NiO の初期焼結における雰囲気酸素の影響

小松和蔵・守吉佑介・仲 臻

(東京工業大学 工学部)

The Effect of Oxygen Pressure on Initial Sintering of Nickel Oxide

By

Wazo KOMATSU, Yusuke MORIYOSHI, and Itaru NAKA

(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

The effect of oxygen pressure (4×10^{-6} to 140 torr) on initial sintering of nickel oxide has been investigated by measuring the isothermal shrinkage and the electrical conductivity of compacts at 850°C. The data were analyzed by using the kinetic equation of initial combined sintering for volume and surface diffusion. The shrinkage data indicated that the term of volume diffusion increased as $p_{O_2}^{1/4.8}$ in oxygen atmosphere ($p_{O_2} > 4 \times 10^{-3}$ torr) and that of surface diffusion was proportional to $p_{O_2}^{1/4.1}$ (in the pressure range of O_2 from 4×10^{-6} to 140 torr). From the pressure dependence of sinterability and conductivity, it was presumed that the sintering of nickel oxide was controlled by the diffusional transfer of trivalent nickel ions (Ni^{3+}) partially associated with cation vacancies.

[Received September 25, 1973]

1. 緒 言

NiO の焼結に関しては、従来、飯田ら¹⁾の研究と Brown²⁾の研究とが知られている。飯田らの研究は、焼結の中期および後期に着目したものであって、焼結における粒成長、電気伝導度の変化、雰囲気の影響、不純物の影響などを系統的に調べている。また、Brown は蓚酸ニッケルを分解して、NiO 試料をつくる際の分解温度と焼結性との関係を調べている。

一方、著者らは初期焼結の観点から焼結現象をとらえ、NiO の焼結における不純物の影響を研究した³⁾。その結果、NiO の焼結は、イオン半径の小さい3価のニッケルイオン(正孔)の拡散により律速されることを推定した。

この推論を別の立場から確かめるため、正孔濃度が雰囲気酸素圧と平衡関係にあることに着目して、広範囲に雰囲気酸素圧を変えて、焼結性と酸素分圧との関係について研究した。NiO は陽イオン空孔をつくる典型的なP型半導体酸化物でガス中の酸素と(1)式のような平衡関係がある⁴⁾。

(1)式において、 $[Ni]''$ は Ni^{2+} の空孔、 $\oplus$ は正孔(Ni^{3+})である。 $[Ni]''$ および $\oplus$ の濃度を、 $x_{[Ni]'}$ 、 $x_{\oplus}$ として、(1)式に質量作用の法則を適用し、さらに、

$2x_{[Ni]''} = x_{\oplus}$ を考慮すると(2)式となる。

$$x_{\oplus} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/6} \cdots \cdots (2)$$

正孔、つまり Ni^{3+} イオンの拡散が焼結性を支配するのなら、正孔濃度と酸素圧(p_{O_2})の間には(2)式の関係があるから、NiO の焼結性は酸素圧の1/6乗に比例することが推定される。

2. 実 験

市販特級硝酸ニッケル $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を砂皿上の磁器中で低温予備分解して、黒色の NiO を調製し、これを 600°C、15時間空气中で処理して、さらに 650°C、3時間空气中で加熱して試料とした。電子顕微鏡観察によれば、粒径は 0.2μ 程度のものではあった。

錠剤の作製には通常のプレスを用い、試料約 800 mg を 1 t/cm^2 の荷重を加えて、直径 10 mm、厚さ 4 mm 程度の錠剤に成形した。焼結前の錠剤の密度は理論密度のほぼ 50% であった。

収縮率の測定には、差動偏位測定器を用いて行なった⁵⁾。焼結を行なう前に試料の吸着水および吸着ガスの除去のため、常温において 10^{-6} torr で30分間排気処理を行ない、その後、所定の酸素ガスを導入した。

焼結には、たて型の電気炉を用い、先ず電気炉を所定の焼結温度に調節しておき、試料をセットした反応管を所定温度より約 300°C 低い位置にして、電気炉を10分

Fig. 1. Responsibility of resistance of NiO compacts to oxygen pressure.

Fig. 2. Linear plots of shrinkage for sintering of NiO compacts at various oxygen pressure.

間保持してから、試料が所定温度の位置にくるように電気炉を移動させて、焼結を行なった。真空度の測定には、回転マクレーード真空計および水銀マンオメーターを用いた。低圧実験の場合、水銀蒸気を除去するため液体窒素トラップを用いた。

3. 実験結果および考察

正孔の濃度に関する情報は、電気伝導度を測定することによってえられるから、雰囲気酸素圧を変えた場合の電気伝導度の時間変化を測定して、NiO 試料と雰囲気酸素圧との平衡関係を調べた。図-1 には 850°C で測定した抵抗値と時間との関係を示した。図からわかるように、雰囲気酸素圧を変えると、10分ぐらいまでに抵抗値が急激に変化し、その後、ゆるやかに変化していくことがわかる。そして短時間のうちに、抵抗値が一定にはならず、非平衡の状態が続く。おそらく、試料の表面は雰囲気酸素と速やかに平衡に達するが、内部の平衡到達にはかなりの時間がかかるためと推定される。図-2 に示すように、実際の焼結では30分ぐらいまでの間に著しく焼結が進行することから、雰囲気酸素と NiO 試料とは若干非平衡のまま焼結が進行すると推論される。電気伝導度の時間変化は、初めに大きく、10分程度で比較的

Fig. 3. Effect of oxygen pressure on conductivity of NiO.

おちつき、その後、焼結実験の時間内では、それほど大きく変化しないので、電気伝導度の測定は所定の酸素圧に調整してから10分後に行なった。

図-3 には 850°C で測定した見掛けの電気伝導度 σ と雰囲気酸素圧 p_{O_2} との両対数プロットを示した。データは良い直線であらわれ、その勾配を求めると $1/5.7$ となり、正孔濃度の酸素圧依存性がほぼ (2) 式に従うことがわかる。Baumbach ら⁹⁾は 900°C および 1000°C における NiO の比伝導度は酸素圧の $1/4.5$ 乗に比例すると報告している。また、Wagner ら⁹⁾および Fisher ら⁹⁾は NiO と同様の結晶構造をもち、かつ同じ欠陥構造をもつ CoO の電気伝導度は、酸素圧の $1/4$ 乗ないしは $1/5$ 乗に比例すると報告している。最近、市村ら⁹⁾は CoO の電気伝導度を 400°~750°C の範囲で測定し、酸素圧の $1/6$ 乗に比例することを報告している。

雰囲気酸素圧をいろいろに変えた場合の 850°C における収縮率と時間との関係は図-2 に示すように、いずれの場合も曲線の形は似ており、どちらも酸素圧が高くなるほど収縮率が大きく焼結性が良くなっていくことがわかる。

焼結における酸素圧依存性を定量的に検討するためには、収縮率のデータがどのような速度式でよくあらわれるかを十分検討する必要がある、特に粒子が 1μ 以下のようなとき、複数の機構によって、焼結が進行すると考えられるので、複合焼結の速度式を用いる必要があると思われる。例えば、Tikkanen⁹⁾はニッケルの錠剤焼結において、粒子が小さくなると複数の機構がかさなっておこり、そのため、えられる見掛けの活性化エネルギーが単一機構の場合にくらべて変ることを指摘している。また、Rockland¹⁰⁾は 1μ 以下の粒子では体積拡散に対する表面拡散の寄与割合がきわめて大きくなることを銅球の焼結で定量的に示している。本研究で用いた NiO の粒径は 0.2μ 程度であり、複数の機構がかさなっておこることが十分考えられる。そこで、本報では、体積拡散と表面拡散との複合焼結の速度式¹¹⁾ (3) 式) でデータを整理した。

Fig. 4. Correlation between $(\Delta L/L_0)^{7/2}/(t-0.8)$ and $\Delta L/L_0$ for NiO compacts at various oxygen pressure.

Fig. 5. Effect of oxygen pressure on volume diffusion term of NiO compacts.

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{7/2} \frac{1}{t-dt} = K \frac{\Delta L}{L_0} + H \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで $K=7r\varrho D_v/4m^5a^3kT$, $H=7\delta r\varrho D_s/4m^7a^7kT$ で、 r : 表面エネルギー、 ϱ : 格子点体積、 D_v : 体積拡散係数、 m : パラメーター、 a : 粒子の半径、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 δ : 表面拡散層の厚さ、 D_s : 表面拡散係数である。

図-2 の収縮率のデータを用いた (3) 式のプロットを 図-4 に示した。いずれの場合も収縮率が 2.5% まで良い直線であらわれ、雰囲気酸素圧が低くなるほど、収縮率が小さくなり、焼結性が悪くなることがわかる。(3) 式からわかるように、これらの直線の勾配 (K) は体積拡散係数を含み、切片 (H) は表面拡散係数を含んでいる。そして、一定温度では K および H の中に含まれている諸因子のうち、拡散係数の中に含まれている欠陥濃度の項のみが、雰囲気酸素圧に依存すると考えられるから、 K および H をそれぞれ雰囲気酸素圧 p_{O_2} と両対数プロットすることによって、体積拡散および表面拡散の酸素圧依存性を調べることができる。

図-4 の勾配からえられる K と p_{O_2} との両対数プロットを 図-5 に示した。 4×10^{-3} torr O_2 以下では、酸素圧依存性がほとんどなく、それより高い酸素圧になると

Fig. 6. Effect of oxygen pressure on surface diffusion term of NiO compacts.

依存性があることがわかる。この酸素圧に依存する部分の勾配を求めると $1/4.8$ となり、 K が酸素圧の $1/4.8$ 乗に比例する。また、図-4 の直線を $\Delta L/L_0=0$ に外挿してえられる切片 (H) と酸素圧との両対数プロットを、図-6 に示した。図からわかるように、一様に酸素圧依存性があり、その勾配は $1/4.1$ となる。これらの酸素圧依存性の結果から、焼結の拡散過程について推論すると、実際の拡散は正孔が単一で移動するのではなく、正孔が Ni^{2+} の空孔をつかって、つまり会合するようにして、拡散にあずかると考えられる。そこで、(2) 式をえたのと同様にして、 Ni^{2+} の空孔濃度 $x_{[Ni]''}$ と正孔の濃度 $x_{\oplus}$ について、会合している場合の酸素圧依存性を考えてみると (4) 式のようになり、この結果は酸素圧の $1/4$ 乗に比例し、実験結果と比較的よく一致する。

$$x_{[Ni]''+\oplus} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/4} \quad \dots\dots\dots (4)$$

体積拡散の酸素圧依存性が p_{O_2} の $1/4.8$ 乗に比例して、表面拡散の場合の $1/4.1$ 乗と若干異なるのは、先に述べたごとく、雰囲気酸素と試料との平衡が完全に内部まで到達していないこと、(2) 式および (4) 式にしたがう正孔の拡散がかさなっておること、あるいは、表面拡散の方が体積拡散より速いために、雰囲気酸素に表面拡散がより鋭感であることに原因するのか明確でない。

ここでえられた焼結の酸素圧依存性の結果は、焼結の物質移動が、陽イオンの拡散により支配されることを示している。しかしながら、酸化物の焼結において、陰陽両イオンのうち、どちらの拡散過程が焼結を律速するのかが、しばしば問題となるので、NiO の焼結データ (140 torr O_2 中、 $750^\circ \sim 900^\circ C$) から求められる K および H の値に $r=10^8 \text{ erg/cm}^2$, $\varrho=1.6 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ および $\delta=10^{-8} \text{ cm}$ を代入してえた拡散係数と NiO 中のニッケルイオンおよび酸素イオンの自己拡散係数とを調べてみた (図-7)。図からわかるように、焼結データからえられる表面拡散係数は 1 番大きくなり、また、体積拡散係数は NiO 中のニッケルイオンの自己拡散係数¹²⁾ に近い値となる。それに対して NiO 中の酸素イオンの自己拡

Fig. 7. Comparison of diffusion coefficients obtained from tracer diffusion and sintering data. Curves (1) and (2); D_s and D_v (Ni^{2+} ion) obtained in this work, curve (3); D_v (Ni^{2+} ion) by Shim and Moore, curve (4); D_v (O^{2-} ion) by O'Keeffe and Moore.

散係数¹³⁾はニッケルイオンのそれより 10^{-5} 程度小さい。

これは NiO の焼結性が遅い方の酸素イオンの拡散によるのではなく、ニッケルイオンの拡散により支配されることを示している。

それでは何故、遅い酸素イオンの拡散が焼結性を律速しないか、ということであるが、Gupta ら¹⁴⁾は中期および後期における ZnO の粒成長と緻密化の研究において、酸素イオンは粒界を著しく速く動くために、酸素イオンでなく、陽イオンの拡散が焼結を律速すると報告している。また、Paladino ら¹⁵⁾は同様の考えから Al_2O_3 の焼結は酸素イオンの拡散ではなく、陽イオンの拡散により律速されると報告している。最近では Shackelford ら¹⁶⁾は Al_2O_3 の thermal grooving の研究において、酸素イオンの拡散は律速にならないと報告している。一方、加成的固相反応において、遅い方の酸素イオンの拡散が律速でないことを説明するために、酸素イオンは、 $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + 2\ominus$ となり、酸素は気相を通り移動することが提唱されている¹⁷⁾。また、Schmalzried¹⁸⁾は Co_2TiO_4 および CoCr_2O_4 の生成反応において、窒素雰囲気中より酸素雰囲気中の方がはるかに反応速度が速いことを認めており、市村ら⁸⁾も CoAl_2O_4 の生成反応に同様の結果をえている。これらの報告をもとにして考えれば、NiO の焼結においても、酸素イオンは粒界を非常に速く動かすか、あるいは、ガス中を拡散して動くことが十分考えられる。

そこで、NiO の焼結がどのように進行するかを考えてみると次のようになる。(i) 正孔 (Ni^{3+}) が Ni^{2+} の空孔と一部会合しつつ表面拡散および体積拡散とによって、粒子間ネック部分に拡散する。(ii) 酸素は粒界拡散

か、ガス中の移動かによって、ネック部分でニッケルイオンと格子形成にあずかり、ネック部分の成長がおけると推定される。そして、NiO の焼結は、(i), (ii) の過程のうち、(i) の正孔の拡散によって律速されると考えられる。

体積拡散の場合に 図-5 からわかるように、酸素圧が 4×10^{-3} torr O_2 以下の領域で酸素圧依存性がない。この理由に関しては現在明確ではなく、この解明のためにはもっと低圧側での焼結データを集積する必要がある。

4. 結 論

NiO の正孔濃度は雰囲気酸素 ($4 \times 10^{-6} \sim 140$ torr O_2) との平衡関係から推定されるので、雰囲気酸素圧をいろいろに変えた場合の NiO の初期焼結について研究し、複合焼結の式を用いてデータの整理を行なった。

その結果、体積拡散では 4×10^{-3} torr O_2 よりも高い酸素圧の下で、 $p_{\text{O}_2}^{1/4.8}$ に、表面拡散の場合は、一様に圧依存性があり、 $p_{\text{O}_2}^{1/4.1}$ に比例することを明らかにした。これらの結果および電気伝導度の測定結果とから焼結機構について考察し、NiO の焼結は正孔とニッケルイオンの空孔とが一部会合して、体積拡散および表面拡散とによって物質移動にあずかるものと推論した。

文 献

- 1) 飯田義男, 尾崎俊郎, 名工試報告 7, 29 (1958).
- 2) R.A. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 627 (1965).
- 3) 小松和蔵, 宮本美貴夫, 藤田尚志, 守吉佑介, 窯協 **76**, 407 (1968).
- 4) H. H.v. Baumbach, C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **B24**, 59 (1934).
- 5) Y. Moriyoshi, W. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 671 (1970).
小松和蔵, 守吉佑介, 窯協 **80** [1] 31-35 (1972).
- 6) C. Wagner, E. Koch, *Z. Phys. Chem.* **B32**, 439 (1936).
- 7) B. Fisher, D.S. Tannhauser, *J. Electrochem.* **111**, 1194 (1964).
- 8) 市村博司, 小松和蔵, 未発表.
- 9) M. Tikkanen, *Planseeber. Pulvermet.* **11**, 70 (1963).
- 10) J.G.R. Rockland, *Acta Met.* **15**, 277 (1967).
- 11) Y. Moriyoshi, W. Komatsu, *Yogyo-Kyokai-Shi* **81** [3] 102-07 (1973).
- 12) M.T. Shim, W.J. Moore, *J. Chem. Phys.* **26**, 802 (1957).
- 13) M. O'Keeffe, W.J. Moore, *J. Phys. Chem.* **65**, 1436 (1961).
- 14) T.K. Gupta, R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 521 (1968).
- 15) A.E. Paladino, R.L. Coble, *ibid.* **46**, 134 (1963).
- 16) J.F. Shackelford, W.D. Scott, *ibid.* **51**, 688 (1968).
- 17) K. Haufler, "Reactionen in und an Festen Stoffen", Springer-Verlag, Berlin (1966) s. 821.
- 18) H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.* **NF 33**, 111 (1962).
(9/25/1973 受付)