ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ 系酸化物焼結体の導電性

倉持豪人・長田裕也・山村 博

東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

Conductivity of ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ Ceramics

Hidetō KURAMOCHI, Hiroya NAGATA and Hiroshi YAMAMURA

Tsukuba Research Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

[Received June 7, 1993; Accepted July 13, 1993]

The conductivity of sintered bodies in the ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ system has been measured using the complex impedance method at 400-900°C in air. The conductivity of the sintered body with $x=0.05$ in (ZrO₂)_{1-2x}(Y₂O₃)_x(In₂O₃)_x ($x=0.04-0.06$) ceramics was the highest over the temperature range studied. In (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10-y}(In₂O₃)_y ($y=0.02-0.08$) ceramics, the conductivity increased with increasing In₂O₃ content, and decreased on annealing with increasing In₂O₃ content. In (ZrO₂)_{0.92-z}(Y₂O₃)_{0.08}(In₂O₃)_z ($z=0.02-0.07$) ceramics, the conductivity slightly decreased with increasing In₂O₃ content and remained unchanged on annealing regardless of In₂O₃ content. It is presumed that the conduction mechanism is dominated by oxygen ion conduction in air.

Key-words: ZrO₂, Y₂O₃, In₂O₃, Fluorite structure, Conductivity, Complex impedance method

1. 緒 言

Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (以下 YSZ) は, 高い酸素イオン導電性を持ち, 更に酸素分圧の広い範囲で電子伝導が無視できるという優れた特徴を持っていることから, 固体電解質型燃料電池の電解質, 酸素センサー, 酸素ポンプなどとして利用されている¹⁾.

近年, YSZ の新しい用途への応用を期待して, Y₂O₃-ZrO₂ 系酸化物に第 3 成分として金属酸化物を添加して電気的特性等を制御する試みが多数なされている.

本研究では, 第 3 成分として In₂O₃ に着目した. In₂O₃ は Y₂O₃ と同様に螢石型構造に類似した C 型希土類型構造をとるとともに, 陽イオン半径が Y₂O₃ に比較的近いために安定化剤として利用でき²⁾, 高酸素分圧下では良好な酸素イオン導電性を示すことが報告されている³⁾. このように In₂O₃ は ZrO₂ の電気的特性に影響を与える物質として興味深い, ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ 系酸化物に関する研究はほとんどない^{4),5)}.

そこで本研究では, ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ 系酸化物焼結体を作製し, 導電性材料としての可能性について調査した. 具体的には, まず固相法により各種組成の ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ 系酸化物焼結体を作製し, 導電率を複素インピーダンス法により測定して組成が焼結体の導電性に及ぼす影響

について調査し, 加えて導電率の経時変化について検討した.

2. 実験方法

2.1 焼結体の作製

出発原料には市販の ZrO₂ 粉末 (東ソー製, TZ-0, 純度 99.9%), Y₂O₃ 粉末 (添川理化学製, 純度 99.9%) 及び In₂O₃ 粉末 (キシダ化学製, 純度 99.9%) を用いた. 各粉末を所定モル比となるように秤量し, ジルコニアボール及びエタノールを用いて 24h 湿式混合した. 十分に乾燥し, 分級 (#32) した後, 一軸加圧 (49 MPa) で仮成形し, 次いで CIP (196 MPa) 成形して成形体を作製した. この成形体を 200°C/h の昇降温速度を用いて 1450°C で 5h 焼成して焼結体を作製した. 作製した焼結体の一部は所定条件でアニールして経時安定性を検討した. なお, 焼成は焼成時の In₂O₃ 成分の蒸発を抑制するため, 成形体を同組成粉末で覆い, 1450°C, 5h で行った^{6),7)}.

得られた焼結体の結晶相は X 線回折試験 (XRD) により同定した. 格子定数は Si を内部標準物質として, 螢石型立方晶相の (111), (220), (311) 及び (400) 面の回折線を用いて算出した. かさ密度は蒸留水を用いた Archimedes 法に準拠して求め, 微構造は熱エッチング面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して調べた.

2.2 導電性の評価

作製した焼結体を約 7 mm 角, 厚さ約 2 mm に加工した後, 両面に Pt ペースト (徳力本店製, 8103) を塗布し, 大気中, 1000°C で焼き付けて測定用試料とした. この試料を測定セルに装着してベクトルインピーダンスメーター (YHP-4192A) を用い, 大気中, 周波数 10 Hz ~ 10 MHz, 測定温度 400 ~ 900°C の範囲で複素インピーダンス法により導電率の測定を行った.

酸素イオン輸率は起電力法により測定した. 作製した焼結体を約 30 mm 角, 厚さ約 2 mm に加工した後, 両面の中心に 15 mmφ の Pt 電極を焼き付けて測定用試料とした. この試料を隔壁として O₂ ガス濃淡電池を作製し, 800 ~ 1000°C の温度範囲で基準極側に空気を流通させて起電力を測定した. 得られた起電力から酸素イオン輸率を算出した.

3. 結果と考察

3.1 焼結体の導電性に及ぼす安定化剤総量の影響

図1に安定化剤である Y_2O_3 及び In_2O_3 の量を同一とした $(ZrO_2)_{1-2x}(Y_2O_3)_x(In_2O_3)_x$ 焼結体 ($x=0.04\sim0.06$) の安定化剤総量 ($2x$) と生成相の関係を示す. 安定化剤総量 8 mol% ($x=0.04$) の場合にはトレース程度に正方晶相が混在したが, それ以上の安定化剤総量では立方晶単一相であった.

各焼結体の熱エッチング面を SEM 観察したところ, 粒径は約 $5\mu m$ であり, 安定化剤総量の影響はほとんど認められなかった. また, 各焼結体のかさ密度の測定結果から算出した相対密度は95~97%であった.

各焼結体の導電率を複素インピーダンス法により調べ

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x(In_2O_3)_x$ sintered bodies fabricated at $1450^\circ C$ for 5h.

(a) $x=0.04$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.06$.

○ Cubic phase, ● Tetragonal phase.

Fig. 2. Arrhenius plots of conductivities of $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x(In_2O_3)_x$.

○ $x=0.04$, △ $x=0.05$, □ $x=0.06$.

た. なお, この際には各焼結体の気孔率はかさ密度の測定結果及びSEM観察からなるべく同一であることを確認し, ボアの影響が各焼結体で同一であると見なした.

図2に作製した各焼結体の導電率 (以下, 粒内及び粒界の各導電率の和を単に導電率と記す) に関して $\log \sigma T - 1/T$ プロットしたものを示す. 直線の傾きから求めた導電率の活性化エネルギーは102~120 kJ/mol の範囲であり, 安定化剤総量及び生成相に影響されていなかった. これらの値は CaO や Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 の導電率の活性化エネルギー²⁾ とほぼ一致しており, 各焼結体の電気伝導はイオン伝導に支配されていると推察される.

また, 測定温度全域において安定化剤総量10 mol% ($x=0.05$) の場合に導電率は最も高い値を示した. 安定化剤総量が少ない場合には図1からトレース程度に生成した正方晶相の影響により導電率は低くなり, 逆に安定化剤総量が多い場合には安定化 ZrO_2 において安定化剤を高濃度添加した場合の特徴的な導電率の低下⁸⁾ に相当するものと考えられる.

3.2 焼結体の導電性に及ぼす In_2O_3 - Y_2O_3 組成比の影響

3.1節で螢石型立方晶単一相領域で導電率の最も高かった安定化剤総量10 mol% 組成において, $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10-y}(In_2O_3)_y$ 焼結体 ($y=0.02\sim0.08$) を作製し, 導電率に及ぼす In_2O_3 - Y_2O_3 組成比の影響について調査した.

作製した各焼結体の結晶相を X 線回折試験により調査したところ, すべての焼結体で螢石型立方晶単一相であった. また, 各焼結体の熱エッチング面を SEM 観察したところ, 粒径は約 $5\mu m$ であり, 安定化剤総量の影響はほとんど認められず, かさ密度の測定結果から算出した相対密度は97~98%であった.

各焼結体の導電率を複素インピーダンス法により調べた.

Fig. 3. Arrhenius plots of conductivities of $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10-y}(In_2O_3)_y$.

○ $y=0.02$, △ $y=0.05$, □ $y=0.08$.

なお、この際には各焼結体の気孔率はかさ密度の測定結果及びSEM観察からなるべく同一であることを確認し、ポアの影響が各焼結体で同一であると見なした。

図3に作製した各焼結体の導電率に関して $\log \sigma T^{-1}/T$ プロットしたものを示す。直線の傾きから求めた導電率の活性化エネルギーは96~102 kJ/mol の範囲で Y₂O₃ と In₂O₃ の組成比に影響されておらず、また3.1節で得られた値ともほぼ一致していた。

図4に (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10-y}(In₂O₃)_y 焼結体 ($y=0.02\sim0.08$) における In₂O₃-Y₂O₃ 組成比と導電率の関係を示す。測定温度400~600°Cの場合には導電率に及ぼす組成比の影響はほとんど認められなかったが、測定温度700~900°Cの場合には In₂O₃ 量の増加とともに導電率は増大した。

この導電率の増大の原因としては、In₂O₃ 固溶量の増加、In₂O₃ の置換固溶に伴う酸素イオン以外の導電種の寄与などが考えられる。まず、蛍石型格子中への In₂O₃ と Y₂O₃ の置換固溶を確認するために蛍石型立方晶相の格子体積の組成依存性を調べた。その結果を図5に示す。In₂O₃ 量の増加とともに格子体積は減少した。これは、立方晶系の蛍石型格子中の Y³⁺ イオンとそれよりもイオン半径の小さい In³⁺ イオン⁹⁾ が置換するためであると考えられる。このような陽イオン半径の異なる金属酸化物の置換固溶による導電率の変化は Kilner¹⁰⁾ のモデルにより説明できる。このモデルによれば、Y³⁺ (1.02Å) よりも In³⁺ (0.92Å) の方が Zr⁴⁺ (0.84Å) の大きさに近い⁹⁾ ために、ZrO₂ 格子中の Y³⁺ と酸素空孔の結合エネルギーよりも In³⁺ と酸素空孔の結合エネルギーの方が小さいことになる。この結合エネルギーが小さければ酸素空孔が拘束されにくくなり、そのために移動しやすくなり、結果的に導電率は増大するものと考えられる。次に、In₂O₃ の置換固溶に伴う導電率の変化を検討するために、各焼結体の酸素

Fig. 4. Dependence of composition on conductivity of (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10-y}(In₂O₃)_y.
○ 900°C, △ 800°C, □ 700°C, ● 600°C, ▲ 500°C, ■ 400°C.

Fig. 5. Dependence of composition on cell volume of (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10-y}(In₂O₃)_y.

Fig. 6. Dependence of temperature on ionic transport number of (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10-y}(In₂O₃)_y.
Composition $y=0.08$, $\log(P_{O_2}'/P_{O_2}'')$ = ○ 0.68, △ 0.41.

イオン輸率の温度依存性について検討した。その結果の一例を図6に示す。すべての焼結体において測定温度800~1000°C、高酸素分圧領域では酸素イオン輸率がほぼ1.0であった。すなわち、この測定条件下では電気伝導はイオン伝導機構に支配されており、その導電種は酸素イオンであると言える。したがって、In₂O₃ 置換量の増加に伴う導電率の増大は、導電種の変化に起因するものではなく、蛍石型格子中への In₂O₃ の置換量の増加と Y₂O₃ との陽イオン半径の相違に起因していると推察した。

各種 In₂O₃-Y₂O₃ 組成焼結体の導電率の経時安定性について検討した。図7に作製した各焼結体の900°Cにおける導電率の経時変化を示す。In₂O₃ 量 2 mol% ($y=0.02$) では保持時間50hまでに導電率の低下は認められなかったが、In₂O₃ 量の増加とともに導電率の経時的な低下が観測され、In₂O₃ 量 8 mol% ($y=0.08$) では保持時間50 hにおいても導電率は安定しなかった。Morozova ら¹¹⁾ は In₂O₃-ZrO₂ 系固溶体の1100°Cでの導電率の経時変化と生成相の関係を検討し、導電率の経時的な低下は固溶体の分解に起因すると報告している。In₂O₃-ZrO₂ 系固溶体の分解については Sasaki ら⁷⁾ も指摘しており、1300°Cでの長時間の

Fig. 7. Dependence of annealing time on conductivity of $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10-y}(\text{In}_2\text{O}_3)_y$ at 900°C .
 $\bigcirc$ $y=0.02$, $\triangle$ $y=0.05$, $\square$ $y=0.08$.

アニールによる In_2O_3 固溶体と $m\text{-ZrO}_2$ 固溶体の生成を報告している。本実験で導電率を測定した焼結体の生成相を X 線回折試験により調べたところ、蛍石型立方晶単一相のままであり、 In_2O_3 固溶体及び $m\text{-ZrO}_2$ 固溶体の生成は認められなかった。これはアニール温度の影響であり、実際には X 線的に同定されない程度の分解が生じて導電率の経時変化が生じたものと考えられる。また、 In_2O_3 量 2 mol% ($y=0.02$) 焼結体では In_2O_3 含有量が少量であることに加え、 Y_2O_3 が ZrO_2 の安定化に十分に寄与し、蛍石型立方晶固溶体の分解及び導電率の経時変化を抑制したものと考えられる。

3.3 焼結体の導電性に及ぼす In_2O_3 - ZrO_2 組成比の影響

3.2 節で蛍石型立方晶単一相領域で In_2O_3 - Y_2O_3 組成比を変化させた場合、 In_2O_3 量の増加とともに導電率の初期値は高い値となるものの、経時的には低下しやすい傾向にあることが明らかとなった。この結果をふまえると、 Y_2O_3 を十分に含有する組成において、 ZrO_2 の一部を In_2O_3 で置換することにより ZrO_2 に対する添加物総量が 10 mol% 以上の組成においても導電率が比較的高く、経時的に低下しにくい焼結体を得られるものと考えられる。

そこで、 Y_2O_3 量を 8 mol% 一定とし、 ZrO_2 の一部を In_2O_3 で置換した $(\text{ZrO}_2)_{0.92-z}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{In}_2\text{O}_3)_z$ 焼結体 ($z=0.02\sim0.07$) を作製して導電性を検討した。

作製した各焼結体の結晶相を X 線回折試験により調査したところ、すべての焼結体で蛍石型立方晶単一相であった。また、各焼結体の熱エッチング面を SEM 観察したところ、粒径は約 $5\mu\text{m}$ であり、安定化剤総量の影響はほとんど認められず、かさ密度の測定結果から算出した相対密度は 95~97% であった。

各焼結体の導電性を起電力法による酸素イオン輸率の測定及び複素インピーダンス法による導電率測定により検討した。なお、この際には各焼結体の気孔率はかさ密度の測定結果及び SEM 観察からなるべく同一であることを確認してポアの影響が各焼結体で同一であると見なした。

まず、酸素濃度電池による起電力法により各焼結体の起電力を測定して酸素イオン輸率を算出した。その結果、測定温度 800~1000°C、高酸素分圧領域では酸素イオン輸率はほぼ 1.0 であった。

Fig. 8. Arrhenius plots of conductivities of $(\text{ZrO}_2)_{0.92-z}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{In}_2\text{O}_3)_z$.
 $\bigcirc$ $z=0.02$, $\triangle$ $z=0.04$, $\square$ $z=0.07$.

Fig. 9. Dependence of composition on conductivity of $(\text{ZrO}_2)_{0.92-z}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{In}_2\text{O}_3)_z$.
 $\bigcirc$ $\bullet$ 900°C , $\triangle$ $\blacktriangle$ 800°C , $\square$ $\blacksquare$ 700°C .
 $\bigcirc\triangle\square$ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ ceramics, $\bullet\blacktriangle\blacksquare$ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics.

次に、各焼結体の導電率の温度依存性を $\log \sigma T - 1/T$ プロットしたものを図 8 に示す。直線の傾きから求めた導電率の活性化エネルギーは 96~117 kJ/mol の範囲で ZrO_2 と In_2O_3 の組成比に影響されておらず、また 3.1 及び 3.2 節で得られた値ともほぼ一致していた。これらのことから、各焼結体の電気伝導機構は酸素イオンによるイオン伝導機構であると考えられる。

図 9 に 700~900°C における $(\text{ZrO}_2)_{0.92-z}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{In}_2\text{O}_3)_z$ 焼結体 ($z=0.02\sim0.07$) の In_2O_3 - ZrO_2 組成比と導電率の関係を示す。図には In_2O_3 を置換せずに Y_2O_3 のみを添加して同様に作製した YSZ 焼結体についても示した。 In_2O_3 置換量の増加に伴い導電率はわずかに低下したが、導電率に及ぼす In_2O_3 - ZrO_2 組成比の影響は非常に小さかった。焼結体の生成相、かさ密度、粒径等に変化は認

Fig. 10. Dependence of annealing time on conductivity of (ZrO₂)_{0.92-x}(Y₂O₃)_{0.08}(In₂O₃)_x at 900°C.
○ $z=0.02$, △ $z=0.04$, □ $z=0.07$.

められなかったことから、In₂O₃置換量の増加に伴う導電率のわずかな低下は、安定化 ZrO₂ において安定化剤が高濃度になった場合の特徴的な導電率の低下⁸⁾に相当するものであると考えられる。この結果を安定化剤総量に対して考えると、同一の安定化剤総量の場合、安定化剤が Y₂O₃ のみの場合に比較して In₂O₃ を導入することにより導電率は著しく増大しており、3.2節の結果と一致している。

図10に各種 In₂O₃-ZrO₂ 組成焼結体の900°Cにおける導電率の経時変化を示す。In₂O₃ 置換量に対して導電率の初期値はわずかに異なるものの保持時間50h までに導電率の低下はほとんど認められなかった。

以上のことから、Y₂O₃ を十分に含有させて ZrO₂ の一部を In₂O₃ で置換することにより ZrO₂ に対する添加物総量が10 mol%以上の組成においても導電率が比較的高く、経時変化のない焼結体を得られることが明らかとなった。

4. 結 言

固相法により各種組成の ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ 系焼結体を作製し、その導電性について検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) (ZrO₂)_{1-2x}(Y₂O₃)_x(In₂O₃)_x 焼結体 ($x=0.04\sim$

0.06) の導電率は CaO や Y₂O₃ で安定化した ZrO₂ の場合と同様に安定化剤総量に対して極大値をとることが分かった。

(2) (ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10-y}(In₂O₃)_y 焼結体 ($y=0.02\sim 0.08$) において In₂O₃ 置換量の増加とともに導電率の初期値は増大したが、経時的に低下しやすくなる傾向が認められた。

(3) (ZrO₂)_{0.92-z}(Y₂O₃)_{0.08}(In₂O₃)_z 焼結体 ($z=0.02\sim 0.07$) の導電率は In₂O₃ 置換量の増加とともにわずかに低下したが、安定化剤総量の増加に対しても導電率は十分に高い値を保った。また、経時的には In₂O₃ 置換量が増加するにもかかわらず安定であった。

(4) 作製した ZrO₂-Y₂O₃-In₂O₃ 系酸化物焼結体の電気伝導機構は、大気中、400~900°Cの測定条件下ではイオン伝導機構が支配的であると考えられ、起電力法による酸素イオン輸率の測定結果から、大気中、800~1000°Cの測定条件下の酸素イオン輸率は1.0であった。

文 献

- 1) 斎藤安俊, “ジルコニアセラミックス1”, 宗宮重行編, 内田老鶴圃 (1983) pp. 109-25.
- 2) 例えば, T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339-76 (1970).
- 3) 例えば, D. K. Hohnke, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 777-84 (1980).
- 4) C. Schusterius and N. N. Padurow, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **30**, 235-39 (1953).
- 5) L. V. Morozova, P. A. Tikhonov and V. B. Glushkova, *Zh. Neorg. Khim.*, **34**, 2980-83 (1989).
- 6) L. V. Morozova, P. A. Tikhonov, O. V. Egorova and V. B. Glushkova, *Zh. Prikl. Khim.*, **62**, 942-43 (1989).
- 7) K. Sasaki, P. Bohac and L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 689-98 (1993).
- 8) 例えば, J. F. Baumard and P. Abelard, “Advances in Ceramics, Vol. 12”, American Ceramic Society, Columbus, OH (1984) pp. 555-71.
- 9) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 756 (1976).
- 10) J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **8**, 201-07 (1983).
- 11) L. V. Morozova, V. P. Popov, P. A. Tikhonov and V. B. Glushkova, *Zh. Prikl. Khim.*, **59**, 2454-57 (1986).