

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007-2008

課題番号：19560676

研究課題名（和文） 酸素欠陥の緩和機能を応用する新規セラミックスの研究

研究課題名（英文） Study of novel ceramics with application of relaxation of oxygen defect

研究代表者 小澤正邦 (OZAWA MASAKUNI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 30252315

研究成果の概要：

蛍石型酸化物の酸素緩和現象でとくに $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系を中心に酸素緩和による擬弾性現象について研究し、あわせて酸素可動性を利用した触媒材料の物性研究を行った。まず、ジルコニア及びセリア基各種組成をもつ粉末を共沈法によって合成した。これあ焼結体を助剤のない純粋な組成で作製し、それらの弾性測定を行った。強制ねじりモードでの観測を行い、周波数と温度を変化させながら、弾性率（剛性率）と内部摩擦を同時測定した。この内部摩擦と緩和現象は中温度域であらわれ観測しやすく再現性もよい。明瞭な周波数—温度依存性を示し、結晶内点欠陥の熱活性的な移動に相当することが、緩和時間と活性化エネルギーの測定からわかった。内部摩擦ピークの解析からこれらの緩和は単一でなく、複数の緩和の重畳したものであると推定された。すなわち、酸素欠陥の緩和で点欠陥と酸素間に1原子相当のホッピングのほかに、2倍程度の高い活性化エネルギーをもつ別の緩和モードがあることがあきらかになった。この特異現象に注目して、高イオン伝導度を示す組成における酸素緩和現象を明らかにするべく考察を行っている。さらに、 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 系について粉末状態で酸素の活性についてTPRによる放出酸素挙動追跡を行い、酸素移動の挙動を考察した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	105,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目： 材料工学 無機材料・物性

キーワード： 酸素欠陥 緩和 結晶 ジルコニア 弾性 イオン伝導
内部摩擦 セリア

1. 研究開始当初の背景

酸素欠陥をもつ金属複合酸化物は、従来からイオン伝導材料として応用され、重要なセラミックス材料である。さらに近年、酸素欠陥および格子酸素の高速移動を積極的に用いる新規機能材料が提案され一部実用化されるようになった。最近セリアの酸素欠陥生成における欠陥の配列現象が AFM を利用した研究により明らかにされ、欠陥のクラスター状態が性能発現に重要であることが示唆されてきている。イオン伝導や酸素貯蔵能などの物質群において欠陥の状態の解析はきわめて重要となってきた。

2. 研究の目的

申請者らは、高い OSC を持つ材料としてジルコニウム・セリウム複合酸化物系がすぐれていることを見出し、これを用いた自動車排ガス触媒を開発した。また、ペロブスカイト自動車触媒の実用化では、セリウム・ジルコニウム・希土類系複合酸化物の酸素ストレージと担体性能を利用することを提案し、その実用化にも貢献した。本研究では、高い酸素イオン伝導機能をもった複合金属酸化物のサイト間酸素（クラスターを含む）移動素過程、その速度とエネルギーの観測するとともに、酸素欠陥濃度および組成変化にともなう酸素移動の挙動の解析する。これらの欠陥やドメイン構造、および結晶組成の検討を特にセリアおよびジルコニア系で行う。ジルコニアはイオン伝導性にすぐれセンサーや燃料電池固体電解質材料として実用に供されている。イオン伝導体ではでしましば問題となる問題となる酸素自身の可動性や素過程について追求した研究例が非常に少ないのが現状である。金属材料では弾性測定における損失分である内部摩擦測定から鉄鋼中の炭素の拡散や水素貯蔵合金の水素移動など、内部摩擦測定と原子移動に関する研究例がある。しかし、セラミックスではガラス内欠陥の同定のほかにこの方法を可動イオンの測定や素過程解析に用いることはほとんどないためその手法を中心に検討する。

3. 研究の方法

3. 1 試料作製

本研究ではセリア・ジルコニア系セラミックスの内部摩擦測定を行った。いくつかのセリア添加ジルコニアの内部摩擦についてそのセリア添加による変化を検討した。ZrO₂ に CeO₂ を含む焼結体の作製には 12%CeO₂ 添加 ZrO₂ の粉末を用いて、焼結助剤を添加せず加圧プレス成形し、600°C で 3 時間脱脂

後、1600°C で 5 時間焼結した。焼結体を 3×3×30mm に加工した。Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} およびこれに 20%CeO₂ を含む試料 Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9} については、まず中和共沈法にて原料粉末を作製した。オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウム、硝酸セリウムの特級試薬（和光純薬）を所定量秤量し、金属成分濃度合計 0.5N の水溶液に対して、過剰のアンモニア水を加えて沈殿させた。ろ過後、十分洗浄し、120°C で乾燥、600°C で仮焼後粉碎し、さらに 900°C で 3 時間焼成して粉碎し、75 μm のふるい下粉末を原料粉末とした。焼結助剤を用いずに、粉末に対してワックスをトルエンに溶かし少量加え、加圧プレス成形し、600°C で 3 時間脱脂後、1650°C で 5 時間焼結した。焼結体を 3×0.7×30mm に加工した。粉末 X 線回折装置 Rint 2000（堀リガク）を使用し、CuK α 線、40kV-40mA の測定条件で測定を行い各試料の生成相を調べた。

3. 2 測定方法

試料の内部摩擦を圧電複合振動子法および強制ねじり振動法により測定した。圧電複合振動子法装置は自作装置であり、インピーダンスアナライザ HP4192A および制御用 PC とインターフェース、電気炉、試料セルよりなる。本装置の原理等は他の文献に述べているが³⁾、簡単に説明すると、水晶振動子などの圧電振動子に試料を付け、その共振状態をインピーダンスアナライザで観測することにより内摩擦（機械的 Q 値）を測定する。本系では、固有周波数 90 kHz 程度の水晶振動子を励振検出素子として使い室温から 450°C まで測定した。強制ねじり振動法装置にはレオロジー社製 MR500 ベースの粘弾性測定装置を用い、加熱セルをセラミックスに合うように改良した。平板試料のねじり角を一定として周波数を変えてトルクを測定した。一定温度で 5 分間程度保持する間に測定を行い、周波数は 0.09Hz から 9.5Hz、温度は室温から 400°C の間で変化させた。

測定に供した試料は、Zr_{0.88}Ce_{0.12}O₂、およびこれを 1000°C 1h で水素中還元した試料、また Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} およびこれに 20%CeO₂ を ZrO₂ に対して置換した Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9} である。おもに、前 2 者については、還元によるセリウムの変化の効果、すなわち酸素欠陥の生成の効果調べるためにおこなった。また、後 2 者は、同一欠陥量を含むジルコニアにおけるジルコニウムとセリウムの置換効果を調べるために行った。これらによって、ジルコニアへのセリア添加の効果について検討した。

3. 3 解析方法

緩和ピークの分析には、ピークの温度に依存した形状を利用した。今回は主として一定周波数で温度変化によって得られた内部摩

擦データを測定したためである。内部摩擦の原因が鉄鋼中炭素等のように原子もしくは点欠陥の熱活性化型緩和によるとする扱いにより緩和時間のアレニウス型依存性を導入した4)。式(1)は、内部摩擦 $\tan \delta$ と角周波数 ω ($= 2\pi f$, f は測定周波数)、緩和時間 τ 、緩和強度 δS の関係である。式(2)では熱活性化過程の緩和時間の温度依存性を示しており、 E が活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。(1)と(2)からピーク形状の温度依存性を表すことができ、これをフィットして各パラメータを求めた。また、2つ以上のピークが重畳すると考えられる場合は、複数のピークの同時フィット操作により測定データを分析した。

$$\tan \delta = \delta_s \cdot \frac{\tau \omega}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (2)$$

4. 研究成果

4. 1 欠陥生成と緩和観測

図1に圧電複合振動子法によって約 90 kHz で測定した $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ およびこれを 1000°C で水素中還元した試料の内部摩擦の温度変化を示す。 $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ では、内部摩擦のはきわめて小さく 10^{-3} 以下であるのに対して、還元試料では、 10^{-2} 程度の内部摩擦が 400°C 付近で観測された。温度上昇にともなうバックグラウンド上昇として観測される成分と 300 から 350°C 付近できわめて小さなピークとして観測される成分があることがわかる。ピークについては特定の緩和モードの発生を示唆するが、温度とともに増加する分についてはこれが高温での緩和か、その他の効果によるかはすぐに判断がむずかしい。

XRD によれば、試料はともに正方晶ジルコニアで副次相はなく一方還元後の試料では格子体積の増加がみられた。同じ試料の還元前後では還元による重量減少が観測された。したがって焼結時には通常の高酸化状態のセリアが、還元されるとイオン半径の大きい3価のセリウムを含み酸素欠陥が生成すると考えられる。セリア添加ジルコニアの空气中焼成後の試料ではセリウムが4価のまま格子欠陥がないため、内部摩擦はきわめて弱くしか観測されなかったと考えられる。一方、これを還元すると、格子内に酸素欠陥を生じた状態において内部摩擦があらわれた。結晶の点欠陥によって内部摩擦を生ずることは理論的に説明されている。4) 実験結果は、セリア添加ジルコニアの内部摩擦が酸素欠陥の寄与によることを直接的に示すものである。

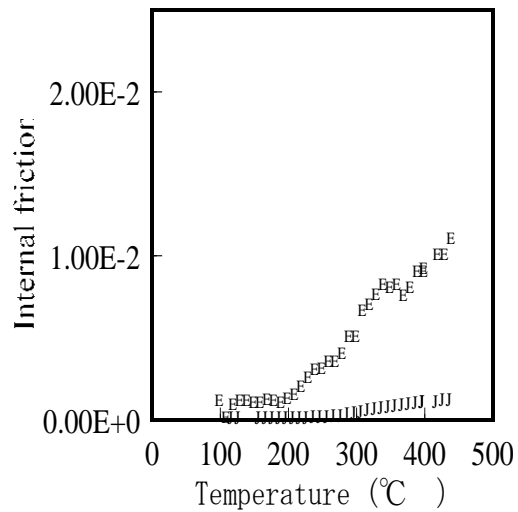


図1 $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ の内部摩擦 (●) および 1000°C で水素中還元した試料の内部摩擦 (○)。

4. 2 CeO2 の影響

イットリア添加ジルコニアに複雑な内部摩擦が観測される。イオン伝導性にすぐれる添加組成域 (8mol% Y_2O_3 付近) でも内部摩擦が観測されるが、そのピーク形状は複雑である。単結晶を用いた研究でも焼結体と同様に2つ以上のピークが観測され、この内部摩擦が粒界に依存しない現象でかつ単純なサイト間移動では説明できないことが議論され得る。

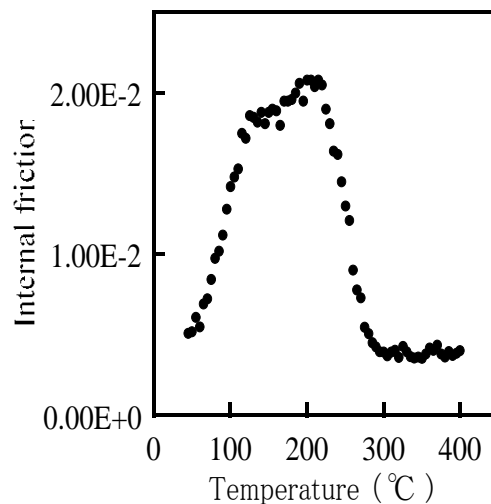


図2 $Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}$ の内部摩擦 (3.2Hz で測定)。

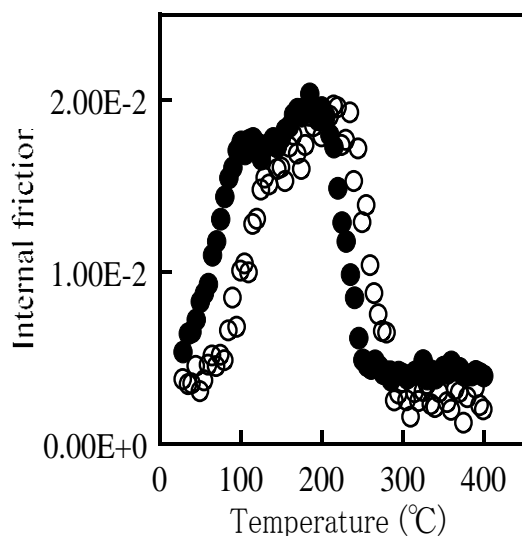


図3 Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9} の内部摩擦。
● : 0.15Hz、○ : 9.5Hz で測定。

図2は、3.2Hzで測定したZr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}焼結体の内部摩擦の温度変である。焼結助剤を用いずに作製し試料中にガラス相や結晶性の副次相はなく、結晶相は立方晶ジルコニアのみであった。内部摩擦は2つのピークからなる。同一試料の0.15Hzと9.5Hzで測定した内部摩擦ピークデータを図3に比較して示した。2つのピークがあるが、各ピークが異なる温度依存性を示すため、周波数上昇にともない全体に高温側にシフトしながらも、測定周波数によってわずかに形状が異なる。2つのピークを分離し、それぞれの内部摩擦の測定周波数とピーク温度の結果から活性化エネルギーを求めたところ、低温ピークで120 ± 16kJ/mol, 高温ピークで220 ± 20kJ/molであった。

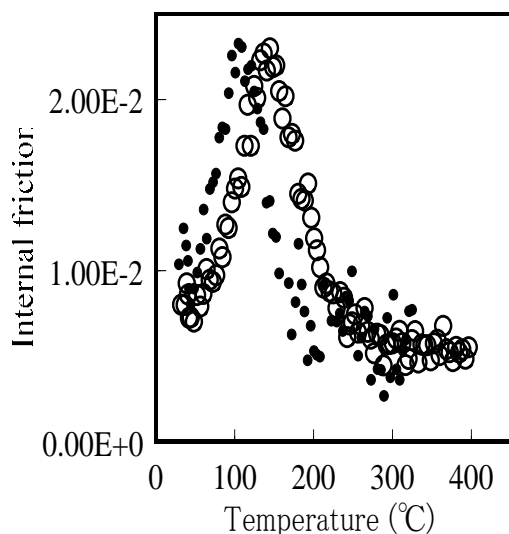


図4 Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9} の内部摩擦。
● : 0.09Hz、○ : 3.2Hz で測定。

図4にZr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}のZrO₂に代えて20%CeO₂を添加したZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9}の内部摩擦を周波数0.09Hzと3.2Hzでの測定結果を示した。結晶相は立方相螢石型(ジルコニア)結晶のみであり本組成範囲では固溶体が形成されている。特徴的なことは、Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}で高温側ピークとしてあらわれた大きな内部摩擦が観測されなくなった点である。内部摩擦はほぼ1つとなりその強度もバックグラウンドを考慮するとZr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}における低温ピークにほぼ同じであった。周波数依存性から活性化エネルギーを測定したところ、103 ± 15kJ/molであった。これはセリア無添加試料での低温ピークがそのまま残存し、似た緩和過程があるとすると妥当なものである。Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9}でも酸素欠陥を介する1種類の緩和が起こっていると考えられる。セリアの添加効果は顕著であり、4分の1のジルコニウムをセリウムが置換することで約半分の強度へと内部摩擦の減少がみられた。

4. 3 結晶内のサイトの变化

以上、ジルコニアへのセリア添加効果について、本実験では2つのことが明らかになった。まず、セリアがジルコニアとは違い酸化状態の異なる3価と4価のセリウムイオンをとりうることから、酸素欠陥と内部摩擦の関係を直接調べることができた。すなわち、セリア添加ジルコニアで、還元処理された試料の内部摩擦が観測されるが、酸素欠陥を含まない大気中焼成試料ではそのようなセリアの効果は認められず内部摩擦は観測されない。したがって、内部摩擦へのセリアの効果としては、セリウム自体の移動や緩和がおこるのではなく、ジルコニアが酸素欠陥を含むときにおいて内部摩擦が発生する。

次に、あらかじめ一定量の酸素欠陥を含むZr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}では複雑な内部摩擦ピークが観測されるが、セリアを添加すると内部摩擦強度がほとんどなくなる。これまでの研究によるとこの組成のジルコニアでは、低温側ピークは隣接サイト間緩和に相当するとされる。高温側ピークは完全に解明されていないが、単結晶の実験からは長距離移動に関係した緩和であるとの議論がなされている(7,8,11)。本研究でセリア添加によって高温側ピークがほぼ消滅することがわかった。上記のように内部摩擦は酸素欠陥を介する緩和でありセリア添加の効果として特定の酸素(欠陥)の移動をしにくくしていることは明らかである。緩和が点欠陥周辺の局所的な対称性の変化をとまなう場合、緩和する化学種を含む局所の錯体(配位多面体)の弾性応答として内部摩擦を理解する必要がある。結晶

の方位依存性からは、緩和による局所対称性の変化を解析でき、移動する方向（サイト間緩和の結晶軸依存性）がわかる 9-11)。本実験で、高温側ピークは、活性化エネルギーも大きく、単純な隣接サイト間移動ではなく比較的長距離の移動に関係する緩和であると考えられるため、セリア添加の影響がこの緩和についてと選択的にみられたことに特徴である。セリウムイオン半径がジルコニウムより大きいためセリアのドーブにより結晶格子内に局所的に歪が生ずる。ドーブされたセリウムイオン周辺ではイオン間の接近が起こり、さらにカチオン間の接近にともなう酸素移動（欠陥と酸素の緩和）のポテンシャルは高くなるはずである。セリウムに隣接した付近では欠陥の安定化ポテンシャルが変わり、ジルコニウムと混在して、結晶格子内に不均一なポテンシャルの分布が生ずることが推定される。本研究での同量の酸素欠陥を含む $Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}$ と $Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9}$ の相違は、現在のところ考えられている長距離移動を反映するような緩和過程がセリア添加によって失われたことを示唆する。すなわち、酸素欠陥周辺にドーブされたセリウムが結晶中に不均一なポテンシャルを生じさせると、酸素欠陥を介した特定の酸素移動過程（長距離移動）を阻害することが考えられるのである。このような結晶内の動的現象の素過程への影響つまり局所的なセリウムドーブ効果が、内部摩擦の結果によって実験的に示唆される。

4. 4 本現象の展開

ジルコニアへのセリア添加効果についてセリア添加ジルコニアで還元処理されたジルコニアが酸素欠陥を含むときにおいて内部摩擦が発生することを直接示すとともに、同じ量の酸素欠陥を含む $Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.9}$ と $Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9}$ の内部摩擦測定を行い、セリア添加により高温側ピークが消失することがわかった。セリア添加効果として、ある種の酸素（欠陥）の移動をしにくくすることを示す結果を得たことは、単に酸素欠陥濃度によるイオン移動度を議論する従来の教科書的な理解は不十分であることを明確に示すものである。結晶内酸素緩和の動的現象の素過程について、内部摩擦の結果から考察することが有効であり、これらの実験、解析から、酸素欠陥の状態への本手法の有効性が示された。今後は、組成に依存する現象の系統性を考慮して、比較的安全性の高い材料（セリア系）への展開が有効であると判断している。本手法を用いる研究者は、国内ではほとんどなく、応用的な開発成果（酸素貯蔵能物質の開発）と合わせることで、応用面でもユニークな展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計4件）

①小澤正邦、伊藤高哉、土屋憲治「セリア安定化ジルコニアセラミックスの内部摩擦」材料（日本材料学会論文誌）157 巻6号（2008）pp548-551 審査有

②服部将朋、石田貴司、小澤正邦「二酸化セリウム添加アルミナの水中超音波振動電位」、材料（日本材料学会誌）56 巻（2007）pp521-525 審査有

③Masatomo Hattori, Masakuni Ozawa「Oxygen storage capacity of ceria alumina catalyst for automotive emission control」Proceedings of International Symposium of EcoTopia Science 2007（2007）pp943-945 審査有

④ Masatomo Hattori, Masakuni Ozawa「Surface charge and properties of metal oxides particles in water」Proceedings of International Symposium of EcoTopia Science 2007（2007）pp955-956 審査有

〔学会発表〕（計15件）

①小澤正邦、井村謙介「 $Zr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2}O_{1.9}$ 多結晶の内部摩擦」日本材料学会 56 期学術講演会 2007 年 5 月 19-20 日名古屋

②井村謙介、小澤正邦「 $Zr_{0.2}-Ce_{0.2}$ 系セラミックスの内部摩擦」日本材料学会セラミック材料部門公開学術講演会 2007 年 7 月 20 日京都

③小澤正邦、桑原哲「Yb₂O₃ 添加 ZrO₂ の内部摩擦と酸素緩和」第 24 回希土類討論会 2007 年 5 月 17-18 日福岡

④M. Hattori, M. Ozawa「Surface charge and properties of rare earth metal oxide particles」International Symposium on EcoTopia Science 2007, 2007 年 11 月 10-11 日名古屋

⑤小澤正邦「イオン伝導性セラミックスの弾性と内部摩擦」日本材料学会セラミック材料部門委員会講演会 2007 年 12 月 6 日常滑

⑥小澤正邦、井村謙介「セリアジルコニア系固溶体セラミックスの擬弾性」日本材料学会東海支部学術講演会 2008 年 3 月 14 日名古屋

⑦ Masakuni OZAWA, Kenji TUCHIYA, Yoshitoyo NISHIO「Anelastic and oxygen relaxation of some rare earths doped zirconium dioxide」25th Rare Earth Research Conference June 22-26, 2008 Tuscaloosa, USA

⑧ Masakuni OZAWA, Masatomo HATTORI「Temperature programmed reduction and

morphology of alumina-supported ceria catalyst and its oxygen storage capacity] 25th Rare Earth Research Conference June 22-26, 2008 Tuscaloosa, USA

⑨服部将朋、小澤正邦「アルミナ担持セリア触媒の酸素ストレージ能と複合粒子の形態の影響」日本材料学会セラミック材料部門委員会平成20年度学術講演会 平成20年7月14日 京都

⑩M. Yokoyama, K. Ukai, Y. Mizutani, M. Ozawa 「Diffusion study of ScSZ electrolyte / CeOx interlayer interface in SOFC single cell」 The 214th Meeting of The Electrochemical Society Oct.12-17 2008 Honolulu, USA

⑪坂本明徳、小澤正邦「沈殿法によるセリアジルコニア微粒子の合成と酸素貯蔵能評価」第52回日本学術会議材料工学連合講演会 平成20年10月22-24日 京都

⑫Masakuni Ozawa, Kensuke Imura 「Oxygen and modulus relaxation of rare earth modified zirconia ceramics」 IUMRS-ICA 2008 Dec. 8-13, 2008 Nagoya

⑬ Masakuni Ozawa, Akinori Sakamoto, Masatomo Hattori, 「Oxygen storage capacity and morphology of ceria catalyst supported by alumina and zirconia」 IUMRS-ICA 2008 Dec. 8-13, 2008 Nagoya

⑭服部将朋、小澤正邦「アルミナ担持セリア触媒の酸素ストレージ能におよぼすセリアの結晶子径の影響」平成20年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 平成20年12月6日 名古屋

⑮木村健志、小澤正邦「沈殿法によるセリアジルコニアの酸素貯蔵能の作製と評価」平成20年度日本材料学会東海支部学術講演会 平成21年3月13日名古屋

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤正邦 (OZAWA MASAKUNI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30252315

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

服部将朋 (HATTORI MASATOMO)

名古屋工業大学大学院物質工学専攻博士後期課程

(2007年のみ)

杉本達律 (SUGIMOTO TATSUNORI)

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター研究機関研究員