NiO の初期焼結における酸素分圧の影響

高橋 隆二・守吉 佑介・小松 和蔵

(東京工業大学 工学部)

The Effect of Oxygen Pressure on the Initial Sintering of Nickel Oxide

By

Ryuji TAKAHASHI, Yusuke MORIYOSHI and Wazo KOMATSU

(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

The effect of oxygen pressure on the initial sintering of nickel oxide has been investigated by measuring the isothermal shrinkage of compacts at 690° to 780°C in the oxygen pressure range of 10^{-11} ~1 atm. The kinetic data were analyzed with an equation for initial combined sintering of surface and volume diffusions. The oxygen partial pressure (P_{O_2}) was controlled by using CO_2 - O_2 and CO_2 -CO mixtures and measured by means of a solid electrolyte cell (Ca stabilized ZrO_2). The results indicated that the volume diffusion coefficient was proportional to $P_{O_2}^{1/4 \sim 1/6}$ in the pressure range of $P_{O_2} > 10^{-3}$ atm and almost independent of the pressure of $P_{O_2} < 10^{-3}$ atm. This range was experimentally found to agree with the impurity (monovalent) range of nickel oxide. The surface diffusion coefficient, in general, increased with P_{O_2} but the quantitative relation was not obtained. In this experiment, the sintering of nickel oxide was concluded to be controlled by the diffusion of trivalent nickel ions (Ni^{3+}) partially associated with cation vacancies.

[Received July 18, 1974]

1. 緒 言

前報¹⁾において我々は複合焼結の立場から NiO の初期焼結における雰囲気酸素の影響について研究し次のような結果を示した。体積拡散係数を含む項は酸素圧 (P_{O_2}) 4×10^{-3} torr 以上の領域で $P_{O_2}^{1/4,8}$ に比例しそれ以下で P_{O_2} に無関係であること、また表面拡散係数を含む項は全領域で $P_{O_2}^{1/4,1}$ に従って変化することを示した。しかしながら、前報における酸素分圧の調節は真空ポンプ等により系内のガスを排気することにより行ったもので、低酸素分圧における測定点の数が少なく、低酸素分圧領域での焼結機構について十分な結論がえられていなかった。本報はこの点に留意して低酸素分圧領域での初期焼結機構を明らかにすべく、 $CO_2 + CO$ および $CO_2 + O_2$ 系混合ガスを用いて酸素分圧を調製し酸素分圧と焼結機構との関係を調べることを目的として研究したものである。

(Li)) の調製は前報²⁾の方法で市販特級硝酸ニッケル $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を用いて行い、最終的には 600°C, 15 時間空气中で処理してえた。これを直径 10 mm 厚さ約 4 mm の錠剤に加压成形 (1 t/cm²) し焼結の試料とした。錠剤の密度は理論密度の約 50% 程度であり、電子顕微鏡観察による試料の平均粒径は 0.3 μ 程度であった。NiO 試料の発光分析による結果を重量比で示すと表-1 のようであった。

本実験に用いた装置の概要を図-1 に示した。酸素分

Fig. 1. Apparatus for measuring shrinkage at various oxygen pressure.

2. 試料および実験方法

純 NiO および Li をドーピングした NiO 試料 (NiO

Table 1. Spectrochemical analysis of NiO.

	Ni	Co	Fe	Al	Mn	Cu	Mg	Zn	Na	K	Si
wt%	98.82	0.12	0.005	0.005	0.017	0.005	0.020	0.050	0.024	0.016	0.01

圧を制御する場合、 $P_{O_2} \sim 10^{-3.5}$ atm 以上は CO_2 と O_2 を各種の割合で混合して調製し、またそれ以下の P_{O_2} は、 CO_2 と CO との混合ガスの平衡酸素圧で制御した。いずれの混合ガスの場合も流量は 300 cc/min としたが、これは酸素分圧測定器として用いる安定化ジルコニアに生ずる起電力が流速の影響を受けないようにきめたものである³⁾。安定化ジルコニアは内径 6 mm 外径 10 mm 長さ 250 mm の一端封じ管を用い、内側に空気を約 10 cc/min で流して対極とした。電極とリード線は白金を用い、内側では空気の導入をかねたムライト管で内壁先端におしつけた。起電力の測定にはポテンシオメーターを用いた。また安定化ジルコニアで生じた起電力を連続的に測定する場合には、内部抵抗の高い (40 M Ω 以上) EFT 入力 IC (TM 7505) を用い、これをインピーダンス交換器として出力を記録計 (入力抵抗 1 M Ω) に接続した。このような方法でえた起電力とポテンシオメーターで測定した起電力とは完全に一致した。その詳細を図-2に示した。

Fig. 2. Schematic diagram of oxygen gauge.

焼結実験は次のように行った。所定の酸素分圧に制御した混合ガスを流しながら、600°C、30 分予備加熱し、その後所定の温度で焼結した。焼結温度は 690°~780°C であった。収縮率の測定には差動偏位測定器を用い、収縮量をレコーダーで自動記録した。

3. 実験結果および考察

1 例として 740°C で酸素分圧をいろいろに変えた場合の収縮率と時間との関係を図-3に示した。図からわかるように、 $P_{O_2} \sim 10^{-3}$ atm 以上では P_{O_2} の増加とともに収縮率が大きくなり焼結速度が速くなってゆくことがわかる。しかし、それ以下の P_{O_2} では焼結速度と P_{O_2} との間に必ずしも統一的な関係がない。この傾向は 740°C 以外の温度でも同様であった。

これら収縮率曲線の解析には前報¹⁾で述べたような理由から表面拡散と体積拡散との複合焼結の (1) 式¹⁾を用いた。

$$\frac{(\Delta L/L_0)^{1/2}}{t-\delta t} = K \frac{\Delta L}{L_0} + H \quad \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式において、 $K=7r\Omega D_v/4m^3a^3kT$, $H=7r\Omega\delta D_s/4m^2a^3kT$, r : 表面エネルギー, a : 粒子の半径, Ω : 原

Fig. 3. Linear plots of shrinkage for sintering of NiO compacts at various oxygen pressure.

Fig. 4. Correlation between $(\Delta L/L_0)^{1/2}/t-\delta t$ and $\Delta L/L_0$ for NiO compacts at various oxygen pressure.

子の体積, m : 定数, δ : 表面層の厚さ, δt : 補正時間, D_v および D_s は体積および表面拡散係数である。740°C のデータを用いた (1) 式のプロットを図-4に示した。比較的よく直線にのり、 P_{O_2} によって勾配および切片の大きさが異なり、焼結性に差異を生ずることがわかる。そして勾配 (K) および切片 (H) の中に含まれる諸因子のうち、一定温度で P_{O_2} に依存する項は体積拡散係数¹⁾ (D_v) と表面拡散係数 (D_s) だけと考えられるから、 D_v および D_s を求めて P_{O_2} に対してプロットすれば、その P_{O_2} 依存性をしらべることができる。図-5には $r=1000$ erg/cm², $\Omega=1.6 \times 10^{-23}$ cm を仮定し、定数 m を前報¹⁾の方法で算出して求めた D_v と P_{O_2} の関係を示した。図から明らかなように、各温度で類似の傾向を示し、 $P_{O_2} \sim 10^{-3}$ atm 以上では D_v が P_{O_2} の $1/4 \sim 1/6$ 乗に比例することが分る。この結果は (2) あるいは (3) 式で示すような NiO の平衡酸素圧との関係からきまる

欠陥濃度が焼結の物質移動を支配するためと推定される。すなわち、(2)、(3) 式にそれぞれ質量作用の法則を適用すれば、正孔濃度および正孔と格子空孔とが会合した濃度はそれぞれ $P_{O_2}^{1/6}$, $P_{O_2}^{1/4}$ に比例して実験結果と一致する。しかしながら、いずれの温度の場合も $P_{O_2} \sim 10^{-3}$ atm 以下では D_v が P_{O_2} に依存しない。そこで

Fig. 5. Correlation between volume diffusion coefficients and oxygen pressure for NiO.

Fig. 6. Comparison of volume diffusion coefficients for NiO obtained by other authors with that of this work.

D_v が P_{O_2} に依存する領域と依存しない領域とについて、 D_v のアレニウスプロット (図-6) をすると、それらの値は P_{O_2} に無関係に NiO 中の Ni^{2+} イオンの自己拡散係数^{5)~9)} のそれと一致する。従って P_{O_2} の変化のために焼結の拡散機構が変化するとは考えられない。また D_v の値は O^{2-} の拡散係数¹⁰⁾ より大きく、NiO の焼結がカチオンの拡散により支配されることを示している。 D_v が P_{O_2} にほとんど依存しない理由として、不純物により生成する正孔濃度が十分大きいことが考えられる。

表-1 に示した不純物の分析結果では、低および高原子価の各種不純物が含まれている。このうち、Co, Fe, Mn, Cu, Mg および Zn などが2価のカチオンとして NiO 中に置換固溶していると仮定するなら、電気的中性の原理から、これらの不純物によって、欠陥濃度の増減は考えられない。勿論、これらの不純物が拡散にどのような影響をあたえるかについての明確な実験的根拠はないが、一応このような仮定のもとに表-1 の不純物について考えてみると、NiO に対して、高原子価のカチオンとして固溶するものは Al^{3+} と Si^{4+} であり、1価のカチオンとして固溶するものには Na^{+} と K^{+} がある。これら高および低原子価の不純物の量的関係をみると、相対的に低原子価の不純物が多い。NiO 中に1価の不純物 (M^{+}) が存在している場合の正孔濃度 ($X_{\oplus}$)、格子空孔濃度 ($X_{[Ni]''}$) および不純物濃度 ($X_{M(Ni)'}$) の関係を簡単にモデル化して示すと図-7 のようになる¹¹⁾。図から分るように、正孔濃度と P_{O_2} との関係が図-4 の D_v と P_{O_2} との関係にきわめて類似しており、従って $P_{O_2} \sim 10^{-3}$ atm 以下で D_v が P_{O_2} に依存しないのは試料中の1価の不純物によることが推定される。この推論をさらに明らかにするため Li_2O をドーピングした NiO 試料につき実験した。

Fig. 7. Schematic diagram of concentrations of $X_{[Ni]''}$, $X_{\oplus}$ and $X_{M(Ni)'}$.

Fig. 8. Correlation between volume diffusion coefficients and oxygen pressure for NiO(Li).

NiO に対する Li_2O の固溶性について、Verweyら¹²⁾ は Li_2O のドーピング量に比例して NiO の電気伝導度が増加することから、数 % まで完全に固溶することを明らかにしており、またその固溶性は Li_2O をドーピングしてゆくと NiO の格子定数が Vegard の法則に従って変化することからも確かめられている¹³⁾。そこで、 D_v が P_{O_2} に依存しない理由が不純物に基因することを確認するため、 Li_2O を 2 および 5 atm% ドーピングした NiO (Li) について焼結実験を行った。その結果えられた D_v を P_{O_2} に対して図-8 に示した。図から明らかなように、純 NiO に比べて D_v の値が大きくなり焼結性が良くなること分る。これは先に述べた NiO の焼結が正孔の物質移動により支配されることと一致する。つまり、(4) 式の如く Li_2O をドーピングすると正孔の濃度が増加し、それが焼結の物質移動を支配していることを示唆している。また、 Li_2O のドーピング量を 2 atm% から 5 atm% になるとほとんど P_{O_2} の全領域で D_v が一定値を示していることがわかる。これらの実験結果から D_v が P_{O_2} に依存しないのは不純物に原因すると考えられる。

(1) 式のプロットの切片から、表面拡散係数を含む項 (H) を求めることが出来る。純 NiO 試料の 690°C から 780°C の焼結データについて、表面層の厚さ δ を NiO の単位格子の 1 辺と仮定し、 D_s を求めて P_{O_2} とプロットすると図-9 のようになる。 D_s の値はばらついており、はっきりした P_{O_2} との関係は求められないが、690°C の実験を除き、 P_{O_2} の全領域において P_{O_2} の増

Fig. 9. Correlation between surface diffusion coefficients and oxygen pressure for NiO.

加とともに D_s は増加する傾向があり、 P_{O_2} に無関係な領域は見出せない。酸化物の表面や粒界に、ある種の不純物が濃縮されるということが報告されている^{14)~16)}。もし NiO 試料もそうであり、不純物が表面に高濃度で存在するなら、不純物によって生成する正孔や格子空孔等の欠陥濃度が内部に比べて十分高いことが考えられて、雰囲気酸素圧の変化に対して D_s の変化は鈍感であることが予想される。しかしながら、本実験の場合そのような結果はえられなかった。

以上の実験結果から、NiO の初期焼結がどのように進行するかを考えてみると、前報¹⁾の結果と同じように、正孔が Ni^{2+} の空孔を使って、表面拡散および体積拡散によってネック部分に拡散し、一方酸素は粒界拡散か、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、ネックが成長してゆくと推定される。

4. 結 論

NiO の初期焼結における雰囲気酸素圧の影響を 690° ~ 780°C について研究した。広い範囲にわたる雰囲気酸素圧の制御は $\text{CO} + \text{CO}_2$ 系混合ガスの平衡酸素圧の利用および各種混合比の $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 系ガスを用いて調製した。データの整理には体積および表面拡散との複合焼結の式を用いた。

その結果、体積拡散では、 $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-3}$ atm より高い酸素分圧の下で D_v が $P_{\text{O}_2}^{1/6 \sim 1/4}$ に比例し、 $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-3}$ atm より低い酸素分圧において D_v が P_{O_2} に無関係であることを明らかにした。また Li_2O のドーピング量を増加

してゆくと D_v が PO_2 に無関係に一定になることを示した。表面拡散では、 D_s と PO_2 の間に必ずしも定量的な関係はなかったが、 PO_2 の増加とともに D_s も増加する傾向を見出した。

これらの実験結果より、NiO の初期焼結機構について考察し、NiO の焼結は、正孔および正孔と空孔との一部会合したものの体積および表面拡散によって支配的におけると推論した。

文 献

- 1) 小松和蔵, 守吉佑介, 仲 至泰, 窯協 82, 347 (1974).
- 2) 小松和蔵, 宮本美貴夫, 藤田尚志, 守吉佑介, 窯協 76, 407 (1968).
- 3) T.H. Etsell, S.N. Flengas, *Meta.* 3, 27 (1972).
- 4) Y. Moriyoshi, W. Komatsu, *Yogyo-Kyokai-Shi* 81, 102 (1973).
- 5) R. Horletti, *Z. Naturforsch.* 24, 441 (1969).
- 6) W.J. Moore, "Rate Process in Inorganic Solids at

High Temperature" U.S., *Atomic Energy Comm. Rep.* 78 (1951).

- 7) M.T. Shim, W.J. Moore, *J. Chem. Phys.* 26, 802 (1957).
- 8) J.S. Choi, W.J. Moore, *ibid.* 66, 1308 (1962).
- 9) K. Fueki, J.B. Wagner Jr., *J. Electrochem. Soc.* 112, 385 (1965).
- 10) O'Keeffe, W.J. Moore, *J. Phys. Chem.* 65, 1438 (1961).
- 11) P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", John Wiley and Sons, Inc. (1972) p. 43.
- 12) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeyn, *Chem. Weekblad.* 44, 705 (1948).
- 13) E.J.W. Verwey, *Philips Research Rep.* 5, 173 (1950).
- 14) T. Akashi, Y. Onda, *J. Appl. Phys. Japan* 30, 597 (1961).
- 15) P.J. Jorgensen, J.H. Westbrook, *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 332 (1964).
- 16) M.T. Leipold, *ibid.* 49, 498 (1966).

(7/18/1974 受付)