

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656375

研究課題名(和文)酸素不足比性酸化物における欠陥平衡の応力による変調

研究課題名(英文)Effect of mechanical stress on defect equilibrium of nonstoichiometric oxides

研究代表者

川田 達也(Kawada, Tatsuya)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：10271983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、酸化物の酸素欠陥平衡への力学的応力の影響を実験的に定量化することを目的とした。(La,Sr)CoO<sub>3</sub>、(La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>、(La,Sr)FeO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>、およびLaMnO<sub>3</sub>を対象とし、これらの試料表面に球状のYSZを押し込み、試料上に設けた電極とYSZ上に設けた参照極との間の電位の時間変化を計測した。酸素欠損型の不定比性化合物では、応力印加後、除荷後にそれぞれ酸素ポテンシャルが減少、増大し、これが拡散の特性時間で緩和する現象がみられた。応力変化直後の電位から応力の影響を定量化し、これが、化学膨張率から熱力学的に計算される値とよく一致する事を確認した。

研究成果の概要(英文)：This research aimed at experimental quantification of the effect of mechanical stress on the defect equilibrium of oxide materials, (La,Sr)CoO<sub>3</sub>, (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>, (La,Sr)FeO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, and LaMnO<sub>3</sub> were selected as the model materials. A YSZ ball was indented onto the sample surfaces and the potential between the electrodes placed on YSZ and on the sample were measured as a function of time. With the materials with oxygen deficient nonstoichiometry, the potential showed sudden decrease upon loading, and increased upon its release. During the load was kept constant, the potential decayed to the original value with a time constant equivalent to that of oxygen vacancy diffusion. The effect of the stress on the chemical potential was quantified from the emf shift. It was consistent with the thermodynamic calculation based on the chemical expansion coefficient of the corresponding materials.

研究分野：無機材料・物性

科研費の分科・細目：機能性セラミックス

キーワード：酸素不足比性 応力 欠陥平衡 酸素センサ ペロブスカイト型酸化物

1. 研究開始当初の背景

遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物やホタル石型酸化物では、気相との間で酸素が出入りし、酸素の不定比性が生じ易い。これにより生ずる点欠陥は、酸化触媒や電池材料として優れた特性を発現させるための重要な要素である。このため不定比性酸化物の熱力学平衡(欠陥平衡)は、微量熱天秤や高温電量滴定等の手法によって精密に測定されてきた。一方、我々は、基板上に製膜したペロブスカイトや関連構造の酸化物膜では酸素欠陥の濃度がバルク試料とは異なることを見いだした(J. Electrochem. Soc. 149, (2002) E252)。この要因の1として、基板への拘束による応力が挙げられる。化合物の熱力学的平衡に及ぼす応力の効果については、例えば W. Johnson と H. Schmalzried による熱力学的考察(J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1713)がある。実験的な扱いとしては、クリープや金属中の水素透過における応力誘起拡散(stress induced diffusion)の研究例(B. Baranowski, J. Less-Common Metals, 154 (1989) 329, G. Majkic et al, Solid State Ionics 164 (2003) 137.)や金属の高温酸化や製膜における応力の影響の研究例(Evans, Intl. Mater. Rev. 40 (1995) 1)があるが、酸化物材料の酸素不定比性の観点から検討した例は見当たらない。もしも応力によって欠陥平衡が変化するならば、応力印加直後には試料内に局所的な酸素ポテンシャルの変化が生じているに違いない。これを測定すれば応力と欠陥平衡との関連を定量的に捉えることができると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属を含む酸素不定比性酸化物をとりあげ、これらに応力を加えた際の局所的な酸素ポテンシャルの変化を、固体電解質を用いた起電力法により測定する。これにより、応力下で欠陥平衡が変化することを実験的に示すとともに、データの詳細な解析を行い、応力と欠陥平衡との熱力学的な関連を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料調製

酸素不定比性を有するペロブスカイト型酸化物として、予備実験で応力印加効果が確認されている  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ 、および B サイトに関するエンドメンバーである  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  と  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 、さらにはペロブスカイト関連構造である  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造を有し、格子間酸素を有する  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 、および金属不足型不定比性を示す  $\text{LaMnO}_3$  を対象酸化物として選択した。

これらの試料の所定組成に調製した硝酸塩混合物を出発原料とし、クエン酸とジエチレングリコールを加えて加熱することでゲル状とし、焼成によって粉末試料を得た(Pechinie 法)。得られた粉末は X 線回折によって単相であることを確認した。これらを

一軸圧縮成形、および、静水圧プレスによってペレット状としたものを所定の温度で焼結させた。これらを 10 mm 角の板状に加工して試料とした。

(2) 酸素ポテンシャルシフト測定

圧縮応力下の酸素ポテンシャルのシフトおよび緩和過程の測定の様式図を図 1 に示す。試料表面上に、球状の酸化物イオン導電体(安定化ジルコニア, YSZ)を接触させ、これを加熱した状態で、万能試験機で YSZ 球を試料に押しつけ、この際に、試料と酸化物イオン導電体それぞれの周辺部分に設置した電極間の起電力の変化を測定する。

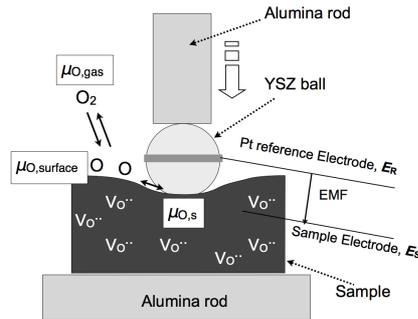


図 1 圧縮応力下酸素ポテンシャル測定の様式図

このとき、圧縮応力下で試料の欠陥平衡が変化するならば、試料内の酸素空孔濃度は新しい平衡に向けて変化するが、この過程は酸素の気固相反応および固体内拡散を伴うため、負荷印加直後には系は外界と非平衡な状態に置かれると考えられる。このときに YSZ の試料接触部分と参照電極との間には、酸素ポテンシャルのシフト量  $\mu_o$  に対応して

$$DE = \frac{Dm_o}{2F} \quad (F \text{ はファラデー定数}) \quad (1)$$

の起電力が発生するはずである。(図 2)

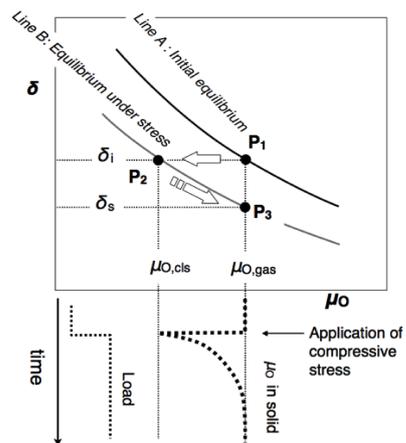


図 2 圧縮応力下の不定比性の変化と起電力測定による酸素ポテンシャルシフトの測定概念

実際の測定に用いたジグに試料をセットした状態および、試料上に YSZ ボールを接触させた状態の写真を図 3(a)と(b)に示す。試料は、ずれのないように溝を切ったアルミナ棒状

に設置した。YSZ ボールには、ボールミル用として市販されている 4mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> ボール(直径 10mm)を用いた。これらを縦型電気炉中にセットし、雰囲気制御時にはさらに周囲にアルミナ保護管を用いてガスを流通させた。



図3 試料周辺の写真

また、測定の際に YSZ ボールの接点も試料と同じ圧縮応力を受けるが、これにより YSZ に起電力が発生するとする報告 (A. Pannikkat and R. Raj, Acta mater., 47(12) 3423-3431 (1999)) があるため、試料に変えて白金箔をアルミナ板状においたものを測定し、ブランクテストとした。

#### 4. 研究成果

##### (1)白金箔ブランク試験

白金箔を用いた試験では、圧縮直後に電位が僅かに正方向(圧縮界面の酸素ポテンシャルが上昇)に、除荷時に逆方向にシフトする現象が見られた。

図は 600°C における負荷, 除荷のタイミングと荷重, およびその際の起電力を示している。実験は 600°C~800°C で行ったが、起電力変化は 600°C で最も大きく 1.5~2.0mV 程度であった。起電力の原因は特定できていないが、白金箔内部または、YSZ との界面に存在する酸素が、圧縮によってそのポテンシャルを上昇させた可能性が考えられる。いずれにしても、後の測定においてはほぼ無視できる値であったため、これ以上の考察は行っていない。また、荷重に関わらず数十 mV 程度の起電力が常時見られたが、これは測定ごとに異なる値を示しており、熱起電力とノイズ等によるものと考えている。

##### Pt foil 600°C, air

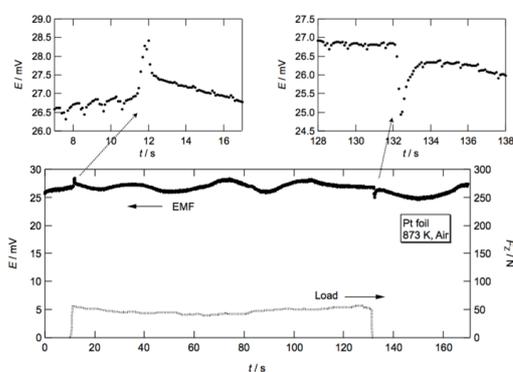


図4 白金箔に対する荷重と起電力の変化

##### (2)La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub>

図5は、試料として La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub> を用いた際の、800°C および 600°C における荷重と起電力の変化を示している。

白金箔の場合とは異なり、荷重を印加した直後に、負方向(酸素ポテンシャルが減少する方向)に電位のシフトが見られた。電位は数秒~数十秒かけて徐々に初期値に戻り、その後、除荷時に正方向にシフトした。起電力の発生が図2に示した原理によるものとするならば、見られた電位の変化は、圧縮応力下で酸素欠陥濃度が減少する方向に平衡がシフトすることに対応する。対象とした (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub> を含む多くの酸化物では、酸素欠陥の生成は体積の膨張を伴う(還元膨張)ことが知られており、見られた電位シフトと定性的に整合する。

電位シフト後の緩和過程では、600°C に対して 800°C のほうが緩和時間が短かった。図2では、表面交換および拡散が緩和に関与すると考えており緩和時間の温度依存性と整合する。

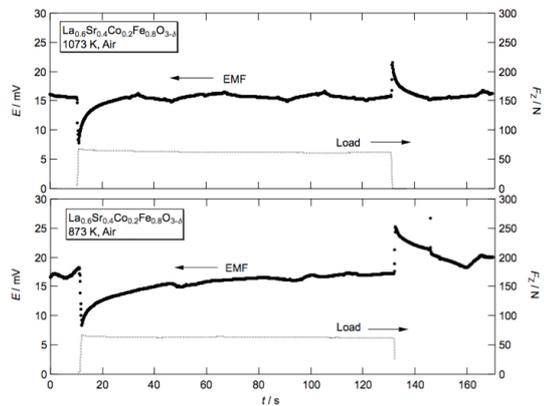


図5 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>の荷重と起電力の変化

図6は、起電力の負荷速度依存性を示している。起電力は負荷開始後、負荷の増加とともに増大するが、同時に緩和が始まっており、一定時間後の緩和曲線は負荷速度に依存せず同一の線上に収束する傾向が見られた。負荷速度が小さいと起電力の最大値が減少している。したがって、負荷荷重に対する起電力を評価する場合は、緩和曲線を時間0の点に外挿するのが適当である。

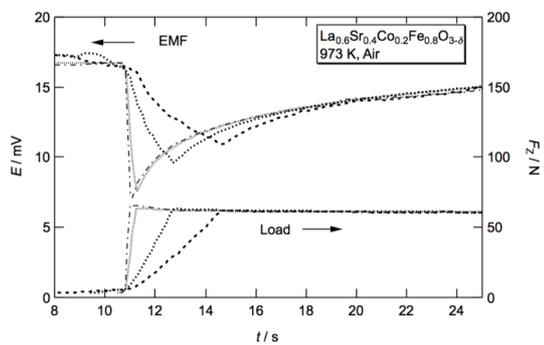


図6 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>の起電力の負荷速度依存性

図7は起電力変化の荷重依存性を示している。起電力は荷重の大きさとともに増大した。同時に、負荷時の緩和時間は荷重とともに増大する傾向がみられた。測定時、試料とYSZボールとは、それぞれの弾性率に応じて変形し、荷重の増大とともに接触面積が増える。緩和過程では、接触部分の周辺の試料表面で気相から酸素が取り込まれ、接触部の下層に拡散していくと考えられる。したがって、接触部面積が大きいほど緩和時間が長くなることは矛盾無く説明できる。

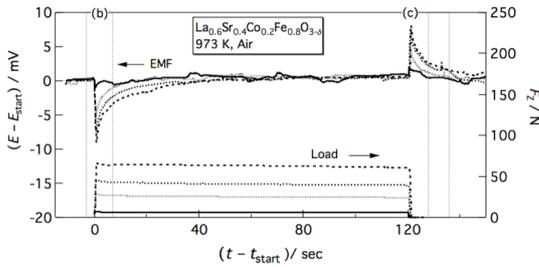


図7  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の起電力の負荷速度依存性

荷重の増大とともに接触面積が増える。緩和過程では、接触部分の周辺の試料表面で気相から酸素が取り込まれ、接触部の下層に拡散していくと考えられる。

試料とYSZボールとの接触円の半径  $a$  は、ヘルツの接触理論によると、YSZボールの半径  $d$ 、荷重  $F_z$ 、および、YSZボールと試料それぞれのヤング率  $E_1, E_2$  とポアソン比  $\nu_1, \nu_2$  を用いて式(1)のように記述できる。

$$a = \left[ \frac{3d}{8} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} - \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) F_z \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

これを用いると、温度 773 K で荷重が 60N の場合の接触円半径は約 0.15 mm と計算される。LSCF の酸素の化学拡散係数は 973 K でおおよそ  $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  程度であると報告されているので、0.1mm の拡散長に対する緩和時間はおおよそ 20 秒と見積もられ、図6の結果は半定量的に矛盾無く説明することができた。

また、接触円の下の面積に対する平均応力は、荷重を接触円の面積で割って

$$P_{ave} = \frac{F_z}{\pi a^2} \quad (3)$$

で与えられる。起電力の時間 0 への外挿値を平均圧力に対してプロットすると、図7に示のように直線的に増大している。この依存性について、熱力学的に考察すると以下のようになる。

一般に、ギブズエネルギーの全微分は、

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i m_i dN_i \quad (4)$$

で与えられる。負荷直後の状態は物質輸送が凍結された閉鎖系であり、 $dN_i = 0$  として扱う

ことができるから、等温の条件では

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, N_i} = V \quad (5)$$

ギブズエネルギーの酸素のモル数に対する偏微分をとれば、これは定義により酸素ポテンシャルであるので、

$$\frac{\partial m_0}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial N_0} \quad (6)$$

本来は、弾性エネルギーはスカラー量ではないが、近似的に等方圧縮の状況を考えると、(5)式は、酸素ポテンシャルの圧力変動に対する変化量が、還元時の体積膨張に等しくなることを表している。

ここで、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  を擬似立方晶としたときの格子定数  $a$  は温度  $T$  との関数として

$$\frac{Da}{a_0} = 1.211 \times 10^{-5} T + 0.02139d - 0.004514 \quad (7)$$

と測定されており、式(1)、(6)、(7)を用いると起電力は

$$\frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{2F} \frac{\partial V}{\partial N_0} = -\frac{1}{2F} \frac{\partial V}{\partial d} \frac{V_m}{V} = -\frac{3}{2F} \left( \frac{1}{\partial d} \frac{\partial a}{\partial a_0} \right) V_m \quad (8)$$

$$= -1.197 \times 10^{-11}$$

となる。これを図8に破線で示す。一定圧力以上の条件では、実験値は式(8)の理論値と良い一致を示す事がわかった。

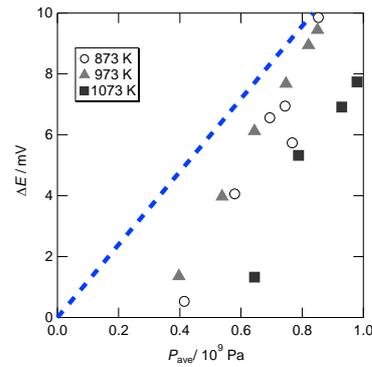


図8  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の起電力の平均圧力依存性

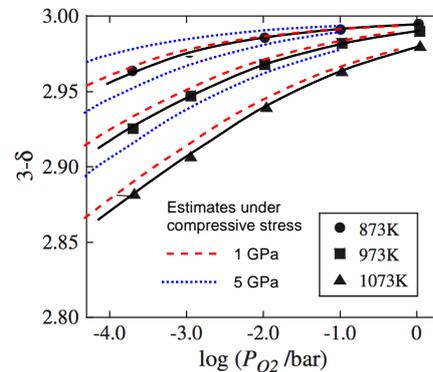


図9  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の酸素不足比性の等温線。破線、点線は応力下での平衡の推定値。

圧力下での起電力のシフト量は、酸素分圧を変化させてもほぼ同程度であった。そこで、1 GPa および 5 GPa の圧縮応力下での欠陥平衡の等温線の推定値を、測定値 (S. Hashimoto ら, Solid State Ionics, 186, 37 (2011)) と比較したものを図 9 に示す。1 GPa では酸素欠陥濃度の変化量はごく僅かであるが、5 GPa では の変化が目に見える値となる事がわかる。

### (3) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$

前述した  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  と同様に類似組成の  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  は、遍歴電子をもち酸素分圧に対する酸素欠陥濃度の関係も類似の曲線を描く。この組成の試料について同様の実験を行った結果を図 10 に示す。負荷時には負方向に電位がシフトした後に緩和し、除荷時には逆方向へシフトする挙動は、予想された通りであり、電位の絶対値も同程度であった。

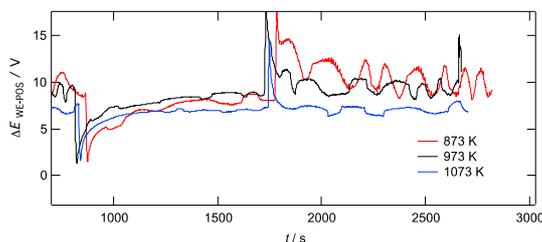


図 10  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  の負荷・除荷時の電位のシフト

### (4) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$

Fe 側のエンドメンバーである  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$  は Co 側とは異なり、電子 (ホール) は Fe 上に局在し、Fe の価数は酸素分圧とともに 4 価から 3 価を経て 2 価まで変化することが知られている。酸素欠陥濃度の等温線は、Fe が 3 価をとる組成でプラトーをとる。この試料について、負荷・除荷時の起電力測定を  $700^\circ\text{C}$  で雰囲気酸素分圧を制御しながら行った。図 11 の左側は測定を行った点を不定比量の等温線上に示しており、右側はその条件で負荷・除荷の順に操作した際に観察された起電力を示している。実験においては、荷重を加えていない点での開回路電位がばらつく傾向にあり、また、特に酸素分圧が低い条件では負荷中に一定の起電力が発生する現象が見られた。ただし、この定常起電力は、雰囲気酸を酸化から還元側に变化させた後では正側に、還元側から酸化側に变化させた場合には負側に現れたことから、荷重による直接的な影響ではなく、試料と雰囲気との平衡化が終了していなかったことに起因すると考えた。つまり、YSZ と試料が軽く接触している状態では、起電力は気相の分圧に影響されがちであるが、十分に荷重を加えた状態では、界面が密に接触し、試料内部との平衡が優先される。このため、負荷によって定常電位が発生したように見られたと考えられる。

負荷・除荷時の非定常な電位シフトについ

ては、 $\text{Fe}^{3+}$  の安定域 (プラトー域) よりも高酸素分圧側では、 $(\text{La},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$  や  $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$  と同様の挙動がみられた。ところが、プラトー域では電位のシフトが観測されなかった。式(4)~(8)による考察では、起電力の値は還元膨張の への係数のみで決まり、 の大きさや変化量には依存しないはずである。プラトー域で電位シフトがみられなかった原因としては、例えば、荷重の印加に伴う組成の変化が熱揺らぎによる局所的な組成変動に比べて無視できる程度に小さく、ごく速やかに新しい平衡に移行するため、今回の実験の時間範囲では検出することができなかったためと考えることができる。YSZ 自体が荷重によって起電力を生じさせないことも同様の原因で説明できよう。

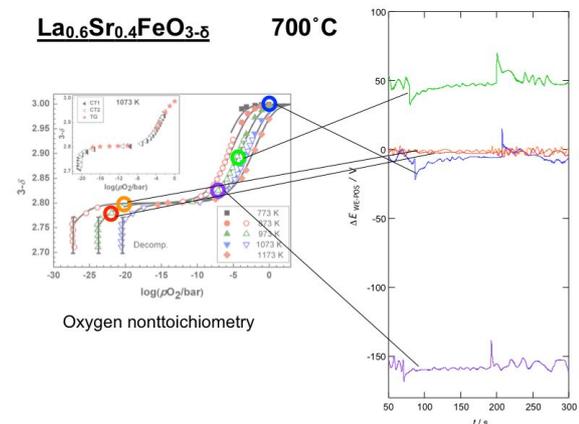


図 11  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$  の酸素不定比性と、負荷・除荷時の電位のシフト

### (5) $\text{La}_2\text{NiO}_4$

$\text{La}_2\text{NiO}_4$  は上記のペロブスカイト型酸化物と類似の構造をとるが、層状構造を持ち、高酸素分圧雰囲気中で格子間酸素による酸素過剰の不定比性を有する。酸素欠陥が導入されると c 軸方向に膨張する。負荷・除荷に応じてそれぞれ、正方向、負方向に電位シフトが生じることを期待した。実験の結果を図 12 に示す。定常起電力の他は負荷時にごく僅かな正方向への電位シフトが見られた。除荷時の変化は定常起電力の変化に隠れて見えていない。起電力変位がわずかであったことは、格子間酸素に伴い ab 軸方向は収縮するため体積膨張は僅かである事に起因すると考えられる。

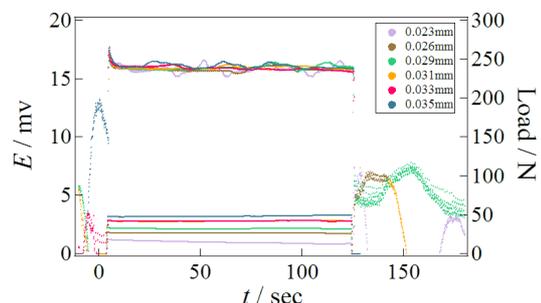


図 12  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  の  $600^\circ\text{C}$  における負荷・除荷挙動

## (6) LaMnO<sub>3</sub>

ペロブスカイト型酸化物の中でLaMnO<sub>3</sub>は、金属不足型の不定比性を有するユニークな化合物である。高酸素分圧側ではMnイオンの平均価数は3価を越え、それに伴い金属サイトに空孔を生じて、これらのカチオンが気相から酸素を取り込み新たな格子を形成する。このため高酸素分圧側で試料の体積は膨張するが、格子定数そのものは減少する。格子を外力によって収縮させれば、平衡はカチオン空孔の生成を促す方向にシフトすると考えられる。さらに、カチオンの拡散係数は小さいため、緩和時間は長く、電位シフトは長く続く事が予想される。

実験の結果は図13に示す通り、予想に反して、負荷・除荷ともに有意な電位の動きは見られなかった。理由は明らかでないが、酸素の表面拡散や準平衡的な酸素空孔の生成などにより、気相との間の非平衡状態が保てなかったことが理由と考えている。

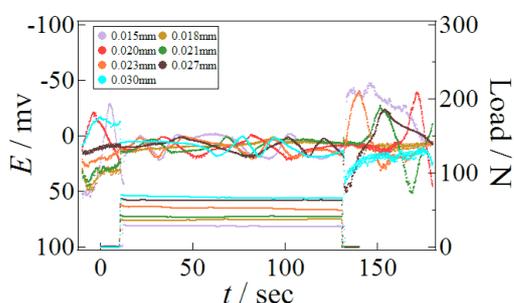


図13 LaMnO<sub>3</sub>の600°Cにおける負荷・除荷挙動

## (7) 結果のまとめ

酸素不足比性酸化物の機械的応力下での欠陥平衡のシフトについて、定量的に評価する手法を提案し、熱力学的な解析を行うことに成功した。

固体の熱力学的平衡に対する機械的応力の影響については、これまで理論的な解析は行われていたが、実験的な検証に関しては、Durham と Schmalzried (Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 556 (1987))のばらつきの大い実験結果や、Pannikkat と Raj (Acta Mater. 47(12) 3423 (1999))の理論的に問題のある解釈がなされている報告があるのみであった。今回得られた結果は固体の化学-機械相互作用に対して理解を深化させるとともに、薄膜形成等で材料に応力を加えることで材料設計を行おうとする場合に、重要な成果となる。

## 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 1 件)

(1) Tatsuya Kawada, Tomohisa Masumitsu, Yuta Kimura, Satoshi Watanabe, Shin-ichi Hashimoto, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, “Transient shift of

local oxygen potential in nonstoichiometric oxides upon application of mechanical stress” J. Electroceramics (全文査読), 32(1), (2014) 78-85 (DOI 10.1007/s10832-013-9885-x)

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) 五井友基, 八代圭司, 渡辺智, 川田達也, 橋本真一, “機械的応力による金属酸化物の電気化学特性への影響” 第 39 回固体イオニクス討論会, 2013 年 11 月 20-22 日, 熊本

(2) Tatsuya Kawada, Yuki Gonoi, Yuta Kimura, Tomohisa Masumitsu, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, “Experimental Evaluation of Oxygen Nonstoichiometry under a Mechanical Stress” MS&T2013, Oct.27-31, 2013, Montreal, Quebec, Canada

(3) T. Masumitsu, S. Watanabe, S. Hashimoto, K. Amezawa, T. Kawada, “Influence of mechanical stress on oxygen potential in nonstoichiometric oxides”, ECI Conference Series, Nonstoichiometric Compounds-V, 23-28 Sept, 2012, Taormina, Sicily, Italy

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川田 達也 (Tatsuya Kawada)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：10271983