(日本化学会誌, 1975, (2), p. 260~265)

Y₂O₃ 安定化ジルコニアにおける導電率の経時変化

(1974 年 10 月 2 日 受理)

鈴木 豊・高橋 武彦*

(ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x ($x=0.06\sim0.10$) の空気雰囲気中 800°C における抵抗の経時変化を測定した。このほか抵抗の経時変化を測定するうえでの抵抗測定法の検討および抵抗変化の速度式について若干の考察を行なった。

測定に用いた試料は 2000°C で 4 時間焼成した焼結体で、電極として白金ペーストを 1400°C で 30 分焼き付けたものである。試料の抵抗は 20 Hz から 20 kHz までのインピーダンスから複素インピーダンスプロット法で求めた。

すべての組成で抵抗は時間とともに増加した (増加率の順序: $7>6>8>9>10$ mol% Y₂O₃, 約 300 時間後の増加%: 7 mol% Y₂O₃ で 39%; 10 mol% Y₂O₃ で 20%)。8~10 mol% Y₂O₃ の抵抗は約 100 時間後にほぼ一定値に達した。約 300 時間後の導電率の極大値は 8 mol% Y₂O₃ によって示された (2.89×10^{-2} Ω·cm⁻¹)。

1 緒 言

ジルコニア (ZrO₂) に 2 価または 3 価の酸化物 (たとえば CaO や Y₂O₃) を 10~20 mol% 程度添加した焼結体は立方晶 (ホタル石型) の固溶体を形成して安定化しており, 通称安定化ジルコニアと呼ばれ, 古くから耐火材として使用されてきた。この安定化ジルコニアはカチオン格子点の一部が添加物カチオンによって置換された置換型固溶体で, 電気的中性をたもつためにアニオン (O²⁻) 格子点の一部が空格子点となっている。高温 (通常 700~800°C 以上) ではこの空格子点を介して大きな酸素イオン電導を生じ, その酸素イオン輸率が通常の酸素分圧下ではほぼ 1 であること, および化学的にも物理的にもかなり安定な物質であることから良好な酸素イオン導電性固体電解質として種々の目的に利用されている。おもな利用法としては高温燃料電池および熱力学データを得るためのガルバニ電池の電解質, 酸素濃度計 (いわゆるセンサー)^{1)~4)}, 気体や熔融金属などに対する酸素ポンプ^{5)~8)}, 水蒸気および二酸化炭素電解用の電解質^{9)~10)}, および高温電気炉の

発熱体¹¹⁾などがある。

安定化ジルコニアの導電率はしばしばエージングによってその導電率が徐々に減少する。上記のような利用目的においては長期にわたる使用が予想されるのでそれらの性能を予測するうえで導電率の経時変化を検討しておく必要がある。

著者らは (ZrO₂)_{1-x}(CaO)_x ($x=0.11\sim0.19$) の空気雰囲気中 1000°C における 800 Hz 交流抵抗の経時変化を測定した¹²⁾。比抵抗の極小値は初めのうち約 13 mol% CaO によって与えられたが, 時間の経過とともに 15 mol% CaO を除いた組成の抵抗は増大し, 約 50 時間後には比抵抗の極小値が 15 mol% CaO によって与えられた。同様の手法を用いて (ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x ($x=0.05\sim0.13$) および (ZrO₂)_{1-x}(Yb₂O₃)_x ($x=0.0417\sim0.1364$) の空気雰囲気中 1000°C (一部は 600~1100°C) における 800 Hz 交流抵抗の経時変化を測定した¹³⁾。両系とも 9 ないし 9.5 mol% 以下の抵抗は時間の経過とともに増大し, 比抵抗の極小値は 9 ないし 9.5 mol% によって与えられた。また, 短時間での測定により 800°C および 600°C において比抵抗の極小値が 7.5 mol% あたりにあることを予測した。

Baukal¹⁴⁾ は 9 mol% Y₂O₃ の空気雰囲気中および水素 (H₂: H₂O=40:1) 雰囲気中での 800°C における抵抗の経時変化を測定した。彼は 0.4~20 kHz におけるインピーダンスの実数部から試料抵抗を求めており, 経時変化の測定中に短時間温度を変化させて (約 690~890°C) 導電の活性化エネルギーの経時変化につ

* 名古屋大学工学部応用化学教室, 464 名古屋市千種区不老町

- 1) J. Weissbart, R. Ruka, *Rev. Scient. Instrum.*, **32**, 593 (1961).
- 2) H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.*, **66**, 572 (1962).
- 3) J. Langer, *BBC-Nachrichten*, **46**(9), 479 (1964).
- 4) G. G. Charette, S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 796 (1968).
- 5) S. Aronson, J. Belle, *J. Chem. Phys.*, **29**, 151 (1958).
- 6) D. Yuan, F. A. Kroeger, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 594 (1969).
- 7) H. Yanagida, R. J. Brook, F. A. Froger, *ibid.*, **117**, 593 (1970).
- 8) B. Korousic, B. Marincek, *Helv. Chem. Acta*, **51**, 907 (1968).
- 9) J. Weissbart, W. Smart, T. Wydeven, *Aerospace Medicine*, **40**(2), 136 (1969).

- 10) C. B. Alcock, S. Zador, *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 289 (1972).
- 11) ZAT 炉 (安定化ジルコニアを発熱体に用いた日本碍子株式会社製電気炉の商品名)。
- 12) 高橋武彦, 鈴木 豊, *電化*, **34**, 887 (1966).
- 13) T. Takahashi, Y. Suzuki, *Deuxièmes Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible*, Brussels, June 1967, Proceedings, p. 378.
- 14) W. Baukal, *Electrochim. Acta*, **14**, 1071 (1969).

いても測定した。彼の結果によれば、水素雰囲気中における抵抗変化の速度は空気雰囲気中にくらべて遅いが、空気雰囲気中にくらべて大きく変化し、抵抗の経時変化にともなう導電の活性化エネルギーの変化は認められないとしている。また、著者らの結果も含めた抵抗変化の速度式についても考察している。

本実験では $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.06\sim0.10$) の空気雰囲気中 800°C における抵抗の経時変化を 20 Hz から 20 kHz までのインピーダンスに基づいて測定した。この測定は各組成の抵抗がどのように変化し、比抵抗の極小値がどの組成によって与えられるかを調べる目的で行なったものである。このほか抵抗の経時変化を測定するうえでの抵抗測定法の検討および抵抗変化の速度式についての若干の考察を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

純度 99.9% ZrO_2 および 99.99% Y_2O_3 粉末を目的量秤取しメタノールを分散媒に用いてメノウ乳鉢中で粉碎混合後乾燥し、粉末をゴム袋につめてなかの空気を排気し、水中で 3 ton/cm² の圧力で静水圧プレス¹⁵⁾し、圧粉体を円柱状に旋盤加工してから ZAT 炉¹¹⁾を用いて空気雰囲気中 2000°C で 4 時間焼成した(焼結体の気孔率は約 8%)。この円柱状焼結体の両円面を研磨し白金ペーストを電極として焼き付けて抵抗測定用試料とした。

2.2 装 置

試料の両電極面に白金リード線付き白金網を荷重をかけて押し付け、カンタル巻線抵抗炉中で 800±0.3°C に加熱してインピーダンスを測定した。試料部は耐熱合金管でおおい、温度分布が均一になるようにした。炉温は発熱体近傍に置いた Pt-PtRh 13% 熱電対と PID 型温度調節器とを用いて制御した。試料温度は炉温制御用熱電対とは別に Pt-PtRh 13% 熱電対を試料側面に取り付け検出した。なお、電気炉は 30 分以内に 1000°C まで加熱することができ、必要とあれば電気炉のみを移動させて試料を急熱および急冷できるように設計した。

2.3 測 定

通常の高周波用 RC 並列ブリッジを用いて 20 Hz から 20 kHz までの試料のインピーダンスを測定した。示波器には雑音をカットするために同調増幅器とオシロスコープを組み合わせて用いた。発振器の出力は試料に印加される電圧振幅がなるべく小さくなるように調節した¹⁶⁾。このブリッジの平衡時には試料のインピーダンスが次式から求められる。

$$Z = \frac{AR}{B} \cdot \frac{1-j\omega RC}{1+(\omega RC)^2} = Z' - jZ'' \quad (1)$$

ここで、 A と B は比例辺の抵抗、 R と C は測定辺の抵抗および補償用コンデンサの容量、 ω は角周波数 ($=2\pi f$, f は周波数)、 Z' と Z'' は実数部(レジスタンス)と虚数部(リアクタンス)である。

試料抵抗は Bauerle¹⁷⁾ の棒状試料に関する等価回路に基づいて複素インピーダンスプロット法¹⁶⁾を用いて求めた。図 1 にその

Fig. 1 Equivalent circuit for specimens and schematic plot of complex impedance

f_1 and f_2 : Peak frequencies
 $C_1 = 1/(2\pi f_1 R_1)$

等価回路および図式的な複素インピーダンスプロットを示した。試料抵抗(バルクの直流抵抗)は図の R_2+R_3 で与えられる。なお、板状試料では $C_2 R_2$ 系の影響が小さく、複素インピーダンスプロットの高周波数側の円弧はほぼ無視し得る場合が多い。

このほかに直流四端子法による抵抗測定を行なった。円柱状試料の側面に探針電極として銀または白金線を圧着し、試料端の白金電極に電流を通じて電流と探針電極間電圧から抵抗を計算した。電源には定電流装置、電圧計にはデジタルボルトメーター(入力抵抗は 1000 MΩ 以上)を使用した。

3 結果および考察

3.1 白金電極の焼き付き状態の変化および抵抗測定法の検討

ZrO_2 -CaO 系に関する以前の実験¹²⁾において、測定開始後約 50 時間までは抵抗の不規則な変化が観察された。この現象は白金電極の焼き付け温度と抵抗測定温度とが異なるために、白金電極の試料に対する焼き付き状態が変化し、約 50 時間後に測定温度に対応するある一定の焼き付き状態に落ち着くためであろうと考えられる。もし焼き付き状態が変化することによって白金電極が試料からはがれるのであれば電極と試料との接触面積(いわゆる三相帯の面積)が減少し、酸素ガス電極反応 ($\text{O}_2(\text{air}) + 4e \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}(\text{lattice})$) が阻害されて分極抵抗(図 1 の R_1)が増大する。交流二端子法(いわゆる二電極法)によって抵抗の経時変化を測定するためには、電極の焼き付き状態の変化ないしは電極自体の構造変化に関連して、抵抗の測定法を検討しておく必要がある。

図 2 は白金ペースト電極を 1300°C で 1 時間焼き付けた円柱状試料 ($(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$, 径 ≈ 5 mm, 長さ ≈ 23.7 mm) の 800°C におけるインピーダンス変化である。低周波数側の円弧について円の方程式を解き、円と Z' 軸との交点から R_1 および試料抵抗(図 1 の R_2+R_3)を求め、それらの経時変化を他の結果とともに図 3 に示した。

前に述べた分極抵抗 R_1 は約 50 時間まで急激に増加し、約 70 時間後にいったん減少したのちふたたび増加して一定値に近づくようすを示している。明らかに電極の焼き付き状態が変化している。しかしながら電極と試料との接触面積が減少するか否かについては判別しがたい。たとえば、一時的に電極面にき裂が生じてガス電極反応が容易になり¹⁸⁾、その後き裂がふさがってゆく過程

15) たとえば, W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney (1960) p. 45.

16) 鈴木 豊, 高橋武彦, 電化, 39, 406(1971).

17) J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657(1969).

18) S. V. Karpachev, A. T. Filyaev, Soviet. Electrochem., 2(11), 1215(1966).

Fig. 2 Complex impedance plots (800°C in air)

Specimen: $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$, a bar

Pt paste electrode: Baked at 1300°C for 1 hr

Time (hr) —

○: 0, △: 18.8, □: 112.4

Fig. 3 Time dependence of R_1 , R_2+R_3 , $(AR/B)_{1\text{kHz}}$ and C_1 at 800°C in airSpecimen: $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$, a bar

Pt paste electrode: Baked at 1300°C for 1 hr

△: R_2+R_3 , ×: $(AR/B)_{1\text{kHz}}$ C_1 : Calculated value for Z'' at 20 Hz

Initial values:

 $R_1 = 440 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_2+R_3 = 37.3 \Omega \cdot \text{cm}$, $(AR/B)_{1\text{kHz}} = 38.1 \Omega \cdot \text{cm}$, $C_1 = 80.7 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$

とも考えられる。約 70 時間後の R_1 の減少に対応して試料抵抗 (R_2+R_3) もわずかに減少しているが、曲線はかなりなめらかである。図 3 には式 (1) における $(AR/B)_{1\text{kHz}}$ も示した。これは以前の 800 Hz 交流抵抗による実験結果¹³⁾ と比較するために示したもので、相対的には R_2+R_3 の変化によく追従している。参考のために容量 C_1 の変化も示した。これはピーク周波数における Z'' から計算するかわりに 20 Hz における Z'' から計算したもので

Fig. 4 Time dependence of resistivity at 800°C in air

Specimen: $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$, a bar

Pt paste electrode: Baked at 1200°C for 1 hr

A: R_2+R_3 , B: Four terminal D.C. resistivity

単なる参考値である。 R_1 が大きく変動しているにもかかわらず R_2+R_3 がかなりなめらかに変化していることから、電極の焼き付き状態の変化が R_2+R_3 の測定値に大きな影響を与えていないであろうと考えられるが、さらに直接的な値と比較するために直流四端子法による測定を行なった。

直流四端子法では通電用電極と抵抗測定用探針電極との間がはなれているために通電用電極での分極が測定値に影響を与えない。さらに、通電用電極と試料との接触面積がある程度変化しても探針電極近傍では試料断面における電流密度分布が均一化されるので抵抗の経時変化を測定するうえで好ましい結果が期待できる。ただ、ある程度大きな試料が必要であり測定操作も煩雑である。図 4 に直流四端子法によって測定した抵抗と R_2+R_3 の経時変化を示した。 R_2+R_3 は直流四端子法による値と 0.5% 以内で一致している。

以上の結果から試料抵抗の経時変化を交流二端子法によって測定しても支障がないであろうと考えられる。

3.2 抵抗の経時変化

$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.06\sim0.10$) の円柱状試料 (径 ≈ 5.8 mm, 長さ ≈ 6.4 mm) に白金ペースト電極を 1400°C で 30 分焼き付け、室温まで約 17 時間かけて自然放冷したのち測定炉中で 800°C に加熱 (室温から 800°C までの所用時間は約 1 時間) して抵抗の経時変化を測定した。得られた結果は比抵抗に換算して図 5 に示した。ただし 9 mol% Y_2O_3 の結果は以前の実験で得られた値¹³⁾ を前節の結果 (図 3) に基づいて計算しなおしたものであり、熱履歴が異なるために変化のようすがやや異なっている。1000°C では 9 mol% Y_2O_3 以上で抵抗値が変化しなかった¹³⁾ にもかかわらず、800°C ではすべての組成で変化している。変化率は 10, 8, 6, 7 mol% Y_2O_3 の順に大きくなっており (これについては後の図 7 に示した)、全体に約 100 時間までは急激に変化し、その後はゆっくりと変化して一定値に近づくようすを示している。変化が緩慢になるまでの時間は $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系¹²⁾ にくらべるとかなり短い。約 300 時間後に 1200°C に昇温して 4 時間たもち、800°C に急冷したところほぼ最初の抵抗値にもどった。このような逆変化は著者らの以前の実験¹²⁾¹³⁾ および Baukal の実験¹⁴⁾ でも認められている。

比抵抗の極小値を与える組成が経時的に他の組成へと変化するか否かを調べるために図 5 の結果を組成に対してプロットし図 6 に示した。1 mol% 間隔では間隔が粗過ぎて詳細にはわからない

Fig. 5 Time dependence of resistivity at 800°C in air
Specimen: $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.06\sim0.10$), a bar
Pt paste electrode: Baked at 1400°C for 30 min
Value for 9 mol% Y_2O_3 : Recalculated value from previous data¹⁹⁾.

Fig. 6 The relation between Y_2O_3 content and specific resistivity at 800°C in air

が、8 mol% Y_2O_3 のままでほとんど変化していないようである。さらに時間が経過した場合には 1000°C での結果¹³⁾ (9 ないし 9.5 mol% Y_2O_3) に近づくのではないかと推測には多少疑問がある。なぜならば 8~10 mol% Y_2O_3 の変化率はおおよそ似ており、これらの変化率が 6 および 7 mol% Y_2O_3 に比べて小さいからである。

図 6 の組成と比抵抗との関係は $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系での結果¹³⁾ (ただし短時間での測定値) と非常によく似ている。1000°C での結果も非常によく似ていることから、おそらく $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系と $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系の相図は似通ったものであろう。一般的に、安定化ジルコニアにおける比抵抗の極小値は立方晶領域における添加物濃度のもっとも低い組成によって与えられる場合が多いとされてきた。たとえば、 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系の 1000°C における比抵抗の極小値は 15 mol% CaO によって与えられ¹²⁾、この組成は Duwez ら¹⁹⁾ の相図における立方晶領域と正方立方混晶領域との相境界の

組成とほぼ一致している。しかしながら $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系の相図は多数発表されており、そのつど大幅に変更されてきた。たとえば Duwez らの相図と近年発表された Garvie²⁰⁾ の相図とはまったく異なっている。Garvie の相図では約 1240°C 以上に立方晶が存在し、この温度以下では混晶領域である。したがって 1000°C における立方晶は準安定相に属することになる。

$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系に関する Duwez ら²¹⁾ の相図では立方晶領域と立方正方混晶領域との相境界が約 7 mol% Y_2O_3 にあり、組成軸に対してほぼ垂直に示されている。立方正方混晶領域の幅は約 2.5 mol% と非常に狭く、およそ 400°C から 2500°C までの温度範囲にある。著者らの測定結果を Duwez らの相図にあてはめると、立方晶領域は 1000°C で 9 mol% Y_2O_3 以上、800°C で 8 mol% Y_2O_3 以上に存在することになる。また、7 mol% Y_2O_3 での抵抗の増加率をもっとも大きいことから、800°C での立方正方混晶領域の幅は 7 mol% Y_2O_3 を中心にして 1.5 mol% Y_2O_3 程度であろうと予測される。ただし、800°C では 8 mol% Y_2O_3 以上の抵抗が経時的に増加していることからこれらの試料が準安定相に属しているとも考えられるが、X線回折による 9 および 10 mol% Y_2O_3 の格子定数は経時的に変化していない (10 mol% Y_2O_3 : cubic; $a=5.135 \text{ \AA}$)。同様の結果は Baukal¹⁴⁾ によっても得られている (9 mol% Y_2O_3 : cubic; $a=5.141 \text{ \AA}$)。以上のような抵抗の経時変化および比抵抗の極小値を示す組成と相図とを対応させるためには、この系の相図、とくに 1000°C 以下における相図を詳細に調べる必要があるように思われる。

3.3 抵抗の経時変化に関する速度式

比抵抗 ρ の経時変化を時間 t の関数 $\rho(t)$ として式に表わすことができれば、長期間使用したのちの抵抗値を推定することができて便利である。つぎのような式がこれまでに提案されてきた。

$$\rho(t) = A - B \exp(-kt) \quad (2)$$

$$\sigma(t) = A + B \exp(-kt) \quad (3)$$

$$\rho(t) = A + Bt^k \quad (4)$$

$$\sigma(t) = A - Bt^k \quad (5)$$

ここで、 σ は比導電率 (比抵抗 ρ の逆数) であり、 A と B および k は定数である。(2) 式は著者らの提案した式¹²⁾で、高温 (白金電極焼き付け温度近傍または試料焼成温度近傍) の状態に凍結された仮想的な高導電性相が一次反応式にしたがって低導電性相 (測定温度での状態に対応する仮想的な相) に変化するものとして式が組み立てられている。このような考え方は Tien と Subbarao²²⁾ による仮定に基づいたものである。彼らは CaO 安定化ジルコニアの導電率の経時変化が O^{2-} イオン空格子点の規則-不規則転移によるものであろうと仮定した。(3) 式は Baukal¹⁴⁾ によって提案された式で、これにはやはり規則-不規則転移を考慮して一次反応が用いられている。Carter と Roth²³⁾ は CaO 安定化ジルコニアの抵抗増加率が $\sqrt{t}$ に比例するとしている。この

19) P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, Jr., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, 107 (1952).

20) R. C. Garvie, *ibid.*, 51, 553 (1968).

21) P. Duwez, F. H. Brown, Jr., F. Odell, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 356 (1951).

22) T. Y. Tien, E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, 39, 1041 (1963).

23) R. E. Carter, W. L. Roth, General Electric Research Laboratory, Report No. 63-RL-3479M, November (1963).

Table 1 Calculated values for equation (2) and equation (3)

Time (hr)	8 mol% Y_2O_3			10 mol% Y_2O_3		
	ρ_a ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_b ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_m ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_a ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_b ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_m ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0	32.05	32.06	27.96	43.07	43.10	38.32
75	32.94	32.94	32.94	44.41	44.41	44.41
150	33.63	33.63	33.63	45.24	45.24	45.24
300	34.58	34.58	34.58	46.07	46.07	46.07
∞	36.01	35.88	—	46.59	46.56	—

ρ_a : Calculated value for our equation (2); 8 mol% Y_2O_3 : $k \approx 3.41 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$; 10 mol% Y_2O_3 : $k \approx 6.39 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$.

ρ_b : Calculated value for Baukal's equation (3); 8 mol% Y_2O_3 : $k \approx 3.86 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$; 10 mol% Y_2O_3 : $k \approx 6.73 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$.

ρ_m : Measured value.

$\sqrt{t}$ 則に相当する式は(4)式である; $k=1/2$, $[\rho(t)-\rho(0)]/\rho(0) \propto \sqrt{t}$. Baukal は(2)~(5)式について検討し, (3)式がもっともよく実験結果に一致している。

図5の8および10 mol% Y_2O_3 の抵抗変化について(2)~(4)式がどの程度にあてはまるかを検討した。表1は著者らの式と Baukal の式とを測定値にあてはめて計算した結果である。最初の約70時間までは測定値(ρ_m)と計算値(ρ_a , ρ_b)との間に差があるが, 75時間以降は両式とも ρ_m によく追従しており, どちらの式がすぐれているのかまったく判別しがたい。また, 両式による $\rho(\infty)$ はほとんど一致している。最初の約70時間までの差は前に述べた仮想的な相を二相のみに近似しているため, および試料をいったん室温まで冷却してから測定しているためのように思われる。なお, 著者らの式では仮想的な二相の抵抗が直列に作用するとして計算してあるが, 並列として計算すると Baukal の式(3)と同形になる。

図7は $\sqrt{t}$ 則にあてはめた場合の結果である。最初の約70時間までは $\sqrt{t}$ に比例しているが, それ以降は比例していない。増加率は7 mol% Y_2O_3 が最も大きく, 10 mol% Y_2O_3 がもっとも小さい(約300時間後で20%)。短時間における抵抗変化を推定するには $\sqrt{t}$ 則が適している。

$\sqrt{t}$ 則では測定温度に対応する比抵抗の一定値というものがない。Carter と Roth²³⁾によれば CaO 安定化ジルコニアにおいてはアニオン(O^{2-})とカチオン(Zr^{4+} , Ca^{2+})が分域(domain)内である長距離規則度をもって規則化し, 分域の発達結晶子粒界で阻止されるとしている。これは抵抗の経時変化が試料の受けた熱履歴にのみ依存するのではなく, 試料調製原料の粒度にも依存することを示している。すなわち, 試料調製時における立方晶の核発生とそれにつづく粒成長にも依存することになる。

Baukal は上記との関連において, エージング速度への制御された結晶子粒径の影響を調べる必要があるとしている²⁴⁾。彼はアルコキシドの分解による超微粉末を用いて9 mol% Y_2O_3 試料を

Fig. 7 Dependence of resistivity on $\sqrt{t}$ at 80°C in air

調製し, 焼結温度および焼結時間を変えた場合の抵抗の経時変化を測定した²⁵⁾。彼の表現によれば「試料依存性」のある結果が得られた。また, 種々の温度における抵抗の増加率を測定し, 最大増加率が約770°Cで生じることを見いだした。上記のような問題は今後の重要な研究課題であろう。

(1971年4月, 日本化学会第24年会(一部)発表)

- 24) W. Baukal, "From Electrocatalysis to Fuel Cells", ed. G. Sandstede, Battelle Seattle Research Center and University of Washington Press, 1972, p. 247.
- 25) W. Baukal, 141st National Meeting of The Electrochemical Society, Symposium, "Solid Electrolyte Fundamentals and Applications", Houston, Texas, May 7-11, 1972.

Time Dependence of Conductivity of Y_2O_3 -Stabilized Zirconia

Yutaka SUZUKI and Takehiko TAKAHASHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University; Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464 Japan

The time dependence of resistivity of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.06\sim0.10$) was measured at 800°C in air. Problems related to the measuring method was investigated, and the kinetic equations were discussed briefly.

The specimens used in this measurement were sintered at 2000°C for 4 hr, to which the Pt paste electrodes were applied by baking at 1400°C for 30 min. The resistivity of specimens was evaluated by the method of complex impedance plot, in which the frequency ranged from 20 Hz to 20 kHz.

In all compositions the resistivity increased with time. The order of the rate of resistivity increase was $7>6>8>9>10$ mol % Y_2O_3 , increase after about 300 hr being 39% with 7 mol % Y_2O_3 and 20% with 10 mol % Y_2O_3 . The resistivities of specimens of 8~10 mol % Y_2O_3 reached respectively constant values after about 100 hr. After about 300 hr the conductivity maximum was obtained with 8 mol % Y_2O_3 specimen ($2.89\times10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$).