

## 論文の内容の要旨

論文題目                    ジルコニアセラミックスの材料特性と電子構造

氏名                         桑原 彰秀

ジルコニアセラミックスは高酸素イオン伝導特性、高強度・高靱性、超塑性特性という優れた電氣的、機械的特性を有する材料である。これまで、ジルコニアセラミックスが有する機能特性の発現機構の解明が試みられてきたが、1世紀以上に渡るジルコニアの研究の歴史の中でも未だに不明な点も残されている。近年、コンピューターの処理速度の飛躍的な向上により、複雑な系に対する第一原理計算が可能となり、古典論的なアプローチでは明らかにされなかった材料物性の本質が電子論レベルで明らかにされつつある。本研究では、第一原理分子軌道計算を用いて、ジルコニアセラミックスの有する超塑性特性、イオン伝導特性という材料物性を電子構造及び化学結合状態の観点から解析する。これにより、量子構造から物性の起源を明らかにし、新たな材料設計の指針を得ることを目的としている。

正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP) は、高温において大規模な塑性変形能を有する代表的な超塑性セラミックスの一つである。この TZP に対して様々な酸化物を添加することで、その変形挙動は大きく変化する。近年、 $\text{GeO}_2$  及び  $\text{TiO}_2$  を複合添加 (co-dope) することで TZP の延性が飛躍的に向上することが報告されている。 $\text{GeO}_2$  や  $\text{TiO}_2$  添加による超塑性特性の改善は、物質移動の促進による変形応力の低下に起因すると推測されているが、その本質的な原因については明らかにされていない。そこで、本研究では DV-X $\alpha$  分子軌道計算法を用いて  $\text{GeO}_2$  及び  $\text{TiO}_2$  添加 TZP の電子構造及び化学結合状態の解析を行うことで、Ge や Ti が TZP の超塑性特性に与える影響を化学結合状態の観点から解明することを目的としている。*t*- $\text{ZrO}_2$  の結晶格子中に置換固溶することで、Ge 及び Ti は TZP 中の Zr-O 結合よりも共有結合性の高い結合を隣接する酸素イオンと形成する。また、Ge-O 結合は Ti-O 結合よりも共有結合性が高い。これは Ge-O や Ti-O 結合が価電子帯において Zr-O 結合

よりも高い結合性成分を有し、かつ反結合性成分が小さいことに起因する。こうした結合状態の変化により、Ge 及び Ti の TZP への置換固溶は共有結合性の増大をもたらす。その一方で、各イオンのイオン性は低下し、イオン結合性は低下する。GeO<sub>2</sub> 及び TiO<sub>2</sub> 添加 TZP では変形応力が大きく低下するが、これはイオン結合性が低下することで陽イオン拡散律速の物質移動が促進されることに起因すると考えられる。

第 2 相としてガラス相を有する SiO<sub>2</sub> 添加 TZP は 1000%以上の破断伸びを有する。また、SiO<sub>2</sub> 添加 TZP の変形挙動は微量酸化物添加に対して鋭敏に反応し、様相を劇的に変化させる。SiO<sub>2</sub> 添加 TZP の超塑性特性は粒界における Si 偏析に伴う化学結合状態の変化の影響を強く受けていると考えられている。DV-X $\alpha$ 分子軌道計算法を用いて SiO<sub>2</sub> 添加 TZP 及び微量の TiO<sub>2</sub> もしくは MgO を含む SiO<sub>2</sub> 添加 TZP の電子構造及び化学結合状態の解析を行った。*t*-ZrO<sub>2</sub> の結晶格子中に、置換固溶した Si は周囲の酸素イオン Zr-O 結合よりも非常に強い共有結合を形成する。Ti は Si-O 結合の次に高い共有結合力を有する。Mg-O 結合の共有結合性は Zr-O 結合と同定程度である。添加元素による共有結合力の変化は SiO<sub>2</sub> 添加 TZP の延性と相関関係があり、共有結合性の増大と共に破断伸びは上昇する。本研究の計算結果から Si は共有結合力を強化する添加元素であり、Si が偏析する SiO<sub>2</sub> 添加 TZP の粒界近傍では結合力が強化されていると考えられる。これにより変形中のへき開破壊が抑制され、SiO<sub>2</sub> 添加 TZP の優れた延性の発現に帰結すると考えられる。一方、MgO や TiO<sub>2</sub> を SiO<sub>2</sub> 添加 TZP にさらに添加した場合、これらの元素も粒界に共偏析する。Ti-O 結合や Mg-O 結合は Si-O 結合よりも共有結合力は低く、Mg や Ti が共偏析すると Si 単独で偏析した場合よりも結合力の強化は抑制されることが予測される。こうした粒界結合力の脆弱化により、粒界破壊が容易になり延性が低下すると予測される。これまでの GeO<sub>2</sub> 及び TiO<sub>2</sub> 添加 TZP とシリカ添加 TZP に対する計算をまとめた結果、共有結合性と延性の関係はガラス相の存在の有無に関わらず同一の直線関係にあることが分かった。また、Kim モデルを用いて実験的に評価した粒界破壊エネルギーは共有結合性の上昇に伴い増大する傾向にある。この結果は、TZP の超塑性変形における延性が粒界近傍での共有結合性に支配されることを示唆している。

多結晶セラミックスの機械的特性は粒界の性質の影響を強く受ける。TZP の機械的特性は金属酸化物添加の影響により大きく変化することが報告されている。そこで、サーマルグループヴィング法に基づき、AFM による粒界二面角の測定を種々の酸化物を添加した TZP に対して行い、酸化物添加による粒界エネルギー変化の評価を行った。GeO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> を添加した場合、3Y-TZP における粒界の表面に対する相対エネルギーは低下する。逆に、MgO や BaO を添加した場合、粒界は TZP より

も不安定化する。こうした酸化物添加による粒界エネルギーの変化の要因を解明するために、GULP code を用いた格子静力学計算による構造緩和計算を行い、得られた最適化格子モデルに対して DV-X $\alpha$  分子軌道法による電子構造及び化学結合状態解析を行った。3Y-TZP ではいずれの陽イオンも酸素イオンとの間に共有結合的な相互作用が存在する。Ge や Ti は酸素イオンと Zr-O 結合よりも強い共有結合を形成する。特に、Ge の添加はその周囲の Zr-O 結合の共有結合性も増大させる。一方、Ba-O 結合は反結合的な結合状態にあり、Ge 添加の場合と反対に周囲の結合の共有結合性を低下させる。ドーパントの添加は、3Y-TZP の結晶格子中に新しい結合状態を形成すると共に、母相を構成する Zr-O 間の結合状態に対しても影響を与える。これによりクラスター全体の共有結合性も変化し、Ti や Ge の添加は共有結合性を上昇させ、Ba 添加は共有結合性を低下させる。クラスター中の共有結合性は相対粒界エネルギーの添加元素依存性と相関関係を持つことが確認された。クラスターの共有結合性の増大と共に、相対粒界エネルギーは低下する。有効共有電子密度の増大は結合エネルギー的に安定な結合成分の増大を意味する。よって、Ge のように TZP 中の共有結合性を増大させる元素が偏析することで安定な分子軌道に属する電子密度が増加し、相対粒界エネルギーが低下すると考えられる。

安定化ジルコニア (FSZ) は優れた酸素イオン伝導特性を有しており、固体酸化物燃料電池の固体電解質に実用化されている。FSZ のイオン伝導率は高温相の安定化剤として添加された元素の種類に大きく依存する。そこで、本研究では、種々の希土類酸元素を含む *c*-ZrO<sub>2</sub> 固溶体に対して第一原理計算を行い、酸素イオンの拡散過程における電子構造及び化学結合状態の変化を解析した。この時、格子静力学計算を実行することで欠陥周囲の構造緩和を行い、基底状態での安定構造及び酸素イオンの拡散経路の決定を行った。格子静力学計算により得られた移動エンタルピーの理論値は実験結果よりも過小評価されていることが分かった。また、計算結果では添加元素のイオン半径増大に伴い移動エンタルピーは低下しており、過去の実験で報告されている移動エンタルピーのイオン半径依存性と相反する。これは、格子静力学計算に用いている二体間ポテンシャルの遷移状態の再現に対する精度に問題があるためと考えられる。GULP によって得られた基底及び遷移状態における緩和構造を用いて DV-X $\alpha$  分子軌道計算を行うことで、希土類添加ジルコニアでの酸素イオン拡散の素過程における電子構造及び化学結合状態の変化を解析した。拡散の進行に伴い、移動酸素イオン周囲で形成される共有結合状態は大きく変化する。基底状態で形成される共有結合は移動の過程で減衰し、saddle point ではエネルギー的に最も不安定な反結合状態に変化する。基底状態と遷移状態での共有結合状態の変化が小さい系では移動エンタルピーが小さく、結合状態の変化が増大するのに従い移動エンタルピーは増大する。このことから、移動酸素イオンの周囲で形成される有効

共有電子密度の減少が、ジルコニアの酸素イオン拡散に必要なエネルギーの起源であると考えられる。

本研究から、ジルコニアセラミックスの材料物性は共有結合あるいはイオン結合という化学結合状態の変化と密接な関係があることが明らかとなった。特に、超塑性特性とイオン伝導特性という機械的特性と電気的特性が共有結合状態という共通のパラメーターで相補的に特性を変えるという結果はジルコニアセラミックスの材料設計に新たな知見をもたらすと言える。