TiO₂ をドーブした YSZ の全電気伝導度測定小林 清[†]・加藤欽也・川島 健^{*}・山口 周・井口義章

名古屋工業大学材料工学科, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町

^{*}東京ガス(株)基礎技術研究所, 105-0014 東京都港区芝浦 1-16-25Total Electrical Conductivity Measurements of TiO₂ Doped YSZ CeramicsKiyoshi KOBAYASHI[†], Kinya KATO, Tsuyoshi KAWASHIMA^{*}, Shu YAMAGUCHI and Yoshiaki IGUCHI

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555

^{*}Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd., 1-16-25, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-0014

Total conductivities of yttria stabilized zirconia ceramics in series samples of $(\text{YO}_{1.5})_{0.250-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2}$ and $(\text{YO}_{1.5})_{0.550-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2}$ prepared through sol-gel route and transparent zirconia $(\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933})$ have been measured by an ac impedance method as a function of oxygen partial pressure, p_{O_2} , between 1073 and 1273 K. The total conductivity showed an increase with decreasing the oxygen partial pressure at low p_{O_2} region by the enhanced contribution of the partial electronic conductivity. The partial conductivity of oxide ions, which is independent of p_{O_2} , slightly decreased with increasing the TiO₂ content both of $(\text{YO}_{1.5})_{0.250-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ and $(\text{YO}_{1.5})_{0.550-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$. The partial conductivity of electrons, proportional to $-1/4$ power of p_{O_2} , showed a marked increase with increasing TiO₂ concentration at the same temperature and p_{O_2} conditions. Substitution of Ti⁴⁺ for Zr⁴⁺ decreases the formation enthalpy of oxygen vacancy, resulting in an increase of the concentration of electrons.

[Received February 3, 1998; Accepted August 10, 1998]

Key-words: TiO₂ doped YSZ, Stabilized zirconia, Mixed conductor, Electrical conductivity, Defect chemistry

1. 緒 言

イットリア安定化ジルコニア(YSZ)はその化学的な安定性, 高い酸素イオン伝導性などから, 酸素センサーや固体燃料電池(SOFC)の電解質として応用されている. このYSZにn型酸化物半導体であるTiO₂あるいはp型の酸化物半導体であるTb₄O₇, MnO₂-δをドーブすることにより酸化物イオン-電子及び酸化物イオン-正孔混合伝導体となることが報告されている^{1)~5)}. これらの混合伝導体を電極に用いることにより電解質, 電極ともにYSZを基とする新たな燃料電池セルが提案されている⁶⁾.

LiouとWorrellは, TiO₂をドーブしたYSZが高温, 低酸素分圧領域で酸化物イオンと電子が伝導する混合伝導体となることを報告し, 燃料電池の燃料極側の電極材料, 酸素透過膜材料等としての応用を提案した²⁾. YSZへのTiO₂の添加による影響についてはこれまでにいくつかの報告があり結晶粒の成長が促されること⁷⁾, 酸化物イオン伝導の結晶粒界における抵抗が低下すること⁸⁾, 更に電子の部分電気伝導度が増加すること^{1), 2), 9)~11)}が報告されている. TiO₂をドーブしたYSZの電子の部分電気伝導度については973から1673 Kで5から10 mol% TiO₂をドーブしたYSZについて測定されているが, その酸素分圧依存性については酸素分圧(p_{O_2})に依存しない²⁾, $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ に比例⁹⁾, $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ に比例する^{10), 11)}という異なる結果が報告されており, TiO₂をドーブしたYSZの欠陥構造あるいは酸化物イオン, 電子の部分電気伝導度とTiO₂濃度との関係についてはいまだ不明な点が多い. 本研究では前報¹²⁾で報告したように, ゼル-ゲル法による合成を用いると過飽和にTiO₂を固溶した螢石型固溶体が生成することを利用し, 種々の濃度のTiO₂をドーブしたYSZの導電特性を検討し, TiO₂の添加が導電特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

2.1 試料合成

TiO₂のドーブによるYSZの酸化物イオン伝導度, 電子の部分電気伝導度の影響を検討するため, YO_{1.5}濃度を一定に保ちながらTiO₂濃度の異なる試料を作製した. また1773 Kの生成相図¹²⁾を参考にしてTiO₂の固溶限が大きい $(\text{YO}_{1.5})_{0.250-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2}$ とYO_{1.5}濃度の高い $(\text{YO}_{1.5})_{0.550-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2}$ の試料を作製した. 作製した試料の組成は $(\text{YO}_{1.5})_{0.250-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ では $x=0, 0.077, 0.128, 0.171$ であり, $(\text{YO}_{1.5})_{0.550-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ では $x=0, 0.068, 0.135$ である. 1273 Kの固溶限は前者では $x=0.10$ であり, 後者では $x=0.18$ であると推定されている¹²⁾. したがって $(\text{YO}_{1.5})_{0.250-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$, $x=0.128, 0.171$ は測定温度域ではTiO₂を過剰に含む過飽和固溶体である. この過飽和固溶体は空气中で測定終了までの時間に相当する約20 dの熱処理では螢石構造相とパイロクロア構造を持つY₂Ti₂O₇相に相分解しないことを粉末X線回折により確認した.

ゾル-ゲル法によるZrO₂-YO_{1.5}-TiO₂系酸化物の合成は, 別報で報告した方法を用いた¹³⁾. 種々の組成の湿潤ゲルを373 Kの恒温槽内で24h以上乾燥させた後, 粉碎し, 空气中, 1073 Kで2hの熱処理により脱水, 及び残留溶媒を分解させて酸化物原料を得た. この酸化物原料を再び粉碎した後, 10 t/cm²の圧力で直径1 cm, 厚さ約2 mmのペレットに成形した. 試料の焼結密度を上げるため, 成形体は同組成のゾル溶液に浸した後, 真空デシケーター内で減圧して溶液を含浸し, その後473 Kの恒温槽内で乾燥させた. この含浸と乾燥を10回繰り返した後, 1073 Kで1h焼成した. この一連の処理を10回繰り返した後, 空气中, 1773 Kで10hの熱処理を行って焼結した. 得られた試料は電気伝導度測定用に約3×5×2 mmの角柱状の大きさに加工した. 作製した試料の焼結密度はいずれも90%以上であった.

ゾル-ゲル法により合成した試料に加えて, 透光性ジルコニア(東ソー製)の全電気伝導度測定も行った. 透光性ジルコニア

[†] 現在: 通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所, 305-8565 つくば市東 1-1
Now with National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1, Higashi, Tsukuba-shi 305-8565

アは TiO₂ ドープにより 100 から 200 μm 程度まで大きく結晶粒を成長させたものである。透光性ジルコニアの組成は $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ で、150 MPa の圧力で 1773 K, 1h, Ar 雰囲気中で HIP 処理した後、再酸化されたものであると報告されており、その焼結密度はほぼ 100% と考えられる⁷⁾。

本研究で用いた試料はいずれも粉末 X 線回折分析により立方晶蛍石構造単相であることを確認した。

2.2 全電気伝導度測定

全電気伝導度は交流 2 端子法により測定した。電気伝導度測定用の試料の電極面には金ペースト (No. 8556, 徳力化学製) を塗布した後、金板で挟み、ばねを用いて応力を加えて電気的な接触を保った。ペーストは純酸素雰囲気中、1273 K で 12h 焼き付けた。全電気伝導度はインピーダンスアナライザー (エスエフ回路設計ブロック製, S-5720B) を用い、印加電圧は 100 mV, 1 Hz から 100 kHz の掃引周波数で測定した。酸素分圧 p_{O_2} と標準圧力 P° (1.01315×10^5 Pa) の比で与えられる酸素 fugacity (P_{O_2}) は $\text{O}_2 + \text{Ar}$, $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{CO}_2$ 混合ガスを用いて 10^{-20} から 1 の範囲で変化させ、その P_{O_2} は試料付近に取り付けたジルコニア酸素センサーを用いて測定した。 $(\text{YO}_{1.5})_{0.550}(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ の試料については空気中での全電気伝導度測定のみを行った。測定温度は 1273, 1173, 1073 K で、試料温度が測定温度 ± 1 K となるように温度コントローラー (Chino 製, Model-DB) を用いて制御した。いずれの試料、温度、 P_{O_2} においても測定した全電気伝導度は可逆的であることを確認した。

3. 結 果

図 1 に $\text{Zr}_{0.750}\text{Y}_{0.250}\text{O}_{1.875}$ の試料の純酸素雰囲気中、1073, 1173, 1273 K における複素インピーダンスプロットを示す。いずれの温度においても複素インピーダンスプロットはつぶれた半円形を示している。本研究では図 2 に示した等価回路を仮定してバルクの抵抗を求めた。この図中の $R_{\text{O}^{2-}}$, R_n はそれぞれ酸化物イオン伝導及び電子伝導の抵抗成分、 R_{gb} , C_{gb} はそれぞれ粒界における抵抗と容量成分、 C_g は幾何学容量、 $Z_{\text{electrode}}$ は電極反応インピーダンスを示す。この等価回路から図 1 に示した Z_{real} 軸との交点のうち、小さい値がバルクの抵抗値に相当する。

図 3 は $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ の組成で表される透光性ジルコニアを 1273 K, $P_{\text{O}_2} = 10^{-19}$, 10^{-17} , 10^{-15} , 1 で平衡させた場合の複素インピーダンスプロットを示す。 $P_{\text{O}_2} = 1.0$ では酸化物イオン伝導が優勢であるため、電極インピーダンスによるつぶれた半円形のスペクトルが測定されている。図 1 と図 3 に示すようにゾルゲル法を用いて作製した試料と $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ の $P_{\text{O}_2} = 1.0$ でのインピーダンスプロットを比較すると、

Fig. 1. Impedance spectra of $\text{Zr}_{0.750}\text{Y}_{0.250}\text{O}_{1.875}$ measured at 1073, 1173 and 1273 K under $\log P_{\text{O}_2} = 0$.

Fig. 2. Equivalent circuit employed for the analysis of TiO₂ doped YSZs. $R_{\text{O}^{2-}}$, R_{gb} , R_n , C_{gb} , C_g , $Z_{\text{electrode}}$ are the ionic resistance, grain boundary resistance, electronic resistance, grain boundary capacitance, geometric capacitance and electrode impedance, respectively.

Fig. 3. Impedance spectra of transparent zirconia with the composition of $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ measured at 1273 K under $\log P_{\text{O}_2} = 0, -15, -17$ and -19 .

$\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ では対称的なつぶれた半円形をしているのに対し、ゾルゲル法を用いて作製した試料では非対称な形状をしている。この形状の違いはゾルゲル法による試料では低周波域で粒界のインピーダンスの影響が現れているためと考えられる。また $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ (透光性ジルコニア) は粒界による影響は無視できるほど小さいと考えられる。以上の比較からインピーダンスプロットから求めた抵抗はバルクの抵抗に相当するものと判断した。一方、図 3 に示すように P_{O_2} の低下とともにインピーダンスプロットは周波数によらず Z_{real} 軸上の 1 点に収束している。これは図 2 に示した R_n が低下したためである。

図 4 にゾルゲル法により合成した種々の組成の試料の P_{O_2} と全電気伝導度 (σ_t) の関係を、図 5 に $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ の P_{O_2} と σ_t の関係を示す。高 P_{O_2} 領域では酸化物イオン伝導が優勢であるため、 σ_t は P_{O_2} によらず一定の値を示すが、 $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$, $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}(\text{Zr}_{0.579}\text{Ti}_{0.171})\text{O}_2$, $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}(\text{Zr}_{0.622}\text{Ti}_{0.128})\text{O}_2$ の組成の試料は低酸素分圧領域で電子伝導が優勢となるために σ_t が増加し、その傾きは $-1/4$ に漸近している。 $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$, $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}(\text{Zr}_{0.622}\text{Ti}_{0.128})\text{O}_2$ 及び $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-18}$ 領域における $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}(\text{Zr}_{0.579}\text{Ti}_{0.171})\text{O}_2$ の電子の部分電気伝導度の P_{O_2} 依存性を調べるため、高 P_{O_2} 領域の σ_t から見積もられた酸化物イオンの部分電気伝導度を σ_t から引いて電子の部分電気伝導度を求めたところ、図 4 と図 5 に示したようにいずれの組成、温度においても P_{O_2} の 0.22 から 0.24 乗に比例していた。これらの結果からも $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$, $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}(\text{Zr}_{0.579}\text{Ti}_{0.171})\text{O}_2$, $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}(\text{Zr}_{0.622}\text{Ti}_{0.128})$

Fig. 4. Variation of the total conductivity, σ_t , with oxygen fugacity, P_{O_2} for $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.750-x}Ti_x)O_2$ at 1273 K. Partial conductivity of electrons, σ_n calculated from the total conductivity, σ_t , and the partial conductivity of oxide ions, $\sigma_{O^{2-}}$ by $\sigma_n = \sigma_t - \sigma_{O^{2-}}$ is plotted by a dotted broken line. The results of the least square fit using Eq. (8) and calculated $\sigma_{O^{2-}}$ and σ_n are also plotted.

Fig. 5. Variation of σ_t with P_{O_2} for transparent zirconia ($Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933}$) supplied by Tosoh Co., Ltd. Partial conductivity of electrons, σ_n calculated from the total conductivity, σ_t , and the partial conductivity of oxide ions, $\sigma_{O^{2-}}$ by $\sigma_n = \sigma_t - \sigma_{O^{2-}}$ is plotted by a dotted broken line. The results of the least square fit using Eq. (8), calculated $\sigma_{O^{2-}}$ and σ_n are super imposed.

O_2 及び $P_{O_2} \geq 10^{-18}$ 領域における $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.579}Ti_{0.171})O_2$ の電子の部分電気伝導度は $P_{O_2}^{-1/4}$ に比例していると考えられる。

低 P_{O_2} において、 $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.579}Ti_{0.171})O_2$ の全電気伝導度の傾きは $-1/4$ からの偏倚が観察された。 $P_{O_2} = 10^{-18}$ で平衡させた $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.579}Ti_{0.171})O_2$ の粉末 X 線回折から、蛍石構造相から蛍石構造相とパイロクロア構造を持つ $Y_2Ti_2O_7$ 相の混合相に相分解したことが確認された。

4. 考 察

4.1 欠陥構造

本研究で測定された酸素分圧領域は、Kröger-Vink の表記法¹⁴⁾を用いると準化学反応式(A)で表したように Y^{3+} イオンが Zr^{4+} イオンサイトに置換し、その電荷補償により生成した酸化物イオン空孔が優勢な欠陥種である外因性領域にある。

ここで、 Y'_{Zr} は相対電荷 -1 価の Zr^{4+} サイト上の Y^{3+} イオンを、 $O_O^\times$, $V_O^{\bullet\bullet}$ はそれぞれ酸化物イオン格子上的酸化物イオン、相対電荷が $+2$ 価の酸化物イオン空孔を示す。試料がある温度、 P_{O_2} で平衡している場合、雰囲気中の酸素ガスと酸化物イオンとの間には以下に示した準化学平衡が成立する。

ここで、 e' は自由電子を表す。反応式(B)の平衡定数、 K_{Vg} は次の関係で与えられる。

$$K_{Vg} = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $[V_O^{\bullet\bullet}]$, n はそれぞれ酸化物イオン空孔と自由電子の濃度を示している。

真性イオン化反応とその平衡定数 K_i は自由電子、 e' と正孔、 $h^\cdot$ 、及びそれぞれの濃度、 n , p を用いて以下のように与えられる。

$$K_i = np \quad (2)$$

低 P_{O_2} 雰囲気中で平衡させた試料は黒く着色し、その色が TiO_2 濃度が増加するほど濃く着色したこと、EPR スペクトルから $Ti_{Zr}^\cdot$ の生成が確認されていること¹⁵⁾ から Ti イオンの還元が生じていると推定されている。また XPS¹⁶⁾、着色法¹⁷⁾ による測定から TiO_2 をドープした YSZ 中で Ti^{2+} イオンの生成は観測されていないことから、以下の準化学反応式で表される 3 価の Ti^{3+} イオン (相対電荷 -1 価) のみが生成していると仮定できる。

ここで、 $Ti_{Zr}^\cdot$, $Ti_{Zr}^\cdot$ は Zr^{4+} サイト上の Ti^{4+} イオン (相対電荷 0) と Ti^{3+} イオン (相対電荷 -1) を表す。準化学反応(D)の平衡定数 (K_{Ti}) は $Ti_{Zr}^\cdot$, $Ti_{Zr}^\cdot$ の濃度 $[Ti_{Zr}^\cdot]$, $[Ti_{Zr}^\cdot]$ を用いて以下の関係で与えられる。

$$K_{Ti} = \frac{[Ti_{Zr}^\cdot]}{[Ti_{Zr}^\cdot] n} \quad (3)$$

Kawashima らは種々の濃度の TiO_2 を含む YSZ を 1273 K, $\log P_{O_2} = -18$ で還元し、その重量変化から酸素不定比性を測定した結果、 $Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933-\delta}$ の酸素不定比性、 δ の値は 0.0129 であることを報告している¹⁶⁾。したがって、 $[V_O^{\bullet\bullet}]$ の増加分は約 19% である。また還元された $Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933-\delta}$ の XPS スペクトルから、1273 K, $\log P_{O_2} = -18$ での $[Ti_{Zr}^\cdot]$ の値は約 0.0094 であり、 $[Y'_{Zr}]$ の約 7% である¹⁶⁾ ことが報告されている。これらの結果から $Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933-\delta}$ の 1273 K, $\log P_{O_2} = -18$ での n の値が 0.0164 となることから前述の酸化物イオン空孔が優勢な外因性領域にあると仮定することが妥当である。したがって、電気的中性条件は以下に与えられる。

$$[Y'_{Zr}] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}] \gg [Ti_{Zr}^\cdot], n, p \quad (4)$$

ここで、 $[Y'_{Zr}]$ は Y'_{Zr} の濃度を示している。(1)式、(2)式、(4)式より下式が導き出される。

$$n = \left(\frac{2K_{Vg}}{[Y'_{Zr}]} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (5)$$

$$p = K_i \left(\frac{[Y'_{Zr}]}{2K_{Vg}} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (6)$$

また(5)式を(3)式に代入すると以下の関係が導かれる。

$$\frac{[Ti_{Zr}^\cdot]}{[Ti_{Zr}^\cdot]} = K_{Ti} \left(\frac{2K_{Vg}}{[Y'_{Zr}]} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (7)$$

本研究における P_{O_2} 領域では $[Ti_{Zr}^\cdot] \ll [Ti_{Zr}^\cdot]$ であるため、

$[\text{Ti}_{\text{Zr}}^{\bullet}]$ は $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ に比例する．したがって n の P_{O_2} 依存性は $\text{Ti}_{\text{Zr}}^{\bullet}$ の生成による影響を受けない．

本研究で測定した P_{O_2} 領域では正孔の部分電気伝導度は無視できると考えられるので、全電気伝導度は以下の関係で与えられる．

$$\sigma_{\text{t}} = \sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{n}}^{\circ} P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (8)$$

ここで、 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 、 $\sigma_{\text{n}}^{\circ}$ はそれぞれ酸化物イオン、 $P_{\text{O}_2}=1.0$ における電子の部分電気伝導度を示す． $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ は $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ 、単位素電荷 (e)、酸化物イオンの移動度 ($\mu_{\text{O}^{2-}}$) を用いて以下の関係で与えられる．

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = 2e\mu_{\text{O}^{2-}}[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] \quad (9)$$

(4)式から外因性領域では $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ は P_{O_2} に依存しないため(9)式から $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ は P_{O_2} に依存しない．それぞれの温度における $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ と $\sigma_{\text{n}}^{\circ}$ の値は最小自乗法を用い、図4に示した σ_{t} の測定結果を(8)式にフィッティングして求めた．図4、図5には計算により求めた σ_{t} 、 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 及び $\sigma_{\text{n}}^{\circ}$ も示されており、 $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}-(\text{Zr}_{0.579}\text{Ti}_{0.171})\text{O}_2$ の低 P_{O_2} 領域でみられた $-1/4$ 乗則から偏倚している P_{O_2} 領域を除けば、測定結果を良く再現していることが分かる．

4.2 酸化物イオン伝導

図6と図7にそれぞれ $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ と $(\text{YO}_{1.5})_{0.550}-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ の $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ - T と温度の逆数の関係を示す．また、図8に $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ と TiO_2 のモル分率 (x) の関係を、図9には図6と図7に示したプロットの直線の傾きから求めた $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ の活性化エネルギー ($E_{\text{O}^{2-}}$) と x の関係を示す． $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ の値はいずれの組成においても x の増加とともに低下している．一方 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ の活性化エネルギーは $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ では x の増加により増加する傾向を示すが、 $(\text{YO}_{1.5})_{0.550}-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ では x の増加により減少する傾向を示した． $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ の $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ と $E_{\text{O}^{2-}}$ の x 依存性は $\text{Zr}_{0.818-x}\text{Y}_{0.182}\text{Ti}_x\text{O}_{1.909}$ ⁹⁾、 $\text{Zr}_{0.961-x}\text{Y}_{0.039}\text{Ti}_x\text{O}_{1.981}$ や $\text{Zr}_{0.942-x}\text{Y}_{0.058}\text{Ti}_x\text{O}_{1.971}$ ¹¹⁾ あるいは $\text{Zr}_{0.852(1-x)}\text{Y}_{0.148(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{1.926+0.074x}$ ¹⁸⁾ と同様の傾向である．また $(\text{YO}_{1.5})_{0.550}-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ で得られた $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ と $E_{\text{O}^{2-}}$ の x 依存性は $(\text{YO}_{1.5})_{0.500}-(\text{Zr}_{0.500-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ の結果¹⁹⁾ とよく一致していることから $E_{\text{O}^{2-}}$ の x 依存性は $\text{YO}_{1.5}$ 濃度に影響されており、 $\text{YO}_{1.5}$ 濃度が高い組成領域では $E_{\text{O}^{2-}}$ が x の増加により低下する傾向にあると推定される．

倉持らは $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ を一定に保ちながら格子定数を変化させた $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ 固溶体の $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ は、 In_2O_3 濃度が高いほど、すなわち格子定数が小さいほど $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ が高くなると報告している²⁰⁾． ZrO_2 - $\text{YO}_{1.5}$ - TiO_2 系固溶体では $\text{YO}_{1.5}$ 濃度を一定に保ちながら TiO_2 濃度を変化させると格子定数は TiO_2 濃度の増加とともに減少する^{21),22)}．本研究で用いた試料は $\text{YO}_{1.5}$ 濃度が一定であることから、 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ が優勢な P_{O_2} 領域での $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ 、すなわち準化学反応式(A)により生成した $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ は x に依存せず一定であり格子定数だけを変化させたものと見なすことができる．しかし TiO_2 をドーブした YSZ の $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ の x 依存性は倉持らの報告と逆の傾向にあることから、 ZrO_2 系固溶体の $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ はマクロな格子の大きさのみではなくイオン半径の違いにより生じる局所的な歪みの影響を強く反映している可能性が高い．

近年、YSZ 中の酸化物イオン空孔の捕獲を伴うクラスターは異種電荷を持つ構造欠陥間のクーロン力により生成するのではなく、ドーパントイオンと母結晶イオンのイオン半径の違いにより生じる局所歪みを緩和するように酸化物イオン空孔が局在化してクラスターを形成するというモデルが提案されている²¹⁾．このモデルによれば8配位での Zr^{4+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} のイオン半径の文献値²²⁾はそれぞれ0.84, 1.019, 0.74 nm であり、最

Fig. 6. Relationship between the product of the partial conductivity of oxide ions and temperature, $\sigma_{\text{O}^{2-}} \cdot T$, and reciprocal temperature for $(\text{YO}_{1.5})_{0.250}-(\text{Zr}_{0.750-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ and $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$; $x=0$ (●), 0.059 (○), 0.128 (△), 0.171 (□) and $\text{Zr}_{0.772}\text{Y}_{0.134}\text{Ti}_{0.094}\text{O}_{1.933}$ (▲). Superimposed are the reported results for polycrystalline $(\text{YO}_{1.5})_{0.148}-(\text{Zr}_{0.852-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ with $x=0$ (---), 0.046 (----), 0.069 (— · —) and 0.093 (— · — · —) and single-crystalline $(\text{YO}_{1.5})_{0.182}-(\text{Zr}_{0.818-y}\text{Ti}_y)\text{O}_2$ with $y=0.046$ (-----) and 0.091 (.....).⁹⁾

Fig. 7. Relationship between the product of the partial conductivity of oxide ions and temperature, $\sigma_{\text{O}^{2-}} \cdot T$, and reciprocal temperature for $(\text{YO}_{1.5})_{0.550}-(\text{Zr}_{0.450-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$; $x=0$ (●), 0.068 (○) and 0.135 (△). Superimposed are the reported results for polycrystalline $(\text{YO}_{1.5})_{0.500}-(\text{Zr}_{0.500-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ with $x=0$ (.....) and 0.111 (— · —), respectively.¹⁹⁾

もイオン半径の小さい Ti^{4+} に酸化物イオン空孔が局在化したクラスター、 $(\text{Ti}_{\text{Zr}}^{\bullet}\text{V}_{\text{O}}^{\bullet})$ が生成する可能性が高い．Li と Chen は TiO_2 をドーブした正方晶安定化ジルコニアの EX-

Fig. 8. Variation of $\log \sigma_{O_2^-}$ with mol fraction of TiO_2 ; (a) in $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.750-x}Ti_x)O_2$ and (b) in $(YO_{1.5})_{0.550}-(Zr_{0.450-x}Ti_x)O_2$. The results for $(YO_{1.5})_{0.148}-(Zr_{0.852-x}Ti_x)O_2^{(9)}$ and $(YO_{1.5})_{0.500}-(Zr_{0.500-x}Ti_x)O_2^{(19)}$ are also plotted by broken lines for comparison in (a) and (b), respectively.

Fig. 9. Variation of $E_{O_2^-}$ with mole fraction of TiO_2 ; (a) in $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.750-x}Ti_x)O_2$ and (b) in $(YO_{1.5})_{0.550}-(Zr_{0.450-x}Ti_x)O_2$. The results for $(YO_{1.5})_{0.148}-(Zr_{0.852-x}Ti_x)O_2^{(9)}$ (—●—) and $(YO_{1.5})_{0.500}-(Zr_{0.500-x}Ti_x)O_2^{(19)}$ (—□—) are also plotted for comparison in (a) and (b), respectively. Relationship between mole fraction of TiO_2 and the apparent activation energy of the partial conductivity for electrons at unit P_{O_2} determined in the present study is also plotted for $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.750-x}Ti_x)O_2$ (■) and $Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933}$ (●). The reported results for $(YO_{1.5})_{0.148}-(Zr_{0.852-x}Ti_x)O_2^{(25,26)}$ (△), $Zr_{0.835}Y_{0.145}Ti_{0.02}O_{1.927}$ (▲), $(YO_{1.5})_{0.182}-(Zr_{0.818-x}Ti_x)O_2^{(9)}$ (▼) and $Zr_{0.818}Y_{0.182}O_{1.909}^{(24)}$ (□) are also plotted for comparison.

Fig. 10. Arrhenius plot of the partial conductivity of electrons at unit P_{O_2} , σ_n° , for $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.750-x}Ti_x)O_2$ with $x=0.128$ (△), 0.171 (○) and $Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933}$ (▲). The results for $Zr_{0.818}Y_{0.182}O_{1.909}^{(24)}$ (—), $(YO_{1.5})_{0.182}-(Zr_{0.818-x}Ti_x)O_2^{(9)}$ with $x=0.068$ (---), 0.091 (—) and $(YO_{1.5})_{0.148}-(Zr_{0.852-x}Ti_x)O_2^{(25)}$ with $x=0.046$ (—) and $0.091^{(26)}$ (—) are also plotted for comparison.

AFS 測定から Ti イオン周りの酸素イオンの平均配位数は 8 より小さいことを報告している²¹⁾。この結果は $(Ti_{\frac{1}{2}}V\ddot{O})$ の生成を支持しているものと考えられる。またクラスター濃度は x の増加とともに増加するため、酸化物イオン伝導に有効な $[V\ddot{O}]$ が減少することになる。したがって TiO_2 濃度が増加するにつれて $\sigma_{O_2^-}$ が低下することが予想され、本研究で得られた結果と定性的に一致している。

4.3 電子伝導

(8)式の最小自乗法により求めた $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.579}Ti_{0.171})O_2$, $(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.662}Ti_{0.128})O_2$, $Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933}$ の σ_n° のアレニウスプロットを図10に示す。比較のため $Zr_{0.818}Y_{0.182}O_{1.909}^{(24)}$, $(YO_{1.5})_{0.182}-(Zr_{0.750}Ti_{0.068})O_2$, $(YO_{1.5})_{0.182}-(Zr_{0.727}Ti_{0.091})O_2^{(9)}$, $(YO_{1.5})_{0.148}-(Zr_{0.806}Ti_{0.046})O_2^{(25)}$, $(YO_{1.5})_{0.148}-(Zr_{0.761}Ti_{0.091})O_2^{(26)}$ の σ_n° の報告値もプロットした。いずれの結果においても σ_n° の値は TiO_2 濃度の増加とともに増加している。また表1と図9(a)に示したように、アレニウスプロットの勾配から求めたこれらの σ_n° の活性化エネルギー (E_{an}) の値は、 TiO_2 のドーピングにより1.3から2.4 eV 低下している。

(1)式の $K_{V\ddot{O}}$, 酸化物イオン空孔の生成反応におけるエンタルピー変化 ($\Delta H_{V\ddot{O}}$) とエントロピー変化 ($\Delta S_{V\ddot{O}}$) の間には以下の関係が成立する。

$$K_{V\ddot{O}} = \exp\left(\frac{\Delta S_{V\ddot{O}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V\ddot{O}}}{kT}\right). \quad (10)$$

ここで、 k , T はそれぞれボルツマン定数、絶対温度を示している。したがって(5)式、(10)式から n は

$$n = \left(\frac{2}{[Y_{Zr'}]}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{V\ddot{O}}}{2k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V\ddot{O}}/2}{kT}\right) P_{O_2}^{-1/4} \quad (11)$$

で与えられる。 $\Delta S_{V\ddot{O}}$ と μ_n の温度依存性が無視できると仮定す

Table 1. Apparent Activation Energy for the Partial Conductivity of Electrons (E_{an}) in Ytria Stabilized Zirconia Doped with Various Amount of TiO₂

Sample Composition	E_{an} / eV	Reference
(YO _{1.5}) _{0.250} -(Zr _{0.622} Ti _{0.128})O ₂	2.56	this study
(YO _{1.5}) _{0.230} -(Zr _{0.579} Ti _{0.171})O ₂	1.75	this study
Zr _{0.772} Y _{0.134} Ti _{0.094} O _{1.933}	2.82	this study (Transparent ZrO ₂)
(YO _{1.5}) _{0.182} -(Zr _{0.750} Ti _{0.068})O ₂	2.72	ref. 9
(YO _{1.5}) _{0.182} -(Zr _{0.727} Ti _{0.091})O ₂	2.84	ref. 9
(YO _{1.5}) _{0.148} -(Zr _{0.806} Ti _{0.046})O ₂	2.80	dc-polarization measurements ref. 25
(YO _{1.5}) _{0.148} -(Zr _{0.761} Ti _{0.091})O ₂	2.73	dc-polarization measurements ref. 26
Zr _{0.832} Y _{0.148} O _{1.926}	4.08	ref. 24

ると E_{an} と ΔH_{V0} の間には以下の関係が成立する。

$$E_{an} = \frac{1}{2} \Delta H_{V0} \quad (12)$$

E_{an} の値は価電子帯、伝導帯の電子構造に依存する。TiO₂ をドーピングした YSZ の E_{an} 値は YO_{1.5} 濃度によらず $0.128 \geq x \geq 0.046$ では ZrTiO₄ の E_{an} 値 (2.6 eV)²⁷⁾ に近く、また $x=0.171$ の E_{an} 値は Y₂Ti₂O₇ の E_{an} 値 (3.1 eV)²⁸⁾ よりも TiO₂ の E_{an} 値 (2.2 eV)²⁹⁾ に近いことが分かる。YSZ, TiO₂ をドーピングした YSZ の価電子帯はいずれも O2p 軌道からなる³⁰⁾。したがって TiO₂ のドーピングによる E_{an} の低下は、伝導帯が Zr4d 軌道から Zr4d と Ti3d の混成軌道 ($0.128 \geq x \geq 0.046$) あるいは Ti3d 軌道 ($x=0.171$) に変化したことが原因と考えられる。この電気伝導度測定から推定した電子構造の変化は UPS, 光電子分光測定の結果³¹⁾ と良く一致している。TiO₂ の固溶による E_{an} の低下は、 ΔH_{V0} の低下を意味しており、その結果 $[V0]$ が増加するために (B) 式の関係から n が増加して電子の部分電気伝導度が増加したと考えられる。

5. 結 論

ゾル-ゲル法により合成した (YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.750-x}Ti_x)O₂ の組成の TiO₂ をドーピングした YSZ と透光性ジルコニアの全電気伝導度を P_{O_2} と温度の関数として測定した。 $x=0.094$ 以上の TiO₂ をドーピングした YSZ は高 P_{O_2} 領域では酸化物イオン伝導が優勢であるのに対し、低 P_{O_2} 領域では電子伝導度の上昇による全電気伝導度の増加が見られた。欠陥モデルと測定結果から (YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.662}Ti_{0.128})O₂ と Zr_{0.772}Y_{0.134}Ti_{0.094}O_{1.933} の電子の部分電気伝導度は $P_{O_2}^{-1/4}$ に比例する。(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.579}Ti_{0.171})O₂ において電子の部分電気伝導度は $P_{O_2} \geq 10^{-18}$ で $P_{O_2}^{-1/4}$ に比例するのに対し、 $P_{O_2} \leq 10^{-18}$ 領域では $P_{O_2}^{-1/4}$ 則からの偏倚が観察された。電子の部分電気伝導度が $P_{O_2}^{-1/4}$ 則から偏倚した領域である 1273 K, $P_{O_2}=10^{-18}$ で平衡させた (YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.579}Ti_{0.171})O₂ は立方晶蛍石構造相から立方晶蛍石構造相と Y₂Ti₂O₇ 相に相分離していることが明らかになった。

酸化物イオンの部分電気伝導度は TiO₂ 濃度の増加とともに減少し、また電子の部分電気伝導度は TiO₂ 濃度の増加により上昇する。

(YO_{1.5})_{0.250}-(Zr_{0.750-x}Ti_x)O₂ の E_{O_2} は X_{TiO_2} の増加により上昇するのに対し、(YO_{1.5})_{0.550}-(Zr_{0.450-x}Ti_x)O₂ の E_{O_2} は x の増加により低下する傾向を示した。

TiO₂ 濃度の増加による電子の部分電気伝導度の増加は、酸

素イオン空孔の生成エンタルピーの減少によって酸素空孔濃度が増加するため、自由電子濃度が増加したことを反映したものと推定した。

文 献

- 1) B. C. Steele, B. E. Powell and P. K. Moody, Proc. Br. Ceram. Soc., Vol. 10 (1968) pp. 87-102.
- 2) S. S. Liou and W. L. Worrell, *Appl. Phys., A*, **49**, 25-31 (1989).
- 3) P. Han and W. L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4235-45 (1995).
- 4) T. Kawada, N. Sasaki, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **53-56**, 418-25 (1992).
- 5) X. J. Huang and W. Weppner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2173-78 (1996).
- 6) W. L. Worrell, P. Han, Y. Uchimoto and P. K. Davies, "Solid Oxide Fuel Cells IV," Ed. by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1995) pp. 50-57.
- 7) K. Tsukuma, T. Takahata and T. Tsukidate, "Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III," Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc. Inc. (1988) pp. 287-91.
- 8) N. Matsui, *Denki Kagaku*, **58**, 716-22 (1990).
- 9) H. Naito and H. Arashi, *Solid State Ionics*, **53-56**, 436-41 (1992).
- 10) T. Lindegaard, C. Clausen and M. Morgensen, "Proc. 14th Riso Int. Symp. on Materials Science," Ed. by F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. Østergård, Riso Natl. Lab., Roskilde (1993) pp. 311-18.
- 11) A. Kopp, H. Nafe, W. Weppner, P. Kounturos and H. Schubert, "Proc. Intern. Conf. Zirconia V," Ed. by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister and R. H. J. Hannink, Technomic Lancaster, PA (1993) pp. 567-75.
- 12) 小林 清, 加藤欽也, 寺部一弥, 山口 周, 井口義章, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 860-66 (1998).
- 13) 小林 清, 加藤欽也, 寺部一弥, 山口 周, 井口義章, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 782-86 (1998).
- 14) F. A. Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals," North-Holland, Amsterdam, Netherlands (1974) pp. 2-34.
- 15) K. Swider and W. L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3706-11 (1996).
- 16) T. Kawashima, K. Kobayashi and S. Yamaguchi, unpublished work.
- 17) N. Nicolson, J. Maier, F. K. Koschnick and J. M. Spaeth, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **137**, 259-65 (1995).
- 18) L. S. M. Traqueia, T. Pagnier and F. M. B. Marques, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1019-26 (1997).
- 19) P. K. Moon and H. L. Tuller, "Solid State Ionics MRS," Vol. 135, Ed. by G. Naziri, R. A. Huggins and D. F. Shriver, Materials Research Society, Pittsburgh (1989) pp. 149-63.
- 20) 倉持豪人, 長田祐也, 山村 博, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1164-68 (1993).
- 21) P. Li and I.-W. Chen, *Phys. Rev. B*, **48**, 10074-81 (1993).
- 22) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-67 (1976).
- 23) P. Li and I.-W. Chen, *Phys. Rev. B*, **48**, 10063-73 (1993).
- 24) W. Weppner, *Z. Naturforsch.*, **31a**, 1336-43 (1976).
- 25) K. Kobayashi, Y. Kai, S. Yamaguchi, N. Fukatsu, T. Kawashima and Y. Iguchi, *Solid State Ionics*, **93**, 193-99 (1997).
- 26) K. Kobayashi, Y. Kai, S. Yamaguchi, N. Fukatsu, T. Kawashima and Y. Iguchi, *Kr. J. Ceram.*, **4**, 114-21 (1998).
- 27) S. Yamaguchi, K. Kobayashi, Y. Iguchi, N. Yamada and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5471-76 (1994).
- 28) S. Yamaguchi, K. Kobayashi, K. Abe, S. Yamazaki and Y. Iguchi, *Solid State Ionics*, submitted to.
- 29) R. N. Blumenthal, J. Coburn, J. Baukus and W. M. Hirthe, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 643-54 (1966).
- 30) H.-D. Wiemhöfer, S. Harake and U. Vohrer, *Solid State Ionics*, **40/41**, 433-39 (1990).
- 31) U. Vohrer, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, B. A. van Hassel and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **59**, 141-49 (1993).