Sm₂O₃-ZrO₂ 系および Yb₂O₃-ZrO₂ 系固溶体の導電率

(1980 年 8 月 20 日 受 理)

宮内 昌宏**・篠崎 和夫・植松 敬三・水谷 惟恭*・加藤 誠軌

Sm₂O₃ および Yb₂O₃ の濃度を 10~50 mol% の広範囲に変えた組成の Sm₂O₃-ZrO₂ および Yb₂O₃-ZrO₂ 系固溶体の O²⁻ イオン導電性について検討した。

Sm₂O₃-ZrO₂ 固溶体では Sm₂O₃ の添加量が増加すると導電率は低下し、その見かけの活性化エネルギーは増加する。しかし固溶体の構造がホタル石相からパイロクロア相に変わると、導電率の増大が始まり、Sm₂O₃ が 25~30 mol% で極大値をとったのち、ふたたび減少する。一方、活性化エネルギーも同様に Sm₂O₃ が 30 mol% 付近で極小値をとり、その後ふたたび増大する。Yb₂O₃-ZrO₂ 固溶体はホタル石相をとるがパイロクロア相をとらない系で、この系では Yb₂O₃ が増加すると導電率は単調に低下し活性化エネルギーも Yb₂O₃ が 20 mol% 付近まで増大後、Yb₂O₃ が増しても低下しない。さらに Sm₂O₃-ZrO₂ 固溶体で、導電率が極大値を示した組成 (Sm₂O₃ 25 mol%) について、O²⁻ イオンの輸率の温度と酸素分圧依存性を調べた。

1 緒 言

固体中をイオンが拡散することによってかなりの電気伝導性を示す物質を固体電解質と称し、陰イオンおよび陽イオンを導電種とする多くの固体電解質が見いだされている¹⁾。酸素イオンを導電種とする高温固体電解質は酸素濃度電池や酸素センサーなど応用面で重要であるため多くの研究があるが、現在実用化されているのは安定化ジルコニアなどにかぎられている。安定化ジルコニア²⁾は 2 価または 3 価の金属酸化物を数~十数 mol% 程度固溶させた立方晶系ホタル石構造のジルコニアで、作動温度が高く、また使用温度域では使用中に導電率の経時変化を生じやすく、さらに熱衝撃に弱いなどの欠点があるため、これにかわり得る材料の開発が望まれている。

著者らは安定化ジルコニアと類似の構造をもつパイロクロア構造の化合物についてその固体電解質としての性能を研究し、Y₂Ti₂O₇^{3)~5)} や Sm₂Zr₂O₇⁶⁾ (いずれもパイロクロア構造) が安定化ジルコニアと同様、O²⁻ イオン導電体であることを見だし

た。

本研究はパイロクロア構造をとるジルコニア-希土類酸化物系固溶体の電気的性質に関する研究の一環として行なったものである。そしてとくに希土類酸化物の濃度が 10~50 mol% の広範囲な組成の固溶体について、組成と電気伝導性の相関関係について検討し、二三の新しい現象を見いだしたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料の調製

希土類元素の酸化物 (Sm₂O₃, Yb₂O₃) と ZrO₂ とは両酸化物の粉末混合および水和物としての共沈混合によって混合した。粉末混合は添川理化学製純度 99.9% の酸化物 (粒度 1~2 μm) をメタノールを加えて約 30 分間手で混合した。

共沈混合は Sm₂O₃-ZrO₂ 系について行なった。ZrO(NO₃)₂·2H₂O (99.5%, 添川理化学製) の水溶液 (0.732 mol ZrO₂/l) および Sm₂O₃ を硝酸に溶解した水溶液 (0.268 mol Sm₂O₃/l) を用意し、これらを所定の割合に混合したのち、急速にかきまぜながら水酸化アンモニウム (NH₃ 8%) を加えて共沈させた。炉過洗浄中に沈殿が凝集するのを防ぐため、水-アセトン (1:1) 溶液で洗浄したのちアセトンで、最後にトルエンで洗浄した。これを室温で一昼夜乾燥した粉末を空気中で 800°C に 24 時間加熱し分解させた。生成物の粒径は 0.1 μm 以下である。

これらの粉末を直径 20 mm の錠剤に成形し、空気中 1400°C で 40 時間焼成したのち、ふたたび粉碎した。粉碎物は凝集粒子からなるが単一粒子は数 μm である。これを直径 10 mm、厚さ 2~3 mm の錠剤に成形 (成形圧 700 kg/cm²) し、ケラマックス炉 (日本化学陶業製) を用い、空気中 1600~1700°C で 40 時間焼成したのち、20°C/min の速度で 1000°C まで冷却した。このようにして得た試料の相対密度は粉末混合では 70~78%, 共沈試料では 82~88% で、固溶体の組成と相対密度との間には相関関

東京工業大学工学部 無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山

** 現在 日本電気株式会社相模原事業所, 229 相模原市下九沢

- 1) たとえば, P. Hagenmuller, W. V. Gool, ed., "Solid Electrolyte; General Principle, Characterization, Materials, Applications", Academic Press, N. Y. (1978).
- 2) たとえば, 鈴木 豊, 高橋武彦, 日化, 1977, 1610; 電化, 34, 887(1966).
- 3) 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤誠軌, 日化, 1974, 1623.
- 4) N. Mizutani, Y. Tajima, M. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 168(1976).
- 5) K. Uematsu, K. Shinozaki, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *ibid.*, 62, 219(1979).
- 6) K. Shinozaki, M. Miyauchi, K. Kuroda, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *ibid.*, 62, 219(1979).

係は認められなかった。試料の破断面観察による粒子径は 10~20 μm である。

2.2 導電率の測定

導電率は自作の装置(二端子法)で酸素分圧を変えて測定した。錠剤試料(直径約 10 mm, 厚さ 2~3 mm)の両面に白金ペースト(田中マッセイ製)を薄く塗布して 1000°C で焼き付けたものの両面を白金板でおさえ, 1 kHz の交流で万能ブリッジ(横河電機製モデル 4265 A)および LCR メーター(YHP 製モデル 4332 A)を用いて測定した。試料付近の酸素分圧は安定化ジルコニア酸素濃淡電池で同時に測定した。雰囲気中の酸素分圧は酸素, 乾燥空気, 窒素および水素-二酸化炭素系混合ガスを用いて調節した。いずれの場合でも全圧 1 atm の雰囲気ガスを約 2 cm/s の流速で装置を通過させながら測定を行なった。

2.3 その他の測定

相の同定および格子定数の測定には粉末 X 線回折計(フィリップス社製 APD-10)を用いた。錠剤の見かけの密度は重さと寸法から求めた。理論密度は実測した格子定数と化学組成から計算したが, 一部の固溶体については単結晶を育成してビクノメーターを用いて測定した。

3 実験結果と考察

3.1 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系固溶体の導電率

粉末混合による $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系固溶体について測定した空気中における導電率の温度変化を図 1 に示す。図から, いずれの組成でも直線関係が認められるが, Sm_2O_3 が 10 と 50 mol% の試料では直線の傾きが高温側と低温側とで異なるが, その理由は不明である。このグラフから導電率や活性化エネルギーの値が Sm_2O_3 の固溶量の増加とともに単純に変化していないことがわかる。

各温度における導電率と組成との関係を図 2 に示す。図中の記号 F はその組成の固溶体がホタル石構造をとることを, 記号 P はパイロクロア構造をとることを示しており, 実験温度範囲で

Fig. 1 Temperature-dependent electrical conductivities (σ) of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions prepared by powder method

Sm_2O_3 (mol%) —

○: 10, ●: 20, △: 30, ▲: 40, ■: 50

Fig. 2 Isothermal conductivities (σ) as a function of composition in $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions prepared by powder method

T: Tetragonal phase, F: Fluorite phase, P: Pyrochlore phase

Fig. 3 Activation energies (E) for electrical conduction as a function of composition in $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions prepared by powder method

Sm_2O_3 が 10~23 mol% ではホタル石構造を, 23~43 mol% ではパイロクロア構造を, さらに増加するとふたたびホタル石構造をとることがわかる。この関係は Rouanet ら⁷⁾の与えた状態図の結果と矛盾しない。図で, いずれの温度でも導電率は Sm_2O_3 の増加とともに低下し, 20 mol% 付近で極小となったのち増加して 25~30 mol% 付近のパイロクロア相で極大値を与え, その後低下しており, 極大値の現われる傾向は低温ほど顕著である。

図 1 における 850°C 付近の直線の傾きから求めた見かけの活性化エネルギーと組成との関係を図 3 に示す(ここでは組成の間隔を図 1 より狭くして多数の組成について測定した)。図から Sm_2O_3 の増加とともに活性化エネルギーの値が増大し, 15 mol% 付近で極大となり 30 mol% 付近で極小値をとる。なお, 後で述べるよう

7) A. Rouanet, M. Foex, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 267, 874 (1968).

8) D. Michel, M. Perez y Jorba, R. Collongues, Mater. Res. Bull., 9, 1457(1974).

Fig. 4 Temperature-dependent electrical conductivities (σ) of Sm_2O_3 - ZrO_2 solid solutions prepared by co-precipitation

Symbols as in the caption of Fig. 1.

Fig. 5 Isothermal conductivities (σ) as a function of composition in Sm_2O_3 - ZrO_2 solid solutions prepared by co-precipitation

にこれらの組成と温度域では、導電率が酸素分圧の影響を受けないことを確かめてある。このようにパイロクロア相で導電率の増大や活性化エネルギーの減少が見いだされたことはホタル石構造との関係や伝導機構からも興味がある。

このような現象が固溶体の製法によって影響を受けるか否かを調べるため、共沈法で合成した試料について同様の実験を行なった(図4~6)。これらの測定結果は粉末混合試料の場合と傾向だけでなく数値もよく一致している。

3.2 Yb_2O_3 - ZrO_2 系固溶体の導電率

Yb_2O_3 - ZrO_2 系固溶体は一連の希土類酸化物- ZrO_2 系固溶体のなかで、ホタル石構造をとるがパイロクロア構造をとらない系である。各組成の固溶体について測定した導電率の温度変化を図7に示す。 Sm_2O_3 - ZrO_2 系の場合とは異なって Yb_2O_3 の増加とともに導電率が低下している。各温度における導電率と組成との関

Fig. 6 Activation energies (E) for electrical conduction as a function of composition in Sm_2O_3 - ZrO_2 solid solutions prepared by co-precipitation

Fig. 7 Temperature-dependent electrical conductivities (σ) of Yb_2O_3 - ZrO_2 solid solutions

Yb_2O_3 (mol%)—

○ : 10, ● : 20, △ : 30, ▲ : 40, ■ : 50

係を図8に示す。図で Yb_2O_3 10mol% 付近で導電率は最大となるが、その後は Yb_2O_3 の増加とともに急激に低下し、ホタル石構造から記号Cで示した C-rare earth 相の領域でも大きな変化はない。図9の活性化エネルギーの値も Yb_2O_3 が 20mol% まで増大し、その後はほぼ 126 kJ/mol である。この系の導電率については Yb_2O_3 が 20mol% までは Steele ら⁹⁾ のデータがあり、800°C では Yb_2O_3 8mol% で導電率が最大値 ($7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) を示し、その後 Yb_2O_3 の増加とともに単調減少して Yb_2O_3 20mol% では $4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ になることが報告されており、本実験とよく対応している。なお、 Yb_2O_3 添加量の少ない領域では O^{2-} イオン導電性であることを確認しているが、40~50mol% 付

9) B. H. C. Steele, C. B. Alcock, *Trans. Met. Soc. AIME*, 233, 1259(1965).

Fig. 8 Isothermal conductivities (σ) as a function of composition in Yb_2O_3 - ZrO_2 solid solutions

T: Tetragonal phase, F: Fluorite phase,
C: C-type phase (cubic)

Fig. 9 Activation energies (E) for electrical conduction as a function of composition in Yb_2O_3 - ZrO_2 solid solutions

近の伝導機構については検討していない。

このように希土類酸化物- ZrO_2 系固溶体でもパイロクロア相の存在の有無によって、導電率の変化に違いがあることがわかる。

3.3 O^{2-} イオン導電性の検討

図2で導電率が最大値を示す組成 (Sm_2O_3 25mol%) の錠剤について酸素濃淡電池をつくり、起電力を測定してイオンの輸率を求めた。すなわち、両端開孔のアルミナパイプ (内径 6 mm, 外径 8 mm) の一端に錠剤 (外径 8 mm, 厚さ 3 mm) を低融点ガラス (東芝ガラス製) で融着する。これを室温でリークテストしたのち、錠剤の両面に白金電極およびリード線を白金ペーストで焼き付け、パイプ中には空気を流し、外側に酸素分圧の既知の種々のガスを流して起電力の測定値と理論値との比から輸率を求めた。840°C での測定結果 (図 10) は酸素分圧が 10^{-22} atm まで輸率が 1であることを示している。酸素分圧 10^{-5} atm での種々の

Fig. 10 Change of ionic transport number (t_{ion}) with oxygen pressure for Sm_2O_3 (25mol%) - ZrO_2 solid solution at 840°C

Fig. 11 Change of ionic transport number (t_{ion}) with temperature for Sm_2O_3 (25mol%) - ZrO_2 solid solution

温度による輸率を求めた結果 (図 11) は 650°C 以上の温度域で、この材料が完全なイオン導電体であることを示している。

3.4 パイロクロア相におけるイオン導電性

ホタル石構造をとる安定化ジルコニアの導電機構については、安定化剤として添加されている 2 価ないしは 3 価の少量の金属イオンが Zr^{4+} と置換しこれによって生ずる正負の電荷を補正するために添加量に対応した量の酸素空孔ができ、この酸素空孔を介しての O^{2-} イオンの空孔拡散によって電荷が運ばれると説明されている。しかし、通常は異種原子価イオンの添加量を増大しても、酸素空孔の会合やクラスタリングなどによって、有効な酸素空孔が減少し、導電率の減少をまねく。本研究では、 Sm_2O_3 および Yb_2O_3 添加量が 10mol% 以上についての固溶体について導電率の測定を行なっているので、極大値を経た後の減少領域に対応している。実際、 Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 や CaO を ZrO_2 に添加した場合、8~12mol% 付近で極大になり、20mol% 前後までは単調に減少し、さらに添加量を増して実験した報告はない。

パイロクロア構造は一般に $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A: 3 価, B: 4 価の元素) の組成をもち¹⁰⁾、その単位格子は 4 価の金属イオンの半分を 3 価のイオンで置換し、 O^{2-} イオンの 1/8 が欠けた欠陥ホタル石構造の単位格子の 8 個からなる規則格子であると考えられる。このようにパイロクロア構造とホタル石構造とは非常に類似

10) E. Aleshin, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 18(1962).

しているので両者を粉末X線回折図形から判断するのが難しい場合もある。しかも、 O^{2-} イオンが一部欠けていると述べたが、この酸素空位は規則化しており、周囲原子の変位によって、空孔といえるほどの空間は考えられそうもない。

このようなホタル石構造とパイロクロア構造の相違から、本実験で見いだされたようなパイロクロア相での導電率の増大、見かけの活性化エネルギーの低下を説明するのは容易ではない。

一方、焼結体の導電率はその微構造によって影響を受ける。本研究では相対密度の異なる2種類の焼結体について行なったが、同様の傾向が得られ、また粒径も異なる場合でも同様の結果を得たことは、この現象が、粒界や表面の効果ではなく、多分にそれ自体の性質によるものであることを示唆している。

最近 Dijk ら¹¹⁾¹²⁾は $Gd_2O_3-ZrO_2$ 系固溶体について本研究と

- 11) T. van Dijk, H. H. I. den Quden, K. J. Vries, A. J. Burggraaf, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 55, 311(1978).
- 12) T. van Dijk, K. J. den Vries, A. J. Burggraaf, *Phys. Status Solidi A*, 58, 115(1980).

同様に広範囲な組成領域について導電率を測定し、ちょうどパイロクロア組成の $Gd_2Zr_2O_7$ の試料が導電率の極大、活性化エネルギーの極小を示すことを報告した。そしてパイロクロア領域で格子定数が増加する現象から、陽イオン配位四面体の稜の長さの平均値が増し、 O^{2-} イオン移動のポテンシャル障壁が低下するからと考えている。

しかしながら、本実験では格子定数の大きな変化も認められず、この変化がホタル石相とパイロクロア相の境界では起こっていない、パイロクロア相中で起こっていることは注目すべきである。

$Sm_2O_3-ZrO_2$ 系固溶体と $Yb_2O_3-ZrO_2$ 系固溶体についての導電率測定の結果認められたパイロクロア組成近傍での導電率の向上は簡単には説明できないが、現在、これら固溶体の単結晶を育成して研究を進めている。

本研究は第12回倉田奨励金の助成を受けて行なわれたものである。

Electrical Conductivity of $Sm_2O_3-ZrO_2$ and $Yb_2O_3-ZrO_2$ Solid Solutions

Masahiro MIYAUCHI**, Kazuo SHINOZAKI, Keizo UEMATSU,
Nobuyasu MIZUTANI* and Masanori KATO

Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

** *Present address: Sagamihara Factory, Nippon Electric Co., Ltd.; Simokuzawa, Sagamihara-shi 229 Japan*

Electrical conductivities of the $Sm_2O_3-ZrO_2$ and $Yb_2O_3-ZrO_2$ solid solutions containing 10~50 mol% of each rare earth oxide were measured. The electrical conductivity of the $Sm_2O_3-ZrO_2$ system decreased and its apparent activation energy increased with increasing Sm_2O_3 content. The structural change from fluorite to pyrochlore phase increased the conductivity, and a conductivity maximum and an activation energy minimum were found at 25~30 mol% and 30 mol% of Sm_2O_3 , respectively. However, the $Yb_2O_3-ZrO_2$ system which does not have pyrochlore phase showed neither the conductivity maximum nor the activation energy minimum. The ionic transport number of the sample which showed the conductivity maximum (Sm_2O_3 : 25 mol%) was measured with an oxygen concentration cell. The ionic transport number was higher than 0.9 in a wide range of temperature and partial pressure of oxygen.