Y₂O₃ 安定化 ZrO₂-ZrSiO₄ 系セラミックスのイオン伝導性

鷹木 洋・小林章三・坂部行雄

((株)村田製作所セラミック開発部, 617 京都府長岡京市天神 2-26-10)

Ionic Conductivity of Y₂O₃ Stabilized ZrO₂-ZrSiO₄ Ceramics

Hiroshi TAKAGI, Shozo KOBAYASHI and Yukio SAKABE

(Murata Manufacturing Co., Ltd., 2-26-10, Tenjin, Nagaokakyo-shi, Kyoto 617)

Two-phase composite ceramics consisting of 8 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ and 10 to 70 wt% of ZrSiO₄ were fabricated. The ceramics showed ionic conduction above 500°C. The conductivity of the ceramics decreased with increasing ZrSiO₄ content, but the ceramics with 70 wt% of ZrSiO₄ still had a high conductivity of $3 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ at 1000°C. The activation energy of conductivity of the ceramics was $104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which agreed closely with that of a pure 8 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂. The thermal expansion coefficient of the ceramics decreased with increasing ZrSiO₄ content, and the ceramics with 70 wt% of ZrSiO₄ showed a low average linear thermal expansion coefficient of $5.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ between room temperature and 1000°C. The 8 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂-ZrSiO₄ ceramics showed higher ionic conductivity than the conventional 8 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂-Al₂O₃ ceramics, when they have the same thermal expansion coefficients.

[Received May 26, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : Stabilized ZrO₂, ZrSiO₄, Ionic conduction, Thermal expansion, Composite, Solid electrolyte

1. 緒 言

Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ は酸素イオン伝導性を示す固体電解質として知られており¹⁾, 酸素センサー, 酸素ポンプ, 燃料電池などに利用されている²⁾.

しかし安定化 ZrO₂ は機械的強度や耐熱衝撃性があまり高くなく, このため Al₂O₃ などの非固体電解質の支持体上に ZrO₂ を形成することが試みられている^{3), 4)}. しかしながら, 例えば Al₂O₃ 上に安定化 ZrO₂ を形成した場合, 両者の熱膨張係数の差 (Al₂O₃; $8.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ⁵⁾, Y₂O₃ 安定化 ZrO₂; $11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ⁶⁾) のため, 安定化 ZrO₂ が通常用いられる 800°C 以上で繰返し使用した場合, 熱歪により破損されるという問題があった³⁾.

この問題を改善するため, Bannister らは Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ に 50 wt% (約 60 vol%) 程度の Al₂O₃ を分散させることにより, $8.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 程度の熱膨張係数に低減させることに成功し, この材料を用いて酸素センサーを作製した³⁾. しかしこの材料の問題点は, 多量の非固体電解質である Al₂O₃ を分散させているため, 導電率が著しく低下することである⁷⁾. このため, 低抵抗が要求される酸素ポンプや燃料電池に用いることは難しいと考えられる.

Bannister らの方法に対し, Al₂O₃ より低い熱膨張係数 ($4.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ⁵⁾) を持つ ZrSiO₄ を分散させることにより, 導電性をあまり損なわずに, 安定化 ZrO₂ の熱膨張を低減させられる可能性がある. 本研究の目的は, Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ へ ZrSiO₄ を分散させたセラミックス

を作製し, この酸素イオン伝導性と熱膨張との関係を明らかにすることである.

2. 実験方法

2.1 試料

まず, Y₂O₃ (半井薬品, 特級試薬) と ZrO₂ (半井薬品, 特級試薬) を 8 : 92 mol% の割合で調合し, 5 mmφ の PSZ 玉石を用いたポリポットボールミル中で 15 時間湿式混合した. この混合物を 1200°C で仮焼し, 8 mol% Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ 粉末を合成した.

8 mol% Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (純度 99.5% 以上, 平均粒径 1.2 μm, 以下 YSZ と略す) に, ZrSiO₄ (高純度化学, 純度 98% 以上, 平均粒径 1.4 μm) を 10~70 wt% の割合で調合し, 調合物 100 重量部に対して 5 重量部の酢酸ビニルを添加し, イオン交換水を分散媒とする 5 mmφ の PSZ 玉石を用いたポリポットボールミル中で 15 時間混合した. 混合後のスラリーを蒸発乾燥して得た粉末を, 乾式プレス機で 200 MPa の圧力で所定の形状に成形した. このようにして得た成形物を 1500°C で 3 時間焼成して試料とした.

比較試料として, ZrSiO₄ の代わりに α-Al₂O₃ (高純度化学, 純度 99.8% 以上, 平均粒径 0.4 μm) を出発原料としたほかは上述と同様の方法で作製したものをを用いた.

2.2 微細構造の観察

焼成後の試料を粉碎して 350 メッシュを通過する粉末

とし、対陰極回転型のX線回折装置により、CuK α を用いて結晶相の同定を行った。

また焼成後の試料を鏡面研磨し、1450°Cで1時間サーマルエッチングした。エッチング後の試料の反射電子像を、走査型電子顕微鏡により観察した。

反射電子像のうち、反射率の異なる部分について、走査型電子顕微鏡付属の波長分散型X線マイクロアナライザにより点分析を行い、構成元素の組成分析を行った。用いた分光結晶はTAP (Thallium acid phthalate) である。

2.3 熱膨張係数の測定

示差膨張方式圧縮定荷重型の装置を用いて、室温～1000°Cの熱膨張を10°C・min⁻¹の昇温速度で測定した。試料は、4 ϕ ×20 mmの大きさのものを用いた。得られた結果から、室温～1000°Cの平均線熱膨張係数を計算した。

2.4 電気的特性の測定

導電率は直流四端子法⁸⁾により測定した。20×10×1 mmの板状試料を用いた。Ptペースト(エンゲルハルト, A-3444)を試料の両端及び両端から5 mmの位置に幅1 mmに塗布後、1000°Cで2時間焼成し、多孔質電極を形成した。両端の電極に直流電源(アドバンテスト, TR 6163)を接続して1～100 μ Aの電流を流し、中央の二つの電極間の電位差をエレクトロメータ(アドバンテスト, TR 8652)で測定し、導電率を求めた。測定は試料を電気炉中央に置き、550°～1000°Cの範囲で行った。なお、測定条件下では、電流と電位差の間にオーム則が成立していた。

イオン輸率は起電力法⁹⁾により測定した。12 ϕ ×1 mm

の円板状試料を用いた。電極は二つの底面全面に、導電率の測定の場合と同様の方法で形成した。測定は導電率の測定の場合と同様、試料を電気炉中に置き、300°～1000°Cの範囲で行った。基準極側には空気を、測定極側にはH₂/H₂O混合ガス(1000°CにおけるP_{O₂}=10⁻¹¹ MPa)を流した。起電力は上述のエレクトロメータにより測定した。

3. 結果と考察

3.1 セラミックスの微細構造

X線回折パターンを図1に示す。図1から分かるように、YSZ-ZrSiO₄系の場合には立方晶YSZとZrSiO₄のみが同定され、ZrSiO₄添加量が増加するにつれ、YSZのピークは低くなり、ZrSiO₄のピークは高くなった。YSZ-Al₂O₃系の場合にも立方晶YSZと α -Al₂O₃のみが同定され、Al₂O₃添加量が増加するにつれ、YSZのピークは低くなり、Al₂O₃のピークは高くなった。

反射電子像を図2に示す。図2より、YSZ-ZrSiO₄系及びYSZ-Al₂O₃系の両系とも、反射率の異なる2相から成り、それぞれの相の粒径は1 μ mから10 μ m程度の大きさであることが観察される。反射率の異なる2相について、X線マイクロアナライザにより点分析した結果を図3に示す。図3から分かるように、YSZ-ZrSiO₄系の場合、反射率の高い(白い)相ではZr及びYのピークのみが、また反射率の低い(黒い)相ではZr及びSiのピークのみが観察された。YSZ-Al₂O₃系の場合にも、反射率の高い相ではZr及びYのピークのみが観察され、反射率の低い相ではAlのピークのみが観察された。

以上の結果より、YSZ-ZrSiO₄系及びYSZ-Al₂O₃系

Fig.1. X-ray powder diffraction pattern of YSZ-ZrSiO₄ ceramics (a) and YSZ-Al₂O₃ ceramics (b).

Fig. 2. Scanning electron micrographs (back scattered electron image) of YSZ-ZrSiO₄ ceramics and YSZ-Al₂O₃ ceramics after thermal-etched at 1450°C for 1 h.

の両系とも、固体電解質である YSZ と非固体電解質である ZrSiO₄ 又は Al₂O₃ の 2 相の粒子が、互いに分散した構造のセラミックスが合成されることが分かる。YSZ-Al₂O₃ 系においては、既に前述の Bannister ら³⁾に

よって、YSZ 及び Al₂O₃ 以外の化合物は生成されず、YSZ と Al₂O₃ の 2 相の粒子が互いに分散した構造のセラミックスになることが報告されている。また Miyayama らによれば、1700°C で焼成した場合にも、

Fig. 3. Electron probe microanalyses of YSZ-ZrSiO₄ ceramics (a) and YSZ-Al₂O₃ ceramics (b).

YSZ 中への Al₂O₃ の固溶量は 0.5 mol% 程度であると報告されている¹⁰⁾。本研究の結果も、これらの報告と一致している。YSZ-ZrSiO₄ 系の場合にも、本研究の条件下では、従来知られている YSZ-Al₂O₃ 系同様、固体電解質と非固体電解質の 2 相の粒子が互いに分散した構

造のセラミックスが合成されることが明らかとなった。

3.2 熱膨張

室温～1000°C の平均線熱膨張係数を表 1 に示す。表 1 より、YSZ-ZrSiO₄ 系及び YSZ-Al₂O₃ 系のどちらの場合も、ZrSiO₄ 又は Al₂O₃ の添加量が増加するにつれ、

Table 1. Thermal expansion coefficient of YSZ-ZrSiO₄ ceramics and YSZ-Al₂O₃ ceramics.

Composition (wt%)	Average Linear Thermal Expansion Coefficient R.T.~1000°C ($\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)
ZrSiO ₄ 10	9.59
20	8.75
30	8.20
40	7.30
50	6.87
70	5.54
Al ₂ O ₃ 10	9.93
30	9.20
50	8.68
70	8.37

Fig. 4. Effect of volume percentage of ZrSiO₄ or Al₂O₃ on thermal expansion coefficient of YSZ-ZrSiO₄ ceramics and YSZ-Al₂O₃ ceramics.

Fig. 5. Temperature dependence of ionic transport number of YSZ-ZrSiO₄ ceramics (a) and YSZ-Al₂O₃ ceramics (b).

線熱膨張係数が低下することが分かる。

線熱膨張係数を 3 倍して求めた体熱膨張係数¹¹⁾と、ZrSiO₄ 又は Al₂O₃ の体積分率との関係を図 4 に示す。ZrSiO₄ 及び Al₂O₃ の体積分率は、ZrSiO₄、Al₂O₃ 及び YSZ の密度をそれぞれ 4.668¹²⁾、3.987¹³⁾ 及び 5.971¹⁴⁾ g·cm⁻³ として計算した。図 4 より、YSZ-ZrSiO₄ 系又は YSZ-Al₂O₃ 系の熱膨張係数は、純粋な YSZ と ZrSiO₄ 又は Al₂O₃ の熱膨張係数と体積分率の直線関係から求まる値よりも小さくなることが分かる。この現象は、2 相から成る複合体に一般的に見られる現象と一致しており、その原因は 2 相間に働く熱歪によると考えられている¹⁵⁾。しかし同じ熱膨張係数にする場合、図 4 から分かるように、YSZ-ZrSiO₄ 系の方が、YSZ-Al₂O₃ 系より非固体電解質の添加量を少なくすることができる。

3.3 イオン伝導性

イオン輸率の温度依存性を図 5 に示す。図 5 より、

Fig. 6. Log σT - $1/T$ plots of YSZ-ZrSiO₄ ceramics (a) and YSZ-Al₂O₃ ceramics (b).

YSZ-ZrSiO₄ 系及び YSZ-Al₂O₃ 系のどちらの場合も、500°C 以上ではイオン輸率がほぼ 1 となることが分かる。すなわち、500°C 以上では電気伝導はイオン伝導機構により支配されていると判断される。

電気伝導がイオン伝導に支配される場合、酸素空孔のランダムな輸送機構を仮定すると、log σT - $1/T$ プロットの傾きが導電率の活性化エネルギーを与える¹⁶⁾。ここで σ は導電率、また T は絶対温度である。導電率の測定結果を、図 6 に log σT - $1/T$ プロットで表した。図 6 の傾きより求めた導電率の活性化エネルギーは、ZrSiO₄ 又は Al₂O₃ の添加量にかかわらずほぼ 104 kJ·mol⁻¹ となった。この値は、Duecker による純粋な YSZ の導電率の温度依存性¹⁷⁾ より求めた活性化エネルギーの値 99 kJ·mol⁻¹ 及び Bannister らにより求められた YSZ-Al₂O₃ 系の導電率の活性化エネルギーの値 96 kJ·mol⁻¹³⁾ とほぼ一致している。これらより、YSZ-ZrSiO₄ 系及び YSZ-Al₂O₃ 系の電気伝導機構は、

Fig. 7. Effect of volume percentage of ZrSiO₄ or Al₂O₃ on conductivity isotherms of YSZ-ZrSiO₄ ceramics (a) and YSZ-Al₂O₃ ceramics (b).

純粋な YSZ¹⁾ と同様に、酸素イオンによるイオン伝導機構であると考えられる。

導電率と ZrSiO₄ 又は Al₂O₃ の体積分率の関係を図 7 に示す。図 7 より、YSZ-ZrSiO₄ 系及び YSZ-Al₂O₃ 系とも、非固体電解質である ZrSiO₄ 又は Al₂O₃ の添加量が増加するに従って導電率が低下することが分かる。しかしながら、3.2 節の図 4 の結果を合わせ考えると、同じ熱膨張係数を持つ試料と比較した場合、YSZ-ZrSiO₄ 系の方が Al₂O₃ 系より導電率が高くなることが分かる。例えば、体熱膨張係数が $2.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の場合、1000°C における導電率は YSZ-ZrSiO₄ 系では $3.2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 、Al₂O₃ 系では $2.0 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ となり、前者の方が後者より 16 倍導電率が高いことが分かる。

4. 総 括

8 mol% Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ に、10~70 wt% の ZrSiO₄ を添加し、固体電解質である立方晶 Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ 相と、非固体電解質である ZrSiO₄ 相の粒子が互いに分散した構造のセラミックスを得た。

このセラミックスの熱膨張係数は、ZrSiO₄ 添加量が増加するにつれ減少し、70 wt% 添加した場合 $5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ となった。このセラミックスの 500°C 以上の電気伝導はイオン伝導機構により支配されており、導電率は ZrSiO₄ 添加量が増加するにつれ減少するが、70 wt% 添加した場合でも 1000°C で $3 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ の導電率を示した。

安定化 ZrO₂ と非固体電解質である Al₂O₃ の 2 相からなる、従来から知られているセラミックスに比べ、同じ熱膨張係数を持つもので比較した場合、本研究で得たセラミックスは高いイオン伝導性を示すことが明らかとなった。

文 献

- 1) 例えば、宗宮重行編、“ジルコニアセラミックス I”，内田老鶴圃 (1983) pp.127-44.
- 2) 例えば、工藤徹一、笛木和雄，“固体アイオニクス”，講談社サイエンティフィク (1986) pp.117-92.
- 3) M.J. Bannister, W.G. Grett, K.A. Johnston, N.A. Mckinnon, R.K. Stringer and H.S. Kanost, Proc. 4th Int. Meet. on Modern Ceram. Technol. (1980) pp.211-22.
- 4) 大野吉弘，加賀保男，永田 進，電気学会論文誌，106 B, 693-700 (1986).
- 5) 窯業協会編集委員会編，“セラミックスの機械的性質”，窯業協会 (1979) p.168.
- 6) F.L. Kennard III, “ACS Symposium Series 164, Industrial Applications of Rare Earth Elements”, Am. Chem. Soc. (1980) p.251.
- 7) M.J. Bannister and N.A. Mckinnon, AU Pat. PC 8395/76.
- 8) 日本化学会編，“機能性セラミックスの設計”，学会出版センター (1982) p.63.
- 9) *ibid.*, p.92.
- 10) M. Miyayama, H. Yanagida and A. Asada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 660-64 (1985).
- 11) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, 2nd ed., John Wiley & Sons (1976) p.593.
- 12) NBS Circular 539, 4, 68-71 (1955).
- 13) *ibid.*, 9, 3-6 (1959).
- 14) R.P. Ingel and D. Lewis III, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 325-32 (1986).
- 15) 曾我直弘，“初級セラミックス学”，アグネ (1982) p.103.
- 16) 日本化学会編，“機能性セラミックスの設計”，学会出版センター (1982) p.65.
- 17) H. Duecker, Presented at the Automotive Engineering Congress and Exposition, Detroit (1975).