Co-Ni 系酸化物の相変化

Phase transition of Co-Ni-O system

芦 田 佐 吉 (Sakichi Ashida)*

Abstract: Nickel oxide and cobalt oxide have different types of crystal structure, rock salt type (NiO , $a_0=4.199\text{\AA}$) and spinel type (Co_3O_4 , $a_0=8.138\text{\AA}$), respectively. A mixture of these oxides forms a solid solution with a rock salt type structure, by being heated up to a transition temperature, which depends on the mixing ratio. The transition temperatures are found to be, for example, 400°C for CoNi_5 oxide, 630°C for Co_2Ni_4 oxide, 750°C for Co_3Ni_3 oxide, 830°C for Co_4Ni_2 oxide, 870°C for Co_5Ni oxide and 905°C for Co_6 oxide. The lattice parameter of the oxide solid solution varies from $4.203\text{\AA}$ to $4.276\text{\AA}$ with the composition of cation, according to Vegard's law.

The annealing process of this solid solution was also investigated and separation of the spinel type from the rock salt type structure was observed. In the rock salt type crystal structure of Co_4Ni_2 oxide, the weight increases by about 1% in the annealing process at 500°C and electrical resistivity decreases from $10^6\Omega$ to $10^1\Omega$. The changes of weight and electrical resistivity were discussed in relation to the variation of the lattice parameters of the rock salt and spinel type structures.

1. 緒 言

酸化物半導体の 1 種であるサーミスタ (Thermally sensitivity resistor, Thermistor) 材料として用いられる酸化物は Mn-Co-Ni 系酸化物を主体とし, 用途に応じて Cu 等の酸化物を加えた焼結体である。本研究はこの 3 成分系のうち Co-Ni 系酸化物について, 焼成, 焼結過程において起る結晶変態と, それに伴われる酸化について X 線回折を主体に電気抵抗や重量変化を測定し, 結晶変態と電気抵抗や重量変化との関係について研究をおこなったものである。

2. 実験試料の作成

本実験に使用したコバルト, ニッケル酸化物は硝酸塩分解法によつて製作された (三浦千三 1962)。硝酸塩原料としては 99.95% 以上の純度の試薬を用い, これを蒸留水に注意して溶解し, 一度加熱を行ない, さらに濾過し, 不溶性の不純物を取り除いた後, 滴定法で $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を所定のモル比に混合した。

本実験ではモル比は単成分を 6 モルとし, 1 モルずつを加えて合計 6 モルになるように混合した (Co_6 , Co_5Ni_1 , Co_4Ni_2 , Co_3Ni_3 , Co_2Ni_4 , CoNi_5 , Ni_6)。混合が

* 日立中央研究所

(昭和 41 年 3 月 25 日受理)

終ると次にヒータで加熱を行ないながら乾燥、分解を行なった。次に電気炉中で 650°C 、30 分間加熱し、残った硝酸を完全に追出した。完全な酸化物になった試料を瑪瑙乳鉢で碎き粉末にした。これを以下未焼成試料とする。さらにこの未焼成試料を用いて各種の実験を行なった。

3. 未焼成試料の X 線的研究

上述の未焼成試料についてガイガーフレックスを用い X 線回折を行なった。本実験の実験条件は次の通りである。

Target: Fe, Filter: Mn, Scale factor: 4, Multiplier: 1, Time constant: 2 sec., Scanning speed: $1/2^{\circ}/\text{min.}$, Chart speed: $1\text{cm}/\text{min.}$, Divergency slit: 1° , Receiving slit: 0.2mm, 30KV 7mA

本未焼成試料において、Ni6 酸化物は岩塩型構造を持ち、格子恒数は $a_0=4.199\text{\AA}$ である。また、Co6 酸化物は Ni6 酸化物と同じ岩塩型構造 ($a_0=4.276\text{\AA}$) とスピネル型構造 ($a_0=8.138\text{\AA}$) の 2 種類があるが、本未焼成試料ではスピネル型構造のみ見出された。この Ni6 酸化物と Co6 酸化物の中間組成の Co5Ni1 酸化物から Co1Ni5 酸化物

第 1 図 未焼成試料の構造および格子恒数

第 1 表 未焼成試料の格子恒数

組 成	岩 塩 型 構 造	ス ピ ネ ル 型 構 造
Ni 6	4.199Å	—
Co 1 Ni 5	4.202	8.141Å
Co 2 Ni 4	4.204	8.196
Co 3 Ni 3	4.208	8.185
Co 4 Ni 2	4.210	8.171
Co 5 Ni 1	—	8.163
Co 6	—	8.138

の組成では岩塩型構造とスピネル型構造が共存する。この両構造の量比はニッケルまたはコバルト酸化物の量で決定される。第1図に Co-Ni 系酸化物未焼成試料の格子恒数の変化を示す。また、第1表に格子恒数の値を掲げる。第1図において、Ni6 酸化物から Co4 Ni2 酸化物までコバルトの量が増すにしたがつて少しずつ格子恒数が大きくなる。これは Co^{2+} イオンが Ni^{2+} イオンを置換するためである。また、スピネル型構造の場合は逆に Co6 酸化物にニッケル酸化物が入ると格子恒数は大きくなる。これは Co^{3+} イオンの位置を Ni^{2+} イオンが置換するためであり、もし逆に Co^{2+} イオンを Ni^{2+} イオンが置換すると格子恒数は小さくなる。

4. 1200°C 焼成過程の X 線的研究

未焼成試料を 1200°C まで連続的に加熱し、X 線回折を行ない焼成、焼結過程を明らかにし、また、試料の結晶構造が温度の上昇、下降と共にどのように変化するかを究明した。

実験方法はガイガーフレックスに高温装置を用い、温度上昇、下降にはプログラム式自動温度制御装置を用いた。雰囲気は空気中で行なつたが、加熱装置にニッケル箔のラジエーションシールド (0.02mm) 1 枚、アルミ箔 (0.1mm) 2 枚を使用するために X 線強度が減少した。また、温度を連続的に上昇させながら回折を行なうので、出来るだけ小範囲の角度を回折させる必要があり、本実験では岩塩型構造の (200)、スピネル型構造の (311)、(400) の反射面を用いて温度による結晶構造の変化を測定した。X 線条件は未焼成の場合とはほぼ等しく、Scanning speed: 1°/min., Receiving slit: 0.4mm, 40KV 10mA, 炉の昇温速度: 3.8deg/min., 降温速度: 15deg/min が異なっている。第2図に本実験に用いた温度プログラムを示す。

本 Co-Ni 系酸化物では Ni6 酸化物は 1200°C まで岩塩型構造で、構造的には変化が

第2図 温度プログラム

認められなかったが、Co1 Ni5 酸化物から Co6 酸化物までは岩塩型構造とスピネル型構造が共存するが、結晶変態温度以上ではスピネル型構造が消失し岩塩型構造のみになった。Co1Ni5 酸化物は 400°C に変態点があり、Co2 Ni4 酸化物は 630°C 以上では岩塩型構造のみになる。このようにして、Co3 Ni3 酸化物は 750°C、Co4 Ni2 酸化物、830°C、Co5 Ni1 酸化物、870°C、Co6 酸化物は 905°C 以上で岩塩型構造に変化した。第3図に Co6 酸化物の連続加熱による相変化を示す。第3図において温度を上昇させた場合は Co_3O_4 から CoO へ変化を示し、温度を下げると逆に CoO から Co_3O_4 へ相変化を示すが、相変化に温度のヒステリシスが認められた。これは試料の加熱の持定数によるものである。第4図に未焼成試料を 1000°C まで加熱したときの相変化を示す。

第3図 Co6 酸化物の相変化 ●温度上昇
×温度下降

1200°C から温度を下げた場合は Co6 酸化物は第3図に示したように 岩塩型構造からスピネル型構造に変化する。Co5 Ni1 酸化物は 870°C にて 岩塩型構造からスピネル型構造を分離するが、Co4 Ni2 から Ni6 酸化物までは分離しなかつた。しかし、後に示すように 950°, 900°, 850°, 800°, 700°, 600°, 500°C において各2時間ずつ焼きなましを行なうと Co3 Ni3 酸化物よりコバルト成分の多い試料はスピネル型構造を分離することが出来た。第5図に 1000°C から温度を下降させた時の相変化に焼きなました時のデータを加えたものを示す。

5. 1200°C 焼成後の X 線的研究

未焼成試料を 1200°C に加熱中の相変化についてはすでに述べたが、ここではこの焼成後の各組成について X 線回折を行なつた。実験条件は未焼成の場合と同一である。

1200°C 焼成後は大部分が岩塩型構造を示す。第6図に格子恒数と組成の関係を示す。

第4図 加熱時の相変化 R: 岩塩型構造
S: スピネル型構造

第5図 冷却時の相変化 R: 岩塩型構造
S: スピネル型構造

第6図において未焼成試料の場合は岩塩型構造の格子恒数はコバルト成分の量が増加してもほとんど変化しなかつたが、焼成後は組成の変化による格子恒数の変化が大きい。

スピネル型構造を持つ Co 6 酸化物を 905°C 以上の温度から急冷すると岩塩型構造を有する CoO に変化する。この CoO と NiO の格子恒数を結ぶ線上に完全な固溶体である場合は中間組成の格子恒数がプロットされる (Vegard の法則)。しかし、本実験では Co1 Ni5, Co2 Ni4, Co3 Ni3 酸化物はこの線上にのり、いわゆる完全な固溶体を示すが、コバルト成分の多い Co4 Ni2, Co5 Ni1 酸化物はこの線の下にプロットされた。この完全に固溶しない点について Sakata (1955, 1958) は CoO と NiO を混合加熱して X 線回折にて測定し、これを "Shrunked rock salt type" としている。筆者の実験においては Co5 Ni1 酸化物ではすでにスピネル型構造が一部析出しているため、Co5 Ni1 酸化物の岩塩型構造の格子恒数と一致するように第6図においてニッケルの多い組成の方に点線のようにずらすと Co2.3 Ni1 モルが岩塩型構造を取り、残りの Co2.7 モルがスピネル型構造を取ると考えられる。同様に Co4 Ni2 酸化物では Co2.8 Ni2 モルが岩塩型構造として析出し、残りの Co1.2 モルがスピネル型構造として析出すると考えられる。第2表に焼成後の格子恒数の値を示す。

以上のようにして本 Co-Ni 系酸化物では一部の組成では Vegard の法則に従う固溶体をなすが、スピネル型構造と岩塩型構造に分離する組成もある。この両方の構造が共存する組成はコバルト成分の多い領域である。もし、この Co-Ni 系酸化物を十分に焼きなますとさらにニッケル組成の多い領域まで分離されると考えて、950°, 900°, 850°, 800°, 700°, 600°, 500°C において各2時間ずつ焼き、急冷した後 X 線回折にて各相を決定した。

実験に使用した試料は 1200°C 焼成後の試料で、急冷法は 0.8mmφ のニッケル線をアングルに組み、この上に 0.3mmφ のパラジウム線を張り、これに酸化物粉末をビーダ状につけた。このアングルを加熱後、電気炉から取り出し空気中で急冷した。

各温度より急冷した実験の結果を第7図に示す。第7図において Co5 Ni1 から Co3 Ni3 酸化物まではスピネル型構造と岩塩型構造が共存し、格子恒数もほとんど変化せずに Co2 Ni4 酸化物とほぼ等しい。また、スピネル型構造は Co 6 酸化物に比較してニッケル酸化物が入った方がやや大きくなる。これは未焼成の時に述べた理由によるものである。三浦³⁾ は Co-Ni 系酸化物を 700°C に 30 時間保持して、この後に X 線回折を行ない CoO が 50% 以上になるとスピネル型構造が析出することを発表しているが、これに関してはここでも同様の結果が得られた。

次に後に述べる電気抵抗や重量変化と比較するために Co4 Ni2 酸化物を 1000°C に加熱後空气中に急冷し、その後 500°C で焼きなましてスピネル型構造の析出する時間を調べた。その結果を第8図に示す。第8図において、1000°C から急冷した時の格子恒数は焼成後の格子恒数とほとんど変化がなかつた。さらに 500°C にて各時間焼きなましても岩塩型構造の格子恒数はほとんど変化がない。しかし、約3時間以後になつてスピネル型構造が見出されるようになった。

6. 相変化に伴う重量及び電気抵抗の変化

本 Co-Ni 系酸化物において相変化はスピネル型構造から岩塩型構造、またはこの逆の変化である。この相変化は例えば $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{CoO} + \text{O}$ のように酸素の増減によるもので

第6図 焼成後の格子恒数と組成の関係

第 2 表 焼成後の 格子恒数 * 950°C より急冷

組 成	岩 塩 型 構 造	スピネル型構造
Ni 6	4.203 Å	—
Co 1 Ni 5	4.214	—
Co 2 Ni 4	4.227	—
Co 3 Ni 3	4.236	—
Co 4 Ni 2	4.245	—
Co 5 Ni 1	4.254	8.127 Å
Co 6	4.276*	8.135

第7図 950, 900, 850, 800, 700, 600, 500°C において各2時間焼きなました後の格子恒数の変化

第8図 Co₄Ni₂ 酸化物の 500°C において焼きなましによる格子定数と時間の関係

第9図 Co₄Ni₂ 酸化物の重量変化

あるから当然構造の変化と共に重量の変化が現われるはずである。

本実験に使用した試料は 0.1mmφ の 2 本の白金線に 1.5mmφ の酸化物粉体を塗りビード状にした試料を 1250°C の温度に 2 時間保つた後自然冷却させた。このビード状酸化物の白金線の両側をハサミで切り、電気抵抗の測定時のリード線とした、重量変化は長計量器製作所製微量天秤を使用した。ビード 1 箇所あたりの重量は大体 4mg である。

本実験においては Co₄Ni₂ 酸化物を用い、この試料を 1200°C において焼結した時の重量変化を 0% とし、次に 1000°C にて 2 分間加熱後急冷した。その時の重量変化は -2.4% であった。さらにこの試料を 500°C で各時間焼きなまし重量変化を測定した。その結果を第 9 図に示す。

電気抵抗の変化については同じようにして作ったビードを用いた。1200°C 焼成後の電気抵抗は 10³~10⁴Ω であるが、これを 1000°C に 2 分間加熱後急冷すると 10⁶~10⁷Ω に変化した。さらに 500°C において空気、酸素、窒素やアルゴンガス雰囲気中で焼きな

第 10 図 Co_4Ni_2 酸化物の 500°C において焼きなましによる電気抵抗の変化

ました。その結果を第 10 図に示す。空気や酸素に比較して窒素やアルゴンガス 雰囲気の場合、電気抵抗の変化開始時間が 10 倍以上もおくれた。また、焼きなましの温度を変化させると変化開始時間も変化することを二木 (1962) が見出した。

7. 実験結果の考察

Co_4Ni_2 酸化物において測定した重量変化、電気抵抗の変化および X 線による岩塩型構造からスピネル型構造の分離する原因について考察する。元来、 Co_4Ni_2 酸化物は焼成後は岩塩型構造を示すが、Vegard の法測に従う完全な固溶体を示さない。これは構造的に岩塩型構造とスピネル型構造が共存するため、 Co_5Ni_1 酸化物においては X 線回折で確認されている。しかし、 Co_5Ni_1 酸化物よりニッケル成分の多い Co_4Ni_2 酸化物においてはこのスピネル型構造が微量なために X 線的に検出されなかった。また本酸化物は岩塩型構造でありながら Co^{2+} より正の電荷が多い Co^{3+} イオンが存在するが、 Co_3O_4 になるための酸素が不足した状態にあると考えられる。この Co_4Ni_2 酸化物は 1250°C で焼成後 1000°C に加熱急冷すると電気抵抗は約 4 桁上昇するのに対して、格子恒数はほとんど変化しない。この原因は岩塩型構造として $\text{Co}_{2.8}\text{Ni}_2$ モルが存在し、残りの $\text{Co}_{1.2}$ モルは 1000°C から急冷の際 CoO になり、このため電気抵抗が上昇し、重量は減量するが、格子恒数は変化しない。この格子恒数が変化しないことは出来た CoO と $\text{Co}_{2.8}\text{Ni}_2$ モルの岩塩型構造とが固相反応をしなかったためである。この CoO は

Co_3O_4 に比較し比抵抗が数桁高いので当然電気抵抗が上昇する。また重量は約 2.4% 減少するが、この原因は酸素が放出されるためである。

次に 500°C で焼きなましを行なうと、まずビード試料の表面に空気中の酸素が付着し、 $(\text{Co}^{2+}_{4-3x}\text{Ni}^{2+}_2\text{Co}^{3+}_{2x}\text{Hole}^{1-x})\text{O}_6$ の酸素過剰の状態になる。時間が進むに従い内部まで負イオンの空位が出来、電気抵抗が減少する。さらに酸素が付着すると天秤においても秤量できうるだけの酸素が付着し、重量増加が認められた。さらに Co^{3+} イオンが 500°C では Co^{2+} イオンより安定であるから、 Co^{3+} イオンが生じ、 $(\text{Co}^{2+}_{4-x}\text{Co}^{3+}_x\text{Ni}^{2+}_2)\text{O}_6 + \text{O}_x$ の形で酸化物が存在するようになる。さらに時間が進むと、ついにはスピネル型構造として形成できうるだけの酸素が入り、一部はスピネル型構造として析出し、ある程度のスピネル型構造の量ができると X 線によっても検出される。この場合、スピネル型構造が析出しても、岩塩型構造の格子恒数は変化しない。これは 1000°C から急冷した試料中の CoO が Co_3O_4 に変化したためである。しかし、 500°C において充分焼きなますと、 500°C で安定なだけの岩塩型構造になり、スピネル型構造が大量に分離されるから第 8 図に示したように岩塩型構造は小さくなる。窒素、アルゴンガス中においては 905°C 以下で安定な Co^{3+} イオンに Co^{2+} イオンが変化する。しかし、これが安定な型であるスピネル型構造になりうる酸素の量が不足しているため、また、温度変化だけでは急激に Co^{3+} イオンが出来ない理由によって電気抵抗の変化する時間が遅れたものと考えられる。この場合、 $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_{4-x}$ ($0 < x \leq 1$) のスピネル型構造になる可能性があり、酸素の欠乏、いいかえると正の電荷の過剰によって電気抵抗が下つたものと考えられる。

8. 結 言

本 Co-Ni 系酸化物は未焼成の場合、岩塩型構造とスピネル型構造の混合体であるが、焼成後は岩塩型構造の固溶体になる。この岩塩型構造とスピネル型構造は電気抵抗にも関係しスピネル型構造が多くなると電気抵抗が下る。この結果結晶変態と電気抵抗の変化についてある程度明らかにすることが出来た。結晶変態については後にくわしく討論する予定である。Mn-Co-Ni 系酸化物のうち Co-Ni 系酸化物の結晶変態について述べて来たが、近々 Mn-Co, Mn-Ni, Mn-Co-Ni 3 成分系酸化物についても発表の予定である。

終りに臨み、本論文を御懇篤に御校閲のうえ種々御教示くださった東北大学理学部大森啓一教授ならびに平原栄治教授に深く感謝の意を表する。また、本研究中終始変らぬ御懇切なる御指導を賜わつた入間電子二木課長、中央研究所前田部長に対して深甚なる謝意を表する。また、種々有益な御意見をいただいた中央研究所光石主任研究員、杉田研究員および東京原子力産業株式会社野中課長に対して併せて深謝する。実験に当つては平野、田中氏の御協力を得た。

引 用 文 献

- 三浦千三 (1962), 金属酸化物焼結体, (II) Ni-Co 系焼結体の性質に及ぼす熟処理条件の影響, 応物, **31**, 276~285.
- 二木久夫 (1962), サーミスタ材料の研究, 日立評論別冊論文集, 30~46.
- 二木久夫・青木稔 (1963), サーミスタ材料の種類と物性, 電子材料, **5**, No 5, 11~14.

- Sakata T. and Sakata K. (1955), On the resistivity and crystal structure of binary oxide of nickel and cobalt, Jour. Phys. Soci, Japan **10**, 179~186.
- Sakata T. and Sakata K. (1958), Change of oxygen concentration with temperature of the nickel and cobalt oxide solid solution, Jour. Phys. Soci. Japan, **13**, 675~683.