

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月16日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦萌芽

研究期間：2010～2011

課題番号：22655069

研究課題名（和文）

動的酸素緩和制御による新規機能性無機材料の開発

研究課題名（英文）

Study of novel functional inorganic materials by controlling dynamic oxygen relaxation

研究代表者 小澤正邦 (OZAWA, Masakuni)

名古屋工業大学・工学研究科 教授

研究者番号：30252315

研究成果の概要（和文）：

酸素移動性の高いセリアとその関連物質とその状態を解析し、内部摩擦による動的緩和量と伝導性の相関性を初めて実験的に見出した。動的酸素緩和の観測に対して内部摩擦測定が有効であり、一連のジルコニア-イットリア-セリア系の欠陥をもつ多結晶において、イオン（原子）と欠陥の弾性双極子変化に起因する新規な酸素緩和特性を調べ、2種類以上の酸素緩和を示す構造、さらにセリアの添加効果、またセリア系固溶体のXRD解析、ラマン分光、可視分光測定を実施し、欠陥と対称性の低下と緩和酸素を利用した応用について研究を展開した。

研究成果の概要（英文）：

The oxygen relaxation, oxygen storage and oxide ion conduction of the doped ceria and related metal oxides were investigated. The internal friction of some cubic  $ZrO_2$  polycrystals was indicated as several type of oxygen relaxation peaks at the temperature range of 500°C at as low frequencies as 10Hz. The ceria addition reduced the amplitude of IF and oxide ion conduction in the system of  $Zr_{1-x}Ce_xY_{0.2}O_{1.9}$ . The influence of mixed state of cations in fluorite-type metal oxides to reducing the mobility of oxygen in cubic zirconia ceramics with defects were detected in this research.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000		2,500,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	210,000	341,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：4803

キーワード：Oxygen relaxation, Ionic conduction, Internal friction, Oxygen storage, Ceria

## 1. 研究開始当初の背景

結晶格子内の局所構造に依存する酸素の動的緩和の観測と制御の手法は、従来の静的平均的な構造とは異なる動的物性の一つとして各種の機能を発現する可能性のある新規な分野である。とくに格子内移動現象を解明することによって、環境浄化やエネルギー問題に直接関与する材料群の開発につながる

ことが期待される。例えば、ジルコニアおよびセリア系結晶はイオン伝導性が高く、高温でも化学的に安定である。その性質を活かして高温用固体酸化燃料電池（SOFC）の材料としての研究開発が盛んになされている。燃料電池への応用では低温作動化が求められるのでセリア系の方がこれに適する性質を示している。ともに蛍石構造をもつセリア

とジルコニアの複合化は、また、自動車触媒で多用される酸素貯蔵能 (OSC) 材料においてその高い酸素移動 (放出吸蔵) の効果が知られ、セリアを添加したジルコニア (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) が実用化されており (Ozawa, 1993)、この系における酸素の移動現象を統一的な見方をするにより新規な機能をもたらす興味ある研究対象となってきた。

## 2. 研究の目的

本研究は、結晶格子内の局所構造に依存する酸素の動的緩和の観測と制御の手法を検討し、格子内移動現象を解明するとともに、環境浄化やエネルギー問題に直接関与する材料群、とくにセリウム、ジルコニウム酸化物などを対象に解析し、動的酸素緩和制御による新規機能性無機材料の開発の原理を追求することを目的とする。

## 3. 研究の方法

酸素の結晶内での動的緩和現象の物性測定方法としては酸素の運動に起因する内部摩擦の測定を行うことを出発点とした。試料の内部摩擦を強制ねじり振動法および複合振動子法により測定した。

内部摩擦  $\tan \delta$  と緩和時間  $\tau$ 、温度依存性を示すときの活性化エネルギー  $E$  との関係は下記で示される。

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

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

対象とする結晶組成は、結晶内酸素の高度利用材として実用性の高い金属酸化物およびそれらの固溶体などで、新規に合成した新組成を含む物質群であり、さらに陽イオンの多元系における酸素緩和の制御可能性を調べて、緩和種と高速酸素拡散の関係を追求した。

## 4. 研究成果

本研究では、まず、酸素欠陥量が異なる一連の結晶に着目し、Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>1-x/2</sub> 系の研究を行った。この系で  $x=0.3$  と  $0.5$  の内部摩擦データを本実験でははじめて測定しているが、これにより  $x=0.2$  から  $0.5$  の試料での結果は置換型固容体で欠陥の多い立方晶螢石型構造で、 $x$  を増加させたときの変化が明らかになった。内部摩擦の測定データ (図 1) は、その温度、強度、形状が大きく異なり、とくに欠陥量の多い  $x=0.3$  から  $0.5$  の試料では、内部摩擦ピーク温度の上昇が観測された。一般には、欠陥量が増加すれば欠陥と酸素のサイト間で移動できる酸素が増加すると考えられるが、この予想に反して内部摩擦ピーク強度は大きくはならず、さらに高温側にシフトを示すことから欠陥の移動が起こりにくくなる傾向を示唆している。これらの結果は、同じ立方晶内でも欠陥の移動の

しやすさについては組成による違いが顕著であることを示している。動的酸素緩和の観点からは、酸素欠陥の別の側面の性格が見出しうることを示された。すなわち、このように動的酸素緩和の観測に対して、欠陥をもつ結晶におけるイオン (原子) と欠陥の緩和による弾性双極子の変位を温度もしくは周波数変化で観測すれば、新規な酸素緩和特性評価法として利用できる。

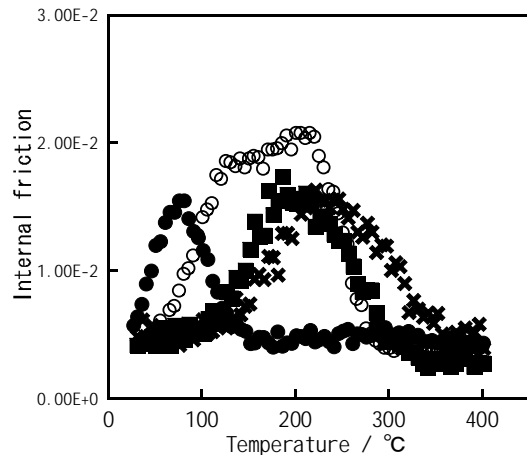


図 1 .  
Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>1-x/2</sub> 多結晶の内部摩擦の温度変化 ;  $x=0.04$  (●),  $0.2$  (○),  $0.3$  (■),  $0.5$  (×).

さらに、イオン伝導性への設計応用の例として ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に対して CeO<sub>2</sub> を添加する組成系において、そのイオン伝導度の変化と内部摩擦から測定された緩和する酸素種と比較して、酸素の移動機構を検討する研究を行った。ここでは、酸素イオン伝導の高い物質とその状態を解析し、内部摩擦による動的緩和量と伝導性の相関性を初めて実験的に見出した。Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> の内部摩擦の周波数依存性から活性化エネルギーを調べたところ、低温ピークで  $1.2 \pm 0.2$  eV, 高温ピークで  $2.3 \pm 0.2$  eV であった。低温側と高温側ピークでこのような性質をもつ内部摩擦が、セリア含量の増加に伴いその強度が変化することがわかった。2つのピークのうち高温ピークが減少し、低温ピークが残存する傾向が見え、内部摩擦強度変化の特徴については、高温側ピークの強度が  $x=0$  と  $0.1$  では明瞭に現れ、セリア添加量の増加により急に低下し、 $x=0.2$  と  $0.3$  では大きく減少した。さらに、低温側ピーク強度もセリア添加により低下した。また、ピーク温度については組成によらずほぼ同じであり、この系の内部摩擦出現を担うのは、2種類の結晶内の酸素緩和構造である。一方、イオン伝導度の  $400^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  での温度依存性のデータから、ジルコニアに対して少量のセリア添加した場合にはイオン伝導度はジルコニアと非常に近

く、低温でわずかに低下する程度である。セリア添加  $x=0.3$  では、全温度域で伝導度の低下は大きく 1.5 桁から 2 桁低下した。以上から、欠陥濃度が同じであるにもかかわらずイオン伝導度は低下する（セリア添加にて伝導度は低下しても活性化エネルギーはほぼ同様）の原因としては、イオン伝導を担うキャリアの減少、すなわち動的緩和酸素の現象にあることが示唆された。

イオン伝導性に寄与するイオンの移動としてサイト間緩和に相当するホッピング現象が最も重要で、結晶構造（サイト間ポテンシャル）の設計が議論されているが、これは、欠陥濃度を高めて可動イオンを多くするという単純なモデルが成り立つ場合には有効である。しかし、2 種類以上の緩和機構が存在すると、この考え方が成り立たない。内部摩擦測定では、隣接サイト間の緩和量が特定されるため、上記の移動する酸素の量に対応するものとして同一の速度（緩和時間）のもとでその強度を測定することにより定量的に移動量の基礎量、すなわち近接移動する酸素の量とその組成依存性を調べることができる。

これらの実験結果から、単純に欠陥濃度が決れば 1 つのサイト間緩和があってそれが伝導度を支配するという考えは単純なモデルでは、無機結晶の酸素移動の実際とは異なっており、酸素移動の機能化のためのアプローチとしてはその修正が必要であることが示唆された。同じ量の酸素欠陥が含まれていても、緩和できる酸素量は異なり、上記の例ではセリア添加によって減少している。

緩和できる酸素は、点欠陥周辺の局所的な対称性の変化をとともうが、その錯体（配位多面体）の弾性応答としてその不動性を高めるような緩和構造があると理解する必要がある。イオン伝導度の低下は直接にこの酸素移動性の低下に影響されたものと考えられる。酸素欠陥周辺にドーブされた異種原子（イオン）が結晶中に不均一なポテンシャルを生じさせ、単純なサイト間緩和が起こりにくくなるとともに酸素欠陥を介した長距離移動も阻害することが考えられる。内部摩擦による酸素緩和量に現れる酸素緩和現象とイオン伝導性の高低は相関していることから、これら緩和過程（移動の起こりやすさと種類）がイオン伝導性を高める要因であること議論した。また、内部摩擦の測定によって動的緩和が実験的に示されるので、結晶内の素過程の調査やイオン伝導性の向上メカニズムを解明するにあたり、内部摩擦測定が弾性物性に加えて有効な手法であることが示された。

なお、本研究では、関連組成系の X 線回折、ラマン分光、可視分光測定を実施し、欠陥と対称性の低下と緩和酸素を利用した応用に

ついても研究を展開し、最終的に本材料の化学的光学的応用の可能性を見出した。成果の一部である酸素貯蔵能材料の展開については中国希土類学会で招待講演を行った。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕

計 7 件 うち査読付論文 7 件

1. 小澤正邦、井村謙介「イットリア安定化ジルコニアの酸素緩和とイオン伝導性におけるセリア添加の影響」材料（日本材料学会）審査有 Vol.60 (No.3) 2011 年 pp194-197

2. 小澤正邦、土屋憲治「高酸素欠陥濃度をもつイットリア安定化ジルコニアの内部摩擦」材料（日本材料学会）審査有 Vol.60 (No.5) pp482-485(2011)

3. 網本正哉・小澤正邦、「セリアージルコニアイットリア系固溶体粉末の合成と色評価」材料（日本材料学会）審査有 Vol.60 (No.10) pp933-936 (2011)

4. 小澤正邦、一柳昌幸、鈴木傑「水酸化アパタイトセラミックスの擬弾性的挙動」材料（日本材料学会）審査有 Vol.60 (No.3) pp198-201(2011)

5. M. Ozawa, M. Haneda, M. Hattori, "Effect of heat treatment on oxygen storage capacity and oxygen release kinetics of alumina-supported ceria", IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 審査有, Vol.18, pp182010-3 (2011)

6. M. Amimoto, M. Ozawa, "Preparation and color evaluation of ceria-zirconia based solid solution prepared by coprecipitation method", IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 審査有 Vol.18, pp222031-4(2011)

7. M. Ozawa, "Internal friction measurement of Zr<sub>0.8</sub>R<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> ceramics (R=Y, Sm, and Nd)", IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 審査有 Vol.18, pp132011-4(2011)

〔学会発表〕

計 (19) 件 うち招待講演 計 (1) 件

1. 小澤正邦、土屋憲治, "希土類添加ジルコニアの擬弾性による動的酸素緩和の解析", 日本化学会 2012 年年会, 平成 24 年 3 月 26-29 日 横浜

2. 小澤正邦, "立方晶ジルコニアの結晶方位依存性酸素緩和の観察", 日本化学会 2012 年年会 平成 24 年 3 月 26-29 日 横浜

3. 小澤正邦、西尾健二、羽田政明, "均一沈殿法によるセリア微粒子の高温シンタリング挙動の解析", 日本化学会 2012 年年会 平成 24 年 3 月 26-29 日 横浜

4. Masakuni Ozawa, Kenji Nishio, "Sintering behavior of CeO<sub>2</sub> under monitoring by Master sintering curve analysis, "28th Korea-Japan International Seminar on Ceramics 23-25 Nov. 2011,

Okayama

5. Masakuni OZAWA, Masaya AMIMOTO, Masaya ITOH, Masaaki HANEDA, "Crystal phase, local structure and oxygen relaxation of Y2O3-doped CeO2-ZrO2 solid solution", 28th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 23-25 Nov. 2011, Okayama

6. 小澤正邦、網本正哉, "セリアージルコニア-イットリア系固溶体の酸素欠陥の動的緩和とイオン伝導性", 日本材料学会第134回セラミック材料部門委員会学術講演会平成22年7月13日京都

7. M. OZAWA, "Oxidation catalysis, OSC and microstructure of ceria-zirconia catalyst (Invited lecture)", The 6th International Conference on Rare Earth Application 2010, Aug.2-6, Beijing, China

8. Masatomo Hattori, Masaaki Haneda, Masakuni OZAWA, "Effect of interface of particles on oxygen storage capacity of alumina supported ceria catalyst", The 6th International Conference on Rare Earth Application 2010, Aug.2-6, Beijing, China

9. 小澤正邦、土屋憲治、網本正哉, "高酸素欠陥濃度のイットリア添加ジルコニアセラミックスの内部摩擦" 第54回日本学術会議材料工学連合講演会、平成22年10月25-27日 京都

10. 網本正哉、伊藤高哉、小澤正邦, "セリアージルコニア系微粒子の固溶体合成と評価", 第54回日本学術会議材料工学連合講演会平成22年10月25-27日京都

11. K. Kimura, M. Hattori, M. Ozawa, M. Haneda, "Oxygen Storage capacity and microstructure of ceria-zirconia catalyst from coprecipitation method", The 3rd International Congress on Ceramics, 2010, Nov.14-18, Osaka

12. M. Ozawa, K. Imura, N. Amimoto, "Internal Friction, oxygen relaxation and microstructure of CeO2-ZrO2-Y2O3 solid solution," The 3rd International Congress on Ceramics, 2010, Nov.14-18, Osaka

13. M. Amimoto, M. Ozawa, "Synthesis, and optical and structural characterization of ceria-related powders", The 3rd International Congress on Ceramics, 2010, Nov.14-18, Osaka

14. M. Ozawa, "Internal friction measurement and its application to the oxygen relaxation analysis in zirconia-based ceramics", 27th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 2010, Nov. 24-26, Songdo Korea

15. Masaya Amimoto, Tatanori Sugimoto,

Masaaki Haneda, Masatomo Hattori, Masakuni Ozawa, "Characterization of ceria zirconia solid solution powders from coprecipitation method", 4th International Workshop on Advanced Ceramics, December 10-12, 2010, Nagoya

16. Masakuni OZAWA, Kensuke IMURA, Masaaki HANEDA, Masaya AMIMOTO, "The oxygen relaxation and mechanical loss measurement of yttria stabilized cubic ceria zirconia", 4th International Workshop on Advanced Ceramics, December 10-12, 2010, Nagoya

17. Masakuni Ozawa, "Internal friction measurement and its application to the Oxygen relaxation analysis in zirconia based ceramics", 27th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 2010, Nov. 24-26, Songdo, Korea

18. Masaya Amimoto, Tatanori Sugimoto, Masaaki Haneda, Masatomo Hattori, Masakuni Ozawa, "Characterization of ceria zirconia solid solution powders from coprecipitation method", 4th International Workshop on Advanced Ceramics, December 10-12, 2010, Nagoya

19. Masakuni OZAWA, Kensuke Imura, Masaaki Haneda, Masaya Amimoto, "The oxygen relaxation and mechanical loss measurement of yttria stabilized cubic ceria zirconia," 4th International Workshop on Advanced Ceramics, December 10-12, 2010, Nagoya

〔図書〕計(1)件

小澤正邦(分担) (株情報機構刊, 「自動車触媒による排出ガス低減最新技術」 「酸素貯蔵放出触媒の開発事例」 25ページを担当 (2011)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 無機組成物とその製造方法

発明者: 小澤正邦、網本正哉

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-241800

出願年月日: 平成22年10月28日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.crl.nitech.ac.jp/env/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者 小澤正邦

名古屋工業大学・工学研究科 教授

研究者番号: 30252315

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

