ノ ー ト

Mn-Co-Ni 系酸化物の焼成後の冷却過程における 結晶相とサーミスター定数

横山 隆・目黒竹司・笹本 忠*・平井信之・阿部喜昭**・鳥飼直親

(横浜国立大学工学部物質工学科材料化学, 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156)
 * 神奈川工科大学工業化学工学科, 243-02 厚木市下荻野 1030
 ** (株) テクノ・セブン, 226 横浜市緑区鴨居 1-3-10

Crystal Phase and Thermistor Constant of Mn-Co-Ni Oxide in Cooling Process after Firing

Takashi YOKOYAMA, Takeshi MEGURO, Tadashi SASAMOTO*, Nobuyuki HIRAI,
Yoshiaki ABE** and Naochika TORIKAI

(Department of Materials Chemistry, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240)
 * Department of Chemical Technology, Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimoogino, Atsugi-shi 243-02
 ** Technol Seven Co., Ltd., 1-3-10, Kamoi, Midori-ku, Yokohama-shi 226

Changes in crystal phase and thermistor constant of Mn-Co-Ni oxide, a thermistor material, in cooling process below 1000°C after firing at 1400°C were studied. The starting oxide was made of nitrates of Mn, Co and Ni with a molar ratio of 3.0 : 1.9 : 1.1 by firing at 1400°C. Samples were prepared by annealing the above oxide at various temperatures between 250° and 1000°C for 24 hours followed by quenching into water. Precise X-ray diffraction analysis of quenched samples revealed the good correlation between the thermistor constant B and the fractional ratio of crystal phases, such as cubic spinel, tetragonal spinel of low-temperature form and tetragonal spinel of high-temperature form, in the sample. It seemed that, in the temperature range between 560° and 650°C, there existed very complicated crystal structures in which the fractional ratio of cubic spinel and tetragonal spinel of high-temperature form varied intricately. Therefore, it is assumed that the change in thermistor constant observed at around 550° to 650°C in the previous paper⁴⁾ can be attributed to the very complicated changes of fractional ratio of cubic spinel and tetragonal spinel of high-temperature form in annealed samples.

[Received October 30, 1989 ; Accepted February 13, 1990]

Key-words : Mn-Co-Ni oxide, Phase transition, Spinel, Thermistor, Thermistor constant

1. 緒 言

著者らは、これまでに遷移金属酸化物系サーミスター材料の熱処理条件と結晶構造及びその電気的特性について検討^{1)~7)}してきたが、サーミスター特性と結晶構造との関連性については、いまだなお不明な点が残されている。

既報⁴⁾において著者らは、Mn-Co-Ni 3 成分系酸化物の 1400°C 焼成後の冷却過程におけるサーミスター定数 (以下 B 定数とする) の変化を測定し、600°C 付近で著しく変化することを報告した。またこの温度付近では、低温型正方晶スピネルから高温型正方晶スピネルへの結晶変化が認められることから、この B 定数の著しい変化の生ずる原因の一つとして、正方晶スピネルの結晶変化が関係するものと推定した⁴⁾。しかし、B 定数が変化する原因としては、このほかに低温型正方晶スピネルと高温型正方晶スピネルの存在割合も、関与する可能性が

あると考えられるので、この点をより一層明らかにするため、本研究を行った。特に、スピネルの最大ピークである (311) 付近の X 線回折を詳細に行い、ピーク分離を行って、立方晶スピネル、低温型正方晶スピネル、高温型正方晶スピネルの各結晶の存在割合を求め、結晶変化と B 定数の著しい変化との関連性について検討を加えた。

2. 実 験

Mn, Co, Ni のモル比が 3.0 : 1.9 : 1.1 となるように、各金属の硝酸塩を秤取、混合し、蒸発乾固して、1000°C で 3 時間仮焼を行い、更に 1400°C で 1 時間焼成した後、炉内放冷したものを出発試料とした。この出発試料を再び 250°~1000°C の間の各所定の温度で 24 時間熱処理を行い、急冷して X 線回折測定用試料を作製した。なおこの出発試料及び X 線回折測定用試料の作製方

法は、すべて既報⁴⁾と同じ条件で行った。

次に、各熱処理試料中における低温型と高温型の正方晶スピネル及び立方晶スピネルの存在割合を調べるために、各スピネルの最大ピークである (311) 付近の X 線回折を詳細に行い、図 1 のようにピーク分離して、ピーク面積を求め、存在割合を算出した。ただし、低温型と高温型の正方晶スピネルのピーク面積は、X 線回折の多重度因子⁸⁾を考慮して、(113) と (311) のピーク面積を合算した。また、岩塩型結晶は試料全体に占める割合が少なく、更に EPMA の結果では島状に点在⁴⁾しているため、電気的特性には寄与しないものと考えられるので、ここではピーク面積の計算からは除外した。なお X 線回折の測定は、Fe ターゲット、20 kV、10 mA、測定数 8 s、走査速度 1/8°/min で行った。

3. 結果及び考察

図 2 は、試料中に含まれる立方晶スピネル、低温型及び高温型正方晶スピネルの存在割合と熱処理温度との関係を示すものである。低温型正方晶スピネルの存在割合は、250° から 600°C にかけて漸減し、650°C では零であるのに対し、高温型正方晶スピネルは、570°C 近辺から出現し、熱処理温度の上昇とともに存在量が増加するが、650°C 以上では、その量が減少する傾向を示している。一方立方晶スピネルは、250° から 560°C までは熱処理温度の上昇とともに、その存在量が増大するが、560° から 600°C にかけて急激な減少を示し、650° から 1000°C までの間では再び存在量の増大を示している。

ここで、熱処理温度の上昇に伴う各スピネルの存在割合の変化について考察する。

既報⁴⁾において、著者らは Mn-Co-Ni 3 成分系酸化物の 1400°C 焼成後の冷却過程における結晶構造及び組成変化について、X 線回折及び EPMA を用いて検討した。

Fig. 1. Peak separation of X-ray diffraction profile (311) in the oxide heat-treated at 590°C.

C : Cubic spinel,
H : High-temperature form of tetragonal spinel,
L : Low-temperature form of tetragonal spinel

その結果、マトリックス相を形成する Mn 富相の結晶は、立方晶スピネルと正方晶スピネルの混晶であり、この Mn 富相の組成は、450°C 以下では Mn, Co, Ni の含有量はほとんど一定であるのに対し、450°C 以上になると熱処理温度の上昇とともに Mn の含有量は減少し、これに伴って Co, Ni の含有量は増大する傾向が認められた⁴⁾。この点を考慮すると、本実験で確認された 250° から 560°C にかけての立方晶スピネルの存在量の増加は、低温型正方晶スピネルが高温安定相⁶⁾である立方晶スピネルに相転移する過程にあるためと考えられる。一方、650° から 1000°C にかけて、立方晶スピネルの存在量が増加する原因は、650° から 900°C の温度領域において、熱処理温度の上昇とともに Mn 富相中の Mn 含有量が減少するため⁴⁾、高温型正方晶スピネルが立方晶スピネルへ結晶変化を起こすことと、高温型正方晶スピネルが、高温安定相⁶⁾である立方晶スピネルに相転移することの二つが考えられる。更に、600°C 付近で見られる立方晶スピネルの存在量の著しい減少は、Mn 富相内の Mn 含有量が 450° から 650°C にかけて減少すること⁴⁾によるのではないかと考えられる。なお、以上述べた結晶変化は、スピネル相中の 6 配位位置を占める Mn^{3+} イオン濃度が変化することに対応しているものと考えられる²⁾⁻⁴⁾。

次に、各スピネルの存在割合と B 定数との関係について考察する。

緒言で述べたように、著者らは既報⁴⁾において、Mn-Co-Ni 3 成分系酸化物を 1400°C で焼成した後の冷却過程で、B 定数を測定した結果、600°C 付近でその値が著しく変化することを確認した。また、この温度付近では、低温型正方晶スピネルから高温型正方晶スピネルへの結晶変化が認められたことから、この B 定数の著しい変化には、正方晶スピネルの結晶変化が関係するも

Fig. 2. Relationship between heat-treatment temperature and existent ratios of cubic and tetragonal spinels in Mn-Co-Ni oxide.

○ : Cubic spinel,
● : High-temperature form of tetragonal spinel,
▲ : Low-temperature form of tetragonal spinel

のと推定⁴⁾した。しかし、 B 定数が変化する原因としては、このほかに低温型正方晶スピネルと高温型正方晶スピネルの存在割合も関与するのではないかと考え、本研究を行ったが、図 2 に示すように、 $570^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、立方晶スピネルと高温型正方晶スピネルの存在割合が、微妙に変化することが確認された。この場合、立方晶スピネルと高温型正方晶スピネルでは、ホッピング条件が異なると考えられる^{5), 9)~11)}。したがって、本研究の結果は、マトリックス相を形成する各スピネル相の存在割合の微妙な変化に対応して、 B 定数も微妙に変化したものと考えている。なお低温型正方晶スピネルは、 600°C 付近での存在割合が非常に少ないので B 定数の変化には関与していないものと判断される。

以上の点よりみて、 Mn-Co-Ni 3 成分系酸化物が、 600°C 付近で著しい B 定数の変化を起こす原因としては、正方晶スピネルの軸比の著しい変化⁴⁾のほかに、本研究で明らかになったように、マトリックス相を形成する立方晶スピネルと高温型正方晶スピネルの存在割合の変化も、深く関与しているものと考えられる。

Mn-Co-Ni 3 成分系酸化物の結晶構造と電気的特性の関係は複雑で、その本質的な解明には、各スピネルの単一相を作製して、種々の測定を行う必要があると考えて

いるが、試料の作製が極めて困難であり、いまだ単一相の試料を得るまでには至っていない。しかし、本研究で得られた結果は、サーミスターの製造工程において、重要な知見を加えるものであると考えている。

文 献

- 1) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 山田 哲, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 窯協, **95**, 336-40 (1987).
- 2) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 林 宗和, 堀内弘志, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 窯協, **95**, 1095-100 (1987).
- 3) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 白石耕一, 阿部喜昭, 鳥飼直親, セラミックス論文誌, **96**, 338-41 (1988).
- 4) 横山 隆, 目黒竹司, 笹本 忠, 山田 哲, 阿部喜昭, 鳥飼直親, セラミックス論文誌, **96**, 985-89 (1988).
- 5) 笹本 忠, 目黒竹司, 横山 隆, 林 宗和, 堀内弘志, 阿部喜昭, 鳥飼直親, 日化, **1988**, 1612-17.
- 6) 目黒竹司, 笹本 忠, 横山 隆, 鈴木 健, 阿部喜昭, 鳥飼直親, セラミックス論文誌, **96**, 1163-66 (1988).
- 7) 横山 隆, 目黒竹司, 笹本 忠, 伊東勝久, 阿部喜昭, 鳥飼直親, セラミックス論文誌, **97**, 427-31 (1989).
- 8) L. V. Azároff and M. J. Buerger, "The Powder Method in X-Ray Crystallography", McGraw-Hill Book Company, New York (1958) pp.181-209.
- 9) 熊代幸伸, 電化, **38**, 862-68 (1970).
- 10) N. M. B. E. Badramany, E. F. Mina, H. D. Merchant, S. Arafa and R. P. Poplawsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 113-16 (1979).
- 11) M. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 1253-60 (1980).