研究

Ce を添加した γ - Al_2O_3 の熱安定性*

小澤 正 邦**, 木村 希 夫**

Masakuni Ozawa and Mareo Kimura: Thermal Stability of Ce Added γ - Al_2O_3 .

The thermal stability of Ce added γ - Al_2O_3 was investigated in the temperature range up to 1200°C. The addition of Ce prevented the phase transition of γ - Al_2O_3 to α - Al_2O_3 and improved the thermal stability of alumina at 1200°C. The surface area after being heated at 1200°C for 5 hours was 40 m²/g for 1 mol % Ce added alumina and 12 m²/g for pure alumina. The activation energy of the phase transition had a constant value, about 580 kJ/mol, regardless of the Ce addition. The isothermal transformation data at 1250°C were represented by the kinetic equation, $X = 1 - \exp\{-K(t-t_0)^n\}$, where X is the fraction transformed, K is the rate constant, t is the time and n is the dimensionless time exponent. The sintering of alumina at 1000°C was due to the change of γ - Al_2O_3 to θ - Al_2O_3 with the volume diffusion and was not influenced by the Ce addition. The state of the added Ce was examined with electron spin resonance method using Gd as a probe, and was characterized by the fine CeO_2 on alumina surface.

(Received August 28, 1989)

I 緒 言

ガンマアルミナなどのような転移性アルミナは、触媒担体として広く使用されている。しかし、アルミナは 1000°C 以上では容易に相転移を起こし、急激な比表面積の低下、収縮を起こすため、自動車排ガスや工場排ガスの浄化が必要とされるような高温の使用には問題があった。アルミナの耐熱性の向上には、種々の酸化物との複合化や異種元素の添加が試みられており、アルカリ土類元素や希土類元素などの元素がその効果を有する^{1,2)}。

自動車排ガス浄化用触媒では、1000°C 以上の高温にさらされることもあるため、その耐熱性が厳しく求められる。さらに長期間の使用に耐える耐久性も要求される。触媒の耐久性向上には、様々な要因がかかわっているが、その中でも担体の熱安定性は重要な因子である³⁾。

セリウム (Ce) は、希土類元素の中で、特有の助触媒作用をもっている。とくに、自動車排ガス浄化用触媒では、Ce はいわゆる酸素ストレージ作用によって、排ガス組成の変動を緩和し、酸化反応および水性ガス反応を促進し、また触媒金属の分散性を向上する効果があるといわれている⁴⁻⁶⁾。従来、Ce の添加効果については、触媒反応の観点から研究されてきた。しかし、アルミナ担体の熱安定性に及ぼす効果については、詳細には検討されていなかった。自動車排ガス浄化用触媒によく用いられる白金等の触媒金属のシンタリング (粒成長) は、担体であるアルミナの比表面積の低下に直接影響を受けるた

め³⁾、アルミナ担体の熱安定性に関する知見は重要である。本報では、Ce を添加したガンマアルミナの熱安定性について研究し、その効果および安定化のメカニズムについて調べたので報告する。

II 実 験

II-1 試料の調製

実験に用いたアルミナは、純度 99.5%、比表面積 170 m²/g の γ - Al_2O_3 である。主な不純物は Fe でそのほかに微量の Na, Ca, Si が含まれていた。Ce の添加は含浸法にて行った。まず、硝酸セリウム水溶液を調製し、 γ - Al_2O_3 粉末にこの水溶液を加え、泥しょう状として十分混合した。次に、110°C にて一夜乾燥したのち、空气中で 600°C、3 時間焼成して、硝酸塩を熱分解した。添加した Ce 量は、 Al_2O_3 に対し、 CeO_2 換算で、0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10 mol% である。また、ESR 測定に後述するような組成の Gd 添加試料も調製した。

II-2 熱処理

アルミナの熱安定性を調べるため、各試料を 800°C から 1200°C の温度で各 5 時間、空气中で熱処理した。また、アルミナの α - Al_2O_3 への相転移 (α 化) の挙動を調べるため、無添加アルミナ、Ce 0.5 及び 2 mol% 添加

* 平成元年 5 月本協会春季大会にて発表、平成元年 8 月 28 日受理。

** (株) 豊田中央研究所、〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道 41-1。

アルミナの、1250°C で0~2 時間の間で熱処理時間を変えた試料を得た。さらに、 α 化以前のアルミナの粒成長について調べるため、無添加アルミナと Ce 0.5 mol% 添加アルミナを 1000°C、0~2 時間空气中で熱処理した。

II-3 比表面積測定

比表面積の測定は、島津製作所製アキュソープ 2100-01 型装置を用い、77K における N_2 ガスの吸着のデータから求める BET 法によりおこなった。

II-4 粉末 X 線回折

試料に生成した相を、理学電機製 RU-3L 型装置、 $\text{CoK}\alpha$ 線を用いて、粉末 X 線回折法により調べた。試料中の α - Al_2O_3 の量 (α 化率)を、 α - Al_2O_3 の (100) 回折線強度から求めた。標準試料として α - Al_2O_3 (1300°C、5 時間焼成) と θ - Al_2O_3 (1000°C、5 時間焼成) を所定量混合した試料について、 α - Al_2O_3 量と (100) 回折線の積分強度の関係を求めた。このデータをもとに、実際の試料中の α 化率を測定した。

II-5 TEM 観察

アルミナ粉末の形状を、日本電子製 200CX 型透過電子顕微鏡によって加速電圧 200 kV で観察した。

II-6 DTA 測定

アルミナの熱的变化を理学電機製 DTA 装置により調べた。白金セルを使用し、試料量 40 mg、空気フロー中で行った。参照試料には、 α - Al_2O_3 粉末を用いた。昇温速度は、20, 10, 5, 2.5 K/min とした。 α 化にともなう活性化エネルギーを Kissinger⁷⁾ の方法により求めた。

II-7 ESR 測定

添加した微量の Ce の存在形態を調べるため、トレース量の Gd をプローブとして電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った。Gd は希土類元素の一つであり、室温でも ESR で観測でき、Ce とよく似た挙動を示すと考えられる。ESR 用標準試料として、Gd をドーピングした CeO_2 を、硝酸セリウムを 600°C で 5 時間空气中で熱分解して作

Fig. 1 Surface area S of alumina with different concentrations X , heated in air at (a) 1000°C, (b) 1100°C and (c) 1200°C for 5 hours.

製した CeO_2 粉末に、0.1 mol%Gd に相当する量を含む水溶液を添加し、十分混合後、110°C で乾燥し、1000°C で10時間焼成して得た。0.1 mol%Gd を添加したアルミナは、含浸溶液に硝酸ガドリニウムの水溶液を用いるほか、Ce を添加した他の試料と同様にして、600°C で3時間、空气中で焼成して得た。0.01 mol%Gd 及び 1 mol%Ce を添加したアルミナをセリウムとガドリニウムの硝酸塩の混合水溶液をもちいて同様の手順にて得た。また、これらを 1000~1200°C で熱処理した。使用装置は、日本電子製 JES-ME-3X 型であった。測定は、すべて室温でおこなった。

III 結果と考察

III-1 熱処理にともなう比表面積の低下の防止

Fig. 1 に、1000°C、1100°C、1200°C で各 5 時間の熱処理後の試料の比表面積と添加した Ce 量との関係を示

Photo. 1 TEM photograph of (a) pure Al_2O_3 and (b) 1 mol % Ce added γ - Al_2O_3 , heated at 1200°C for 5 hours.

Fig. 2 Change of XRD patterns of 0.5 mol % Ce added γ - Al_2O_3 as calcined at elevating temperatures of (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C and (e) 1200°C for 5 hours.

す。比表面積の低下は、Ce を添加することにより抑制されることがわかる。その効果は、Ce の添加量が 0.5 から 2 mol% 近傍でもっとも大きく、添加量の増加にしたがい小さくなる。また、Ce の添加による抑制効果は、温度上昇とともに顕著となった。1200°C での比表面積は、Ce 無添加試料で $12 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのに対し、Ce 1 mol% 添加試料で $40 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。Photo. 1 に、両者の試料の TEM 像を示す。Ce 添加した試料では著しく粒成長が抑制されていることがわかる。

III-2 構造変化

Fig. 2 に、試料の XRD 図形の一部を示す。1100°C 以下の構造変化は、Ce の添加によらず、 γ - Al_2O_3 (800°C 以下) から θ 及び δ - Al_2O_3 (1000°C 以上) であった。1200°C では、Ce 無添加アルミナでは完全に α - Al_2O_3 に変化するが、Ce 添加アルミナでは、 θ - Al_2O_3 が主相で α - Al_2O_3 の共存が認められる。 θ 及び δ - Al_2O_3 の回折線は、温度上昇とともに鋭くなり、さらに α - Al_2O_3 の回折線は非常に鋭く、相転移にともない著しい粒子の粗大化が起こることがわかる。CeO₂ 相は、Ce 添加量 2 mol% 以上の試料で認められるが、1 mol% 以下の試

Fig. 3 Kissinger's plots on the phase transition to α - Al_2O_3 . ϕ : heating rate, T_m : the maximum-rate temperature of the transition. (a) pure Al_2O_3 (b) 0.5 mol % Ce- Al_2O_3 (c) 1 mol % Ce- Al_2O_3 (d) 3 mol % Ce- Al_2O_3 .

料では検出されなかった。

アルミナの熱処理温度の上昇にともなう比表面積の低下と構造変化の関係をまとめると次のようであると考えられる。(1) 1200°C では、 α - Al_2O_3 の生成により著しく比表面積が低下する。Ce の添加は、 α 化を抑制しアルミナを θ , δ - Al_2O_3 にとどめる効果をもち、熱安定性を高める。(2) 1000~1100°C では、Ce 添加によるアルミナの構造変化への影響は認められないが、添加の有無による比表面積の差からみて、Ce 添加がアルミナの粒成長をやや抑制するようである。(3) Ce 添加量 2 mol% 以上で CeO₂ 相が認められその強度が増すことから、Ce 添加量の増加にともなう比表面積の漸減傾向は、添加した Ce の粒成長の影響であると考えられる。

III-3 α 化の挙動

DTA により、アルミナの α - Al_2O_3 への相転移 (α 化) 温度を調べた。いずれの試料においても、 α 化にともなう単一の発熱ピークが観察された。Kissinger⁷⁾ は、DTA のデータによって相変化の活性化エネルギーを求める方法を報告している。 Φ : 昇温速度, T_m : ピーク温度, E : 活性化エネルギー, R : 気体定数, A : 定数とすると、次の関係がある。

$$\Phi/T_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (1)$$

ここで、 $-1 \ln(\Phi/T_m^2)$ 対 $1/T_m$ をプロットすれば、その傾きは、 E/R を表す。Fig. 3 に、種々の Ce の添加量のアルミナについての測定データを示す。求められた活性化エネルギーは、それぞれ、581 kJ/mol (無添加), 582 kJ/mol (0.5 mol% Ce 添加), 583 kJ/mol (1 mol% Ce 添加), 582 kJ/mol (3 mol% Ce 添加) であり、試料の間に有意な差が認められなかった。これらの値は、従来の文献のデータ (530 kJ/mol⁹⁾, 442 kJ/mol¹⁰⁾) に比べ大きい。今回の実験で少なくとも、Ce 添加の有無によって α 化自身の活性化エネルギーは変化しないことが明らかになった。

Fig. 4 Variation of the amount X of α - Al_2O_3 phase with the time t at 1250°C . (a) pure Al_2O_3 (b) 0.5 mol % $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ (c) 2 mol % $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$.

この結果, Ce により α - Al_2O_3 への相転移 (α 化) の抑制機構が変わるわけではなく, その効果は外因的なものであることが示唆される。

次に, α 化の速度について調べた。担体は, 長期間にわたって使用されるため, その速度論的な挙動を考察する必要がある。1250°C で保持時間 t を変えた場合の α 化率を, 無添加, 0.5 mol% Ce 添加及び 2 mol% Ce 添加したアルミナについて求めた。実験結果を Fig. 4 に示す。 γ - Al_2O_3 の α 化においては, α 化を開始するための誘導期間があることがわかった。このため, α 化率 x の時間変化は, Steiner ら¹⁰⁾ によって報告されているような t に比例する関係ではなく, またよく用いられる経験的な速度式 (2) 式にも, 当てはまらなかった。

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

ここに, K は反応定数である。 α 化を開始するまでの誘導時間を t_0 を導入し, α 化率 x を次の式で整理した方が適当である。

$$x = 1 - \exp\{-K(t - t_0)^n\} \quad (3)$$

各試料の n はすべて 1.5 で, K と t_0 はそれぞれ, Ce 無添加の場合, $K = 3.36 \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$, $t_0 = 400 (\text{sec})$, 0.5 mol% Ce 添加の場合, $K = 1.44 \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$, $t_0 = 900 (\text{sec})$ 及び 2 mol% Ce 添加の場合, $K = 0.64 \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$, $t_0 = 1000 (\text{sec})$ であった。式 (3) による計算値を Fig. 4 中に実線で示した。Ce 添加によって, α 化以前の期間が長くなると同時に α 化の速度自身が小さくなるが, Ce の添加量 0.5 mol% と 2 mol% を比べると, 添加量の差は, t_0 よりも K の方につよく影響することがわかる。

Ce 無添加アルミナの 1250°C での初期の変化を XRD により調べたところ, アルミナは初め, γ - Al_2O_3 から θ , δ - Al_2O_3 と変化し, 次に α - Al_2O_3 となった。この時, θ , δ - Al_2O_3 の XRD の回折線は γ - Al_2O_3 より鋭くなり, 粒子の粗大化をともなっていることを示唆する。 α 化開始

時の比表面積は, 無添加アルミナで, $58 \text{ m}^2/\text{g}$ (1250°C, 520 sec, α 化率 4 wt%), 0.5 mol% Ce 添加アルミナで, $53 \text{ m}^2/\text{g}$ (1250°C, 1200 sec, α 化率 3 wt%) であった。このデータから α 化を起こすには, 一定の比表面積の低下すなわち粒成長が必要であることがわかる。すなわち, α 化に先立って, γ - Al_2O_3 は θ , δ - Al_2O_3 へ変態しながら, シンタリングを起こす。Ce を添加すれば, まずこれが抑制される。さらに次に起こる α 化が抑制される。その際生成した α - Al_2O_3 の粒径を調べると, $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ で試料間の差はなかった。このことは, α 化速度の差が主に α - Al_2O_3 の核発生の頻度に対する Ce の影響の結果あらわれたことを示している。

以上の検討から, アルミナの α 化挙動に及ぼす Ce の効果として, α 化に先立つ粒成長の抑制と α - Al_2O_3 の核発生抑制の両者を考慮することができる。

III-4 1000°C でのアルミナのシンタリング

III-3 の結果, 1250°C でのアルミナの比表面積の低下で, α 化以前のシンタリングが重要であることがわかった。自動車排ガス浄化に用いられる触媒担体は, 1000°C 付近の温度の使用時での耐久性が実際にもっとも重要である。そこで, 1000°C での等温変化について調べた。1000°C, 5 時間の熱処理後の比表面積の低下は, 初期の $170 \text{ m}^2/\text{g}$ から $86 \sim 102 \text{ m}^2/\text{g}$ であり, Ce の添加によってやや抑制されるが, その効果は 1250°C の場合に比べ小さかった。(Fig. 1)

Ce 無添加と 1 mol% 添加したアルミナの 1000°C での比表面積の低下と熱処理時間との関係を Fig. 5 に示す。100 分までの初期の過程で Ce の添加の有無による相違はなく, 比表面積は急速に $100 \text{ m}^2/\text{g}$ まで低下した。この期間のシンタリングの律速過程を調べるため, German ら¹¹⁾ によって誘導された等温シンタリングによる比表面積変化を表す速度式の適用を試みた。比表面積低

Fig. 5 The relation of $-1 \ln \{(S_0 - S)/S_0\}$ v.s. $\ln t$ at 1000°C. S: surface area, S_0 : initial surface area, t: time, ○: pure Al_2O_3 , ●: 1 mol % $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$.

下 $(S_0 - S)/S_0$ (ただし, S_0 は初期の比表面積, S は各時間の比表面積) と時間 t とは次の関係がある.

$$\ln \{(S_0 - S)/S_0\} = (1/n) \ln t + C \quad (4)$$

ここに, C は定数であり, 温度, 粒径, 粒子の配位数などを含む量であり, 同一の粉末については一定である.

n は, シンタリング機構により決まる定数であり, $n=1.1$ で流動機構, $n=1.4 \sim 1.6$ で蒸発凝固機構, $n=3.4 \sim 3.6$ で n =表面拡散機構, $n=2.7$ で体積拡散機構, $n=3.2 \sim 3.3$ で粒界拡散機構に対応する. Fig. 5 に, $(S_0 - S)/S_0$ 対 $1/T$ のプロットを示す. データは直線関係を持ち, その傾きから, $n=2.4$ が得られ, 体積拡散機構を示唆している. アルミナの初期シンタリングの研究

はこれまでになされているが, 種々の結果が得られており, 必ずしも結論の一致をみていない. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ について Prochaska ら¹²⁾ のデータは, 表面拡散機構を示している. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のシンタリングについて, Raman ら¹³⁾ は 1200°C のデータによって流動機構を, また Schaper ら⁸⁾ は La 添加アルミナの 1000°C のデータから表面拡散であると推定している. しかし, 両者とも $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の構造変化には触れていない.

Fig. 6 に熱処理時間ともなる構造変化を表す XRD 図形を示す. 熱処理時間が 8 分ですでに θ , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成し始め, その量は増加し, XRD 線は鋭くなり, 粒成長を示唆している. Photo. 2 に XRD に対応する試料の TEM 写真を示す. アルミナは初め約 10 nm の粒子が凝集したものであり, 一部は棒状であるが, 熱処理とともに粗大化し, 100 分後には一次粒径が約 25 nm, 棒状部分も大きく成長した. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と θ , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は, 陽イオン欠陥をもつスピネル構造で, 基本構造は類似しているがイオンの分布が異なっている. それらの相転移は粒内のイオンの拡散を伴う再編型の相転移である. 1000°C における比表面積の低下を伴う等温変化の本質は, この $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から θ , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移である. これは, 先記の初期シンタリングの式によって示唆された体積拡散機構と矛盾しない. 1000°C では, 1200°C のように Ce の添加効果が顕著でない原因は, この相変化を伴うシンタリングに対して影響しない状態で Ce が存在しているからであると思われる. この点を明らかにするために, 次に Ce の状態を ESR で調べた.

III-5 Ce の状態

Ce を 2 mol% 添加したアルミナでは, 1000°C 以上で CeO_2 相が XRD により検出される. しかし, Ce 添加が 1 mol% 程度で十分熱安定性への寄与があるにもかかわらず

Fig. 6 XRD patterns of 1 mol % Ce added $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ heated at 1000°C for (a) 0, (b) 8, (c) 25 and (d) 100 minutes.

Photo. 2 TEM micrograph of 1 mol % Ce added γ - Al_2O_3 heated at 1000°C for (a) 0, (b) 8, (c) 25 and (d) 100 min.

らず, Ce 1 mol% 添加アルミナでは CeO_2 は検出されなかった. 微量添加された Ce の状態を調べるため, Gd をプローブとした ESR 法を適用した. この方法は, Ce と Gd の硝酸塩がともに 3 価であり, 水溶液中で同様の化学的性質を示すことから, Ce の硝酸塩水溶液の代わりに Ce/Gd 比が 100/1 の混合水溶液を用いてトレース

量の Gd を含む Ce を含浸し, Gd をプローブとすることにより, Ce の状態を解析するものである. 実際の試料を調べる前に, 標準試料を作製し, CeO_2 中の Gd^{3+} とアルミナ中の Gd^{3+} のスペクトルを得た.

Fig. 7 に, 0.1 mol% Gd- CeO_2 の ESR を示す. CeO_2 は, 立方晶で蛍石構造を有する. Gd^{3+} は Ce^{4+} 位置に置換固溶する. Gd^{3+} は, 複雑なスペクトルを与えるが, CeO_2 中の Gd^{3+} の特徴は, 3300 Gauss 付近に鋭い吸収がみられることである. Fig. 8 に, 0.1 wt% Gd- Al_2O_3 の ESR を示す. 熱処理温度を 600°C, 1100°C, 1200°C とすると, アルミナは γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 と変化する. 600°C での調製時の試料の ESR (Fig. 8 (a)) には, アルミナ中の Gd^{3+} の他に凝集した Gd^{3+} イオンが観察される. 1100°C では, Gd^{3+} イオンの凝集はなく, Gd^{3+} はアルミナ (θ - Al_2O_3) 中に拡散している. 1200°C では, α - Al_2O_3 中の Gd^{3+} が観察されるが, その強度は弱く, 凝集した Gd^{3+} イオンが再び生成している. 転移性アルミナ (γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3) 中の Gd^{3+} イオンの ESR の特徴は, スペクトルが幅広く, その強度が小さいことである. θ - Al_2O_3 中の Gd^{3+} の強度は CeO_2 中の Gd^{3+} のそれに比べ, 微分スペクトルの高さで比較した場合, 数百分の 1

Fig. 7 ESR spectrum of 0.1 mol % Gd- CeO_2 . H: magnetic field.

Fig. 8 ESR spectra of 0.1 mol % Gd- Al_2O_3 . (a) as prepared at 600°C, (b) prepared by heating in air at 1100°C and (c) 1200°C. H: magnetic field.

Fig. 9 ESR spectra of 0.01 mol % Gd-1 mol % Ce- Al_2O_3 . (a) as prepared at 600°C, (b) prepared by heating in air at 1100°C and (c) 1200°C. H: magnetic field.

である。Fig. 9 に、1 mol%Ce 添加アルミナの実試料で Gd^{3+} を観測した ESR を示す。これらには、3300 ガウスに CeO_2 中の Gd^{3+} (Fig. 7) に対応する鋭い吸収がみられる。600°C においては、 Gd^{3+} イオンの凝集と CeO_2 中の Gd^{3+} 及び $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の Gd^{3+} が観測されるが、1100°C では、 Gd^{3+} イオンの凝集はなくなり、 CeO_2 中の Gd^{3+} の強度が増加した。 CeO_2 中の Gd^{3+} が明瞭に観測される事実は、Ce が CeO_2 相として存在していることを意味している。1200°C では、少量の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成するため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の Gd^{3+} と Fe^{3+} が付随しているが、そのほかは 1100°C と同様である。

$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系に生成する相として複合酸化物 CeAlO_3 が知られている。 CeAlO_3 は水素ガス流中で CeO_2 と Al_2O_3 の固相反応により生成する。しかし、空気中では、 CeO_2 と Al_2O_3 にもどることが報告されている¹⁴⁾。本研究の解析結果は、添加した Ce は CeO_2 の微粒子としてアルミナの表面に存在することを示す。Ce の状態は、アルミナの安定化剤として知られる Ba や La のようにアルミナ中に挿入され層状構造化合物や複合酸化物をつくる場合^{1,2,8)} とは異なるものと考えられる。1000°C 付近でのアルミナのシンタリングに Ce の抑制効果が小さいことについて、アルミナ表面上の CeO_2 微粒子の役割

は次のように考えられる。この温度領域でのシンタリングが γ - Al_2O_3 から θ - Al_2O_3 への相変化を伴い体積拡散を律速としていると推定されるので、表面の CeO_2 はアルミナ内部の拡散の抑止には有効でなく、Ce の効果はアルミナの一次粒子が粗大化し粒間の接触が CeO_2 によって阻害されるようになるまでであらわれないと考えられる。これは、初期シンタリングでは Ce の有無の差はないが、長時間使用後（5時間加熱）の比表面積には Ce の影響があらわれる結果に一致する。一方、1200°C 付近での熱安定性には、 α - Al_2O_3 の生成を抑制することがもっとも重要である。Ⅲ-3 で考察したように、Ce による α 化の抑制はその核発生への影響によると考えられる。転移性アルミナには表面に多量の水酸基が存在する。それは、吸着種には表面吸着点としてはたらくが、同時に、結合欠陥をもつので擬スピネル型の転移性アルミナからコランダム型の α - Al_2O_3 への相転移という構造変化をひきおこす核発生サイトともなっている。 CeO_2 - Al_2O_3 間の化学的相互作用についてはまだ明らかではないが、 CeO_2 がアルミナ表面に存在すると、このような核発生サイトの安定性が高まり、核発生が抑止されると考えられる。

Ⅳ 結 言

Ce を添加した γ - Al_2O_3 の熱安定性について研究し、次の結論を得た。

- (1) Ce の添加によって γ - Al_2O_3 の高温での比表面積の低下を抑制できる。その効果は Ce の添加量 1 mol% 付近でもっとも優れている。
- (2) 1200°C 付近の α - Al_2O_3 への相転移 (α 化) は、Ce の

添加によって抑制されるが、その活性化エネルギーは不変であり、その影響は外因的である。

- (3) 添加した Ce は、アルミナ表面で CeO_2 として存在し、 α 化の核発生を抑える。
- (4) 1000°C での初期のシンタリングに対して、Ce は顕著な効果を示さない。この原因は、表面の Ce が、 θ - Al_2O_3 への相転移を伴うアルミナ (γ - Al_2O_3) のシンタリングには有効に働かないためであると考えられる。

文 献

- 1) M. Machida, K. Eguchi and H. Arai: J. Catal., **103** (1987), 385.
- 2) A. Kato, H. Yamashita, H. Kawagoshi and S. Matsuta: J. Am. Cera. Soc., **70** (1987), C157.
- 3) 松本, 三好, 木村, 小澤: トヨタ技術, **38** [2] (1988), 169.
- 4) H. S. Gandhi, A. G. Piken, M. Shelef and R. G. Delesh: SAE., Paper No. 76021 (1976).
- 5) R. K. Herz and J. A. Sell: J. Catal., **94** (1985), 166.
- 6) H. C. Yao and Y. F. Yu-Yao: J. Catal., **86** (1984), 254.
- 7) H. E. Kissinger: Anal. Chem., **29** (1957), 1702.
- 8) H. Schaper, E. B. M. Doesburg and L. L. van Reijen: Appl. Catal., **7** (1983), 211.
- 9) R. Linder and A. Akerstron: Z. Phys. Chem. Neue Folge, **6** (1956), 162.
- 10) R. A. Shellman and G. L. Missing: J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), 317.
- 11) R. M. German and Z. A. Munir: J. Am. Ceram. Soc., **59** (1976), 379.
- 12) C. J. P. Steiner, D. P. H. Hasselman and R. M. Spriggs: J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971), 412.
- 13) S. V. Raman, R. H. Doremus and R. M. German: *Sintering and Heterogeneous Catalysis*, G. C. Kuczyski et al. Ed. Plenum Press, New York (1984), p 253.
- 14) T. Miki, T. Ogawa, A. Ueno, S. Matsuura and M. Sato: Chem. Lett. (1988), 565.

新入特別会員

(平成2年4月1日現在)

団 体 名	口数	所 在 地	担 当 者 名	業 務 内 容
(株)アツギ金属研究所	1	242 大和市福田6-9-22 0462-69-1221	河 西 正 彦	強電用電気接点材料 (Cu-W, Ag-W 系), 放電加工用電極材料 (Cu-W, Ag-W 系), ヘビーアロイ (W-Cu-Ni 系, 他)
(株)いすゞセラミックス研究所	1	252 藤沢市土棚 8 0466-45-2612	丸 淑 子	セラミックエンジン及び関連材料の開発
日 新 製 鋼(株)	1	272 市川市高谷新町7-1 0473-28-1211	宇 田 雅 廣	鉄鋼業
三 井 鉱 山(株)	1	328 栃木市国府町 1 0282-27-6841	斎 藤 義 明	快削性セラミックス“MACERITE”の製造, Al_2O_3 長繊維“ALMAX”の開発他, ニューセラミックスの研究・開発及び製造