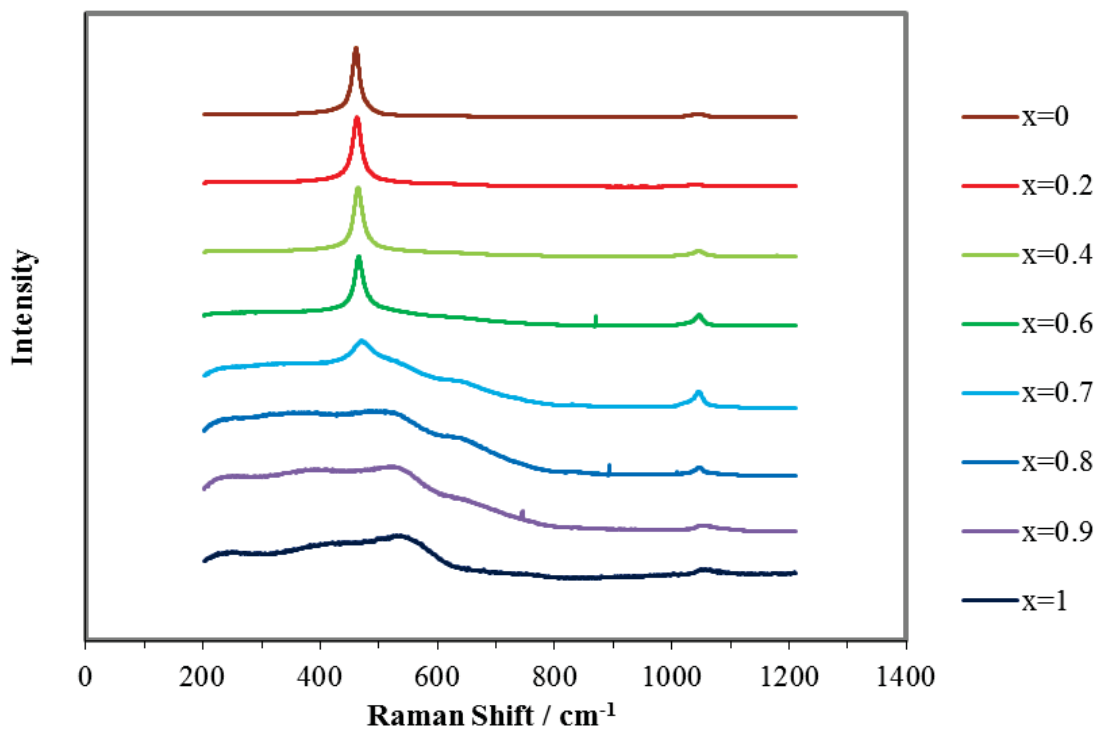
**Fig. 3-3-2.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



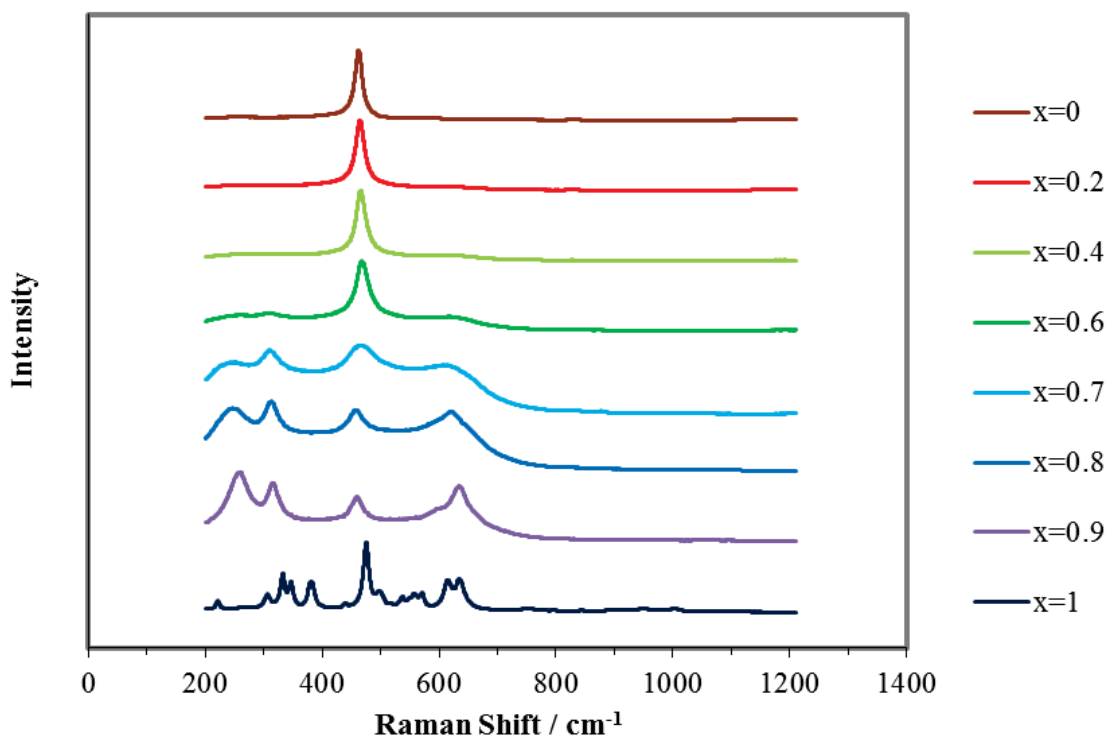
**Fig. 3-3-3.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



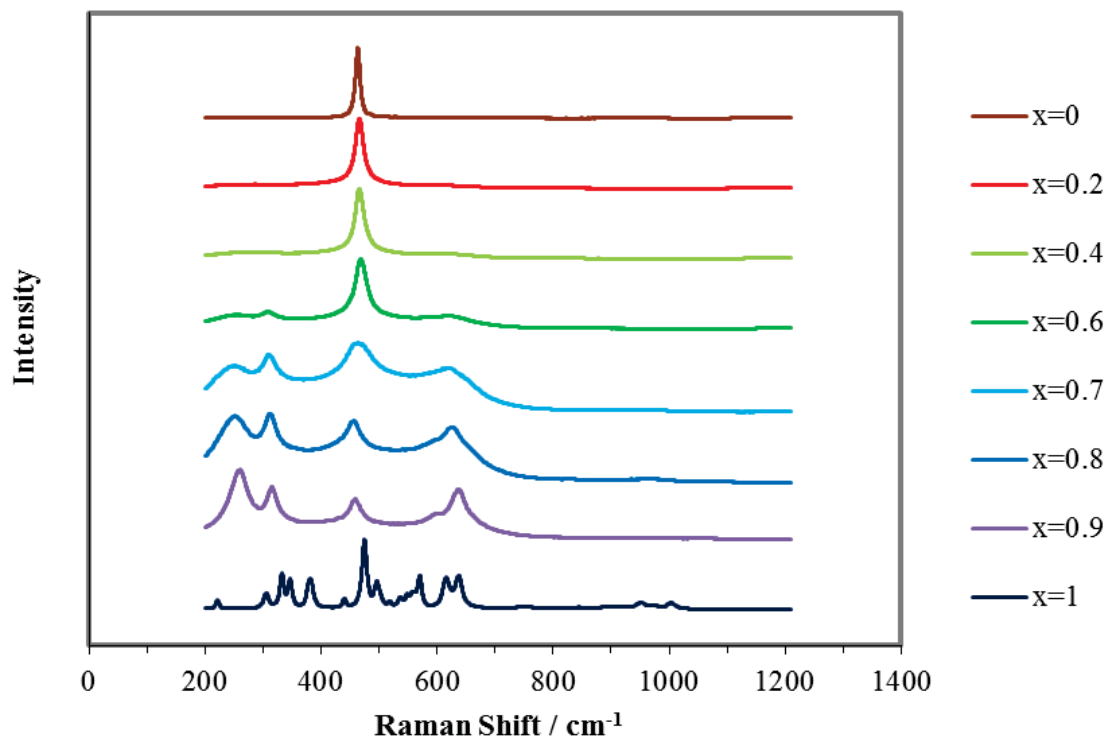
**Fig. 3-3-4.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ C$  for 3 h (c,  $CeO_2$ ; c', Ce-rich cubic; t, tetragonal; m, monoclinic  $ZrO_2$ ).



**Fig. 3-3-5.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



**Fig. 3-3-6.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-3-7.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ C$  for 3 h.

### 3.3.2.2 光学的特性の評価

110°C, 600°C, 900°Cで熱処理した後の試料粉末の測色試験結果を Tables 3-3-1~3-3-3 に、それぞれ示す. 110°C熱処理では Zr 含有量が  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  において,  $x=0\sim0.8$  の範囲で  $x$  値の増加に伴い  $b^*$ 値も高くなり,  $x=0.8$  で最大値 48 を示し, 濃い黄色が得られた. 600°Cでは,  $x$  値の増加に伴い  $b^*$ 値はゆるやかに上昇し,  $x=0.2\sim0.8$  で約 40 を示した. 900°Cでも,  $x=0.2\sim0.8$  で  $b^*$ 値が約 40 を示した.  $a^*$ 値はすべてについて 0 に近く, 赤と緑のどちらの色相も持たず,  $L^*$ 値はすべて 80 以上で明るい発色を示している.  $x=0$ , すなわち Zr を含有しない組成の粉末試料  $CeO_2$  では薄い黄色を示し,  $x=1$ , すなわち Ce を含有しない組成の粉末試料  $ZrO_2$  ではほとんど白色を示すが, これらを共沈法によって作製混合した Ce と Zr の広い共存範囲で濃い黄色の発色が得られることがわかった.

Fig. 3-3-8 に 110°C乾燥後と 600°C, 900°C熱処理後の  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  試料粉末 ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ ) の CIE  $L^*a^*b^*$ 表色系における  $b^*$ 値の組成依存性を示す.  $x=0.2\sim0.6$  の範囲では, 900°C熱処理後の  $b^*$ 値が 110°Cと比べると大きくなり,  $x$  値が小さいほど顕著に表れている. この範囲では 2 種の  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体が共存するが  $x$  の値が小さいほど立方晶の Ce に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体の割合が大きくなっている. この領域での  $b^*$ 値の上昇は, 立方晶の Ce に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体について 110°C乾燥後には構造中に非晶質で存在していた水分子や残留硝酸塩がより高温の熱処理により放出され, その固溶体中に欠陥や歪が生成したことによると推察される. また,  $x=0.7\sim0.9$  の範囲における  $b^*$ 値は, 110°C乾燥後試料と同様に, 主に正方晶の Zr に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体によるものである. この固溶体は蛍石型構造中の  $Ce^{4+}$ イオンがイオン半径の小さな  $Zr^{4+}$ イオンに置き換わることにより, 多面体に歪みが生じバンド間遷移に関与する金属イオン,  $O^{2-}$ イオンの電子軌道の縮重がとけて吸収波長が広がるため, エネルギーギャップが小さくなる. そのため, 可視光域の低波長側の光まで吸収され, 高い  $b^*$ 値を示すと考えられる. 900°C熱処理のものより 110°C乾燥後の試料の方が高い  $b^*$ を示しているのは, 乾燥後には存在した正方晶の Zr に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体における構造中の歪が, 900°Cの熱処理により緩和されてしまうためと考えられる. つまり, 正方晶 Zr に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体は熱処理をしなくても高い  $b^*$ 値を示し, 熱処理をすると逆に  $b^*$ 値が低下し, 黄色が薄くなることを示している. 一方, 立方晶 Ce に富む  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体は, 結晶化を伴う熱処理により  $b^*$ が増大して黄色に発色し, 安定な顔料となると考えられる.

Figs. 3-3-9~3-3-14 に, 110°C, 600°C, 900°C各熱処理後の試料について, 各試料粉末の拡散反射の入射波長に対する反射率と式(2-1)により算出した KM 関数をそれぞれ示す.

110°C乾燥試料は,  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  の  $x$  の増加に伴い吸収が長波長側に延び,  $x=0.7, 0.8$  で最も大きく可視光域の波長吸収が生じ,  $x=1$  ではほとんど吸収はなかった. 600°C, 900°C熱処理試料は,  $x=0\sim0.2$  にかけて, 長波長側に波長吸収がシフトし,  $x=0.2\sim0.8$









の範囲では、ほぼ同程度の可視光域における波長吸収が起こった。x=0.9 では、短波長側に吸収がシフトし、x=1 では 110°C 乾燥と同様ほとんど吸収は起こらなかった。

すなわち、可視光域の波長吸収は主に紫、青に相当する低波長側の 400 nm 付近の吸収であるので、それらの補色に当たる黄色の発色が強くなっている。







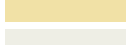

本研究の試料の KM 関数で認められる吸収帯は、文献から [6]、~255 nm のピークは、表面上にある低配位の  $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の間の電荷移動遷移によるもの、290~300 nm 付近のピークは、表面上にある低配位の  $\text{Ce}^{4+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の間の電荷移動遷移によるもの、320~350 nm のピークは  $\text{CeO}_2$  のバンド間遷移によるものと考えられる。

2 相が共存する範囲 x=0.4~0.7 では、各相の吸収の組み合わせが全体の吸収として現れ、110°C 乾燥の試料では、立方晶の Ce に富む  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体では可視光域の波長吸収がほとんどないが、正方晶の Zr に富む  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体では吸収がある。そのため、x が大きいほど、Zr に富む  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体の割合が大きくなり、可視光域の波長吸収が生じ濃い黄色が得られる。一方、900°C 熱処理の試料では、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体では Ce, Zr の組成変化に関わらず可視光域の波長吸収があるため、両相の共存範囲で、黄色の濃さの違いはあまり見られない。長波長での吸収域の原因としては、 $\text{CeO}_2$  に Zr を導入することにより、 $\text{CeO}_2$  構造中に欠陥や歪が現れ、Ce まわりの酸素の電子配置に変化が生じ、 $\text{CeO}_2$  のバンド間遷移のギャップ幅が狭くなり吸収端が可視光域まで延びていき、可視光の吸収が生じると考えられる。加えて、可視光域の波長吸収は熱処理による水分子等の脱離による欠陥生成も関与していると推察される。以上のように 900°C 熱処理により、Ce-Zr の広い範囲にわたって黄色の発色を示す粉末が作製されることがわかった。また、色の変化が  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体中の構造変化の指標となる可能性を示唆する結果を得た。









**Table 3-3-1.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, and 1) samples after dry heat treatment at 110°C.

x	L*	a*	b*	
0	91	-5	24	
0.2	90	-4	24	
0.4	87	-3	28	
0.6	87	-4	37	
0.7	87	-4	43	
0.8	88	-4	48	
0.9	90	-5	36	
1	93	-1	3	

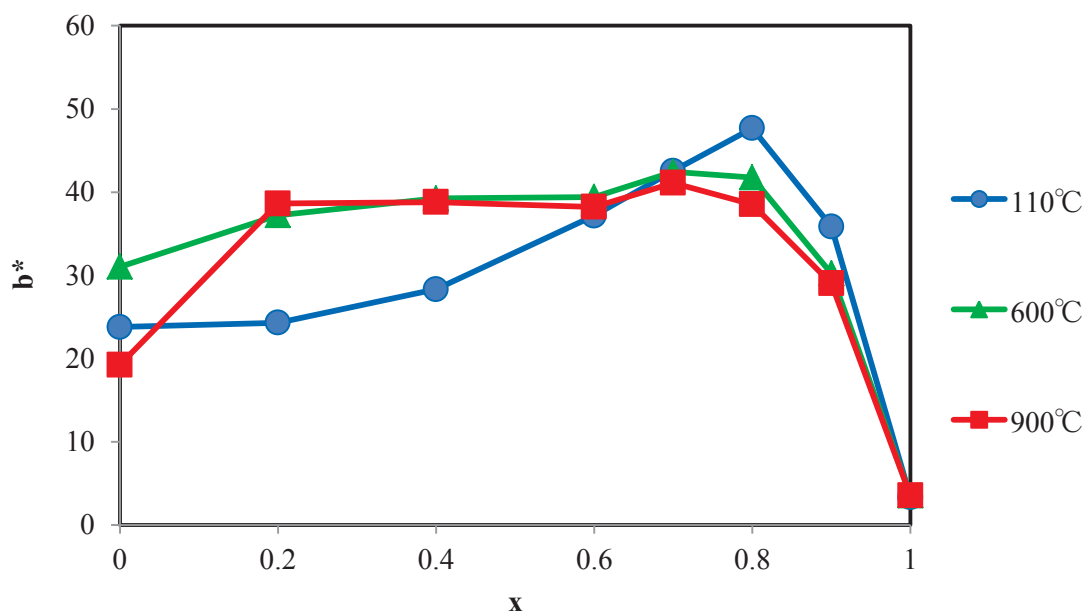
**Table 3-3-2.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, and 1) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

x	L*	a*	b*	
0	90	-5	31	
0.2	89	-3	37	
0.4	88	-2	39	
0.6	86	0	39	
0.7	86	0	42	
0.8	87	-1	42	
0.9	90	-3	30	
1	94	-1	4	

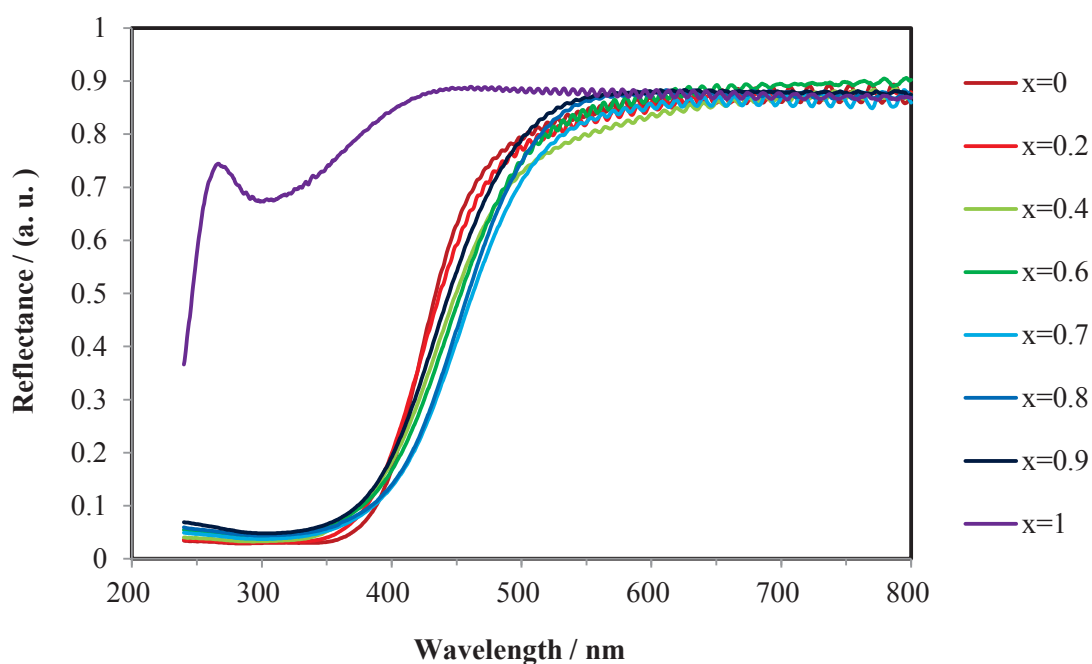
**Table 3-3-3.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, and 1) samples after heat treatment at 900°C 3 h.

x	L*	a*	b*	
0	83	-1	19	
0.2	87	-1	39	
0.4	86	-1	39	
0.6	86	0	38	
0.7	85	1	41	
0.8	85	0	39	
0.9	89	-2	29	
1	93	0	4	

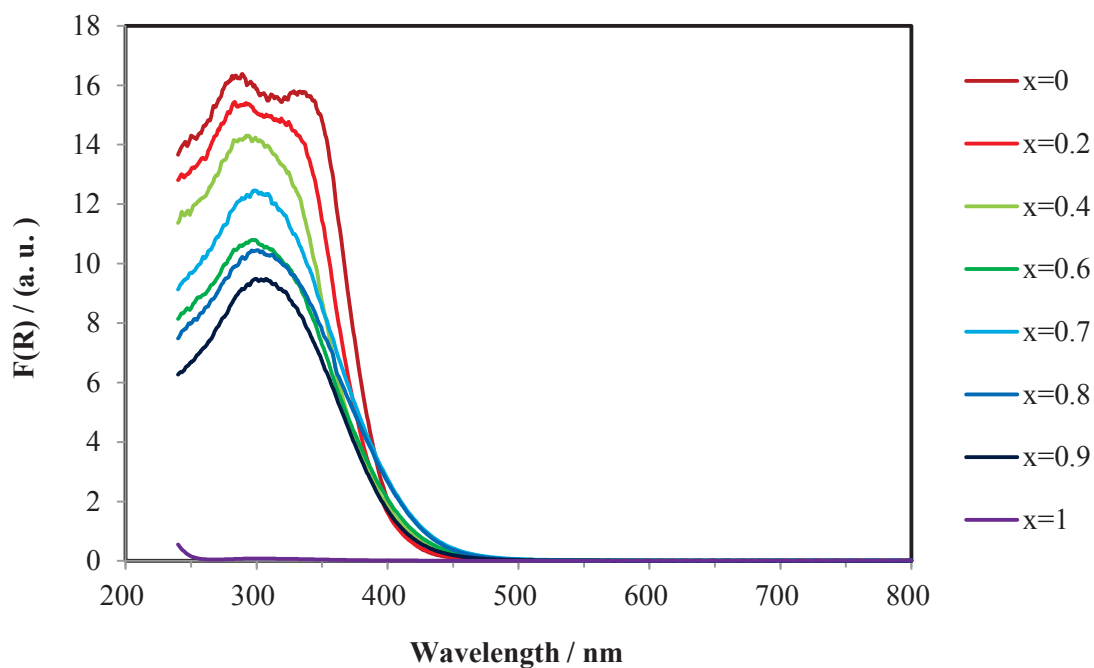




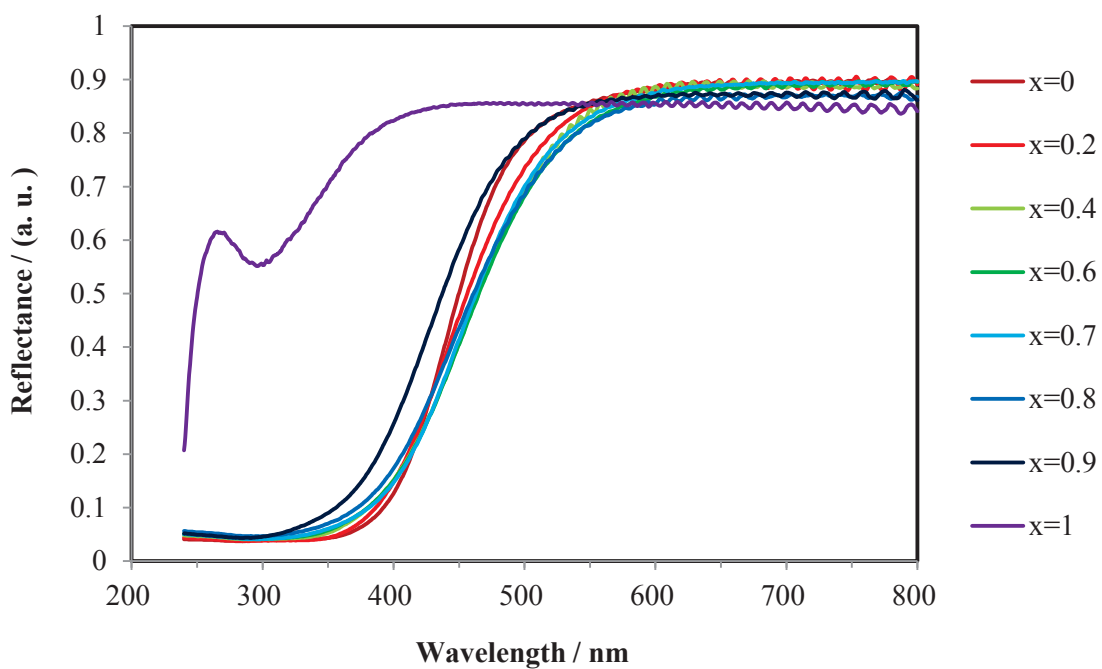
**Fig. 3-3-8.** The  $b^*$  values in CIE LAB colour system for  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) powders after heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ ( $\circ$ ),  $600^\circ\text{C}$ ( $\Delta$ ), and  $900^\circ\text{C}$ ( $\square$ ).



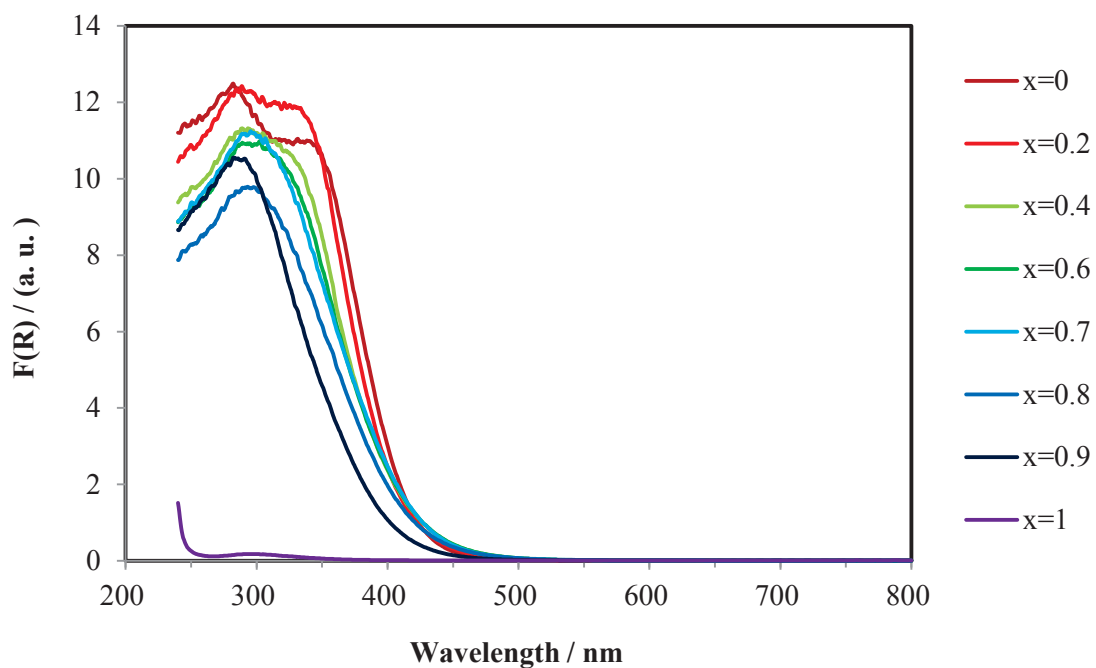
**Fig. 3-3-9.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



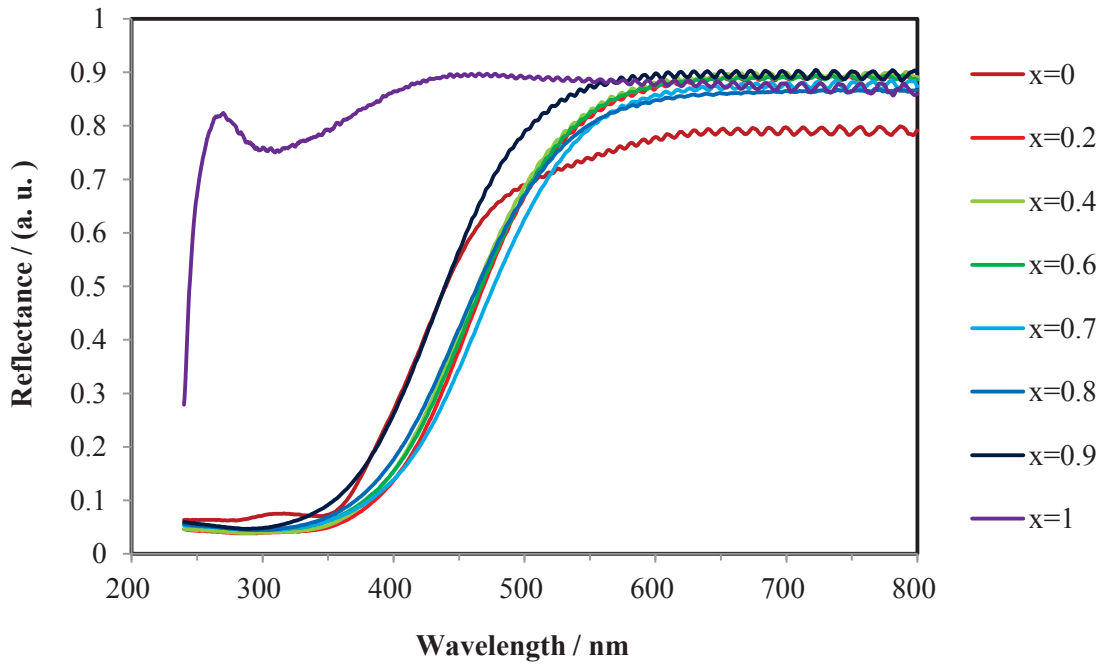
**Fig. 3-3-10.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



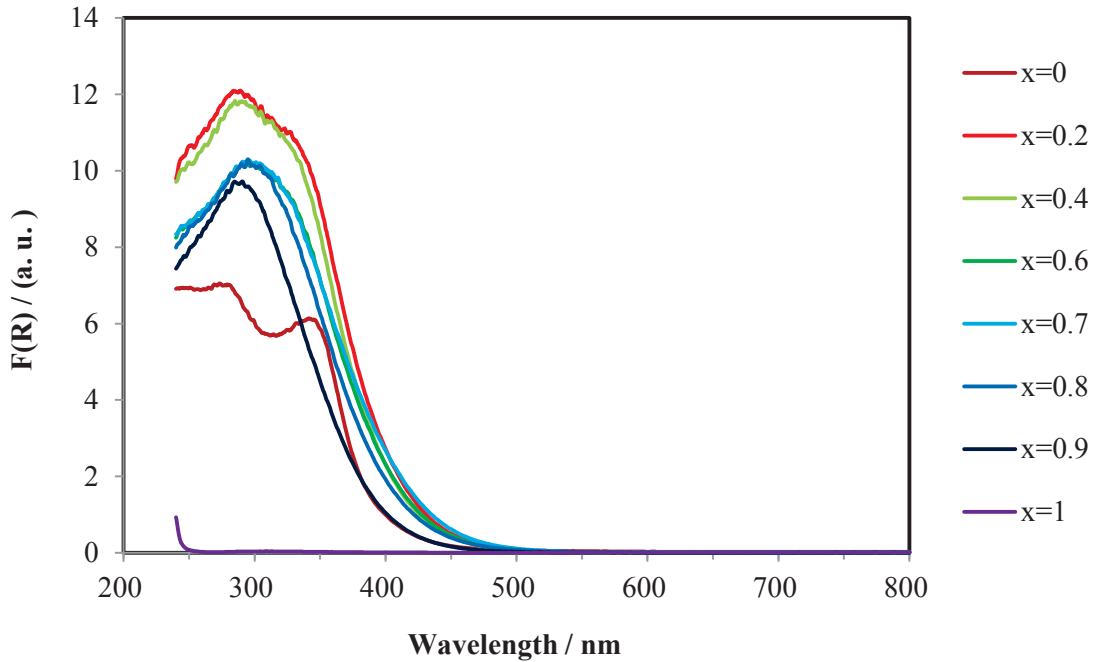
**Fig. 3-3-11.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-3-12.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-3-13.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-3-14.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,$  and  $1$ ) after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3h.






















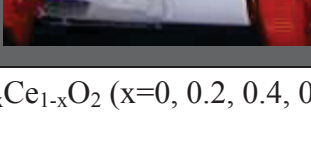
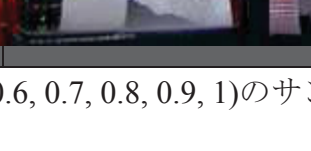
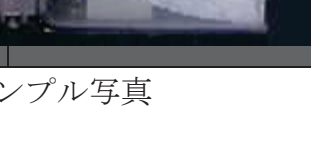
	試料熱処理温度(°C)		
x	110	600	900
0			
0.2			
0.4			
0.6			
0.7			
0.8			
0.9			
1			

Fig.  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1)のサンプル写真

### 3.4 硝酸二アンモニウムセリウム (IV) を原料に用いた合成

#### 3.4.1 実験

##### 3.4.1.1 試料粉末作製

$Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1$ )を中和共沈法により合成した.

使用原料は以下のとおりである.

- $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  二硝酸ジルコニウム(IV)オキシド水和物 和光純薬工業 (株)
- $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  硝酸二アンモニウムセリウム (IV) 和光純薬工業 (株)
- $NH_3$  aq (25%) アンモニア水 和光純薬工業 (株)

Fig. 3-4-1 にその作成手順のフローチャートを示す.

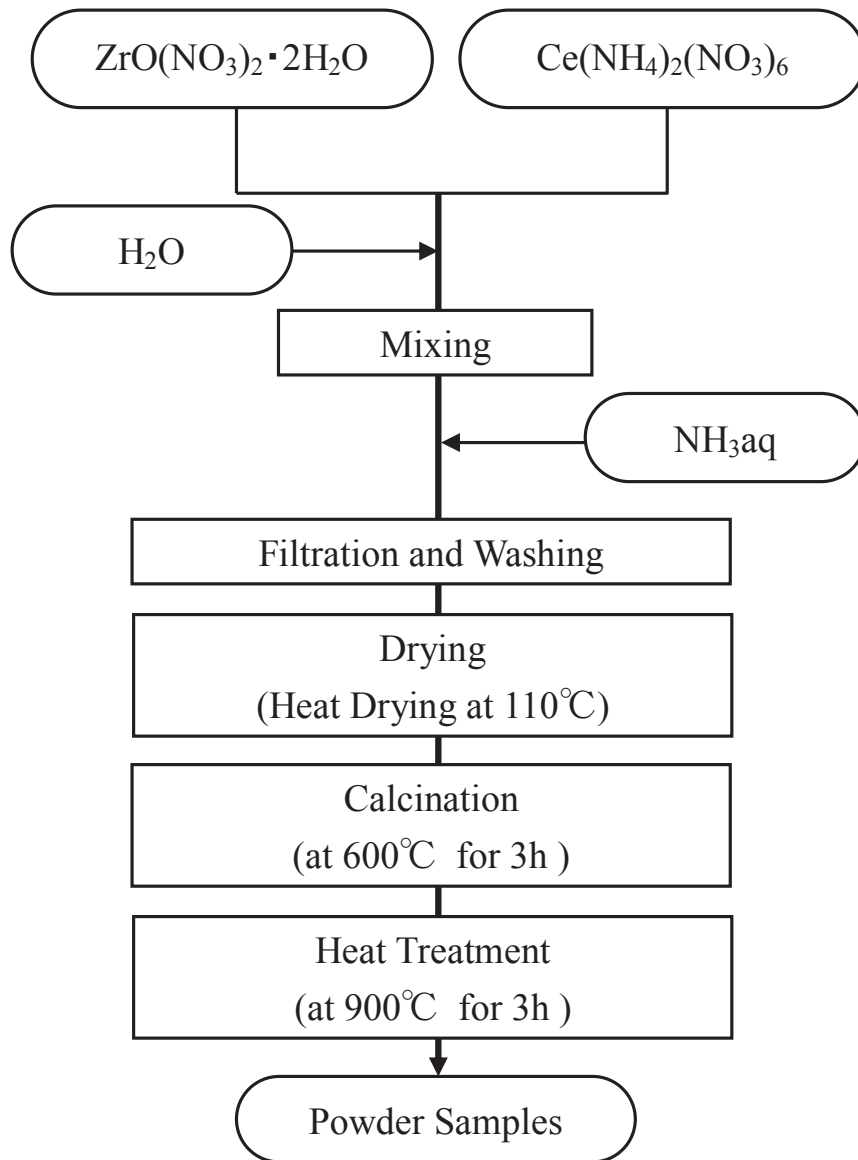
##### 3.4.1.2 作製試料の構造評価

結晶構造の情報を得るため, X線回折とラマン分光を測定した.

X線回折は, MiniFlex II (リガク) を用いた.

##### 3.4.1.3 光学的特性の評価

測色試験と紫外・可視拡散反射分光法を行った.



**Fig. 3-4-1.** Schematic illustration of the preparation of the  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and  $1$ ) samples.

## 3.4.2 結果と考察

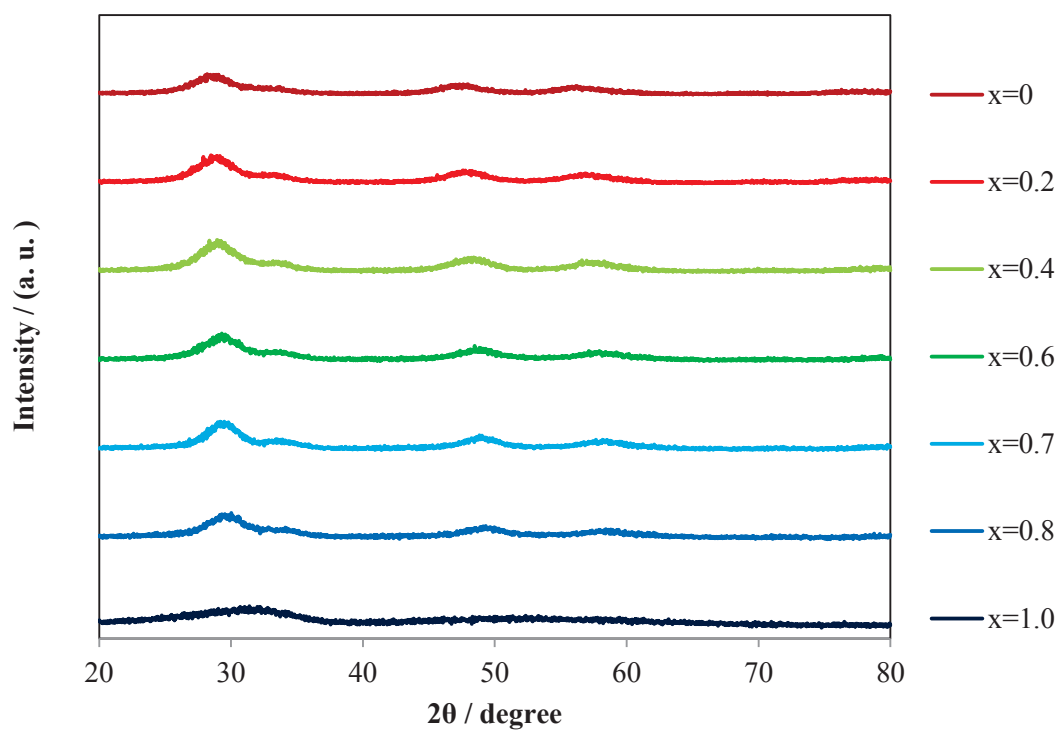
### 3.4.2.1 作製試料の構造評価

$Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  の各熱処理温度について、粉末 X 線回折の結果を Figs. 3-4-2~3-4-4 に示す。X 線回折から  $110^\circ\text{C}$  での熱乾燥後の試料では全般的に結晶性が悪く、 $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  と熱処理温度を上げることにより結晶性もよくなっていることがわかる。全組成において単相で存在している。これは、 $x$  値の増大にともない、各回折ピークは高角度側にシフトしている。これは、イオン半径は 8 配位の場合において、 $Zr^{4+}$  イオンが  $0.084\text{ nm}$  で、 $Ce^{4+}$  イオンが  $0.097\text{ nm}$  であり、Zr 含有量が増すことにより、 $Ce^{4+}$  イオンがよりサイズの小さい  $Zr^{4+}$  イオンに置き換わり、結晶格子が小さくなるためと考えられる。

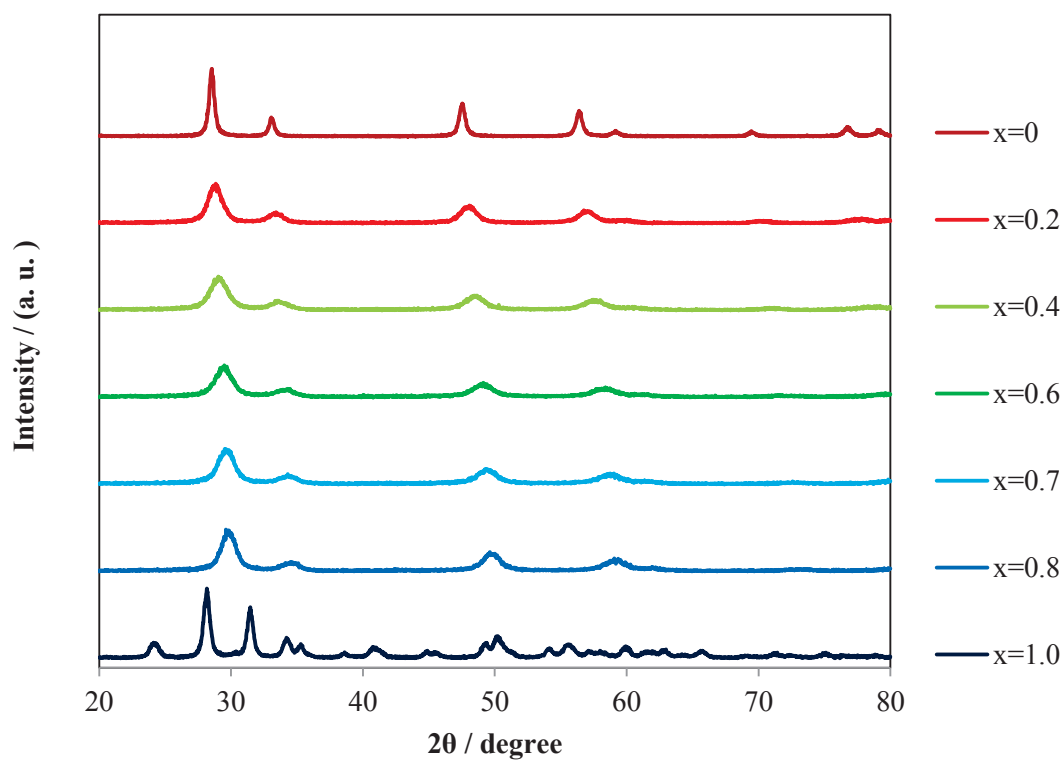
$Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  の各熱処理温度について、ラマン分光の結果を Figs. 3-4-5~3-4-7 に示す。  $900^\circ\text{C}$  で熱処理した試料について、 $x=0$  では立方晶の螢石型構造であるが、 $x=0.2\sim 0.6$  では  $CeO_2$  で見られた  $460\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの外、前後  $310\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$  付近にも微小でブロードなピークが見られ、 $x$  値が大きくなるにつれ、大きく目立つようになる。この範囲に存在する相はピークの本数が文献から予測される数より少なく [3]、準安定状態の正方晶と考えられる。 $x=0.7, 0.8$  では正方晶の  $ZrO_2$  の特徴的なピークが見られ、安定な正方晶が存在すると思われる。ただし、 $x=0.7$  に関しては、 $460\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが  $x=0.8$  と比較すると、ピークが高めであるため、準安定状態の正方晶相が存在している可能性がある。 $x=1$  では単斜晶の  $ZrO_2$  の存在のみが確認できた。したがって、 $x=0.2\sim 0.8$  まで、正方晶の構造を持った固溶体相のみが存在するものの、その組成は Ce に富むものから Zr に富むものまで  $x$  の値に応じて変化し、構造も準安定から安定なものへと変化することが考えられる。

粉末 X 線回折の結果から  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  において、 $x=0.2\sim 0.8$  の範囲で固溶体が単相で存在しているが、ラマン分光測定の結果から、 $x$  値が大きくなるにつれ、立方晶から正方晶へと対称性が低下していることが考えられる。 $x=0.4$  以上で  $305\text{ cm}^{-1}$  付近と  $620\text{ cm}^{-1}$  付近にピークが現れ、文献からそれぞれ、酸素の変位と酸素の空孔によるものと考えられる [2, 3]。よって、立方晶の構造は螢石型構造であるが、 $x$  値の増大した Zr 含有量が多い組成では、軸の長さに違いが現れて正方晶となり、酸素の変位と酸素の空孔を中心にした歪みが存在する歪んだ螢石型構造を示していると考えられる。こうした Zr 含有量に応じた相の構造変化が発色にも強く影響を与えていると考える。 $CeO_2$  は対称性の高い立方晶の螢石型構造を有するが、発色は弱い黄色であり、 $ZrO_2$  は常温では単斜晶で白色である。そのため、発色に有利なある程度の組成範囲があるものと考えられる。

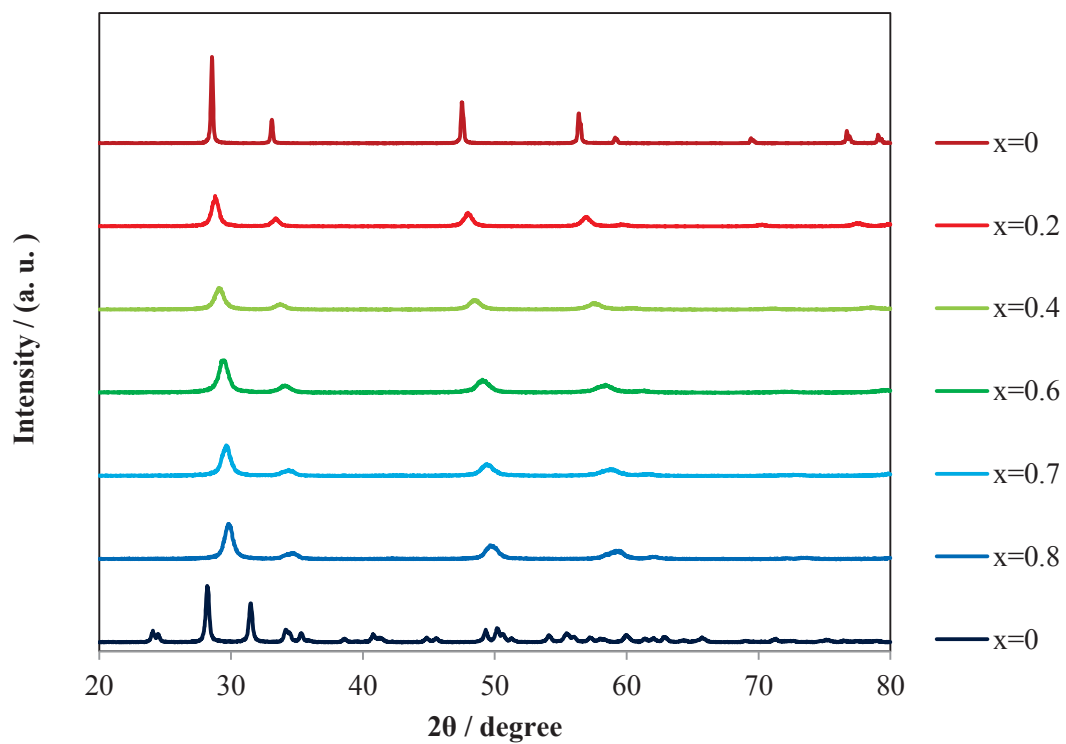




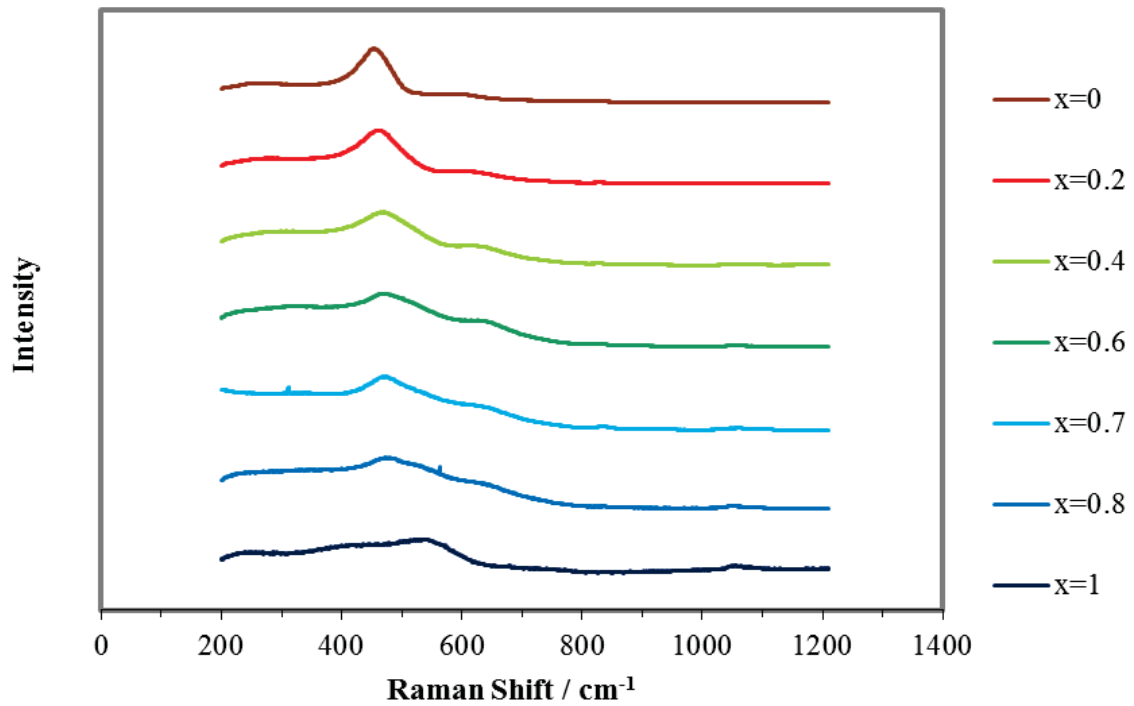
**Fig. 3-4-2.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and 1) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



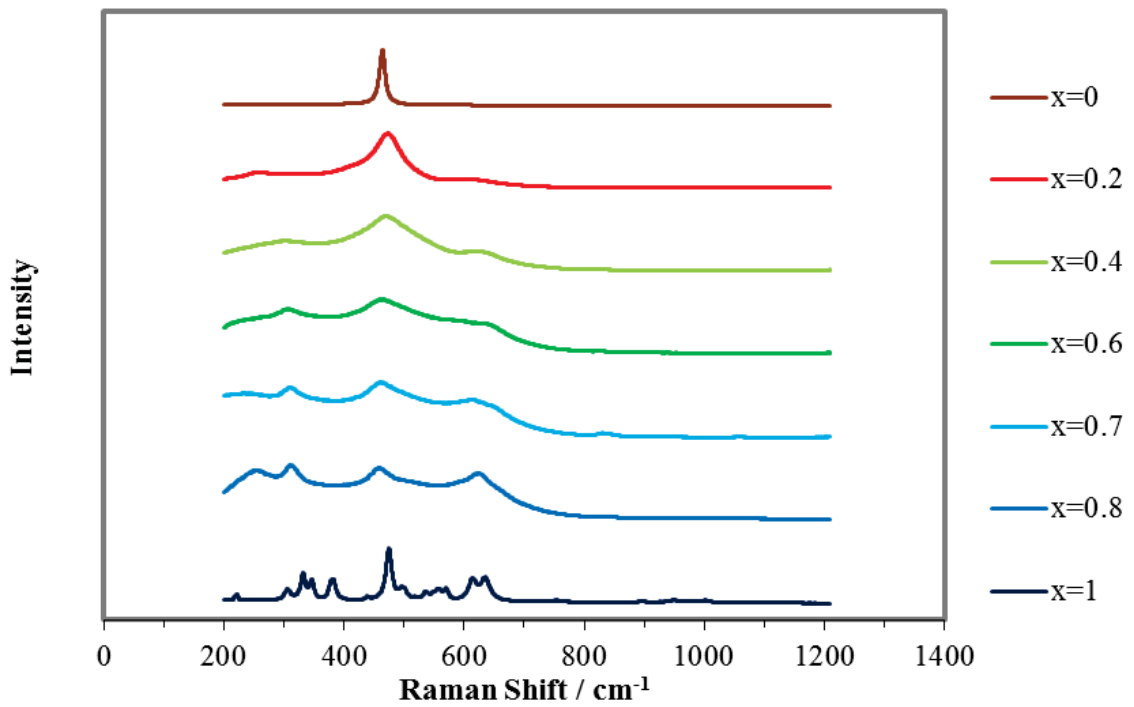
**Fig. 3-4-3.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and 1) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



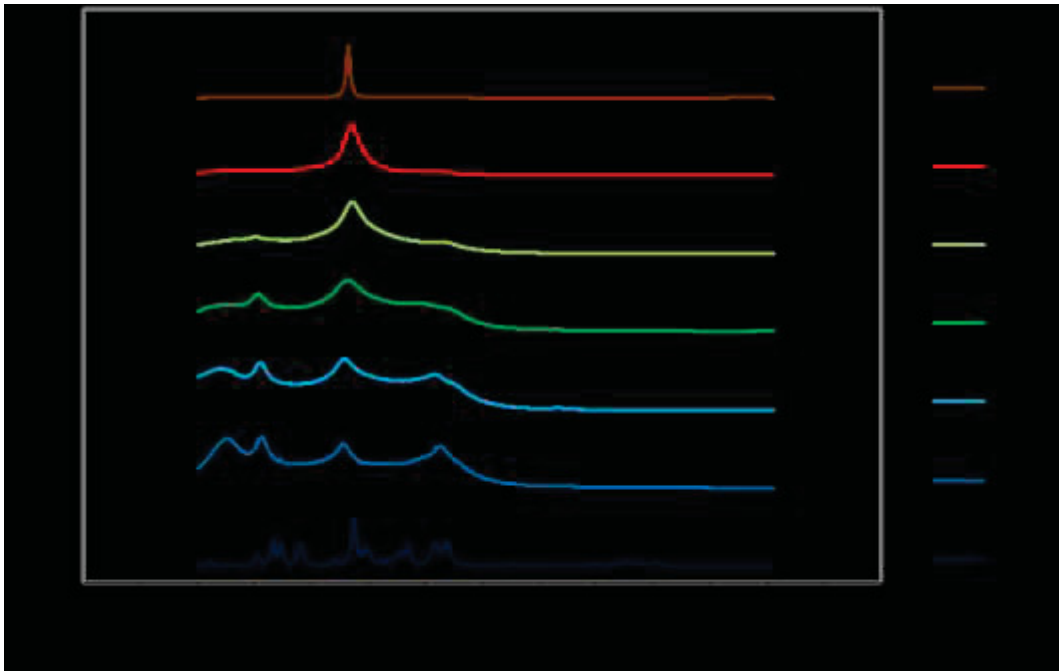
**Fig. 3-4-4.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  and  $1$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-4-5.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and  $1$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



**Fig. 3-4-6.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and  $1$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-4-7.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$  and  $1$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

### 3.4.2.2 光学的特性の評価

測色試験結果を Tables 3-4-1~3-4-3 に、110°C、600°C、900°Cで熱処理した後の試料粉末で測定したものをそれぞれ示す。110°C熱処理では Zr 含有量が  $x=0.2$  で  $b^*$ 値が 50 ぐらいで最も大きくなり、黄色が濃くなる。 $x=0$ 、すなわち Zr を含有しない組成の粉末試料  $\text{CeO}_2$  では黄色は  $b^*$ 値が 40 程度でやや薄く、 $x=1$ 、すなわち Ce を含有しない組成の粉末試料  $\text{ZrO}_2$  ではほとんど白色であるため、Ce と Zr が構造中に共存することにより濃い黄色の発色が得られることがわかる。600°C熱処理後のものでは、 $x=0.2\sim 0.6$  でほぼ同じ高い  $b^*$ 値(約 50)を示した。900°Cでも  $x=0.2\sim 0.6$  でほぼ同じ  $b^*$ 値(約 42)を示したが、600°C熱処理後のものと比較すると全般的に薄い黄色を示した。 $a^*$ はすべてについてほぼ 0 であり、赤と緑のどちらの色相も持たず、 $L^*$ はすべて 80 以上で明るい発色を示している。








Figs. 3-4-9~3-4-14 に、110°C、600°C、900°C各熱処理後について、各試料粉末の拡散反射の入射波長に対する反射率と式(2-1)により算出した KM 関数をそれぞれ示す。 $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  において、110°C乾燥後、600°C、900°C熱処理後の試料すべてにおいて  $x=0.2\sim 0.6$  の範囲で、反射率曲線が最も高波長側にシフトしており、可視光領域のうち、紫、青に相当する低波長側の 400 nm 付近の反射が減少している。 $x=0.7, 0.8$  では再び低波長側にシフトし、可視光の吸収が少なくなっている。

KM 関数では、 $\sim 250$  nm, 290~300 nm, 320~350 nm と全部で 3つのピークが存在する。そのうち、320~350 nm のピークについては Zr 含有量が  $x=0\sim 0.6$  では  $x$  の値が大きくなるにつれ目立たなくなり、同時に吸収端が可視光領域の方に移動していることがわかる。








測色試験において、特に 900°Cでは、Ce, Zr 両元素が含まれたもので  $x=0.2\sim 0.6$  の組成であれば、ほぼ一定の黄色が得られた。これは準安定状態の正方晶相が生成し、蛍石型構造中の  $\text{Ce}^{4+}$  イオンがイオン半径の小さな  $\text{Zr}^{4+}$  イオンに置き換わることにより酸素が変位し、そのまわりに歪が生じたためと考えられる。このような正方晶相が発色に寄与すると考えられる。110°Cで熱乾燥した後の粉末試料で Zr 含有量が多くなるにつれ、 $b^*$ 値が少しずつ低くなるのは、出発原料として用いた硝酸二アンモニウムセリウム (IV) が透明感のあるオレンジ色の発色を有していて、その配合割合が減少していくためと考えられる。本章第 2 節の塩化セリウム、第 3 節の硝酸セリウムを用いたときと比べても、強い黄色の発色が得られている。最も配合割合の多い  $x=0$  の  $\text{CeO}_2$  よりも  $x=0.2$  の方が  $b^*$ 値が高いのは、結晶性は低い  $\text{CeO}_2$  に Zr が固溶した準安定状態の正方晶が生成するためと考えられる。600°Cの熱処理により、 $x=0.4\sim 0.6$  で  $b^*$ 値の上昇が認められたが、この組成範囲では準安定状態の正方晶が存在しており、その結晶性が向上したためと思われる。 $x=0.8$  の正方晶はラマン分光測定の結果で示されるように、ほとんど安定状態の正方晶であり、 $\text{CeO}_2$  分が少ない  $\text{ZrO}_2$  ベースの構造のためにやや薄い黄色になったと考えられる。600°C焼成の方が 900°C焼成に比べ、その結晶性は悪く、イオンの配列の規則性も悪いことが局所的な歪みを多く存在させ、鮮やかな発色のもととなっていると考えられる。

紫外・可視分光分析の Figs. 3-4-9, 3-4-11, 3-4-13 の反射率曲線では、すべての熱処理温度で、 $x=0.2\sim 0.6$  で最も大きく可視光領域へシフトしており、紫、青に相当する波長の可視光の吸収が最も大きくその補色である黄色の発色が強くなると考えられる。Figs. 3-4-10, 3-4-12, 3-4-14 で示された KM 関数のグラフに存在する 3 つのピークは、文献から、 $\sim 255$  nm のピークは、表面上にある低配位の  $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の間の電荷移動遷移によるもの、 $290\sim 300$  nm 付近のピークは、表面上にある低配位の  $\text{Ce}^{4+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の間の電荷移動遷移によるもの、 $320\sim 350$  nm のピークは  $\text{CeO}_2$  のバンド間遷移によるものと考えられる [6]。Zr 含有量  $x=0\sim 0.2$  の範囲内では、Zr 含有量が増すにつれ、 $\text{CeO}_2$  のバンド間遷移による吸収端が可視光域まで延びていき、 $x=0.2\sim 0.6$  で最も高波長へ延びる。そして  $x=0.6\sim 1$  では、再び紫外光域に戻る。このことから、 $x=0.2\sim 0.6$  の範囲では、 $\text{CeO}_2$  に Zr を導入することにより、 $\text{CeO}_2$  中の酸素空孔の欠陥と Zr まわりの酸素変位により電子配置に変化が生じ、バンドギャップの大きさが変化し、可視光の吸収が生じると考えられる。








**Table 3-4-1.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, and 1) samples after dry heat treatment at 110°C.

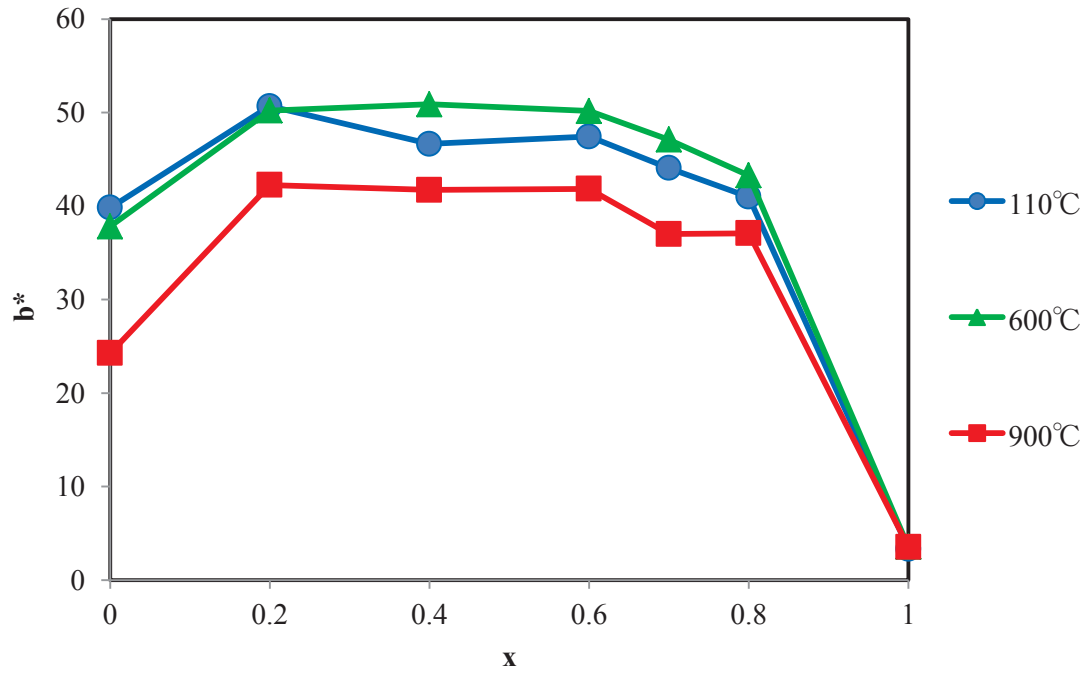
x	L*	a*	b*	
0	91	-7	40	
0.2	89	-4	51	
0.4	89	-4	47	
0.6	88	-3	48	
0.7	88	-3	44	
0.8	90	-5	41	
1	93	-1	3	

**Table 3-4-2.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, and 1) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

x	L*	a*	b*	
0	90	-5	38	
0.2	85	1	50	
0.4	85	2	51	
0.6	85	2	50	
0.7	84	2	47	
0.8	87	0	43	
1	94	-1	4	

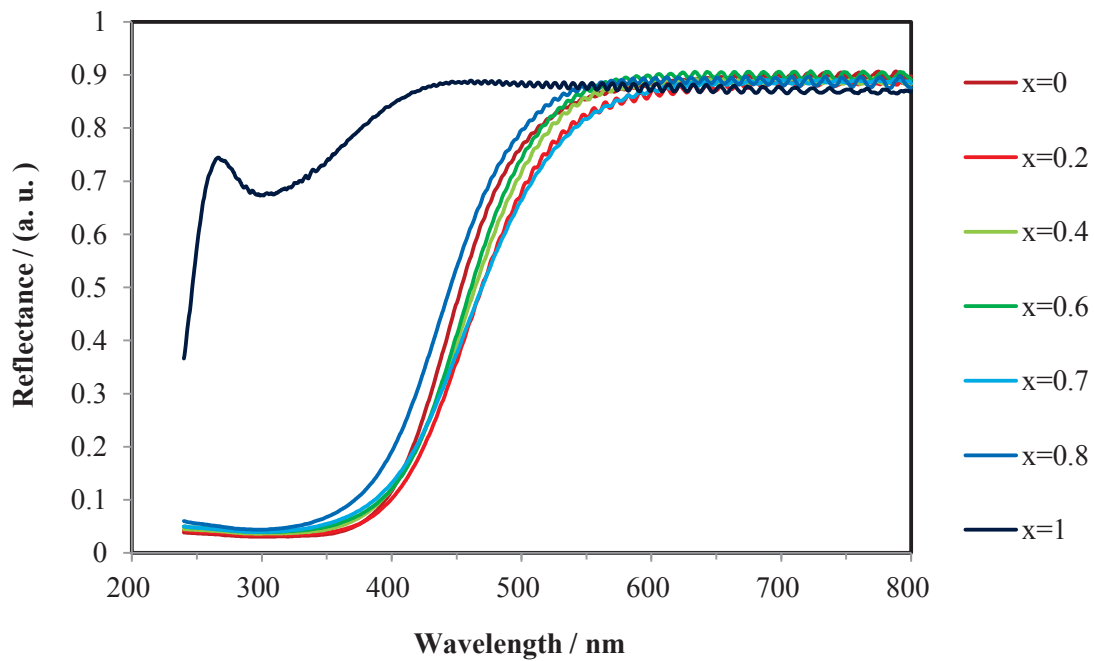
**Table 3-4-3.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, and 1) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

x	L*	a*	b*	
0	89	-3	24	
0.2	82	3	42	
0.4	83	2	42	
0.6	84	2	42	
0.7	89	0	37	
0.8	86	0	37	
1	93	0	4	

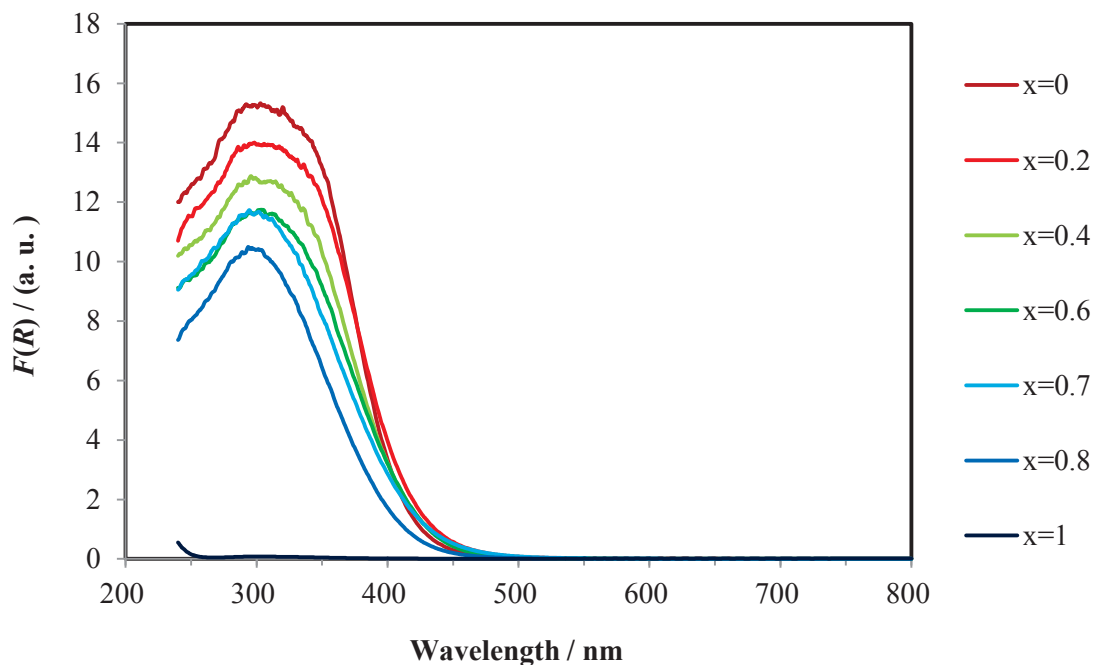


**Fig. 3-4-8.** The  $b^*$  values in CIE  $L^*a^*b^*$  system for  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and 1) powders after heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ ( $\circ$ ),  $600^\circ\text{C}$ ( $\Delta$ ), and  $900^\circ\text{C}$ ( $\square$ ).

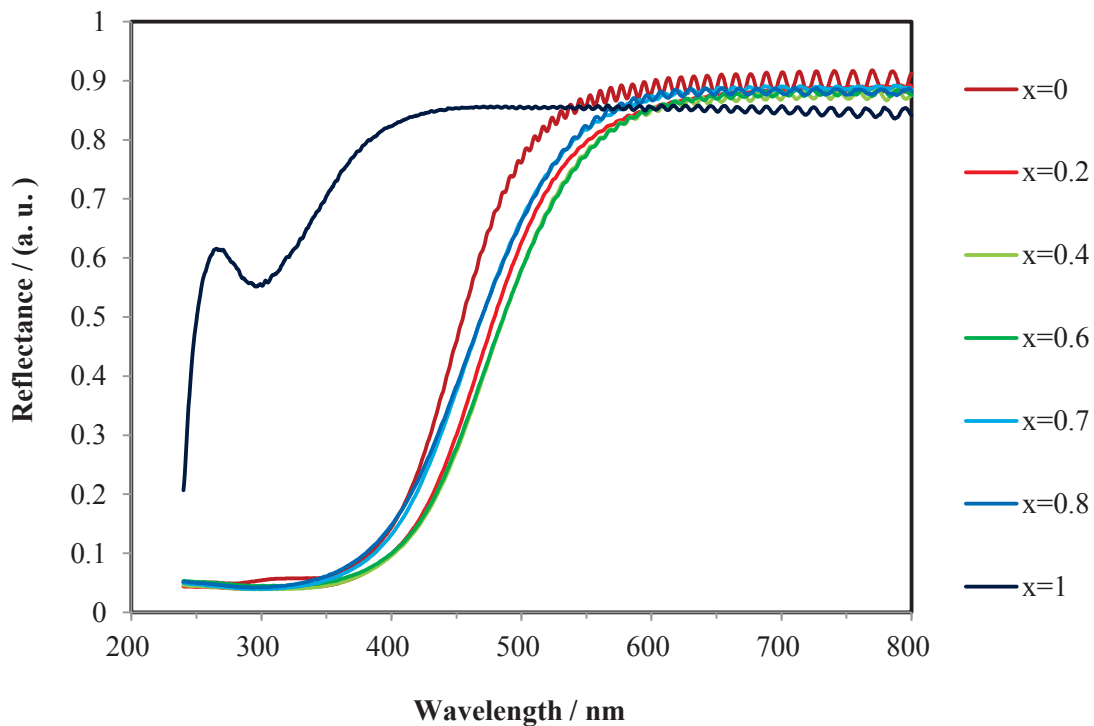




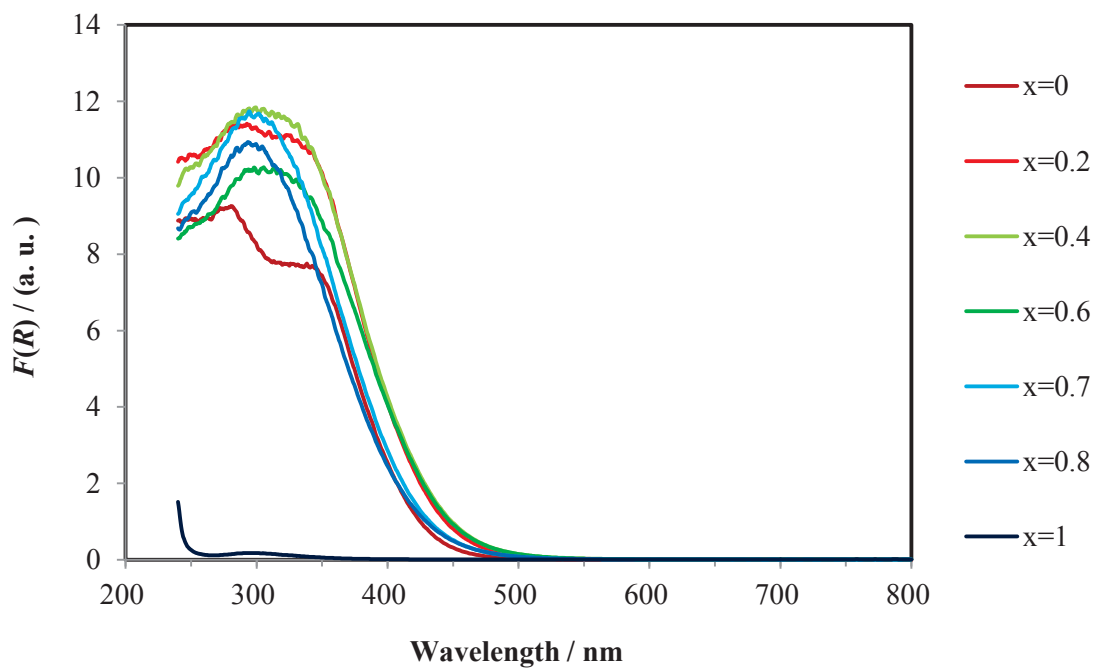
**Fig. 3-4-9.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and  $1$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



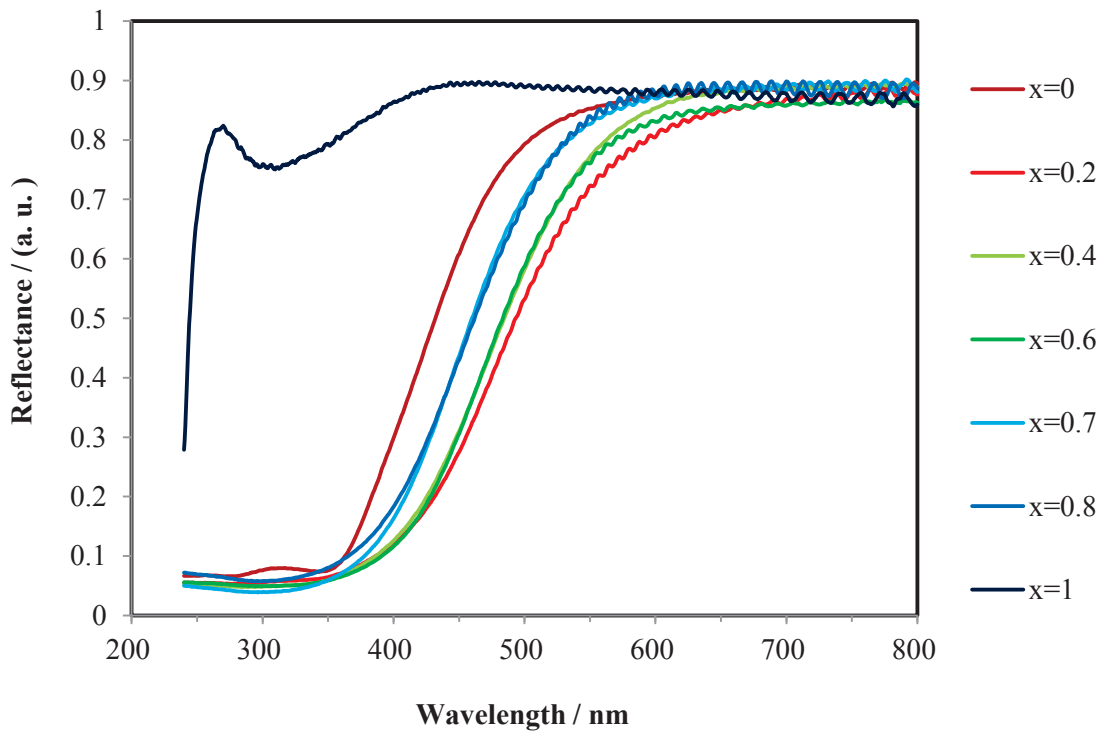
**Fig. 3-4-10.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and  $1$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



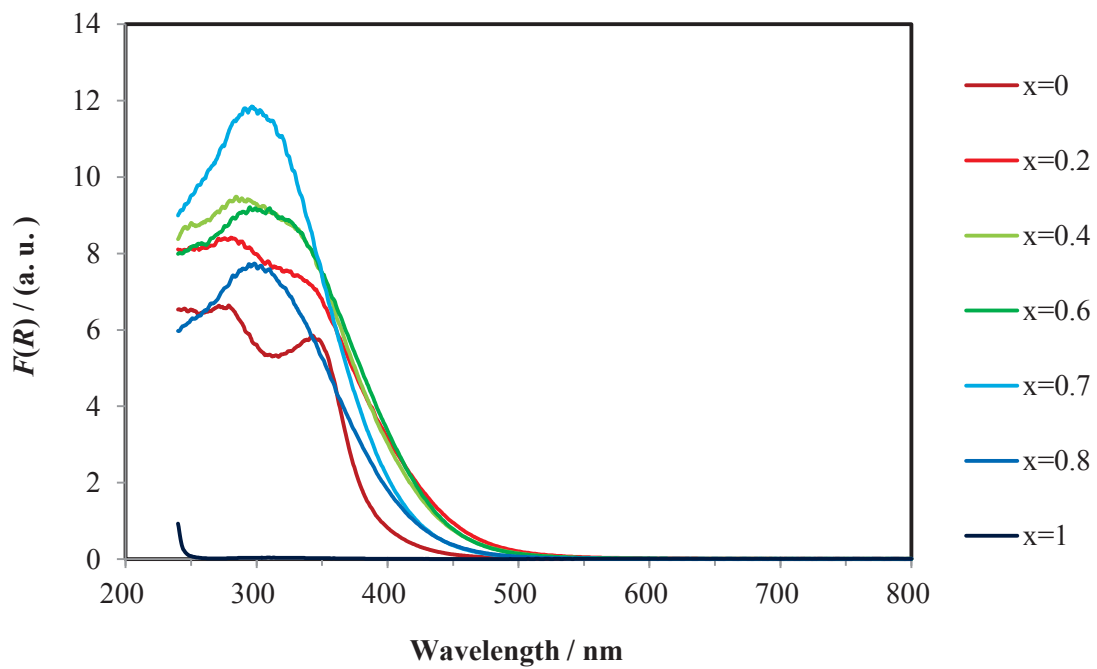
**Fig. 3-4-11.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  and  $1$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for  $3$  h.



**Fig. 3-4-12.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  and  $1$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for  $3$  h.



**Fig. 3-4-13.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and 1) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 3-4-14.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8,$  and 1) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

	試料熱処理温度(°C)		
x	110	600	900
0			
0.2			
0.4			
0.6			
0.7			
0.8			
1			

Fig.  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1$ )のサンプル写真

### 3-5 まとめ

セリアジルコニア材料を出発原料に選択して中和共沈法により合成し、生成物を評価した。その結果として以下のことが得られた。

塩化セリウム水和物を選んで合成した試料では、X線回折の結果より  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  において、 $x=0$  ( $CeO_2$ ) では、立方晶蛍石型構造を有した  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体の単一相が示され、 $x=0.2$  と  $0.4$  では、混合相が示された。 $x=0.6$  については、単相が示され、 $x=0.8$  では、2相、正方晶と単斜晶の結晶構造が認められた。

測色試験により、 $x=0.6$  で最も鮮やかな黄色の発色が測定された。

硝酸セリウム水和物を選んで合成した試料では、X線回折の結果より  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  において、 $x=0.4\sim 0.7$  では立方晶蛍石型構造と正方晶の歪んだ蛍石型構造の2相の固溶体が共存することが認められた。 $x=0.2\sim 0.8$  で最も濃い黄色の発色が得られた。

硝酸二アンモニウムセリウム(IV)を選んで合成した試料では、 $Zr_xCe_{1-x}O_2$  において、 $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$  の全組成で単相の固溶体であった。 $x=0$  ( $CeO_2$ ) では立方晶、 $x=1$  ( $ZrO_2$ ) では単斜晶が単相で存在するが、それ以外は正方晶が単相で存在した。測色試験の結果、 $x=0.2\sim 0.6$  で最も濃い黄色の発色が得られた。

3価セリウムを含む原料を用いると合成のとき  $CeO_2$  に Zr が固溶しにくく、2相に分離することがわかった。しかし、いずれの原料選択においても、 $CeO_2$  に  $ZrO_2$  を導入することにより、 $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体が生成し、 $320\sim 350$  nm にあった  $CeO_2$  バンド間遷移による光吸収が可視光域まで及んで、紫、青の相当する光が吸収され、補色に相当する黄色が得られることが確認できた。この系の粉末の色の変化は  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体中の構造変化の指標となる可能性がある。

セリアジルコニア系の材料は新たな顔料としての利用が期待されている。本章の研究では  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  の系で安定した黄色顔料を提示することができた。黄色の発色がどのようなメカニズムによるものかを考え、同時に、 $Zr_xCe_{1-x}O_2$  混合酸化物の形成により発色の効率のよい制御が行えることを考察できた。

参考文献 (第3章)

- [1] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon, "Characterization of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods", *Chemistry of Materials*, Vol. 15, pp. 395-403 (2003).
- [2] W. Mista, T. Rayment, J. Hanuza and L. Macalik, "Synthesis and characterization of metastable CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution obtained by polymerized complex method", *Materials Science-Poland*, Vol. 22, pp. 153-170 (2004).
- [3] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Raman scattering study of cubic-tetragonal phase transition in Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solution", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, pp. 1067-1071 (1994).
- [4] B. M. Reddy, G. K. Reddy, L. H. Reddy and I. Ganesh, "Synthesis of nanosized ceria-zirconia solid solutions by a rapid microwave-assisted combustion method", *The Open Physical Chemistry Journal*, Vol. 3, pp. 24-29 (2009).
- [5] B. M. Reddy, P. Bharali, P. Saikia, S.-E. Park, M. W. E. van den Berg, M. Muhler and W. Gruenert, "Structural characterization and catalytic activity of nanosized Ce<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (M = Zr and Hf) mixed oxides", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 11729-11737 (2008).
- [6] G. Ranga Rao and H. Ranjan Sahu, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions synthesized by combustion method", *Proceedings of the Indian Academy of Science (Chemical Science)*, Vol. 113, Nos. 5 and 6, pp. 651-658 (2001).

## 第4章 イットリアを導入したセリアジルコニア材料の合成と評価

### 4.1 目的

セリアジルコニア系材料は、熔融法で単相の固溶体を得るためには高い温度での熱処理を必要とし、不十分な場合、固溶しないで2相に分離してしまう。その場合、顔料として用いたときの発色が安定しない可能性があるため、単相の固溶体が合成されることが望ましいと考えられる。中和共沈法による合成であっても、前章のように3価のセリウム原料を用いた場合には、立方晶相と正方晶相に相分離する範囲が存在する。

本章では、イットリアを加えることにより、安定化されたセリアジルコニア固溶体を3価のセリウム原料から合成し、評価（X線回折，ラマン分光測定，測色試験，紫外・可視分光分析）を行った。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試料粉末の作製

$Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8$ ) の合成を中和共沈法により行った。使用原料は以下のとおりである。

・ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	オキシ塩化ジルコニウム八水和物	和光純薬工業（株）
・ $CeCl_3 \cdot 7H_2O$	塩化セリウム(III)七水和物	キシダ化学（株）
・ $YCl_3 \cdot 6H_2O$	塩化イットリウム六水和物	和光純薬工業（株）
・ $NH_3$ aq (25%)	アンモニア水	和光純薬工業（株）

Fig. 4-1 に合成手順をフローチャートで示す。

#### 4.2.2 作製試料の構造評価

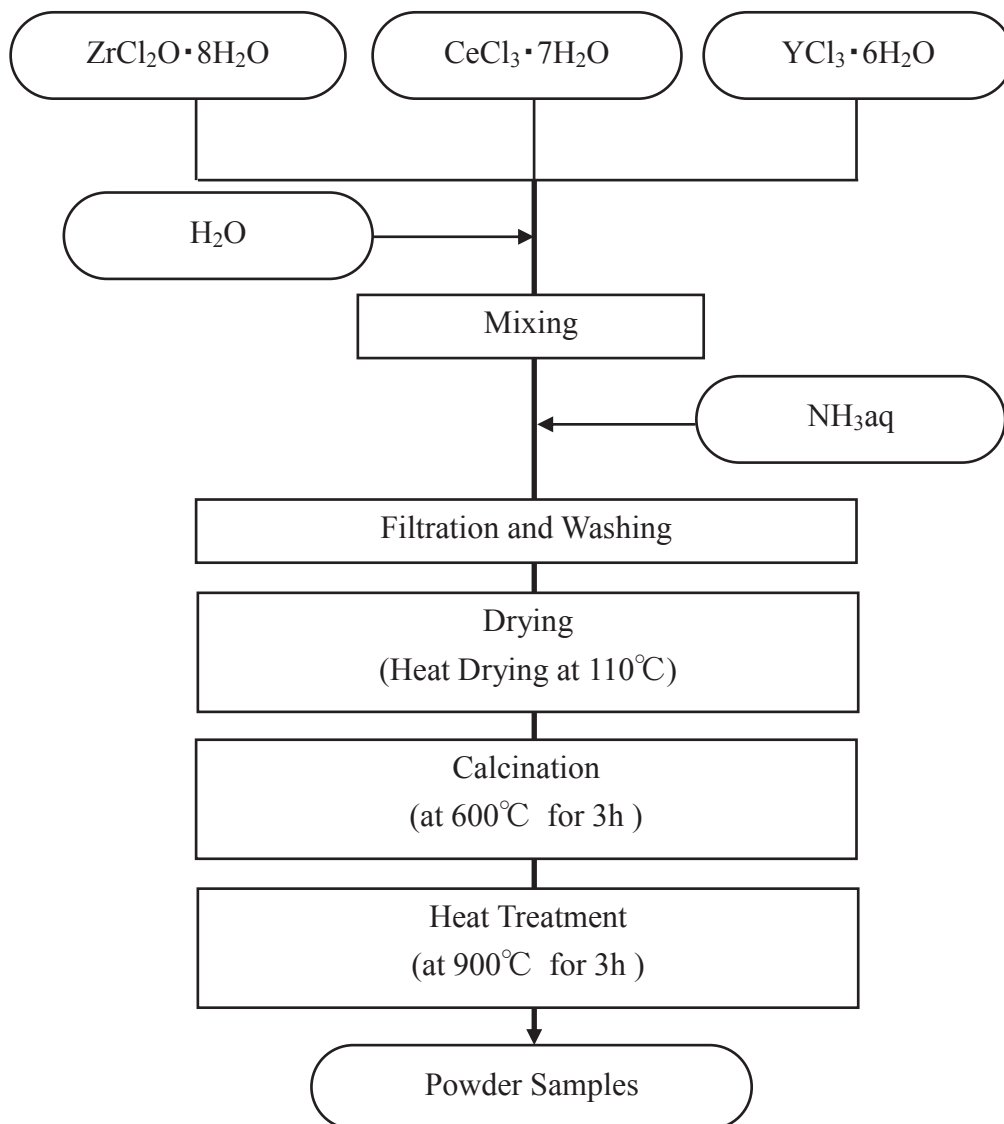
合成試料の構造を評価するため、粉末 X 線回折・ラマン分光を測定した。

X 線回折には、リガク Rint X-ray Diffractometer (RINT-2000) を用いた。

各合成粉末の XRD 結果とラマン分光の結果から結晶構造を推定し、WPPD 法を利用し、格子定数の算出を行なった。WPPD 法のアプリケーションソフトは WPPF3.0 を用いた [1]。

#### 4.2.3 光学的特性の評価

光学的特性を調べるために、測色試験と紫外・可視拡散反射分光法を行った。



**Fig. 4-1.** Schematic illustration of the preparation of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ). samples



### 4.3 結果と考察

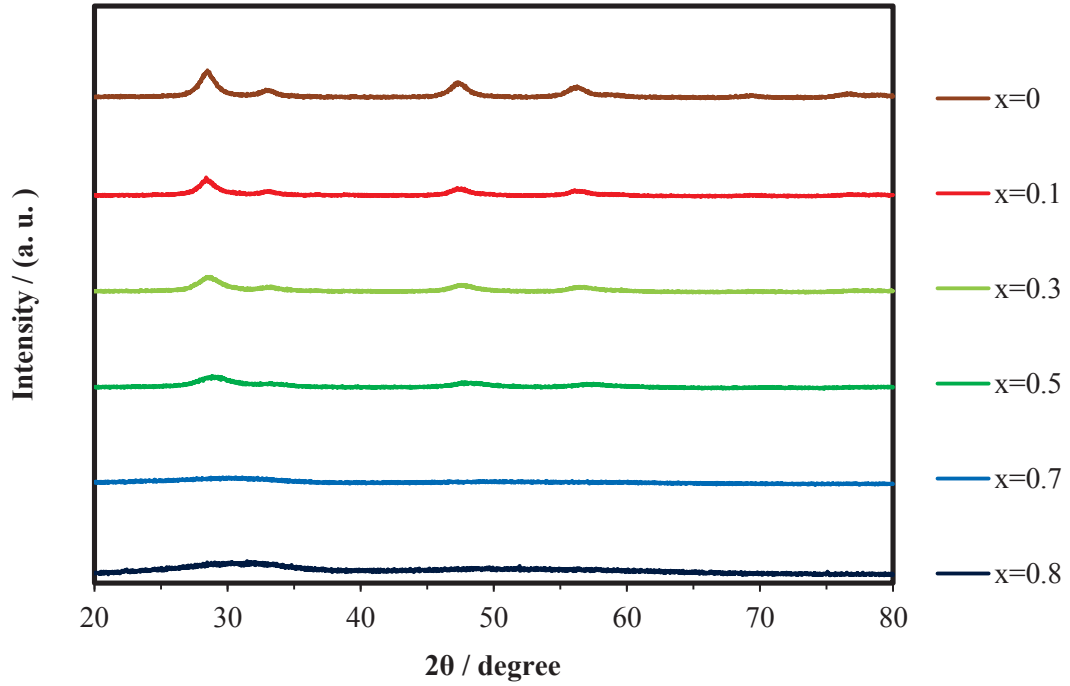
#### 4.3.1 作製試料の構造評価

110°C乾燥後、600°C仮焼後、900°C焼成後の粉末試料について、粉末 X 線回折の結果を Figs. 4-2~4 にそれぞれ示す。熱処理温度が高くなると結晶性は増しているが、合成粉末の X 線回折角度は Zr 含有量の増大に伴い、高角側にシフトしていることがわかる。JCPDS カードから各合成粉末の結晶構造は、すべて立方晶の螢石型構造であると考えられる。

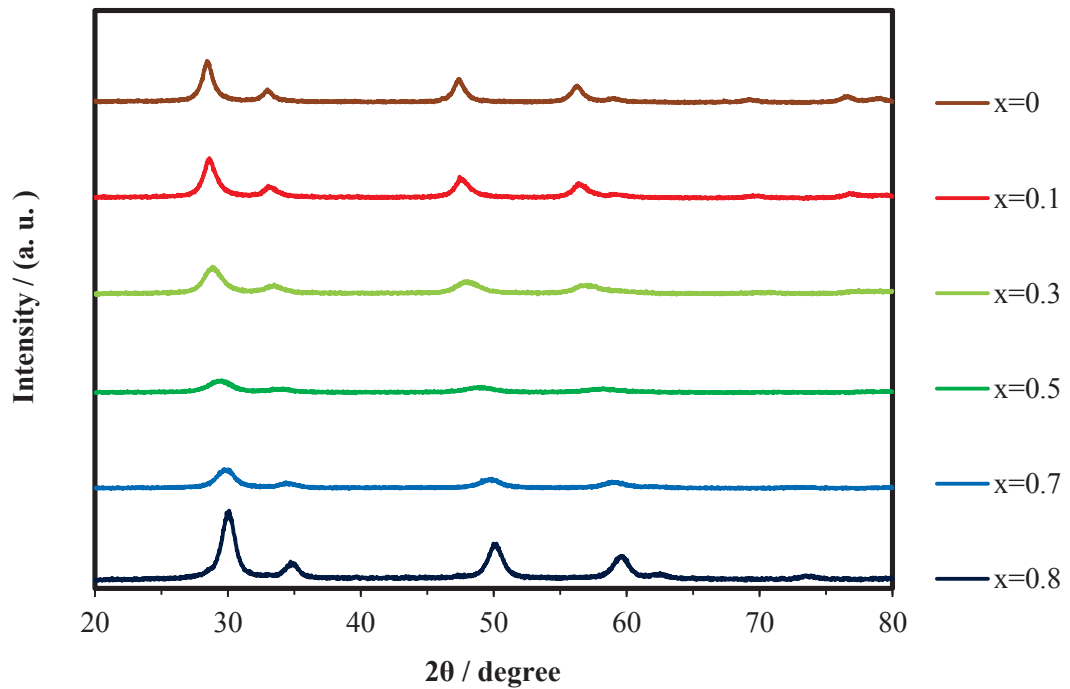
すべての組成において、試料粉末中の固溶体は単相で立方晶の螢石型構造を有しているため、WPPD 法により、その格子定数  $a$  を 900°C で焼成したものと、比較のため 600°C で仮焼した試料粉末についても算出した。その結果を Fig. 4-5 に示し、 $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  における  $x=0.3$  と  $0.7$  のフィッティング結果を Fig. 4-6 に示す。なお、回折線の下線は、観測値と計算値の差を示したものである。フィッティングの良さを示す信頼度因子 (GOF) はそれぞれ、1.022 と 1.043 であった。イオン半径は 8 配位の場合において、 $Zr^{4+}$  イオンが 0.084 nm で、 $Ce^{4+}$  イオンが 0.097 nm であり、 $Zr^{4+}$  イオンの方が小さいため、Zr 含有量が増すにつれ、螢石型構造中の  $Ce^{4+}$  イオンが  $Zr^{4+}$  イオンに置き換わり、格子定数は減少する。しかしながら、Zr 含有量が少ない試料では、ベガード則による完全固溶した場合の長さとは比べると若干長い方にずれている。600°C と 900°C 焼成の比較では、600°C の方でそのずれ方は大きい。

Fig. 4-4 の粉末 X 線回折の結果では、すべての組成において立方晶の螢石型構造が単相で存在することが示されたが、セリアジルコニア複合酸化物では合成法や原料の混合比に応じて、正方晶と立方晶が混在することもある [2, 3]。今回の合成ではそのようなことが認められなかったため、イットリアの添加によりジルコニアの安定化が効果的に行われたと考えられる。また Zr 含有量に応じた回折パターンの変化が高角側へのシフトだけで新たなピークの発生がないことから、各構成元素が固溶体を形成していると考えられる。ただし、その固溶状態は、Fig. 4-5 に示すように格子定数の組成依存性を考えた場合、必ずしも均質ではない。Fig. 4-6 に示すフィッティング結果において、観測値と計算値のばらつきが  $x=0.3$  の方が  $0.7$  より大きいため、Zr 含有量が少ない組成においては Zr が  $CeO_2$  に均質に固溶しておらず、非晶質、あるいは微結晶の形で存在していることが考えられ、焼成温度が高くなるにつれ固溶が進み、そのずれは小さくなると考えられる。

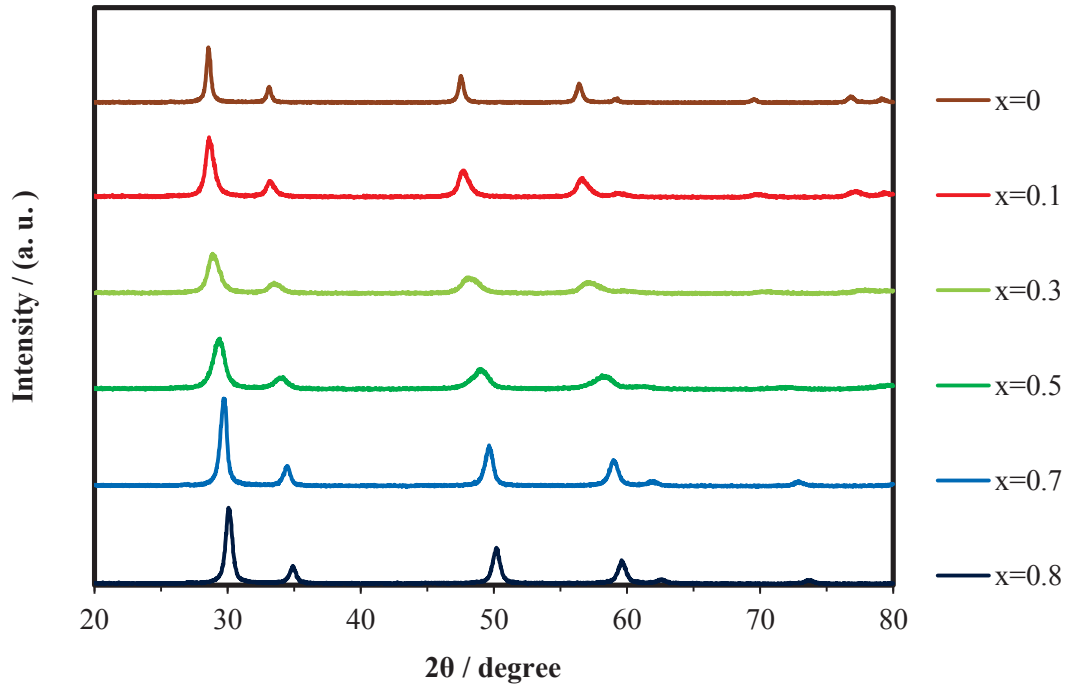
ラマン分光測定の結果を Figs. 4-7~4-9 にそれぞれ示す。 $x=0\sim 0.5$  と  $x=0.7, 0.8$  では明らかに異なったスペクトルを示している。 $x=0\sim 0.5$  では、 $470\text{ cm}^{-1}$  付近に鋭いピークが存在し、 $x$  値の増大に伴いブロードになっているため結晶性は低くなっているが、立方晶螢石型構造をとっていると考えられる。 $x=0.7, 0.8$  では、 $470\text{ cm}^{-1}$  付近にそのピークはなくなっている。全般的にブロードではあるが複数のピークが見られ、正方晶に変化したと考えられる。X 線回折では、 $c/a$  が 1 であるため立方晶との判別が困難であり、生成相は正方晶の歪んだ螢石型構造であると考えられる。



**Fig. 4-2.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



**Fig. 4-3.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3h.



**Fig. 4-4.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

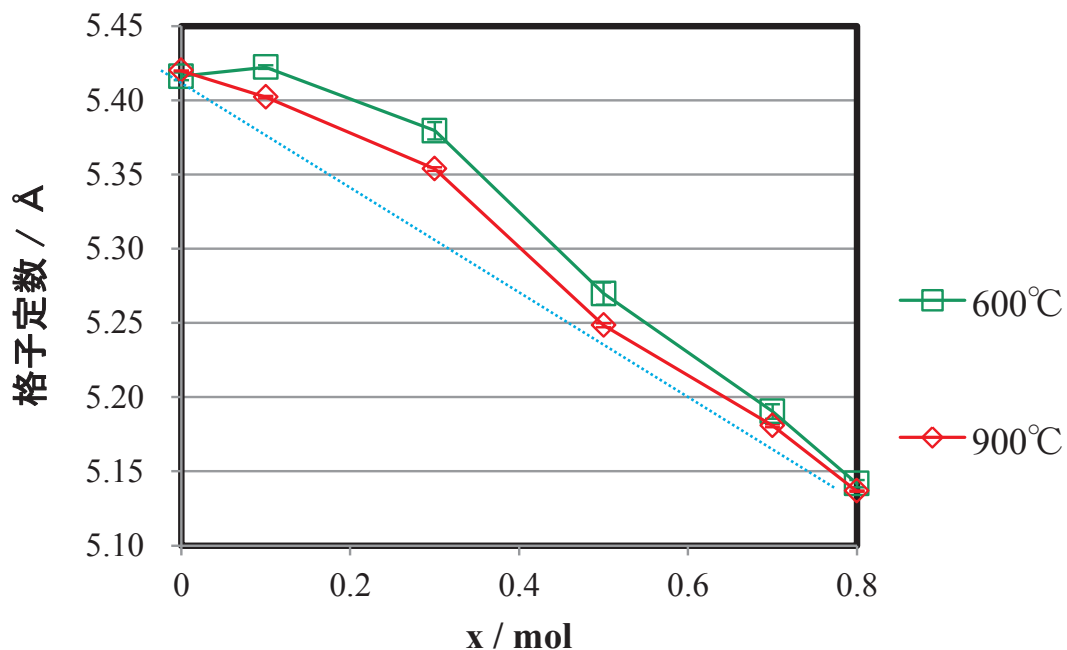


Fig. 4-5. The lattice parameter (a) of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples calculated by WPPD method.

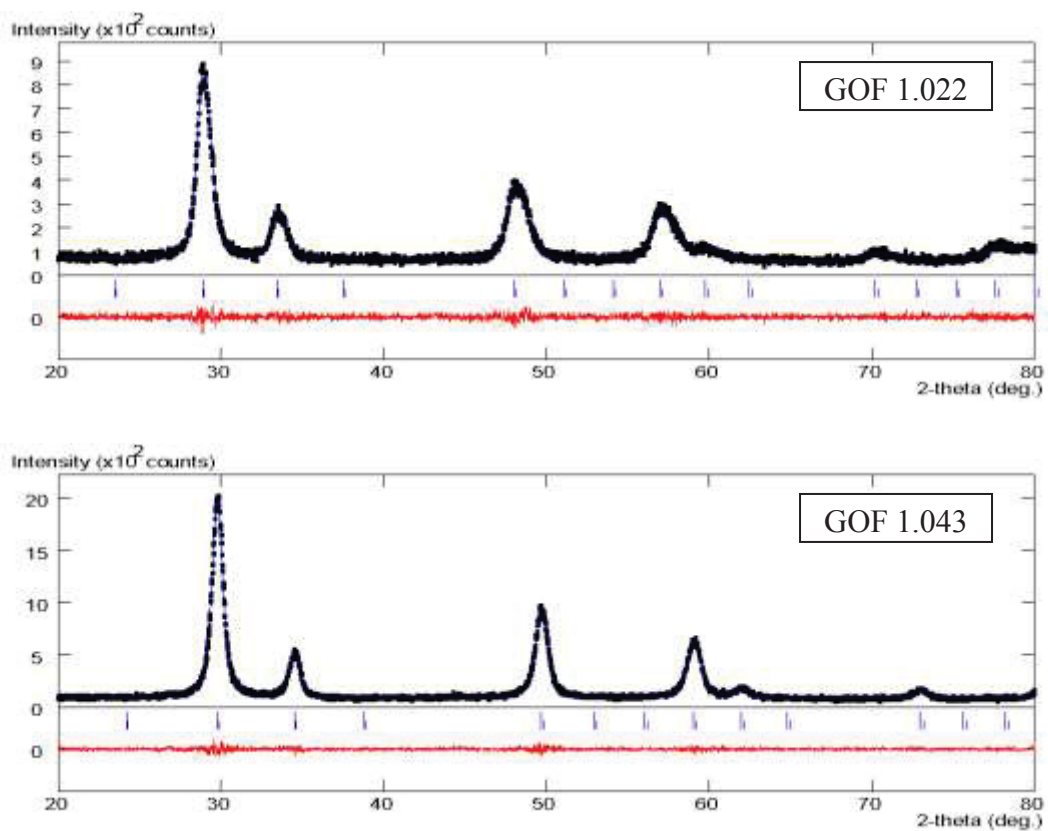
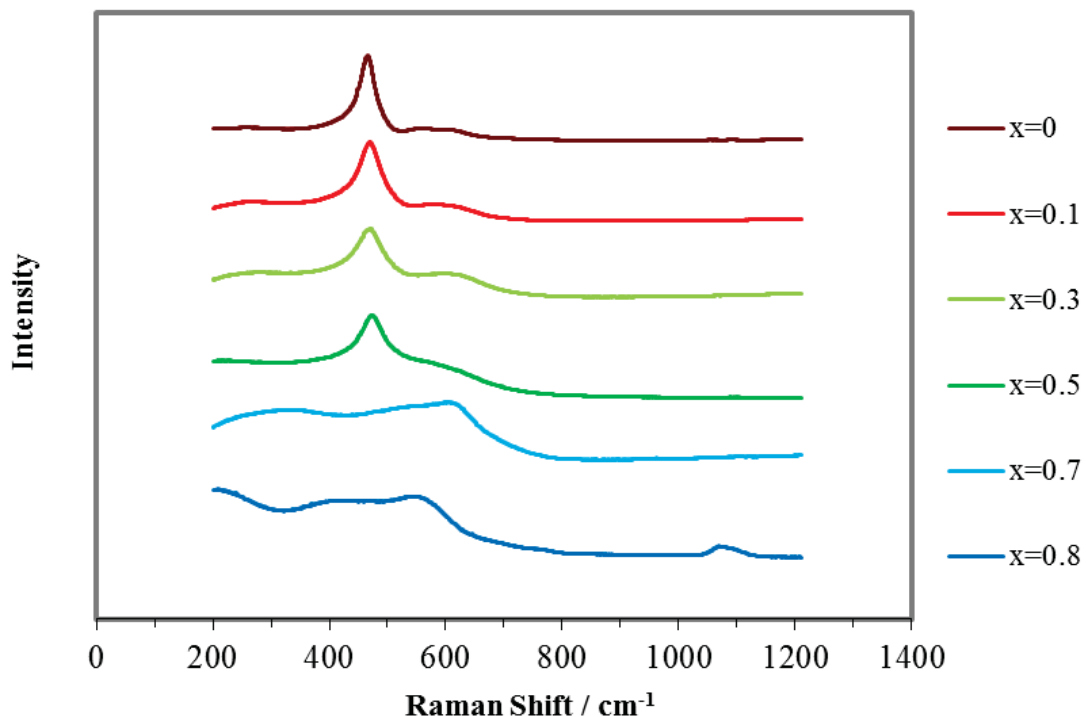
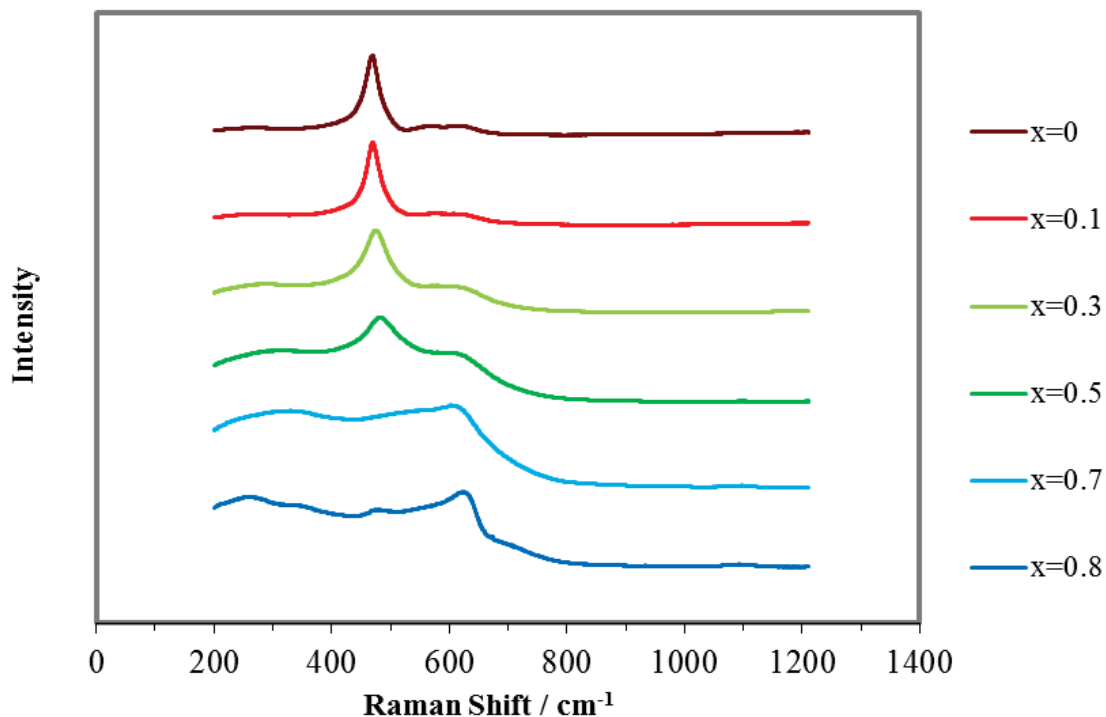


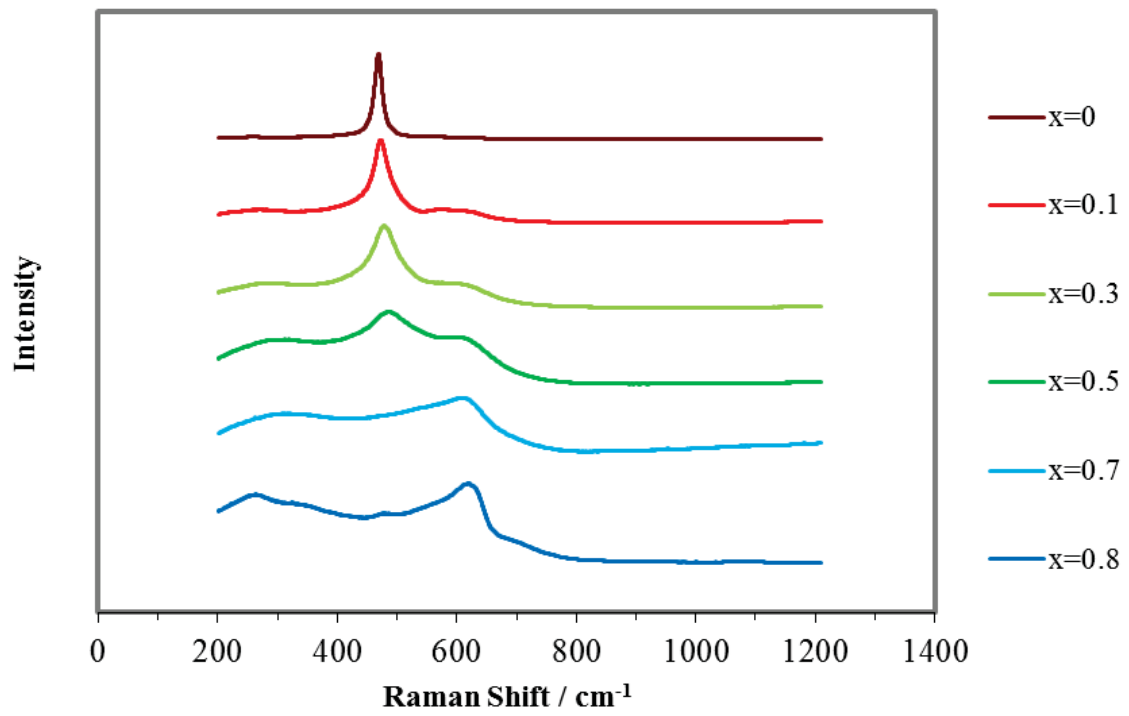
Fig. 4-6. Fitting results for (a)  $x=0.3$  and (b)  $x=0.7$  samples in  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  heated at  $900^\circ\text{C}$ . Difference between observed and calculated profile intensities are plotted at the bottom of the diagram of the same scale as above.



**Fig. 4-7.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, and 0.8) samples after dry heat treatment at 110°C.



**Fig. 4-8.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, and 0.8) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.



**Fig. 4-9.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

#### 4.3.2 光学的性質の評価

測色試験結果を Tables 2-1~2-3 に試料粉末を 110°C で熱乾燥したもの、600°C で仮焼したもの、900°C で焼成したものをそれぞれ示す。Zr 含有量が  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  において、 $x=0.3\sim 0.7$  で  $b^*$  が最も大きくなり、黄色が濃くなる。一方、 $x=0$ 、すなわち Zr を含有しない組成の粉末試料  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$  では黄色は薄く、 $x=0.8$ 、すなわち Ce を含有しない組成の粉末試料  $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$  ではほとんど白色であるため、Ce と Zr が構造中に共存することにより濃い黄色の発色が得られることがわかる。 $a^*$  はすべてについてほぼ 0 であり、赤と緑のどちらの色相も持たず、 $L^*$  はすべて 80 以上で明るい発色を示している。600°C 焼成試料が 110°C 乾燥、900°C 焼成したものより濃い黄色を示した。

黄色の発色は Zr と Ce が共存するとき良好であり、特に  $x=0.3\sim 0.7$  の範囲で最も黄色が強くなった。600°C 焼成の方が 900°C 焼成に比べ、イットリウムへの固溶が進まなかったが、黄色がより強く表れた。固溶体中のイットリウムが少なく発色への影響が小さくなるためではないかと考えられる。 $x=0.3, 0.5, 0.7$  の 600°C と 900°C 焼成を比較すると、 $x=0.3, 0.7$  は 900°C 焼成で  $b^*$  値の減少が大きく、 $x=0.5$  ではそれほどの減少がない。 $x=0.3$  では X 線回折結果から固溶が均質でなかったものがより高温で焼成することにより粉末の均質性が増していることからイットリウムドーピングが色を弱めている可能性もある。 $x=0.7$  では、Zr リッチの組成で酸素の変位をとめない対称性の低い正方晶の結晶構造をとりやすいため高温での焼成で微視的な構造変化があることが推測される。一方、中間の  $x=0.5$  では立方晶相が安定で 600°C でも均質化されており高温焼成してもそれほどの変化はなかったため色の変化がなかったと考えられる。このように、色の変化は、螢石型構造中の  $Ce^{4+}$  イオンがイオン半径の小さな  $Zr^{4+}$  イオンに置換して起こる微視的な歪みを反映してと考えられる。

Figs. 4-10~4-15 に、110°C、600°C、900°C の熱処理を行った各試料粉末の拡散反射の入射波長に対する反射率と式(2-1)により算出した入射波長に対する KM 関数をそれぞれ示す。

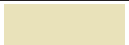





$Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  において、900 で熱処理した試料では、 $x=0.5$  で反射率曲線が最も高波長側にシフトしており、可視光領域のうち、紫、青に相当する低波長側の 400 nm 付近の反射が減少している。KM 関数では、 $x=0.8$  以外の試料に対して、300 nm にピークが存在し、Zr 含有量が  $x=0\sim 0.5$  については、320~340 nm の範囲にもうひとつのピークの存在が認められた。後者のピークは  $x$  の値が大きくなるにつれ目立たなくなるが、同時に吸収端が可視光領域の方に移動していることがわかる。

Fig. 4-14 において 900°C 熱処理試料では、 $x=0.3\sim 0.7$  で最も大きく可視光領域へのシフトが起こっていることがわかる。紫、青に相当する波長の可視光の吸収が最も大きくその補色である黄色の発色が強くなると考えられる。Fig. 4-15 での 300 nm 付近の 2 つのピークは、300 nm ピークが表面上にある低配位の  $Ce^{4+}$  と  $O^{2-}$  の間の電荷移動遷移によるもの、320~340 nm のピークが  $CeO_2$  のバンド間遷移によるものと提案されている [4]。Zr 含有量  $x=0\sim 0.3$  の範囲内では、Zr 含有量が増すにつれて  $CeO_2$  のバン







ド間遷移による吸収端が可視光域まで延びて、 $x=0.3\sim 0.7$ で最も高波長へ延びることがわかる。 $x=0.8$ では、ほとんど紫外可視領域の吸収はほとんどない。このことから、 $x=0.3\sim 0.7$ の範囲で $\text{CeO}_2$ に $\text{Zr}$ を導入することにより、元から存在する $\text{CeO}_2$ 中の欠陥と $\text{Zr}$ まわりの酸素の電子配置に変化が生じ可視光の吸収が生じると考えられる。









**Table 4-1.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, and 0.8) samples after dry heat treatment at 110°C.

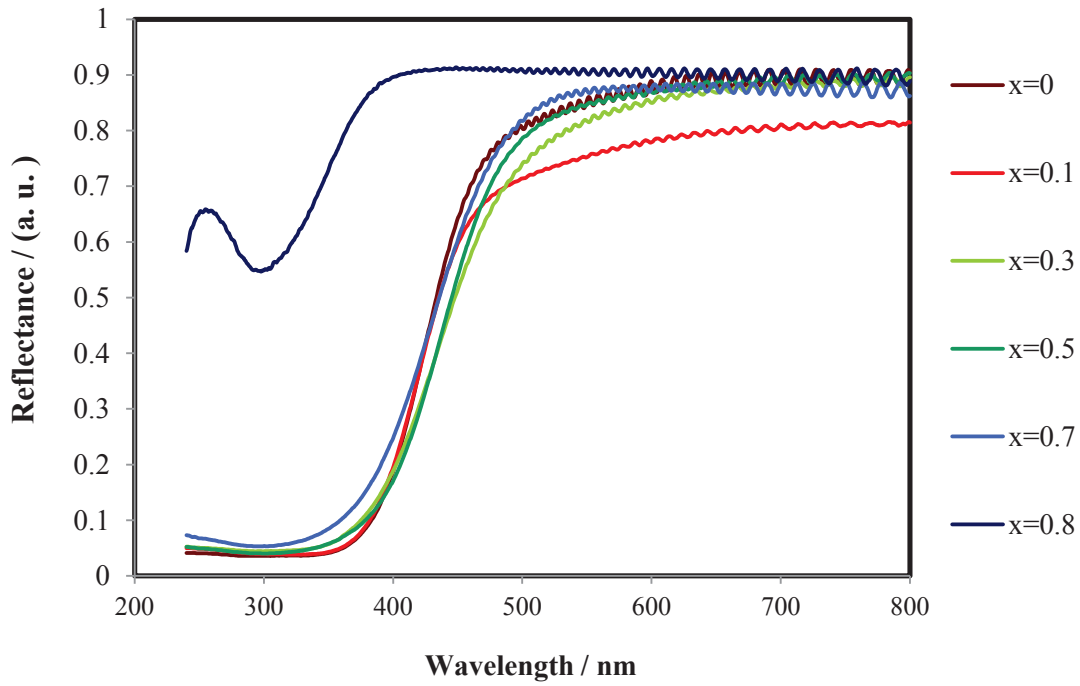
x	L*	a*	b*	
0	90	-4	20	
0.1	90	-3	19	
0.3	85	-2	28	
0.5	86	-4	32	
0.7	88	-4	30	
0.8	94	0	2	

**Table 4-2.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, and 0.8) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

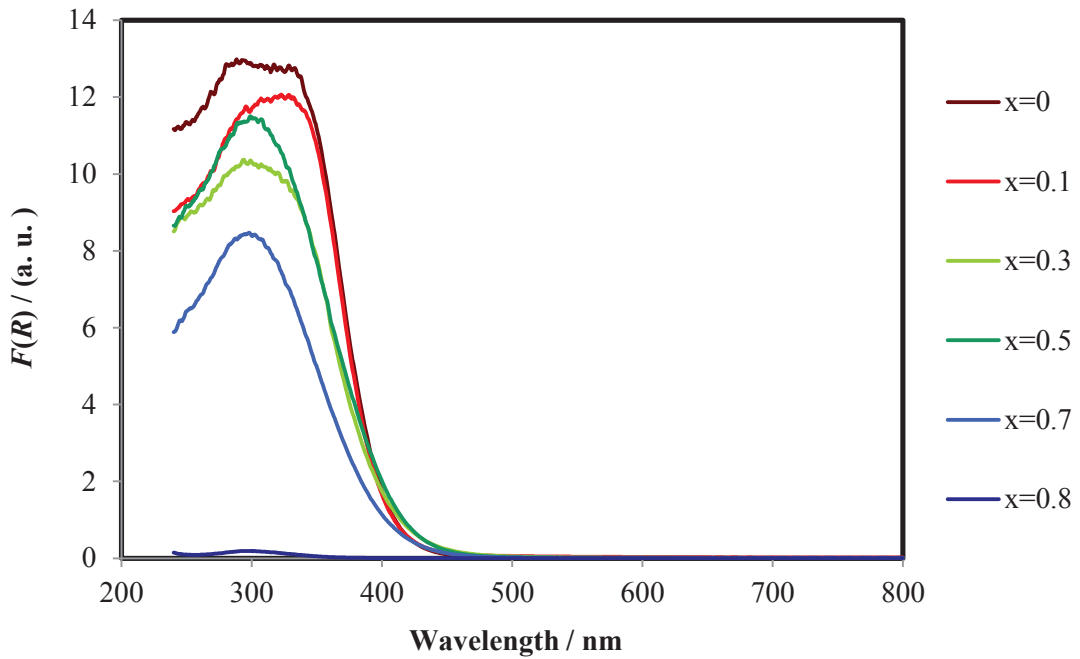
x	L*	a*	b*	
0	87	0	19	
0.1	85	-1	31	
0.3	82	0	39	
0.5	85	0	40	
0.7	90	-3	30	
0.8	95	0	2	

**Table 4-3.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, and 0.8) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

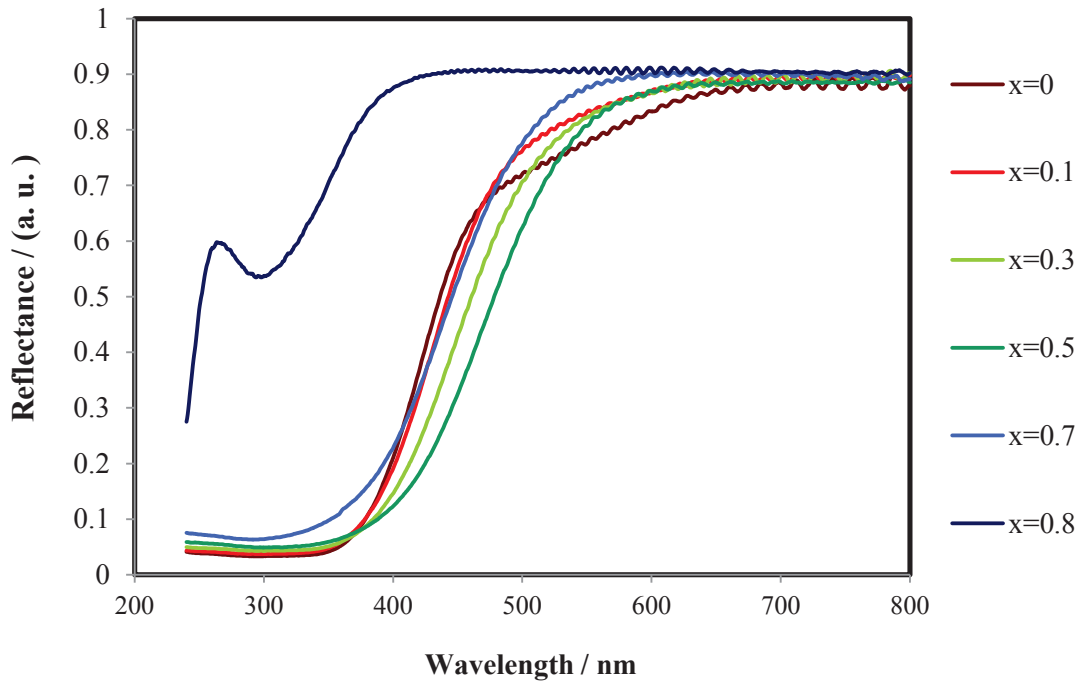
x	L*	a*	b*	
0	83	2	21	
0.1	86	-1	25	
0.3	84	-2	34	
0.5	86	-1	35	
0.7	90	-3	26	
0.8	92	0	5	



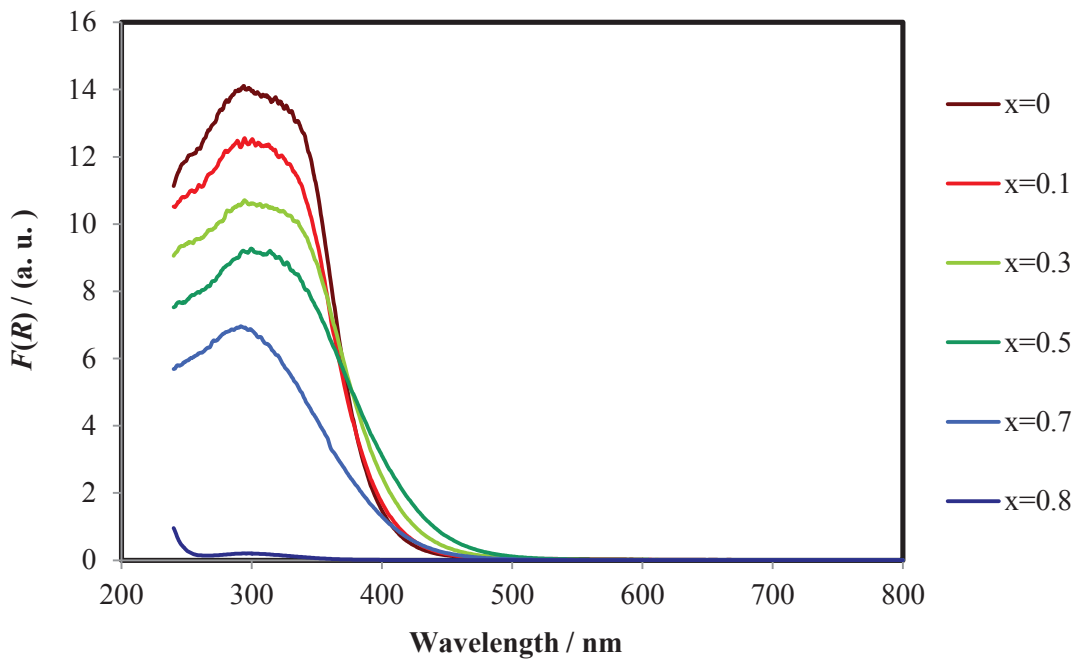
**Fig. 4-10.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



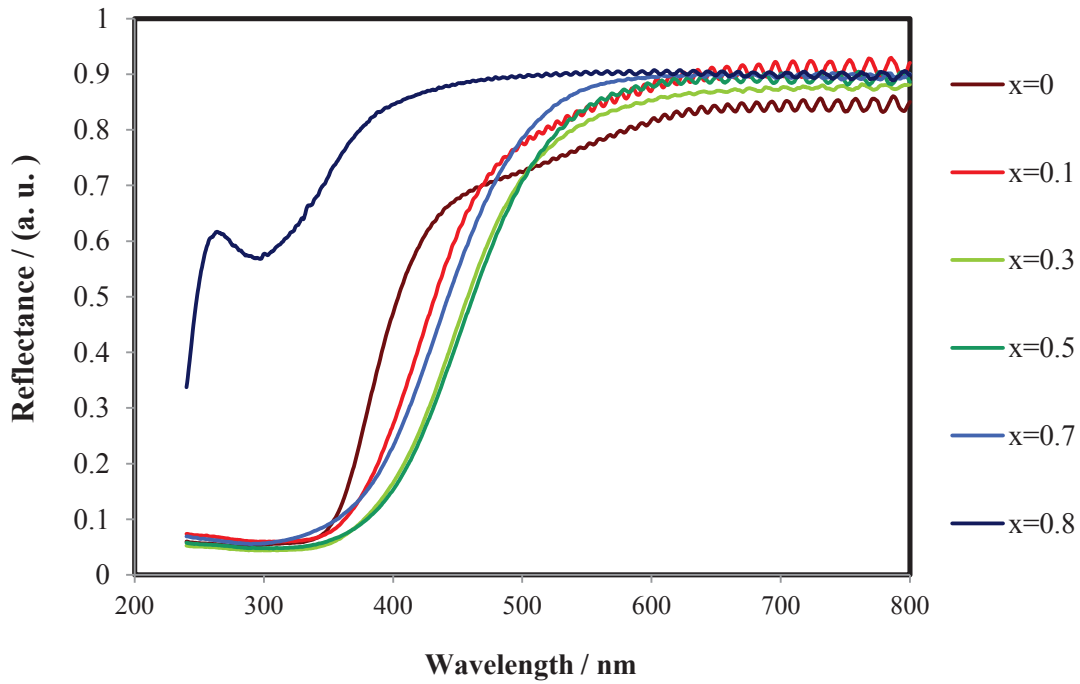
**Fig. 4-11.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



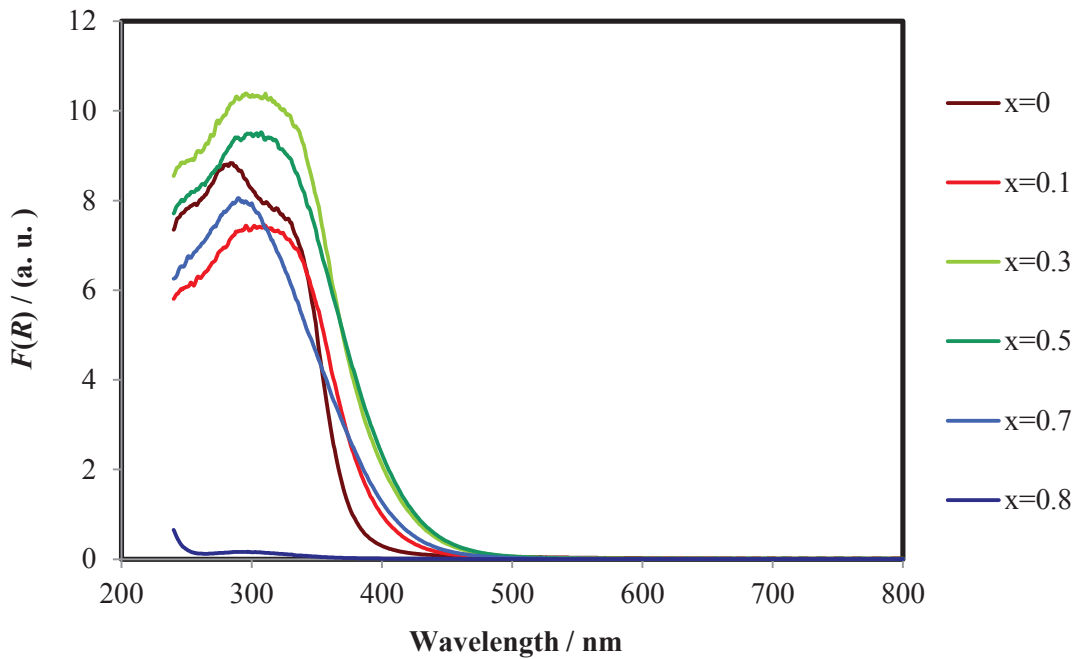
**Fig. 4-12.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 4-13.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 4-14.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 4-15.** KM functions,  $F(R)$  of the  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $0.8$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

	試料熱処理温度(°C)		
x	110	600	900
0			
0.1			
0.3			
0.5			
0.7			
0.8			

Fig.  $Zr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{1.9}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8)のサンプル写真

#### 4.4 まとめ

セリアージルコニア-イットリア系酸化物を中和共沈法により合成した。作製した試料は XRD の結果より Zr 含有量にかかわらず全組成にわたり単一の立方晶である蛍石型構造を持つ固溶体を形成しているようにみえたがラマン分光の結果において、 $x=0.7, 0.8$  では  $x=0\sim 0.5$  とは、ラマンスペクトルが大きく異なり、単相の正方晶の歪んだ蛍石型構造を持つ固溶体を形成していると考えられる。Zr 含有量が増すにつれ格子サイズは小さくなる。しかし、焼成温度が  $600^{\circ}\text{C}$  では、Zr 含有量が少ない組成で Zr が十分固溶せず一部が非晶質の状態が存在することが考えられる。黄色の発色は  $x=0.3\sim 0.7$  で最も濃く、顔料として利用できる可能性があると考えられる。発色の原因として  $320\sim 340\text{ nm}$  に  $\text{CeO}_2$  バンド間遷移による光吸収があり、Zr 含有量の増加に伴って可視光域まで吸収が及んで、これが  $x=0.3\sim 0.7$  で最大となることで紫、青の相当する光が吸収され、その補色である黄色の発色が得られたと推定される。

参考文献 (第 4 章)

- [1] H. Toraya, “Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model: application to X-ray powder diffraction data”, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 19, pp. 440-447 (1986).
- [2] W. Mista, T. Rayment, J. Hanuza and L. Macalik, “Synthesis and characterization of metastable  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution obtained by polymerized complex method”, *Materials Science-Poland*, Vol. 22, No. 2, pp. 153–170 (2004).
- [3] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, and B. Delmon, “Characterization of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods”, *Chemistry of Materials*, Vol. 15, pp. 395-403 (2003).
- [4] G. Ranga Rao and H. Ranjan Sahu, “XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solutions synthesized by combustion method”, *Proceedings of the Indian Academy of Science (Chemical Science)*, Vol. 113, Nos. 5 and 6, pp. 651-658 (2001).





## 第5章 酸化鉄を導入したセリアジルコニア材料の合成と評価

### 5.1 目的

酸化鉄(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )は、一般に弁柄という赤色系の顔料として知られ、広範な材料の着色に用いられている。陶磁器産業でも、上絵具、釉、色土等に用いられているが、焼いた場合には、粒成長して黒くなることが知られている。熱的安定性を向上させるため、ジルコン、スピネルなどの構造を有する様々な材料に鉄を添加することが考えられているが、赤色として十分と言えるものは得られにくい [1-5]。カドミウム、セレン、クロム等、鉄以外を用いた顔料については環境や安全性に問題があり、酸化鉄以外に有力な顔料はほとんどないのが現状である。赤色、暖色系の研究では、このように有用な酸化鉄をさらに有効に利用した新規顔料の開発が考えられる。

本研究では、黄色の発色を有し、耐熱性が高いと考えられるセリアジルコニア系材料に鉄を導入して赤、橙、黄の暖色系の新規な着色を検討する。成分の均質化を図るため中和共沈法による合成を行い、その結晶構造と光学的特性について評価を行った。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試料粉末の作製

以下の3つの系を中和共沈法により合成した。

(Fe0.01系)  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ )

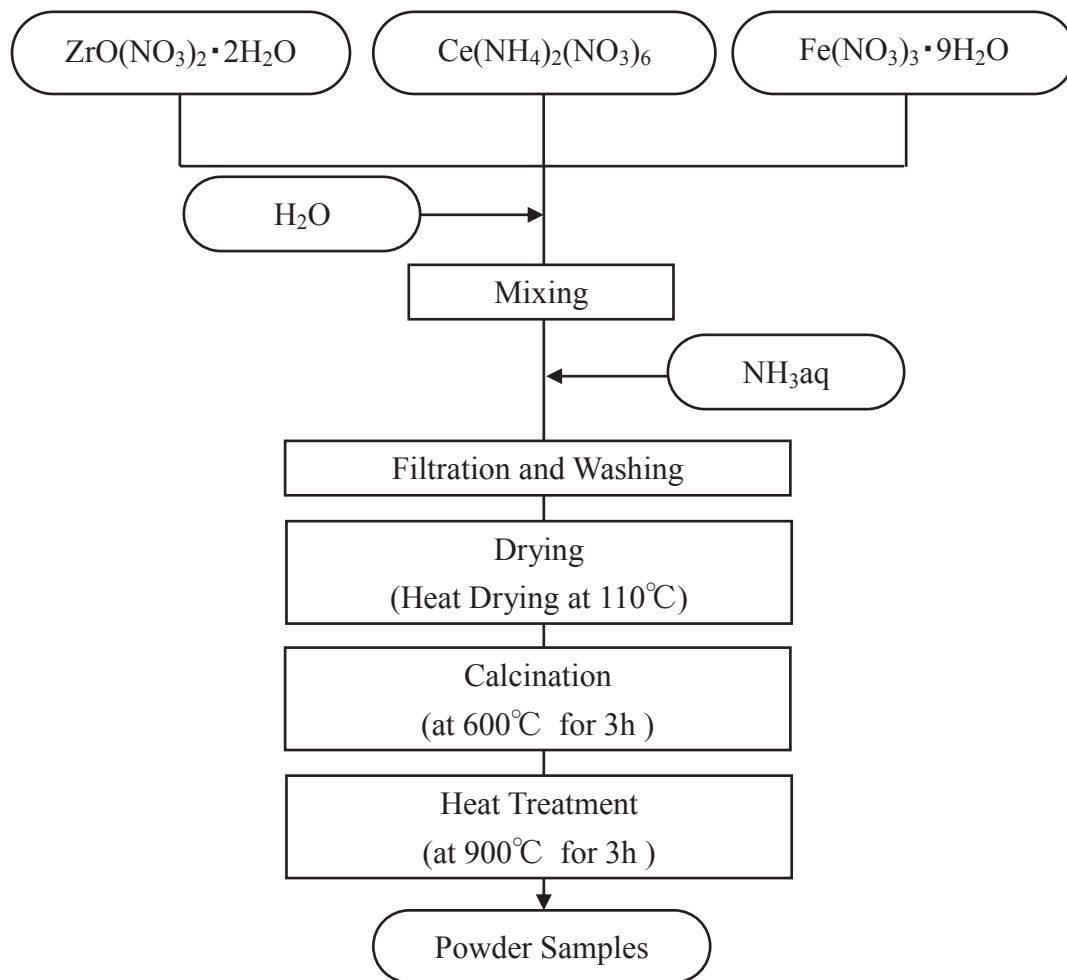
(Fe0.05系)  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ )

(CF系)  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ )

使用原料は以下のとおりである。

- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  二硝酸ジルコニウム(IV)オキシド水和物 和光純薬工業 (株)
- $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  硝酸二アンモニウムセリウム (IV) 和光純薬工業 (株)
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  硝酸鉄九水和物 和光純薬工業 (株)
- $\text{NH}_3$  aq (25%) アンモニア水 和光純薬工業 (株)

Fig. 5-1 に試料作製手順のフローチャートを示す。



**Fig. 5-1.** Schematic illustration of the preparation of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> samples.

### 5.2.2 作製試料の構造評価

結晶構造の情報を得るため、X線回折とラマン分光を行った。

X線回折は、MiniFlex II（リガク）を用いた。

ラマン分光測定は日本分光 NRS-3100 を使用した。

### 5.2.3 光学的特性の評価

作製試料の光学的特性を評価するため、測色試験と紫外・可視拡散反射分光法を行った。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 Fe0.01 系, Fe0.05 系

##### 5.3.1.1 作製試料の構造評価

Fe0.01 系試料,  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , および  $900^\circ\text{C}$  の各温度で熱処理後の試料について, 粉末 X 線回折の結果を Figs. 5-2~5-4 にそれぞれ示す.

$110^\circ\text{C}$  で乾燥した試料では幅広い回折ピークを示しており, 結晶性は低いことがわかる.  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  で熱処理すると回折ピークは鋭くなり, 結晶性が増している.  $900^\circ\text{C}$  で熱処理された試料には,  $x=0\sim 0.60$  の範囲では蛍石型構造の立方晶相,  $x=0.80$  では正方晶相,  $x=0.99$  では単斜晶相がそれぞれ単相で存在していた.  $x=0\sim 0.8$  の範囲においては  $x$  値の増加に伴い X 線回折角度は高角側にシフトしていることが認められる. 8 配位のイオン半径は,  $Ce^{4+}$  が  $0.097\text{ nm}$ ,  $Zr^{4+}$  が  $0.084\text{ nm}$  であり, 置換型固溶体の形成により結晶格子が  $x$  の増加にともない収縮するためと考えられる.  $x=0.99$  については,  $600^\circ\text{C}$  で熱処理した試料では  $2\theta=30^\circ$  付近に正方晶と考えられる回折ピークが認められるため, 単斜晶相とわずかな正方晶相が共存していることが考えられるが,  $900^\circ\text{C}$  では正方晶の存在は認められない.

Fe0.05 系試料,  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , および  $900^\circ\text{C}$  の各温度で熱処理された試料について, 粉末 X 線回折の結果を Figs. 5-5~5-7 にそれぞれ示す. Fe0.01 系と同様, 熱処理温度の上昇とともに結晶性も増している.  $900^\circ\text{C}$  で熱処理された試料には,  $x=0\sim 0.60$  の範囲では蛍石型構造の立方晶相,  $x=0.80$  は正方晶相,  $x=0.95$  は単斜晶相がそれぞれ単相で存在していた.  $x=0.95$  については,  $600^\circ\text{C}$  で熱処理した試料では,  $30^\circ$  付近に正方晶の回折ピークが認められるが, Fe0.01 系の  $x=0.99$  の試料と比較すると, ピーク強度が高いため, 正方晶の存在割合が高くなっており,  $Fe_2O_3$  の導入により  $ZrO_2$  が正方晶に安定化されていると考えられる.

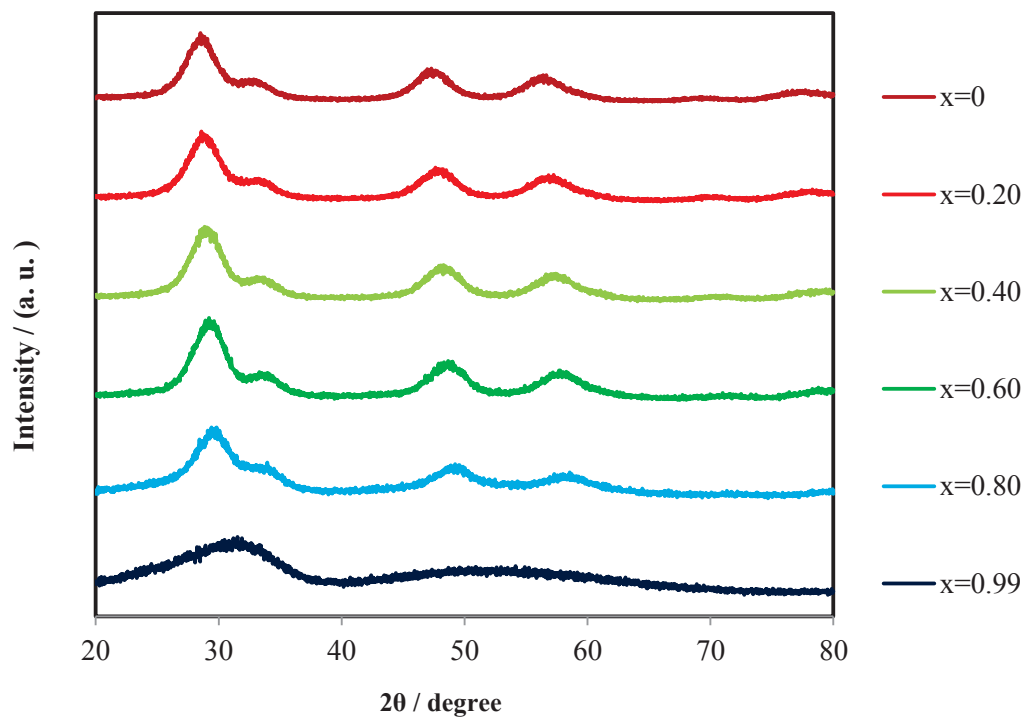
Fe0.01 系試料,  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , および  $900^\circ\text{C}$  の各温度で熱処理された試料について, ラマン分光の結果を Fig. 5-8~5-10 に示す. 熱処理温度の上昇とともにバンドのピーク幅は減少している.  $900^\circ\text{C}$  で熱処理した試料では,  $x=0\sim 0.60$  の範囲まで  $460\text{ cm}^{-1}$  付近のシフトが最も高いピークを示している. これは,  $CeO_2$  立方晶蛍石型の構造によるものであり, この組成範囲では,  $ZrO_2$  を導入した  $CeO_2$  が存在するものと考えられる.  $x$  値の増加に伴い,  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$  に弱いピークが現れるのがわかる. これらは, セリアジルコニア固溶体では, 酸素変位, 酸素脱離による格子欠陥によるものといわれている[6,7].  $x=0.80$  では  $460\text{ cm}^{-1}$  付近の強度の高いシフトはなくなり, 代わりに数本のピークが見られるようになる. 立方晶蛍石型構造から正方晶に変化すると認められるピーク本数は理論上 1 本から 6 本に変わり[8], 得られた結果から正方晶相の生成が考えられる.  $x=0.99$  では本数がさらに増えており, 理論上では 18 本存在する単斜晶相の生成が考えられる.

Fe0.05 系試料,  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,

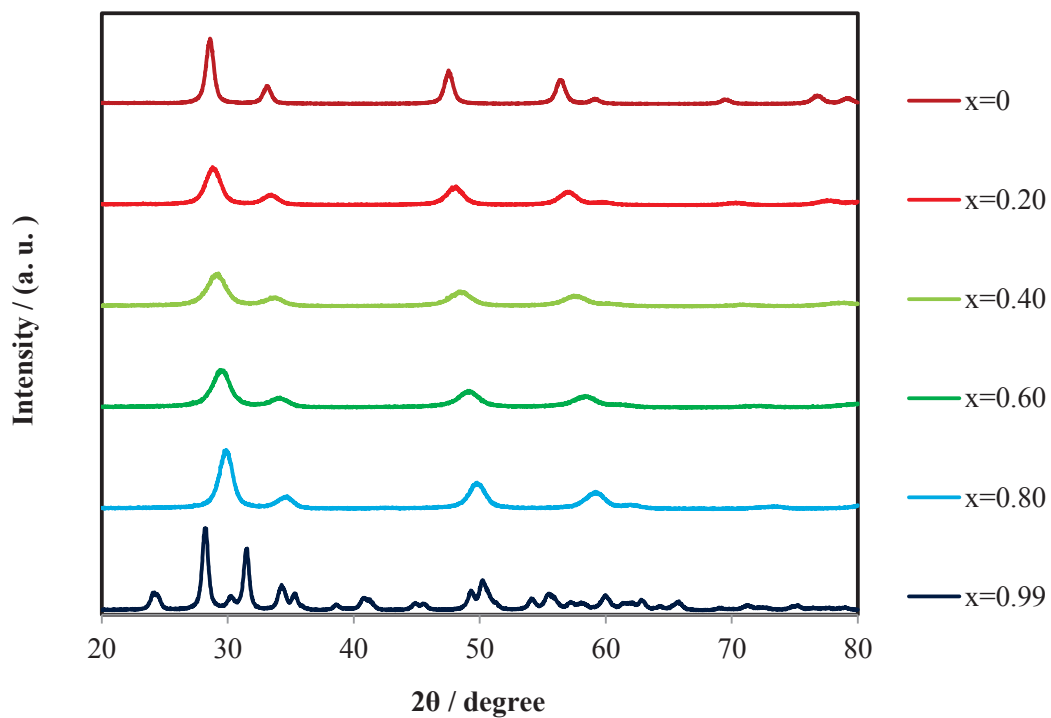
および 900°C の各温度で熱処理された試料について、ラマン分光の結果を Fig. 5-11~5-13 に示す。Fe<sub>0.01</sub> 系と同様、x=0~0.60 までの範囲では、460 cm<sup>-1</sup> 付近に高強度のピークがあり、立方晶蛍石型構造を示している。X 線回折の結果から x=0.80, 0.95 では正方晶相、単斜晶相が存在すると考えられたが、ピークは Fe<sub>0.01</sub> 系と比べるとブロードになっており、結晶性が低いと考えられる。

x=0~0.40 までの範囲において、210 cm<sup>-1</sup> と 280 cm<sup>-1</sup> 付近にわずかにピークが認められるが、これらのピークが、Fig. 5-14 に示した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のラマンスペクトルにも認められるため、表面に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が析出したと考えられる。

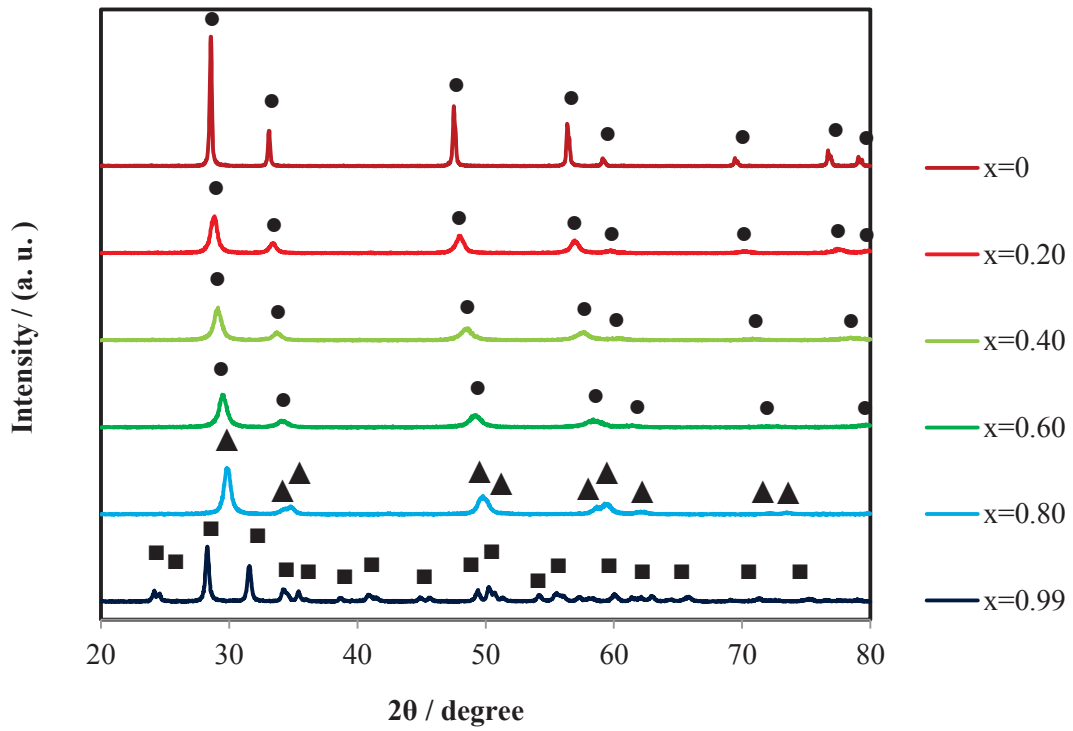
(XRD Fe<sub>0.01</sub> 系)



**Fig. 5-2.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .

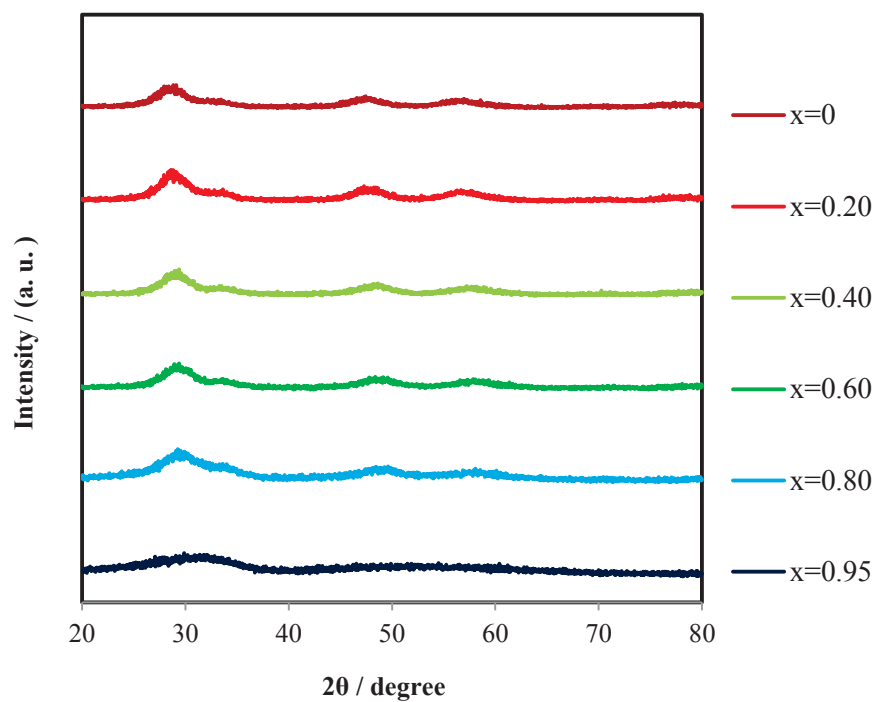


**Fig. 5-3.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

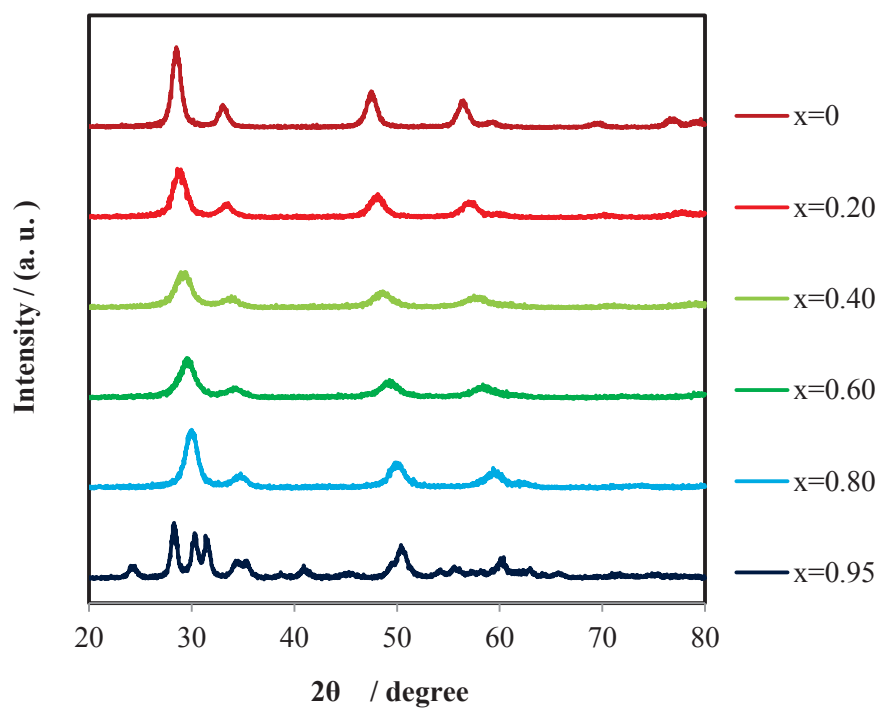


**Fig. 5-4.** X-ray diffraction patterns of the  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h (●, cubic; ▲, tetragonal; ■, monoclinic).

(XRD Fe<sub>0.05</sub> 系)

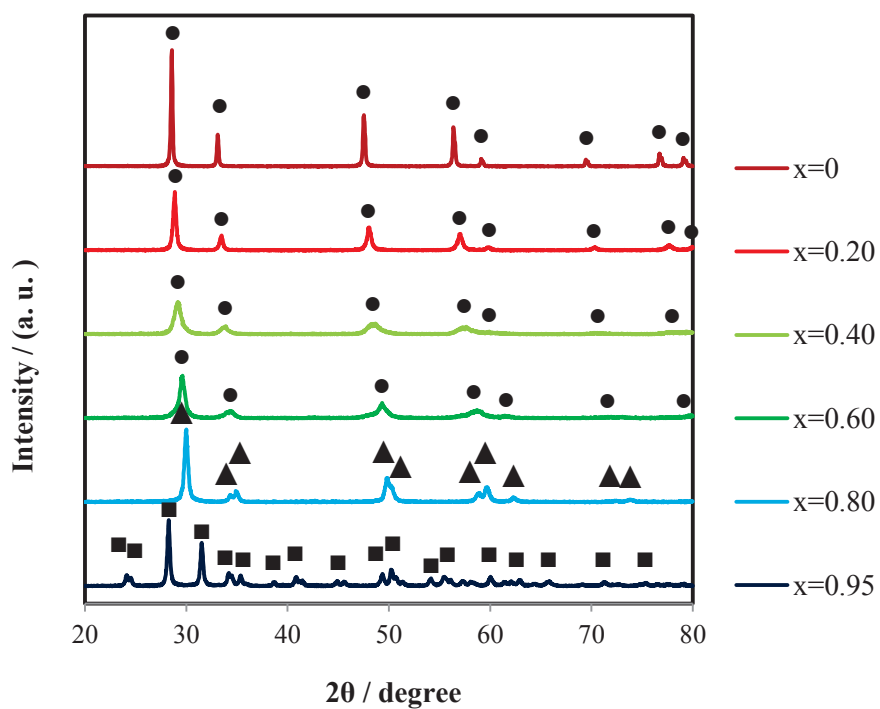


**Fig. 5-5.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



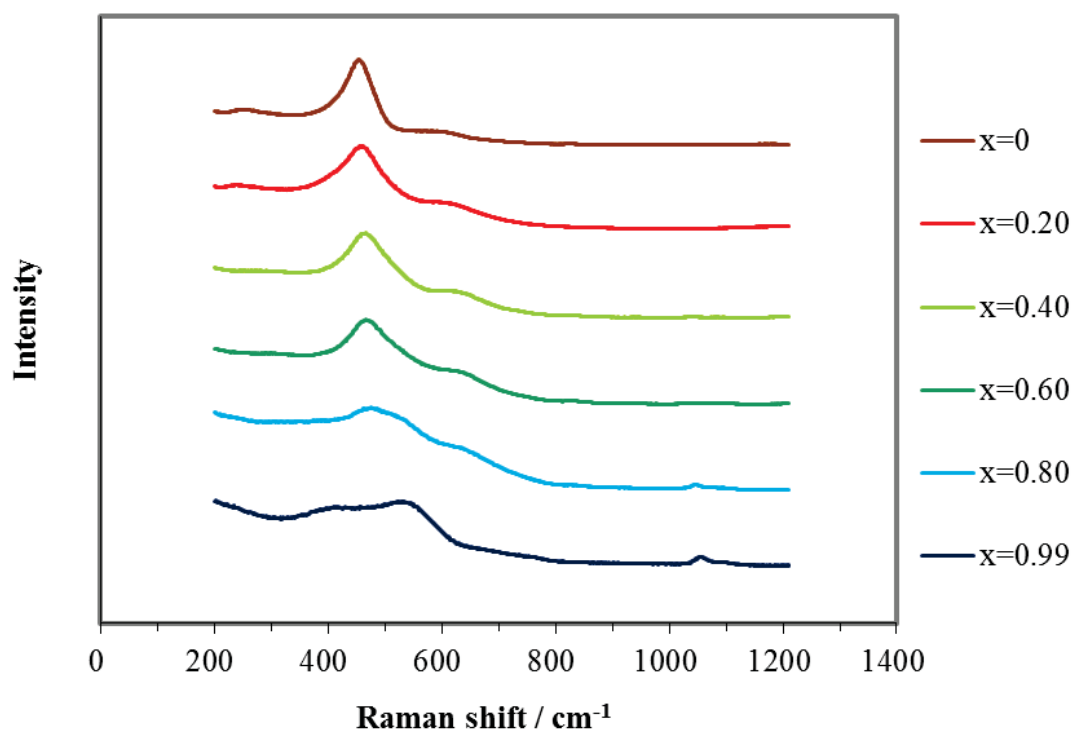
**Fig. 5-6.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



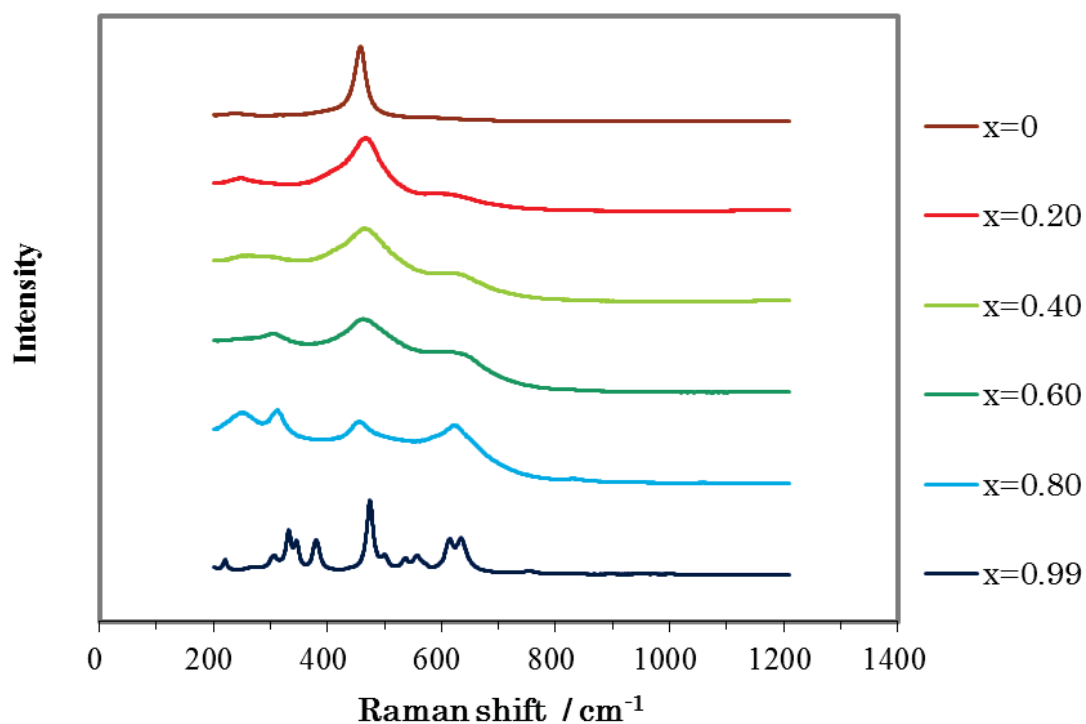


**Fig. 5-7.** X-ray diffraction patterns of the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h (●, cubic; ▲, tetragonal; ■, monoclinic).

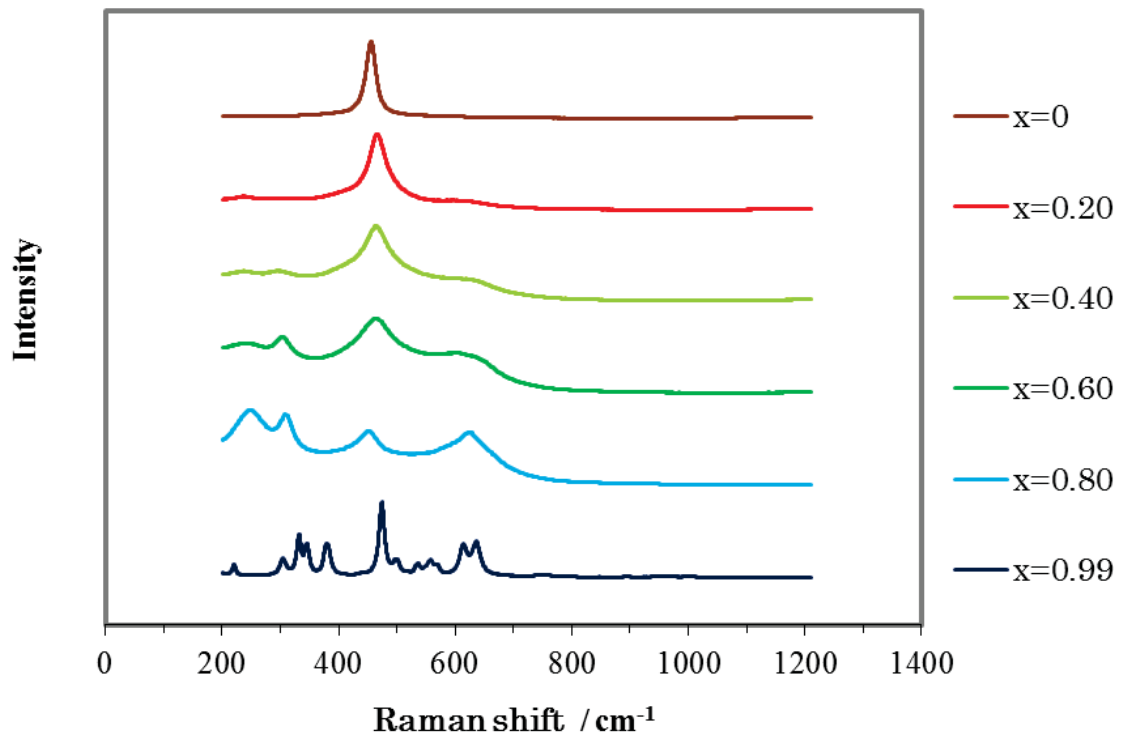
(ラマン分光 Fe0.01系)



**Fig. 5-8.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



**Fig. 5-9.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 5-10.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ C$  for 3 h.

(ラマン分光 Fe0.05系)

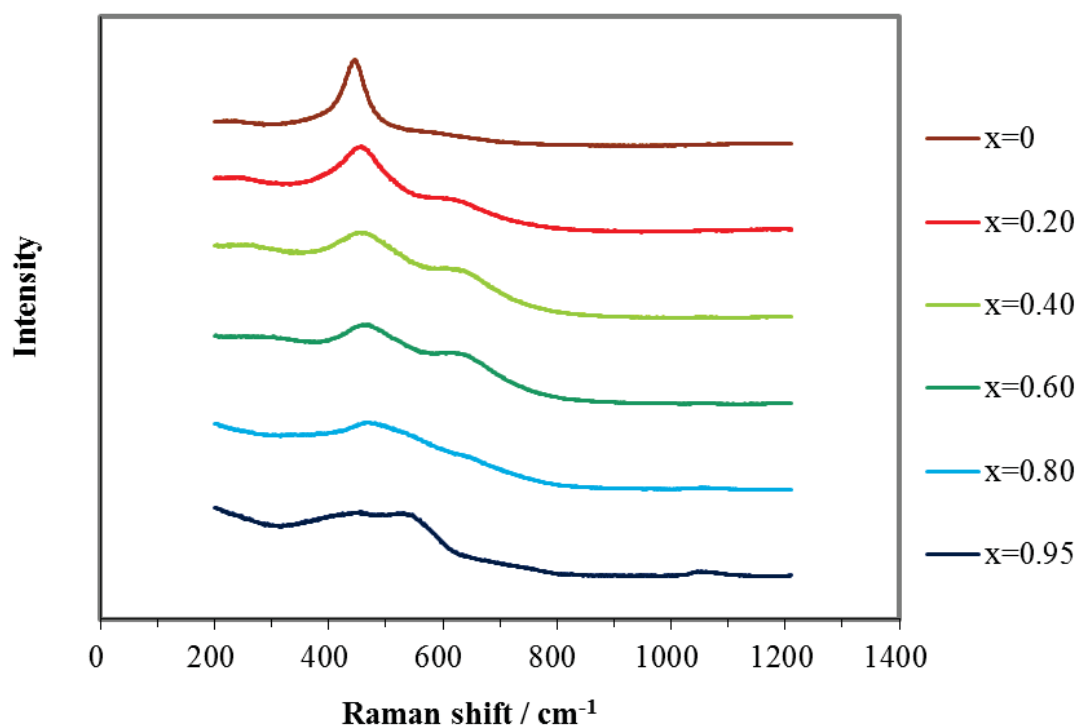


Fig. 5-11. Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .

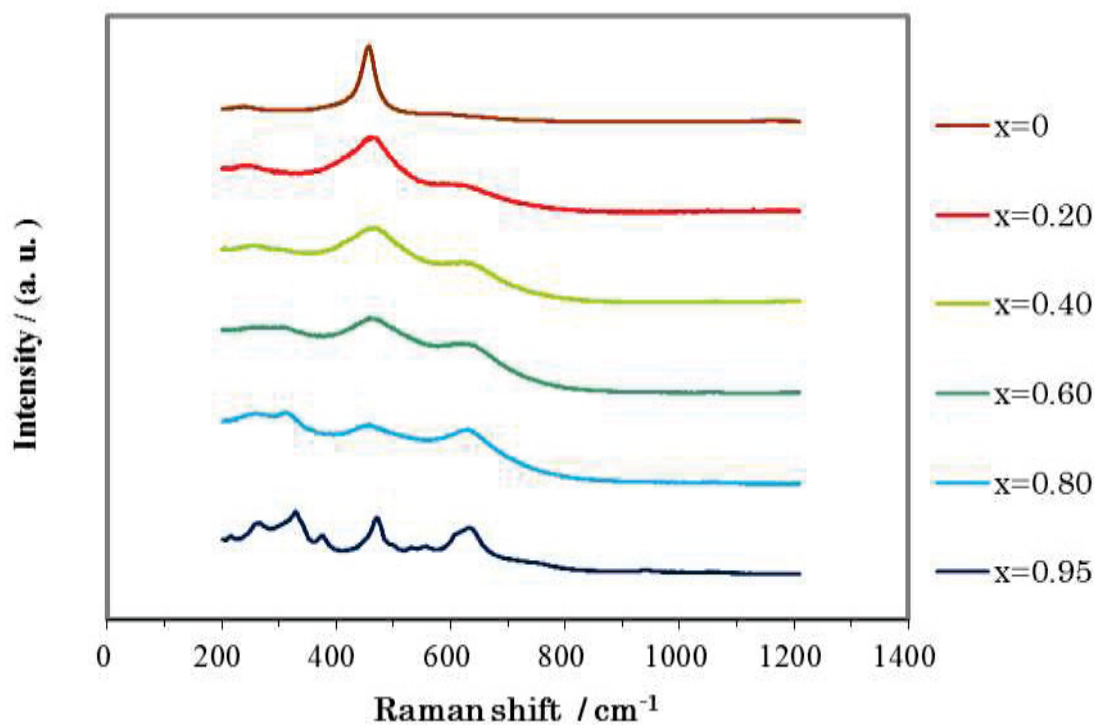
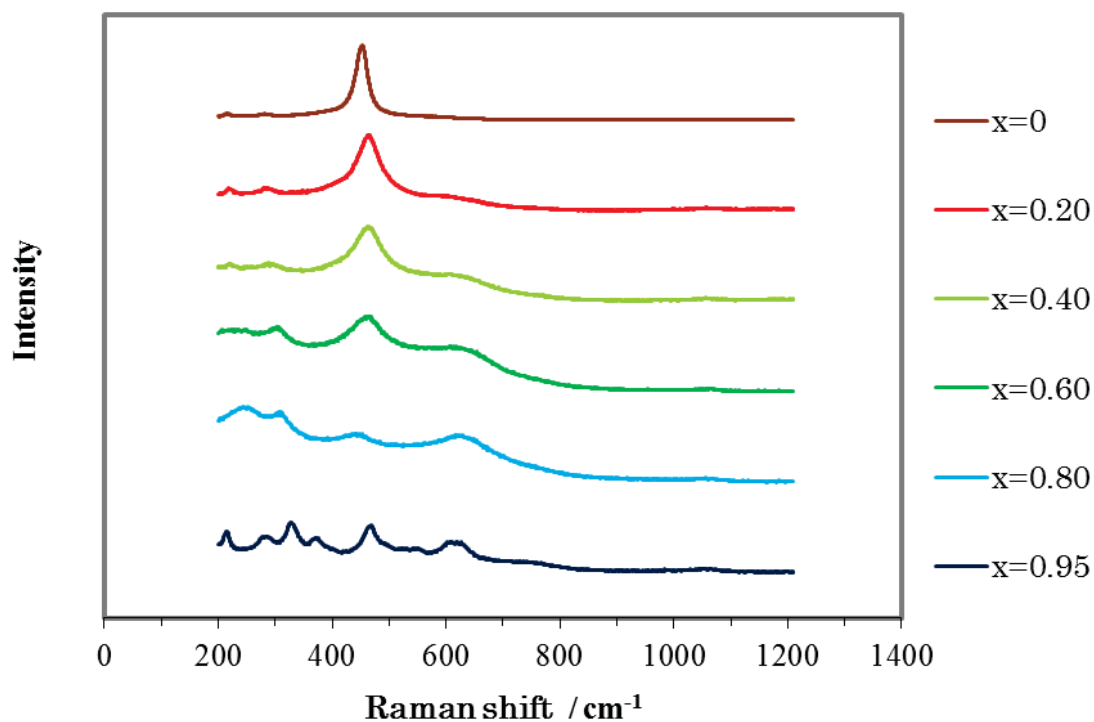
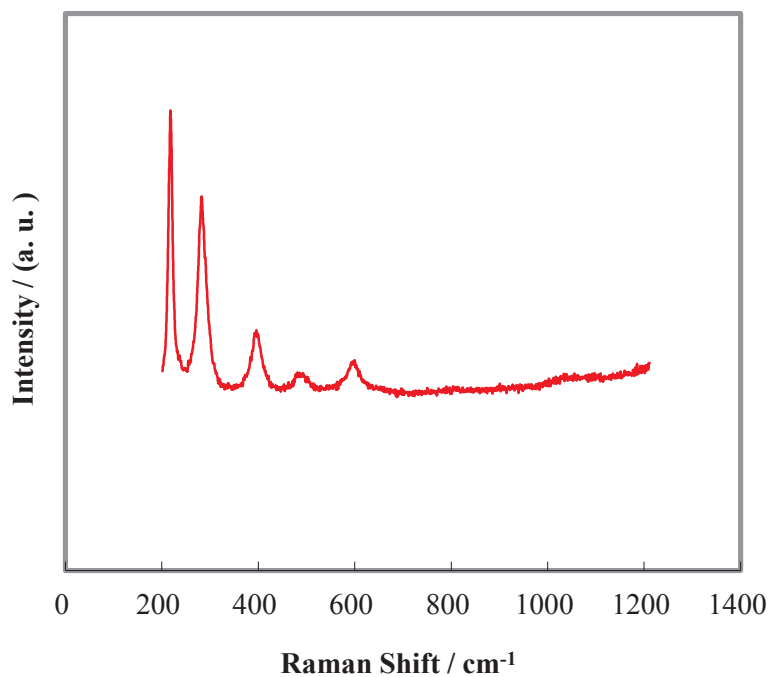


Fig. 5-12. Raman spectra for the  $Zr_xCe_{1-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 5-13.** Raman spectra for  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 5-14.** Raman spectrum for  $Fe_2O_3$ .

### 5.3.1.2 光学的特性の評価

Fe0.01 系試料,  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) の 110°C, 600°C, および 900°C の各温度で熱処理された試料について, 測色試験結果を Tables 5-1~3 に示し,  $x$  値に対する  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  各値の変化を示したものを Fig. 5-15~5-17 に, それぞれ示す. 110°C で乾燥した試料は,  $x=0.95$  以外  $b^*$  値が 30 以上あり,  $a^*$  値はほぼ 0 のため, 黄色の発色を有すが, 600°C, 900°C で熱処理すると,  $a^*$  値が少しずつ上昇し,  $b^*$  は下降するため, 赤みが増していく.  $x$  値の増大に伴い,  $L^*$  値は上昇,  $a^*$  値は下降し,  $b^*$  値は  $x=0\sim 0.2$  の範囲では上昇し,  $x=0.2\sim 0.8$  の範囲で少しずつ下降,  $x=0.8\sim 1$  で大きく下降し, 橙色から黄色への発色の変化が認められた.







Fe0.05 系試料,  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の 110°C, 600°C, および 900°C の各温度で熱処理された試料について, 測色試験結果を Tables 5-4~6 に示し,  $x$  値に対する  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  各値の変化を示したものを Fig. 5-18~20 に, それぞれ示す. Fe0.01 系と同様, 600°C, 900°C で熱処理すると,  $a^*$  値が少しずつ上昇し,  $b^*$  は下降するため, 赤みが増していく. 900°C で熱処理された試料において,  $x=0\sim 0.8$  の範囲において,  $x=0$  ではやや暗めの赤を示し,  $x$  値の上昇に伴い,  $L^*$  値と  $b^*$  値が上昇し,  $a^*$  は下降するため, 赤から橙, 黄へと変化する.  $x=0.60, 0.80$  で,  $a^*$  値が最も低下し.  $b^*$  値が最も上昇するため黄みが最も強くなる.

Fe0.01 系試料,  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) の紫外・可視拡散反射スペクトルの測定結果と式(2-1)により算出した KM 関数について, 110°C, 600°C, および 900°C の各温度で熱処理したものを, Figs. 5-21~26 にそれぞれ示す. 110°C で乾燥した試料では,  $x=0.99$  以外はほぼ同じような曲線を示し,  $x$  値の増大に伴いわずかに低波長側にシフトしていることがわかる. KM 関数においても  $Fe_2O_3$  導入による特に新しい吸収は見当たらない. その一方, 600°C, 900°C で熱処理された試料では, 全体的に 400 nm 以上の反射率が低下している. その低下の程度は 900°C のほうが 600°C より大きく,  $x$  値の増加に応じて, 変化が小さくなる.







Fe0.05 系試料,  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の紫外・可視拡散反射スペクトルの測定結果と式(2-1)により算出した KM 関数について, 110°C, 600°C, および 900°C の各温度で熱処理したものを, Figs. 5-27~32 にそれぞれ示す. Fe0.01 系と比較すると, 熱処理による反射率の低下が顕著に現れており, 900°C で熱処理された試料では, 600 nm 付近に  $Fe_2O_3$  に見られるような急激な反射率の変化がある. しかし,  $x=0.60, 0.80$  では, その変化がゆるやかであり,  $Fe_2O_3$  のような赤みがないため, 黄みが強くなって表れている.

Fe0.01 系, Fe0.05 系のいずれも, 熱処理温度が高く,  $x$  値が小さいほど, 反射率の低下が大きくなる傾向が認められた. そのため, 酸化鉄と同じような赤みを得るためには, 高い結晶性を持った  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体に導入することが望ましいと考えられる.







**Table 5-1.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after dry heat treatment at 110°C.

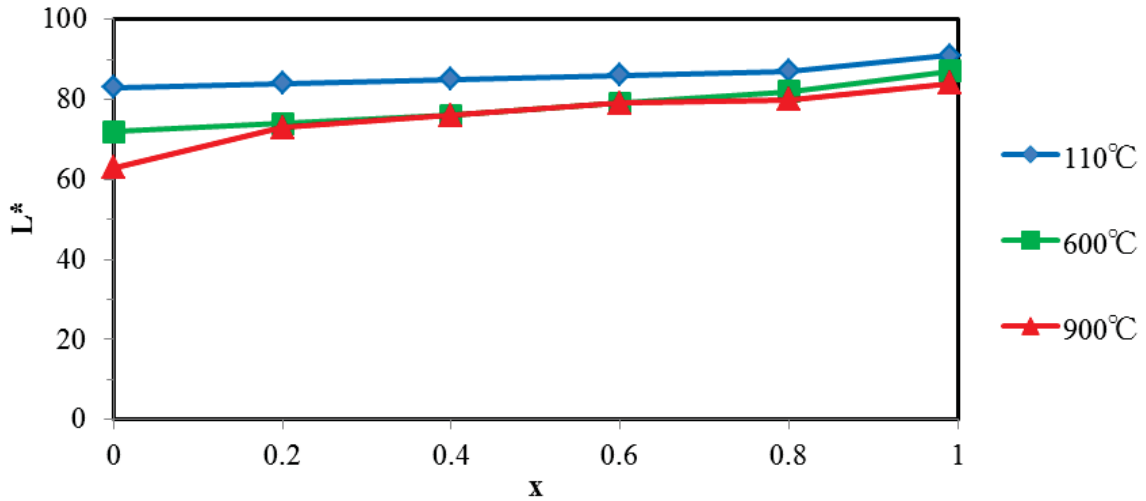
x	L*	a*	b*	
0	83	1	40	
0.20	84	0	40	
0.40	85	-1	38	
0.60	86	-2	35	
0.80	87	-2	32	
0.99	91	0	8	

**Table 5-2.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

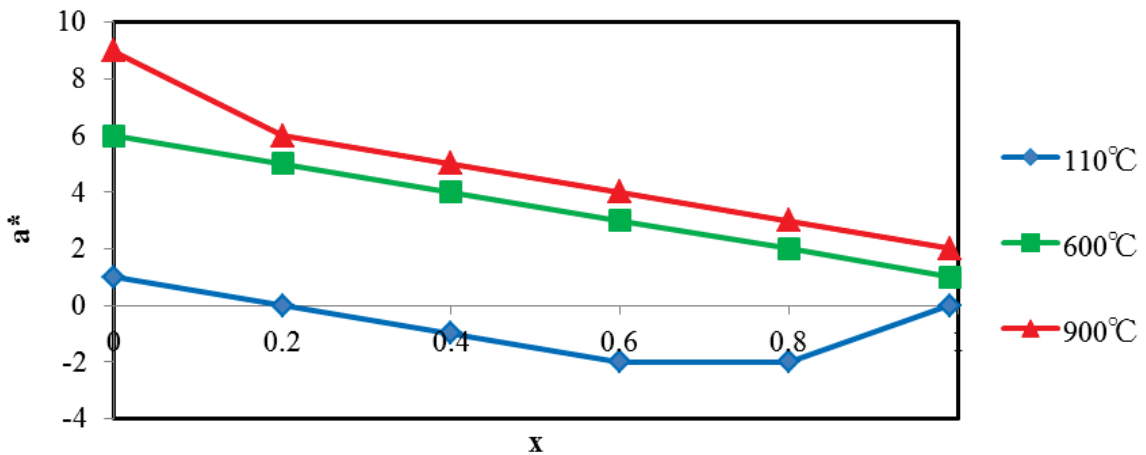
x	L*	a*	b*	
0	72	6	31	
0.20	74	5	35	
0.40	76	4	39	
0.60	79	3	36	
0.80	82	2	31	
0.99	87	1	13	

**Table 5-3.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

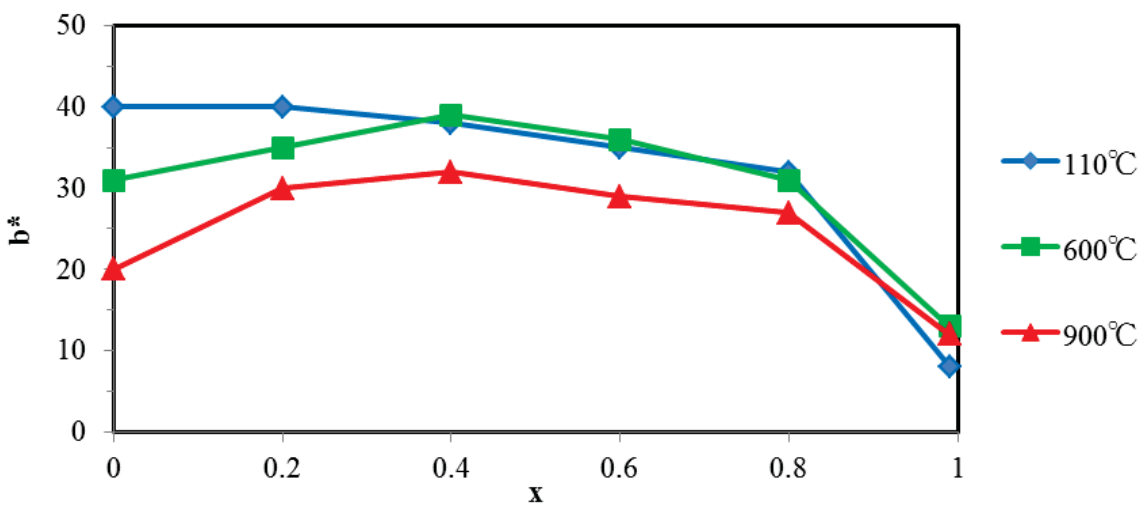
x	L*	a*	b*	
0	63	9	20	
0.20	73	6	30	
0.40	76	5	32	
0.60	79	4	29	
0.80	80	3	27	
0.99	84	2	12	



**Fig. 5-15.** The  $L^*$  values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at different temperatures.









**Fig. 5-16.** The  $a^*$  values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at different temperatures.









**Fig. 5-17.** The  $b^*$  values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at different temperatures.









**Table 5-4.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after dry heat treatment at 110°C.

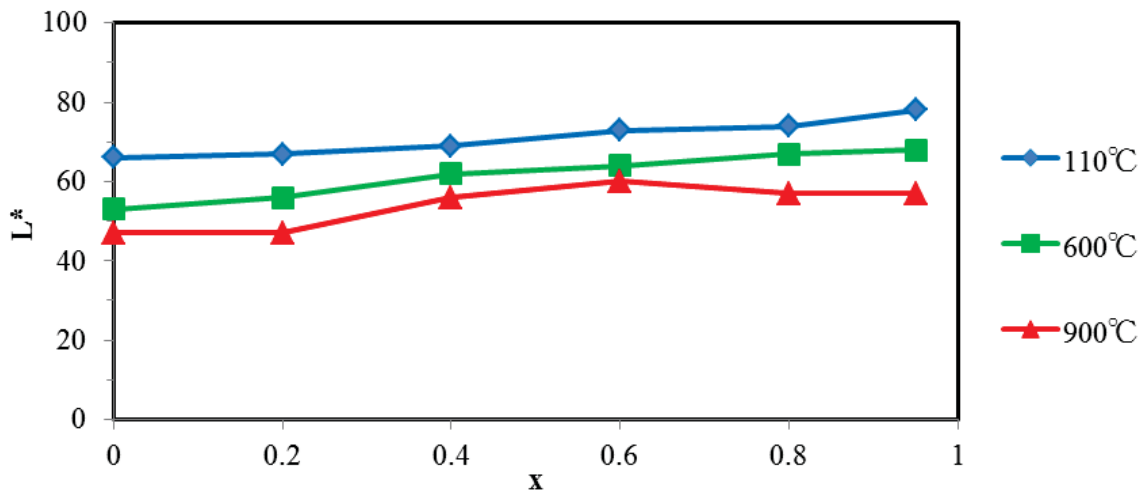
x	L*	a*	b*	
0	66	10	40	
0.20	67	10	41	
0.40	69	9	39	
0.60	73	6	38	
0.80	74	6	34	
0.95	78	4	23	

**Table 5-5.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

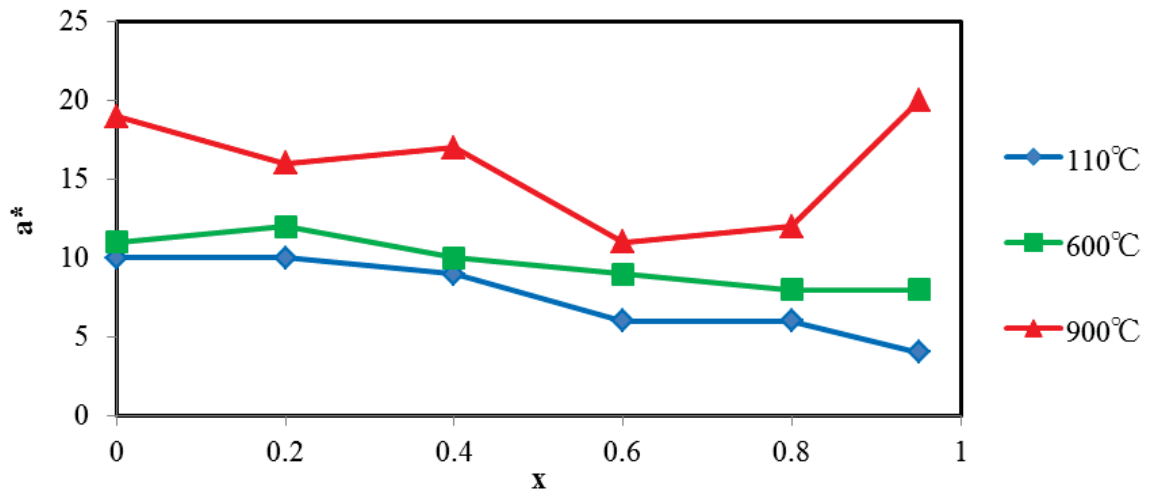
x	L*	a*	b*	
0	53	11	26	
0.20	56	12	31	
0.40	62	10	33	
0.60	64	9	36	
0.80	67	8	32	
0.95	68	8	27	

**Table 5-6.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

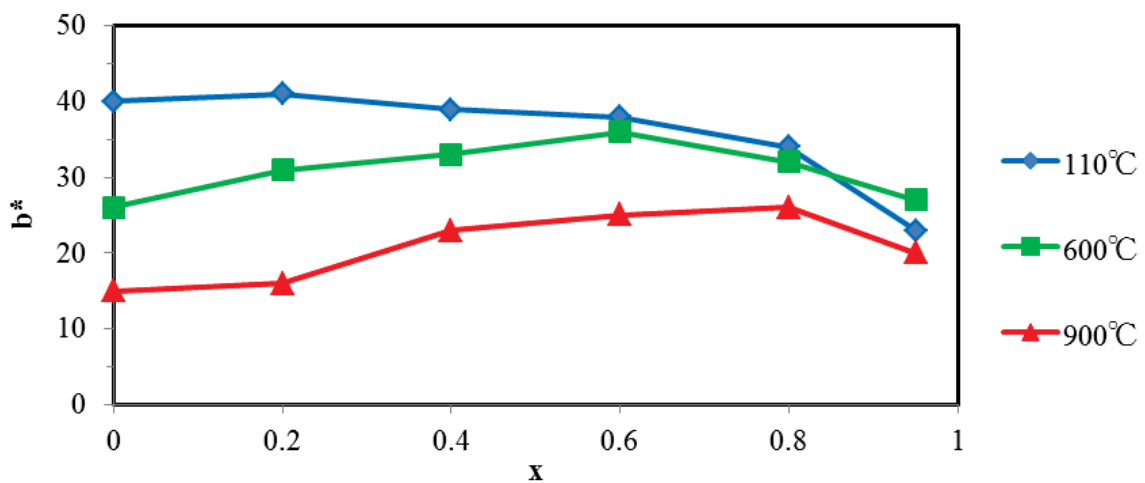
x	L*	a*	b*	
0	47	19	15	
0.20	47	16	16	
0.40	56	17	23	
0.60	60	11	25	
0.80	57	12	26	
0.95	57	20	20	



**Fig. 5-18.** The  $L^*$  values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at different temperatures.

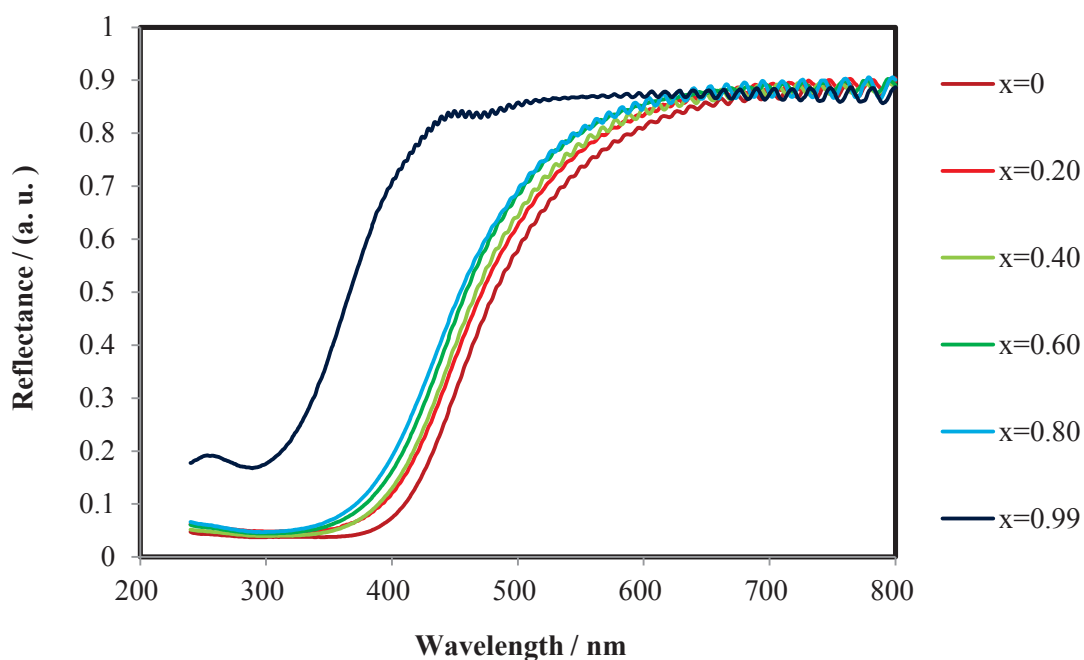


**Fig. 5-19.** The  $a^*$  values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at different temperatures.

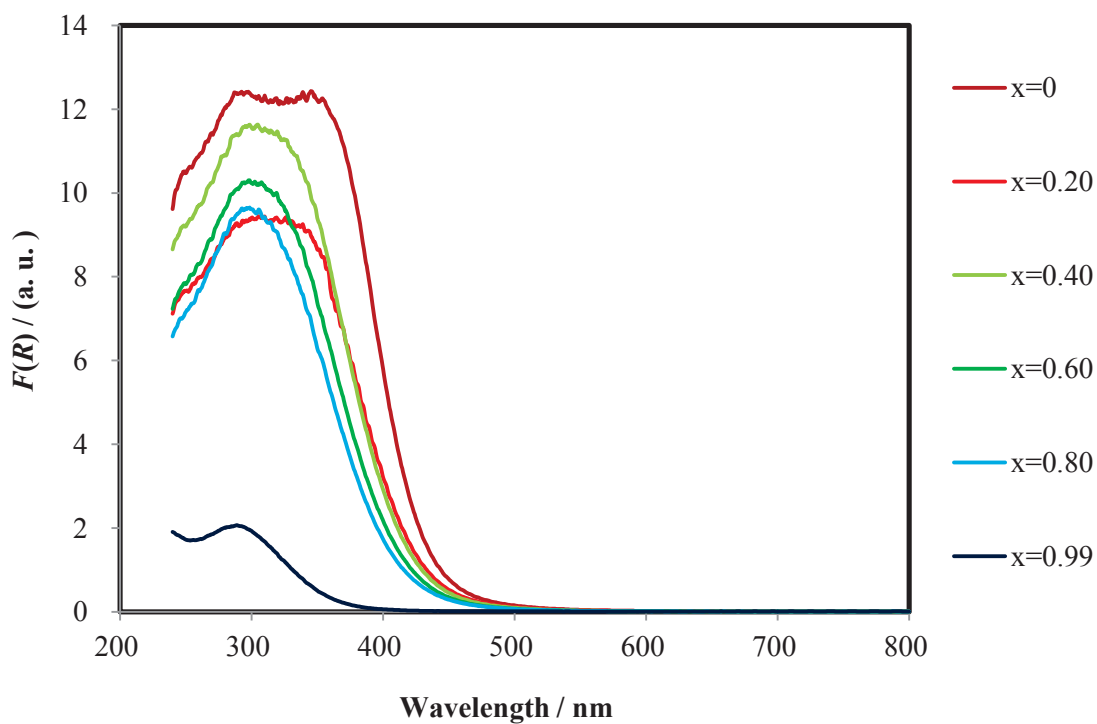


**Fig. 5-20.** The  $b^*$  values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at different temperatures.

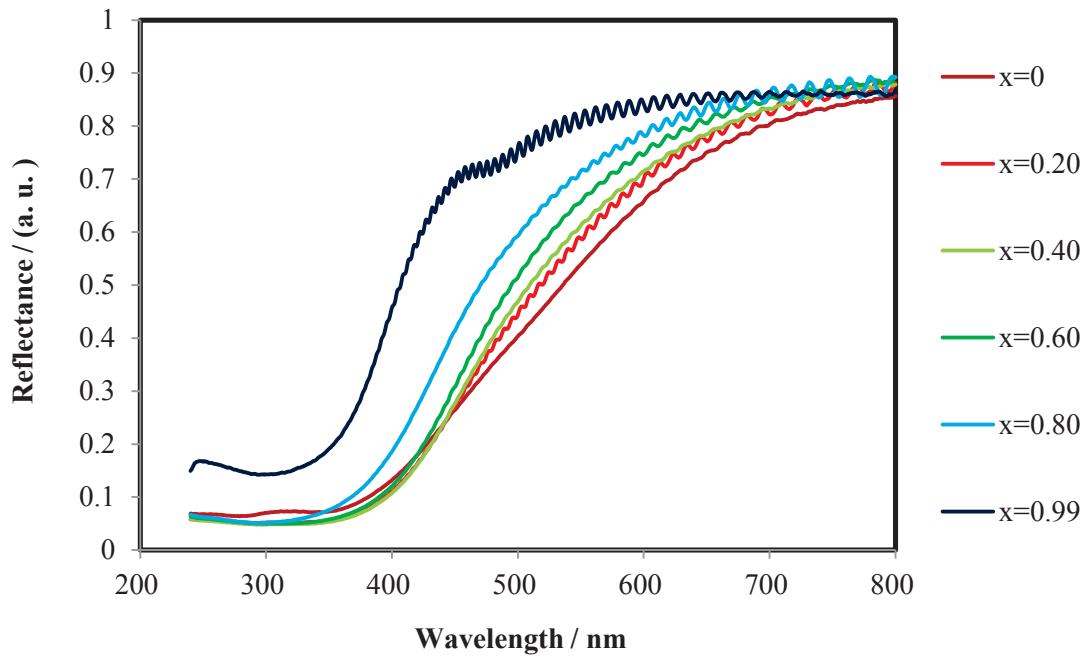
(紫外・可視分光 Fe0.01系)



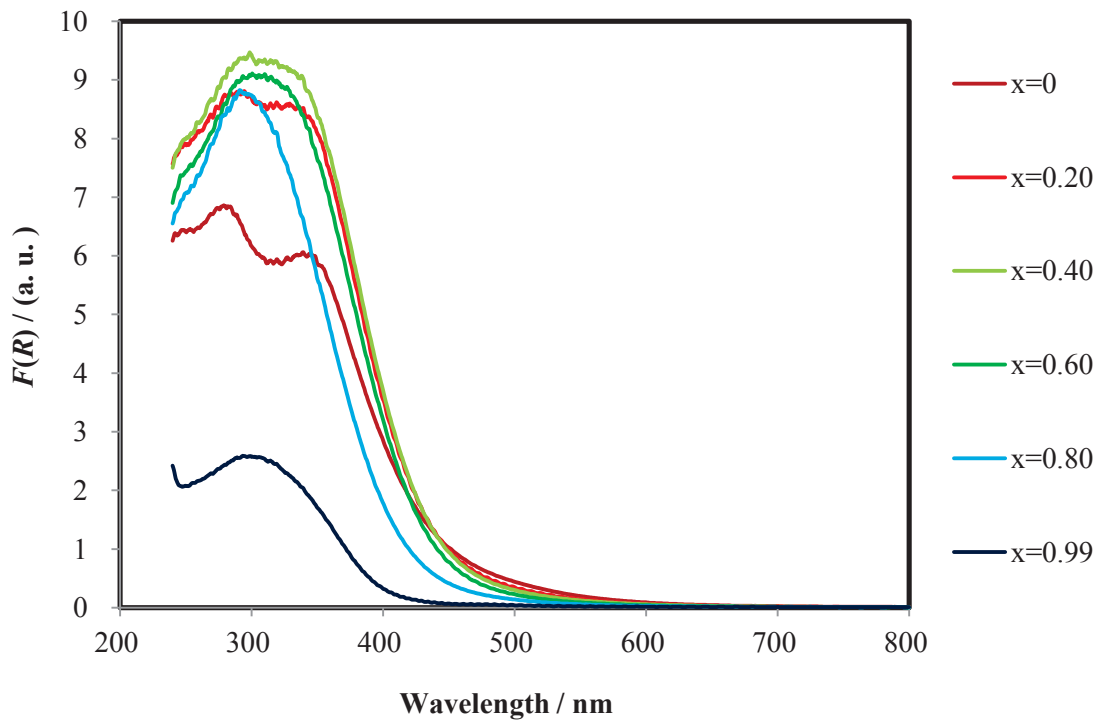
**Fig. 5-21.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



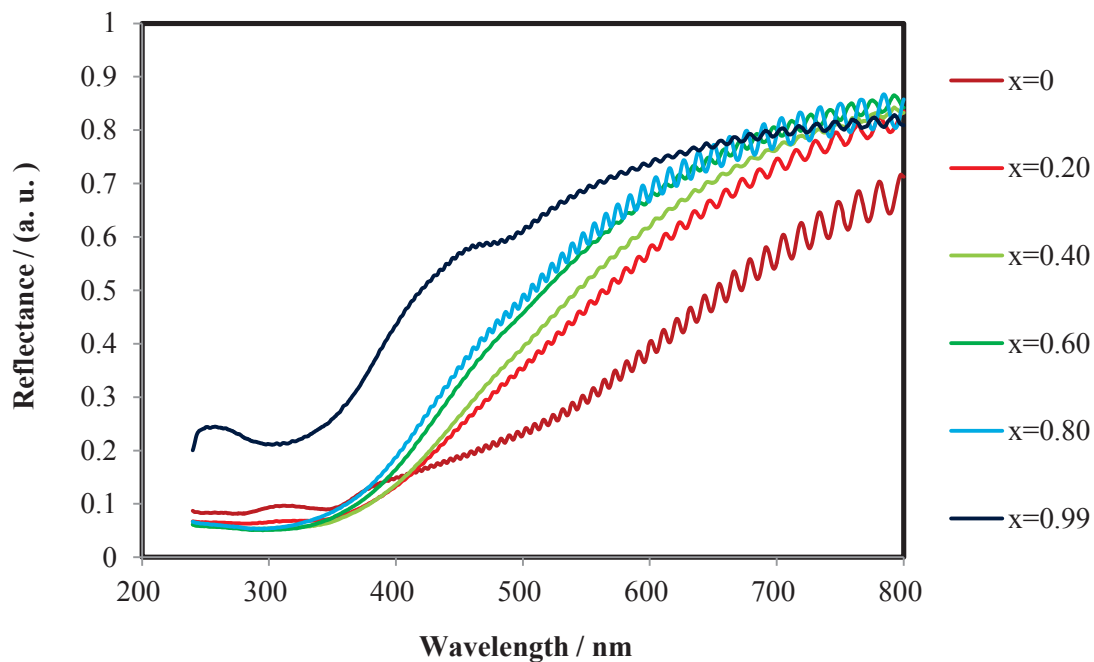
**Fig. 5-22.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



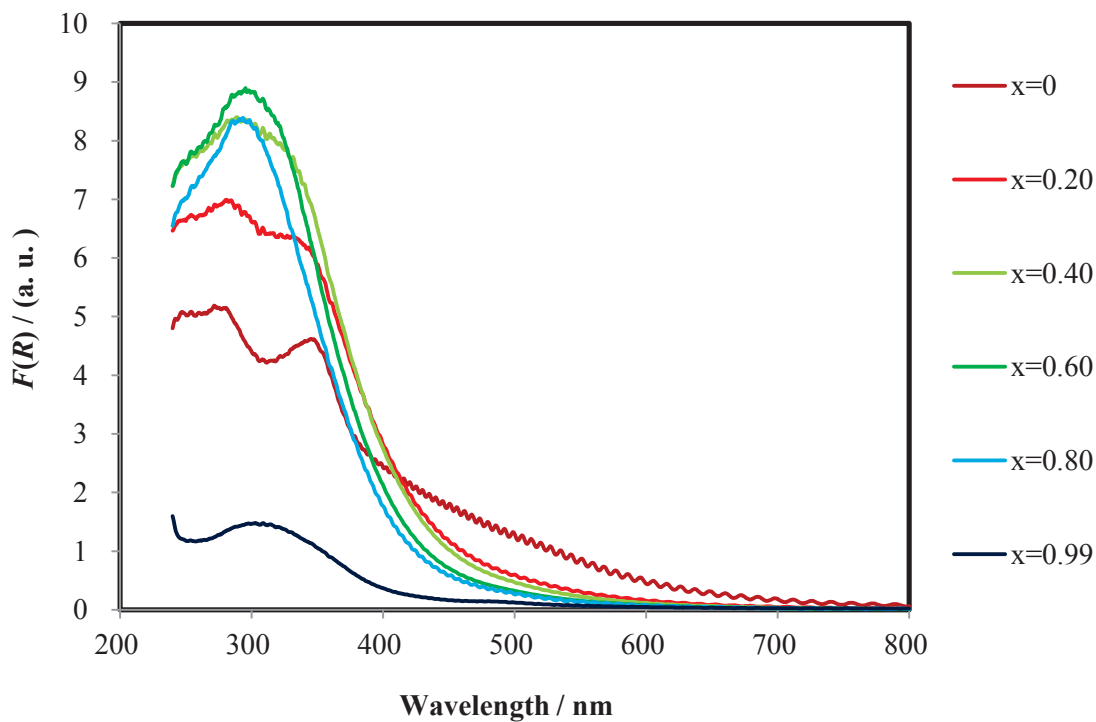
**Fig. 5-23.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 5-24.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

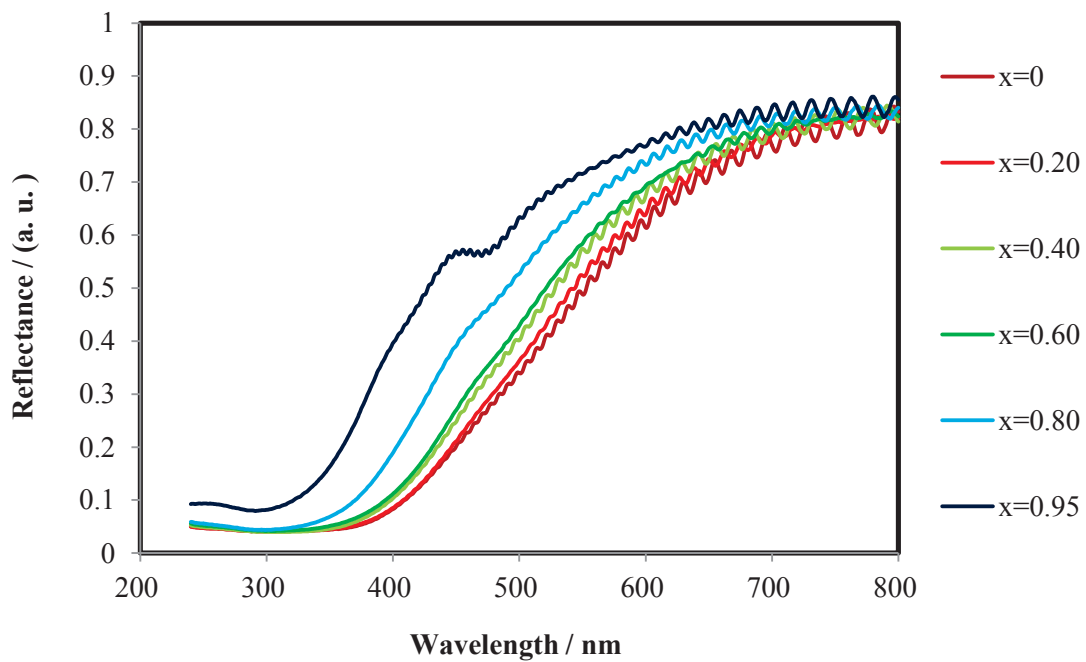


**Fig. 5-25.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

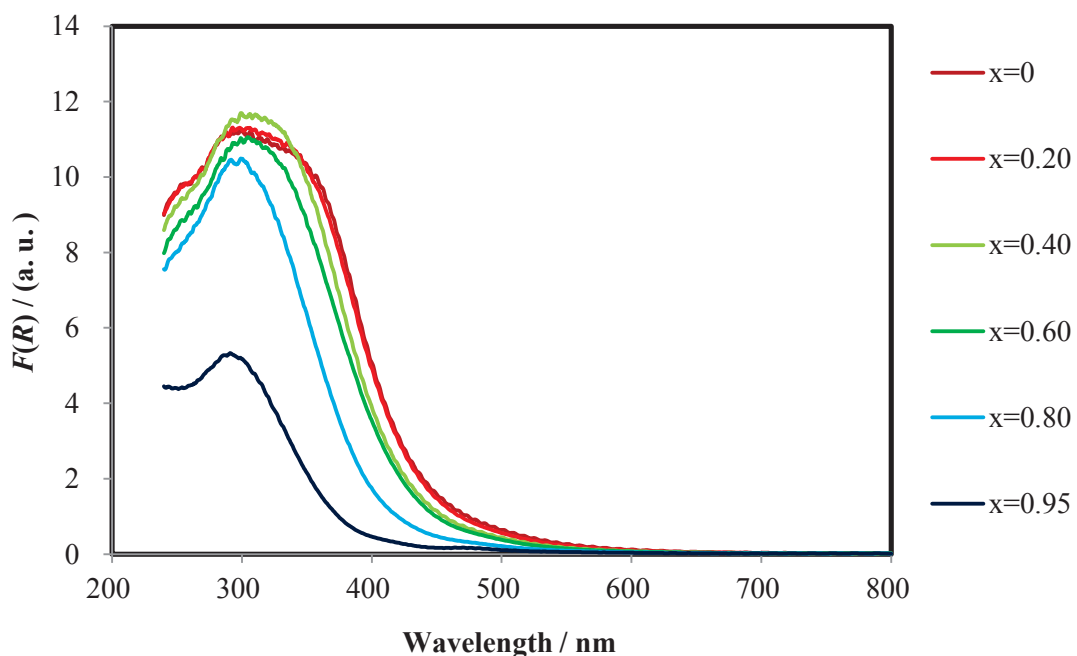


**Fig. 5-26.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

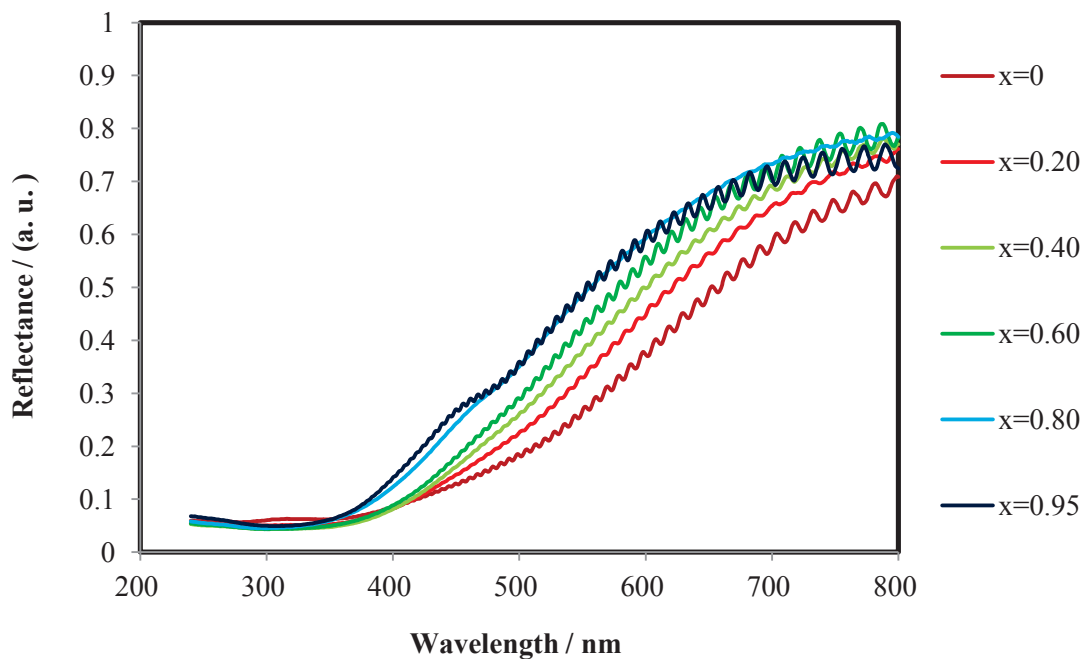
(紫外・可視分光 Fe0.05 系)



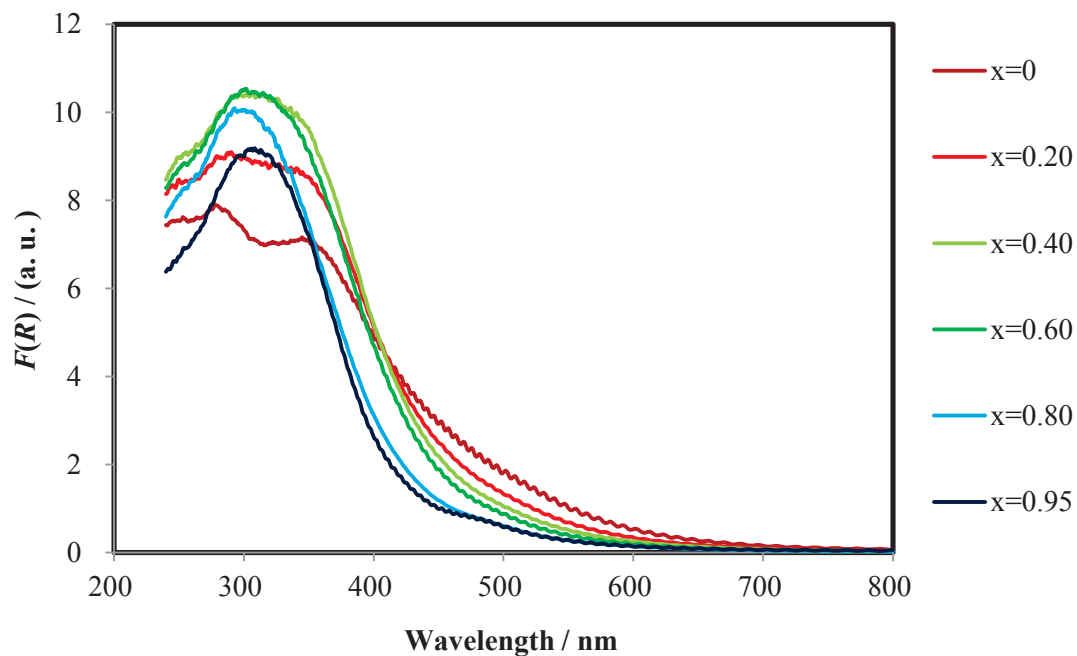
**Fig. 5-27.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



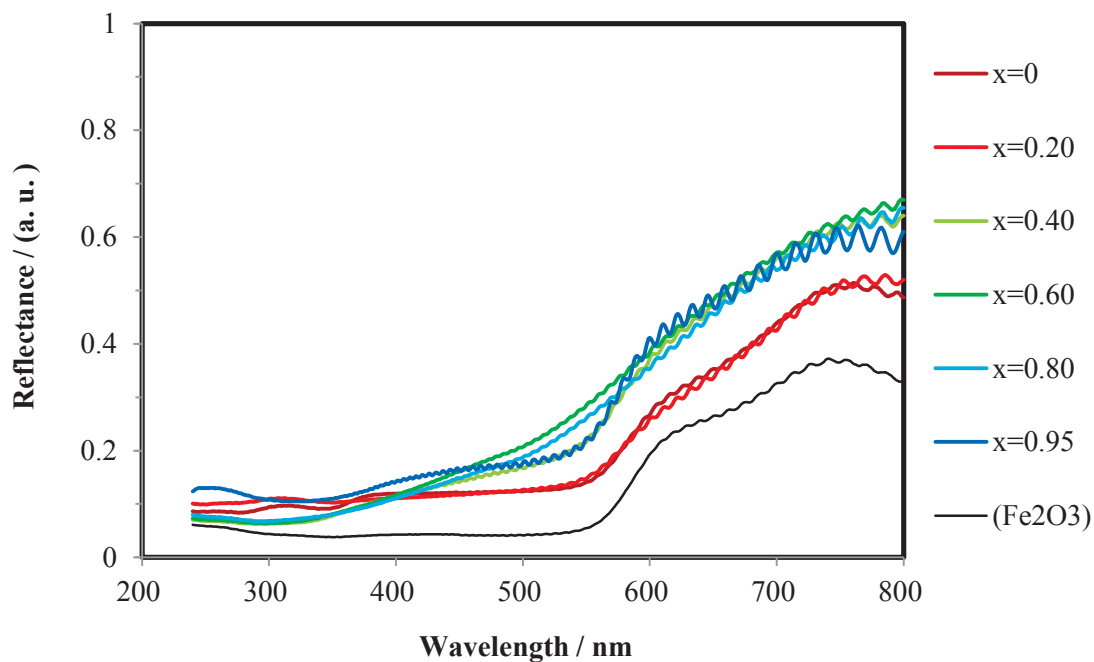
**Fig. 5-28.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



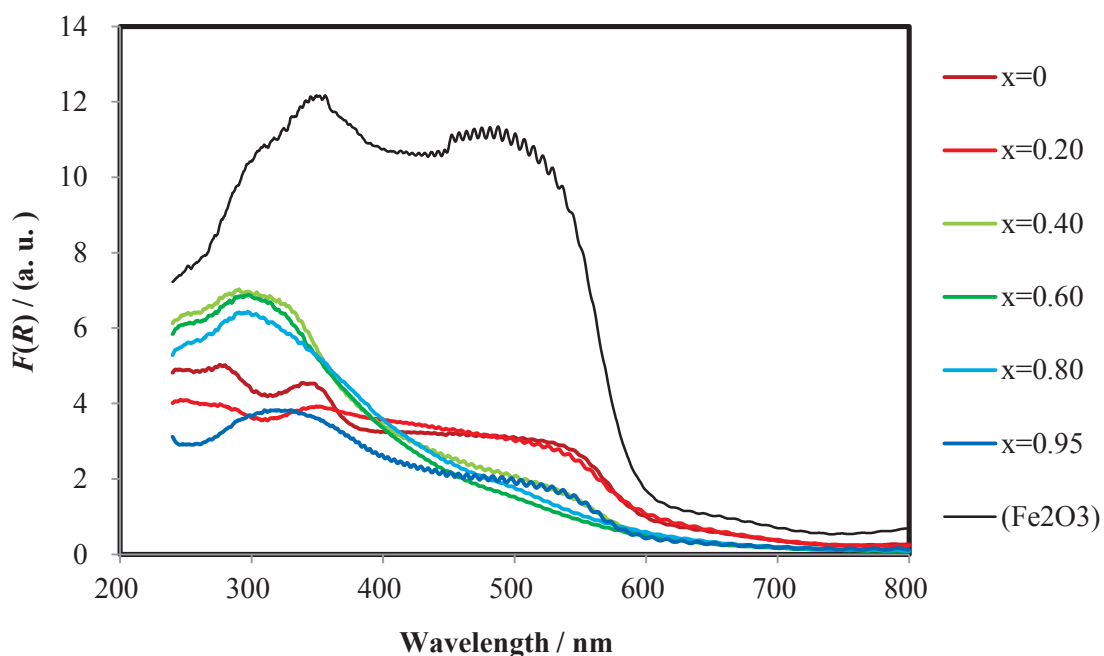
**Fig. 5-29.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 5-30.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 5-31.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Fe_2O_3$ .



**Fig. 5-32.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Fe_2O_3$ .



	試料熱処理温度(°C)		
x	110	600	900
0			
0.20			
0.40			
0.60			
0.80			
0.99			

Fig.  $Zr_xCe_{0.99-x}Fe_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99)のサンプル写真



















	試料熱処理温度(°C)		
x	110	600	900
0			
0.20			
0.40			
0.60			
0.80			
0.95			

Fig.  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)のサンプル写真

## 5.3.2 CF系

### 5.3.2.1 作製試料の構造評価

$\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  で熱処理した試料粉末の X 線回折の結果を Figs. 5-33~35 にそれぞれ示す. 熱処理温度の上昇とともに, 結晶性は向上した.  $900^\circ\text{C}$  で熱処理したすべての  $y$  値の試料において,  $\text{CeO}_2$  の立方晶蛍石型構造の回折ピークが認められた.  $y=0.10$  以上で, かなり小さいが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークが認められたため, この値以上では  $\text{Fe}$  の一部が  $\text{CeO}_2$  に固溶しないで  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として存在していると考えられる. 文献によれば [9],  $800^\circ\text{C}$  熱処理された試料 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ ) において,  $\text{Fe}$  が  $\text{CeO}_2$  に固溶する以外に  $\text{CeO}_2$  表面にアモルファス状態で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が析出することを示されており, 本研究の試料でも同様の状態で存在しているものと考えられる.

$\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  で熱処理した試料粉末のラマン分光分析の結果を Figs. 5-36~38 にそれぞれ示す.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  を導入することにより,  $\text{CeO}_2$  の結晶構造による 1 本の鋭いピークが少し低波数側にずれる.  $900^\circ\text{C}$  で熱処理すると,  $y=0.05$  以上では, 約  $210\text{ cm}^{-1}$  と  $280\text{ cm}^{-1}$  の位置でわずかにピークが見え, ピーク強度が  $\text{CeO}_2$  のバンドの強度を基準にすると  $y$  値の上昇とともに高くなっており, さらに, シフトの位置が参照のため測定した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と似ているため, 熱処理中により  $\text{CeO}_2$  中に固溶しないで表面に析出した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  によるものと考えられる.

(CF系 XRD データ)

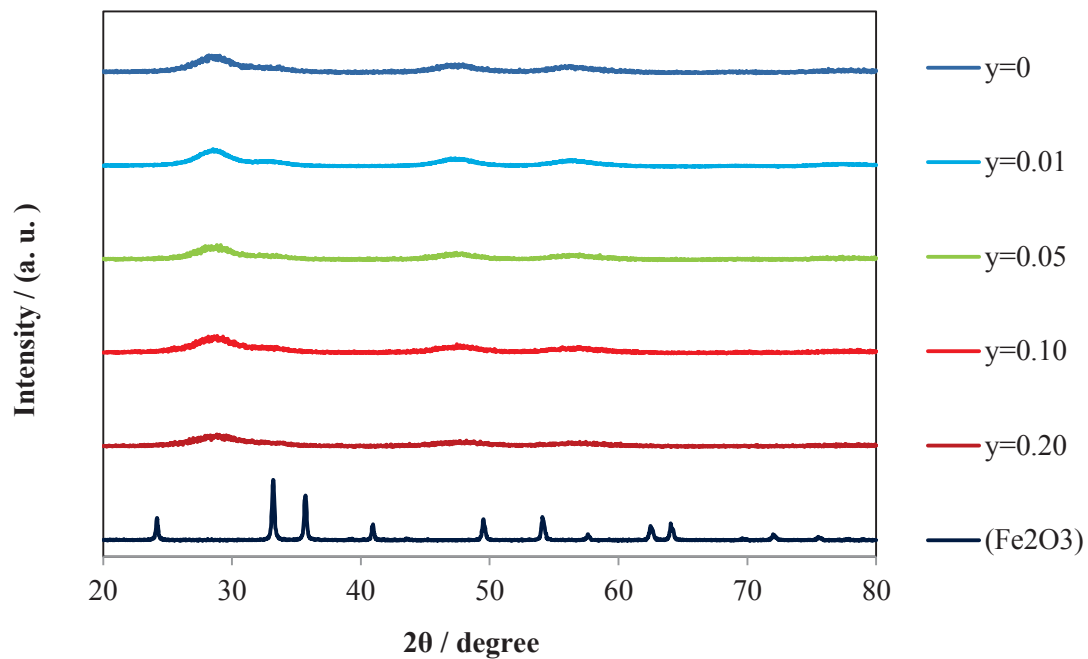


Fig. 5-33. X-ray diffraction patterns for the  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .

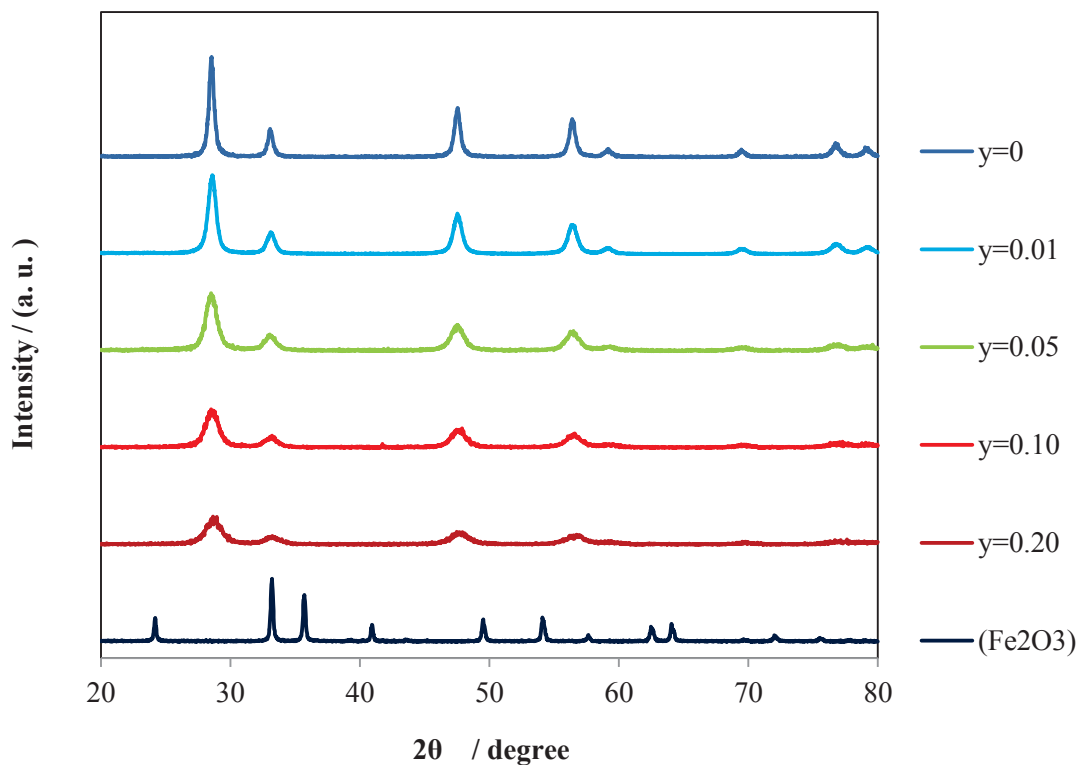
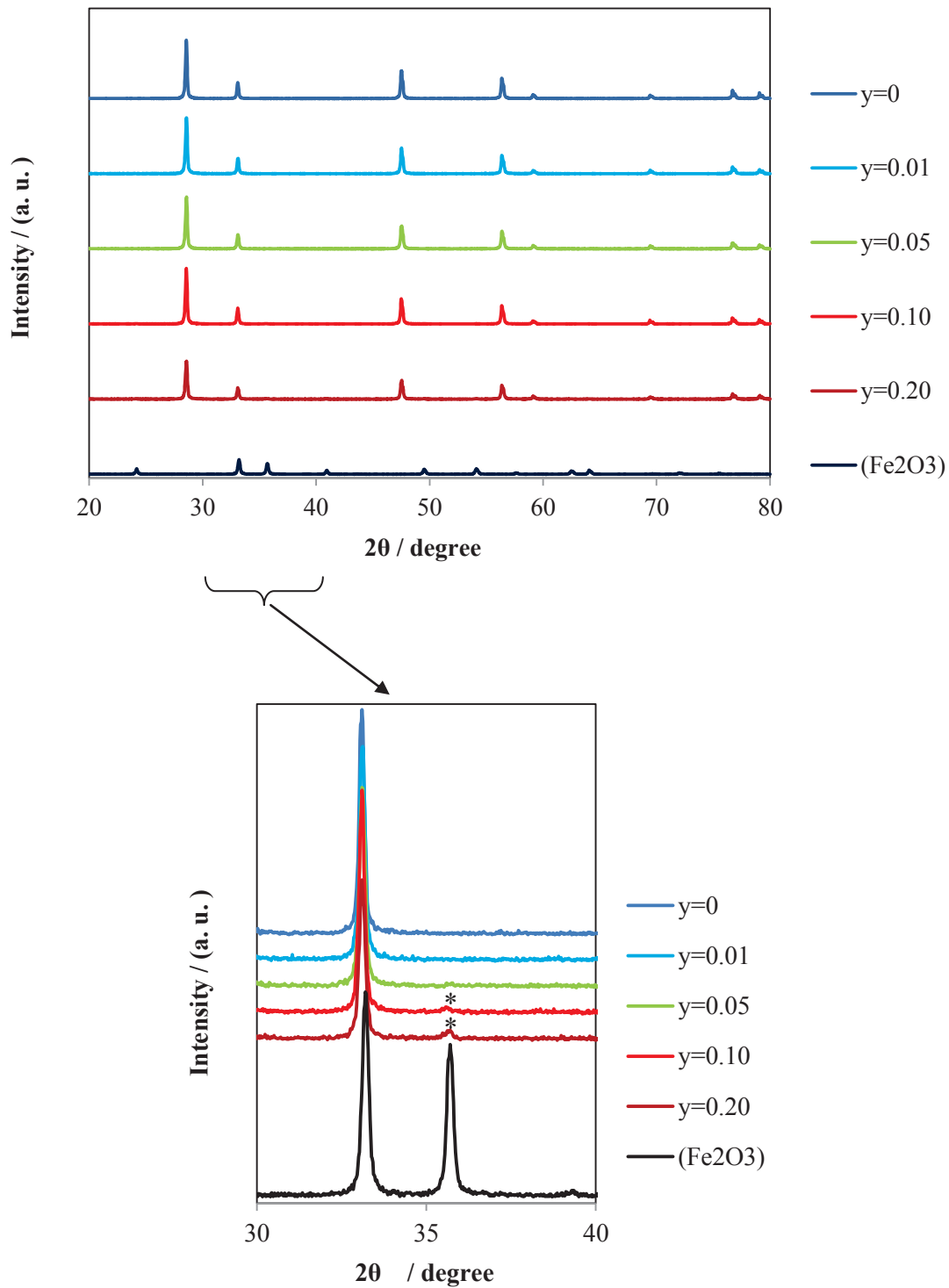


Fig. 5-34. X-ray diffraction patterns for the  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig.5-35.** X-ray diffraction patterns of the  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.20$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (\*,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

(CF系 ラマン分光)

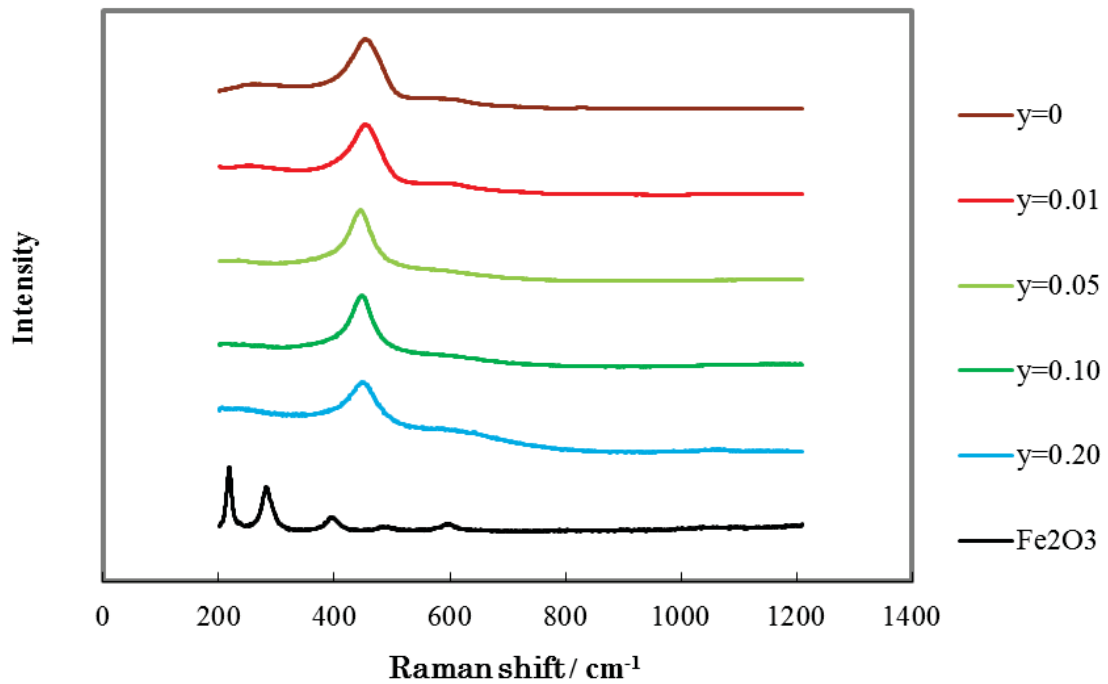


Fig. 5-36. Raman spectra for the Ce<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.20) samples after dry heat treatment at 110°C and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

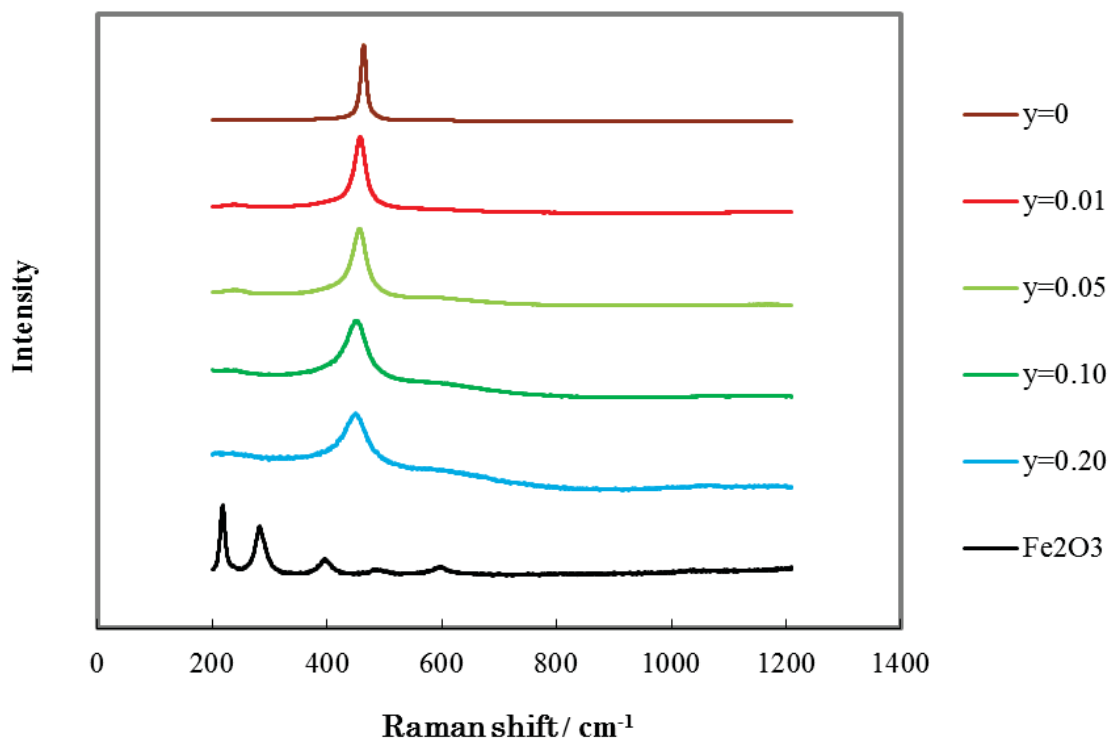
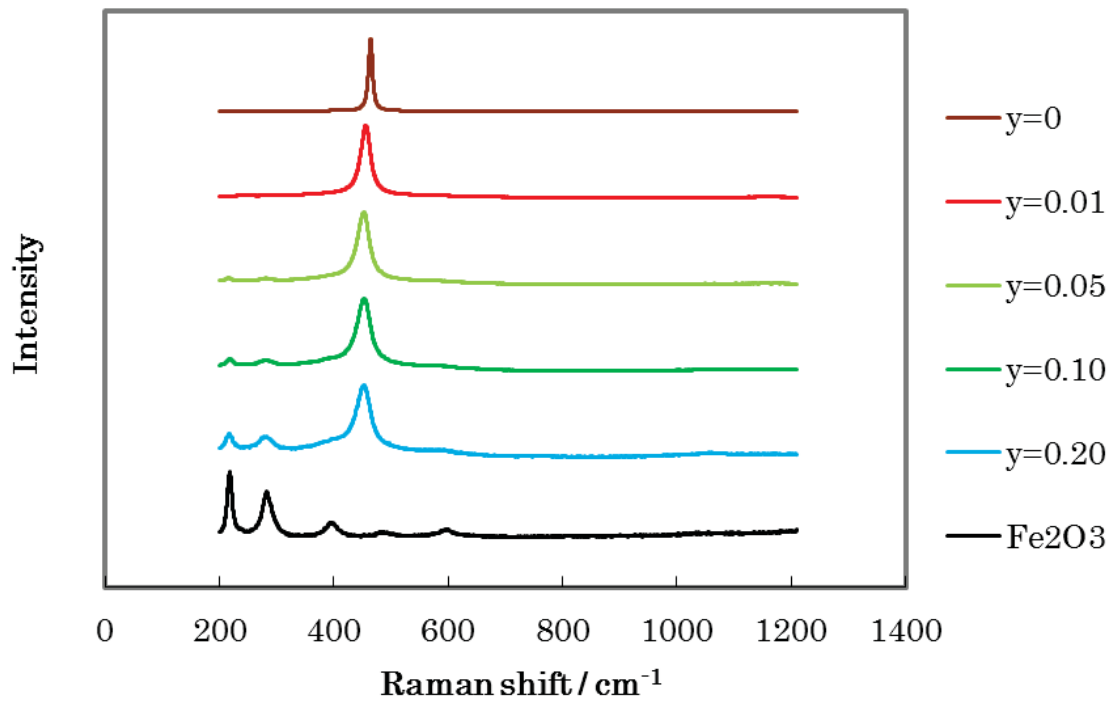


Fig. 5-37. Raman spectra for the Ce<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.20) samples after heat treatment at 600°C for 3 h and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 5-38.** Raman spectra for  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .








### 5.3.2.2 光学的特性の評価

$Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ ) の  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  各熱処理後の各試料粉末について, Tables 5-7~9 に  $Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  の試料の測色試験結果を示す. 熱処理により Fe を含有する試料では L\*値と b\*値が低下し, a\*値については,  $y=0.10, 0.20$  では  $600^\circ\text{C}$  熱処理時に低下するが,  $900^\circ\text{C}$  で熱処理するとすべて上昇することがわかった.  $110^\circ\text{C}$  で乾燥した試料は黄土色であるが,  $600^\circ\text{C}$  に熱処理すると褐色,  $900^\circ\text{C}$  に熱処理すると暗い赤へと  $Fe_2O_3$  と同様の変色をする傾向が見られた.  $900^\circ\text{C}$  の熱処理された場合,  $y=0\sim 0.05$  までは a\*値は -4 から 19 まで上昇するが, y 値がそれより大きくなっても上昇しなかった. L\*値も  $y=0.05$  までは 92 から 47 まで大きく低下するが, それより y 値が大きくなっても少しの低下にとどまっていた.






$Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ ) の紫外・可視拡散反射スペクトルの測定結果と式(2-1)により算出した KM 関数のグラフについて,  $110^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  各温度で熱処理したものを, Figs. 5-39~44 にそれぞれ示す. y 値の増加に伴い  $400\text{ nm}$  以上の反射率の低下が大きくなり, 熱処理温度を上げることでその低下は大きくなることがわかった.  $900^\circ\text{C}$  で熱処理された場合,  $y=0.05\sim 0.20$  では,  $600\text{ nm}$  以上の波長において  $Fe_2O_3$  と同様の反射率曲線を示し, それより長波長側の光を反射しているため, 赤みのある色調を示す. 一方,  $y=0.01$  では,  $600\text{ nm}$  以下でも光の反射が認められ, そのため黄みを示している.



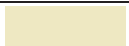




**Table 5-7.** L\*a\*b\* values of Ce<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.20) samples after dry heat treatment at 110°C.

y	L*	a*	b*	
0	91	-7	40	
0.01	83	1	40	
0.05	66	10	40	
0.10	59	14	39	
0.20	48	15	33	

**Table 5-8.** L\*a\*b\* values of Ce<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.20) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

y	L*	a*	b*	
0	92	-7	32	
0.01	76	6	34	
0.05	58	13	30	
0.10	51	12	25	
0.20	40	10	17	

**Table 5-9.** L\*a\*b\* values of Ce<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.20) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

y	L*	a*	b*	
0	92	-4	19	
0.01	63	9	20	
0.05	47	19	15	
0.10	45	19	14	
0.20	39	17	12	

(CF 系)

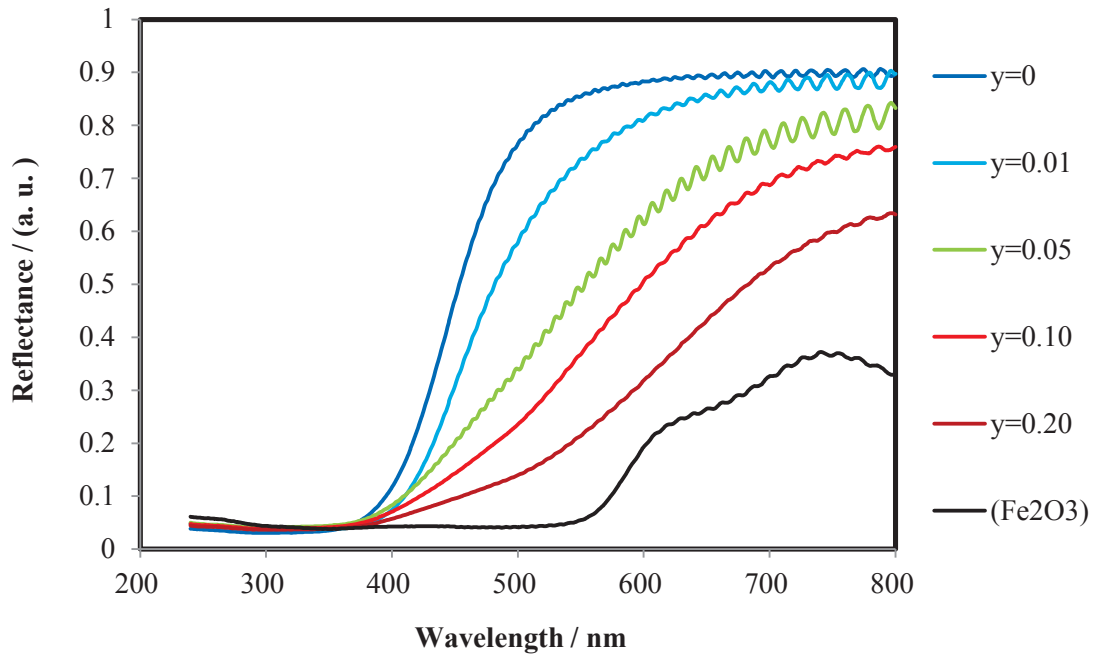


Fig. 5-39. UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.20$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

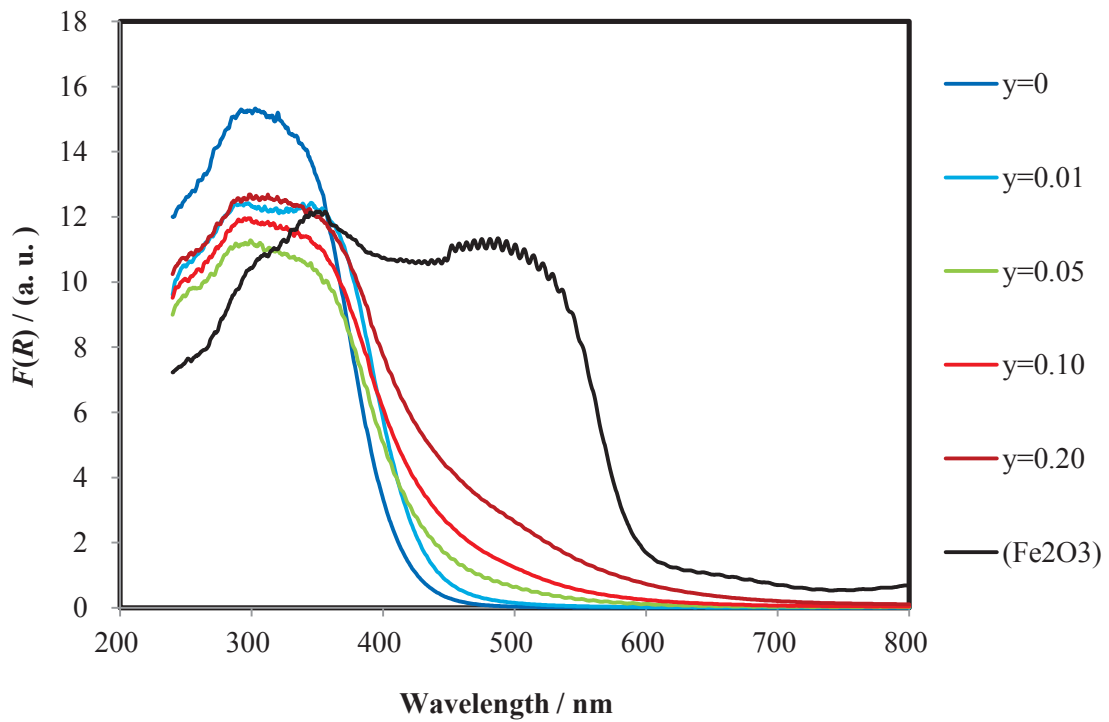
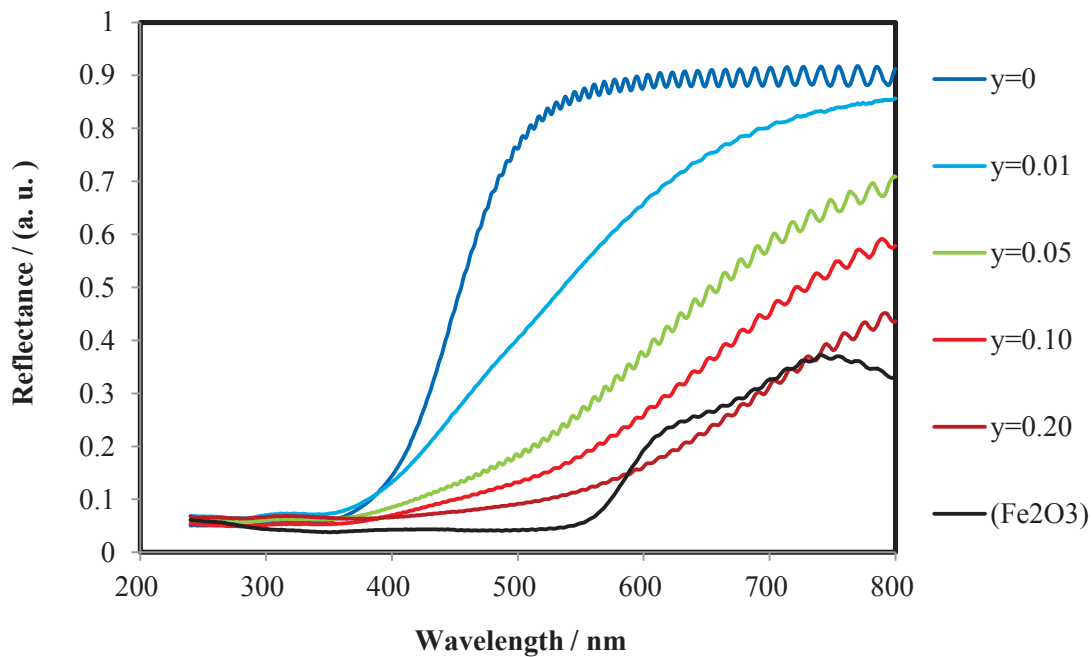
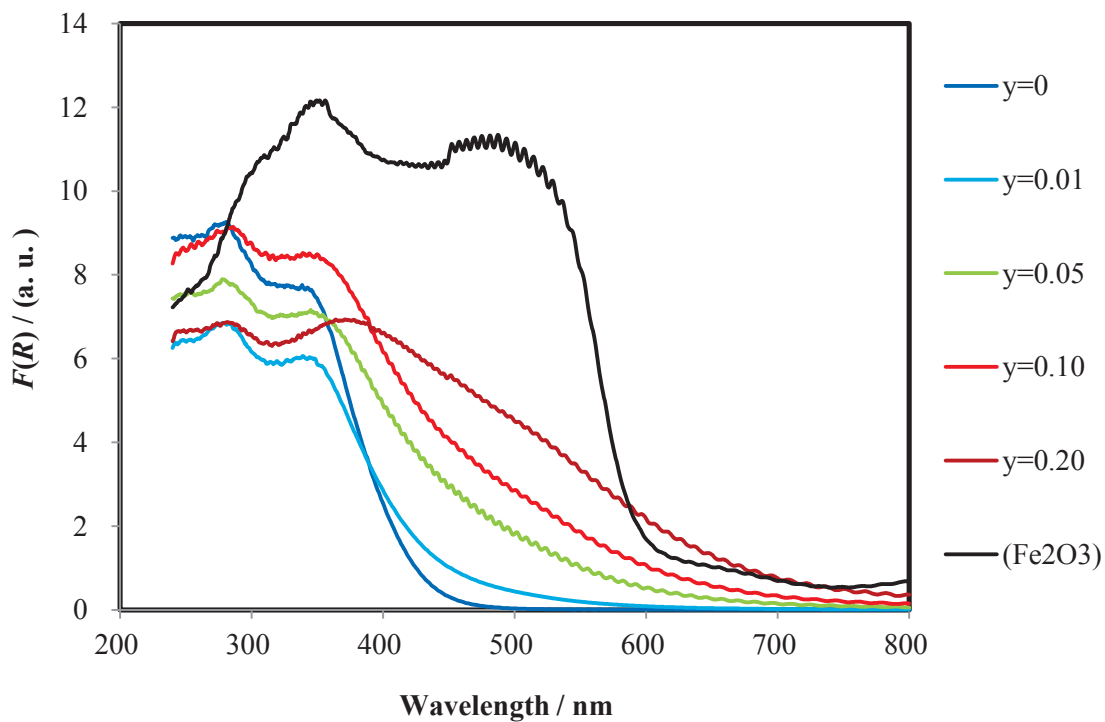


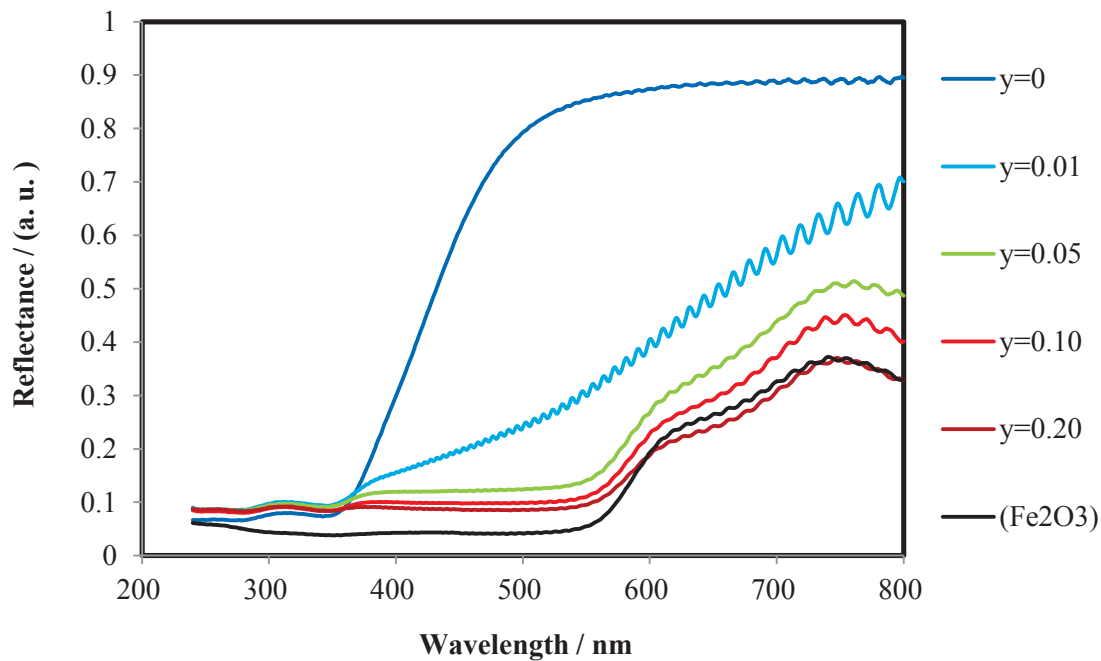
Fig. 5-40. KM functions,  $F(R)$  of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.20$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



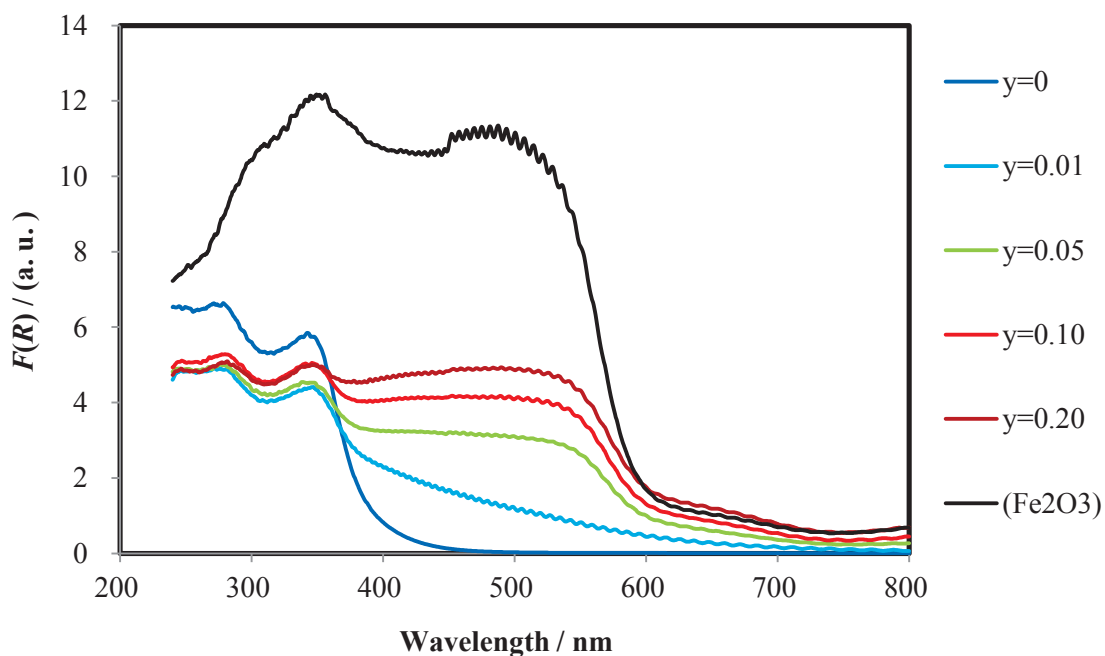
**Fig. 5-41.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Fig. 5-42.** KM functions,  $F(R)$  of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Fig. 5-43.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Fig. 5-44.** KM functions,  $F(R)$  of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

	試料熱処理温度(°C)		
y	110	600	900
0			
0.01			
0.05			
0.10			
0.20			

Fig.  $Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ )のサンプル写真

## 5.4 まとめ

セリア及びセリアジルコニア材料に酸化鉄を導入することにより、赤から橙、黄までの暖色系の新規顔料への利用が期待できる材料の合成と評価を行った。得られた結果をまとめると以下のようである。

1.  $\text{CeO}_2$  に Fe を導入した場合には、 $\text{CeO}_2$  に固溶する Fe と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として存在する 2 種類の Fe の状態があると考えられた。

2. 酸化鉄を導入したセリアジルコニア固溶体では、 $900^\circ\text{C}$  熱処理された試料において、Zr 量に応じ、赤から橙、黄の発色が得られた。以上からセリアジルコニアは熱的安定性が高く環境にも特に悪影響がない暖色系の陶磁器顔料としての可能性があると考えられる。

参考文献 (第 5 章)

- [1] T.Z. Dimitrov, L. Georgieva and S. Vassilev, “Study of ceramic pigments from the  $ZrO_2$ - $SiO_2$ - $Fe_2O_3$  system”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 42, No. 4, pp. 235-237 (2003).
- [2] E. Carreto, C. Pina, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava and V. Castano, “Mossbauer study of the structure of Fe-zircon system”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250, No. 3, pp. 453-458 (2001).
- [3] M. Llusar, J. Calbo, J. A. Badenes, M. A. Tena and G. Monros, “Synthesis of iron zircon coral by coprecipitation routes”, *Journal of Materials Science*, Vol. 36, pp. 153-163 (2001).
- [4] S. Naghibzadeh, M. A. Faghihi-Sani and S. Baghshahi, “Synthesis of beige pigment on the basis of (Fe, Zn, Cr, Al) spinel”, *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, Vol. 2, Issue 3, pp. 606-609 (2013).
- [5] M. Kikumoto, Y. Mizuno, N. Adachi, Y. Iwata, H. Yokoyama, S. Obata and M. Kato, “Effect of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  on the synthesis of  $Fe_2O_3$  red pigment”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, No. 2, pp. 247-250 (2008).
- [6] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, ”Raman scattering study of cubic-tetragonal phase transition in  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  solid solution”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, pp. 1067-1071(1994).
- [7] B. M. Reddy, G. K. Reddy, L. H. Reddy and I. Ganesh, “Synthesis of nanosized ceria-zirconia solid solutions by a rapid microwave-assisted combustion method“, *The Open Physical Chemistry Journal*, Vol. 3, pp. 24-29 (2009).
- [8] B. M. Reddy, P. Bharali , P. Saikia, S.-E. Park, M. W. E. van den Berg, M. Muhler, and W. Gruenert, “Structural characterization and catalytic activity of nanosized  $Ce_xM_{1-x}O_2$  (M = Zr and Hf) mixed oxides”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 11729–11737 (2008).
- [9] K. Li, M. Haneda and M. Ozawa, “Oxygen release–absorption properties and structural stability of  $Ce_{0.8}Fe_{0.2}O_{2-x}$ ”, *Journal of Materials Science*, Vol. 48, Issue 17, pp. 5733-5743 (2013).





## 第6章 テルビアを導入したセリアジルコニア材料の合成と評価

### 6.1 目的

テルビアは  $Tb_4O_7$  が安定な酸化物であり，その発色は暗褐色である．テルビアをセリア，ジルコンに導入すると，褐色，黄色等の発色が得られることが報告されている [1, 2]. 前章で酸化鉄を導入し，暖色系の発色を得たが，嗜好の多様性に対応するため，暖色系の発色にも幅ができることが望ましい．

テルビアをセリアジルコニアに導入し，4 価のセリウム原料を用いた中和共沈法により一連のセリアジルコニア固溶体を生成させ，発色に及ぼす影響について調べた．

### 6.2 実験

#### 6.2.1 試料粉末作製

(Tb0.01 系)  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ )

(Tb0.05 系)  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ )

上記 2 つの系の試料を中和共沈法により合成した．

使用原料は以下のとおりである．

- $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  二硝酸ジルコニウム(IV)オキシド水和物 和光純薬工業 (株)
- $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  硝酸二アンモニウムセリウム (IV) 和光純薬工業 (株)
- $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  硝酸テルビウム(III)六水和物 添川理化学 (株)
- $NH_3$  aq (25%) アンモニア水 和光純薬工業 (株)

Fig. 6-1 にその作成手順のフローチャートを示す．

#### 6.2.2 作製試料の構造評価

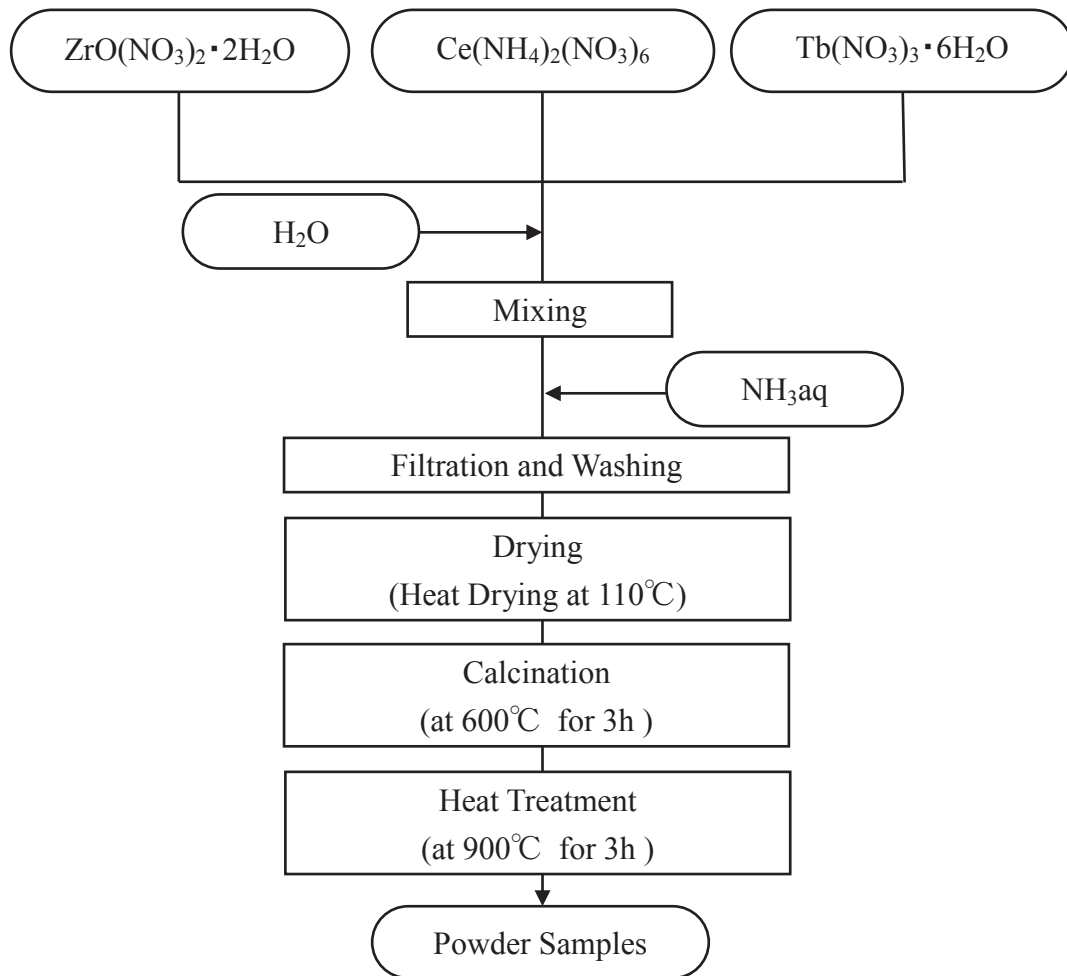
結晶構造の情報を得るため，X 線回折とラマン分光を測定した．

X 線回折は，MiniFlex II (リガク) を用いた．

ラマン分光測定は日本分光 NRS-3100 を使用した．

#### 6.2.3 光学的特性の評価

作製試料の光学的性質を評価するため，測色試験と紫外・可視分光拡散反射分光法を行った．



**Fig. 6-1.** Schematic illustration of the preparation of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples and  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples.

## 6.3 結果と考察

### 6.3.1 作製試料の構造評価

(Tb0.01系)  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) 試料の粉末X線回折の結果について、110°Cで乾燥したもの、600°Cで熱処理したもの、900°Cで熱処理したものを、Figs. 6-2~6-4にそれぞれ示す。110°Cで乾燥した試料については、全組成でブロードな回折図形を示し、結晶性が低い。600°C、900°Cで熱処理することにより、結晶性の向上が見られた。Tbを含まないセリアジルコニアとほとんど同じ回折図形を示した。x=0での回折図形は単相で存在するCeO<sub>2</sub>の立方晶の螢石型構造によるものであり、試料のZr含有量の増大に伴いX線回折角度は高角側にシフトした。Zr<sup>4+</sup>イオンが0.084 nmで、Ce<sup>4+</sup>イオンが0.097 nmであり、Zr<sup>4+</sup>イオンの方が小さいため、Zr含有量が増すにつれて、螢石型構造中のCe<sup>4+</sup>イオンがZr<sup>4+</sup>イオンに置き換わり、格子定数が減少し高角のピークを示すと考えられる。Zrのドーピングにより、CeO<sub>2</sub>の立方晶から正方晶に結晶構造が変化し、x=0.20~0.60では立方晶、x=0.80では正方晶になる。単相で歪のある正方晶の螢石型構造を形成すると考えられる。x=0.99のZrO<sub>2</sub>にTbをドーピングした場合は非常にわずかであるが、30°付近に正方晶の回折ピークが観測された。この結果から、1 mol%のTbのドーピングであっても、わずかであるがZrO<sub>2</sub>の部分安定化に関する影響があらわれていることがわかる。600°C熱処理試料と900°C熱処理試料の回折図形を比較すると、その30°付近の正方晶の回折ピークが低くなり、単斜晶の回折ピークが鋭くなっているため、熱処理温度を上げることにより、ZrO<sub>2</sub>の正方晶から単斜晶への構造変化が進んでいることが考えられる。

(Tb0.05系)  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 試料について、110°Cで乾燥したもの、600°Cで熱処理したもの、900°Cで熱処理したものを、Figs. 6-5~6-7にそれぞれ示す。x=0~0.80の範囲では、Tb0.01系と同様の回折図形を示した。x=0では、セリアの立方晶螢石型構造の回折パターンを示し、x=0.20~0.80では、x値の増加に伴い、回折ピークが高角度側にシフトするため、格子定数が小さくなっていくと考えられる。x=0.95では、回折図形において単斜晶のピークが正方晶のピークに付加的に存在し、正方晶相が主相で、単斜晶相がわずかに存在しているものと考えられる。

ZrO<sub>2</sub>にTbドーピングした場合のX線回折図形の比較をTb0.01系のx=0.99とTb0.05系のx=0.95で行った場合、ZrO<sub>2</sub>にTbを1 mol%ドーピングした試料では、非常にわずかな強度で30°付近の正方晶の回折ピークが観測されたが、5 mol%ドーピングした試料では強度がかなり上昇している。この結果から、Tbのドーピング量が正方晶相と単斜晶相の存在割合を変化させ、ZrO<sub>2</sub>の安定化に影響を与えていると考えられる。

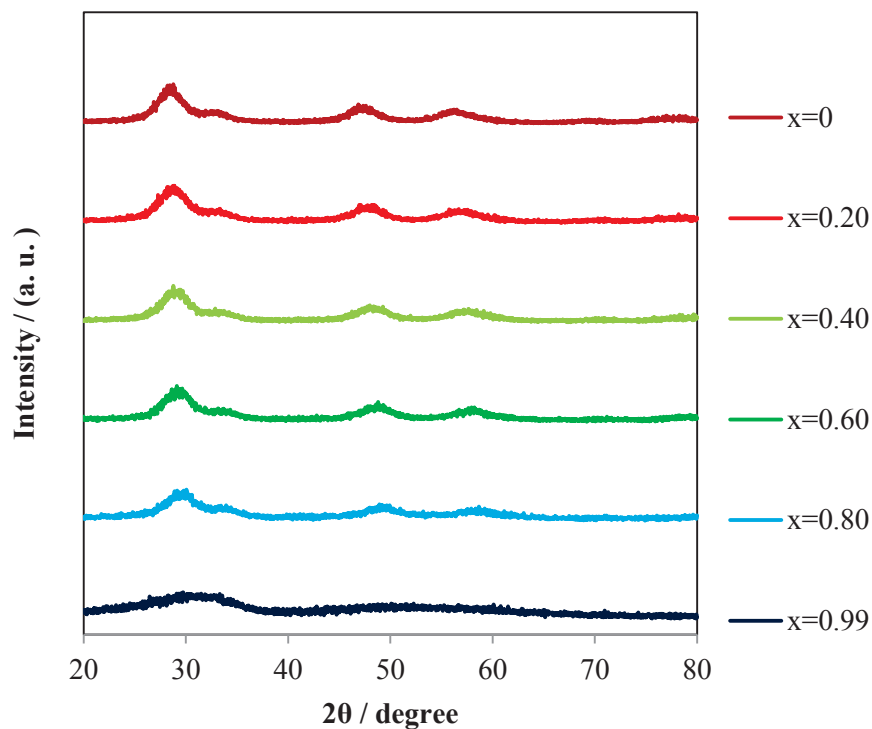
(Tb0.01系)  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) 試料のラマン分光の結果について、110°Cで乾燥したもの、600°Cで熱処理したもの、900°Cで熱処理したものを、Figs. 6-8~6-10にそれぞれ示す。110°C、600°C、900°Cと熱処理を加えることに伴い、各ラマンバンドのピーク幅が狭くなり、結晶性が向上していることが考えられる。x=0では、約455 cm<sup>-1</sup>に鋭いピーク形状のバンドが存在している。x=0.20~0.60の範囲では、x=0の試料で観測された鋭い形状のバンドはブロードになり、高波数側

にずれている。さらに、およそ $300\text{ cm}^{-1}$ と $600\text{ cm}^{-1}$ に弱いバンドが見られ、 $x$ 値の増大とともに突き出して現れる。これらはそれぞれ、理想的な蛍石型構造の格子位置からの酸素変位と酸素欠陥によるものである [3]。  $x=0.80$ で認められる数本のバンドは6つのラマン活性モードを有する正方晶相によるものであり、  $x=0.99$ で認められる多数のバンドは単斜晶相によるものである。

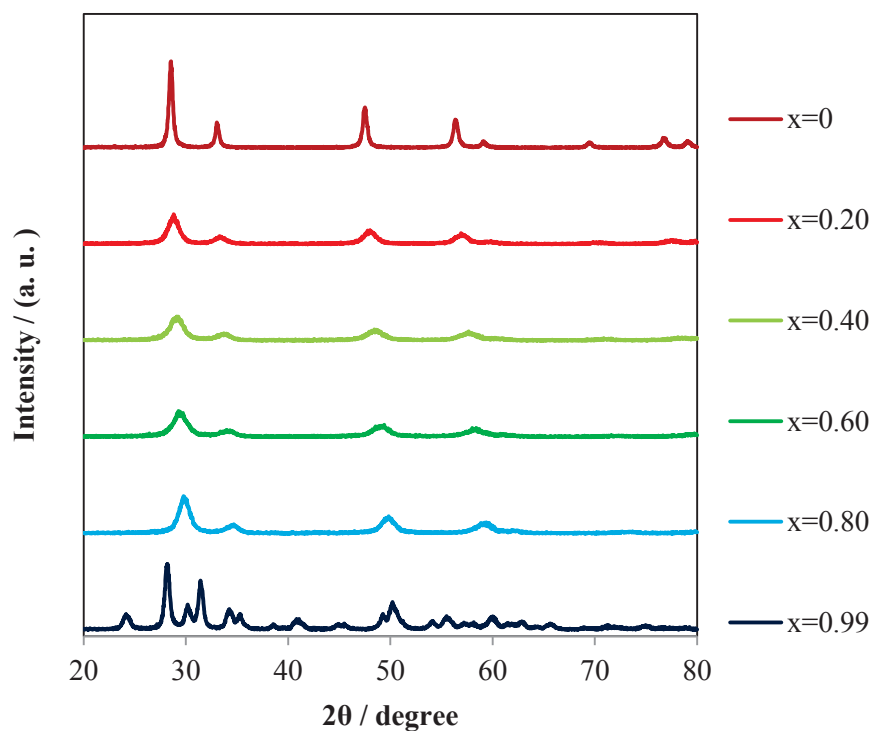
(Tb0.05系)  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 試料について、 $110^\circ\text{C}$ で乾燥したもの、 $600^\circ\text{C}$ で熱処理したもの、 $900^\circ\text{C}$ で熱処理したものを、Figs. 6-11~6-13にそれぞれ示す。  $110^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ と熱処理を加えることに伴い、各ラマンバンドのピーク幅が狭くなり、結晶性が向上していることが考えられる。 Tb0.01系と同様に、 $x=0$ において、約 $455\text{ cm}^{-1}$ に鋭いピーク形状のバンドが存在するが、ほかに約 $580\text{ cm}^{-1}$ に幅広いバンドが存在している。 Tb0.01系でもかなり弱い認められるため、Tbによるピークで、おそらく $\text{Tb}^{3+}$ により生じた酸素欠陥を持つ蛍石型構造の立方晶に関連していると考えられる。  $x=0.80$ と $0.95$ で認められる数本のバンドは6つのラマン活性モードを有する正方晶相によるものである。 ラマン分光の結果から  $x=0.80$ での生成相が正方晶相であることが確認できる。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系において、立方晶、単斜晶、3つの正方晶（そのうち、2つが準安定相で1つが安定相）の形がZr成分に依存して存在する [4]。 XRDとラマンの結果は歪んだ蛍石型構造を有する準安定相の正方晶が、 $x=0.2\sim 0.6$ の範囲で存在し、 $x=0.8$ では安定な正方晶とわずかな単斜晶が存在することを示している。

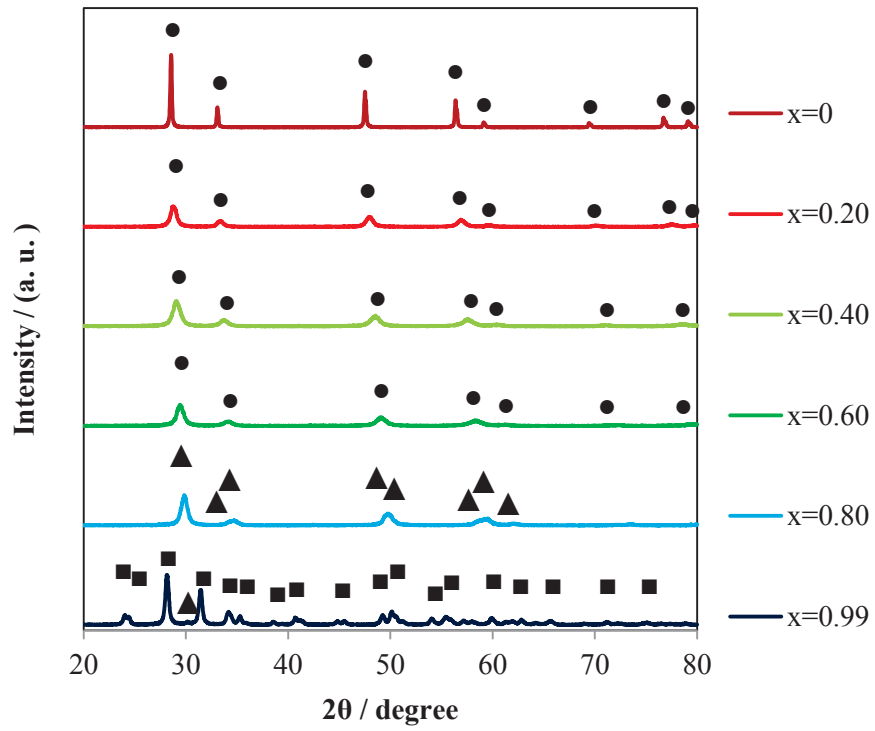
(Tb 0.01 系 XRD)



**Fig. 6-2.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .

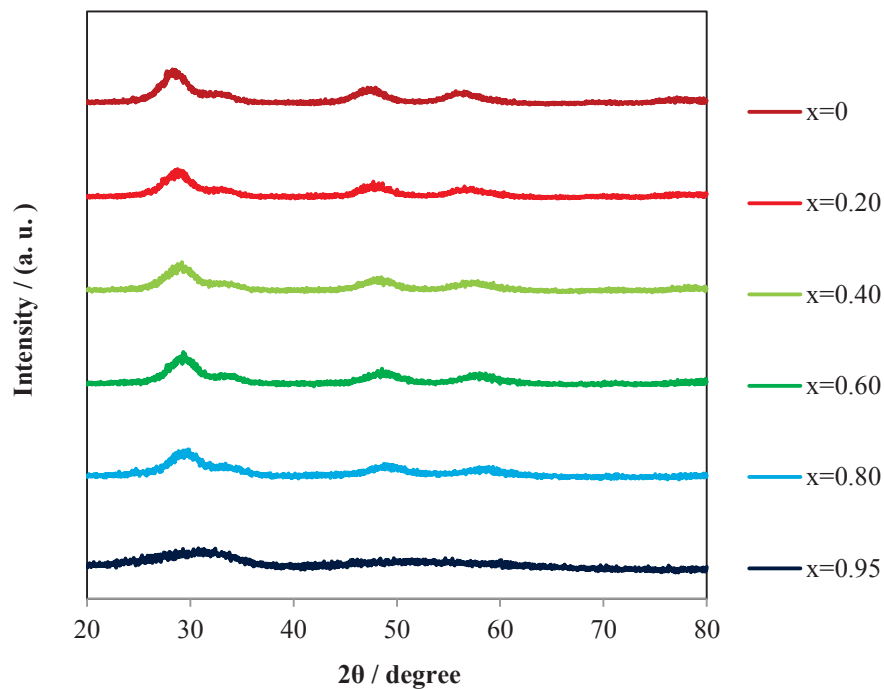


**Fig. 6-3.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

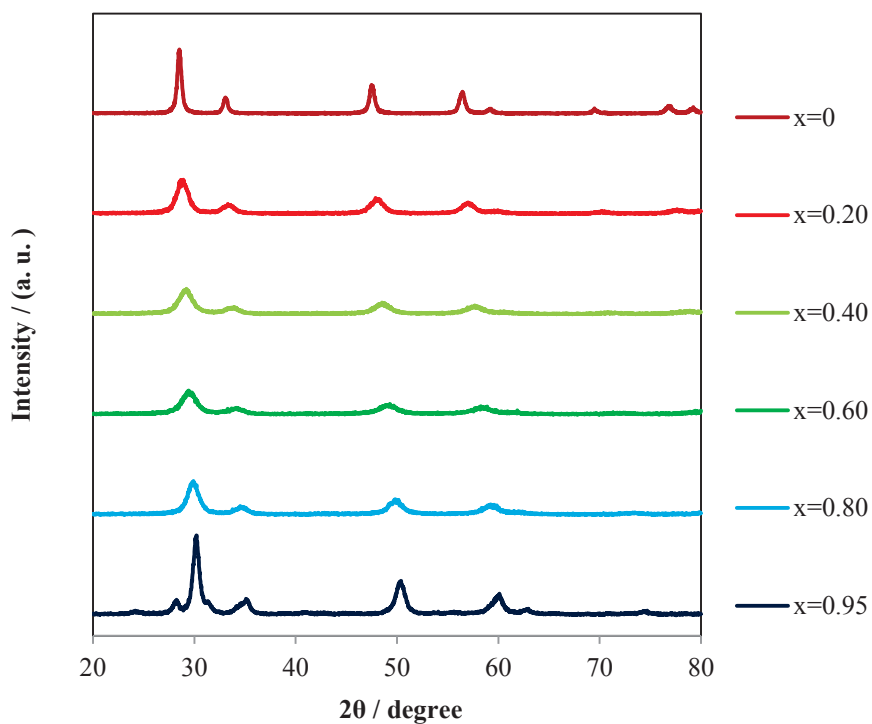


**Fig. 6-4.** X-ray diffraction patterns of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h (●, cubic; ▲, tetragonal; ■, monoclinic).

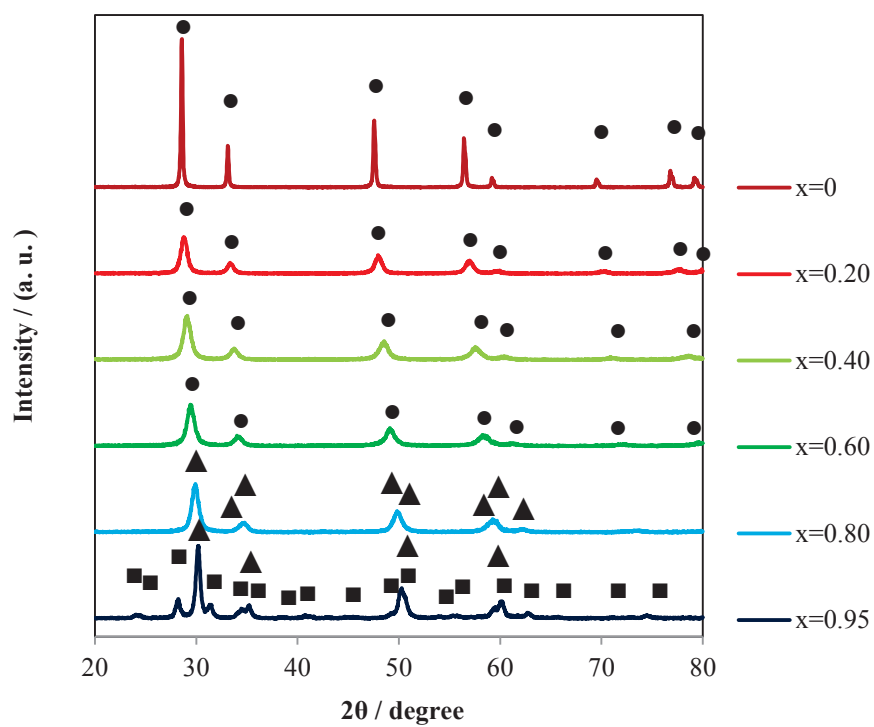
(Tb0.05 系 XRD)



**Fig. 6-5.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



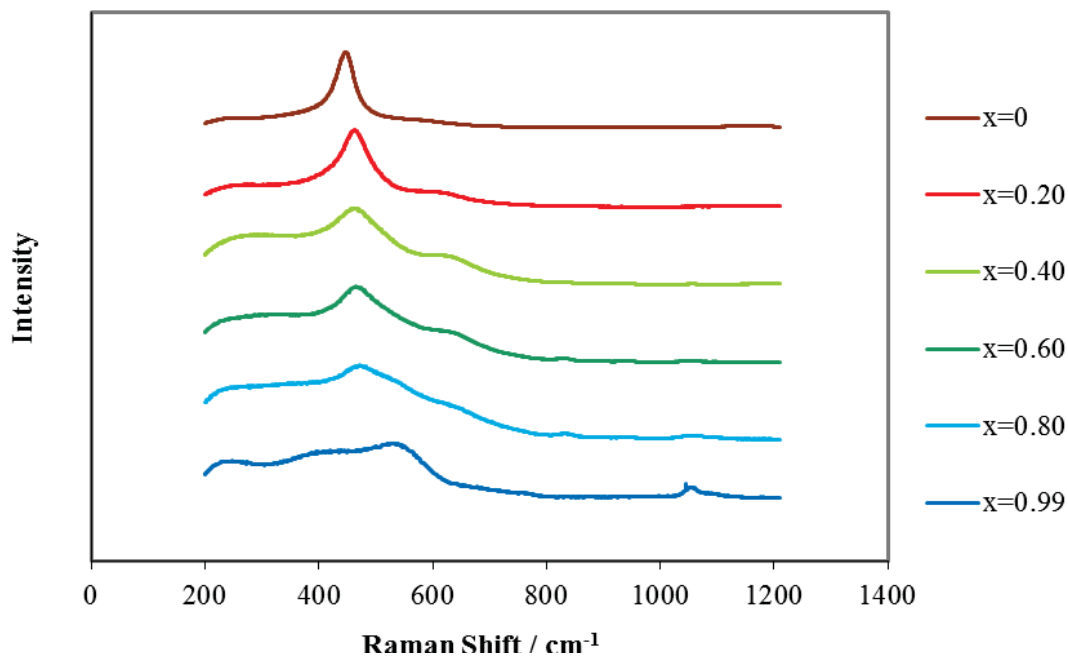
**Fig. 6-6.** X-ray diffraction patterns for the  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



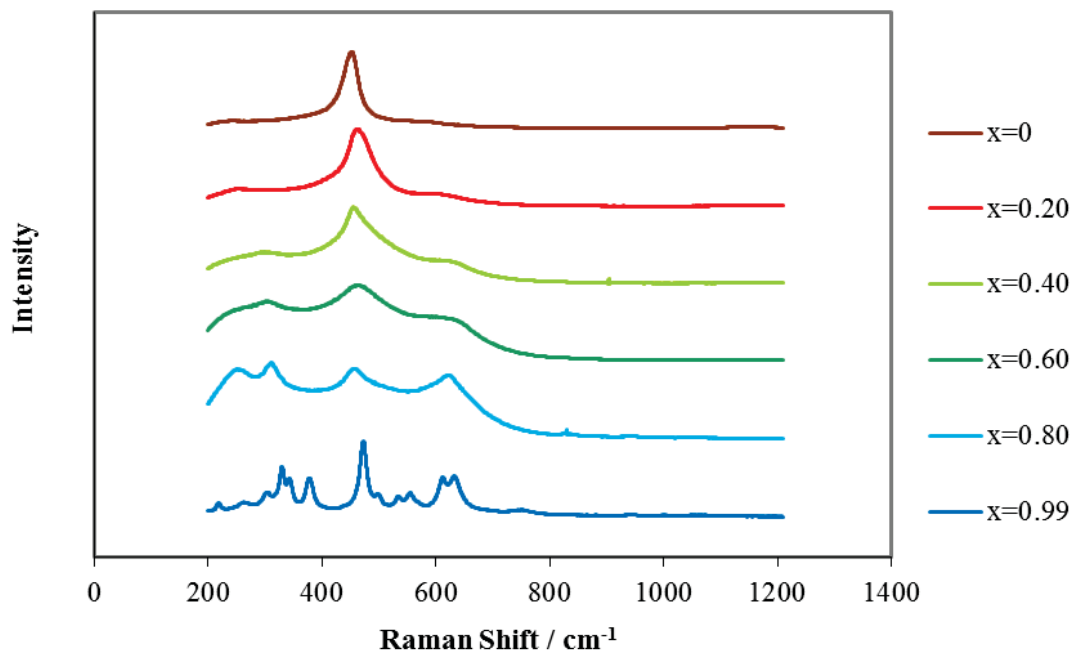
**Fig. 6-7.** X-ray diffraction patterns of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h (●, cubic; ▲, tetragonal; ■, monoclinic).



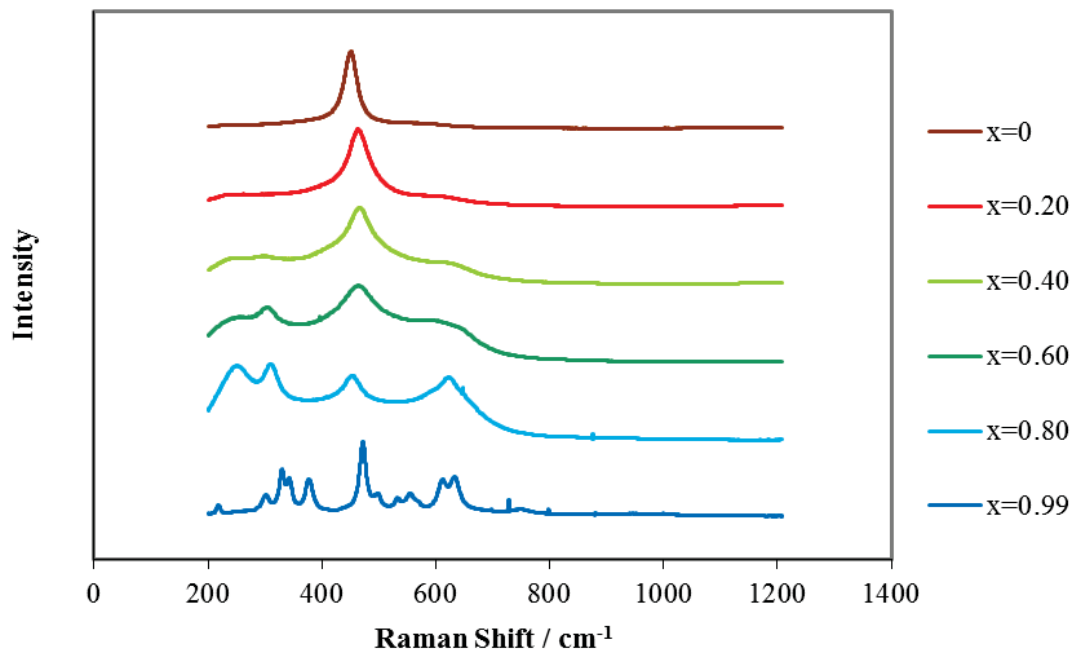
(Tb0.01 系 ラマン分光)



**Fig. 6-8.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .

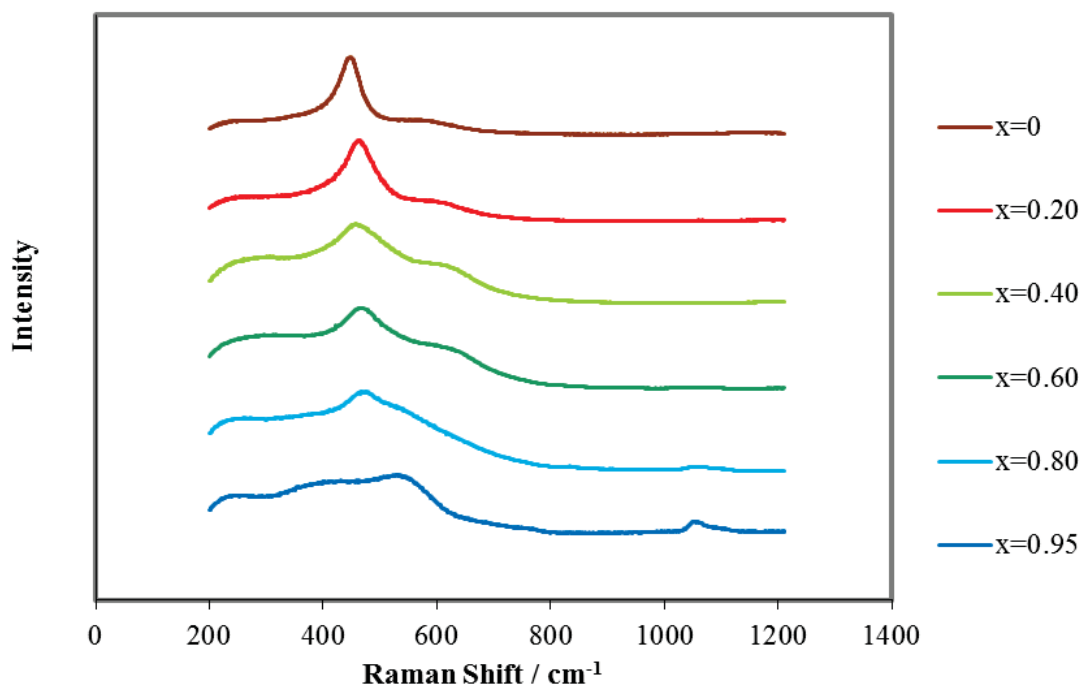


**Fig. 6-9.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

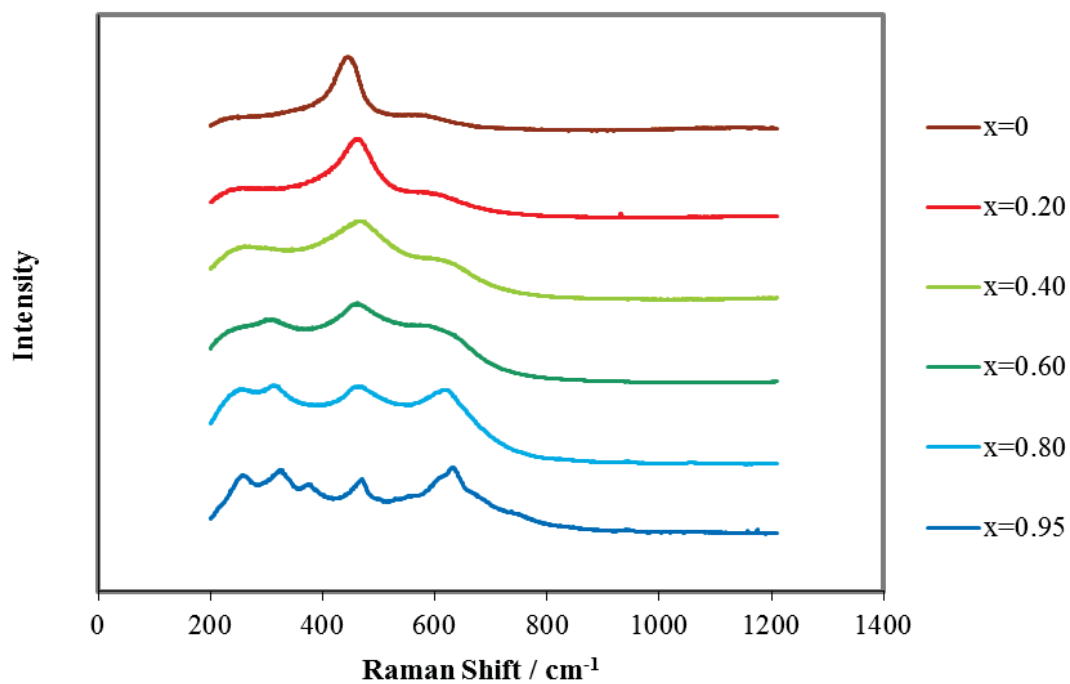


**Fig. 6-10.** Raman spectra for the  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.99-x}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

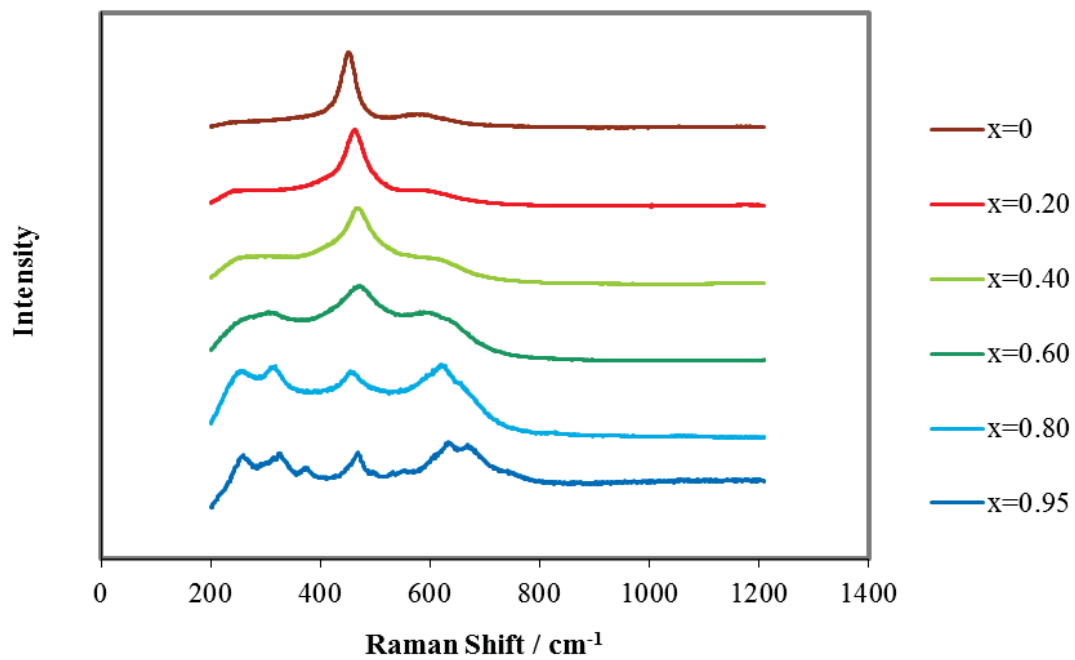
(Tb0.05系 ラマン分光)



**Fig. 6-11.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  samples ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$  and  $0.95$ ) after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



**Fig. 6-12.** Raman spectra for the  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  samples ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ , and  $0.95$ ) after heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 6-13.** Raman spectra for  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

### 6.3.2 光学的特性の評価

(Tb0.01系)  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) 試料の測色試験の結果について、110°Cで乾燥したもの、600°Cで熱処理したもの、900°Cで熱処理したものを、Tables 6-1~3にそれぞれ示す。CIE LAB表色系におけるL\*, a\*, b\*各値のx値に対する変化について、Figs. 6-14~16にそれぞれ示す。

熱処理の影響に関しては、110°Cで乾燥した試料では、Tbのドーブは発色にはほとんど影響していない。これは、Tbが出発原料と同じ3価のイオンの状態で存在し無色透明のためと考えられる。温度上昇に伴い、Tb<sup>4+</sup>が発生する。L\*値は全般的に低下する傾向にある。特にx=0では顕著であり110°Cと900°Cで比較すると、81から44まで、35低下した。次いでx=0.99で94から80まで、14低下した。x=0.2~0.8では比較的小さな低下を示し、5~9であった。a\*値は全般的に5~10程度上昇し、b\*値はx=0では41から8まで、大きく低下し、x=0.20~0.60ではわずかに低下した。x=0.80以上では上昇している。x=0.99すなわちZrO<sub>2</sub>では3から41へと大きく上昇していることがわかる。

発色はx=0~0.20では暗褐色であり、Ce, Zrの混合領域のx=0.40~0.60では、a\*値の上昇とb\*値の下降により、赤みが増し、黄みが落ちる発色となった。Zrを増すと褐色からさらに赤みが増し、x=0.80の範囲では赤みのある黄褐色に変化した。x=0.99のジルコニアでは、L\*値は80、a\*値は11、b\*値は41で、鮮やかな橙色が得られた。

Zr分量の変化による発色の影響については、900°Cで熱処理した試料では、L\*値はx=0~0.20の範囲でx値の増加に伴い、44から74へと上昇し、x=0.20~0.99の範囲では、ほぼ横ばいで80前後の数値を保っている。a\*値については、x=0~0.20の範囲でx値の増加に伴って上昇するが、x=0.2~0.6の範囲ではx値の増加に伴い下降し、x=0.60~0.99の範囲では上昇している。b\*値はx=0~0.2の範囲ではx値の増加とともに上昇し、x=0.20~0.99では、多少の変動はあるが40前後のほぼ一定値を示した。

(Tb0.05系)  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 試料の測色試験の結果について、110°Cで乾燥したもの、600°Cで熱処理したもの、900°Cで熱処理したものを、Tables 6-4~6-6にそれぞれ示す。CIE LAB表色系におけるL\*, a\*, b\*各値のx値に対する変化について、Figs. 6-17~19にそれぞれ示す。

熱処理によるL\*, a\*, b\*各数値の変化はTb0.01系と同じ傾向を示し、温度上昇に伴い、L\*値は全般的に低下する傾向にある。特にx=0では顕著であり75から35まで、40の低下があり。それにx=0.95が次いで93から69までの24の低下があった。セリアとジルコニアのモル量が等量の組成にあたるx=0.4~0.6が最も小さな変化を示した。a\*値はx=0で少し低下したが、その他のx値では上昇し、x=0.95で最大となり、0から20まで上昇した。b\*値はx=0~0.60の範囲で低下する範囲が広がっている。x=0では39から6まで大きく低下しているが、x値の増大に伴い小さな低下となり、x=0.60では38から37へとほとんど変化がない。x=0.80以上では上昇している。x=0.99すなわちZrO<sub>2</sub>では3から41へと大きく上昇していることがわかる。

Zr分量の変化による発色の影響については、900°Cで熱処理した場合では、L\*値は、x=0で、最低値35、a\*の最低値7、b\*の最低値8を得た。x=0から0.60の範囲でxの

増大に伴い、 $L^*$ 値が上昇し、 $x=0.60$ から $0.95$ では $x$ の増大に伴い $L^*$ が少しずつ低下した。 $L^*$ の最大値は $x=0.60$ のときの73であった。 $a^*$ 値は $x=0\sim 0.4$ の範囲では $x$ 値の増大に伴い上昇するが、 $x=0.40\sim 0.60$ では低下し、 $x=0.6\sim 0.95$ では上昇している。 $x=0.60$ での $a^*$ 値が低くなることはTb0.01系にも当てはまる。 $a^*$ の最大値は $x=0.95$ のときの18であった。 $a^*$ 値は $x=0.20\sim 0.95$ の範囲で $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系ではほとんど0を示すのに対して約10高かった。 $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ 試料はわずかに赤みが強い。

$b^*$ 値は $x$ 値の増大に伴い上昇し、最大値は $x=0.95$ のときの46であった。

試料の色は $x=0$ では暗めの褐色、 $x=0\sim 0.80$ では黄褐色、 $x=0.95$ では鮮やかな橙であった。このように、Tbドーピングによって、黄色をベースとして、褐色から橙色への色の制御ができる可能性が見出された。特に、 $x=0$ では、 $L^*$ 値と $a^*$ 値の変化から、 $\text{CeO}_2$ へのTbのドーピング効果が強く現れていると考えられる。

(Tb0.01系)  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.99-x}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99$ ) の $110^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 各熱処理後の各試料粉末について、紫外・可視拡散反射スペクトルの測定結果と式(2-1)により算出したKM関数のグラフをFigs. 6-20~6-25にそれぞれ示す。

$900^\circ\text{C}$ で熱処理した場合、すべての試料に $290\sim 300\text{ nm}$ に強い吸収がある。さらに、 $x=0\sim 0.60$ では $320\sim 340\text{ nm}$ の範囲に別のピークが現れている。前者の約 $300\text{ nm}$ での吸収は共通しているが、Ce分量に応じ強度が変化する。これは、様々なZr含有量をもつ各結晶相のCe-O結合における $\text{Ce}^{4+}\rightarrow\text{O}^{2-}$  ( $297\text{ nm}$ )の電荷移動遷移によるものと同定できる。後者の吸収はZr含有量に強く影響を受けている $\text{CeO}_2$ におけるバンド間遷移によるものである [5]。Zrをドーピングした $\text{CeO}_2$ では、バンド間遷移による吸収は $400\text{ nm}$ より低い波長で生じるため、バンドギャップは青色波長領域にシフトする。結晶性の固溶体のバンド間構造が変形したことによる青色相当の波長が吸収されるため、その補色の黄色が観察される。Tbドーピングしたものでも同様の現象がみられ、 $x=0.20\sim 0.80$ の範囲の試料では、 $600\text{ nm}$ より低い波長範囲での吸収がTbがないものと比較してわずかに高くなり、試料の色は黄褐色となっている。

Tbドーピングの $\text{CeO}_2$  ( $x=0$ )では約 $500\text{ nm}$ で、Tbドーピングの $\text{ZrO}_2$  ( $x=0.95$ )では約 $390\text{ nm}$ で、別のピークが現れ、新たな発色を示している。

(Tb0.05系)  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の $110^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 各熱処理後の各試料粉末について、紫外・可視拡散反射スペクトルの測定結果と式(2-1)により算出したKM関数のグラフをFigs. 6-26~6-31にそれぞれ示す。

Tb0.01の結果と同様に、すべての試料に $290\sim 300\text{ nm}$ 付近に、さらに $x=0\sim 0.60$ で、 $320\sim 340\text{ nm}$ に2つのピークが確認できる。

Tb0.05においても、Tbドーピングの $\text{CeO}_2$  ( $x=0$ )では約 $500\text{ nm}$ で、Tbドーピングの $\text{ZrO}_2$  ( $x=0.95$ )では約 $390\text{ nm}$ で、別のピークが現れている。これらのピークはたいへん幅広く $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 試料では観測されなかった。それゆえ、それらは試料のTbドーピングの効果と考えられる。

Tbドーピングによる吸収への影響について、 $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ において $x=0$ ( $\text{CeO}_2$ )をFig. 6-32に、 $x=1$ ( $\text{ZrO}_2$ )をFig. 6-33に、固溶体の $x=0.20\sim 0.80$ をFigs. 6-34~6-37に、Tb量が0、







0.01, 0.05 mol の試料を比較して示す. また, 比較のため図中に市販の試薬の  $Tb_4O_7$  の測定データについても示した.

まず,  $Tb_4O_7$  では少なくとも 350 nm と 500 nm 付近を頂点とした 2 つのブロードな吸収ピークが存在し, 今回合成した Tb ドープ試料の吸収との関連があるものと考えられた.  $Tb_4O_7$  には 3 価と 4 価の Tb イオンが存在するので, これらの蛍石型結晶内での挙動が発色に重要なことが推測される.







$x=0$  では Tb をドープすると, 約 500 nm を頂点としたブロードなピークが現れ, Tb ドープ量の増大に伴い高くなった(Fig. 6-32,  $y=0.01, 0.05$ ). この 500 nm 付近の吸収は強いため, もともと薄黄色を示していた  $CeO_2$  自体の色合いを暗くしてしまうことが考えられる. 一方, ジルコニア側の  $x=1$  では, 約 380 nm 付近を頂点としてセリアとは異なるブロードなピークが現れることがわかった(Fig. 6-33,  $y=0.01, 0.05$ ). すなわち, テルビア単体に存在する 2 つの吸収のうち, 短波長側のみが現れるため, セリアへの Tb ドープとは異なる色調の影響をもたらしている. これは, 単斜晶ジルコニア内に生成した 4 価と 3 価の Tb イオン間の原子価間電荷移動による吸収と考えられる. 中間組成の  $x=0.20\sim 0.80$  では, Tb ドープの影響はかなり少なくなっていることが吸収スペクトルから示唆された(Figs. 6-34~37,  $y=0.01, 0.05$ ). 400~600 nm にわたり無添加試料に比べて吸収が増しているがわずかな変化であり, 特に  $x=0.60$  では Tb ドープの影響がほとんど見られなかった (Fig. 6-36). 変化が少ないため,  $Tb_4O_7$  の 2 つの吸収のいずれがより表れているか判別しにくい状況になっている. ラマン分光の結果から  $x=0.20\sim 0.60$  の範囲では準安定な正方晶相が存在し,  $x$  値の増加に伴い結晶性が低くなるため,  $x=0.60$  では最も  $CeO_2$  の Tb 添加の影響が小さくなると考えられる.

以上の分光分析の結果から, Tb ドープの影響が, セリア, ジルコニアならびにセリアジルコニア固溶体で組成に依存して異なる光吸収として現れることが分かった. すなわち, セリアではテルビアの長波長吸収が主体であり, ジルコニアでは短波長吸収が強くなる. また固溶体では弱い吸収しかなく Tb ドープの効果が弱められている. 発色との関係では, Tb ドープした  $x=0$  の試料では, 500 nm 付近の新たな波長の光吸収(青)により,  $L^*$ 値が下降し暗い色調となる. 一方,  $x=0.99, 0.95$  の試料( $Zr_{0.99}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$ ,  $Zr_{0.95}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$ ) では, 380 nm 付近を頂点としたピークにより, その波長に相当する光(紫~青)の吸収による補色の効果が見出される. 同時に,  $a^*$ が上昇して橙色を示す. 中間域の  $x=0.20\sim 0.80$  については, 吸収スペクトルの大きな変化は見られなかったが, Tb 添加量の増加により全般的に 600 nm 以下の光吸収が重畳していると考えられ, そのため黄褐色の発色となっていると考えられる.







**Table 6-1.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after dry heat treatment at 110°C.

x	L*	a*	b*	
0	81	3	41	
0.20	81	3	45	
0.40	83	1	43	
0.60	84	1	41	
0.80	87	-2	35	
0.99	94	0	3	

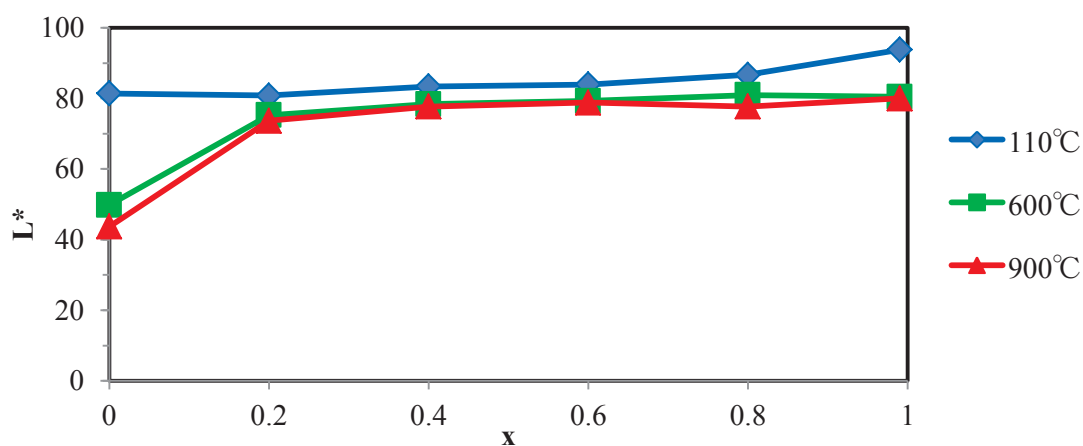
**Table 6-2.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

x	L*	a*	b*	
0	50	7	11	
0.20	75	8	42	
0.40	78	6	46	
0.60	79	5	45	
0.80	81	5	39	
0.99	80	10	42	

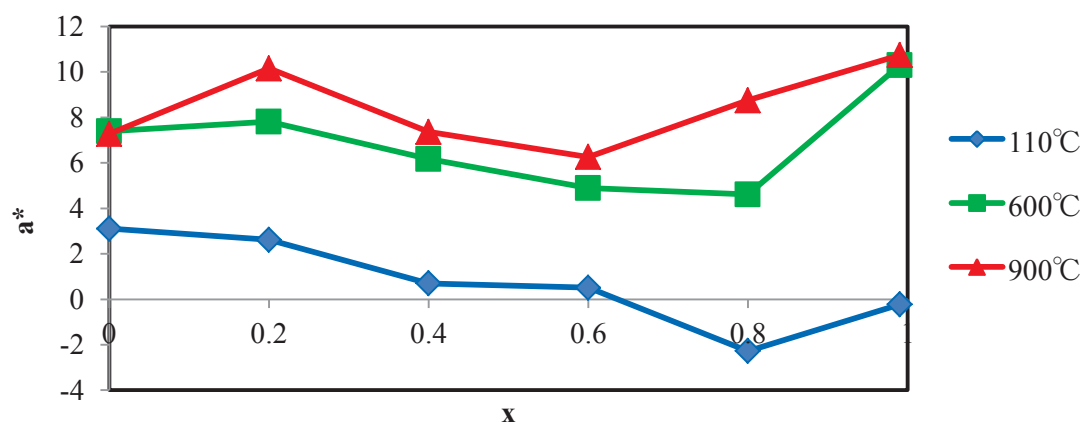
**Table 6-3.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

x	L*	a*	b*	
0	44	7	8	
0.20	74	10	39	
0.40	78	7	41	
0.60	79	6	38	
0.80	78	9	36	
0.99	80	11	41	

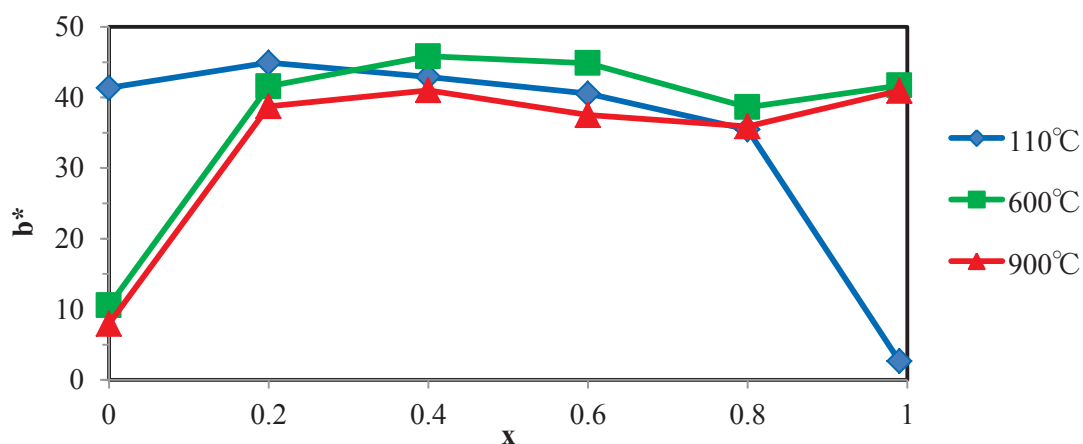




**Fig. 6-14.** The L\* values in CIE LAB colour system of Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.99-x</sub>Tb<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after heat treatment at different temperatures.









**Fig. 6-15.** The a\* values in CIE LAB colour system of Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.99-x</sub>Tb<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after heat treatment at different temperatures.









**Fig. 6-16.** The b\* values in CIE LAB colour system of Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.99-x</sub>Tb<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.99) samples after heat treatment at different temperatures.







**Table 6-4.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after dry heat treatment at 110°C.

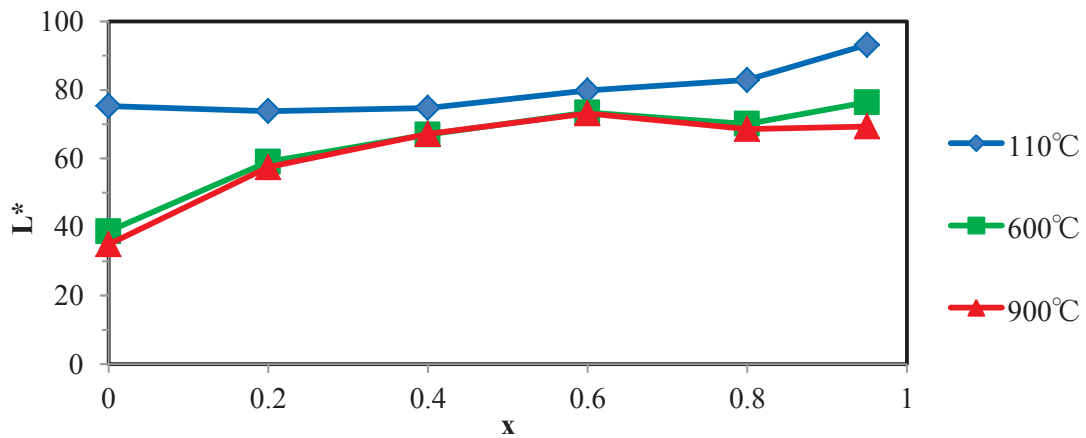
x	L*	a*	b*	
0	75	8	39	
0.20	74	9	41	
0.40	75	8	42	
0.60	80	5	38	
0.80	83	3	35	
0.95	93	0	4	

**Table 6-5.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after calcination treatment at 600°C for 3 h.

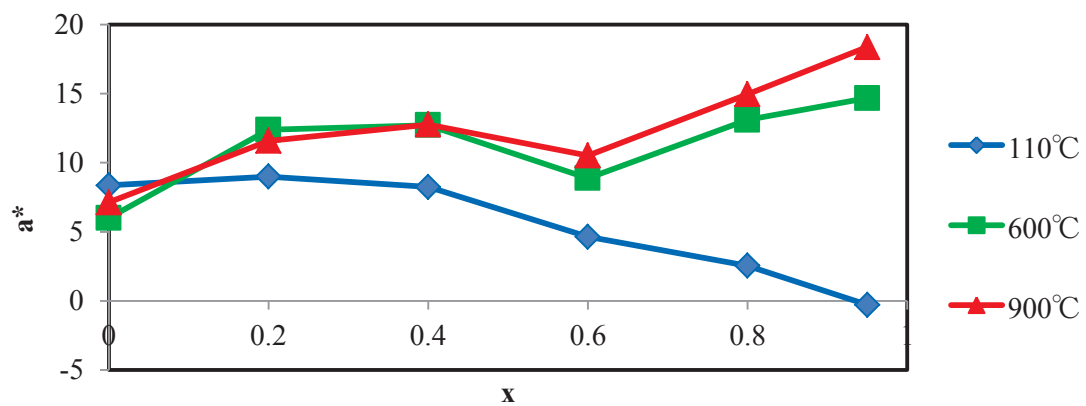
x	L*	a*	b*	
0	38	9	12	
0.20	59	12	29	
0.40	67	13	40	
0.60	73	9	41	
0.80	70	13	40	
0.95	76	15	37	

**Table 6-6.** L\*a\*b\* values of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

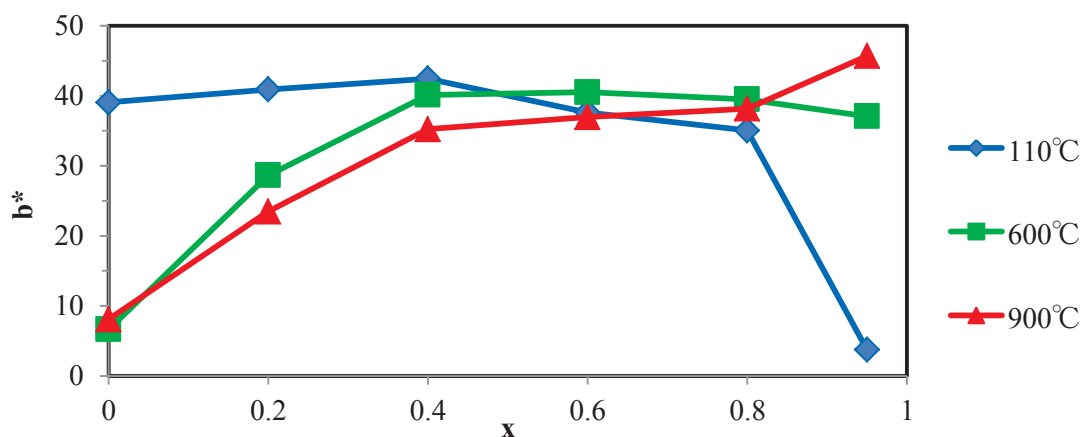
x	L*	a*	b*	
0	35	7	8	
0.20	57	12	23	
0.40	67	13	35	
0.60	73	11	37	
0.80	69	15	38	
0.95	69	18	46	



**Fig. 6-17.** The L\* values in CIE LAB colour system of Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.95-x</sub>Tb<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at different temperatures.

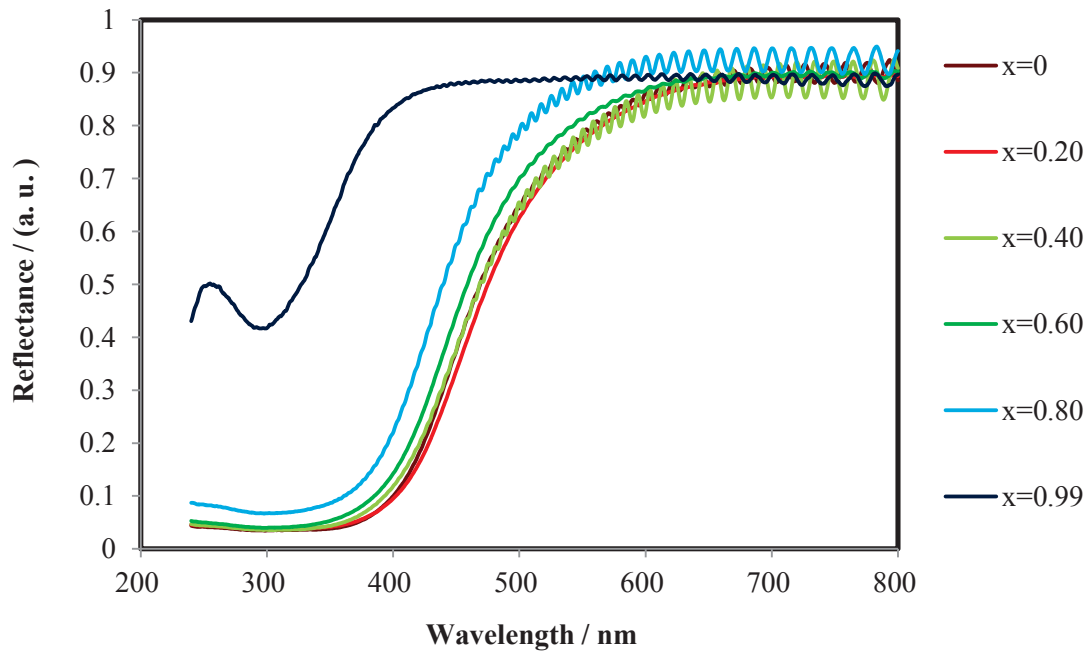


**Fig. 6-18.** The a\* values in CIE LAB colour system of Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.95-x</sub>Tb<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at different temperatures.

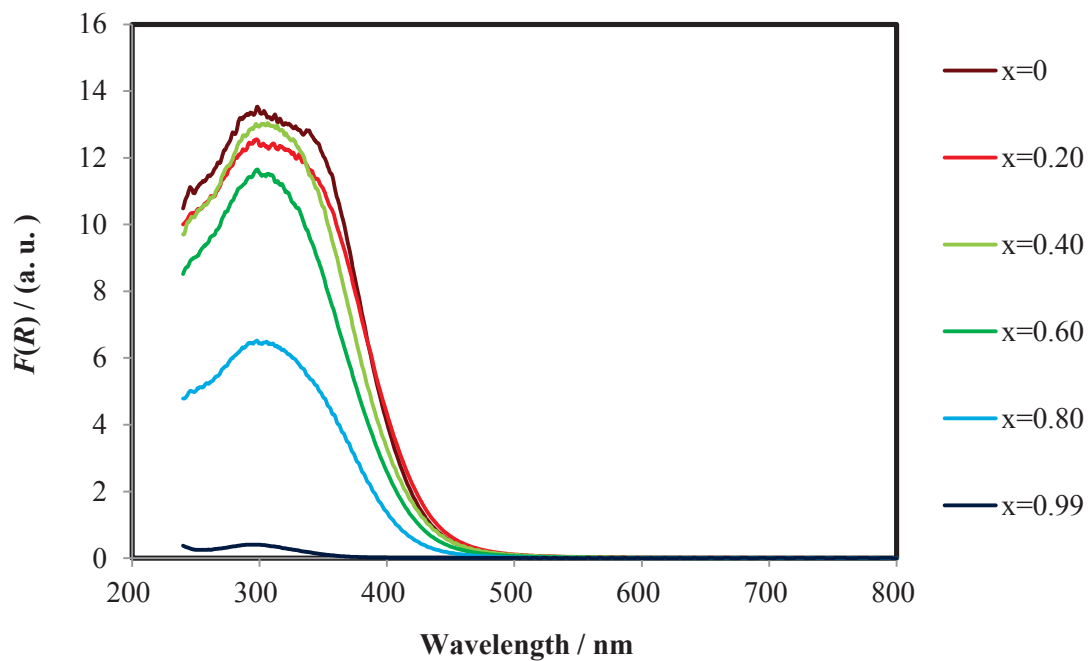


**Fig. 6-19.** The b\* values in CIE LAB colour system of Zr<sub>x</sub>Ce<sub>0.95-x</sub>Tb<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at different temperatures.

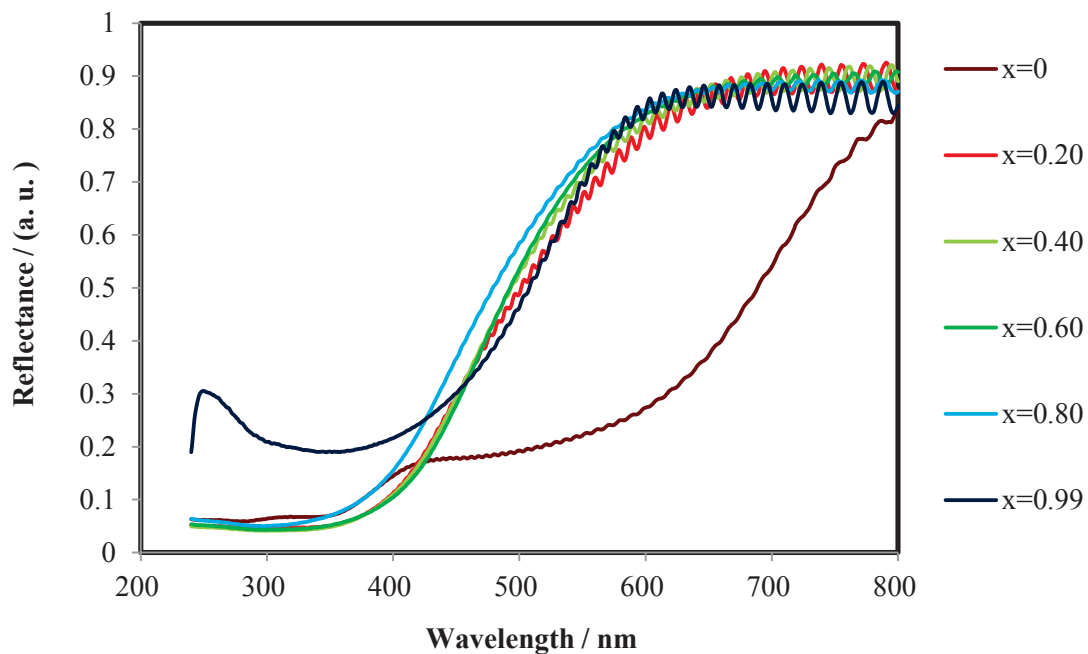
(Tb0.01系 紫外・可視拡散反射スペクトル)



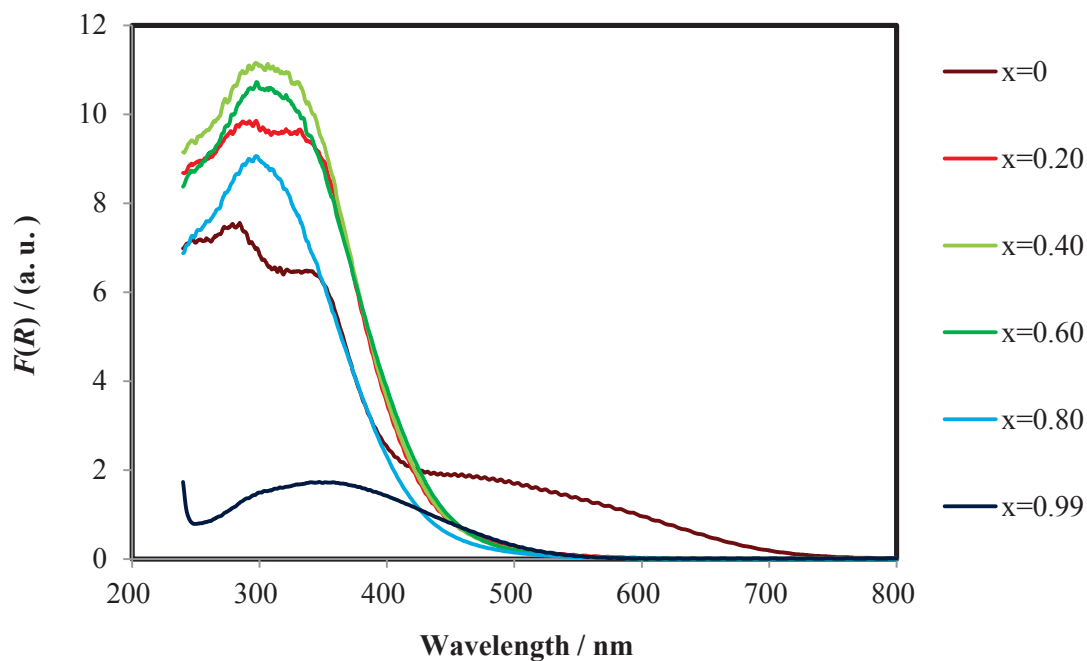
**Fig. 6-20.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



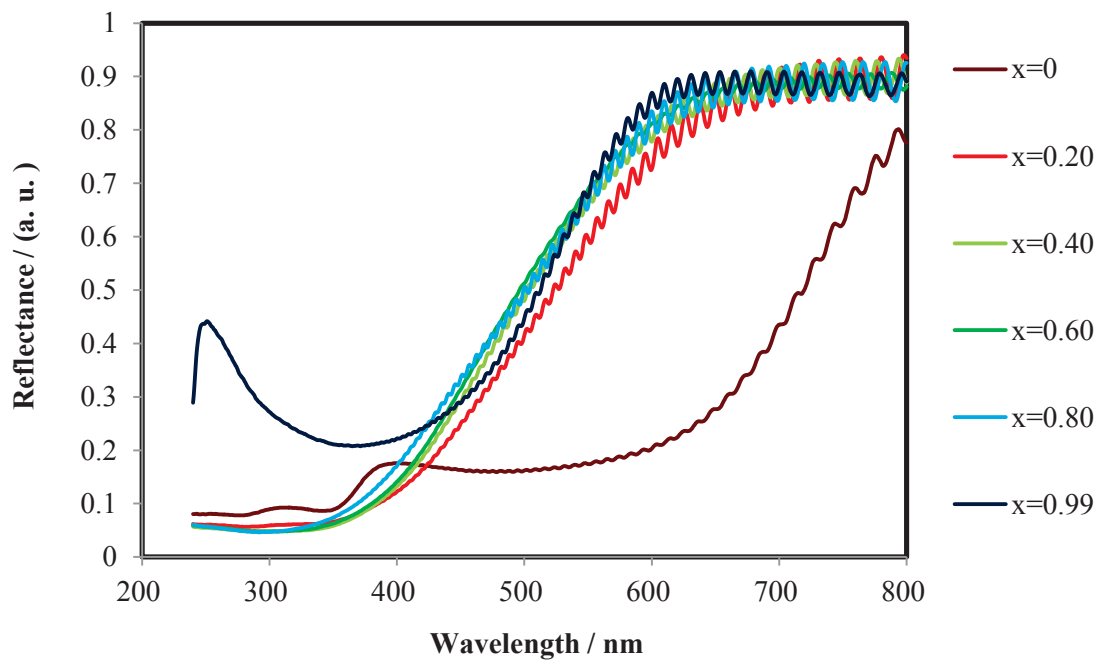
**Fig. 6-21.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



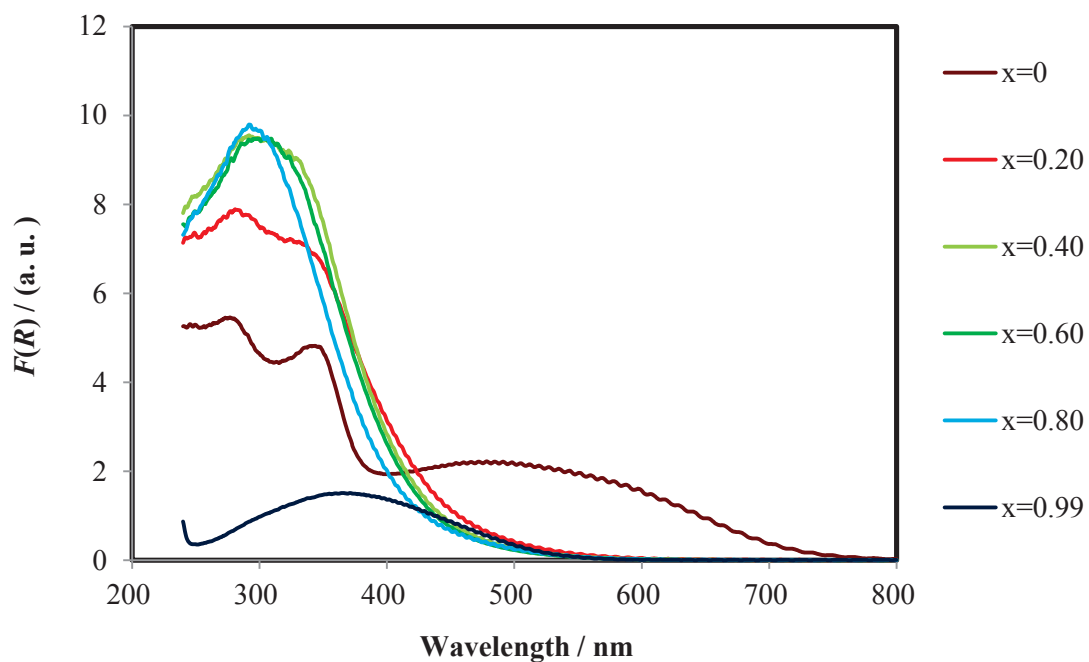
**Fig. 6-22.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 6-23.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

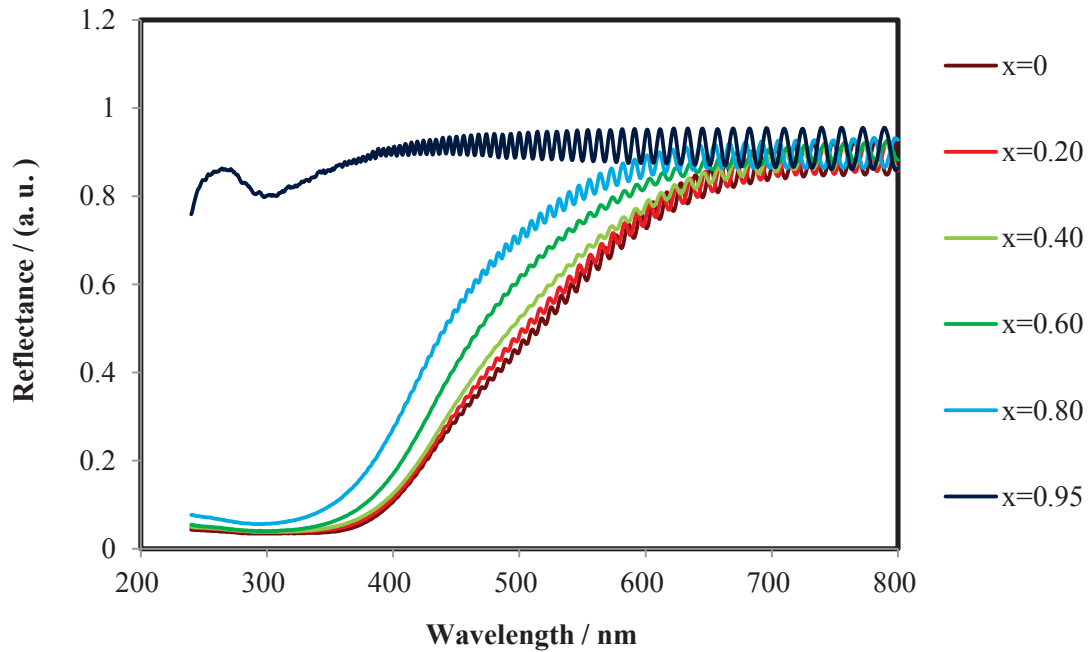


**Fig. 6-24.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

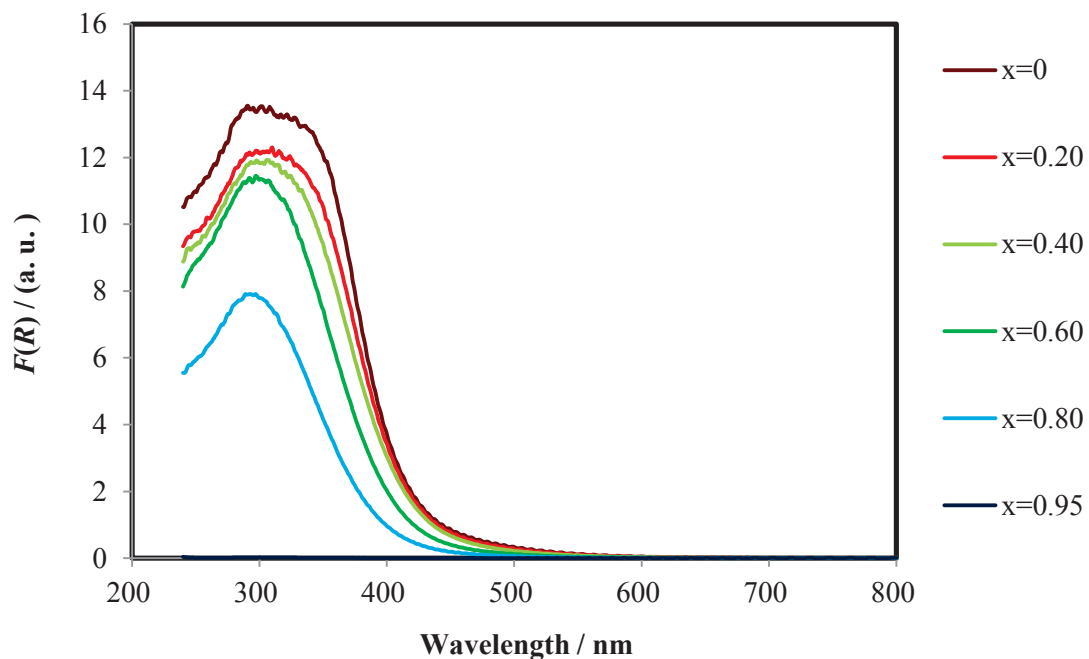


**Fig. 6-25.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.99$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

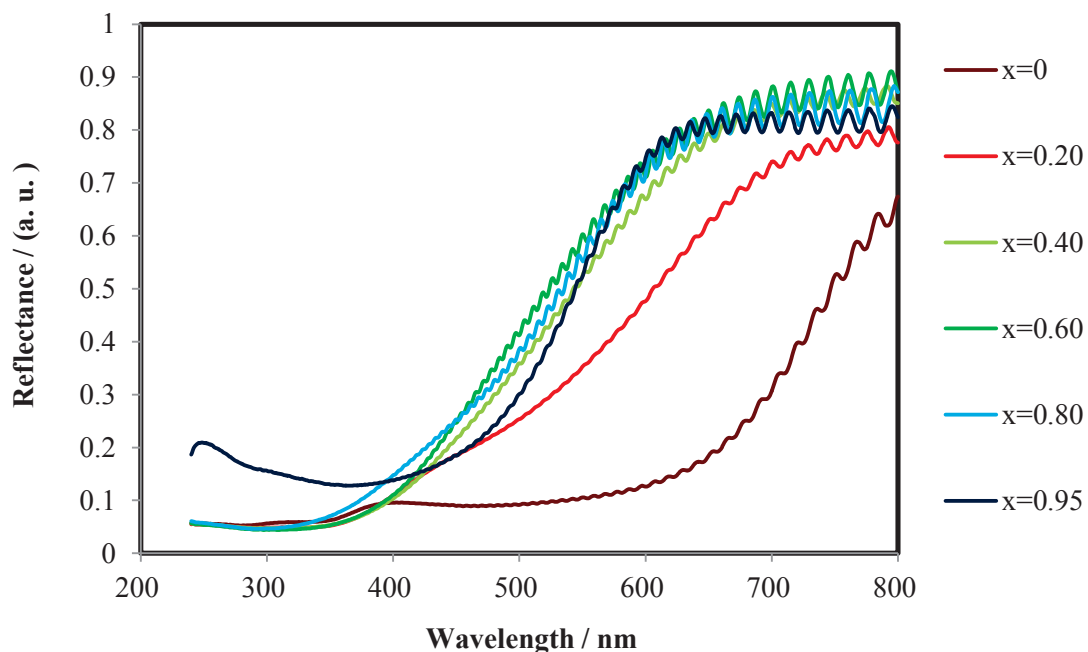
(Tb0.05系 紫外・可視拡散反射スペクトル)



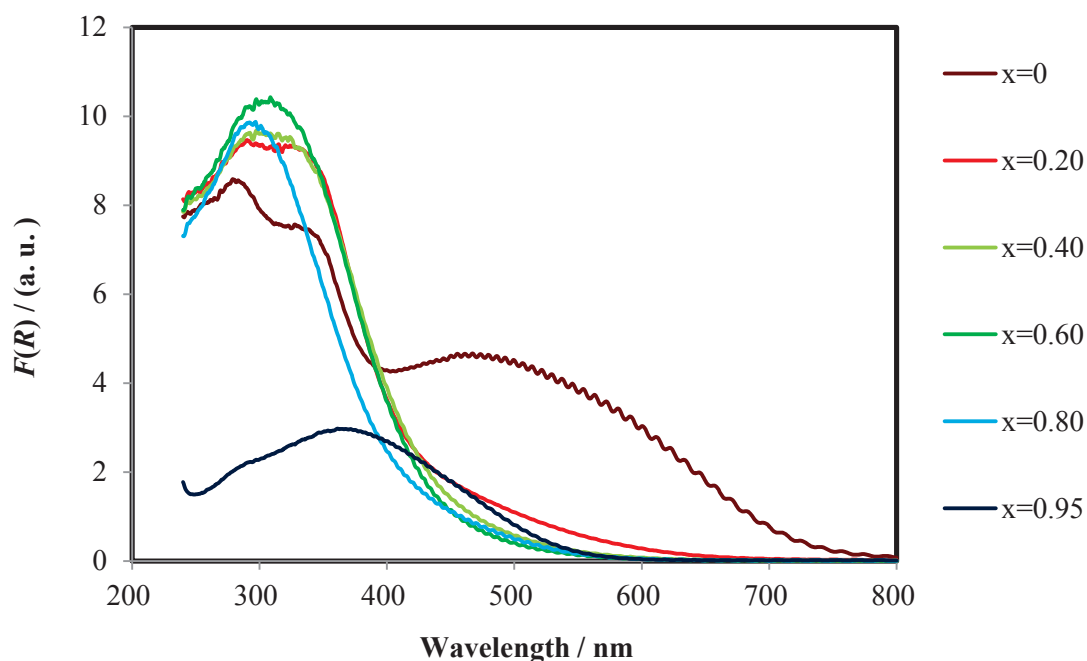
**Fig. 6-26.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .



**Fig. 6-27.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after dry heat treatment at  $110^\circ\text{C}$ .

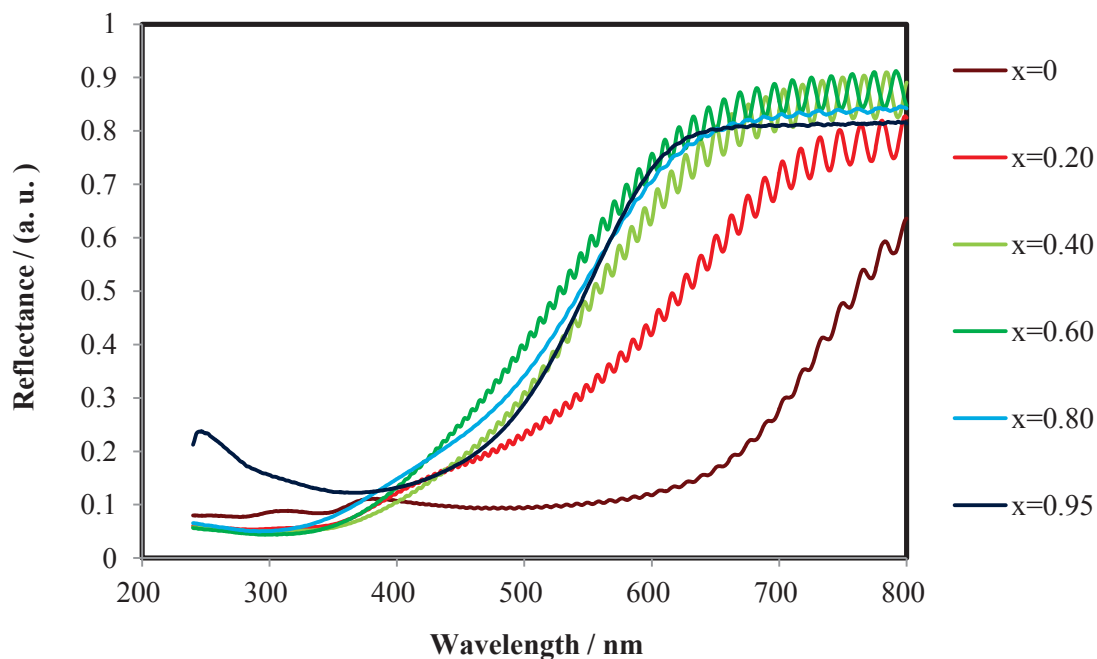


**Fig. 6-28.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

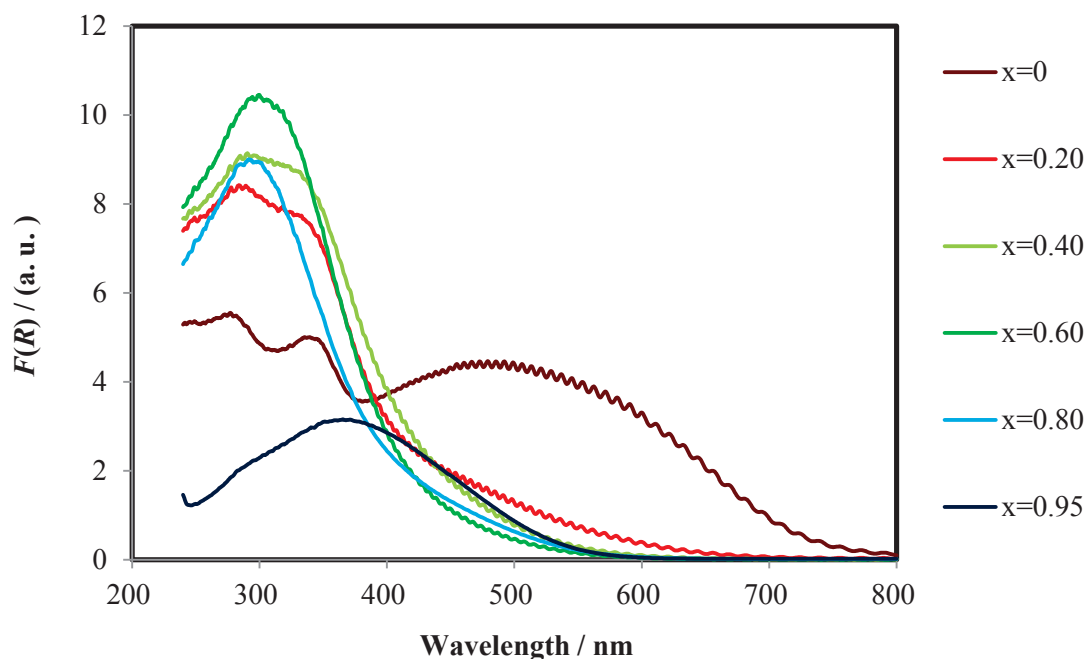


**Fig. 6-29.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after calcination treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

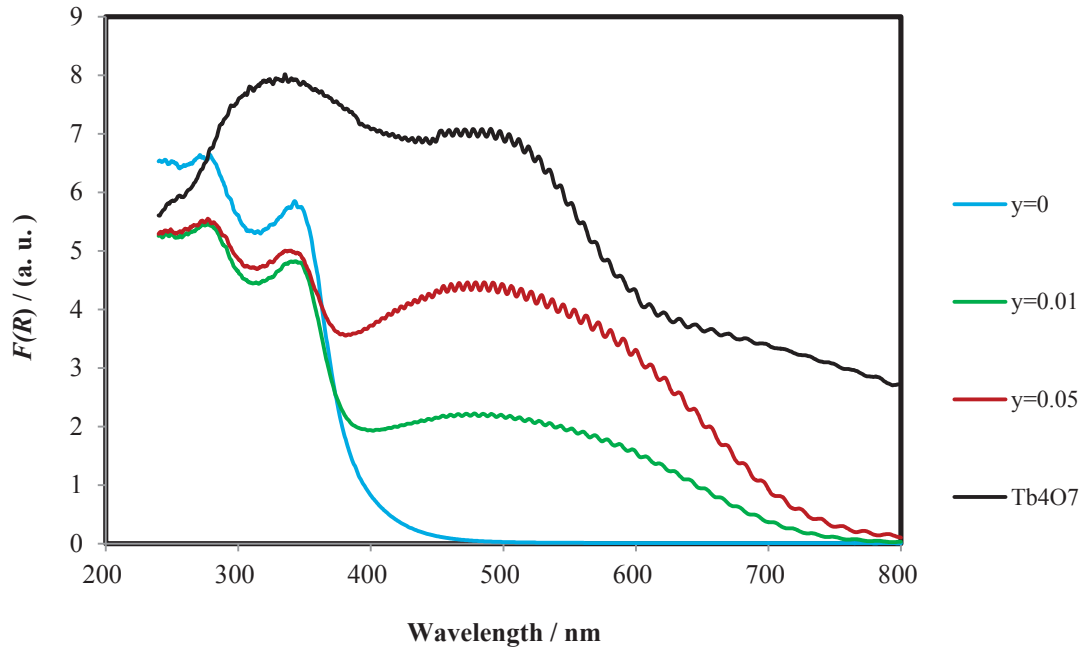




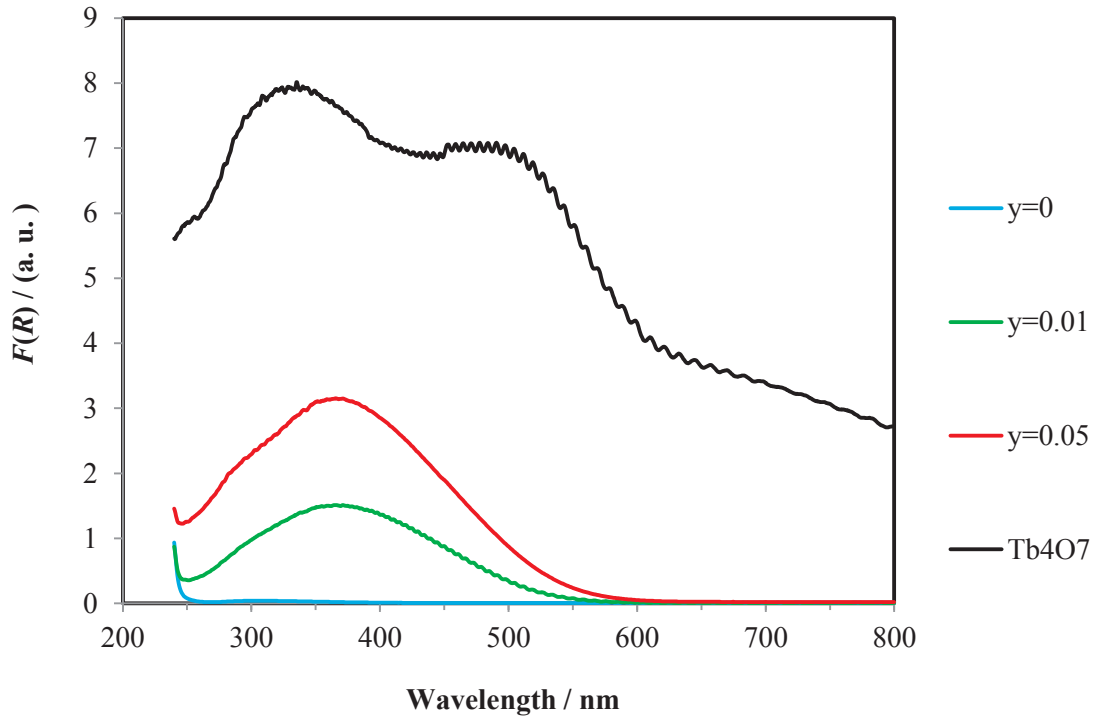
**Fig. 6-30.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



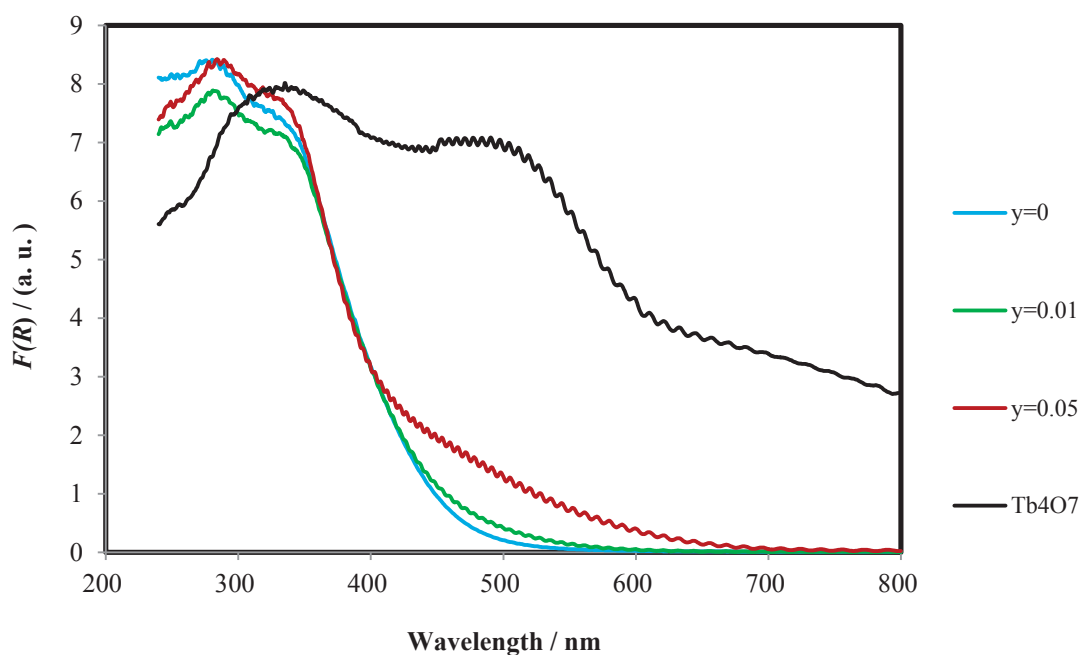
**Fig. 6-31.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



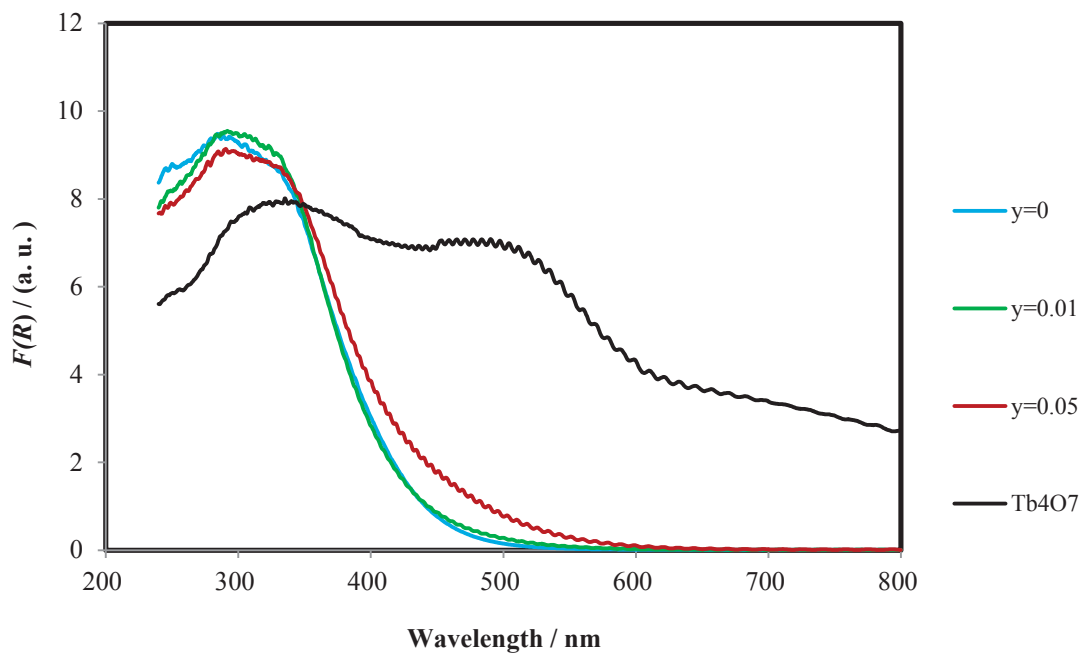
**Fig. 6-32.** KM functions,  $F(R)$  of  $Ce_{1-y}Tb_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, \text{ and } 0.05$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Tb_4O_7$  as reference.



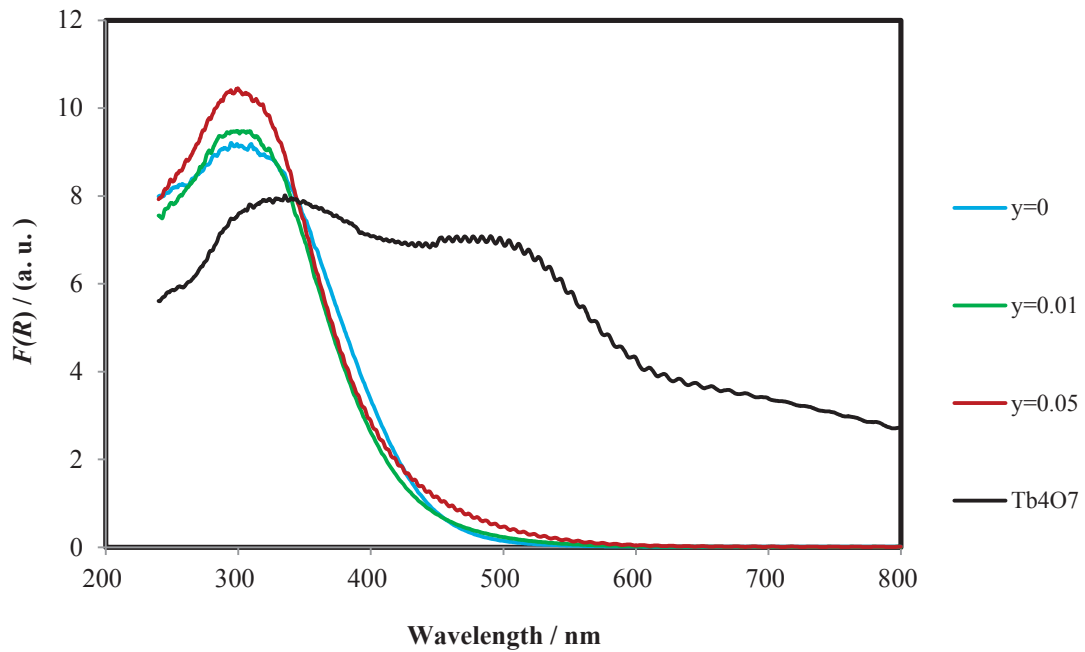
**Fig. 6-33.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_{1-y}Tb_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, \text{ and } 0.05$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Tb_4O_7$  as reference.



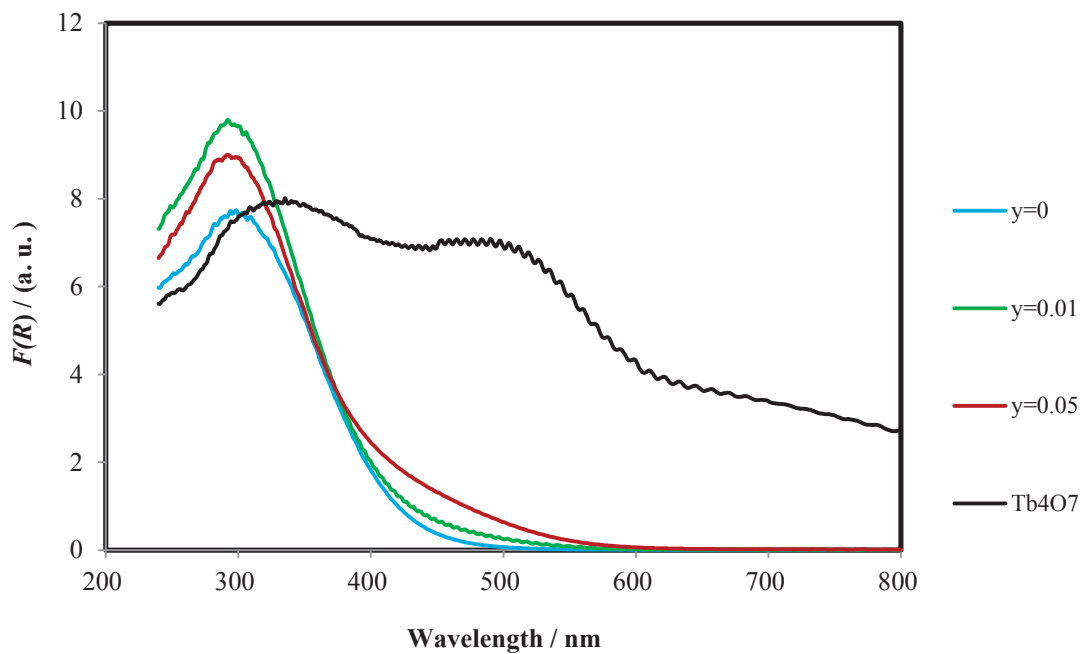
**Fig. 6-34.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_{0.20}Ce_{0.80-y}Tb_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, \text{ and } 0.05$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Tb_4O_7$  as reference.



**Fig. 6-35.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_{0.40}Ce_{0.60-y}Tb_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, \text{ and } 0.05$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Tb_4O_7$  as reference.



**Fig. 6-36.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_{0.60}Ce_{0.40-y}Tb_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, \text{ and } 0.05$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Tb_4O_7$  as reference.



**Fig. 6-37.** KM functions,  $F(R)$  of  $Zr_{0.80}Ce_{0.20-y}Tb_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, \text{ and } 0.05$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $Tb_4O_7$  as reference.

	試料熱処理温度(°C)		
x	110	600	900
0			
0.20			
0.40			
0.60			
0.80			
0.99			

Fig.  $Zr_xCe_{0.99-x}Tb_{0.01}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.99)のサンプル写真

	試料熱処理温度(°C)		
x	110	600	900
0			
0.20			
0.40			
0.60			
0.80			
0.95			

Fig.  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ )のサンプル写真

#### 6.4 まとめ

セリアージルコニアーテルビア系固溶体を中和共沈法により合成し、X線回折、測色、紫外・可視拡散反射分光法による評価を行った。X線回折からは、立方晶蛍石型構造、あるいは正方晶の歪んだ蛍石型構造をもつ複合酸化物が $x=0$ から0.8までの範囲で単相で生成していた。CeO<sub>2</sub>のバンド間遷移による320 ~350 nm吸収が可視光の波長まで延びて、紫、青の光吸収が生じ、その補色として黄色の発色が得られたが、さらに、Tbドープすることにより、特有の吸収波長の発現の現象が見出された。その結果、固溶体域では、褐色の発色が得られ、さらにジルコニアではTbのドープにより380 nm付近の可視光領域の波長吸収が生じて暖色系の橙色になった。一連の固溶体により色調の変化をもたせることができた。よって、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>にTbを加えることにより、光学的性質を制御できる可能性が見出された。



参考文献 (第 6 章)

- [1] P. Sulcova, L. Vitaskova and M. Trojan, "Thermal analysis of the  $Ce_{1-x}Tb_xO_2$  pigments", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 99, pp. 409–413 (2010)
- [2] J. K. Kar, R. Stevens and C. R. Bowen, "Novel terbium-zircon yellow pigment", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 5755 – 5763 (2004).
- [3] Alifanti M, Baps B, Blangenois N, Naud J, Grange P and Delmon B, "Characterization of  $CeO_2-ZrO_2$  mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods", *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 2, pp. 395-403 (2003).
- [4] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura, "Raman scattering study of cubic-tetragonal phase transition in  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  solid solution", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, No. 4, pp. 1067-1071 (1994).
- [5] G. Ranga Rao and H. Ranjan Sahu, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of  $CeO_2-ZrO_2$  solid solutions synthesized by combustion method", *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical sciences)*, Vol. 113, Nos. 5 and 6, pp. 651-658 (2001).



## 第7章 セリアジルコニア系材料を添加した釉の評価




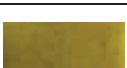
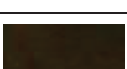
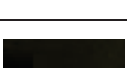

### 7.1 目的

顔料はプラスチック、ガラス、陶磁器等、様々な材料の着色用いられるが、各材料の製造工程に適合した性質がなければならない。例えば、陶磁器での釉の着色に用いる場合は、一般の釉を焼成する温度、少なくとも 1200°C以上の熱に耐えられることが必要である。顔料単体で発色が安定していても、釉に添加して用いると、焼成時に生成する SiO<sub>2</sub> ガラス中で顔料が分解し、色が消えてしまうこともある。顔料の中でも安定性が高いと考えられているジルコン系顔料でも、アルカリ分が多いガラス中では分解してしまうことがある。酸化鉄の場合、それ自体は赤の発色を有するが、釉に添加して大気中で焼成した場合、酸化鉄が分解して鉄がイオンとして釉の SiO<sub>2</sub> ガラス中に存在するため、Table 7-1 に示すように、添加量に応じ、薄黄、茶、黒と色変化し、赤みは一般には得られない [1]. Fig. 7-1 のように示すように、反射率が酸化鉄の場合、600 nm 前後で急激な反射率の上昇があり、赤みが得られるが、釉の場合では、600 nm 以下波長の光も反射するため、赤みが弱くなってしまう。陶磁器の釉において赤、橙、黄等の発色は難しく、安全性を有し、色数豊かな製品の生産を可能にするためにも、このような暖色系の顔料が必要とされている。

SiO<sub>2</sub> ガラス中におけるセリアジルコニア系材料の挙動について、これまでに研究された例は見当たらないが、セリアについては、ガラスネットワーク中で Ce<sup>3+</sup>と Ce<sup>4+</sup>の2種類のイオンがガラス形成の状況にイオンの平衡が依存して存在する[2,3]. ジルコニアについては、釉の SiO<sub>2</sub> ガラス中では一般に分散して乳白性を示し、ジルコンと同様、意図的に乳白効果を得るために用いられている。

この章では、これまでに合成したセリアジルコニア系材料を釉薬への顔料としての利用可能性について考えるために、合成試料を市販されている釉に添加して色釉を試作し、焼成したものを測色試験して実用性を評価した。

Table 7-1. 釉の酸化鉄の添加量による色変化の一例  
(基礎釉… 3号釉 (日本陶料 (株)))

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量(mass%) (基礎釉 100 に対して)	(発色)	L*	a*	b*
0 (基礎釉)		80	-1	10
1		74	-1	24
2		70	1	28
4		53	3	28
8		36	4	10
30		31	2	-1
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		33	27	27

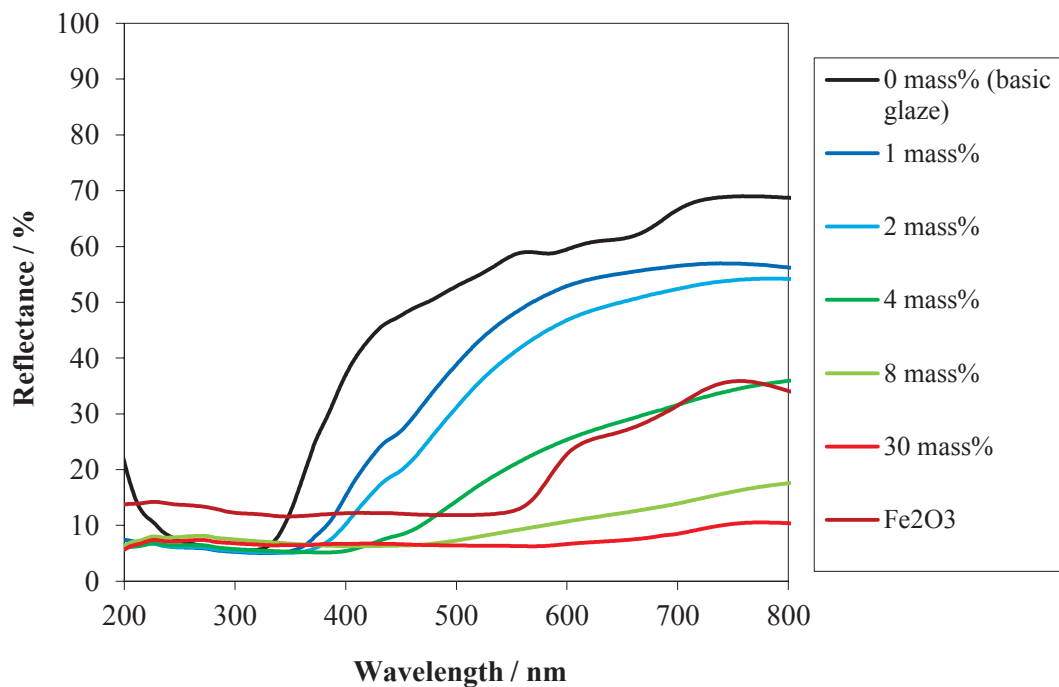


Fig. 7-1. UV-vis diffuse reflectance spectra of the glazes containing different amounts of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after glost firing at 1230°C for 0.5 h in air.

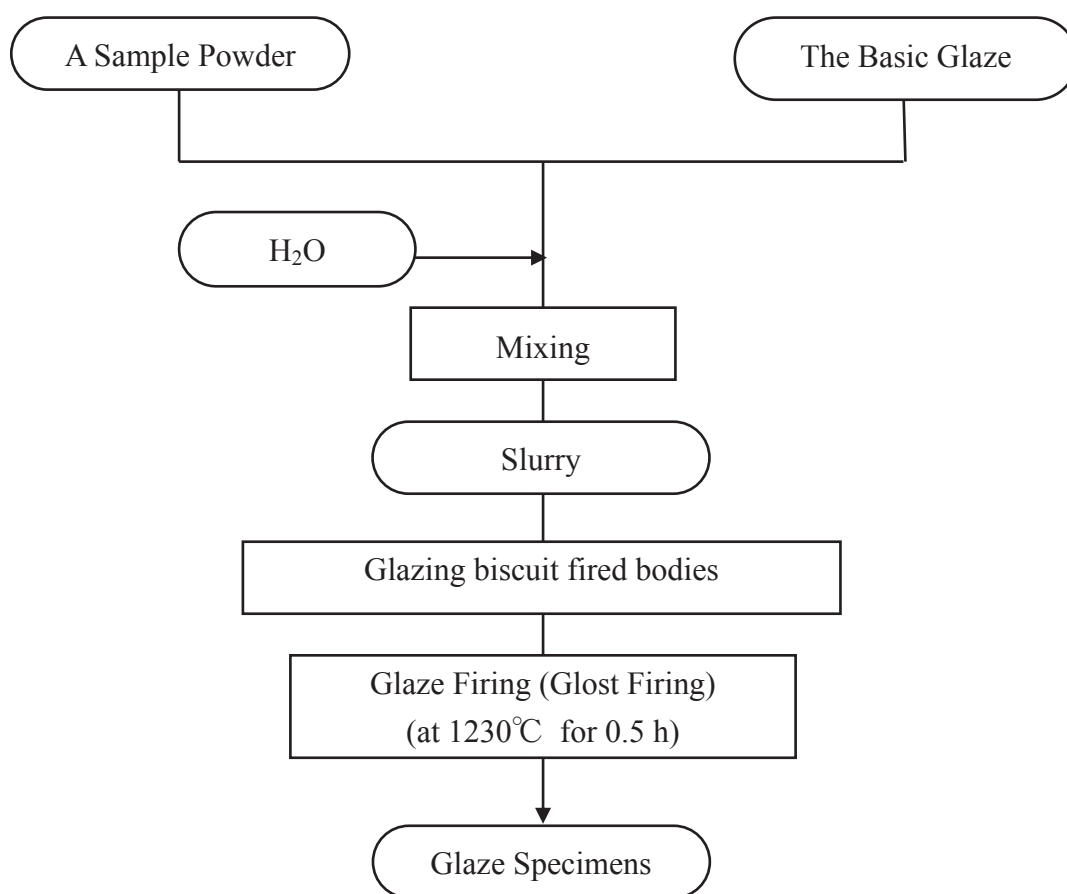
## 7.2 実験

### 7.2.1 試験片の作製

試料粉末を基礎釉に加えて蒸留水を適量加えてよく混合して泥漿とし、素焼に施釉して 1230°C、0.5 時間、大気中で焼成した。その流れ図を Fig. 7-2 に示す。

使用した試料粉末と添加量は Table 7-2 のとおりである。試料粉末は各章における 900°C、3 時間で熱処理したものに加え、釉焼成の条件を考慮し、一部の試料については 1230°C、0.5 時間で熱処理したものも準備した。Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> はセリウム原料が硝酸二アンモニウムセリウムである試料を選択した。添加量は、発色力と原料のコストを考慮して決定した。

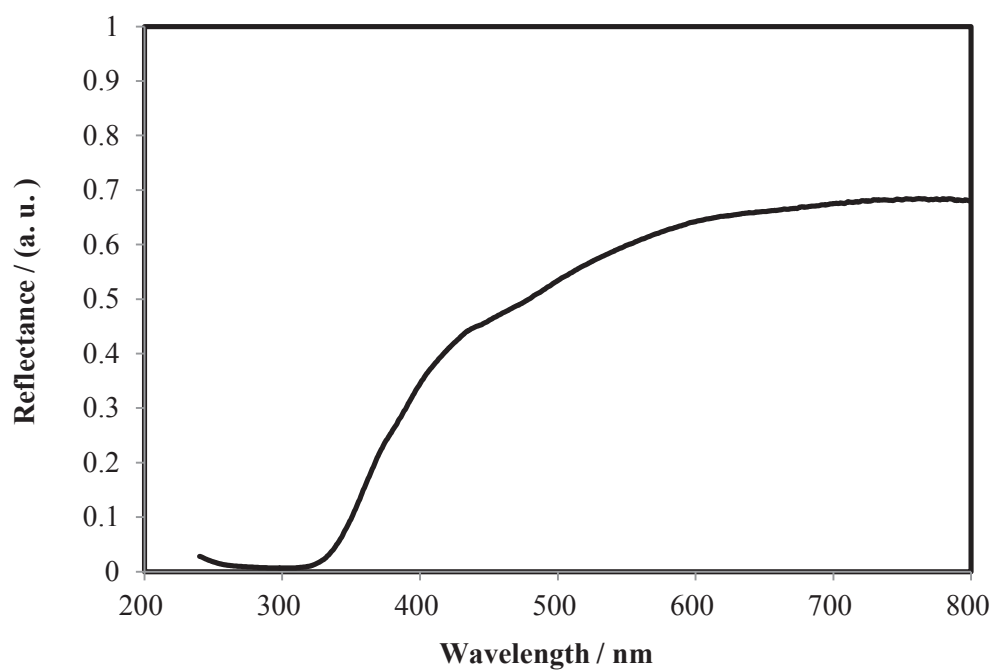
基礎釉は 3 号釉（日本陶料（株））を使用した。これは、石灰透明釉で陶器用の釉薬であり、1230~1250°C 程度が最適な焼成温度である。Fig. 7-3 に陶器土を素地として 1230°C、大気中で焼成した 3 号釉の拡散反射スペクトルを示す。約 320 nm 以下の波長の光について、反射率がほぼ 0 になり、ほぼ完全に吸収していることがわかる。



**Fig. 7-2.** Schematic illustration of production of glaze specimens.

**Table 7-2.** The powder samples added to the basic glaze and the amounts in mass% in outer percentage.

Powder samples	Heat treatment	The amount of sample (mass%)
$Zr_xCe_{1-x}O_2$ ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ and } 1$ )	900°C, 3 h	10
$Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$ ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.20$ )	900°C, 3 h 1230°C, 3h	10
$Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$ ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, \text{ and } 0.95$ )	900°C, 3 h 1230°C, 3h	10
$Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$ ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, \text{ and } 0.95$ )	900°C, 3 h 1230°C, 3h	5



**Fig. 7-3.** UV-Vis diffuse spectra of 3-go yu after glost firing at 1230°C for 0.5 h in air.

## 7.2.2 評価

### 7.2.2.1 試料粉末の評価

900°Cと1230°Cで熱処理した試料粉末については、生成相の比較のために粉末 X 線回折を行い、光学的特性の評価のため、測色試験、紫外・可視分光分析を行った。

### 7.2.2.2 釉の評価

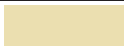





釉の光学的特性の評価のため、施釉・焼成した試験片の測色試験と紫外・可視分光分析を行った。

## 7.3 結果と考察







### 7.3.1 $Zr_xCe_{1-x}O_2$

900°Cで熱処理した  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) 粉末試料の測色試験の結果を Table 7-3 に、粉末を加えて 1230°Cで焼成した釉の測色試験の結果を Table 7-4 に、それぞれ示す。  $x=0.2\sim 0.8$  の試料粉末では、セリアジルコニア固溶体が生成し、歪により黄色に発色し、 $b^*$ も 40 前後を示すが、釉に添加すると変色し、黄色はほとんど消え、 $b^*$ 値も 10 前後まで低下した。 $a^*$ 値は全体的に見ると多少低くなり、 $x=0.2\sim 0.6$ では 0 以下となっており、赤みがなくなることを示している。特に  $x=0.4$ では最小値 -3 を示し、青白いものが得られた。釉の粉末は白色であり、10 mass%の試料を加えると希釈され、発色も弱くなるが、焼成により釉は  $SiO_2$  ガラス構造を有し、透明になり、プラセオジム黄などの顔料は、そのガラス中に結晶構造を保って分散し黄色に発色する。しかしこれらの試料粉末の場合、ほとんど黄色が消えてしまったため、釉の  $SiO_2$  ガラス中で歪のある結晶構造に何らかの変化があったと考えられる。Ce イオンは 4 価と 3 価があり、セリアジルコニア固溶体が  $SiO_2$  ガラスに固溶すると Ce イオンの一部が 4 価から 3 価に変化したため変色した可能性がある。 $x=1$ の  $ZrO_2$ については、白く発色した。 $SiO_2$  ガラス中で分散し、屈折率が高いため、実際に陶磁器の釉にジルコンとともに乳白剤として利用されており、そのとおりの結果となった。900°Cで熱処理した  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) 粉末試料の測色試験の結果を Fig. 7-4 に、粉末を加えて 1230°Cで焼成した釉の測色試験の結果を Fig. 7-5 に、それぞれ示す。粉末試料では、 $x=0.2\sim 0.6$ までが反射率の曲線が高波長側にシフトしているが、400 nm ~ 500 nm の可視光領域の光も吸収しているのがわかるが、釉薬では 400 nm 付近で、反射率が上昇しており可視光の吸収はほとんどなくなっており、黄色も消える。 $x=0.4$ では高波長側で反射率の低下があり、暖色系の波長の光吸収があるため、これが青白さとなって表れている。

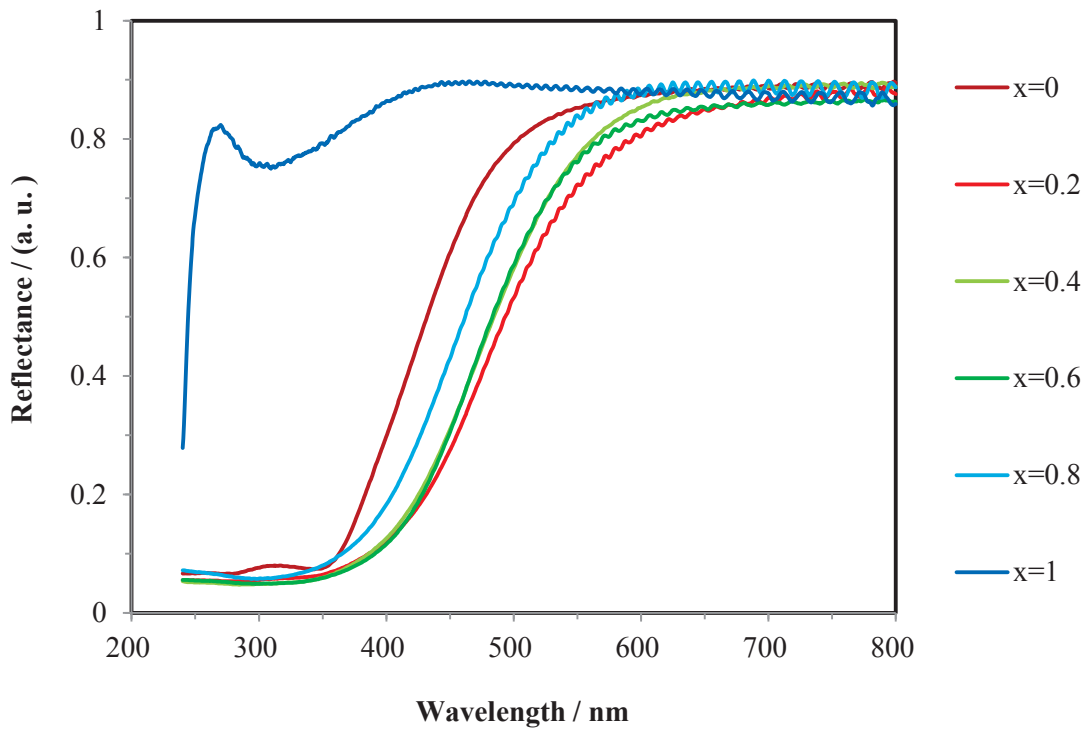
**Table 7-3.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1) samples after heat treatment at 900°C for 3 h.

x	L*	a*	b*	
0	89	-3	24	
0.2	82	3	42	
0.4	83	2	42	
0.6	84	2	42	
0.8	86	0	37	
1	93	0	4	

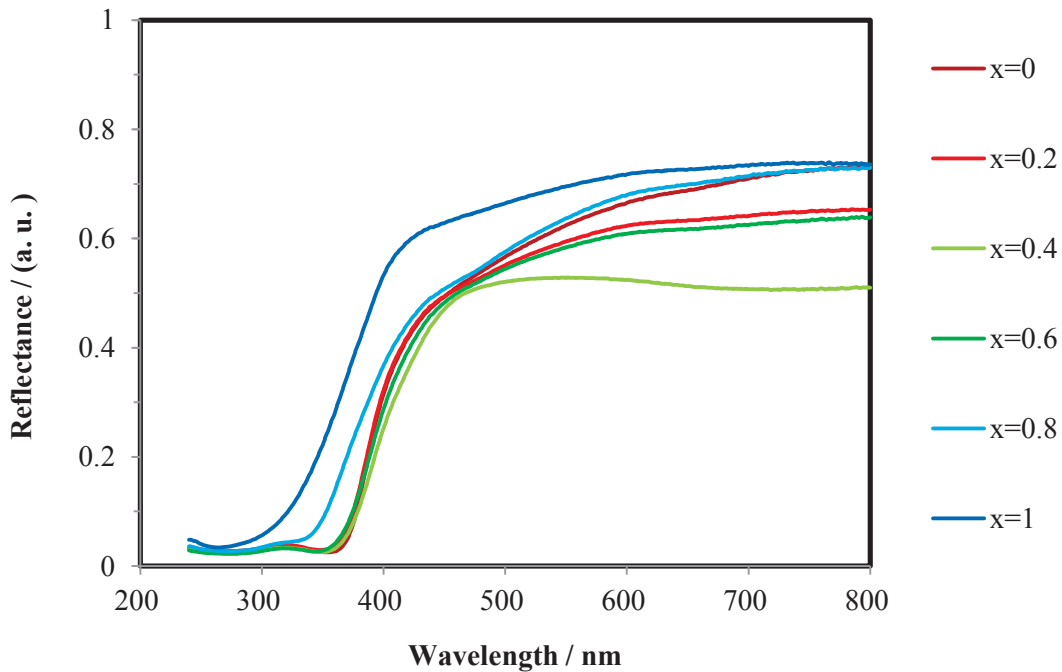
**Table 7-4.** L\*a\*b\* values of the glazes containing the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1) samples heated at 900°C after glost firing at 1230°C.

x	L*	a*	b*	
0	83	1	13	
0.2	82	0	10	
0.4	79	-3	8	
0.6	82	-1	11	
0.8	85	1	13	
1	88	0	6	





**Fig. 7-4.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$  and  $1$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 7-5.** UV-vis diffuse spectra of the glazes containing 10 mass%  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$  and  $1$ ) samples heated at  $900^\circ\text{C}$  after glaze firing at  $1230^\circ\text{C}$  for 0.5 h in air.


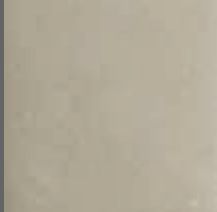

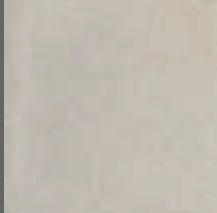





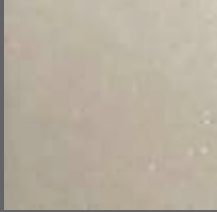

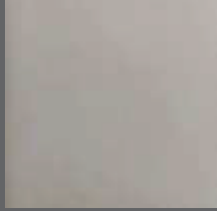
x	試料粉末 (900°C熱処理)	釉薬
0		
0.2		
0.4		
0.6		
0.8		
1		

Fig.  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)の試料粉末と釉薬の写真

### 7.3.2 $Ce_yFe_{1-y}O_{2-\delta}$

$Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ ) の試料について、Fig. 7-6 と Fig. 7-7 に、 $900^\circ\text{C}$  および  $1230^\circ\text{C}$  熱処理後の X 線回折の結果をそれぞれ示す。  $900^\circ\text{C}$  熱処理後では、すべての  $y$  値の試料において、 $CeO_2$  の立方晶螢石型構造の回折ピークが認められ、 $y=0.10$  以上で、Fe の一部が  $CeO_2$  に固溶しないで  $Fe_2O_3$  として存在していると考えられる。  $1230^\circ\text{C}$  で熱処理すると  $900^\circ\text{C}$  に比べて  $CeO_2$  と  $Fe_2O_3$  両方とも回折線が鋭くなったため、結晶性が高まったと考えられる。

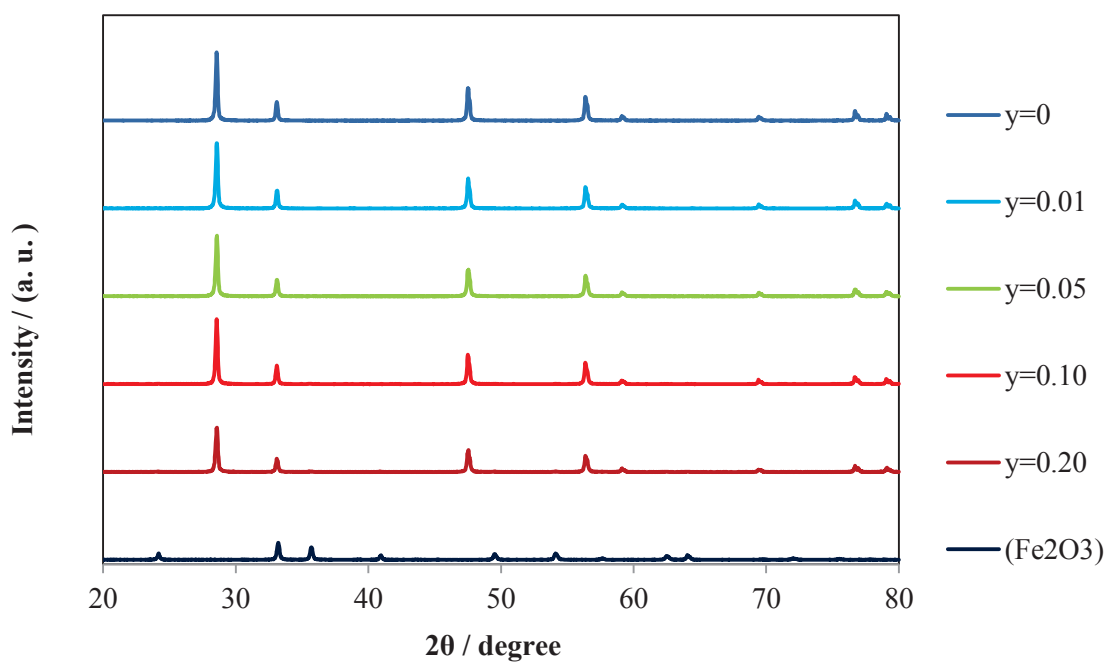
Table 7-5 に  $Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  の試料の測色試験結果を示す。  $900^\circ\text{C}$  の熱処理された場合、 $y=0\sim 0.05$  までは  $a^*$  値は -4 から 19 まで上昇するが、 $y$  値がそれより大きくなっても上昇しなかった。  $L^*$  値も  $y=0.05$  までは 92 から 47 まで大きく低下するが、それより  $y$  値が大きくなっても少しの低下にとどまっていた。  $1230^\circ\text{C}$  では  $y=0.01$  の  $a^*$  値が大きく上昇し赤みが強くなり、 $y=0.20$  では、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  すべてが低下し、黒みが強くなった。  $Fe_2O_3$  の粒子が大きくなると、黄から赤、紫、黒へと変色することが知られている[1]。  $y=0.20$  での色変化は、このような  $Fe_2O_3$  粒子の粗大化に関係していると考えられる。一方、 $Fe_2O_3$  の生成が認められない  $y=0.01$  で黄褐色から赤に変色したことは、 $Fe_2O_3$  でなく Fe が固溶した  $CeO_2$  相で粗大化による色変化が生じたものと考えられる。

Table 7-6 に  $Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  を含む釉薬の測色試験の結果を示す。  $900^\circ\text{C}$  で熱処理された試料を用いた場合、 $a^*$  値は低く、 $y=0.05$  が最大の 8 で淡い赤みがあるが  $y=0.10, 0.20$  ではそれぞれ 3, 2 と低くなり、 $b^*$  値が約 20 であまり低下しないため、うすい茶色を帯びていた。 その一方で、 $1230^\circ\text{C}$  で熱処理されると、 $a^*$  値は  $y=0.05\sim 0.20$  の範囲では 20 前後まで上昇し、赤みが強くなった。 ここで残存する鉄には  $CeO_2$  に固溶した状態と  $Fe_2O_3$  の状態が考えられる。 単味の  $Fe_2O_3$  は、釉に添加される前の試料の熱処理の温度が  $900^\circ\text{C}$ 、 $1230^\circ\text{C}$  どちらであっても、釉の焼成中にその構造をなす  $SiO_2$  ガラス中に溶解して、 $Fe^{3+}$  イオンとして存在し、失色する。 一方、 $CeO_2$  に固溶している Fe は、このようなことがないので、赤色の発色を保持する可能性がある。  $1230^\circ\text{C}$  で熱処理された Fe 添加  $CeO_2$  試料では、特に結晶性が増して熱的安定性が高くなるため、Fe の釉への溶解性が低くなる。 このため、 $1230^\circ\text{C}$  熱処理において施釉後に赤みのある状態が保持されたと考えられる。 しかし、 $900^\circ\text{C}$  で熱処理された試料を添加した場合は、比較的微粒子状態にあるものがそれよりさらに高い温度の  $1230^\circ\text{C}$  で釉中が焼成されるため、かなりの量の Fe が固溶体から抜け出して Fe が  $SiO_2$  ガラス中にイオンとして入り取り込まれる。  $CeO_2$  に固溶している Fe がわずかに残るだけとなるため、赤みが薄くなる。 さらに、 $y=0.10, 0.20$  のように Fe 添加量が多いとガラスに入り込む量も多いため、茶色の発色になってしまうと考えられる。  $y=0.05$  の試料中に Fe 成分が含まれる量を  $Fe_2O_3$  として計算すると約 2.4 mass% になるが、仮に弁柄 ( $Fe_2O_3$ ) そのものを 2.4 mass% を釉に加えて焼成したとしても、Fe が釉の  $SiO_2$  ガラスにイオンとして溶け込むため黄褐色にしかならない。 そのため、Fe を  $CeO_2$  に固溶させることは、赤みを得るために有効と考えられる。 ここで、粉末試料、施釉ともに  $y=0.05$  以上では  $a^*$  値が約 20 で一定になり、これ以上 Fe 成分を増加させても、 $CeO_2$  に固溶しない

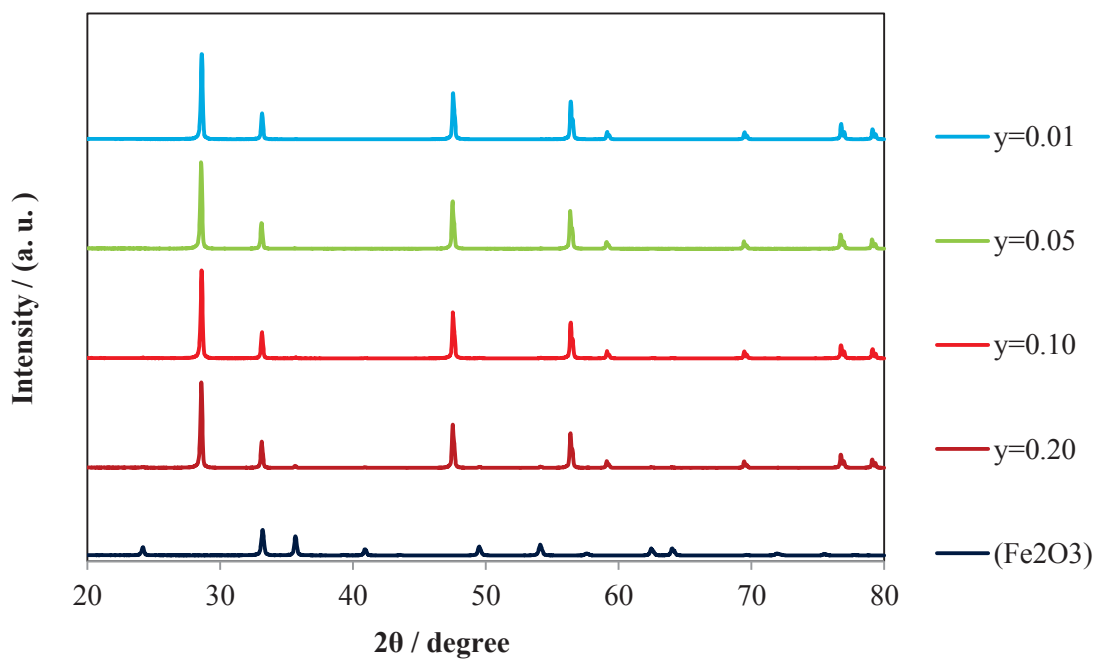
で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として析出する量が増えるだけであり、赤みは強くならない。そのため  $y=0.05$  が施釉での発色の最適と考えられる。

Fig. 7-8 に  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  試料粉末の UV-vis 拡散スペクトルの測定結果を示す。900°C で熱処理された場合、 $y=0.05\sim 0.20$  では、600 nm 以上の波長において  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と同様の反射率曲線を示し、それより長波長側の光を反射しているため、赤みのある色調を示す。一方、 $y=0.01$  では、600 nm 以下でも光の反射が認められ、そのため黄みを示している。1230°C では、 $y=0.01$  においても他と同様 600 nm 前後で反射率が大きく変化し、赤みが現れる。

Fig. 7-9 に  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  を含む釉薬の紫外・可視分光分析の結果を示す。900°C で熱処理された試料を用いた場合、Fe を含まないもの ( $y=0$ ) と比較して、400 nm~600 nm の範囲でわずかに反射率が低い以外はほとんど変わらず、粉末試料でみられるような可視光領域での強い吸収もないため発色は弱いことがわかる。1230°C で熱処理された試料では、400 nm~600 nm の反射率の低下が大きくなり、 $y=0.05$  以上では同様の結果を示し、赤い発色が得られた。














**Fig. 7-6.** XRD patterns of the  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .














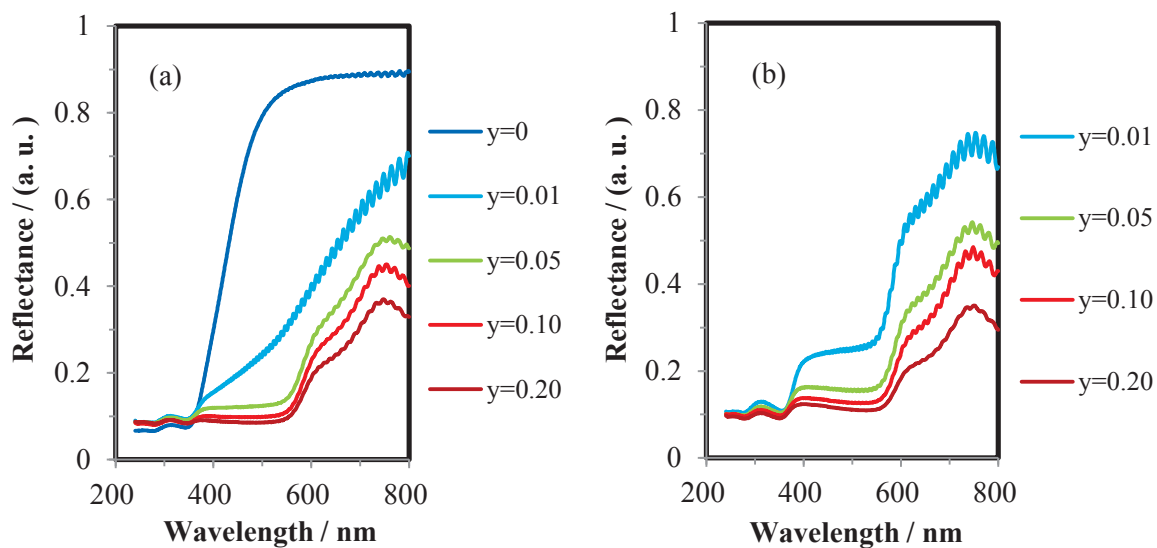
**Fig. 7-7.** XRD patterns of the  $\text{Ce}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $y=0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after heat treatment at  $1230^\circ\text{C}$  for 0.5 h and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Table 7-5.** L\*a\*b\* values of the Ce<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.20) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5 h.

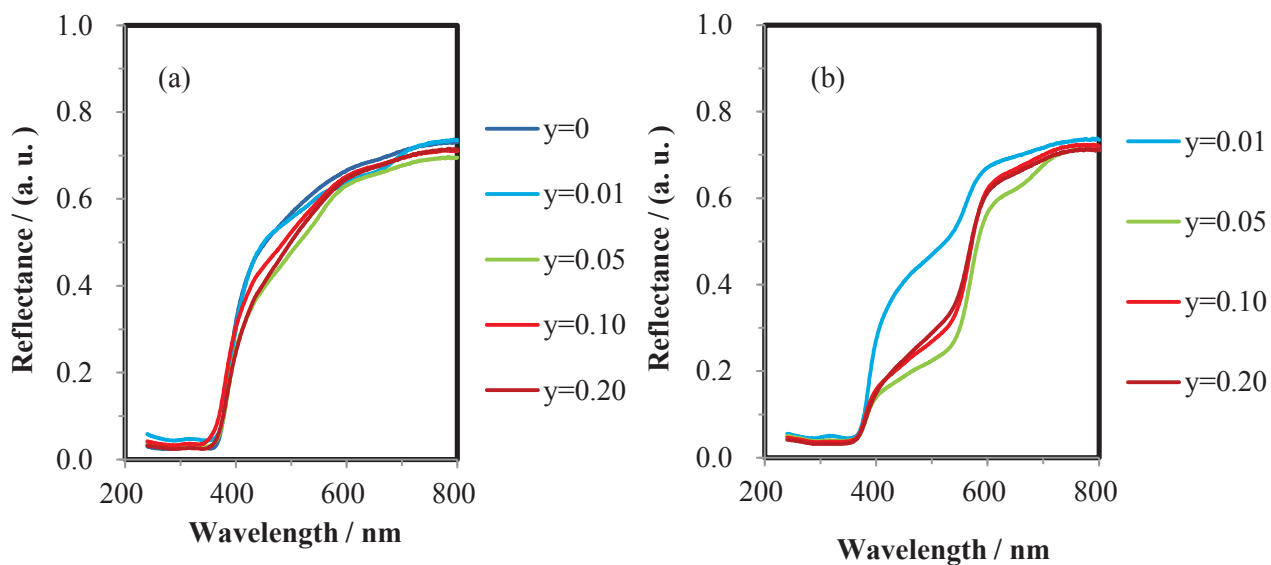
y	900°C for 3 h				1230°C for 0.5 h			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0	92	-4	19					
0.01	63	9	20		57	19	15	
0.05	47	19	15		41	19	12	
0.10	45	19	14		35	18	10	
0.20	39	17	12		34	13	6	

**Table 7-6.** L\*a\*b\* values of the glazes containing Ce<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, and 0.20) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5h in an amount of 10 mass% in the outer percentage.

y	900°C for 3 h				1230°C for 0.5 h			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0	81	1	14					
0.01	80	1	13		78	7	19	
0.05	75	8	23		66	22	30	
0.10	78	3	20		69	20	31	
0.20	78	2	21		70	17	30	



**Fig. 7-8.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Ce_{1-y}Fe_yO_{2-\delta}$  ( $y=0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples after heat treatment at (a)  $900^\circ C$  for 3 h and (b)  $1230^\circ C$  for 0.5 h.



**Fig. 7-9.** UV-vis diffuse spectra of the glazes containing 10 mass%  $Ce_yFe_{1-y}O_{2-\delta}$  ( $y=0, 0.01, 0.05, 0.10,$  and  $0.20$ ) samples heated at (a)  $900^\circ C$  and (b)  $1230^\circ C$  after glost firing at  $1230^\circ C$  for 0.5 h in air.










	試料熱処理温度(°C)	
y	900	1230
0		
0.01		
0.05		
0.10		
0.20		

Fig.  $Ce_yFe_{1-y}O_{2-\delta}$  (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20)試料粉末の写真





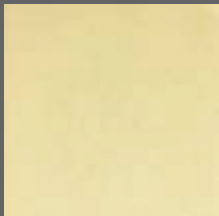



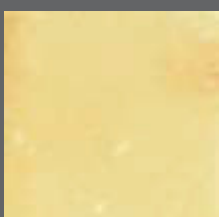
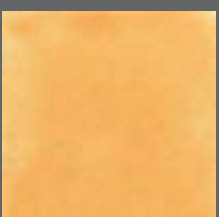
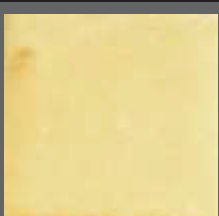
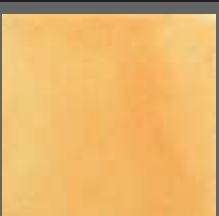
	試料熱処理温度(°C)	
y	900	1230
0		
0.01		
0.05		
0.10		
0.20		

Fig.  $Ce_yFe_{1-y}O_{2-\delta}$  (y=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20) 釉薬の写真

### 7.3.3 $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$

1230°Cで熱処理した試料粉末と釉薬の測色試験の結果を Table 7-2 に示す. 900°C熱処理試料粉末では, Zr 量に応じて褐色, 橙, 黄等の暖色系の発色が得られたが, 青白くなっており, 特に  $x=0.4$  で濃いものが得られた.

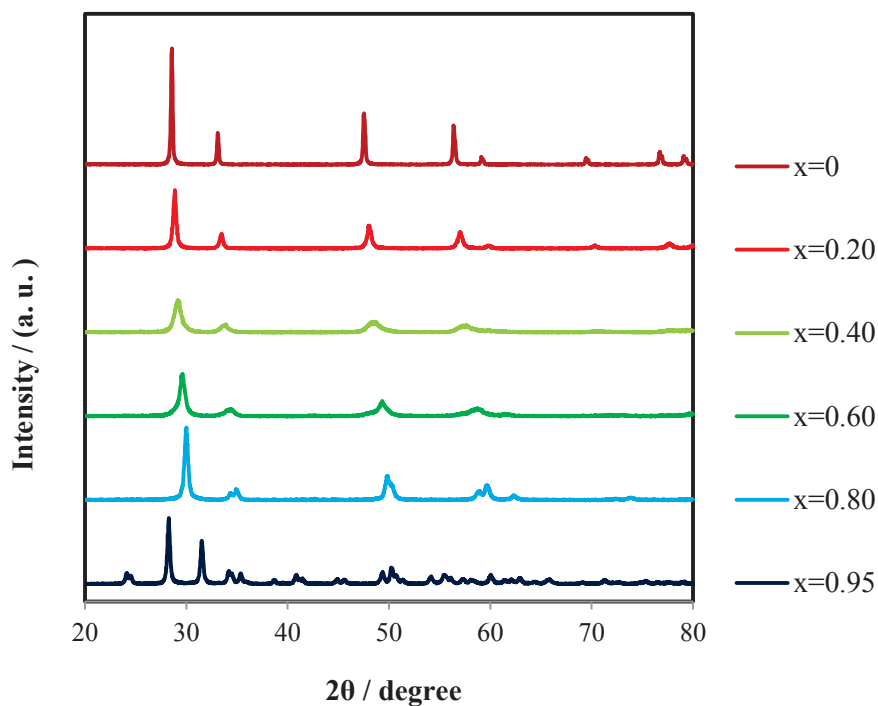
Fig. 7-10 と Fig. 7-11 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 試料粉末の 900°C熱処理および 1230°C熱処理後の試料の X 線回折の結果を示す. 第 5 章で示したとおり, 900°Cで熱処理された試料には,  $x=0\sim 0.60$  の範囲では蛍石型構造の立方晶相,  $x=0.80$  は正方晶相,  $x=0.95$  は単斜晶相がそれぞれ単相で存在していた.  $x=0\sim 0.8$  の範囲においては  $x$  値の増加に伴い X 線回折角度は高角側にシフトしていることが認められる. しかし, 1230°Cでは  $x=0.40$  と  $0.60$  で相分離が認められ, Ce に富む立方晶相と Zr に富む正方晶相の 2 相のセリアジルコニア固溶体となると考えられる.

Table 7-7 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  の測色試験の結果を示す. 900°Cで熱処理された場合,  $x=0.60, 0.80$  で,  $a^*$  値が最も低下し,  $b^*$  値が最も上昇するため黄みが最も強くなる.

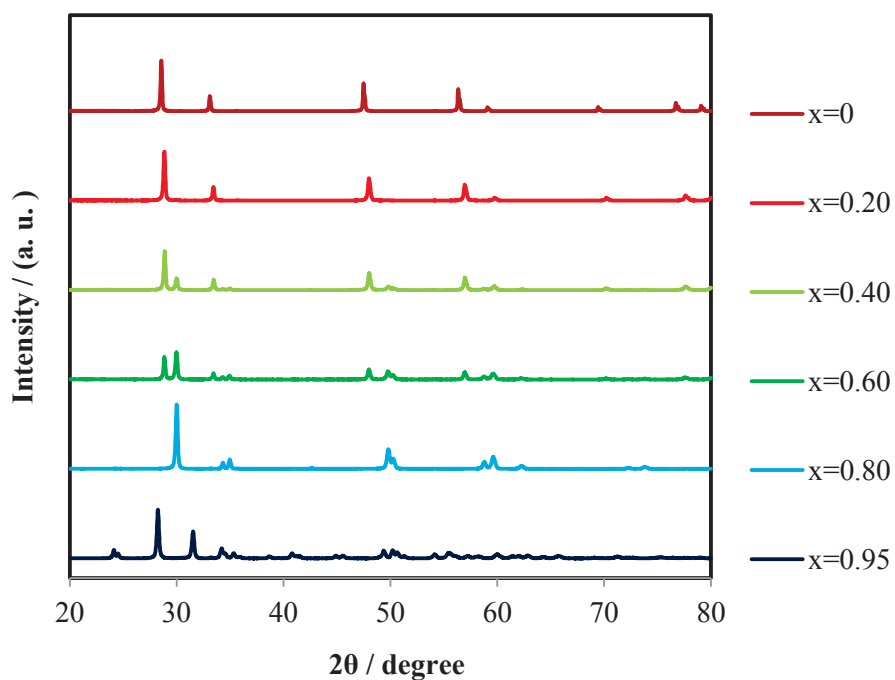
1230°Cでは, 全範囲で  $L^*a^*b^*$  でほぼ同様の数値を示し,  $L^*$  値は 40 前後に低下し,  $a^*$  値は約 20,  $b^*$  値は約 13 を示し, 暗めの赤を示した. Fig. 7-12 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  の UV-vis 拡散反射スペクトルの測定結果を示す. 900°Cで熱処理された場合,  $x=0.60, 0.80$  では, 600 nm 前後において反射率の変化が他と比べ, ゆるやかなため, 黄みが強くなっている. 1230°Cでは, すべての組成で大きく変化し, 600 nm までの波長の光が吸収され, 赤みが強くなっている. このような熱処理による反射率の変化とその結果として生じる赤みの上昇は, 鉄を含むセリアジルコニア固溶体や, その表面に存在する  $Fe_2O_3$  の結晶性が増したことによると考えられる.

Table 4 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  の施釉した試料の測色試験の結果を示す. 900°Cで熱処理された試料を用いた場合,  $a^*$  値は  $x=0.20$  以上でほぼ 0 になり,  $b^*$  値は,  $x=0.40$  のとき最も低い 10 を示した. 発色は  $x=0.20\sim 0.60$  の範囲では青磁のように青白くなり,  $x=0.80, 0.95$  では白くなった. 1230°Cでは,  $x=0.20\sim 0.60$  は 900°Cのものと同様に青白くなり,  $x=0.80$  では白く,  $x=0.95$  では乳白ぎみの肌色であった. これは  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  で得られた結果と同様であり, Fe 自体は発色に寄与していないと考えられる. 粉末試料の暖色系の色彩がほとんど残らなかった理由として, セリアジルコニア材料の結晶構造にある歪によって固溶していた Fe が抜け出しやすく, 釉のガラスに溶け込んだためと考えられる. 一方, 最も鮮やかな青白さが  $x=0.40$  で得られた. この  $x$  値では, 1230°Cでの熱処理により Ce に富む立方晶と Zr に富む正方晶のセリアジルコニア固溶体が共存していることが考えられ, 前者の青みと後者の乳白色が足されたものと考えられる.

Fig. 7-13 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  を加えた釉の紫外・可視分光分析の結果を示す. 900°C, 1230°Cの両方の熱処理された試料で,  $x=0.20\sim 0.80$  では 400 nm~600 nm の範囲には反射率の低下はなく, 赤みがないことがわかる.  $x=0.40$  と 1230°Cで熱処理された  $x=0.20$  では, 高波長側の反射率がわずかに低下しており, これが青白い発色となって表れている.

















**Fig. 7-10.** X-ray diffraction patterns of the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

















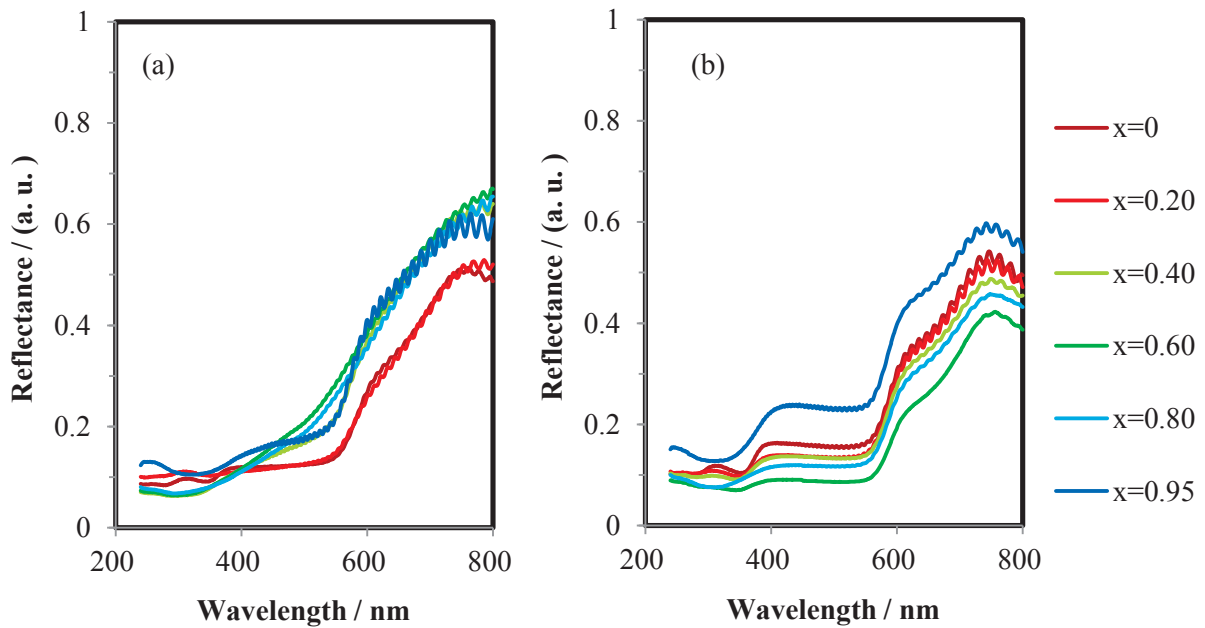
**Fig. 7-11.** X-ray diffraction patterns of the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $1230^\circ\text{C}$  for 0.5 h.

**Table 7-7.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5 h.

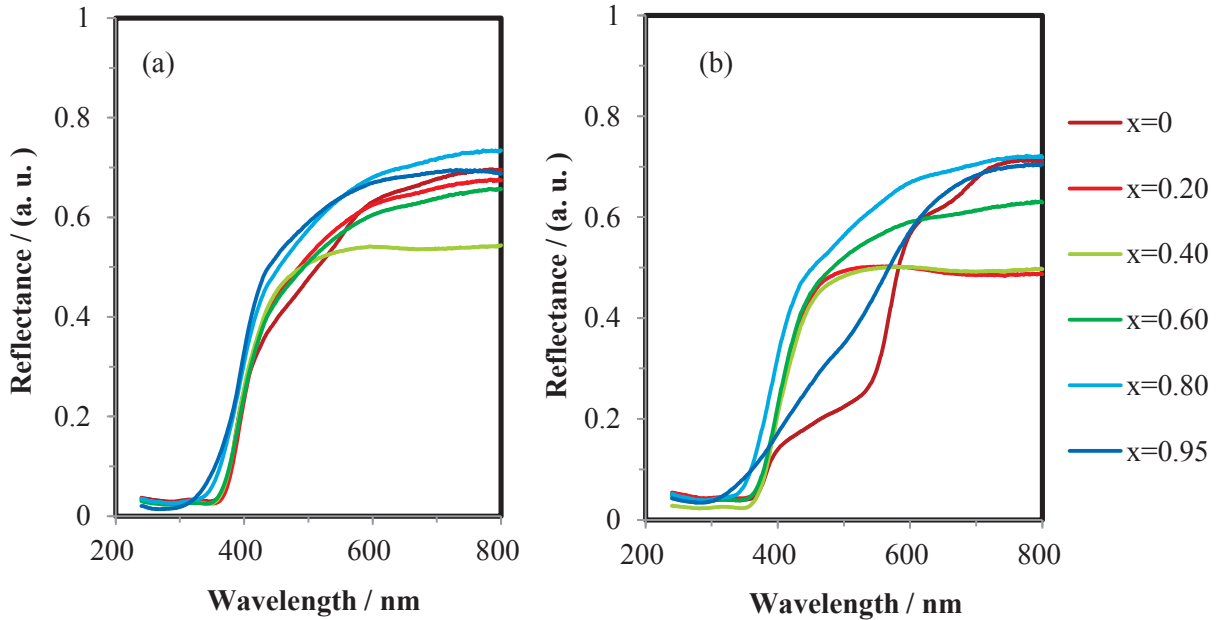
x	900°C for 3 h				1230°C for 0.5 h			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0	44	19	18		41	19	12	
0.20	46	16	19		39	19	13	
0.40	54	15	21		41	19	14	
0.60	56	11	22		44	19	13	
0.80	56	10	24		43	18	13	
0.95	54	20	20		40	21	14	

**Table 7-8.** L\*a\*b\* values of the glazes containing  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230 °C for 0.5 h in an amount of 10 mass% in the outer percentage.

x	900°C for 3 h				1230°C for 0.5 h			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0	75	8	23		66	22	30	
0.20	79	0	16		76	-3	10	
0.40	76	-2	10		74	-3	10	
0.60	79	0	15		78	-1	13	
0.80	82	1	15		81	1	14	
0.95	83	0	12		72	8	27	



**Fig. 7-12.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at (a)  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and (b)  $1230^\circ\text{C}$  for 0.5 h.



**Fig. 7-13.** UV-vis diffuse spectra of the glazes containing 10 mass%  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples heated at (a)  $900^\circ\text{C}$  and (b)  $1230^\circ\text{C}$  after glost firing at  $1230^\circ\text{C}$  for 0.5 h in air.













	試料熱処理温度(°C)	
x	900	1230
0		
0.20		
0.40		
0.60		
0.80		
0.95		

Fig.  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)試料粉末の写真




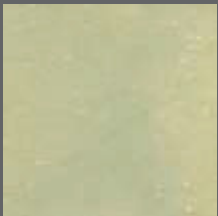
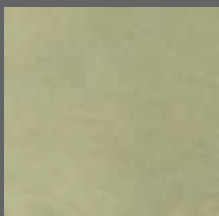
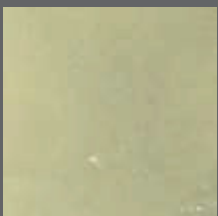
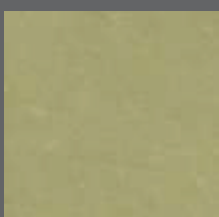
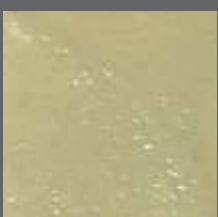
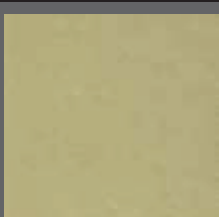
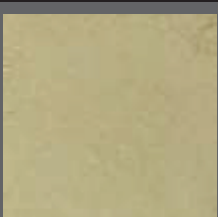
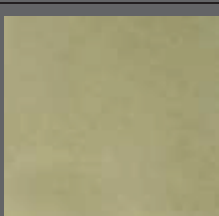
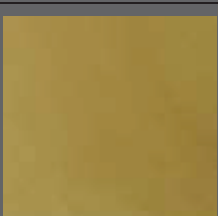
	試料熱処理温度(°C)	
x	900	1230
0		
0.20		
0.40		
0.60		
0.80		
0.95		

Fig.  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95) 粉末の写真

#### 7.3.4 $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$

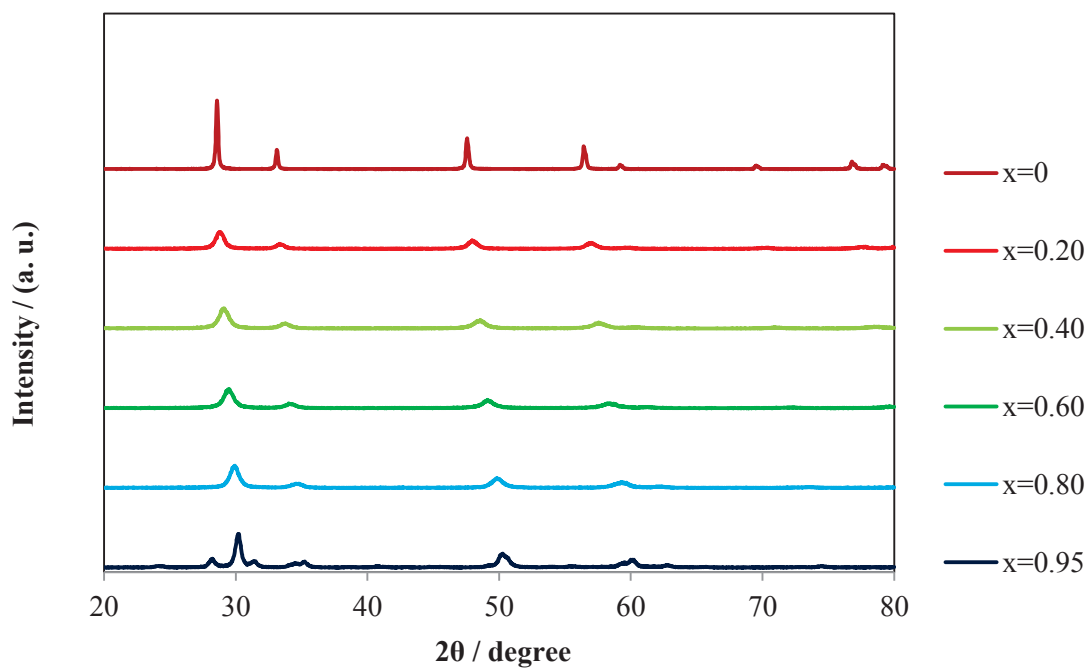
Fig. 7-14 と Fig. 7-15 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 試料粉末の  $900^\circ\text{C}$  熱処理および  $1230^\circ\text{C}$  熱処理後の試料の X 線回折の結果を示す. 第 5 章で示したとおり,  $900^\circ\text{C}$  で熱処理された試料には,  $x=0\sim 0.60$  の範囲では蛍石型構造の立方晶相,  $x=0.80$  は正方晶相がそれぞれ単相で存在し,  $x=0.95$  では正方晶相と少量の単斜晶相が存在していた.  $x=0\sim 0.8$  の範囲においては  $x$  値の増加に伴い X 線回折角度は高角側にシフトしていることが認められる.  $1230^\circ\text{C}$  でも同様の回折図形を示し, 相分離を生じた Fe の場合とは異なった.

Table 7-9 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  の測色試験の結果を示す.  $900^\circ\text{C}$  と  $1230^\circ\text{C}$  との相違はあまりなく,  $x=0$  で,  $L^*, a^*, b^*$  値すべてが最低値であり,  $x=0$  から  $0.60$  の範囲で  $x$  の増大に伴い,  $L^*$  値が上昇し,  $70$  前後まで達する.  $a^*$  値は  $x=0\sim 0.40$  の範囲では,  $x$  値の増大に伴い, 少しずつ上昇するが,  $x=0.40\sim 0.60$  で一旦低下し,  $x=0.60\sim 0.95$  では上昇している.  $a^*$  の最大値は  $x=0.95$  のときであり,  $1230^\circ\text{C}$  で熱処理した試料では  $20$  であった.  $CeO_2$ - $ZrO_2$  系が黄色の発色であったが, Tb を含む明度が落ちてと赤みが増し, 暗褐色, 黄褐色の発色になっている. Fig. 7-16 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  の UV-vis 拡散反射スペクトルの測定結果を示す.  $900^\circ\text{C}$ ,  $1230^\circ\text{C}$  の間で顕著な差は見られない.  $x=0$  では全体に反射率は低く, 特に約  $600\text{ nm}$  までは反射率が低くなっているが,  $x=0.20$  では, 低波長側にシフトして約  $400\text{ nm}$  まで反射率が低くなる. さらに  $x$  値が増大し,  $x=0.40\sim 0.95$  では, 約  $400\text{ nm}$  から長波長での反射率がより急激に変化している. このことから,  $x=0$  では赤みが暗く現れ, 暗褐色になり,  $x$  値が増大すると明るい黄褐色となる.

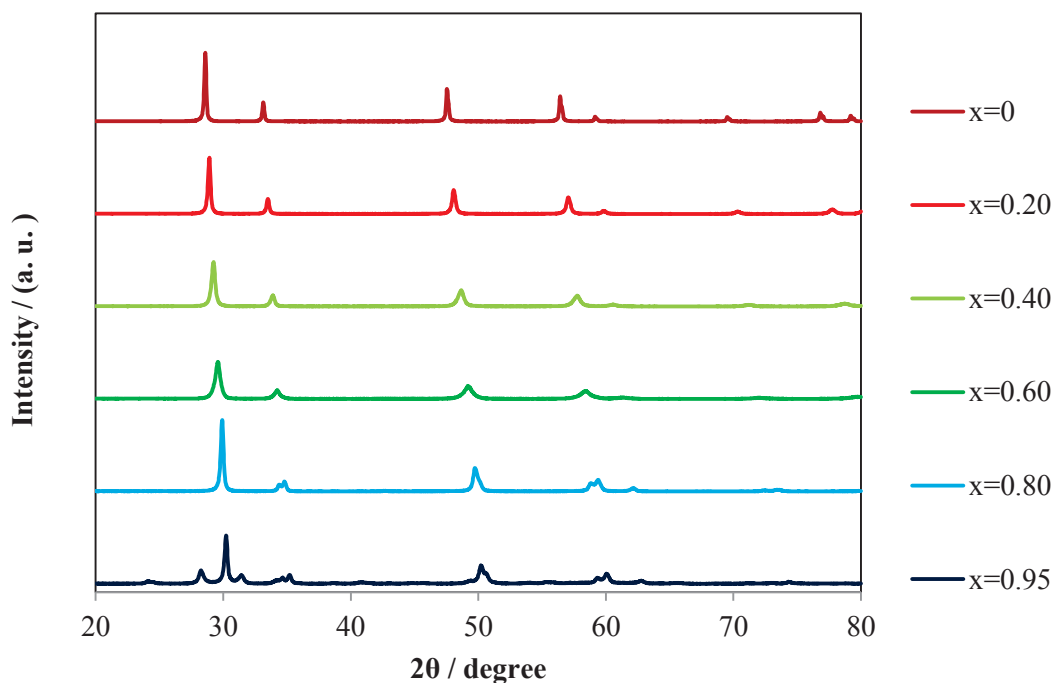
Table 7-10 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  試料を加えた釉の測色試験の結果を示す.  $900^\circ\text{C}$  で熱処理された試料を用いた場合,  $a^*$  値は  $x=0$  で最大値  $11$  を示す.  $x=0.2$  以上では,  $x$  値の増大に伴い少しずつ低下し,  $x=0.95$  で最小値  $0$  になる.  $b^*$  値も,  $x=0$  のとき最大値をとり,  $29$  を示した.  $x=0.20$  以上では, 多少ばらつきがあり,  $x=0.95$  で最小値  $17$  を示した. 発色は  $x=0$  ではオレンジ,  $x=0.20\sim 0.60$  の範囲では淡い褐色を示し,  $x=0.80, 0.95$  では白みが強くなった.  $1230^\circ\text{C}$  でも同様な色調を示した. Fig. 7-17 に  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  を加えた釉の UV-vis 拡散反射スペクトルの測定結果を示す. 熱処理温度が  $900^\circ\text{C}$ ,  $1230^\circ\text{C}$  の両方の試料において,  $x$  値が増大すると,  $400\text{ nm}\sim 600\text{ nm}$  の反射率が上昇していく様子が見られた.  $x=0$  で最もこの範囲の吸収が大きいので赤みが強くなり, オレンジの発色が得られるが,  $x$  値が増大するにつれて, 赤みが弱くなり,  $x=0.95$  では淡い黄色になることが考えられる.

$Zr_xCe_{1-x}O_2$  と  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  で得られた結果とは異なり, 青白くなる組成範囲がない. 導入された Tb は釉薬の  $SiO_2$  ガラス中でもセリアジルコニア中に存在し, 発色に寄与しているものと考えられる. 酸化鉄を導入したセリアジルコニアを添加した釉薬では見られない橙の色調が得られるため, 暖色系の発色に幅をもたせることが可能であり, Fe と組み合わせることにより豊かな色合いを得られることが期待できる.



















**Fig. 7-14.** X-ray diffraction patterns of the  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_2$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 h.

















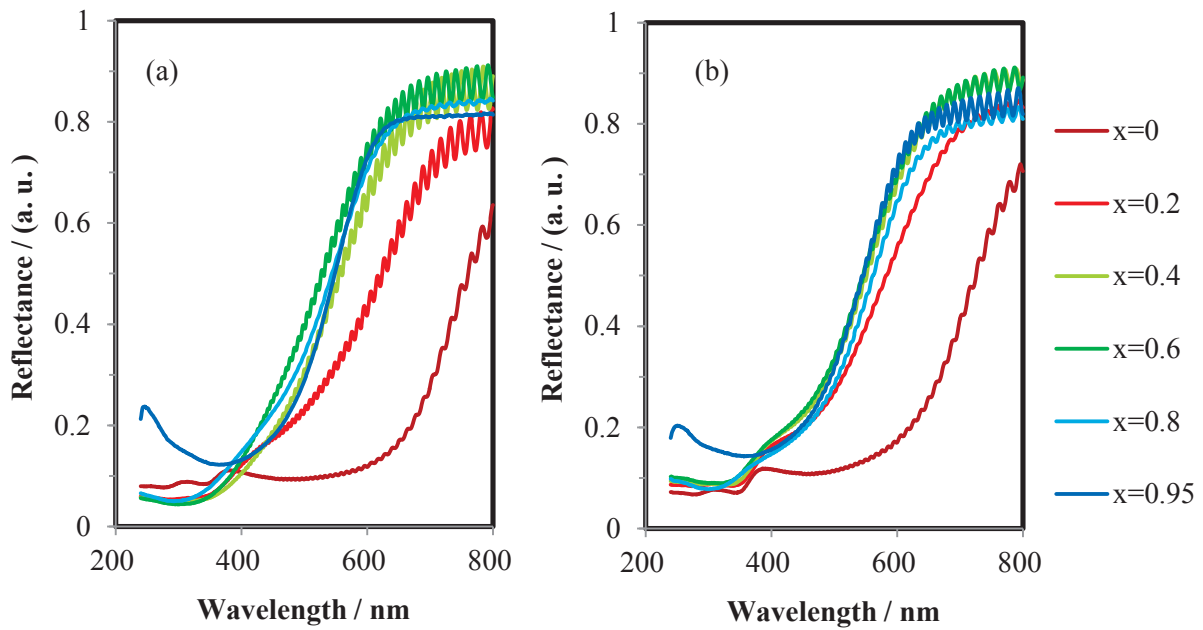
**Fig. 7-15.** X-ray diffraction patterns of the  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_2$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at  $1230^\circ\text{C}$  for 3 h.

**Table 7-9.** L\*a\*b\* values of the  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5 h.

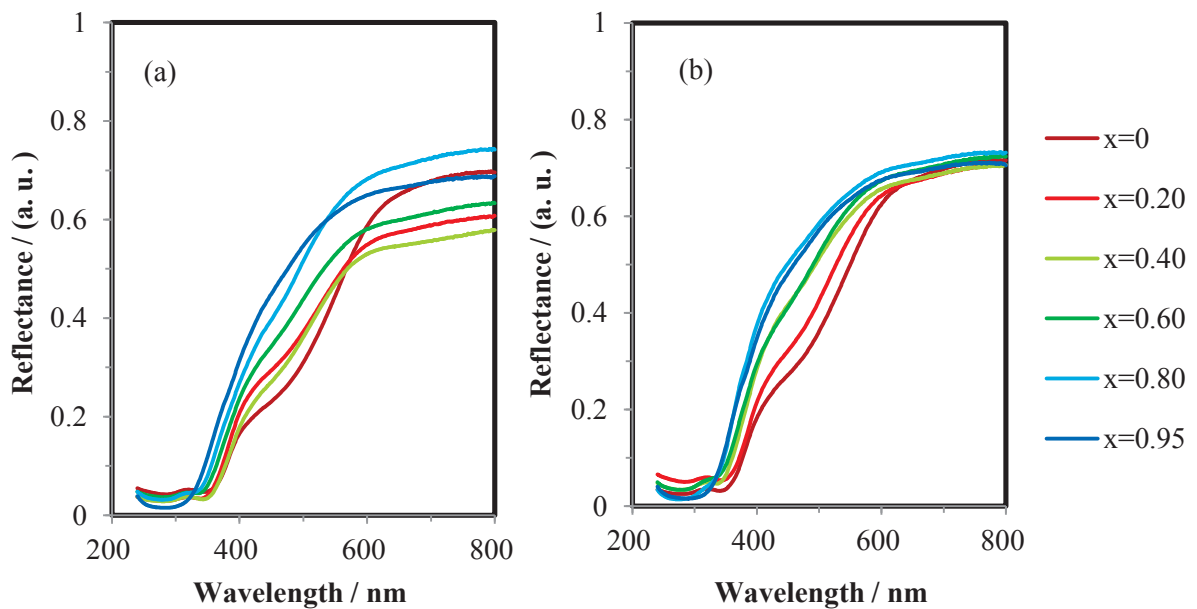
x	900°C for 3 h				1230°C for 0.5 h			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0	35	7	8		35	6	6	
0.20	57	12	23		59	14	24	
0.40	67	13	35		68	16	31	
0.60	73	11	37		71	14	33	
0.80	69	15	38		68	17	36	
0.95	69	18	46		70	20	47	

**Table 7-10.** L\*a\*b\* values of the glazes containing  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5 h in an amount of 5 mass% in the outer percentage.

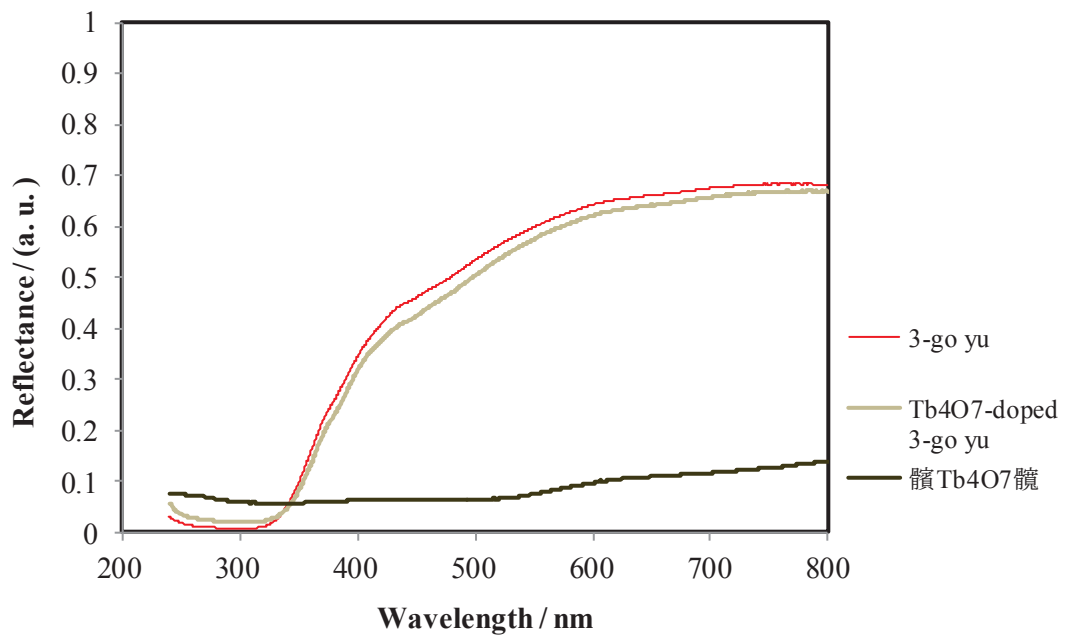
x	900°C for 3 h				1230°C for 0.5 h			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0	72	10	30		74	8	29	
0.20	74	4	21		77	4	26	
0.40	72	3	25		80	1	18	
0.60	76	2	22		80	1	21	
0.80	80	2	24		83	1	15	
0.95	81	0	17		82	0	15	



**Fig. 7-16.** UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples after heat treatment at (a)  $900^\circ\text{C}$  for 3 h and (b)  $1230^\circ\text{C}$  for 0.5 h.



**Fig. 7-17.** UV-vis diffuse spectra of the glazes containing 5 mass%  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80,$  and  $0.95$ ) samples heated at (a)  $900^\circ\text{C}$  and (b)  $1230^\circ\text{C}$  after glost firing at  $1230^\circ\text{C}$  for 0.5 h in air.



**Fig. 7-18.** UV-Vis diffuse spectra of 3-go yu and the 1 mass% Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> doped 3-go yu after glost firing at 1230°C for 0.5 h in air and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> powder.













	試料熱処理温度(°C)	
x	900	1230
0		
0.20		
0.40		
0.60		
0.80		
0.95		

Fig.  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)試料粉末の写真






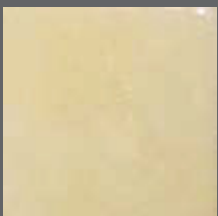


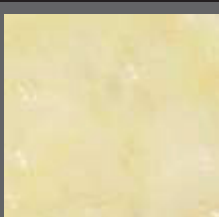
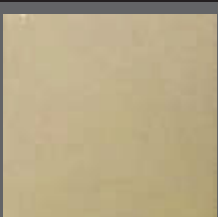
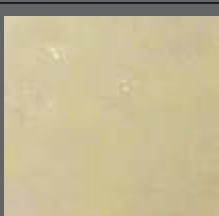
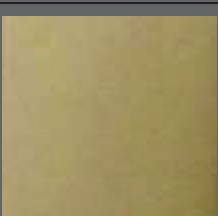
	試料熱処理温度(°C)	
x	900	1230
0		
0.20		
0.40		
0.60		
0.80		
0.95		

Fig.  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95) 釉薬の写真

## 7.4 まとめ

これまでに合成したセリアジルコニア材料を陶磁器で使用される釉に添加し、色釉の試験を行った。以下のことが結果として得られた。

1. セリアジルコニア材料の黄色の発色は釉では消えてしまい、白、あるいは青白い発色しか得られなかった。
2. 酸化鉄をセリアに導入した場合は赤みのある釉ができるが、セリアジルコニアに導入した場合は、酸化鉄の発色は消えて青白くなり、酸化鉄を導入しないものと同様の結果となった。
3. テルビアをセリアに導入すると橙の発色が得られ、セリアジルコニアに導入すると、淡い黄褐色の発色が得られた。粉末の発色が少量の添加量にも応じ、淡くなるが、完全に消えて異なる発色になることはなかった。
4. ジルコニウム成分が多く含まれると釉が乳白を帯びた。

以上の結果から、セリアジルコニア材料の釉への利用は、従来の顔料では難しいと考えられる暖色系の発色も可能であり、今後の発展が期待できる。

参考文献 (第 7 章)

- [1] G. Buxbaum and G. Pfaff, "Industrial Inorganic Pigment", Chap. 5 (2005), Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] J.S. Stroud, "Photoionization of  $Ce^{3+}$  in glass", The Journal of Chemical Physics, Vol. 35, pp. 844-850 (1961).
- [3] J.A. Duffy and G.O. Kyd, "Ultraviolet absorption and fluorescence spectra of cerium and the effect of glass composition", Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 37, No. 2, pp. 45-48 (1996).



## 第8章 総括

本研究は、セリアジルコニアをベースとした材料を対象に、発色について研究を行い、生成相の結晶構造と紫外・可視領域の拡散反射との関連について調べ、顔料としての活用を検討した。

第1章では、背景として、顔料、セリジルコニア材料、測色に関する事柄について触れ、本論文の構成を示した。

第2章では、実験内容を示し、中和共沈法による合成手順、X線回折、ラマン分光、測色試験、紫外・可視拡散反射分光法について示した。

第3章では、セリアジルコニア材料をセリウム原料を複数選んで合成し生成物を評価した。3価のセリウム原料を用いた場合、Ceに富む立方晶とZrに富む正方晶の2相が共存する組成範囲があることが粉末X線回折で確認できたが、4価のセリウム原料を用いた場合は、全組成範囲にわたり単相で存在し、Zr成分の含有量の増加に伴い、立方晶から正方晶に相変化した。しかしながら、いずれの選択においても、 $\text{CeO}_2$ に $\text{ZrO}_2$ を導入することにより、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体が生成し、黄色の発色が得られた。これは、 $\text{CeO}_2$ にZrを導入すると320~350 nmにあった $\text{CeO}_2$ バンド間遷移による光吸収が可視光域の紫、青の相当する波長まで及び、補色に相当する黄色が発色したためと考えられる。Zr含有量に応じて黄色の濃淡が変化するため、この系の粉末の色の変化は $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体中の構造変化の指標となる可能性がある。セリアジルコニア系の材料は新たな顔料としての利用が期待され、 $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ の系で安定した黄色顔料を提示することができた。さらに、黄色の発色がどのようなメカニズムによるものかを考え、同時に、 $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 混合酸化物の形成により発色の効率のよい制御が行えることを考察できた。

第4章では、セリアージルコニアーイットリア酸化物を塩化セリウム(Ⅲ)水和物を原料に用いて合成した試料を評価した。X線回折の結果では、Zr含有量にかかわらず全組成にわたり単一の立方晶である蛍石型構造を持つ固溶体を形成しているように見えるが、ラマン分光測定の結果から、 $x=0.7, 0.8$ については $x=0\sim 0.5$ と比べると、ラマンスペクトルが大きく異なり、正方晶の歪んだ蛍石型構造を持つ固溶体を形成していると考えられた。Zr含有量が増すにつれ格子サイズは小さくなるが、焼成温度が $600^\circ\text{C}$ では、Zr含有量が少ない組成でZrが十分固溶せず一部が非晶質の状態で存在することが考えられた。セリアジルコニアと同様の原因で、 $x=0.3\sim 0.7$ で最も濃い黄色の発色が得られ、単相で安定性の高い顔料として利用できる可能性があると考えられる。

第5章では、セリアジルコニアとセリアに酸化鉄を導入することにより、赤から橙、黄までの暖色系の発色を有する材料の合成と評価を行った。

酸化鉄を導入した $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体では、 $900^\circ\text{C}$ 熱処理された試料において、Zr量の変化に対応し、赤から橙、黄の発色が得られた。セリアに導入した場合に関しては、

CeO<sub>2</sub>に固溶するFeとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として存在する2種類のFeの存在状態が考えられ、発色が不安定になりがちなFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成を抑えるための適当な添加量を調べることができた。この研究によって、熱的安定性が高く環境にも特に悪影響がない暖色系の陶磁器顔料としてセリアジルコニアの活用の可能性が見い出せた。

第6章では、セリアジルコニアにテルビアを導入し、暖色系の多色化を試み、固溶体を中和共沈法により合成し、X線回折、測色、紫外・可視分光分析による評価を行った。X線回折からは、立方晶蛍石型構造、あるいは正方晶の歪んだ蛍石型構造をもつ複合酸化物がx=0から0.8までの広い範囲にわたり単相で生成していた。CeO<sub>2</sub>のバンド間遷移による320～350 nm吸収が可視光の波長まで延びて、紫、青の光吸収が生じ、その補色として黄色の発色が得られたが、さらに、Tbドープすることにより、特有の吸収波長の発現の現象が見出された。その結果、固溶体域では、褐色の発色が得られ、さらにジルコニアではTbのドープにより380 nm付近の可視光領域の波長吸収が生じて暖色系の橙色になった。一連の固溶体により色調の変化をもたせることができた。よって、セリアジルコニアにテルビアを加えることにより、光学的性質を制御できる可能性が見出された。

第7章では、釉への利用の可能性を検討するため、試験的に市販されている釉に合成した試料の一部を添加して色釉とし、色を評価した。1200℃～1300℃の高温でも安定で、さらに釉に含まれる様々な成分と反応しないことが要求されるため、最も使用条件が厳しいと考えられる。セリアジルコニアを用いた場合は、黄色の発色が消えて、白、あるいは青白く変色し、酸化鉄をセリアジルコニア導入した場合も青白く変色した。しかし、酸化鉄をセリアに導入した場合は、1230℃で熱処理すれば赤みを得られ、テルビアをセリアジルコニアに導入した場合、ジルコニウムの含有量を調整することで、橙から黄褐色までの発色が得られた。よって、酸化鉄、テルビアをセリアジルコニアに導入すれば、暖色系による多色化が期待でき、安全性も含め陶磁器製品の品質向上にもつながることが期待できる。

以上の研究を通して、セリアジルコニア系材料の発色に関し、紫外・可視拡散反射による光学的特性の評価を行い、生成相の構造との関連を調べた。これらの結果は発色の制御が組成を調整することにより可能であり、暖色系の発色もひととおり実現可能であることを示した。釉への利用に関しても、試験的ではあるが、実用の可能性を見出した。

論文・発表

・論文目録

“セリアージルコニアーイットリア系固溶体粉末の合成と色評価” [第4章]

網本正哉, 小澤正邦

材料, Vol. 60, No. 10, pp. 933-936 (2011).

“Preparation and colour evaluation of ceria-zirconia based solid solution prepared by coprecipitation method”, [第3章]

M. Amimoto and M. Ozawa

IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18, Issue 22, 222031, pp. 1-4 (2011).

doi:10.1088/1757-899X/18/22/222031

[第3章]

“セリアジルコニア系粉末の共沈法による合成と分光特性評価”

網本正哉, 木村健志, 羽田政明, 小澤正邦

粉体および粉末冶金, Vol. 59, No. 2, pp. 75-79(2012).

“Phase analysis and optical evaluation of ceria-zirconia-terbia prepared by coprecipitation method” [第6章]

M. Amimoto, M. Haneda and M. Ozawa

Journal of Physics: Conference Series, Vol. 379, 012018, pp. 1-4 (2012).

doi:10.1088/1742-6596/379/1/012018

[第6章]

“セリア - ジルコニア - テルビア系固溶体の合成と分光特性評価”

網本正哉, 羽田政明, 小澤正邦

材料, Vol. 62, No. 6 pp. 377 - 381(2013).

“酸化鉄を導入したセリアジルコニア材料の合成と光学的特性の評価” [第5章],

網本正哉, 羽田政明, 小澤正邦

[第7章]

材料 (掲載許可)

特許

無機顔料組成物とその製造方法, 小澤正邦・網本正哉, 特開 2012-91972, 公開日 平成 24 年 5 月 17 日

## 発表

### ・口頭発表

“セリアジルコニア系微粒子の合成と固溶状態評価”，網本正哉・伊藤高哉・小澤正邦，第54回日本学術会議材料工学連合講演会，2010年10月25日（月），ハートピア京都

“セリアジルコニア系固溶体の共沈法による合成と分光特性評価”，網本正哉・羽田政明・小澤正邦，日本材料学会第138回セラミック材料部門委員会（学術講演会），2012年7月10日（火），京都工芸繊維大学

“酸化鉄を導入したセリアジルコニア系材料の合成と光学的特性の評価”，網本正哉・羽田政明・小澤正邦，日本材料学会第141回セラミック材料部門委員会（学術講演会），2013年7月19日（月），京都工芸繊維大学

### ・ポスター発表

“共沈法合成セリアージルコニア系粉末のラマン散乱及び可視分光特性評価”，網本正哉・木村健志・羽田政明・小澤正邦，日本セラミックス協会 2012年 年会，2012年3月19日（月），京都大学

“セリアージルコニアーテルビア系複合酸化物の光学的評価”，網本正哉・羽田政明・小澤正邦，日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム，2012年9月19日（水），名古屋大学

## 謝辞

本研究を行うにあたり，終始適切なるご指導，ご鞭撻をいただきました名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 羽田 政明 准教授，および名古屋大学 エコトピア科学研究所 小澤 正邦 教授に深く感謝いたします。

ならびに，本論文をご審査くださり，有益なご助言とご指導をいただきました太田敏孝 教授，福田 功一郎 教授に深く感謝いたします。

また，研究の遂行と本論文の作成にあたり，名古屋工業大学工学研究科と名古屋大学工学研究科の方々にも，激励と助言をいただき，ここに感謝いたします。