

エレクトロセラミックスのプログラミングと
電気特性に関する研究

片 山 恵 一

①

エレクトロセラミックスの
プロセッシングと電気特性
に関する研究

1990年12月

片山 恵一

目次

第1章	緒論	
1. 1	本研究の目的と意義	--- 1
1. 2	本研究の構成および概要 — 報文リスト —	--- 4 --- 8
第2章	ZnO系ガスセンサ用セラミックスに関する研究	
2. 1	緒言	--- 10
2. 2	ZnOの焼結と電気伝導性に及ぼす添加物効果	
2. 2. 1	まえがき	--- 11
2. 2. 2	実験方法	--- 11
2. 2. 3	結果と考察	--- 11
2. 2. 4	まとめ	--- 13
	参考文献	--- 13
2. 3	ZnO系焼結体の電気伝導性におよぼすガス吸着効果	
2. 3. 1	まえがき	--- 16
2. 3. 2	実験方法	--- 16
2. 3. 3	結果と考察	
	A) 吸着と電気伝導性	--- 16
	B) ガスセンサ特性	--- 17
2. 3. 4	まとめ	--- 18
	参考文献	--- 18
2. 4	第2章のまとめ	--- 21
第3章	TiO ₂ 系湿度センサ用セラミックスに関する研究	
3. 1	緒言	--- 21
3. 2	V ₂ O ₅ またはNb ₂ O ₅ を添加したTiO ₂ の焼結性と電気伝導性	
3. 2. 1	まえがき	--- 22
3. 2. 2	実験方法	--- 22
3. 2. 3	結果と考察	
	A) V ₂ O ₅ 添加効果	--- 22
	B) Nb ₂ O ₅ 添加効果	--- 23
	C) 原子価制御理論による考察	--- 24
3. 2. 4	まとめ	--- 26
	参考文献	--- 27
3. 3	TiO ₂ 系湿度センサの湿度特性およびその劣化	
3. 3. 1	まえがき	--- 32
3. 3. 2	実験方法	--- 32
3. 3. 3	結果と考察	
	A) V ₂ O ₅ 添加TiO ₂ の湿度特性	--- 33
	B) Nb ₂ O ₅ 添加TiO ₂ の湿度特性	--- 34

C) 湿度特性の劣化に対する考察	---	35
3. 3 4 まとめ	---	36
参考文献	---	37
3. 4 湿度特性におよぼすアルカリまたはリンの添加効果		
3. 4 1 まえがき	---	46
3. 4 2 実験方法	---	46
3. 4 3 結果と考察		
A) アルカリ添加効果	---	47
B) リン添加効果	---	49
3. 4. 4 まとめ	---	52
参考文献	---	52
3. 5 第3章のまとめ	---	64

第4章 Y_2O_3 系高温湿度センサ用セラミックスに関する研究

4. 1 緒言	---	65
4. 2 Y_2O_3 の焼結と電気伝導性に及ぼすM0添加効果		
4. 2. 1 まえがき	---	66
4. 2. 2 実験方法	---	66
4. 2. 3 結果と考察	---	66
4. 2. 4 まとめ	---	68
参考文献	---	68
4. 3 CaO添加 Y_2O_3 焼結体の湿度特性		
4. 3. 1 まえがき	---	73
4. 3. 2 実験方法	---	73
4. 3. 3 結果と考察		
A) 湿度特性	---	73
B) Y_2O_3 のプロトン導電性	---	75
4. 3. 4 まとめ	---	76
参考文献	---	76
4. 4 第4章のまとめ	---	80

第5章 燃料電池用セラミックスに関する研究

5. 1 緒言	---	81
5. 2 アパタイト系電解質のプロトン導電性と電池特性		
5. 2. 1 まえがき	---	82
5. 2. 2 実験方法	---	82
5. 2. 3 結果と考察		
A) イットリウム(Y)固溶水酸アパタイトの 合成と電気特性	---	83
B) 燃料電池用電解質隔壁への応用	---	84
5. 2. 4 まとめ	---	85
参考文献	---	85
5. 3 $LaMnO_3$ 系空気用電極材料の焼結性と電気伝導性		
5. 3. 1 まえがき	---	90

5. 3. 2	実験方法	---	90
5. 3. 3	結果と考察		
	A) SrO添加LaMnO ₃ の焼結性	---	90
	B) SrO添加LaMnO ₃ の電気伝導性	---	91
	C) SrO添加効果	---	92
	D) 非化学量論組成の影響	---	93
5. 3. 4	まとめ	---	94
	参考文献	---	94
5. 4	第5章のまとめ	---	100
第6章	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ 系アクチュエーター用セラミックスに関する研究		
6. 1	緒言	---	101
6. 2	PMN(Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃)粉末の合成		
6. 2. 1	まえがき	---	102
6. 2. 2	実験方法	---	102
6. 2. 3	結果と考察		
	A) 各種方法によるPMN粉末の合成	---	103
	B) PMNの生成におよぼすKClと過剰なPbOの効果	---	104
	C) バイクロアからペロブスカイトへの相変化	---	104
6. 2. 4	まとめ	---	105
	参考文献	---	105
6. 3	PMN-PT(PbTiO ₃)系焼結体の作製と誘電・電歪特性		
6. 3. 1	まえがき	---	110
6. 3. 2	実験方法	---	110
6. 3. 3	結果と考察		
	A) PMN焼結体の作製	---	110
	B) PMN-PT系固溶体	---	111
	C) 誘電特性	---	111
	D) 電歪特性	---	112
6. 3. 4	まとめ	---	112
	参考文献	---	113
6. 4	第6章のまとめ	---	120
第7章	総括	---	121
謝辞		---	124

第 1 章 緒 論

1. 1 本研究の目的と意義

急激なエレクトロニクスの発展による電子・情報化社会の到来により、社会構造や社会生活は大きく変化している。このような変化を支えている電子部品の多くはエレクトロセラミックスであり、その需要が今後も高まるばかりであろうことは改めて強調するまでもない。

電子部品を構成する材料そのものに関する研究の重要性が認識されているものの、その研究には膨大な金と時間がかかることも事実である。またセラミックスの研究においては偶然性が大きな部分を占めると考えられているため、成果が現われにくい材料開発を避け、脚光を浴びる機会の多いデバイスやシステム開発に携わる傾向が強くなっている。しかし、高温超伝導や常温核融合の発見はこのような傾向を一変させ、材料研究の重要性を強烈にアピールするのに十分な出来事であった。つまり新技術は材料研究から生まれるものであることを世の中に知らしめたのである。特に高温超伝導はエレクトロセラミックスそのものであり、エレクトロセラミックスの機能に超伝導性という新しくそして大きな項目が付け加えられることになった。エレクトロセラミックスの機能にはこの超伝導性のほかに、アルミナ基板に代表される絶縁性、フェライト・チタン酸バリウムに代表される磁性・誘電性、さらにはガスセンサなどの半導性材料に代表される導電性などがあり、これらの機能を利用したセラミックスが電子回路を構成する部品の材料として様々な形で利用されている。つまり、セラミックス本来の特性である耐熱性・耐食性ではなく、電氣的・化学的・光学的な機能を積極的に利用したセラミックスが今日のエレクトロニクス産業を支えていると言っても過言ではない。これらの機能は、表面・粒界・バルクなどセラミックスの構造が制御されて初めて発揮されるものであり、この点がいわゆる伝統的なセラミックスとは異なっている。

数あるセラミックスの中から有用な材料となるためには、各種機能の発現に有効な構造が賦与されていなければならない。さらに商品となって市場に出回るた

めには、これら所望の機能や構造を持ったセラミックスを安価にそして大量に製造することが必要であり、こうなつて初めてセラミックサイエンスの最終目的である材料設計が完成したと言えるのであろう。

材料設計はその開発状況から3段階に分けられており、第1段階で材料を探索し、第2段階では見つけた材料を実際の製品に仕上げ、最後の第3段階でこれらの材料に関するデータを集めて、必要な材料の情報が即座に得られるデータベースなどのシステムを確立することになる。このためには経験至上主義から脱却して材料設計に則った研究を行い、応用製品に至ることの必要性が従来から言われ続けてきた。しかし実際は第3段階の重要性を世の中がやっと認識し初めた状況であり、大学や研究所などの公的機関における研究は相変わらず第1段階で終わってしまっている。一方企業においては、商品化を急ぐあまり自らが第1段階を経ることなしに、どこかでだれかが見つけた材料を用いて商品化しているのが実状である。この場合の問題点は、第1段階を省略しているためにクレームなどが生じた場合には、その原因はもちろん解決方法もわからないまま生産中止ということにもなりかねないことである。

上述の例からもわかるように、セラミックサイエンスにおける学問と応用の間には明らかに大きなギャップが存在しており、セラミックスの益々の隆盛を支えていくためにはこのギャップを徐々に埋めて行き、最終的には解消することが必要であると考えられている。そのためには材料探索から商品化に至るまで、順序正しく、そして地道に研究を積み重ねて行くしか方法がないのは前述した通りである。

セラミックスは狭義には粉末を成形し焼成することによって所定の形状が与えられた焼結体である。こうして得られた焼結体は、粒子・粒界・空隙などから構成される複雑な組織を持ち、その特性は粒子の物性よりも組織によって決まることが多く、特性に影響を与える因子が多くなるために取り扱いが難しいと考えられてきた。しかし逆に、所定の組織を構築することにより新奇で優れた特性が得られる材料であることが認識され、様々な用途に用いられている。従来は焼結体の作製に係わる工程をセラミックスのプロセッシングと呼んでいたが、最近では粉末の合成から最終製品にいたるまでのすべての工程がプロセッシングと言う言葉に含まれているようである。いずれにしてもプロセッシングが変われば得られる

焼結体の組織が変化するため、その特性も変化してしまうことになる。つまりプロセスと焼結体の特性との関係を明らかにすることはセラミックサイエンスにとって最も重要なテーマのひとつであると考えられる。

本研究者はこれまでエレクトロセラミックスの開発に従事してきたが、これらエレクトロセラミックスの特性もプロセスによって変化してしまうことを痛感している。本論文は、こうしたエレクトロセラミックスの開発研究の過程で明らかになったプロセスと電気特性の関係についてまとめたものである。

1. 2 本研究の構成および概要

本論文は7章よりなる。

第1章は「緒論」であり、本研究の行われた背景と意義および本研究の目的について述べるとともに研究全体の概要を説明した。

第2章の「ZnO系ガスセンサ用セラミックスに関する研究」は、酸化スズ(SnO_2)とともにガスセンサ材料の代表として研究されている酸化亜鉛(ZnO)の焼結性と電気伝導性におよぼす Al_2O_3 や Li_2O の添加効果と、これらを添加して得られた焼結体のガスセンサ特性について調べたものである。

ZnO の焼結性を抑制しかつ導電性を向上させる効果がある Al_2O_3 と、導電性は低くなるが焼結を促進する効果がある Li_2O とを同時に添加した焼結体は、ガスセンサにとって必須な多孔質構造になるとともにその電気伝導率も自由にコントロールできることを見いだした。さらに同時添加した焼結体のガスセンサ特性を測定した結果、特に H_2 、 CO 、 C_3H_8 および C_4H_{10} に対して高い感度を有することから、可燃性ガスセンサ材料として有望であることを見いだした。(1)

第3章の「 TiO_2 系湿度センサ用セラミックスに関する研究」は、 TiO_2 の焼結性と電気伝導性に及ぼす V_2O_5 や Nb_2O_5 の添加効果について調べ、さらにそれらの材料が優れた湿度センサ特性を有することを見いだしたものである。

まず、 V_2O_5 の添加効果について調べ、多孔質焼結体が得られることと、焼結体の電気伝導性が相対湿度の変化にともなって変わることを見いだした。これは多孔質焼結体の表面に水分子が物理吸着して焼結体内にプロトンを放出するが、そのプロトン量は相対湿度の変化に応じて増減し、焼結体の導電率もこれにともなって変化するためである。しかし電気伝導性は時間の経過とともに全体的に劣下してしまった。優れた湿度センサ特性を損なうことなく電気伝導性の劣下を防止する手段として、焼結体を $400\sim 500^\circ\text{C}$ に再加熱することが有効であることを見だし、加熱リフレッシュ型湿度センサを商品化した。こうして得られた湿度センサは、ほこりや油などによる汚染がひどい場所や雰囲気温度が 80°C にもなるよう

な高温状態における湿度管理など、とくに過酷な条件下において実用に供している。(2)

Nb_2O_5 の添加効果についても同様に調べた。 V_2O_5 添加焼結体に比べて、 Nb_2O_5 添加焼結体の微細構造は焼成温度によって容易に制御できることを見だし、この焼結体の湿度センサ特性も V_2O_5 添加焼結体のそれと同様に優れたものであることを確認した。(3、4)

湿度センサに対する需要は多いが、そのほとんどは室内の湿度測定など、正確な湿度測定よりも長期間にわたって間断なく測定することを要求される場合が多い。このような状況においては湿度センサ特性の経時変化、すなわち劣化を防止するために加熱リフレッシュ操作を施すことはできない。そこで劣化しない湿度センサが必要になるが、そのためには、まず、劣化原因の解明が急務と考えられた。そこで Nb_2O_5 を添加した TiO_2 焼結体を用いて検討した結果、第1層の物理吸着水が湿度センサ特性の劣化と密接に関係していることを見出した。この発見に基づき、高温高湿におけるエージングによってセンサ表面に物理吸着水を完全に形成させたが、こうして得られた湿度センサの特性は長期にわたって安定であることを確認した。(4)

しかし、室温と言っても40℃さらにはそれ以上の温度になることも考えられ、一度でもこのような温度雰囲気には放置されるとその電気伝導性は劣下してしまい、初期の湿度センサ特性は得られなくなった。これは、湿度センサ材料に含まれる物理吸着水の脱離が原因であることを赤外分光分析や重量分析から明らかにした。さらにアルカリやリンを添加することにより、これら物理吸着水の脱離が抑制されることを見だし、80℃という高温においても間断なく使用できる湿度センサ材料を見出した。(5、6)

第4章の「 Y_2O_3 系高温湿度センサ用セラミックスに関する研究」は、 Y_2O_3 系材料の易焼結化と得られた焼結体の電気伝導性に及ぼす水蒸気分圧の影響について調べたものである。

TiO_2 系材料に代表されるような電気伝導性の変化を利用するタイプの湿度センサは100℃以上の温度における湿度計測には不向きであると考えられる。これは相対湿度の変化に対応する導電率の変化が小さいためである。そこでプロトン導電

性材料を用いた起電力タイプの湿度センサの使用が考えられている。ここでは500℃以上の温度域においてプロトン導電性が確認されている Y_2O_3 系材料の水蒸気分圧特性について調べ、高温湿度センサ用材料としての可能性を検討した。

Y_2O_3 の一番の問題点は焼結性が極めて悪いことであり、起電力タイプの湿度センサ材料にとって必須な緻密な焼結体を得るためには、通常、還元雰囲気中にて2000℃以上で焼成する必要がある。しかしCaOなどのアルカリ土類金属酸化物を添加することにより、空気中における1600℃焼成によって相対密度が97%以上の緻密な焼結体を得られ、さらに電気伝導性も大きく向上することを見いだした。こうして得られたCaO添加 Y_2O_3 焼結体の導電率は水蒸気分圧の増加とともに低下するが、これは水蒸気分圧の増加にともなうホール導電性の低下が原因であることを起電力測定から明らかにした。これらの結果から、本材料を高温湿度センサとして用いるためにはホール導電性の抑制が必要であることを示唆した。(7、8)

第5章は「燃料電池用セラミックスに関する研究」であり、固体電解質型燃料電池(SOFC)の電解質隔壁としての応用が期待されているアバタイト系材料の焼結性と電気伝導性におよぼすイットリウム(Y^{3+})の添加効果、およびSOFCの空気用電極として使用されているLaMnO₃系材料の焼結性と電気伝導性におよぼす Sr^{2+} の添加効果について調べたものである。

A) アバタイト系電解質

Y^{3+} を固溶した単一相の水酸アバタイト($Ca_{1-x}(PO_4)_x(OH)_2$)焼結体を作製してその電気伝導性について検討するとともに、これを電解質隔壁としてSOFCの発電試験を行った。

水酸アバタイトの合成は水蒸気気流中に行ったが、これは高温における $Ca_3(PO_4)_2$ の生成を抑制するために必須の条件であることを確認した。また、水酸アバタイトはその構造中に OH^- が安定に存在することからプロトン導電性が期待され、プロトン型燃料電池の電解質材料としての応用が考えられている。しかしこの場合に問題となる低い電気伝導性も Ca^{2+} に Y^{3+} を固溶させることにより大きく向上すること、特に Y^{3+} を6.5atom%固溶した焼結体の導電率は900℃において $5 \times 10^{-4} S/cm$ にもなり、かつ完全なプロトン導電体であることを見いだした。さらにこの焼結体を用いて発電試験を行ったが、理論値に近い電圧は得られるものの

高い電流を取り出すことはできなかった。これらの結果から、本材料をSOFCの電解質隔壁として使用するためには電気伝導性をさらに向上させる必要があることを示唆した。(9)

B) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系電極材料

ここでは、 LaMnO_3 の焼結性と電気伝導性におよぼす Sr^{2+} 添加の影響について調べ、本材料をSOFCの空気用電極として用いる場合の注意事項について検討した。

Sr^{2+} 量の増加にともなって $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の焼結性は低下するが、電気伝導性は逆に向上した。また空气中焼成にて得られた焼結体に比べて、真空中にて得られた焼結体の電気伝導性は劣るものの焼結性は向上していた。しかし後者の焼結体も空气中で再加熱することにより、酸素が容易に取り込まれるために電気伝導性は向上した。つまり、今後のSOFCの主流と期待されている平板型電池の強度確保に必要な緻密で導電率が高い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を得るためには、真空中で焼成した後、空气中で加熱すればよいことを見いだした。また、電解質との接合性の観点から、実際に使用されているAサイト欠損の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系電極材料は、優れた電気伝導性を有するものの易焼結性であり、電極に必須な多孔質構造が容易に失われしまうことを見いだした。これらの結果から、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系材料を電極として使用する場合には、化学組成や焼結条件のほかに使用雰囲気にも十分に注意する必要があることを示唆した。(10)

第6章は「 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系アクチュエーター用セラミックスに関する研究」であり、誘電材料、圧電・電歪材料として注目されている $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系(以下PMNとする)材料について、粉末の合成方法・焼結体の作製方法さらにそれら焼結体の特性について調べたものである。

これまで合成が難しいと考えられていたペロブスカイト単一相のPMN粉末の合成を様々な方法によって試み、KClを用いた熔融塩法によって所望のPMN粉末が合成できることを見いだした。合成粉末は立方晶の自形を呈しており、合成温度が高いほどまたは過剰に加える PbO 量が多いほど粒径が大きな粉末が得られた。さらに、PMN合成の際に生成するバイロクロア相は PbO が過剰の場合にのみ速やかにペロブスカイト相へと変化することを見だし、こうしたバイロクロア相の消滅がPMN単一相粉末の合成を可能にしていることを明らかにした。(11)

得られたPMN粉末を700℃以上の温度に加熱した場合にバイロクロア相が生成してきたが、これはPMNからPbOが蒸発するためである。こうしたPbOの蒸発も過剰のPbOを含むPbZrO₃粉末を用いて成形体を包み込む方法によって抑制できることを見だし、ペロブスカイト単一相の焼結体を作製した。

PbTiO₃(PT)を最大量40mol%固溶した各種組成のPMN-PT固溶体系粉末を同様のKCl溶融塩法によって合成したが、これらの粉末はすべてペロブスカイト単一相であった。こうして得られた粉末を用いて作製した焼結体の電気的特性を測定し、PT固溶量の増加とともに誘電率は大きくなり、40mol%のPTを固溶した焼結体の誘電率は125℃において50000以上にもなること、室温付近に相転移点を持つPTを10mol%固溶した焼結体が2.0kV/cmの電界下において150μmも歪むことを見出した。さらに、これらの大きな誘電率や歪みは焼結体がペロブスカイト単一相からなるために得られるものであることを明らかにした。以上の結果から、KCl溶融塩法によって得られるPMN-PT固溶体系の粉末はアクチュエーター用材料として有望であることを示唆した(12)

第7章は「総括」であり、本研究を要約し、得られた研究成果を総括した。

以下に、本研究から得られた報文を列記する。それぞれの項目に関連する報文番号を上記論文概要中に括弧で示した。

一報文リストー

1. 高田、片山、石原、柳田、「センサー素材としての多孔質酸化亜鉛に対するAl₂O₃とLi₂Oの同時添加効果」、粉体および粉末冶金、26(1979)299-303
2. K. Katayama and T. Akiba, Rutile Humidity Sensor, Proceeding of the International Meeting on Chemical Sensors(Kodan-sha, Tokyo, 1983) pp433-38
3. 片山、秋葉、須藤、高田、柳田、「ルチルの焼結および電気伝導度に及ぼすNb₂O₅添加の影響」、粉体および粉末冶金、29(1982)146-50
4. K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Akiba and H. Yanagida, Humidity Sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂ Ceramics, Sensors and

Actuators, 24(1990)55-60

5. K. Katayama, K. Hasegawa, T. Noda, T. Akiba and H. Yanagida, Effect of Alkaline Oxide Addition on the Humidity Sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂, Sensors and Actuators, B2(1990)143-49
6. K. Katayama, K. Hasegawa, H. Osawa, T. Akiba and H. Yanagida, Effect of a K₂HPO₄ Addition on the Humidity Sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂, Sensors and Materials, 2(1990)57-66
7. K. katayama, H. Osawa, T. Akiba, K. Urabe and H. Yanagida, Sintering of Yttrias with Addition of Divalent Metal Oxide and Water Vapor Pressure Dependence of Their Electrical Conductivity, J. Mater. Sci., 25(1990)1503-08
8. K. Katayama, H. Osawa, T. Akiba and H. Yanagida, Sintering and Electrical Properties of CaO-doped Y₂O₃, J. Eur. Ceram. Soc., 6 (1990)39-45
9. K. Yamashita, H. Owada, T. Umegaki, T. Kanazawa and K. Katayama, Applicability of Proton Conductive Apatite Ceramics to Hydrogen Fuel Cell and Their Conduction Properties(SOFC Society of Japan, Yokohama, 1989)pp161-66
10. K. katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Inukai, Sintering and Electrical Conductivity of La_{1-x}Sr_xMnO₃, J. Ceram. Soc. Jap., 97(1989)1327-33
11. K. Katayama, M. Abe and T. Akiba, Preparation of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Powder by Molten Salt Method, Ceramics International, 15(1989)289-95
12. K. Katayama, M. Abe, T. Akiba and H. Yanagida, Sintering and Dielectric Properties of Single-phase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃, J. Eur. Ceram. Soc., 5(1989)183-91

第2章 ZnO系ガスセンサ用 セラミックスに関する研究

2.1 緒言

半導体にガスが吸着すると、半導体から吸着ガスにあるいは吸着ガスから半導体に電子が遷移することにより半導体の導電率が変化する性質は古くから知られている。この現象を利用した金属酸化物半導体ガスセンサの開発は従来から行われ、現在では商品化されるに至っている。しかしその特性は決して満足できるものではない。これはガスセンサ素子に要求される高感度、高選択性、耐久性などの特性はお互いに矛盾する場合が多いこと、またガスセンサの動作機構に関してはほとんど解明されていないことなどが原因であろう。つまり高性能なガスセンサを開発するためには、ガスセンサ素子の開発に対する系統的な方法を確立し、要求性能に少しでも近づく努力を積み重ねていく必要があると考えられる。特に半導体ガスセンサ素子は金属酸化物半導体の焼結体を使用しているが、多孔質構造が望ましいこと以外は明らかにならなず、多孔質構造の制御方法、構造とガスセンサ特性の関係などの基本的な事項についてもほとんど解明されていないのが実情である。ここでは、酸化スズ(SnO_2)と共にガスセンサ素子としての実用化が期待されている酸化亜鉛(ZnO)を取り上げ、多孔質構造を得るためのプロセッシングやそれらの電気的特性について調べ、ガスセンサ素子としての可能性について検討する。

2. 2 ZnOの焼結性と電気伝導性におよぼす添加物効果

2. 2. 1 はじめに

ZnOの焼結は格子間亜鉛が表面に移動し、それが雰囲気中の酸素と結合して新たにZnOを生成して焼結が進行することが知られている¹⁾。従って不純物のうち、添加によって格子間亜鉛を増加させるものは焼結を促進し、減少させるものは焼結を抑制する。ここでは、ZnOの焼結を抑制すると考えられる Al_2O_3 と促進すると考えられる Li_2O の2つの添加物に関して²⁾、それぞれを単独で添加した場合、さらにこれらの添加物を同時に添加した場合の焼結性と電気伝導性におよぼす影響について検討した。

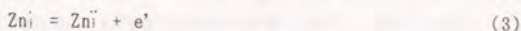
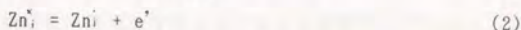
2. 2. 2 実験方法

出発原料は99.99%のZnO粉末、および不純物として特級の硝酸アルミニウムと硝酸リチウムを用いた。蒸留水に所定量の硝酸アルミニウムや硝酸リチウムを溶解し、これにZnO粉末を加えて十分に攪拌した後、赤外ランプにて乾燥した。乾燥物をメノウ乳鉢にて粉碎してアルミナ坩堝に入れ、マッフル炉中にて加熱処理(Li_2O 添加は $500^{\circ}C$ -5時間、 Al_2O_3 は $600^{\circ}C$ -5時間)を施し、硝酸塩の分解ならびにドーピングを行った。こうして得られた粉末を錠剤($10mm\phi \times 2 \sim 3mm$)に加圧成形し、空気中にて焼成した。焼結体の見かけ密度を体積と重量から計算した。

2. 2. 3 結果と考察

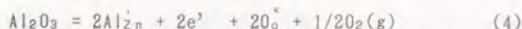
ZnOに Al_2O_3 と Li_2O をそれぞれ単独で添加した場合、およびそれらを同時に添加した場合の焼結体の相対密度(見かけ密度/理論密度)を図2. 1に示す。この図から、焼結性は Al_2O_3 の添加によって低下し、逆に Li_2O の添加によって向上することを確認した。これは次に示した原子価制御理論より説明できる。

ZnOは金属過剰のn型半導体であり、温度によって決まる次の平衡式によって支配されている³⁾。

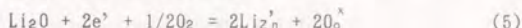


ここで表示法はKröger-Vink法により、 \cdot は格子間位置、 \cdot は同位置での正常な原子価のずれがゼロであること、 \cdot は正に1だけ、 $\cdot\cdot$ は2だけ、 \cdot は負に1だけ偏していることを表す。

ZnOに3価の Al_2O_3 を固溶すると、(4)式に従って伝導電子 e^- が増加するので電気伝導性は向上し、(1)、(2)、(3)式の平衡は左に移行、つまり格子間亜鉛 Zn_i^\cdot 、 $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ の数は減少するために焼結は抑制される。



また、ZnOに1価の Li_2O を固溶させると(5)式に従って伝導電子 e^- が減少するので電気伝導性は低下して、(1)、(2)、(3)式の平衡は右に移行、つまり格子間亜鉛の数は増加するために焼結は促進される。



ここで、 $\text{Al}_{\text{Zn}}^\cdot$ 、 $\text{Li}_{\text{Zn}}^\cdot$ はそれぞれ格子位置の Zn^{2+} と置換した Al^{3+} および Li^+ を表す。

室温の比抵抗を測定したところ、純ZnO(800℃-5時間焼成)の約 $10^8 \Omega \text{cm}$ に対し、 Al_2O_3 を1mol%添加したZnO(1000℃-5時間焼成)は約 $10^2 \Omega \text{cm}$ であり、 Li_2O を1mol%添加したZnO(800℃-5時間焼成)は $10^{18} \Omega \text{cm}$ 以上であった。 Al_2O_3 添加によって伝導電子が増えるために抵抗は低くなり、 Li_2O 添加によって伝導電子が消費されるために高抵抗になることが、(4)、(5)式からも理解できる。

また、図2. 1にはZnOに Al_2O_3 と Li_2O を同時に1mol%ずつ添加した焼結体の焼結度も示したが、同時添加した場合の相対密度は Al_2O_3 のみを添加した場合のそれとほとんど同じである。また、抵抗率は Li_2O を添加した試料のそれと同程度であり、例えば1000℃にて5時間焼成した焼結体の比抵抗は約 $10^7 \Omega \text{cm}$ であった。つまり、 Al_2O_3 と Li_2O を同時に添加することにより、 Al_2O_3 添加による焼結抑制の効果と Li_2O 添加による抵抗率の増加効果が顕著になることを見いだした。

次に同時添加における添加量の影響を調べるため、 Al_2O_3 添加量を1または2mol%に固定した場合の Li_2O 添加量を変えた焼結体の密度と抵抗率を測定した。その結果を図2. 2、2. 3に示すが、焼成条件は1200℃-5時間である。図中の破線は Al_2O_3 や Li_2O を添加していない時の値である。これらの図から、1mol%の Al_2O_3 に1mol%の Li_2O を添加すると抵抗率は約6桁増加するが、それ以上 Li_2O を添加しても、焼結性・電気伝導性ともにほとんど変化していないことがわかる。また、2mol%の Al_2O_3 にも同様の傾向が認められる。図2. 4に、 Al_2O_3 を添加した

焼結体と Al_2O_3 および Li_2O を同時に添加した焼結体の微細構造を示すが、これら焼結体の微細構造にはほとんど差異は認められない。

2. 2. 4 まとめ

ZnO の焼結性と電気伝導性におよぼす Al_2O_3 と Li_2O の添加効果について調べた。 Al_2O_3 の添加によって焼結性は低下するが電気伝導性は向上し、逆に Li_2O の添加によって焼結性は向上するが電気伝導性は低下した。このような焼結性と電気伝導性の変化は原子価制御理論によって説明できることを明かにするとともに、これら2種類の添加物を同時添加した焼結体は、 Al_2O_3 の添加効果によってガスセンサーにとって必須の多孔質構造となり、 Li_2O の添加効果によって比較的簡単に抵抗率がコントロールできることを見いだした。

参考文献

- 1) 小松 他、窯協誌 76(1968)407
- 2) 高田雅介、東京大学工学博士論文、昭和51年3月
- 3) 高田 他、窯協誌 82(1974)271

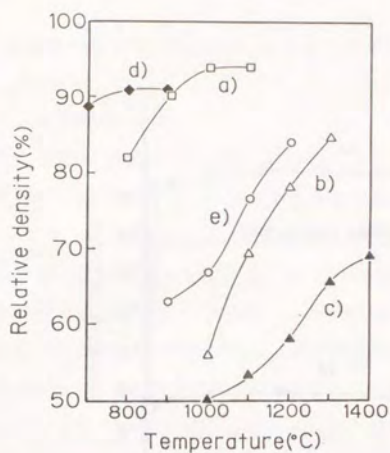


Fig. 2.1. Density of ZnO ceramics.

- a) ZnO
- b) ZnO with 1mol%Al₂O₃
- c) ZnO with 2mol%Al₂O₃
- d) ZnO with 1mol%Li₂O
- e) ZnO with 1mol%Al₂O₃ and 1mol%Li₂O.

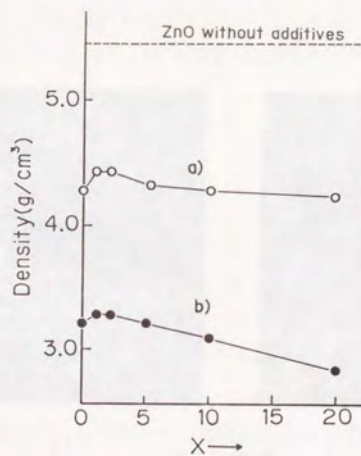


Fig. 2.2. Density of a) $(0.99-X/100)\text{ZnO}+0.01\text{Al}_2\text{O}_3+X/100\text{Li}_2\text{O}$ and b) $(0.98-X/100)\text{ZnO}+0.02\text{Al}_2\text{O}_3+X/100\text{Li}_2\text{O}$.

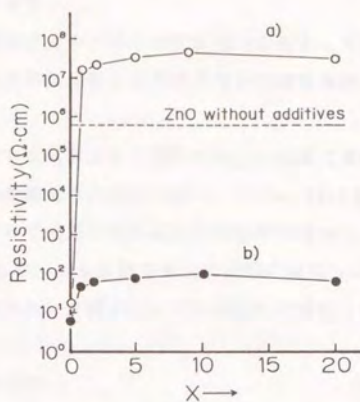


Fig. 2.3. Resistivity of a) $(0.99-X/100)\text{ZnO}+0.01\text{Al}_2\text{O}_3+X/100\text{Li}_2\text{O}$ and b) $(0.98-X/100)\text{ZnO}+0.02\text{Al}_2\text{O}_3+X/100\text{Li}_2\text{O}$.

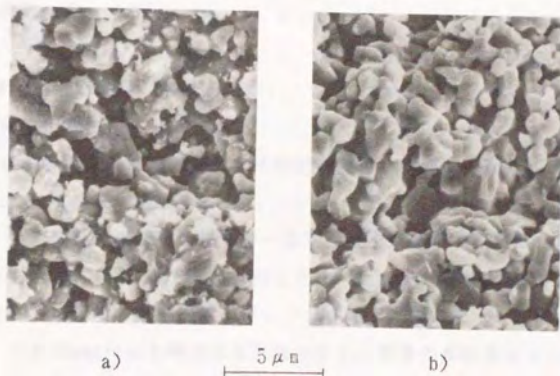


Fig. 2.4. Microstructures of a) ZnO with Al₂O₃ and Li₂O and b) ZnO with Al₂O₃.

2. 3 ZnO系結体の電気伝導性におよぼすガス吸着効果

2. 3. 1 まえがき

金属酸化物半導体ガスセンサの研究は清山らによって端緒が開かれ¹⁾、吸着や触媒作用に関する半導体理論が停滞するなかで曲折を経ながらも発展が続いている。

前節ではガスセンサ材料として期待されている酸化亜鉛(ZnO)の焼結性と電気伝導性におよぼす添加物効果について調べ、 Al_2O_3 と Li_2O を同時に添加した焼結体はガスセンサ素子として必要な微細構造と抵抗率を持つことを見いだした。ここでは、これらの Al_2O_3 や Li_2O を単独でまたは同時に添加したZnO系結体の吸着特性について調べ、ガスセンサ素子としての可能性を検討した。

2. 3. 2 実験方法

試料は前節と同様の方法にて作製した焼結体を用いた。ガスセンサ特性としては、雰囲気中のガス濃度を変えたときの導電率を直流四端子法にて測定した。雰囲気は、市販のガス混合装置を用いて空気をキャリアガスとする流通法(流量は100ml/min)によって変化させた。被検ガスとしては CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 H_2 、 CO 、 NH_3 を用い、ガス濃度は100から10000ppmまで変化させ、素子温度を200-500℃に保って測定した。

2. 3. 3 結果と考察

A) 吸着と電気伝導性

ZnO系材料の各種ガスに対するセンサ特性を検討する前に、ZnOの吸着特性と電気伝導性について考えてみよう。

一般に、 n 形酸化物半導体の導電率-温度特性を空気中で測定した場合には熱履歴が認められる。 Al_2O_3 を1mol%添加したZnO(1150℃-1時間焼成)についての結果を図2、5に示す。加熱過程においては導電率は極大を示した後、極小を示している。これはextremaと呼ばれる現象であり、酸素の吸脱着によって起こるものであることが明らかになっている。Chandraらは、ZnOのextremaについて次の平衡式を用いて説明している²⁾。

$$O_{(ads)}^{\cdot} = 1/2O_2 + e^{\cdot} \quad (1)$$

$$O_{(ads)}^{\cdot} + Zn_i^{\times} = (Zn^{2+}O^{2-})_{surface} + e^{\cdot} \quad (2)$$

$$Zn_i^{\times} = Zn_i^{\cdot} + e^{\cdot} \quad (3)$$

ここで格子欠陥はkröger-Vinkの表示法に従う。これらの平衡は温度の上昇につれて右に進行する。低温では(1)が支配的であり、吸着酸素の脱離によって自由電子が放出されるために電気伝導性は向上する。高温では(2)が支配的になり、

$O_{(ads)}^{\cdot}$ と Zn_i^{\times} が消費されるために、反応式(1)と(3)は左に偏って自由電子の数が減少し、導電性は低下する。導電性の低下にともなってバルクの抵抗率が表面抵抗に匹敵するようになり、バルクでは熱的に励起されたキャリアーの数が増加するので導電率は温度の上昇につれて向上する。冷却過程においてはバルクがまだ電気伝導に寄与しており、更に温度を下げると(2)式によって格子間亜鉛がなくなつた表面上に酸素の化学吸着が起こる³⁾。

以下では、抵抗値が極少を示すまでの温度範囲を低温領域、また極大を示す以上の温度域を高温領域、さらにその間を中間領域と呼ぶことにする。このうち、低温・高温領域電気伝導性はそれぞれ化学吸着酸素・バルクによって決まる平衡領域であり、中間領域の伝導性は吸着酸素とバルクとの相互作用によって決まる非平衡領域であることは上述したとおりである。図2、6は、空気中で室温から昇温していき、中間領域(この場合は380℃)に1時間保持したときの抵抗率の変化を示したものであるが、保持中の抵抗率にはなんら変化が認められない。一方、図2、7は、窒素中において得られた同様の結果であるが、抵抗率はわずかながら上昇している。つまり中間領域の平衡は酸素の吸脱着によって決まる⁴⁾が、酸素が充分に存在する空気中では酸素の吸着・脱離が支障なく起こるためにほぼ平衡であると考えられる。一方窒素中においては、一度脱離してしまうと酸素が再吸着することがないために、電気伝導性は時間の経過とともに低下してしまうと考えられる⁵⁾。

B) ガスセンサ特性

前節の図2、4に示した2つの焼結体の相対密度はそれぞれ60%, 54%であり、その微細構造にもほとんど差異が認められず、ガスセンサ素子として必要な微細構造を有していると考えられるため、これらの試料のガスセンサ特性を調べた。

A)で述べた3つの温度領域(200、400、500℃)において測定したが、中間領域におけるガス感度が最も大きかった。これは、この温度領域の電気伝導性が吸着酸素とバルクとの相互作用によって決まる非平衡状態のためであろう。図2. 8に400℃における結果を示すが、いずれの試料も被検ガス濃度が増加するにつれて導電率が向上しており、特に、CO、H₂、C₃H₈、C₄H₁₀などの可燃性ガスに対する感度が大きくなっている。さらに同時添加した焼結体の抵抗率は1~100kΩであり、計測に適した値になっている。以上より、Al₂O₃とLi₂Oを同時添加したZnO系材料は可燃性ガスセンサとして適したものであると考えられる。

2. 3. 4 まとめ

ZnO系酸化物半導体に対するガス吸着の効果を検討し、導電率-温度特性に見られる熱履歴について化学吸着酸素の挙動から説明した。さらに、Al₂O₃とLi₂Oを同時に添加したZnO焼結体は多孔質構造となり、可燃性ガスに対する導電率の変化割合が大きいことから、ガスセンサ材料として有望であることを見いだした。

参考文献

- 1) T. Seiyama et al., Anal. Chem. 34(1962)1502
- 2) P. Chandra et al., Indian J. Pure Appl. Phys. 5(1967)313
- 3) 高田 他、窯協誌 87(1979)13
- 4) 高田 他、窯協誌 82(1974)271
- 5) M. Takata et al., J. Am. Ceram. Soc. 59(1976)4

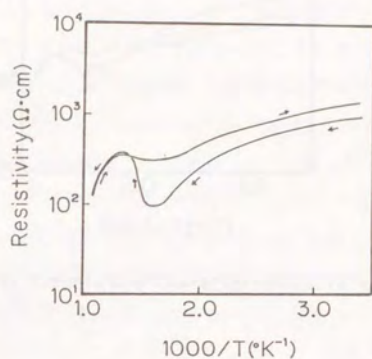


Fig. 2.5. Thermal hysteresis on resistivity-temperature characteristics of ZnO doped with 1 mol% Al_2O_3 .

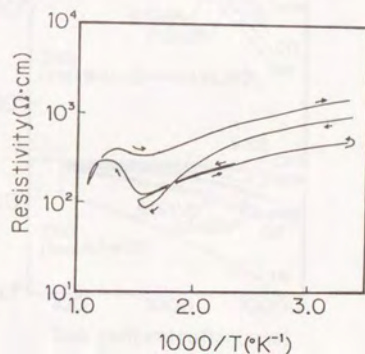


Fig. 2.6. Resistivity-temperature characteristics in air.

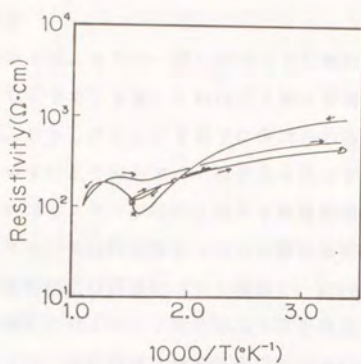


Fig. 2.7. Resistivity-temperature characteristics in N_2 .

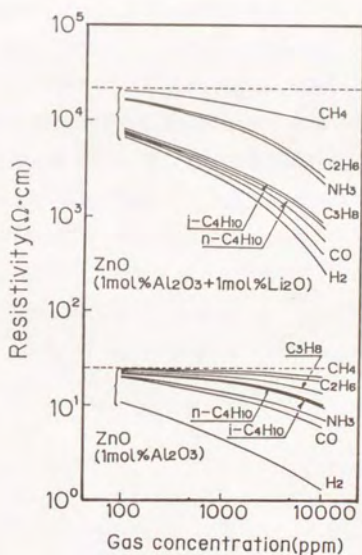


Fig. 2.8. Gas sensitivity of ZnO ceramics.

2. 4 第2章の総括

都市ガス、プロパンガス、または一酸化炭素などの漏出が原因と考えられるガス爆発は確実に減少してきているが、これはガス漏れ警報器の普及が一番の理由であると考えられる。しかしガスセンサ素子に要求される様々な性質は互いに矛盾するものが多く、いまだにそれらすべての要求を満足する性能のガスセンサは得られていない。これはガスセンサ材料に関する基礎的研究の遅れが原因である。ここでは代表的なガスセンサ材料のひとつである酸化亜鉛(ZnO)を取り上げて、そのガスセンサ特性と微細構造の関係について検討し、 Al_2O_3 と Li_2O を同時に添加した酸化亜鉛焼結体が優れたガスセンサ特性を示すことを見いだした。特にプロパン、ブタン、水素および一酸化炭素に対する感度が大いことから、可燃性ガスセンサ用材料として有望であることを示唆した。この優れた特性は、 Al_2O_3 添加によってガスセンサにとって必須の微細構造が得られ、 Li_2O 添加によって測定に適した導電率が得られるためであることを明らかにした。

第3章 TiO_2 系湿度センサ用 セラミックスに関する研究

3.1 緒言

従来は温度の制御だけで環境の改善が図られてきた。しかし、LSIを始めとする電子部品には低湿度環境が要求され、植物の生育には高湿度雰囲気が必要など、現代社会における湿度制御の重要性が認識され始めている。さらに、医療関係や家庭電化製品においても湿度制御の有用性から湿度センサを装備する傾向が強まっている。これら社会状況の変化により、湿度センサに対する需要は増大するばかりである。

湿度を測定する方法としては乾湿球式湿度計がその代表である。しかし、取扱いや保守管理の容易さなどから電気的特性の変化を利用する湿度計測に関心が集まり、電解質溶液系、有機材料系、金属半導体系からさらには酸化物材料を中心とする無機材料系へと発展してきている。特に、化学的・物理的に安定な金属酸化物焼結体を用いた湿度センサは構造制御が他の材料に比べて容易であるために、その開発が積極的に進められている。ここでは金属酸化物の代表である二酸化チタン(TiO_2)を取り上げ、多孔質焼結体の作製方法について検討し、その微細構造と湿度センサ特性の関係を調べるとともに、湿度センサ材料としての可能性について検討する。

3. 2 V_2O_5 または Nb_2O_5 を添加した TiO_2 の焼結性と電気伝導性

3. 2. 1 まえがき

二酸化チタン(TiO_2)は酸化亜鉛・酸化スズとともに代表的な n 型金属酸化物半導体であり、様々な電子材料としての応用が期待されている。現在、二酸化チタンはチタン酸バリウムのような複合酸化物原料として使用される場合が多く、単体で実用に供されている例はほとんどない。これは二酸化チタンの焼結性や不定比性などの基礎的特性がほとんど解明されていないことも原因であるが、最も大きな理由はその低い電気伝導性にあると考えられる。もしも低抵抗の二酸化チタンが得られるならば、その用途は無限に広がるであろう。

これまで様々な不純物を添加することによる TiO_2 の低抵抗化が試みられているが¹⁾、ここでは 5 価の金属酸化物(M_2O_5)を添加することによって低抵抗化を図るとともに、その焼結性についても検討した。

3. 2. 2 実験方法

出発原料として、純度 99.99% の TiO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 粉末を用いた。所定量の原料をエタノール中にて湿式混合し、200℃にて乾燥し、600℃で仮焼した後にメノウ乳鉢を用いて粉碎して試料とした。こうして得られた試料を錠剤(10mmφ×2~3mm)または直方体(15×5×2~3mm)に加圧成形し、空気中にて焼成した。焼成した錠剤の体積および重量から密度を求め、ケイ素を内部標準として格子定数を求めた。また、焼結体の微細構造を走査型電子顕微鏡にて観察し、電気抵抗値の測定は直方体の焼結体を用いて直流四端子法にて行った。

3. 2. 3 結果と考察

A) V_2O_5 添加効果

図 3. 1 は、焼結体の密度におよぼす添加量と焼成温度の影響を示したものである。800~1200℃焼結体の密度は添加量の増加や焼成温度の上昇とともに単調に増加しているが、600℃焼結体の密度だけは添加量によってほとんど変化していない。一方、1300℃焼結体の密度は 1 mol% 添加した場合に極小値を示している。このような密度の変化は、 V_2O_5 の低い融点 (658℃) と Ti^{4+} イオン位置への V^{5+} イオ

ンの置換固溶によるものと考えられるが、詳細については「C) 原子価制御理論による考察」で述べる。

図3. 2に900℃焼結体の格子定数を示す。チタンイオン(Ti^{4+})およびバナジウムイオン(V^{5+})の6配位におけるイオン半径はそれぞれ0.68、0.59Åであり、小さな V^{5+} イオンが大きな Ti^{4+} イオンと置換するために添加量の増加にともなって格子定数は減少する。しかし添加量を2mol%以上にしても変化は認められない。図3. 3にこれら焼結体の微細構造を示す。無添加焼結体と1mol%添加焼結体の粒径にほとんど差は認められないが、さらに添加量が増えるとそれにともなって粒径は増大しているのがわかる。図3. 4はこれら焼結体の細孔径分布を示したものであり、添加量の増加とともに全空隙量は減少しているが、平均細孔径は逆に大きくなっている。

B) Nb_2O_5 添加効果

Nb_2O_5 の添加効果についても同様に調べた。

表3. 1は900～1300℃において1時間焼成した場合の生成相である。焼成温度が900℃の場合には2mol%以上、1100℃、1300℃焼成の場合にはそれぞれ5mol%、10mol%以上の焼結体にチタン酸ニオブ(Nb_2TiO_7)の生成が確認され、その量は添加量とともに増加していた。

図3. 5は、900℃および1300℃焼結体の格子定数である。無添加焼結体の格子定数は焼成温度にかかわらず $a=2.956$ Å、 $c=4.594$ Åであり、これまで報告されている値とほぼ等しい。その格子定数は900℃焼成においては添加量1mol%まで、また1300℃焼成においては5mol%までほぼ直線的に増加している。これは、チタンイオン(Ti^{4+})およびニオブイオン(Nb^{5+})の6配位位置におけるイオン半径はそれぞれ0.68、0.70Åであり、大きな Nb^{5+} イオンが小さな Ti^{4+} イオンと置換固溶するために格子定数が若干大きくなるものである。また、2つのイオン半径はほとんど等しいので容易に置換固溶するものと考えられ、900℃焼成においては1mol%、1300℃焼成においては5mol%付近が Nb_2O_5 の固溶限界であることがわかる。固溶限界を超えた場合には、表3. 1に示したように Nb_2TiO_7 が生成して2相共存状態になる。

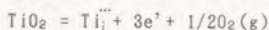
図3. 6に焼結体の密度を示すが、焼成温度によって増加割合に変化が認めら

れる。900℃、1100℃焼結体の密度は添加量の増加とともに増えている。しかし、1300℃焼結体では、0.2、0.5mol%と添加量が増えるにつれて逆に密度は減少するが、さらに添加量を増やすと一転して密度は増加し始める。つまり1300℃焼結体の場合には、少量のNb₂O₅添加によって焼結性が抑制されることを見いだした。これはNb⁵⁺イオンの固溶が原因であるが、詳細については「C)原子価制御理論による考察」で述べる。図3. 7に1300℃焼結体の微細構造を示すが、無添加の焼結体に比べて0.5mol%添加焼結体の粒径は小さくなっている。しかし添加量をさらに増やした場合には、粒子が若干成長するとともに鋭角の粒子が多くなっていることがわかる。

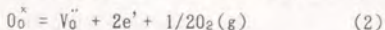
図3. 8に1300℃焼結体の抵抗率を示すが、添加量の増加にともなって抵抗率は減少しており、特に0.2mol%添加焼結体では3桁も低くなっている。図3. 9は無添加および0.5mol%添加焼結体の比抵抗-温度特性を示したものである。0.5mol%添加焼結体において抵抗値の極大・極小が観察されるが、これは前節のZnOと同様extremaと呼ばれる現象であり、表面の酸化還元反応によるものと考えられている²⁾。

C) 原子価制御理論による考察

ルチルは金属過剰の酸化物であり、その不定比性の原因は格子間チタンイオンまたは酸素イオン空孔によるものと考えられているが、どちらが主要な欠陥であるのかについてはいまだ議論の対象である³⁾。格子間チタンイオンを主な欠陥と考えた場合、ルチルは次の平衡式によって支配される。



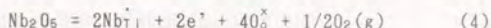
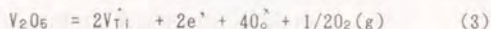
また、酸素イオン空孔を主な欠陥と考えた場合の平衡は次式で表される。



ここで表示法はKröger-Vink法により、_iは格子間位置、₀は酸素の格子位置、[×]は格子位置における原子価のずれがゼロであること、^{••}は正に2だけ、[•]は正に1だけ、^{•••}は正に3だけ、^{••••}は正に4だけ、[•]は負に1だけ偏していることを示す。

Kofstad⁴⁾らおよびChoi⁵⁾により、高温部においては(1)式、また低温部においては(2)式によって平衡が保たれていることが明らかになっている。

ルチルに V_2O_5 や Nb_2O_5 が固溶する場合には次式が成り立っていると考えられる。



ここで \dot{V}_{Ti} 、 \dot{Nb}_{Ti} は、格子位置のチタンと置換したバナジウムイオンまたはニオブイオンを表わし、正に1つ偏していることを示す。

いずれのイオンも固溶することにより、(3)や(4)式に従って伝導電子が増えるために電気伝導性は向上する。 Nb_2O_5 添加の場合の導電性の向上は図3、9に示したとおりであるが、 V_2O_5 添加の場合においても同様の結果が得られた。また、 Nb_2O_5 の場合には0.5mol%以上添加しても電気伝導性に大きな変化は認められなくなるが、これは次のように考えられる。 Nb_2O_5 添加によって(3)式に従って伝導電子数は増加するが、このために TiO_2 の平衡(1)、(2)式は左に偏り、伝導電子数は減少する。つまり、全体的に見れば Nb_2O_5 添加量が増加しても伝導電子数にほとんど変化がないため、電気伝導性に変化は認められないのであろう。

ルチルの焼結は酸素イオン空孔の拡散によって決まることが、土方ら⁶⁾および Busse⁷⁾によって明らかにされている。つまり、酸素イオン空孔濃度が増えることにより焼結が促進されるのである。 V_2O_5 または Nb_2O_5 が TiO_2 に固溶した場合には(3)または(4)式により伝導電子数が増加するために(1)、(2)式共に左に偏り、酸素イオン空孔は減少して焼結性は低下すると考えられる。実際に焼結性の低下が1300℃焼成の場合に認められ、 V_2O_5 添加の場合には1mol%、 Nb_2O_5 添加の場合には0.5mol%添加焼結体の密度が無添加焼結体のそれに比べて低くなっている。

3. 2. 4 まとめ

TiO_2 の焼結性と電気伝導性におよぼす V_2O_5 や Nb_2O_5 添加の影響について調べ、次のことが明らかになった。

- 1) TiO_2 の焼結性は、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 いずれの添加物の場合にも添加量や焼成温度によって大きく変化することが見いだされた。
- 2) V_2O_5 では1mol%、 Nb_2O_5 では0.5mol%の添加によって焼結性は低下するが、電気伝導性は向上することを確認した。これらの添加効果は原子価制御理論によって説明できることを明らかにした。

参考文献

- 1) 高橋他、窯協誌、83(1975)589
- 2) 高田他、窯協誌、84(1976)237
- 3) Z. M. Jarzebski, Oxide Semiconductors, Pergamon Press, Oxford (1973)219
- 4) P. Kofstad, J. Less-Common Metals, 13(1967)635
- 5) J. S. Choi and S. R. Kim, J. Phys. Chem., 80(1976)666
- 6) 土方、エレクトロニク・セラミクス、5[7](1974)25
- 7) W. R. Bussem and S. R. Butler, Kinetics of High Temp. Processes, J. Kingery, Ed. John Wiley & Sons, New York(1958)13

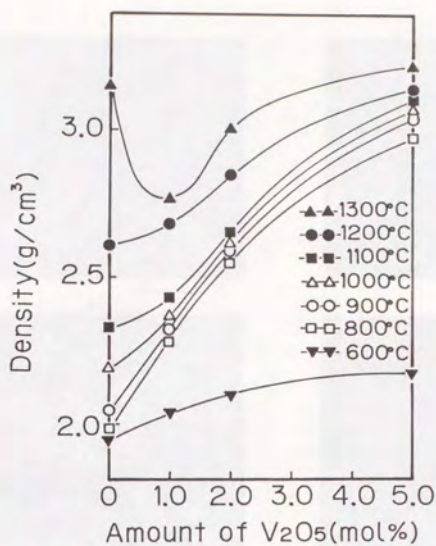


Fig. 3.1. Density of V₂O₅-doped TiO₂ ceramics.

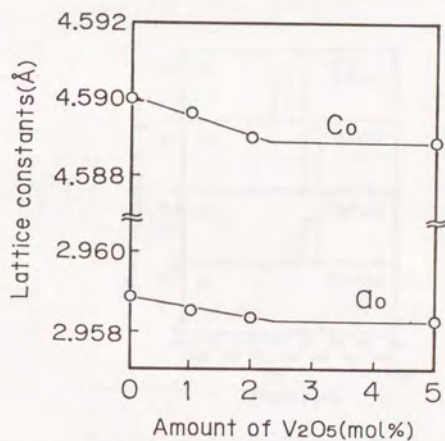


Fig. 3.2. Lattice constants of V₂O₅-doped TiO₂ ceramics.

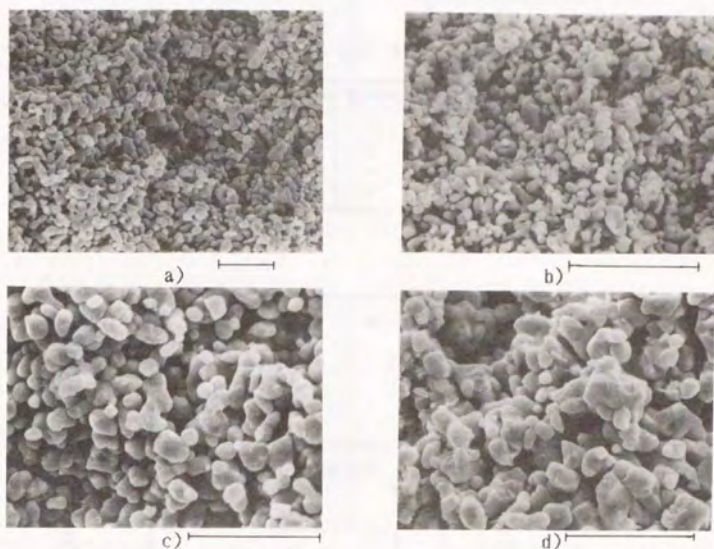


Fig. 3.3. Microstructures of a) TiO_2 , b) 1mol% V_2O_5 -doped TiO_2 , c) 2mol% V_2O_5 -doped TiO_2 and d) 5mol% V_2O_5 -doped TiO_2 . Bar=10 μm .

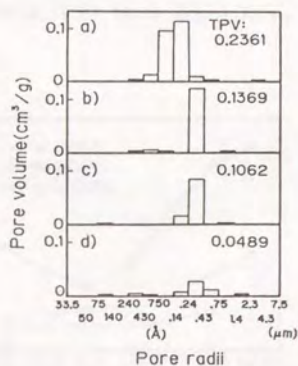


Fig. 3.4. Pore size distribution curves for a) TiO_2 , b) 1mol% V_2O_5 -doped TiO_2 , c) 2mol% V_2O_5 -doped TiO_2 and d) 5mol% V_2O_5 -doped TiO_2 .

Table 3.1. Phases present in Nb_2O_5 -doped TiO_2 .

Firing Temp. (°C)	Amount of Nb_2O_5 (mol%)						
	0	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
900	T	T	T	T	T+TN	T+TN	T+TN
1100	T	T	T	T	T	T+TN	T+TN
1300	T	T	T	T	T	T	T+TN

T: Rutile TN: Niobium Titanate

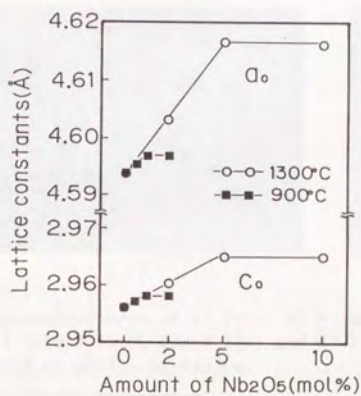


Fig. 3.5. Lattice constants of Nb_2O_5 -doped TiO_2 .

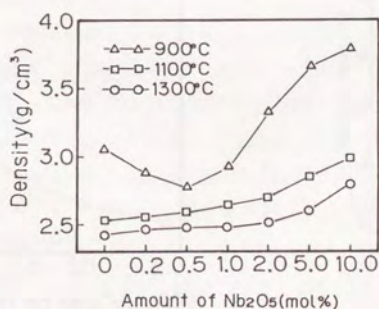


Fig. 3.6. Density of Nb_2O_5 -doped TiO_2 .

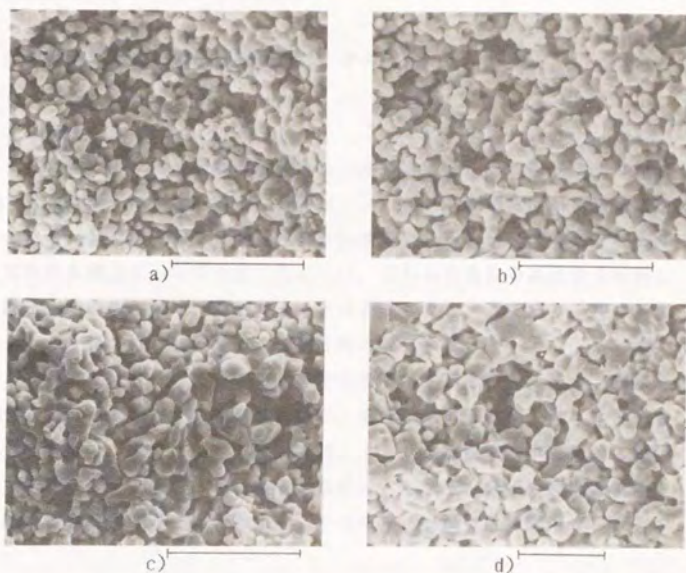


Fig. 3.7. Microstructures of a) TiO_2 , b) 0.5mol% Nb_2O_5 -doped TiO_2 , c) 2.0mol% Nb_2O_5 -doped TiO_2 and d) 5.0mol% Nb_2O_5 -doped TiO_2 fired at 900°C . Bar= $10\mu\text{m}$.

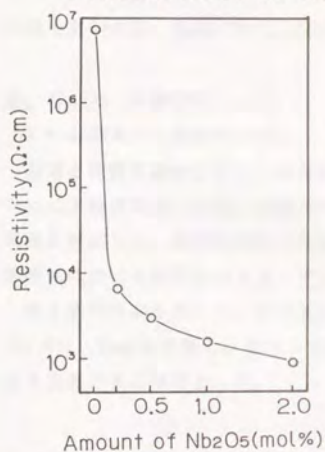


Fig. 3.8. Resistivity of Nb_2O_5 -doped TiO_2 .

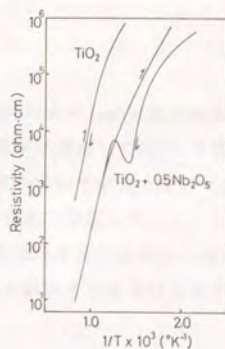


Fig. 3.9. Resistivity-temperature characteristics.

3. 3 TiO_2 系湿度センサの湿度特性およびその劣化

3. 3. 1 まえがき

湿度センサは、1) 水分の吸脱着が容易に起こること、2) 湿度変化に対するインピーダンス変化が大きいこと、3) インピーダンスが電気回路に適した値であること、4) 長期間安定した湿度特性を示すこと、5) 低価格であることなど、様々な条件を備えていなければならない¹⁾。これらの条件を満足する材料として金属酸化物半導体が最も有望であることは前述したとおりであり、特に多孔質構造のセラミックスについて多くの研究が行われている。

セラミック湿度センサは、電子的特性の変化を利用するものと、イオニックな変化を利用するものとのふたつに大別される²⁾。前者は水分子が電子供与体として作用するものであり、通常は高温で使用され、センサの導電率が半導体的に変化するタイプである。一方後者は相対湿度の変化にともなう水分子の物理吸着性や毛管現象による導電率の変化を利用するものであり、室温付近で使用されるものである。

ここでは後者のタイプの湿度センサ材料として、前節で焼結性や電気伝導性を調べた TiO_2 系材料の水分吸着性に着目し、その湿度特性を測定する。さらに湿度センサに特有な高インピーダンス化という劣化について検討してその原因と抑制方法を見だし、長期にわたって安定な湿度特性を確認した。

3. 3. 2 実験方法

A) V_2O_5 添加 TiO_2 焼結体の場合

前節と同様に調製した V_2O_5 添加 TiO_2 粉末を錠剤(10φ×1mm)に加圧成形して空気中にて1時間焼成した後、市販のPtペーストを両面に塗布して800℃で焼き付けて電極を形成した。測定雰囲気は市販の恒温恒湿槽を用いて変化させ、それぞれの雰囲気における試料のインピーダンスを1 kHzの交流で測定した。

同じ試料粉末を用いて、内部に0.05mmのPt線を包埋させた湿度センサ素子(0.5×2.8×1.5mm)を作製し、素子の周囲にはカンタル線コイルを設けて素子を500℃まで加熱できる構造とした。

B) Nb_2O_5 添加 TiO_2 焼結体の場合

V_2O_5 の場合と同様に Nb_2O_5 を 0.5 mol% 添加した粉末試料を錠剤に成形し、900～1300℃にて1時間焼成した。密度を外寸・重量から求め、細孔径分布を水銀ポロシメータ法にて測定し、微細構造を走査型電子顕微鏡にて観察した。さらに、赤外分光分析法によって水分の吸着状態を調べた。

焼結体の両面に市販の3種類の電極ペースト (RuO_2 、Pt、Au) を焼き付けて電極を形成し、湿度センサ特性を 1 kHz の交流で測定した。湿度雰囲気は市販の湿度発生装置を用いて変化させた。

3. 3. 3 結果と考察

A) V_2O_5 添加 TiO_2 の湿度特性

図3. 10に900℃にて焼成した錠剤型焼結体の湿度特性を示す。添加量が2 mol%までは添加量の増加とともに抵抗率が低くなり、かつ湿度変化に対する抵抗率の変化割合も大きくなっている。しかしその抵抗率は時間の経過につれて徐々に高くなり、この高抵抗化は添加量が多いものほどまた測定温度が高い時ほど顕著であった。この高抵抗化現象はセラミック湿度センサ全般に認められるものであり、湿度センサ特性の劣化と呼ばれている現象である³⁾。劣化原因については次節で説明する。図3. 11 a) は 1 mol% V_2O_5 添加焼結体を 40℃-50%RH の雰囲気中に1週間保持した後の湿度特性であるが、抵抗が高くなっており、明らかに劣化している。図3. 11 b)、c)、d) はこの劣化した焼結体をそれぞれ 300、400、500℃にて10秒間加熱した後の湿度特性である。加熱温度が高くなるにつれて図3. 10の2 mol% V_2O_5 添加 TiO_2 焼結体の特性に近づいており、劣化した特性も500℃の加熱によって完全に回復することを見いだした。以下ではこの加熱操作を「加熱リフレッシュ」と呼ぶことにする。

そこで簡便に加熱リフレッシュができるように、図3. 12に示した構造の湿度センサ素子を作製した。0.5×2.8×1.5mmの素子の内部にコイル状の白金線電極が2本包埋されており、電極間の抵抗値を測定することによって湿度を検出するものである。電極はステアタイトの台座に固定された4本のNiピンによって支持され、素子周囲には加熱リフレッシュ用のヒーターが備え付けられており、まわりをステンレスの網とキャップで覆う構造になっている。このセンサの仕様を表3. 2に示し、図3. 13にその湿度特性を示す。湿度変化に対応して抵抗値が大きく変化する優れた湿度特性を示しており、高温においても湿度測定が可能で

あることがわかる。また図3. 14に示したようにこの湿度センサは、雰囲気
湿度変化に対しても速やかに応答している。これは前節の図3. 3に示したよ
うな多孔質構造のためであると考えられる。

B) Nb_2O_5 添加 TiO_2 の湿度特性

湿度特性は細孔構造の影響を受けることが明らかになっている⁴⁾が、その細孔
構造と湿度特性が実際にはどのような関係にあるのかについてはいまだ議論の対
象である⁵⁾。通常、湿度センサ材料としては空隙率が25~50%の焼結体を用いて
いるが、このように大きな空隙率の焼結体を用いる理由は、大きな表面積によ
って吸着する水分子量を増やすため、また焼結体内を水分子が容易に動き回れるよ
うにするためである。図3. 15に、0.5mol% Nb_2O_5 添加 TiO_2 焼結体の密度を示す
が、900~1200℃にて焼成した場合に所望の空隙率を持つ焼結体が得られている。
図3. 16はそれら焼結体の細孔径分布を示したものであるが、焼成温度にかか
わらず平均細孔径の分布幅は狭く、焼成温度の上昇とともに平均細孔径は大きく
なるが全細孔容積は減少していることがわかる。

図3. 17に様々な温度で焼成した焼結体の湿度特性を示すが、電極には RuO_2
ペーストを使用した。相対湿度の増加にともなってインピーダンスが低下してい
ることから、この焼結体はイオン型の湿度センサであることが確認された²⁾。
900または1000℃焼結体のインピーダンスに比べて、1100℃焼結体のそれは若干高
くなっているが、いずれの試料も雰囲気湿度変化に対するインピーダンスの変
化が大きい。しかし、1200、1300℃と焼成温度が高くなるにつれて湿度変化に対
するインピーダンスの変化割合は小さくなってしまい、1300℃焼結体においては
ほとんど湿度特性は認められなかった。これらの結果と細孔径分布から、本材料
においては0.1~1.0 μm の空孔が優れた湿度特性の発現に必要であることを見いだ
した。

図3. 18には応答特性を示したが、いずれの焼結体の場合にも脱離に比べて
吸着の応答性が速く、また焼成温度が高い焼結体ほど優れた応答性を示している。
応答特性は直径 0.01 μm 以下の細孔の存在によって低下することが清山ら⁵⁾によ
って明らかにされている。つまり、図3. 16からもわかるように、低温焼成し
た試料ほど該当細孔が多いために応答性は低下するものと考えられる。以上の結
果から、本材料においては、1100℃で焼成した焼結体が湿度センサ素子として最
適であることを見いだした。

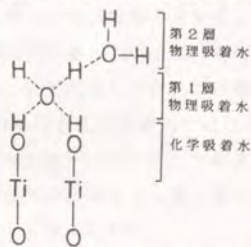
湿度特性に限らず、一般にセラミックスの電気特性は電極材料によっても異なってくる⁶⁾。図3・17の湿度特性はRuO₂電極を使用したものであるが、ここではRuO₂にPt、Auを加えた3種の電極を用いて、湿度特性におよぼす電極材料の影響について検討する。

図3・19は、1100℃焼結体に3種類の電極を焼き付けた試料の湿度特性である。Pt電極の試料のインピーダンスが若干高い以外には相違が認められない。図3・20に応答性を示すが、RuO₂電極の試料の応答性が、若干優れていることがわかる。

図3・21に、5Hz～13kHzの周波数を用いて25℃-80%RHにて測定した3種類の電極試料の複素インピーダンス図形を示す。AuとRuO₂電極の場合には半円とその右側に半円の一部が、またPt電極の場合には平坦部と半円の一部が表れている。右側の半円の一部は焼結体と電極の接合面によるものであり、左の半円(a、b)や平坦部(c)は焼結体自体と吸着水によるものであるが、焼結体と電極との接合部の影響を受けるためにきれいな半円が得られないものと考えられる⁷⁾。以上の結果より、TiO₂系湿度センサの電極としてはRuO₂が最も適していることを見いだした。

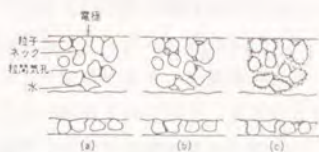
C) 湿度特性の劣化に対する考察

一般に固体の金属酸化物は大気中にさらされると表面に水分子が化学吸着して表面水酸基を生じており、さらに水分子が接することにより、この水酸基上に物理吸着水が第1層、第2層…と生成する。その様子を右に示す。すなわち表面水酸基は親水性サイトとして働く。第1層の物理吸着水は2つの表面水酸基を通じて水素結合しているために表面を動くことはできないが、第2層以上の物理吸着水は第1層の物理吸着水に水素吸着して生成しているために自由に動くことができる⁸⁾。また、表面水酸基は結合力が強いために空気中では容易に脱離せず、高温かつ真空雰囲気下で初めて脱離するのに対し、物理吸着水は通常、常温で真空排気できるものである。



以上のことから、多孔質セラミックスへの水分子の吸着は次のように考えられている。第1段階で少量の水蒸気がネック部で化学吸着して表面水酸基を形成し、第2段階ではそれらの水酸基上にさらに水蒸気が物理吸着して水の多分子層を形

成する。そうして最終段階においてはネック部ばかりでなく、粒子全体に物理吸着による電解質層が連続的に形成される。これらの様子を右に示す。湿度センサはこうした多分子層や電解質層の形成によってインピーダンスが相対湿度とともに可逆的に変化する現象を利用するものである。一方、湿度センサが劣化することは A) および B) に述べたとおりであるが、この原因については後で述べる。湿



(a) 低湿度領域：ネック部での化学吸着による電解質層の形成
 (b) 中湿度領域：ネック部での多分子層物理吸着による電解質層の形成
 (c) 高湿度領域：粒子表面全体の物理吸着による連続した電解質層の形成

度を安定にしかも正確に測定するためには加熱リフレッシュが有効であることは前述したとおりであるが、この方法も加熱リフレッシュ中は湿度測定ができず、コストが高いなどの問題がある。そこで加熱リフレッシュを施すことなく安定な特性を示し、かつ安価な湿度センサが必要になる。

図3.22は、 Nb_2O_5 を0.5mol%添加した1100℃焼結体の25℃における湿度特性である。焼結体作製直後の特性と10日および3ヶ月放置した後の特性を示すが、時間の経過とともに導電率が低下しており、特に低湿度部における高インピーダンス化が顕著である。このように劣化した湿度特性も、 V_2O_5 添加焼結体の場合と同様に加熱リフレッシュを施すことにより完全に元の特性に回復することを確認した。これら3種の試料のIRスペクトルを図3.23に示す。3200~3700 cm^{-1} の吸収は物理吸着水によるものであり⁹⁾、その量は時間の経過とともに増加している。また、2900 cm^{-1} 付近の吸収は時間の経過と共に低波数側に移動しているが、この吸収がいずれの化学結合に起因するのかは不明である。いずれにしても、この吸着水は500℃に於ける加熱によって取り除くことができるので化学吸着水ではない。また、多層の物理吸着水であれば吸着水の増加とともに低インピーダンス化するはずである。以上より、湿度センサの劣化は固体表面付近に生成する第1層の物理吸着水が時間の経過と共に増えることが原因であると考えられる。

以上のことから、焼結体表面に生成可能な第1層の物理吸着水がすべて生成し、それ以上生成する余地がなければ、経時変化のない湿度センサが得られるものと推察された。そこで、1100℃焼結体に RuO_2 電極を焼き付け、60℃-80%RH、70℃-80%RH、80℃-80%RHの3条件にて2日間エージングした後、室温中における湿度センサ特性を3ヶ月間にわたって測定した。図3.24は80℃-80%RHにてエージングした場合の結果であるが、ほとんど経時変化は認められない。しかし、他の条

件でエージングした残りふたつの試料のインピーダンスは時間の経過と共に高くなってしまった。図3. 23のd)に80℃-80%RHでエージングした場合のIRスペクトルを示すが、これは図3. 23のc)とほとんど同じであり、物理吸着水が完全に形成されていることを示している。一方他の2試料では、図3. 23のb)とほぼ同様のスペクトルが得られた。これらの試料では新たな物理吸着水形成の余地が残されているため、時間とともにインピーダンスは徐々に高くなると考えられる。

3. 3. 4 まとめ

セラミックスは材料本来の物理的・化学的安定性から、湿度センサー用材料として最も期待されている。ここでは金属酸化物半導体材料のひとつである TiO_2 系材料の湿度センサ特性について検討し、 V_2O_5 や Nb_2O_5 を固溶した TiO_2 の導電率が相対湿度の変化に対応して大きく変化することを見いだした。また、湿度センサの劣化は使用中に生成する第1層の物理吸着水が原因であり、定期的な加熱や高温高湿雰囲気下におけるエージングによって劣化が防止できることを明らかにした。以上の結果から、 V_2O_5 を固溶した TiO_2 焼結体を用いて加熱リフレッシュ型の湿度センサを、また、 Nb_2O_5 を固溶した TiO_2 焼結体を用いて汎用型の湿度センサを作製し、その優れた特性を確認した。

参考文献

- 1) N. Yamazoe et al., Sensors and Actuators 10(1986)379
- 2) Y. Shimizu et al., Sensors and Actuators 7(1983)11
- 3) T. Nitta et al., J. Am. Ceram. Soc., 63(1980)295
- 4) 清水他、電気化学 50(1982)831
- 5) T. Seiyama et al., Sensors and Actuators, 4(1985)85
- 6) Y. Shimizu et al., Proc. Sympo. on Chemical Sensors
(The electrochemical Soc. Inc., 1987)p212
- 7) D. Bianchi and M. Casciola, Solid State Ionics 17(1985)7
- 8) T. Seiyama, Chemical Sensor Technology Vol.1, Elsevier(1988)p60
- 9) A. Novak, Structure and Bonding 18, Academic Press(1974)p177

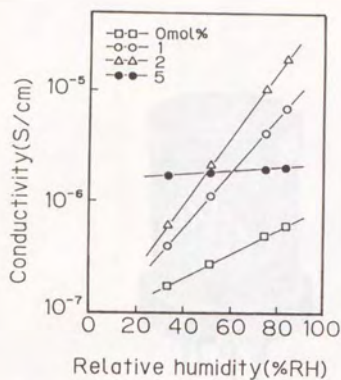


Fig. 3.10. Humidity sensitivity of V_2O_5 -doped TiO_2 .

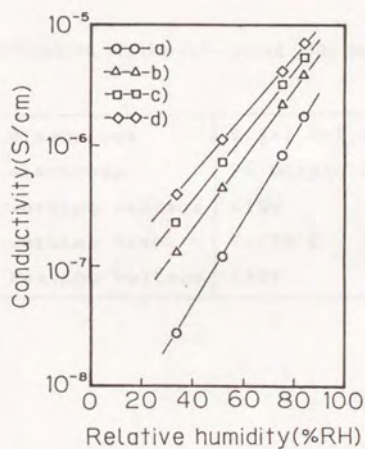


Fig. 3.11. Humidity sensitivity of V_2O_5 -doped TiO_2 after being maintained in 40°C-50%RH for a week (a) and heated at 300°C (b), 400°C (c) and 500°C (d).



Fig. 3.12. Appearance of the V_2O_5 -doped TiO_2 humidity sensor.

Table 3.2. Specification of the V_2O_5 -doped TiO_2 humidity sensor.

dimensions	0.5×2.8×1.5mm
electrode	Pt wire (0.05mm ϕ)
working voltage	<15V
working temp.	1-150°C
heating voltage	<10V

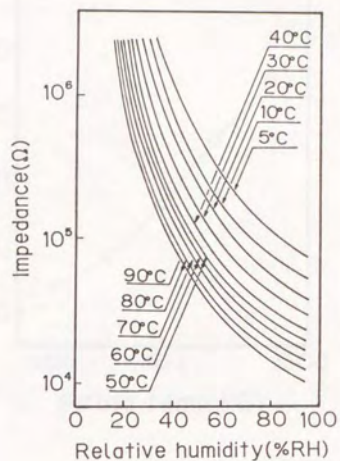


Fig. 3.13. Humidity sensitivity of the V_2O_5 -doped TiO_2 humidity sensor.

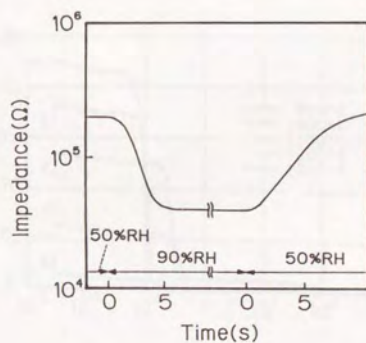


Fig. 3.14. Response characteristics of V_2O_5 -doped TiO_2 .

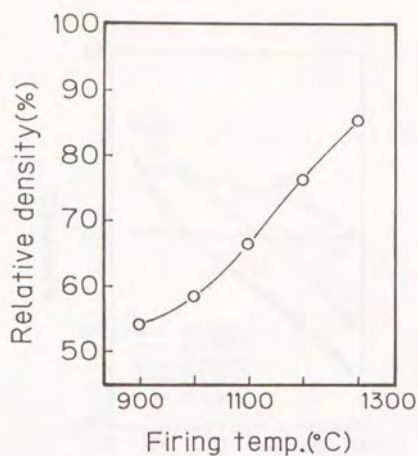


Fig. 3.15. Density of 0.5mol%Nb₂O₅-doped TiO₂ sintered at a) 900, b) 1000, c) 1100, d) 1200 and e) 1300°C.

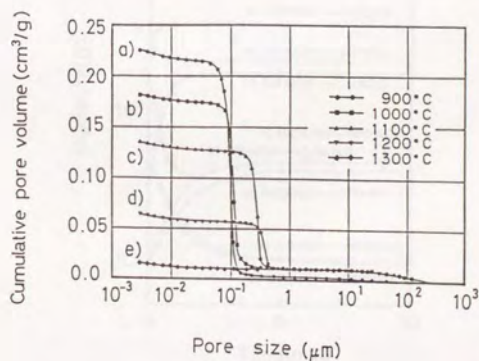


Fig. 3.16. Pore size distribution curves of 0.5mol%Nb₂O₅-doped TiO₂. a) through e) are identical to those in Fig. 3.15.

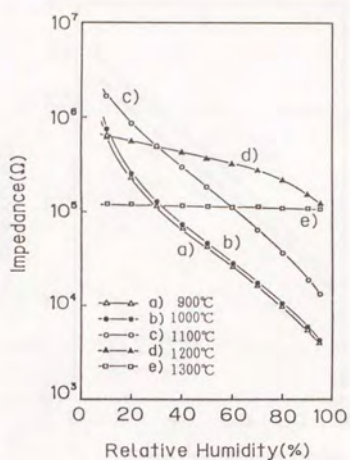


Fig. 3.17. Humidity sensitivity at 25°C. a) through e) are identical to those in Fig. 3.15.

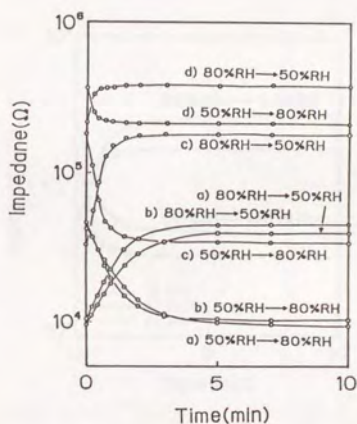


Fig. 3.18. Response characteristics of Nb_2O_5 -doped TiO_2 at 25°C. a) through e) are identical to those in Fig. 3.15.

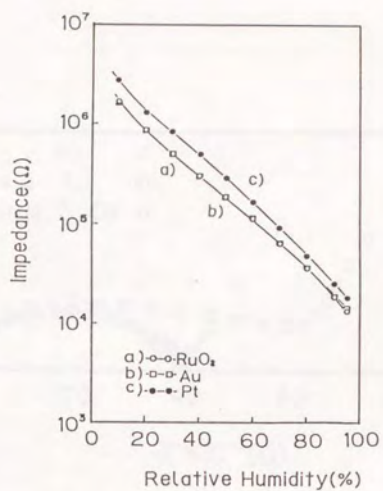


Fig. 3.19. Humidity sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂ with a) Pt, b) Au and c) RuO electrodes.

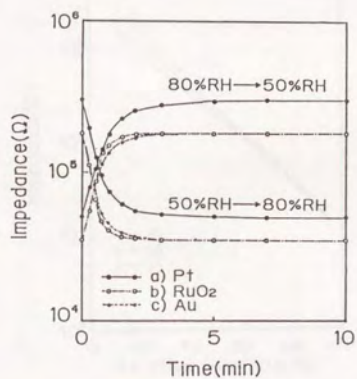


Fig. 3.20. Response characteristics. a) through c) are identical to those in Fig. 3.19.

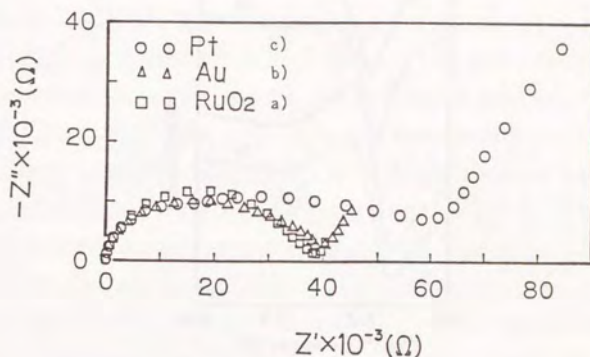


Fig. 3.21. Complex impedance plots. a) through c) are identical to those in Fig. 3.19.

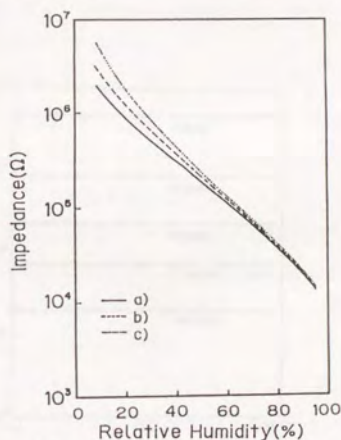


Fig. 3.22. Variation of humidity sensitivity with time. a) represents the initial sensitivity. b) and c) show the sensitivity measured when 10 days and 3 months passed after the preparation.

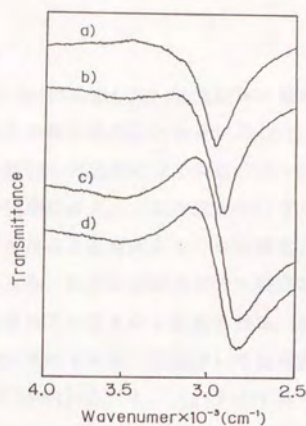


Fig. 3.23. FT-IR spectra. a) through c) are identical to those in Fig. 3.22. d) represents the sample aged in 80°C-80%RH.

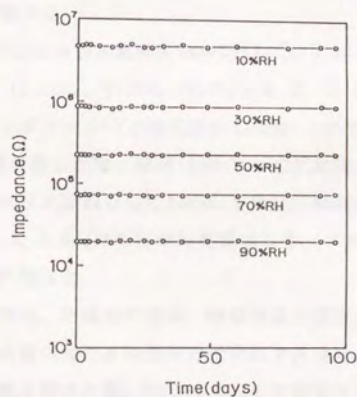


Fig. 3.24. Stability of humidity-sensitivity for the sample aged in 80°C-80%RH for 2 days.

3. 4 湿度特性におよぼすアルカリまたはリンの添加効果

3. 4. 1 まえがき

前節では、 Nb_2O_5 を0.5mol%添加した TiO_2 焼結体に適当なエージングを施すことにより、安定な湿度特性が得られることを見いだした。しかしその特性も、例えば40℃の雰囲気中に半日保持した場合にはインピーダンスが高くなってしまい、劣化してしまう。つまり長期にわたって湿度測定を行うためには、このように雰囲気温度が変化しても特性になんら変化が生じない湿度センサが必要になってくる。さらに技術的な観点からも、高温に放置されても安定であれば、通常の雰囲気温度における長期特性は優れているものと推察される。実際に定岡ら¹⁾は、リン酸ジルコニウム系湿度センサにアルカリを添加して長期安定性が改善されることを見いだした。一ノ瀬ら²⁾や内川ら³⁾も、アバタイト系やシリコン系の湿度センサ材料によって同様のアルカリ添加効果を確認した。また定岡ら⁴⁾は、リンの添加によってさらに特性が改善されることも見いだしている。

ここでは、アルカリやリンの添加が TiO_2 系湿度センサの微細構造や湿度特性におよぼす影響について検討し、長期安定性に優れた湿度センサ材料を探索した。

3. 4. 2 実験方法

前節と同様に Nb_2O_5 の添加量は0.5mol%とした。この TiO_2 系組成物にアルカリ原料として炭酸塩(Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3)を0、1、2、5、10mol%添加し、メノウ乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合した後、120℃にて乾燥した。乾燥物を900℃にて1時間仮焼した後、錠剤(10φ×1mm)に加圧成形して900~1200℃で1時間焼成した。またリン原料として K_2HPO_4 を用い、 Nb_2O_5 を添加した TiO_2 系組成物に0、0.5、1.0、2.0、5.0mol%の K_2HPO_4 を添加して、アルカリ添加の場合と同様の方法にて焼結体を作製した。

焼結体の密度測定、生成相の同定、微細構造の観察、細孔径分布の測定を行い、水分の吸着特性を調べるために赤外分光分析や熱重量分析を行った。焼結体の両面に RuO_2 電極を焼き付けた後、80℃-80%RHの雰囲気中にて2日間エージングして湿度特性を測定した。

3. 4. 3 結果と考察

A) アルカリ添加効果

図3. 25に密度におよぼす添加量と焼成温度の影響を示す。 Li_2O 添加焼結体においては添加量の増加につれて密度は大きくなり、2 mol%添加焼結体で最高密度となるが、これ以上添加量を増やしても密度は低下するばかりである。また添加量が2 mol%以上の場合には、1100℃焼結体の密度が1200℃焼結体に比べて大きくなっている。一方 Na_2O や K_2O 添加焼結体においては焼成温度の上昇とともに密度は単調に増加しており、1 mol%添加焼結体の密度が最も高くなっている。さらに、 K_2O 添加の場合には添加量や焼成温度による違いがほとんど認められない。図3. 26は添加量が1 mol%焼結体の細孔径分布であるが、特に K_2O 添加焼結体の細孔径分布には焼成温度による影響がほとんど認められず、いずれの焼結体の空隙率も30~50%であり、多孔質構造であることがわかる。

図3. 27にこれら焼結体の微細構造を示すが、いずれの添加物の場合にも焼成温度の上昇に伴って粒成長しているのがわかる。特に極端な粒成長が、 Li_2O または Na_2O 添加の場合には1200℃焼結体に、また K_2O 添加の場合には1100℃、1200℃焼結体に認められる。さらに後者の場合には、焼成温度の上昇につれて直方体の粒子が数多く認められる。

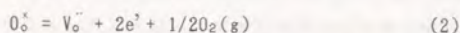
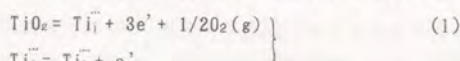
表3. 3にこれらアルカリ添加焼結体の生成相を示すが、添加量が多い焼結体にはルチル相以外に $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が生成している。これら第2相の生成量が増加するにつれて密度が低下することは図3. 25からも明らかであるが、ここではこれらの生成相が微細構造におよぼす影響については検討しなかった。Hummelら⁵⁾は TiO_2 の焼結に及ぼす Li_2O の添加効果について調べ、1230℃における液相の生成によって TiO_2 粒子が異常成長することを見だしている。本研究においては TiO_2 に0.5 mol%の Nb_2O_5 を添加しているため、より低温で液相が生成していると考えられる。また、 Na_2O や K_2O 添加の場合に生成する $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ や $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は、それぞれ1130⁶⁾、1050⁷⁾℃において分解熔融することが明らかになっている。これらの分解熔融温度も Nb_2O_5 が固溶しているために低下していると考えられ、それらの分解熔融温度は図3. 27から Na_2O の場合には1100℃以下、 K_2O の場合には1000℃以下であると考えられる。

図3. 28 (a)、(b)、(c)は、これらアルカリを添加した1100℃焼結体の湿度特性である。Li₂O添加においては添加量が増えるにつれてインピーダンスは高くなり、添加量が2mol%を超えると湿度特性はほとんど認められなくなる。一方Na₂OやK₂O添加の場合には添加量が増えるとインピーダンスは低下しているが、いずれの焼結体も優れた湿度特性を示している。図3. 29にLi₂Ti₃O₇(LT)、Na₂Ti₃O₇(NT)、K₂Ti₃O₇(KT)単一相焼結体の湿度センサ特性を示す。これらの特性は図3. 28に示した添加量が多い焼結体の特性とほぼ同じものであり、アルカリを添加した本材料系の湿度センサ特性は、LT、NT、KTなどの第2相によって大きく影響されるものと考えられる。

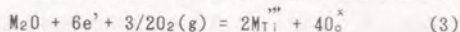
図3. 30にアルカリ添加量が1 mol%の1100℃焼結体の応答特性を示すが、アルカリの種類によって応答性に差異が認められる。清山ら⁹⁾は、応答特性が細孔径0.01 μm以下の有無によって支配されることを明らかにしている。Na₂O添加試料の応答に比べてK₂O添加試料のそれが速い理由は、図3. 26の細孔径分布からもわかるように、後者の焼結体中には0.01 μm以下の細孔が少ないためと考えられる。しかし、Li₂O添加試料では0.01 μm以下の細孔が比較的多く存在するにもかかわらず、その応答は速い。これは吸着水が少ないためであると考えられるが、その詳細については後述する。

ここでアルカリ添加効果について考えてみよう。

TiO₂の欠陥平衡式は次の(1)、(2)で表されるが、低温部においては(2)式が支配的であることは3.1節に述べたとおりである。



TiO₂にアルカリ(M₂O)が置換固溶した場合には(3)式が成立つ。



つまり、アルカリの固溶によって酸素が取り込まれて自由電子数が減少するため、固溶量の増加とともにインピーダンスは高くなる。一方、TiO₂の焼結は酸素空孔によって進むことが知られている⁹⁾。アルカリ添加によって(3)式に従って自由電子数が減少するために、(2)式は右に偏して酸素空孔が増えて焼結性は向上すると考えられる。Li₂O添加による高インピーダンス化と焼結性の向上は、図3. 25

(a)、図3. 28(a)から確認できる。しかし第2相や液相が生成する場合、または Na_2O や K_2O のように添加物のイオン半径が Ti^{4+} のそれに比べて極めて大きい場合には、このような考え方ができないことはもちろんである。

各添加物を1 mol%添加した1100℃焼結体を25、50、70℃の温度雰囲気中に放置して、1週間ごとにそれらの試料の湿度特性を25℃にて測定した。図3. 31は各温度に放置した試料の25℃-50%RHにおけるインピーダンス変化を示したものである。放置温度が25℃の場合にはいずれの試料も安定な特性を示した。一方、70℃に保持した場合にはいずれの試料のインピーダンスも時間の経過とともに増加してしまうが、 K_2O 添加試料のインピーダンスの増加割合が他の試料に比べて少なくなっている。保持温度が50℃の場合には、 Li_2O または Na_2O を添加した試料のインピーダンスは急激に増加してしまうが、 K_2O を添加した試料のインピーダンスは4週間経過後もほとんど変化していない。図3. 32(a)、b)はそれぞれ50℃または70℃に放置した K_2O 添加試料の50℃-50%RHまたは70℃-50%RH雰囲気におけるインピーダンスの経時変化である。インピーダンスの変化割合は25℃にて測定した場合とほとんど同じであり、50℃においても長期にわたって安定に湿度計測が可能であることを見いだした。つまり、高温放置した試料の湿度特性を室温において測定してその経時特性が安定であれば、その放置温度においては安定な湿度特性を示すと推察される。

図3. 33は、上の測定に用いた試料の熱重量変化を示したものである。 Li_2O 添加焼結体にはほとんど変化は認められず、 Na_2O 添加焼結体の重量減少は30℃から始まって100℃までにほぼ完了している。また、 K_2O 添加焼結体の重量減少は50℃付近から始まっており、200℃においても、依然、その減少は続いている。この図に示した温度範囲における重量減少が物理吸着水によるものであることは、Gregg⁹⁾らによって明らかにされている。つまり、アルカリ添加、特に K_2O 添加により物理吸着水は安定化され、高温、例えば50℃に曝されても吸着水が脱離しないために、高温においても安定な湿度特性が得られるものと考えられる。

B) リンの添加効果

前節では、アルカリの添加によって TiO_2 系湿度センサの特性が安定化することを確認したが、定岡ら⁴⁾はアルカリに加えてさらにリンを添加することにより、

湿度特性がより向上することを報告している。そこで、ここでは前節の優れた K_2O の添加効果に加えてさらにリンの添加効果についても検討するために、リン酸水素カリウム (K_2HPO_4) を添加剤として選び、 TiO_2 系湿度センサの特性におよぼす K_2HPO_4 添加の影響について検討した。

図3. 34に K_2HPO_4 を2 mol%添加した焼結体の微細構造を示すが、焼成温度が増加するにつれて粒径は大きくなっている。図3. 35にそれら焼結体の密度を示すが、添加量の増加につれて、または焼成温度が高くなるにつれて密度は増加している。

添加量は最大5 mol%としたが、いずれの焼結体にもルチルまたはアナターゼ以外の第2相は確認できなかった。しかし熱重量分析の結果から、5 mol%添加焼結体には1025℃付近に吸熱ピークが認められた。表3. 4に K_2HPO_4 を20 mol%添加した900~1200℃にて焼成した焼結体の生成相を示す。1100℃にて得られた焼結体にはルチル相だけしか認められなかったが、900または1000℃にて得られた焼結体にはルチル相またはアナターゼ相の他に少量の $K_4P_2O_7$ が、また1200℃焼結体には少量の $K_2Ti_3O_7$ が認められた。つまりこれらの結果から、5 mol%添加の低温焼結体には少量の $K_4P_2O_7$ が、また高温焼結体には $K_2Ti_3O_7$ が第2相として含まれている可能性があると考えられる。

添加物として用いた K_2HPO_4 は350~400℃で分解して $K_4P_2O_7$ になり、 $K_4P_2O_7$ は容易に水を吸着して $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ になる⁹⁾。 K_2HPO_4 の融点は1109℃であるが、本研究においては Nb_2O_5 を少量固溶した TiO_2 焼結体を用いているために、より低温で液相が生成していると考えられる。つまり、先に述べた吸熱ピークはこの液相生成によるものであり、この結果も焼結体中に少量の $K_4P_2O_7$ が存在していることを示している。

図3. 36は2 mol%添加焼結体の細孔径分布である。焼成温度の上昇とともに全細孔量は減少し、平均細孔径は増加している。また湿度センサの応答性に悪影響をおよぼす0.01 μm 以下の細孔は、1100、1200℃にて得られた焼結体にはほとんど認められない。

図3. 37に K_2HPO_4 添加焼結体の湿度特性を示す。いずれの場合にもインピーダンスは焼成温度が高くなるにつれて増加しているが、5 mol%添加焼結体に比べて0.5または2.0 mol%添加焼結体の特性は良好である。またこの図には5 mol%の

K_2HPO_4 を添加した900℃焼結体の特性が示されていないが、これは焼結体がエージング後に粉々になってしまい、湿度特性を測定できなかったためである。この原因は、試料中に存在する $K_4P_2O_7$ が水を吸収して $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ に変化したためと考えられる¹⁴⁾。20mol%の K_2HPO_4 を添加した1200℃焼結体中に $K_2Ti_3O_7$ が存在していることは前に述べたが、添加量が2mol%以下の1200℃焼結体中に $K_2Ti_3O_7(KT)$ が存在している可能性はない。なぜなら前節のA)で示したように、もしもKTが含まれているならばそのインピーダンスは無添加焼結体よりも低くなるはずであるが、実際は無添加焼結体に比べてKT添加焼結体のインピーダンスは高くなっているからである。

図3. 38に応答特性を示すが、1100、1200℃にて得られた焼結体の応答性は、より低温にて焼成した焼結体に比べて速くなっている。これは前述したように、これらの焼結体中には応答性に影響をおよぼす細孔径が少ないためであると考えられる。

焼結体を60~80℃の雰囲気中に放置して、1週間毎に湿度センサ特性を測定した。図3. 39は、2mol% K_2HPO_4 添加焼結体の25~50%RH雰囲気中におけるインピーダンスの経時変化を示したものである。1100、1200℃焼結体は70℃以下の温度に放置した場合にも極めて安定な特性を示し、80℃に放置した場合でさえもインピーダンスの増加割合は小さい。一方、900、1000℃にて得られた焼結体のインピーダンスは80℃に放置した場合でさえも急激に増加している。図3. 40はこれら焼結体の熱重量分析の結果である。80℃において安定な湿度特性を示す1100、1200℃焼結体においては80℃付近まで重量減少は認められず、その減少も200℃までに完了している。一方、900、1000℃焼結体においては50℃では明らかに重量減少が認められ、その減少は300℃においても続いている。さらに後者の焼結体においては、300℃付近に僅かではあるが急激な重量減少が認められる。これは K_2HPO_4 から生成した $K_4P_2O_7$ に吸着した結晶水の脱離によるものと考えられ、焼結体中には極めて微量の $K_4P_2O_7$ が存在していることを示している。図3. 41は、1100℃焼結体の赤外線吸収スペクトルの内、特徴的な3000~3700 cm^{-1} と700~1200 cm^{-1} の波長領域を示したものである。いずれもブロードなピークであるが、前者は物理吸着水によるものであり、後者は PO_4 の4面体によるものであることが明らかになっている¹¹⁾。物理吸着水によるピークは添加量の増加とともにわずか

づつではあるが大きくなっており、リンを添加することにより物理吸着水の量が増えてその安定性が増すために、80℃においても安定な湿度センサ特性が得られるものと考えられる。

3. 4. 4 まとめ

アルカリを添加したTiO₂系統結体は、50℃においても使用可能な湿度センサ用材料になり得ることを見いだした。さらにリンを添加することにより安定性は向上し、80℃においても湿度測定が可能になることを見いだした。これは焼結体中に安定な物理吸着水が形成されるためであることを、赤外吸収分析や熱重量分析から明らかにした。以上の結果から、K₂HPO₄を2 mol%添加した1100℃焼結体が湿度センサ用材料として有望であることを見いだした。

参考文献

- 1) Y. Sadaoka et al., J. Mater. Sci., 23(1988)2666
- 2) N. Ichinose and Y. Tanaka, Sensors and Materials, 2(1988)77
- 3) F. Uchikawa et al., Denki Kagaku 11(1983)890
- 4) Y. Sadaoka et al., Sensors and Actuators 13(1988)147
- 5) F.A. Hummel and T.Y. Tien, J. Am. Ceram. Soc. 42(1959)206
- 6) R. Bouaziz and M. Mayer, C. R. Acad. Sc. Paris 272(1971)1874
- 7) O. Schmitz-Dumont and H. Reckhard, Mh. Chem. 90(1959)134
- 8) T. Seiyama et al., Sensors and Actuators 4(1983)85
- 9) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 1982, 277
- 10) T. Umegaki, Condensed Phosphates, ed. T. Kanazawa, Inorganic Phosphate Materials, Elsevier, 1989, 221
- 11) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, 1978, 111

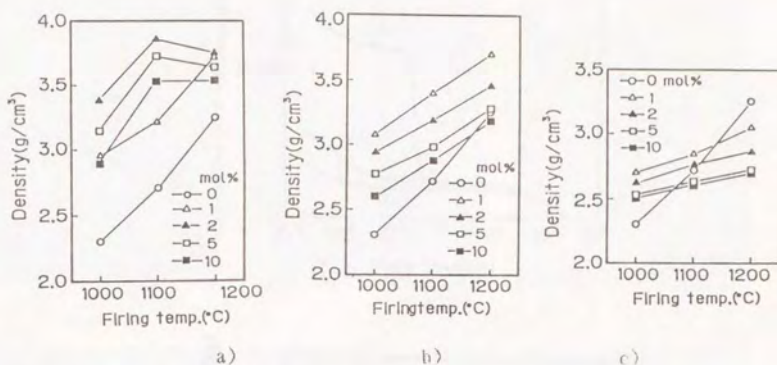


Fig. 3.25. Density of samples containing a) Li_2O , b) Na_2O and c) K_2O .

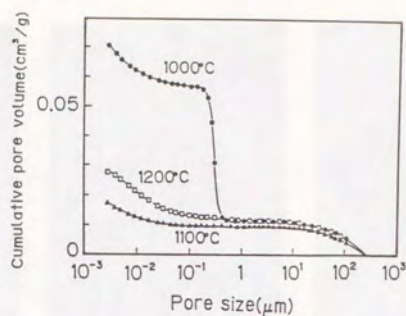
Table 3.3. Phases present in samples.

Additive (mol%)	1000°C	1100°C	1200°C
none	A (R)	R	R
Li_2O (1)	R	R	R
(2)	R	R	R
(5)	R, LT	R, LT	R, LT
(10)	R, LT	R, LT	R, LT
Na_2O (1)	R	R	R
(2)	R, (NT)	R, (NT)	R, (NT)
(5)	R, NT	R, NT	R, NT
(10)	R, NT	R, NT	R, NT
K_2O (1)	R	R	R
(2)	R, (KT)	R, (KT)	R, (KT)
(5)	R, KT	R, KT	R, KT
(10)	R, KT	R, KT	R, KT

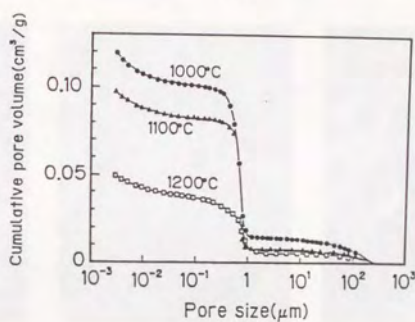
A; anatase TiO_2 , R; rutile TiO_2 , LT: $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, NT: $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,

KT: $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,

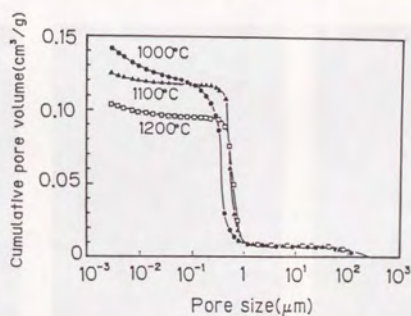
Note: parentheses indicate small amounts.



a)



b)



c)

Fig. 3.28. Pore size distribution curves of samples containing a) Li₂O, b) Na₂O, and c) K₂O sintered at 1000, 1100 and 1200°C.

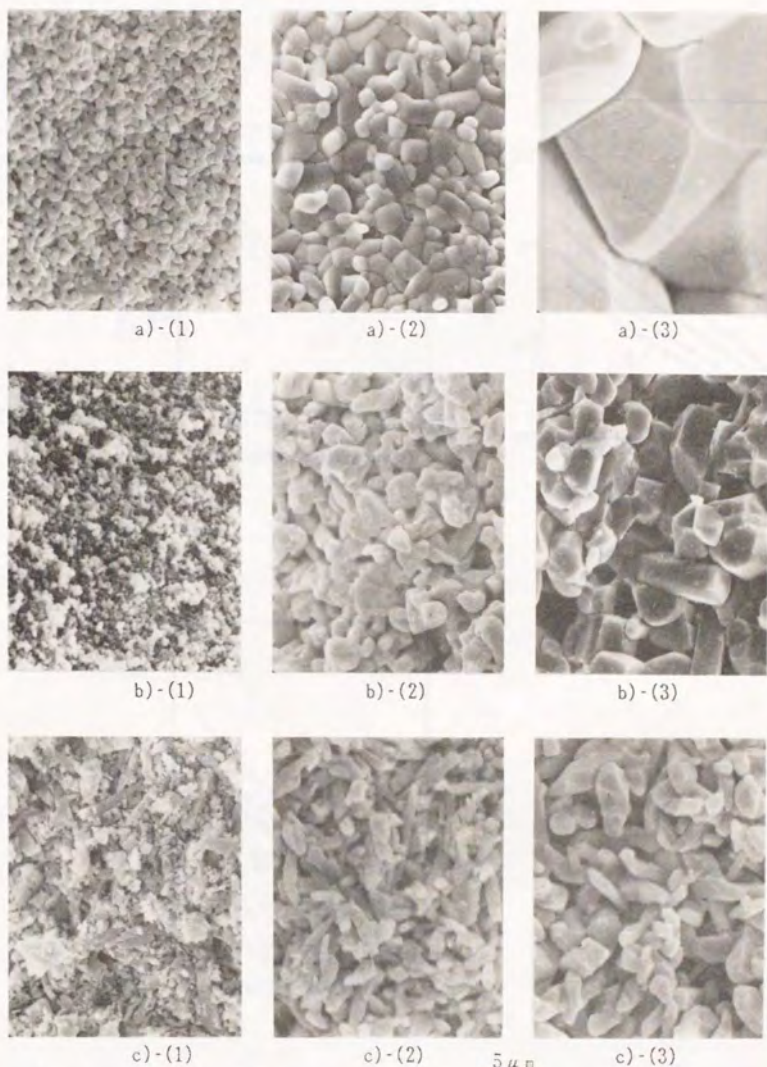
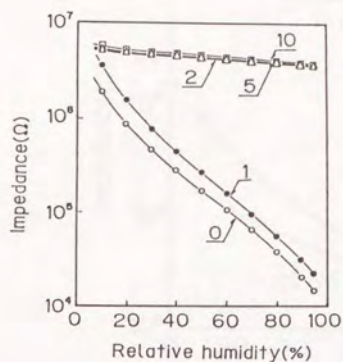
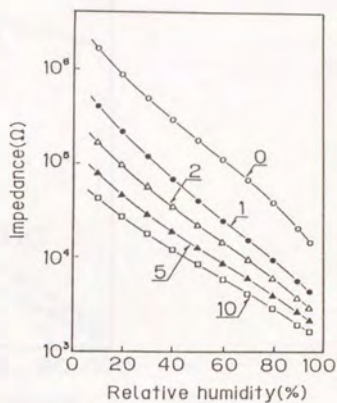


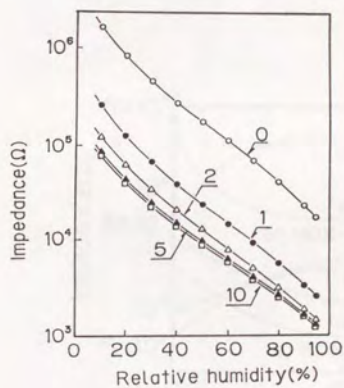
Fig. 3.27. Microstructures of samples containing a) Li_2O , b) Na_2O and c) K_2O sintered at (1) 1000, (2) 1100 and (3) 1200°C. Bar = $5\ \mu\text{m}$.



a)



b)



c)

Fig. 3.28. Humidity sensitivity of samples containing a) Li_2O , b) Na_2O and c) K_2O sintered at 1100°C . Numerals in the figure indicate mol% of additives.

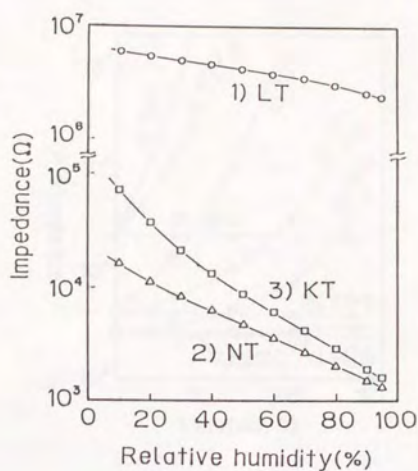


Fig. 3.29. Humidity sensitivity of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

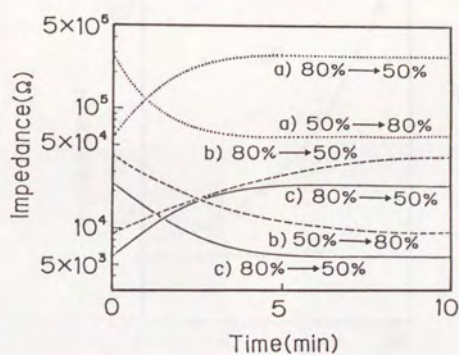


Fig. 3.30. Response characteristics of samples containing a) Li_2O , b) Na_2O and c) K_2O .

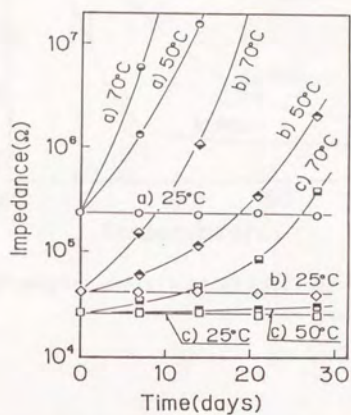


Fig. 3.31. Variation in impedance of samples containing a) Li_2O , b) Na_2O and c) K_2O being maintained at 25, 50 and 70°C.

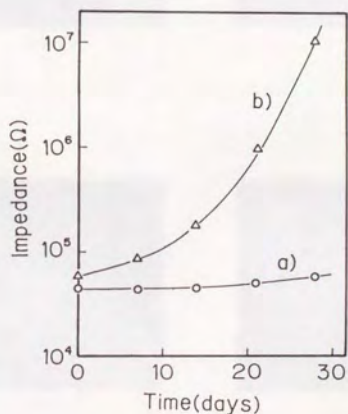


Fig. 3.32. Variation in impedance measured at a) 50°C-50%RH and b) 70°C-50%RH.

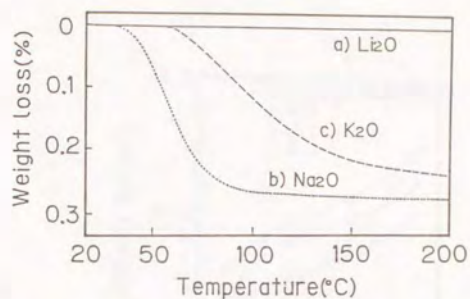


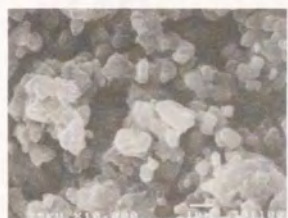
Fig. 3.33. TG curves of samples containing a) Li_2O , b) Na_2O and c) K_2O .



a)



b)



c)



d)

Fig. 3.34. Microstructures of samples containing 2.0mol% K_2HPO_4 sintered at a) 900, b) 1000, c) 1100 and d) 1200°C.

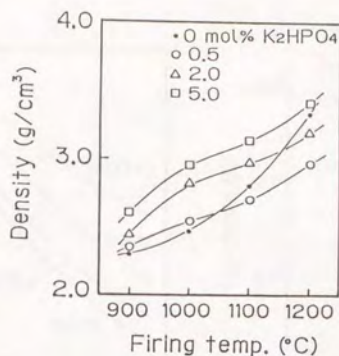


Fig. 3.35. Change in density as functions of the firing temperature and the amount of K_2HPO_4 .

Table 3.4. Phases present in the sample containing 20mol% K_2HPO_4 .

Firing temperature (°C)			
900	1000	1100	1200
A, ($K_2P_2O_7$)	R, ($K_2P_2O_7$)	R	R, ($K_2Ti_2O_7$)

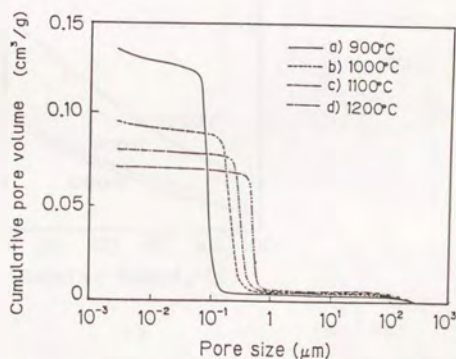
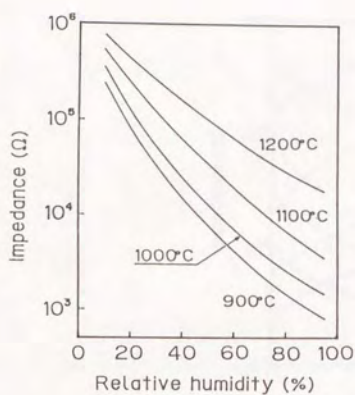
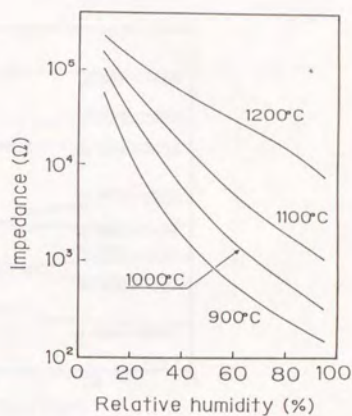


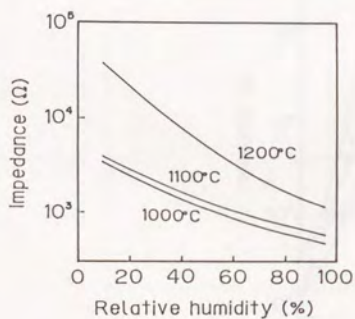
Fig. 3.36. Pore size distribution of samples containing 2mol% K_2HPO_4 sintered at a) 1000, b) 1100 and c) 1200°C.



a)



b)



c)

Fig. 3.37. Humidity sensitivity of samples containing a) 0.5, b) 2.0 and c) 5.0 mol% K_2HPO_4 .

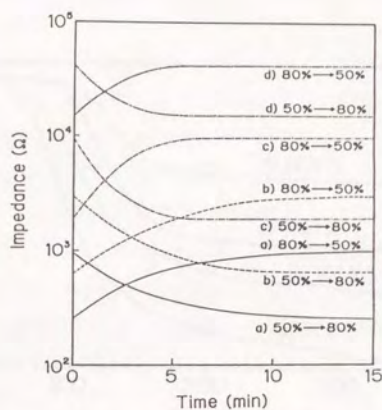


Fig. 3.38. Response characteristics of the sample containing 2.0mol% K_2HPO_4 sintered at a) 900, b) 1000, c) 1100 and d) 1200°C.

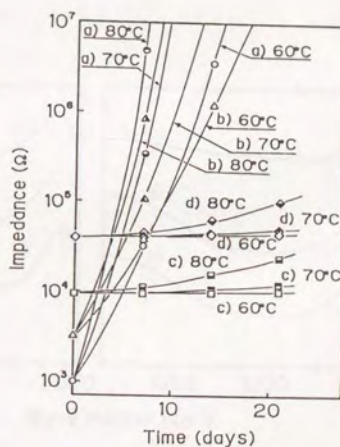


Fig. 3.39. Variation in impedance of the sample containing 2.0mol% K_2HPO_4 . a) through d) are identical to those in Fig. 3.38.

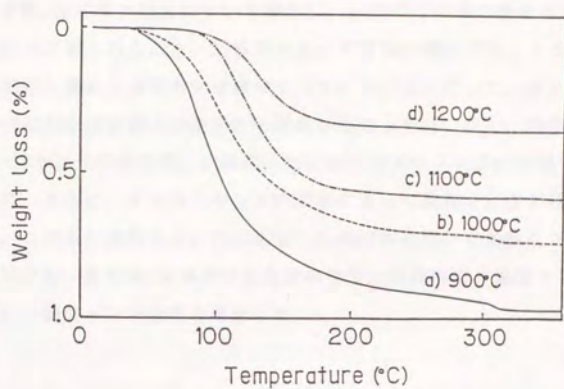


Fig. 3.40. TG curves. a) through d) are identical to those in Fig. 3.38.

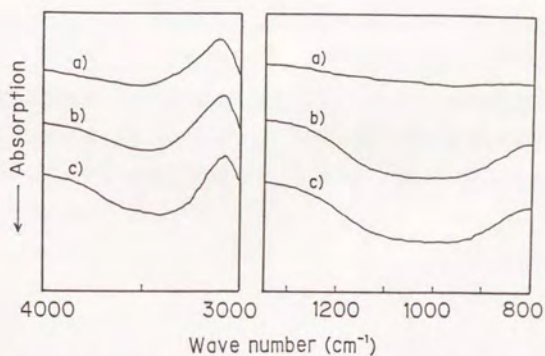


Fig. 3.41. FI-IR spectra of samples containing a) 0, b) 2.0 and c) 5.0 mol% K₂HPO₄ sintered at 1100°C.

3. 5 第3章のまとめ

V_2O_5 や Nb_2O_5 を添加した TiO_2 の焼結性と電気伝導性について調べ、これらの材料が湿度センサ用材料として有望であることを見いだした。

まず、 V_2O_5 や Nb_2O_5 の添加効果について検討し、1)いずれの添加物を用いた場合にも多孔質焼結体が得られること、2)添加によって電気伝導性が向上すること、3)それらの焼結体が優れた湿度センサ特性を示すことを見いだした。また、湿度センサ特性の劣化が物理吸着水の安定性と関係あることを見だし、劣化を防止するためには 1)センサの再加熱、2)高温高湿におけるエージングが有効であることを見いだした。さらに、アルカリやリンの添加によって長期安定性が増すことを見いだした。これらの結果から、 V_2O_5 添加 TiO_2 焼結体を用いて加熱リフレッシュ型の湿度センサを、また Nb_2O_5 添加 TiO_2 焼結体を用いて汎用型の湿度センサを作製し、その優れた湿度センサ特性を確認した。

第4章 Y_2O_3 系高温湿度センサ用 セラミックスに関する研究

4.1 緒言

高温における湿度測定の需要が増大している。原子力発電所における空調管理や食品製造業における乾燥工程の管理などがその一例である。これらの場合、雰囲気温度は $100^{\circ}C$ 以上にもなるため、前章のような物理吸着を利用するタイプの湿度センサは使用できない。そこで化学吸着を利用するタイプの湿度センサを使用することになる¹⁾。しかしこのタイプの湿度センサも電気伝導性の変化を利用して湿度を測定するものであり、湿度の変化に対する導電率の変化割合が小さいために正確な湿度計測は期待できない。

近年、プロトン導電性を利用した起電力タイプの湿度センサが考案されている。一般にプロトン導電性を示す材料には水和物が多いが、これらの水和物は温度の上昇にともなって水が脱離するために、高温における安定性には疑問が残る。岩原らは、高温において $SrCeO_3$ 系材料にプロトン導電性が発現することを見だし、湿度センサや燃料電池としての応用の可能性を示唆している²⁾。さらにこの材料のプロトン導電性は水分子の解離によって生じたプロトンが原因で発現するものであるため、水和物のプロトン導電性とは異なることを明らかにしている。一方Norbyらは、イットリア(Y_2O_3)に同様のプロトン導電性が発現することを見だし³⁾が、 Y_2O_3 の焼結性が低いためにホットプレスによって作製した緻密な焼結体を用いて実験を行っている。そこで本章では、 Y_2O_3 の焼結性や電気的特性におよぼすアルカリ土類金属の添加の影響を調べ、 Y_2O_3 系材料の起電力型湿度センサとしての可能性について検討する。

4. 2 Y_2O_3 の焼結と電気伝導性に及ぼすアルカリ土類金属の添加効果

4. 2. 1 まえがき

イットリア(Y_2O_3)は融点が高いため、耐火物や蛍光灯の封着材として広汎に利用されている材料である。しかしその焼結性が悪いため、緻密な焼結体を得るためには還元雰囲気焼結やホットプレス焼結などが一般に用いられている。一方、微細な粉末や分散性に優れた粉末など、活性の高い粉末を用いた空气中焼成による緻密な Y_2O_3 焼結体の作製も試みられている。Furlongら⁴⁾は微細なイットリア粉末を用いた空气中焼成によって相対密度が97%の焼結体を得ているが、その作製工程は複雑である。またイットリアの電気伝導性についてはSchietzら⁵⁾によって詳細に検討されており、空气中においては僅かに酸素イオン導電性が混在するp型半導体であることが明らかになっている。

ここでは、起電力タイプの湿度センサにとって必須な緻密で電気伝導性に優れたイットリア焼結体を容易に得ることを目的として、アルカリ土類金属の添加効果について検討した。

4. 2. 2 実験方法

出発原料としては、純度99.99%の Y_2O_3 粉末とアルカリ土類金属(MO)の硝酸塩を用い、99.0mol% Y_2O_3 +1.0mol%MOの組成になるように秤量した。これらの原料を混合・乾燥後、1000℃にて仮焼したものを粉砕して加圧成形し(20φ×2mm)、空气中にて焼成した。焼結体の密度測定、微細構造の観察を行うとともに生成相を調べ、イットリア以外の第2相が生成していないことを確認した。

焼結体の両面に市販の白金ペーストを塗布後焼き付けて電極を形成し、10kHzの交流を用いてインピーダンスを測定した。雰囲気中の酸素分圧は窒素-酸素の混合ガスを用いて変化させた。

4. 2. 3 結果と考察

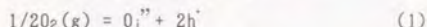
図4. 1に、アルカリ土類金属(MO)を1mol%添加した Y_2O_3 焼結体のかさ密度を示す。いずれの添加物の場合にも無添加の焼結体に比べて焼結性は向上しており、特に、CaO、SrO、MgOを添加した焼結体の密度が大きく向上している。図4. 2

にこれら焼結体の微細構造を示すが、粒成長が明瞭に観察されるとともにCaO、SrO、BaO添加焼結体に閉孔が認められる。その閉孔径はCaO、SrO、BaOの順に大きくなっており、特にBaO添加焼結体では他の焼結体に比べてその量も多くなっていることがわかる。

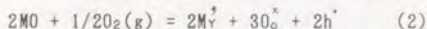
図4. 3はMgOまたはCaOを添加した焼結体の見かけ密度である。図4. 1と比較すると、CaO添加焼結体のかさ密度と見かけ密度には明かに差が認められるが、MgO添加焼結体のそれらはほとんど同じである。つまりCaO添加の焼結体の空孔は閉孔がほとんどであり、一方MgO添加の焼結体の空孔は開孔が多いと考えられる。

図4. 4は乾燥空気中にて測定した1600℃焼結体の導電率である。添加物の種類に係わらずいずれの焼結体の電気伝導性も向上しているが、特にCaO添加焼結体の電導率の向上が著しい。

ここで、アルカリ金属酸化物(MO)の添加効果について考えてみよう。イットリアは酸素過剰の酸化物であり、次の平衡式で表されるようなホール(h^+)の生成によってp型の半導性を示す⁶⁾。



また、MOは次式に従ってイットリアに固溶する。



2個の M^{2+} が Y^{3+} 位置に置換固溶し、電気的中性を保持するために2個のホールが放出される。アルカリ土類金属の添加による電気伝導性の向上は、こうして生成したホールによるものである。またイットリアは真空中で焼成した場合に高密度焼結体が得られる⁷⁾が、これは(1)式から格子間酸素が少ない場合にイットリアの焼結が進行するためと考えられる。従って、アルカリ土類金属を添加した場合にはホール濃度が(2)式によって増加するために(1)式は左に偏り、格子間酸素濃度が減少するので焼結性は向上すると考えられる。

焼結性および電気伝導性の向上に特に効果があるCaOの添加について、添加量の影響を検討した。図4. 5は様々な温度で焼成した焼結体の密度である。イットリアの焼結性は、CaO添加量が1 mol%までは添加量とともに向上するが、それ以上添加量を増やしても逆に低下してしまう。しかし図4. 6に示したとおり、格子定数は添加量とともに直線的に増加しており、本実験における添加量10 mol%まではすべてのCaOが置換固溶していると考えられる。これは、 Y^{3+} 、 Ca^{2+} それぞれの

イオン半径が0.93、0.99Åとほとんど差がないためである。

図4. 7は、添加量の異なる焼結体の乾燥空気中における導電率を示したものである。添加量が1 mol%以下の場合に導電率は添加量の増加とともに大きくなっているが、それ以上添加しても電気伝導性に大きな変化は認められない。図4. 8は1 mol%のCaOを添加した1600℃焼結体の電気伝導性におよぼす酸素分圧の影響を示したものである。酸素分圧が増えるにつれて電気伝導性は向上しており、CaO添加Y₂O₃焼結体はp型の半導性を示すこと⁸⁾が確認された。

4. 2. 4 まとめ

Y₂O₃の焼結性と電気伝導性におよぼすアルカリ土類金属(MO)の添加効果について調べた。MOの少量添加によって焼結性は改善され、特にCaOを1 mol%添加した場合の効果が著しいこと、空気中における1600℃焼成によって相対密度97%以上の焼結体が得られ導電率が2桁程度向上することを見いだした。また、これらの添加効果について原子価制御理論を用いて考察した。

参考文献

- 1) Y. Shimizu et al., Proc. Sympo. on Chemical Sensors(The electrical Soc. Inc., New Jersey, 1987)p212
- 2) H. Iwahara et al., Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors(Kodansha, Tokyo, 1983)p227
- 3) T. Norby and P. Kofstad, J. Am. Ceram. Soc. 67(1984)786
- 4) L. R. Furlong and L. P. Domingues, Am. Ceram. Soc. Bull. 45(1986)1051
- 5) J. Schieltz et al., J. Electrochem. Soc. 118(1971)1140
- 6) R. J. Gaboriaud, J. Solid State Chem. 35(1980)252
- 7) C. Greskovich and C. R. O'Clair, Adv. Ceram. Mater. 1(1986)350
- 8) N. M. Tallan and R. W. Vest, J. Am. Ceram. Soc. 49(1986)401

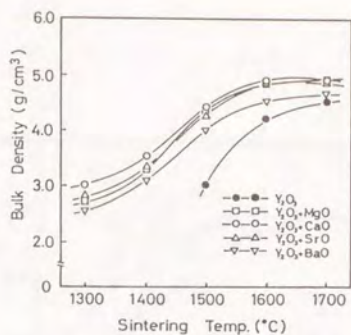


Fig. 4.1. Bulk density of yttrias with or without additives. Amount of each additive: 1mol%. Duration of sintering: 5h.

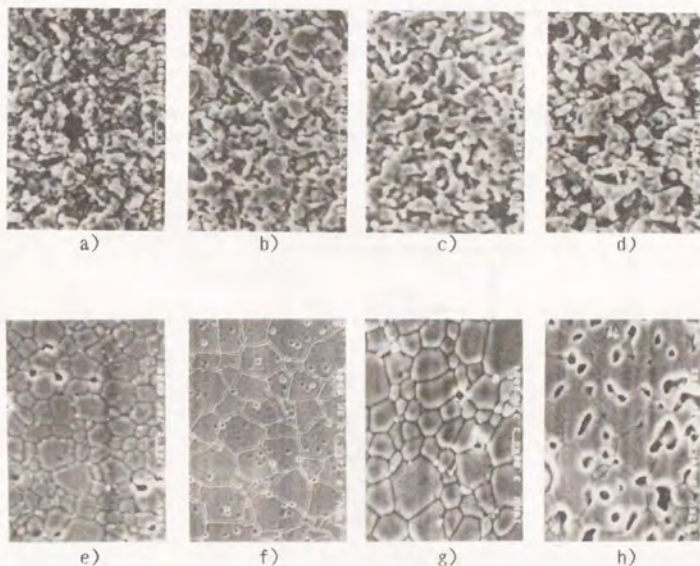


Fig. 4.2. SEM photographs of yttrias sintered at 1500°C for 5h a) without additive, b) with MgO, c) with CaO, and those sintered at 1600°C for 5h d) without additive, e) with MgO, f) with CaO, g) with SrO, h) with BaO. (e) through h) are thermally etched.

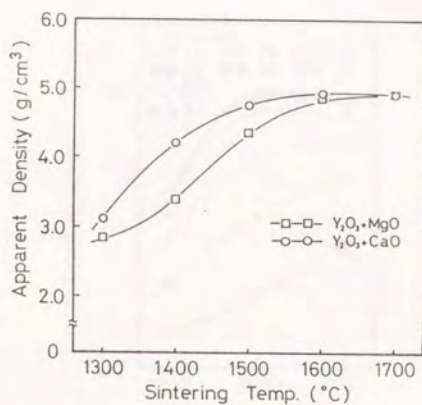


Fig. 4.3. Apparent density of MgO- and CaO-doped yttrias. Duration of sintering: 5h.

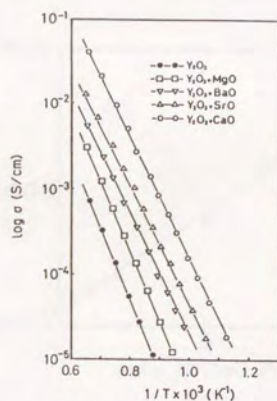


Fig. 4.4. σ -1/T in dry air. Symbols are identical to those in Fig. 4.1.

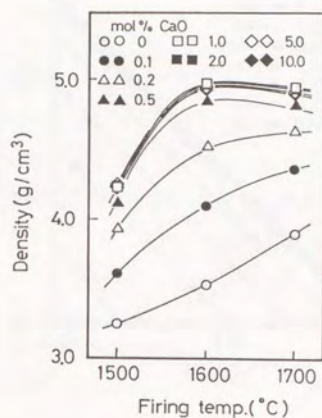


Fig. 4.5. Change in density of Y_2O_3 containing various amounts of CaO .

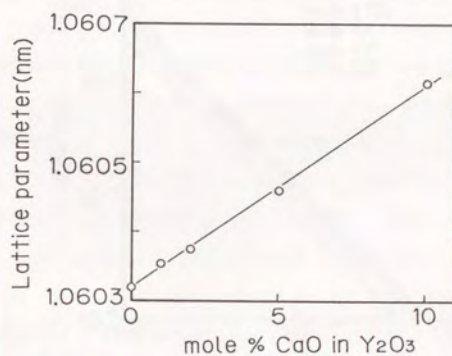


Fig. 4.6. Change in lattice parameter of Y_2O_3 with increasing concentration of CaO . Samples were sintered at 1600°C for 5h.

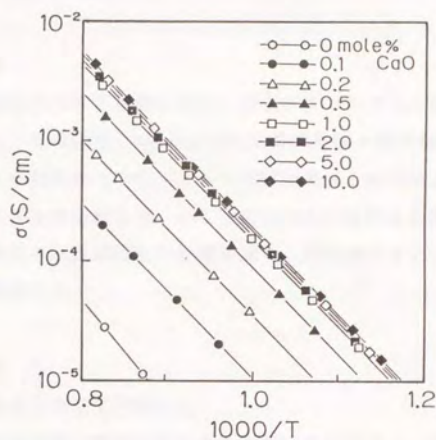


Fig. 4.7. Conductivity plot of Y_2O_3 containing various concentrations of CaO , measured in dry air.

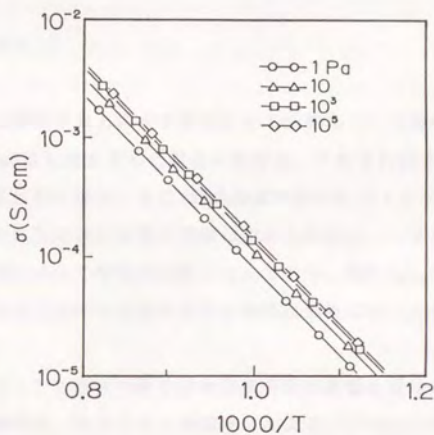


Fig. 4.8. Conductivity plot of Y_2O_3 containing 1mol% CaO under various oxygen pressures.

4. 3 CaO添加 Y_2O_3 焼結体の湿度特性

4. 3. 1 まえがき

前節ではイットリアの焼結性と電気伝導性におよぼすアルカリ土類金属の添加効果について検討した。その結果、CaO添加が Y_2O_3 の焼結性・電気伝導性の向上に最も効果的であることが明らかになり、さらにその効果は1 mol%以上添加してもほとんど変わらないことを見いだした。ここではこれらの焼結体を用いて、電気伝導性におよぼす雰囲気の水蒸気分圧の影響を調べ、高温湿度センサ用材料としての可能性について検討した。

4. 3. 2 実験方法

焼結体は前節と同様の方法にて作製した。

雰囲気中の酸素分圧は窒素-酸素の混合ガスを用いて変化させ、また水蒸気分圧は市販の湿度発生槽を用いて変化させた。起電力測定から電荷担体の輸率を求め、ホール・プロトン・酸素イオンそれぞれの導電率を算出した。起電力測定に用いた装置の概略を図4. 9に示す。

4. 3. 3 結果と考察

A) 湿度特性

各種焼結体の電気伝導性におよぼす水蒸気分圧の影響について調べたが、測定温度を変えた場合とCaO添加量を変えた場合の結果を、それぞれ図4. 10、4. 11に示す。測定温度が高いほど、またCaO添加量が多いほどイットリアの導電率は高くなるが、水蒸気分圧による影響に差異は認められない。いずれの場合にも水蒸気分圧が増加するにつれて導電率は低くなっており、特に $P_{H_2O}=500$ (Pa)までの低下が著しく、それ以上分圧を増加させても電気伝導性はほとんど変化していない。

このように、イットリアの電気伝導性は水蒸気分圧の影響を受けるためにイットリア本来のホール導電性、酸素イオン導電性に加えて、プロトン導電性についても考慮する必要があると考えられる。Norbyらは¹⁾イットリアの電気的特性について詳細に検討し、イットリアの電気伝導性が上述のホール・プロトン・酸素イ

オンの3種の電荷担体のみによって決まることを明らかにしている。以下に彼らの解析方法の概要を示し、本研究におけるCaO添加Y₂O₃焼結体の場合について考えてみよう。

水蒸気分圧・酸素分圧がそれぞれ($P_{H_2O}(I)$, $P_{O_2}(I)$)、($P_{H_2O}(II)$, $P_{O_2}(II)$)で表される雰囲気において得られる起電力(E)は次式で表される。

$$E = kT/4F[t_{ion}\ln\{P_{O_2}(I)/P_{O_2}(II)\} - 2t_H\ln\{P_{H_2O}(I)/P_{H_2O}(II)\}] \quad (4)$$

ここで t_{ion} 、 t_H はそれぞれイオン輸率、プロトン輸率であり、イオン輸率は酸素イオン輸率(t_{O_2})とプロトン輸率(t_H)の合計である($t_{ion}=t_{O_2}+t_H$)。また、ホール輸率を t_p とすると3種の輸率の合計は1になる($t_{O_2}+t_H+t_p=1$)。つまり、次の2つの条件からこれら3種の輸率が求められることになる。

i) $P_{O_2}(I) \neq P_{O_2}(II)$ かつ $P_{H_2O}(I) = P_{H_2O}(II)$

ii) $P_{H_2O}(I) \neq P_{H_2O}(II)$ かつ $P_{O_2}(I) = P_{O_2}(II)$

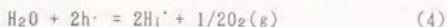
まず、条件i)において、乾燥雰囲気下($P_{H_2O}=0$)における酸素濃度セルの起電力を測定した。1 mol%CaO添加の1600℃焼結体についての結果を図4. 12に示すが、測定温度が高いほど起電力が小さくなっている。これは、高温においてはホール導電性(p型導電性)がより顕著になるためであると考えられる。この図における理論値とは、焼結体が完全な酸素イオン導電体の場合に得られる起電力を意味しているが、この理論値と実際に得られた起電力との比から t_{ion} 、ここでは t_{O_2} が求められ、例えば700℃における t_{O_2} は0.09となる。同様の起電力測定を水蒸気を含む雰囲気下($P_{H_2O} \neq 0$)においても行い、得られた t_{ion} を図4. 13に示すが、水蒸気分圧が高いほど t_{ion} は大きくなっている。

条件ii)における $P_{O_2}(II)=2.5 \times 10^3$ Paの場合の結果を図4. 14に示す。この図における理論値とは、焼結体が完全なプロトン導電体の場合に得られる起電力であり、この理論起電力と実際の起電力との比からプロトン輸率が求められる。図4. 12でを使用した焼結体について得られた結果を図4. 15に示す。ここでは水蒸気分圧として両側(I、II)の幾何平均値を用いた²⁾が、測定温度が低いほど、また水蒸気分圧が高いほどプロトン輸率は大きくなっている。以上の結果から、理論起電力は得られないものの水蒸気分圧の減少につれて起電力は増加していることから、本材料は起電力タイプの湿度センサとしての利用が可能と考えられる。

図4. 13、4. 15からトータルの導電率におよぼすプロトン・ホール・酸素イオンの導電率を計算した。図4. 16にその結果を示すが、水蒸気分圧の増加にともなうトータルの導電率は低下している。これは水蒸気分圧が増えるにつれて、酸素イオン導電性はほとんど変化せず、プロトン導電性は若干向上するがホール導電性が大きく低下するためであることが明らかとなった。

B) Y_2O_3 のプロトン導電性

酸化物の高温におけるプロトン導電性は、次式に従って発現すると考えられている³⁾。



ここで H_i^+ は格子間に存在するプロトンである。つまり、水蒸気分圧が高くなるにつれてプロトン濃度は増加するがホール濃度は低下する。このため、前節に示した(1)式は右に偏って格子間の酸素濃度が増加することになる。(5)式は(1)、(4)式を組み合わせて得られるものであるが、この式は水分子の分解によってプロトンと格子間酸素が生成することを端的に表している。



ところで、これらの電荷担体は(6)式の電気的中性を満足していなければならない。

$$[H_i^+] + [h\cdot] = 2[O_i^{\cdot\cdot}] + [Ca_V^+ \cdot] \quad (6)$$

ここで $[]$ は各因子の濃度である。一般に導電率は(7)式によって与えられる。

$$\sigma = \sum (ne\mu) \quad (7)$$

e 、 μ はそれぞれ電荷および易動度である。

ここで取り上げているイットリアの電荷担体はプロトン、ホールおよび酸素イオンであり、トータルの導電率は(8)式のようにこれら電荷担体の導電率の合計で表わされる。

$$\sigma_{total} = \sigma_o + \sigma_p + \sigma_h \quad (8)$$

ホールの易動度はプロトンや酸素イオンのそれに比べて極めて大きい ($\mu_h > \mu_o, \mu_p$) ため⁴⁾、トータルの電気伝導性はほとんどホール導電率の増減によって決まることになる。つまり、図4. 16に示したように、水蒸気分圧の増加にともなう酸素イオン導電性やプロトン導電性の変化に比べてホール導電率が大きく減少するために、トータルの導電率は低下するものである。以上の結果から、本材料

を高性能な起電力型の湿度センサとして用いるためには、ホール導電性の発現を抑制して理論起電力が得られるようにすることが必要であると考えられる。

4. 3. 4 まとめ

1 mol%CaO添加 Y_2O_3 焼結体を用いてその電気伝導性におよぼす水蒸気分圧の影響について検討した。電気伝導性は水蒸気分圧の増加にともなって低下したが、これはホール導電性が大きく低下するためであることを起電力測定から明らかにした。さらにこれらの結果から、本材料系は高温用湿度センサ材料として利用することが可能であるが、より高性能なセンサとするためにはホール導電性の抑制が必要であることを示唆した。

参考文献

- 1) T. Norby and P. Kofstad, Solid State Ionics 20(1986)169
- 2) H. Uchida et al., Solid State Ionics 11(1983)117
- 3) H. Uchida et al., Solid State Ionics 34(1989)103
- 4) R. J. Brook, Defect Structure, in Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, ed. N. M. Tallan(Marcel Decker Inc., New York, 1974)p250

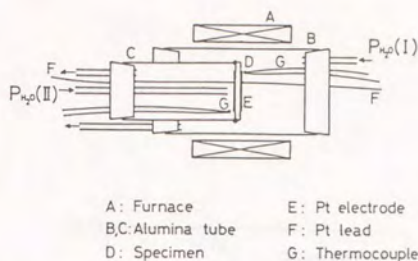


Fig. 4.9. Illustration of the experimental arrangement for EMF measurement.

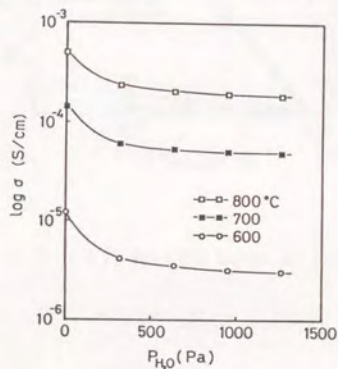


Fig. 4.10. Water vapor pressure dependence of conductivity of 1 mol% CaO-doped Y_2O_3 measured at a) 600, b) 700 and c) 800 °C.

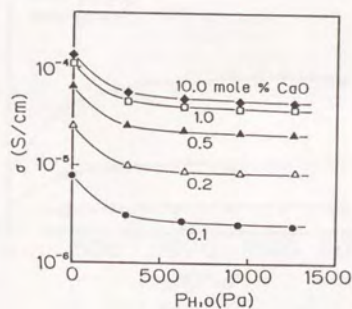


Fig. 4.11. Water vapor pressure dependence of conductivity of several samples measured at 700 °C.

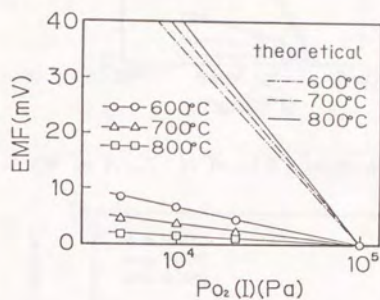


Fig. 4.12. Plot of EMF vs $P_{O_2}(I)$. $P_{O_2}(II)$ keeps at 1.0×10^5 Pa.

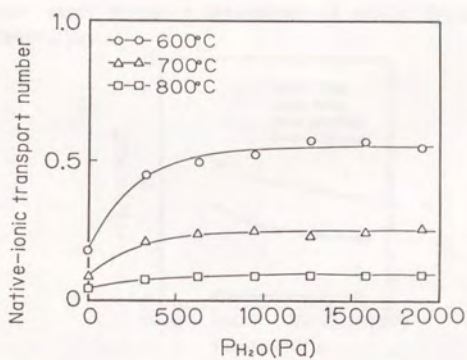


Fig. 4.13. Water vapor pressure dependence of native ion transport number, t_{ion} .

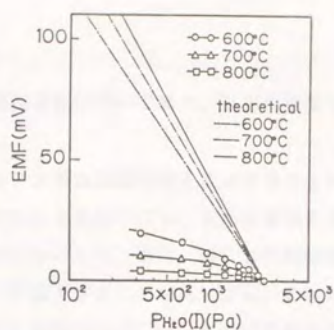


Fig. 4.14. Plot of EMF vs $P_{H_2O(I)}$. $P_{H_2O(II)}$ keeps at 2.5×10^{-3} Pa.

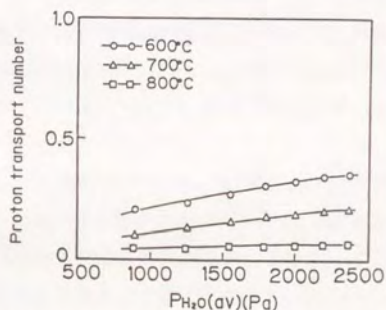


Fig. 4.15. Water vapor pressure dependence of proton transport number, t_w .

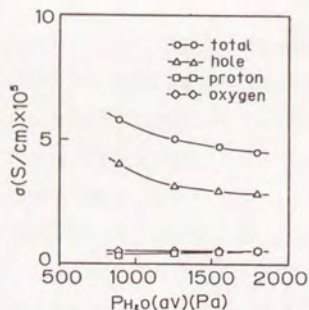


Fig. 4.16. Contribution of proton, hole and oxygen-ion conductivity to total conductivity of the sample containing 1mol%CaO sintered at 1600°C.

4. 4 第4章のまとめ

Y_2O_3 系材料の焼結性と電気伝導性について調べ、高温用湿度センサ用材料としての可能性について検討した。

難焼結性の Y_2O_3 は、アルカリ土類金属酸化物を添加することによって焼結性および電気伝導性ともに向上することを見だし、これらの効果が原子価制御理論によって説明できることを明らかにした。また、得られた焼結体の電気伝導性が水蒸気分圧の増加にともなって低下することを見だし、これはホール導電性が大きく低下するためであることを明らかにした。さらにこれらの結果から、本材料を高温用湿度センサとして用いるためにはホール導電性の発現を抑制した方がよいことを示唆した。

第5章 燃料電池用セラミックス に関する研究

5.1 緒言

燃料電池は作動温度によって低温型・高温型に分類され、前者にはアルカリ電解液型燃料電池・リン酸型燃料電池などがあり、後者には熔融塩型燃料電池・固体電解質型燃料電池などがある。さらに後者は高温で使用するために貴金属触媒を必要とせず、特に固体電解質型燃料電池(SOFC)においては様々な燃料が使用できるため、その実用化に対する期待は大きい。現在、SOFC用電解質隔壁としては ZrO_2 系材料を用いているが作動温度は1000℃にもなり、このような高温作動のためにSOFCを構成する材料の選択が困難になっている。また、 ZrO_2 系材料を使用する場合には燃料極側に水分が生成するために装置自体が複雑になるという欠点もある。

上述の理由により、新規な電気伝導性に優れた電解質隔壁の開発が急務となっている。それも酸素イオン導電体に代わってプロトン導電体の隔壁が開発できれば、水分は空気極側に生成するために装置が簡素化できるなど利点も多い。そこで本章の前半では、近年生体材料として脚光を浴びているアパタイト系材料のプロトン導電性に着目して、その電解質隔壁としての応用の可能性について検討する。

しかし現在のところ、 ZrO_2 系以外に適当な電解質隔壁材料は得られていない。SOFC用電池材料のなかではこの ZrO_2 系電解質の抵抗が最も高いため、エネルギー効率の向上には電解質を可能な限り薄くする必要がある。こうした ZrO_2 薄膜を用いる平板型のSOFCの強度は、空気極の緻密な焼結体によって確保することが考えられている。しかし電極としての役目を果たすには気体-イオン-電子からなる3相界面が必要であるため、多孔質構造でなければならない。つまり、同一の材料から電気伝導性に優れた緻密な焼結体と多孔質な焼結体を作らなければならないことになる。これらの問題に対する知見を得るために、本章の後半では空気極材料として使用されている SrO 添加 $LaMnO_3$ の焼結性と電気的特性について検討する。

5. 2 アパタイト系電解質材料のプロトン導電性と電池特性

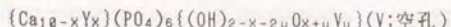
5. 2. 1 まえがき

固体電解質型燃料電池の酸素イオン導電体としては、一般に安定化ジルコニア系材料が使用されている。しかし、酸素イオン導電体の代わりにプロトン導電体を用いることができれば、水蒸気は空気極側に発生するために燃料が希釈されることもなく、燃料ガスの循環を必要としないために装置が簡単になるなど、利点も多い¹⁾。またプロトン導電性材料は水素センサや水蒸気センサの他、将来の水素エネルギーシステムに不可欠な水素製造装置用材料としての利用も考えられている。このように様々な方面での応用が期待されるプロトン導電性材料には、使用環境において安定であること、電気伝導性が良いこと、焼結体が容易に作製できることなどの難しい条件が要求されている。しかし現在のところこれらの条件を満足する材料は得られておらず、プロトン導電体の開発は緊急を要する課題になっている。

近年、バイオセラミックス材料として注目されているアパタイトに関する研究が盛んになってきた。これは本来の生体用材料としての使用に加えて、アルコールや二酸化炭酸などのガスセンサ用材料や水蒸気センサ用材料など、電子材料としての応用が期待されているためである²⁾。ここではイットリウム(Y^{3+})を固溶したアパタイト系焼結体の合成とその電気的特性について調べ、燃料電池の隔壁材としての可能性について検討した。

5. 2. 2 実験方法

所定量の硝酸カルシウム、硝酸イットリウムおよびリン酸水素アンモニウムを湿式混合し、800℃にて1時間仮焼した。仮焼粉末を加圧成形後1250℃にて1時間焼成したが、アパタイト相の分解によるリン酸三カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ (TCP)の生成を防止するために、焼成は水蒸気気流中に行った。ここで作製した試料の組成は次式の通りであることが大和田ら¹⁾によって明らかにされているが、これを以下では Y-HAp(X)と表す。



X=0~2.0の焼結体を作製したが、いずれにも水酸アパタイト以外の相の生成は確

認められず、固溶体を形成していると考えらる。

焼結体の導電率は交流 2 端子法によって得られた複素インピーダンス図形の実軸の交点から求めた。

円板状試料を電解質隔壁とした水素濃淡電池を組み上げて、得られた起電力からプロトン輸率を求めた。さらに、燃料電池用隔壁としての可能性を検討するために放電試験を行った。

5. 2. 3 結果と考察

A) イットリウム(Y^{3+})固溶水酸アパタイトの合成と電気特性

水酸アパタイト(HAp)はその構造中にOH基が含まれているために、加熱によって容易に分解してリン酸三カルシウム(TCP)を生成する。TCPの生成を防ぐためには低温における焼結が望ましいが、二上ら²⁾は湿式法で合成した微粉を用い、空気中における1000℃焼成によって緻密なHAp焼結体を得ている。しかし一般には、水蒸気気流中における焼成によりTCPの生成を抑制してHAp焼結体を作製している。こうして得られたHAp焼結体の安定性は組成によって決まり、化学量論組成物は1000℃においても分解することなく、安定であることが確認されている³⁾。

図5. 1は、(a)水蒸気気流中または(b)空気中にて作製した $X=1.0$ の1200℃焼結体のX線回折図形である。(a)にはHAp以外の生成物は認められず緻密な焼結体であるが、(b)にはHApの他に少量のTCPが生成している。図5. 2は、図5. 1(a)で得られた焼結体を各温度で1時間加熱した後のX線回折図形である。1000℃まではTCPは生成しておらずに安定であり、 Y^{3+} を固溶したHApの組成も化学量論組成に近いと考えられる。しかし1100℃以上に加熱した場合にはTCPが生成し始め、その量は加熱温度が上がるとともに増加している。

図5. 3に900℃における導電率と組成の関係を示す。焼結体の導電率は X によって大きく変化し、 $X=0.65$ のときに最高値を示すが、その他の焼結体の導電率に大きな違いは認められない。また、測定温度が高いほど若干ではあるが導電性は向上していた。図5. 4は導電率の温度依存性から求めた活性化エネルギー(E_a)である。 X が0.5まではほとんど変化していないが、それ以上で急激に減少して $X=0.65$ で最低値を示した後は比較的ゆるやかに増加している。図5. 3, 5. 4から、アパタイトの電荷担体や導電機構はイットリウムの固溶によって変化してい

ると考えられる。Maitiら⁴⁾はHApの伝導性について研究し、プロトン導電性が認められることを報告している。本材料系においても水素濃淡電池を組み上げてプロトン輸率を測定したが、900℃における結果を図5. 5に示す。 $X=0.65$ までは完全なプロトン導電体であったが、 $X>0.65$ においてはプロトン導電性は X の増加とともに減少し、 $X\geq 1.0$ においてはプロトン導電性が全く認められなかった。大和田ら⁵⁾は様々なY-HApを用いてプロトン導電性について検討し、プロトン以外の電荷担体の輸率についても検討している。彼らによれば、 $X\leq 0.65$ ではプロトン導電体、 $1\leq X$ では酸素イオン導電体、 $0.65<X<1$ ではプロトンと酸素イオンの混合導電体であり、図5. 5と同様の結果であった。

B) 燃料電池用電解質隔壁への応用

燃料電池の電解質隔壁としては電気伝導性が優れていることはもちろん必要であるが、その電気伝導性が使用中に変化しないことはさらに重要であると考えられる。図5. 6は、前節で完全なプロトン導電体であることが確認された3試料(HAp、Y-HAp(0.3)、Y-HAp(0.65))の800℃における導電率の経時変化を示したものである。HApの導電率は測定直後から高くなり、15時間後に最高値を示した後は徐々に低下している。また、Y-HAp(0.3)の導電率は測定直後から低下するばかりである。これに対してY-HAp(0.65)の導電率は高く、経時変化もほとんど認められない。これらの安定性はOH⁻基に起因していると考えられるが、詳細については不明である。

完全なプロトン導電体であり、安定性に優れかつ導電率も大きなY-HAp(0.65)を隔壁とした燃料電池の900℃における応答性を図5. 7に示す。period Iの(5%H₂+95%N₂)/H₂からperiod IIの(5%H₂+95%O₂)/H₂の雰囲気へ変化させた場合の結果である。セル中のガスが完全に交換されるまでに要する時間を考慮すると、分圧変化に対して比較的迅速な応答をしていると考えられ、燃料電池用の電解質隔壁として使用できることを確認した。図5. 8は900℃における電圧-電流特性であるが、理論値に近い電圧は取り出せるものの大きな電流を取り出すことはできなかった。これは試料の導電率が低いためであり、燃料電池の電解質として用いるためにはさらに電気伝導性を向上させる必要があると考えられる。

5. 2. 4 まとめ

水蒸気気流中にて焼結した水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (HAp)は安定であり、これにイットリウム (Y^{3+})を固溶すると電気伝導性は向上し、特に Y^{3+} を 6.5atom%固溶させた焼結体は完全にプロトン導電体であることを見いだした。この焼結体を用いて行った発電試験から、水酸アパタイトを電解質隔壁として使用するためには電気伝導性の向上が必要であることを示唆した。

参考文献

- 1) 大和田 他、石膏と石灰 217(1988)401
- 2) 二上 他、窯協誌 95(1987)775
- 3) 門間 他、窯協誌 86(1978)73
- 4) G. C. Maiti and F. Freund, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 4(1981)949
- 5) 大和田 他、セラミックス論文誌 97(1989)1087

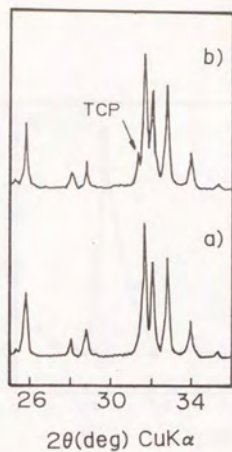


Fig. 5.1. XRD patterns of HAp ceramics fired a) under water steam and b) in air.

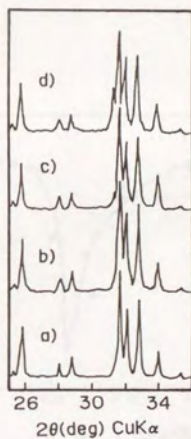


Fig. 5.2. XRD patterns of HAp ceramics heated at a) 900, b) 1000, c) 1100 and d) 1200°C.

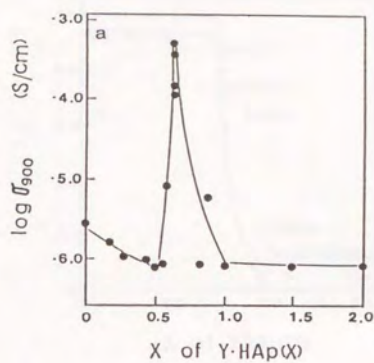


Fig. 5.3. Composition dependence of electrical conductivity at 900°C.

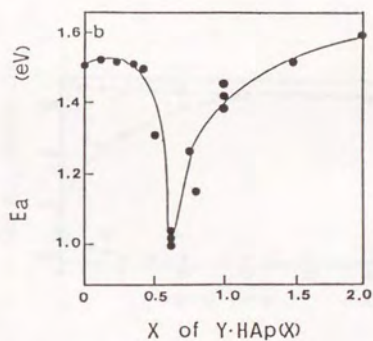


Fig. 5.4. Composition dependence of activation energy for conduction.

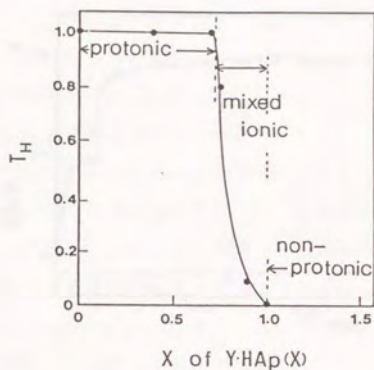


Fig. 5.5. Proton transference number(t_H) of Y-HAp, measured at 900°C.

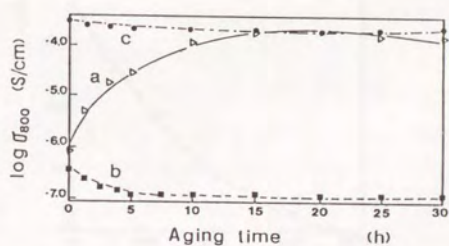


Fig. 5.6. Variation of electrical conductivity of a) HAp, b) Y-HAp(0.3) and c) Y-HAp(0.65).

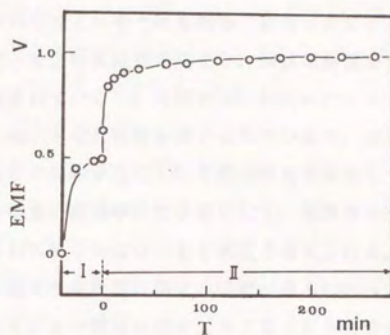


Fig. 5.7. Response characteristics of EMF in a hydrogen cell using Y-HAp(0.65).

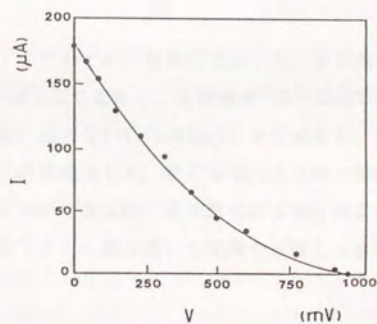


Fig. 5.8. Discharge curve of H_2-O_2 fuel cell using Y-HAp(0.65).

5. 3 LaMnO₃系空気用電極材料の焼結性と電気伝導性

5. 3. 1 まえがき

LaMnO₃の電気特性についてはこれまでも数多く研究されているが、近年、特にその優れた電子伝導性と安定性に注目が集まり、固体電解質型燃料電池(SOFC)の空気極材料として利用されている¹⁾。実際にはLaMnO₃のA-サイトにCaやSrを置換固溶して電気伝導性を向上させた材料が用いられているが、SOFCは1000℃の高温で運転するため、使用中に焼結が進行したり電気特性が変化してしまうなどの問題が生じている。これは高い導電率にだけ着目して、使用中の劣化や構造の変化についてはほとんど検討されていないことも原因と考えられる。

SOFCは従来の円筒型に加えて平板型に関する研究が盛んになってきているが、これは電池の作製が容易なことや電池の効率アップなどがその理由である。この平板型SOFCは抵抗の高い電解質隔壁をできる限り薄くして、空気用電極の緻密な焼結体によって強度を確保する構造が考えられている。しかし、LaMnO₃の焼結そのものに関してはほとんど研究されておらず、緻密な焼結体が得られるのか否かなどの基本的な事項に関してはほとんど検討されていない。ここではLaMnO₃の焼結性と電気伝導性におよぼすSrO添加効果について調べ、空気用電極としての特性に検討を加えた。

5. 3. 2 実験方法

La、Sr、Mn原料として、それぞれの硝酸塩を用いた。所定量の硝酸塩を蒸留水に溶解した後、溶液を120℃にて乾燥し、乾燥物を400～1200℃にて2時間仮焼した。仮焼物を粉砕した後、直方体(15×5×2mm)に加圧成形し、空气中または真空中にて1200～1500℃で10時間焼成した。密度測定、生成相の確認、微構造観察を行うとともに、焼結体中のMn⁴⁺及びMn³⁺量を酸化還元滴定法によって求めた²⁾。

導電率は、白金ペーストと白金線を用いて電極を形成して直流4端子法によって測定した。

5. 3. 3 結果と考察

A) SrO添加LaMnO₃の焼結性

表5. 1は、各種条件にて得られた焼結体中に存在する Mn^{4+} イオンの全マンガン量に対する割合を示したものである。この場合、マンガンはすべて Mn^{3+} と Mn^{4+} になっているものと考えた。空气中で焼成した場合には、 SrO を含まない $LaMnO_3$ 焼結体中の Mn^{4+} イオンの割合は焼成温度が高いほど少なくなっている。一方、 SrO を固溶した $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の Mn^{4+} イオンの割合は SrO 添加量とともに増加しているが、いずれも20%以上であり、焼成温度による差は認められない。また、真空中で焼成した場合にも焼成温度に係わらず添加量に対応した Mn^{4+} イオンが生成している。Jonker¹⁾やYakel²⁾は、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の結晶構造が Mn^{4+} イオンの割合によって変化することを見いだしている。さらにGalasso³⁾はペロブスカイト型 $LaMO_3$ (MはBサイトの金属イオン)の結晶構造について検討し、Bサイト原子のイオン半径が小さくなるにつれて結晶構造が斜方晶から三方晶へと変化することを明らかにしている。空气中にて得られた焼結体は三方晶であり、真空中にて得られた焼結体は斜方晶であった。これは前者の焼結体中の Mn^{4+} イオンの割合は多く、後者のそれは少なく、 Mn^{4+} イオンの割合が減少するにつれてBサイトイオンの平均イオン半径が増加するためであると考えられる。このような結晶系の変化はGalassoらの結果と一致するものである。

図5. 9は焼成温度および Sr 添加量を変えた焼結体の密度であるが、添加量の増加とともに焼結性は低下している。図5. 10にこれらの焼結体のうち、 $X=0$ 、0.2、0.4の焼結体の表面写真を示すが、添加量の増加につれて粒子径は小さくなり、空孔径は大きくなっている。また図5. 11は焼成雰囲気を変化させた場合の焼結体の密度を示したものであるが、添加量が同じ場合には空气中よりも真空中にて焼成した焼結体の密度が高くなっている。以上の結果から、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の焼結性は Mn^{4+} 量に大きく依存しており、 Mn^{4+} イオンの割合が低いほど焼結性は向上することを見いだした。

B) SrO 添加 $LaMnO_3$ の電気伝導性

図5. 12は空气中焼結体の $\log(\sigma T)$ の温度依存性を示したものであるが、測定は空气中で行った。導電率の増加は $X \leq 0.15$ の範囲でのみ認められ、それ以上添加量を増やしても導電率は低下するだけであった($X=0.5$ は例外)。しかし、いずれの試料の導電率もほぼ $(1/T)\exp(E/kT)$ の関係で表され、特に、 $X=0.15$ または0.2の

試料ではすべての測定温度範囲で完全な直線になっている。またこの時の電気伝導性の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 0.109、0.101 eV であった。これらの結果から、この焼結体の電気伝導性はホッピングによるものと考えられる。

Kerteszら⁷⁾は、Caを置換固溶した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ について同様の結果を得ている。図5、13は真空中にて得られた焼結体の $\log(\sigma T)$ の温度依存性であるが、測定は真空中にて行った。空气中で得られた焼結体と同様に x が増えると Mn^{4+} イオンの割合は増加しているが、表5、1にも示したようにその割合は空气中で得られた焼結体に比べて少ないため、導電率は若干低下している。

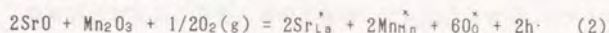
真空中にて得られた焼結体もひとたび空气中で加熱すると導電率は高くなった。そこで、真空中にて得られた焼結体の σ を真空中で測定し、さらに空气中において2回、3回と σ を測定したが、そのうち、 $x=0.1$ の焼結体の結果を図5、14に示す。この図から、真空中にて得られた焼結体でも空气中で再加熱することにより、導電率は空气中焼成によって得られる焼結体とほとんど同じ値になっていることがわかる。さらに真空焼結直後には10%であった Mn^{4+} イオンの割合は、3回目の測定終了後には28%へと増加しており、空气中焼成して得られた焼結体と同じ値になっていた。後者の焼結体の電気的中性が酸素の導入によって保たれると考えると、それぞれの組成は $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}^{3+}_{0.8}\text{Mn}^{4+}_{0.1})\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}^{3+}_{0.72}\text{Mn}^{4+}_{0.28})\text{O}_{3.09}$ と表わされることになる。実際に真空焼成して得られた焼結体の重量は空气中で σ を測定した後では0.6%程度増加しており、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は緻密な焼結体でも容易に酸素を取り込むことが明らかになった。以上の結果から、緻密でかつ電気伝導性に優れた LaMnO_3 焼結体は真空中にて焼成した後に空气中で再加熱することによって得られることを見いだした。

C) SrO添加効果

LaMnO_3 は陽イオンが不足している酸素過剰の不定比化合物であり³⁾、次式によって生成したホールにより、p型の半導性を示す。

$$3/2\text{O}_2(\text{g}) = V_{\text{La}}^{\text{'''}} + V_{\text{Mn}}^{\text{'''}} + 3\text{O}_0^{\text{x}} + 6\text{h}^{\cdot} \quad (1)$$

生成したホール(h^{\cdot})はすぐに Mn^{3+} と結合して Mn^{4+} になる。SrがLaを置換固溶した場合の平衡式を次に示す。



2個の Sr^{2+} イオンは2個の La^{3+} イオン位置を占め、この時1個の酸素イオンが格子中に取り込まれて2個のホールが放出されるため、図5. 12, 5. 13に示したように電気伝導性は向上する。

表5. 1から、空气中で焼成した焼結体の場合には添加量に比べて多くのホールが生成しているが、これはB)に示したように、 LaMnO_3 格子中に容易に取り込まれる酸素のためである。また、 Mn^{4+} の割合が多いほど焼結性は低くなっている。寺岡ら³⁾は SrO を添加した LaMnO_3 の酸素量について詳細に検討して、過剰の酸素が取り込まれているを見いだしている。つまり、 SrO を添加した LaMnO_3 の焼結性や電気伝導性は取り込んだ酸素量によって決まると考えられる。

D) 非化学量論組成の影響

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ をSFCの空気用電極として使用する場合には、電極と電解質隔壁(ZrO_2)の接合が問題になる。これは前節で述べたように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の焼結性の悪いことがその最大の理由と考えられる。真空中にて焼成すれば焼結性は改善されるが電解質への悪影響が心配される。そこで実際には、経験的に易焼結性であることが明らかになっているAサイト欠損の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系材料を電極として用いている場合が多い。しかし、Aサイト欠損が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電気的特性におよぼす影響についてはほとんど検討されていない。ここでは、 SrO を添加した場合と添加していない場合の LaMnO_3 について、焼結性と電気伝導性におよぼすAサイト欠損の影響を検討する。

図5. 15に、Aサイト欠損焼結体の密度を示す。焼成は空气中にて行った。 SrO 無添加焼結体の密度に大きな変化は認められないが、 SrO 添加焼結体の密度は欠損量(Y)が0.05の時に最大値を示し、それ以上Yを増やしても密度は逆に低下している。表5. 2にこれら焼結体の Mn^{4+} イオンの割合を示す。 SrO 無添加焼結体の場合にはその割合は殆ど変化していないのに対して、 SrO 添加焼結体の場合には、Y=0.05の焼結体における Mn^{4+} イオンの割合が最も小さくなっている。この表から、Aサイト欠損の LaMnO_3 系材料の場合にも Mn^{4+} イオンの割合が少ないほど、つまり取り込み酸素量が少ないほど密度は高くなっていることがわかる。図5. 16, 5. 17はこれら焼結体の導電率を示したものである。1000℃付近においては化学量論組成の焼結体と同等の導電率を有していることから、Aサイト欠損の

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は易焼結性であり、かつ電気伝導性も良好であることを確認した。
以上の結果から、Aサイト欠損の LaMnO_3 系材料を電極として使用する場合には、接合状態の改善は期待できるが多孔性が失われ易いことを念頭におく必要があると考えられる。

5. 3. 4 まとめ

燃料電池の空気用電極として用いられている LaMnO_3 の焼結性と電気伝導性におよぼす SrO の添加効果について検討した。添加量が増えると導電率は増加するが、焼結性は低下すること、Aサイト欠損の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電気伝導性は良好であるが焼結し易いために多孔質性が容易に失われてしまうことを明らかにした。以上の結果から、 SrO を添加した LaMnO_3 を空気用電極としての使用する際には、使用中に起こる構造や特性の変化に充分な注意が必要であることを示唆した。

参考文献

- 1) F. J. Rohr, in "Solid electrolyte" ed. P. Hagen-Muller and W. van Gool, Academic Press, New York, 1978, p431
- 2) 田口 他、窯協誌 88(1980)566
- 3) Y. Teraoka et al., Chemistry Lett. 1984(1984)893
- 4) G. H. Jonker, Physica 22(1956)337
- 5) H. L. Yakel, Acta Cryst. 8(1955)394
- 6) F. S. Gallasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds, Pergamon Press Inc., Oxford 1969, p4
- 7) M. Kertesz et al., J. Solid State Chem. 42(1982)125

Table 5.1. Mn^{2+} concentration in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

X	Mn^{2+}/Mn_{total} (%)		
(sintering in air)			
0.00	25%	23%	21%
0.10	31	30	29
0.15	33	30	33
0.20	36	35	35
0.30	--	40	--
0.40	--	47	--
0.50	--	58	57
(sintering in vacuum)			
0.00	--	3	2
0.10	--	10	9
0.15	--	14	15
0.20	--	19	19
sintering temp. (°C)	1000°C	1300°C	1400°C

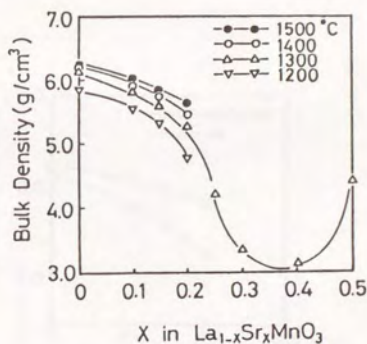


Fig. 5.9. Firing temperature dependence of density. Sintering was performed in air for 10h at temperatures shown in the figure.

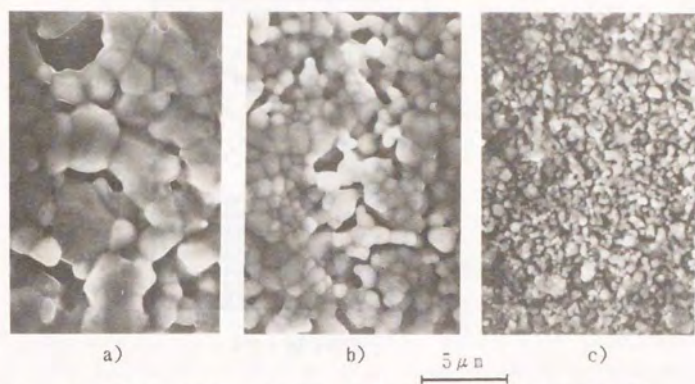


Fig. 5.10. Microstructures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sintered in air at 1300°C for 10h. a) $x=0.0$, b) $x=0.2$ and c) $x=0.4$. Bar= $5\ \mu\text{m}$.

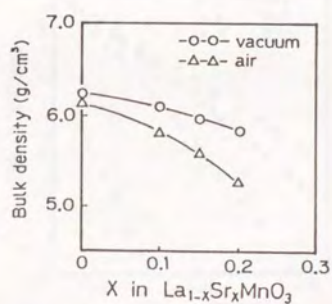


Fig. 5.11. Density of samples sintered in air and in vacuum at 1300°C for 10h.

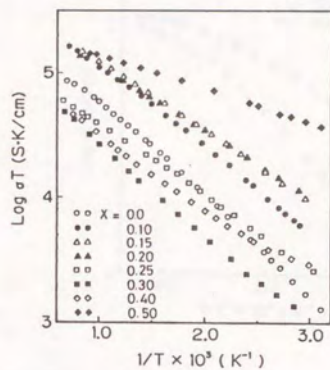


Fig. 5.12. $\text{Log } \sigma T$ vs $1/T$ for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sintered in air.

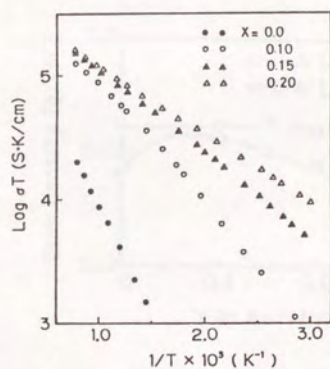


Fig. 5.13. $\text{Log } \sigma T$ vs $1/T$ for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sintered in vacuum.

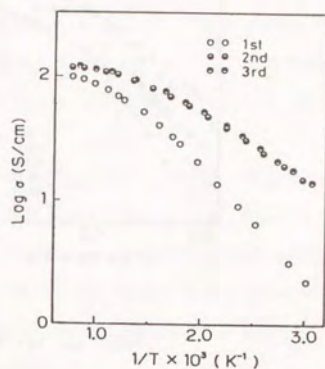


Fig. 5.14. Effect of measuring atmosphere on σ of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sintered in vacuum. First measurement was performed in vacuum, and 2nd and 3rd were in air.

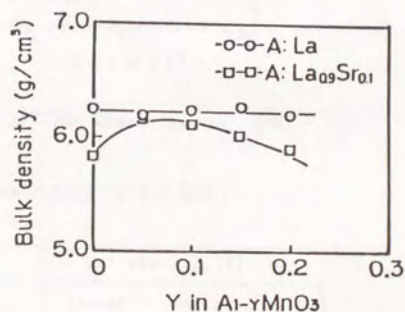


Fig. 5.15. Density of $\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$. Sintering was performed in air at 1300°C for 10h.

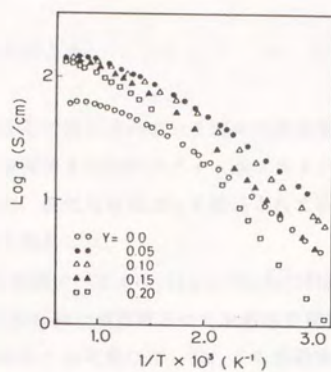


Fig. 5.16. $\text{Log } \sigma$ vs $1/T$ for $\text{La}_{1-\gamma}\text{MnO}_3$.

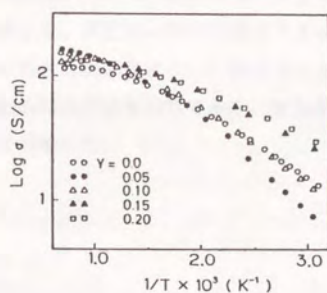


Fig. 5.17. $\text{Log } \sigma$ vs $1/T$ for $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{1-\gamma}\text{MnO}_3$.

Table 5.2. Mn^{4+} concentration in $\text{A}_{1-\gamma}\text{MnO}_3$.

γ	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}_{\text{total}} (\%)$	
	(A:La)	(A:La _{0.9} Sr _{0.1})
0.00	20%	30%
0.05	17	16
0.10	19	20
0.15	17	24
0.20	18	27

5. 4 第5章のまとめ

将来の電力源として注目されている固体電解質型燃料電池用材料のうち、電解質隔壁への応用が期待されるアパタイト系プロトン導電性材料の合成とその可能性について、また、空気用電極として使用されているSrO添加LaMnO₃の焼結性と電気伝導性について検討した。

Y³⁺を添加した水酸アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) 焼結体を水蒸気気流中で作製した結果、Y³⁺を6.5atom%固溶させた焼結体の導電率が最も高く、かつ完全なプロトン導電体であることを見いだした。この焼結体を用いて発電試験を行ったが、理論値に近い電圧は得られるものの大きな電流を取り出すことはできなかった。これは導電率が低いためであり、隔壁として使用するにはさらに電気伝導性を向上させる必要があることを示唆した。

SrOを添加したLaMnO₃では、SrO量の増加にともなって焼結性は低下するが電気伝導性は向上すること、真空中における焼成によって焼結性は向上することを見だし、これらの特性は酸素量によって決まることを明らかにした。またAサイト欠存のLa_{1-x}Sr_xMnO₃は易焼結性材料であり、空気用電極としての使用には注意が必要であることを示唆した。

第6章 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系 アクチュエーター用 セラミックスに関する研究

6.1 緒言

IC、LSIの発展に伴って電子機器の小型軽量化、高性能化、低コスト化が急速に進んでいるが、電子部品もチップ化などの形で時代の要求に答えている。たとえばコンデンサは積層コンデンサという形で比較的早い時期からこのような要求に対処してきており、現在では大きな市場を形成している。積層コンデンサは内部電極とセラミックスを同時焼成して得られる構造であり、電極には白金やパラジウムなどの貴金属を使用しなければならない。このためにコストダウンが難しく、低温焼成、特に1000℃以下で焼成可能な材料を求める声が大きくなっている。

このような要求に答えるために、 $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ (B_1, B_2 はそれぞれ価数の低い陽イオンと高い陽イオン)なる組成で表される鉛含有ペロブスカイト材料に対する関心が高まってきた。これら材料の多くは緩和型強誘電体であり、大きな誘電率と広い相転移温度が特徴である。特に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)は誘電率が大きく、誘電損失も少ないために、コンデンサの他にアクチュエーターや高周波フィルタなどとしての応用が期待されており、最も注目されている材料のひとつである。しかしPMN焼結体の製造は難しく単一相のものが得られないために、応用製品への展開も遅れているのが実情である。

このような状況を打開するためには、単相のPMN粉末や焼結体の作製方法を確立する必要があると考えられる。ここではまず、各種の粉末合成法によって単一相のPMN粉末の合成を試みる。さらに得られた単一相のPMN粉末を用いて焼結体を作製し、誘電特性や電歪特性を調べてアクチュエーター用材料としての可能性を検討する。

6. 2 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 粉末の合成

6. 2. 2 まえがき

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (以下PMNと表す) の優れた誘電特性がSmolenskiら¹⁾によって発見されてから、PMNの合成に関して数多くの研究が報告されている。稲田²⁾やLejeuneら³⁾は、従来の酸化物原料を混合して焼成する方法(ここでは酸化物混合法とする)では単一相のPMN合成が難しいことを熱力学的な解析から明らかにしている。近年Swartzら⁴⁾は、Columbite法と称する方法によって簡便に単一相のPMN焼結体が得られることを報告している。これは過剰の MgO を予め Nb_2O_5 と反応させた後に PbO と再反応させて、パイロクロア相の生成を抑制して単一相のPMNを得る方法である。しかしGooら⁵⁾はこの方法で合成した焼結体中に MgO を見だし、Columbite法では単相のPMNは得られないと結論している。

ここでは酸化物混合法、フラックス法、溶融塩法によって単一相のPMN粉末の合成を試み、 KCl 溶融塩法によって目的のPMN粉末が合成できることを見いだしたものである。

6. 2. 2 実験方法

出発原料として、純度99.99%の酸化物(PbO 、 MgO 、 Nb_2O_5)と特級の KCl を用いた。所定量の酸化物をそれぞれ $(100+n)/100$ モル (n は過剰量の PbO)、 $1/3$ モル、 $2/3$ モルの割合にエタノール中にて混合(この組成物を $\text{PMN}(n)$ とする)した後、 120°C にて乾燥して以下の実験に用いた。

まず酸化物混合法であるが、これは通常の方法によって得られた焼結体を粉砕して粉末を得る方法である。各種組成の混合物を $900\sim 1200^\circ\text{C}$ にて5時間焼成したのちに粉砕し、60メッシュのふるいを通して粉末を得た。

PbO フラックス法⁶⁾は、 PbO 過剰の混合物をアルミナ坩堝中で $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ にて加熱した後、沸騰した希硝酸中で残存している PbO を除き、温水により充分洗浄して粉末を得る方法である。

KCl 溶融塩法は、 $\text{PMN}(n)$ と KCl を重量比3:2の割合に混合し、これをアルミナ坩堝中にて $800\sim 1200^\circ\text{C}$ で加熱処理をする。この後、フラックス法と同様にして KCl や未反応の PbO を取り除き、温水により洗浄して粉末を得る方法である。

いずれの方法によって得られた粉末も、PMNの単一相またはPMNとパイロクロア ($\text{Pb}_{1.93}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$) との混合相であり、PMNの生成割合を粉末X線回折図形の最高強度から求めた⁷⁾。さらに粉末形状をSEMで観察し、レーザー光散乱法によって粒径を測定した。

6. 2. 3 結果と考察

A) 各種方法によるPMN粉末の合成

PMN(0)を用いて酸化物混合法により合成した粉末中のPMNの生成割合を、表6. 1に示す。焼成温度が高いほどまたは焼成時間が長いほどその割合は減少しているが、これはPbOの蒸発が原因と考えられる。PbOの蒸発の影響を調べるために、過剰のPbO含有原料を用いて合成した粉末中のPMNの生成割合を表6. 2に示す。この表から、酸化物混合法においては過剰のPbOはPMNの生成に何ら影響をおよぼしておらず、単一相のPMN粉末は得られないことが確認された。

PbOフラックス法においても過剰のPbO量はPMNの生成に何ら影響せず、いずれの場合にも90%程度のPMN粉末が生成していた。またこの方法では生成物が坩堝壁に強固に付着してしまい、粉末の分離・採取にかなりの時間を要した。

溶融塩法では水溶性のKCl塩を使用したため、フラックス法で問題になった粉末の分離・採取は極めて容易であった。表6. 3に加熱温度やPbO過剰量を変えた試料を用いて合成した場合のPMN粉末の生成割合を示す。いずれの場合にもPMNは比較的多く生成しており、特にPMN(100)を用いた場合には1000℃加熱によって、またPMN(200)を用いた場合には900℃以上の加熱によって単一相のPMN粉末が合成できている。図6. 1および図6. 2に得られたPMN粉末の形態とそれらの粒径分布を示す。加熱温度が高いほど、または過剰なPbO量が多いほど粒径が大きくなるとともに立方体の自形が明瞭になってきている。

さらにPMN(200)を用いてPMNの生成におよぼす加熱温度・加熱時間の影響について調べた結果を表6. 4に示す。加熱時間によって大きな差は認められないが、800℃以上でPMN生成量が急増している。これはKClが溶融するためであるが、詳細については後述する。表6. 5は加熱温度が900℃の場合のPMNの生成におよぼす保持時間の影響を示したものであるが、単一相のPMN粉末を得るためには1時間以上の加熱が必要であることがわかる。図6. 3に単一相のPMN粉末の粒径分布を示

すが、2時間以上加熱してもその粒径分布にほとんど変化は認められない。

B) PMN粉末の生成におよぼすKClとPbOの効果

A)ではKCl溶融塩法によって単一相のPMN粉末が合成できることを見いだしたが、ここではその原因について検討する。

PMN(0)、PMN(200)にKClを加えた試料または加えない試料を、750~900℃にて加熱処理し、その時のPMNの生成割合を表6. 6に示す。表6. 4と同様に、800℃以上に加熱した場合にPMNの生成量が急激に増加している。これはKClの融点が772℃であることからわかるように、PMNの生成反応が融液中では促進されるためであろう。またKClを添加していない800℃の結果から、過剰なPbOにもPMNの生成を促進する効果のあることがわかる。これはPbOそのものの融点は888℃であるが、本材料系ではMgOやNb₂O₅が共存しているため、KClが混在していなくても800℃においては既に融液が生成しているためであると考えられる。実際に液相が生成していることは、PMN(200)を用いた場合には坩堝内に生成物が固着して粉末の採取が困難だったのに対して、PMN(0)を用いた場合には容易に粉末が採取できたことから確認された。

C) バイロクロア相からペロブスカイト相への相変化

酸化物混合法においてはバイロクロア相が初期に生成してしまい、これが安定なために単一相のPMN粉末は得られないことが明らかになっている⁷⁾。しかしKCl溶融塩法を用いることにより、単一相のPMN粉末が得られることはB)に示したとおりである。ここでは、このKCl溶融塩の効果を検討するために、次の実験を行った。

まず、Stroutらの方法⁸⁾により単相のバイロクロア粉末(Pyro)を作製した。この粉末に過剰量のPbO、MgO、KClを混合して、800℃または900℃に加熱した時のPMNの生成割合を過剰混合量とともに表6. 7に示す。この表から、過剰のPbOはPMNの生成に不可欠であり、MgOが共存する場合にバイロクロア相からペロブスカイト相への変化が促進されていることがわかる。さらにKClが共存して融液が生成すると反応はますます促進され、900℃加熱によってバイロクロア相は完全に消滅して単一相のPMNが生成している。つまり、バイロクロア相はPMNの化学量論組成に比べて不足しているMgOやPbOが補充された場合にペロブスカイト相へと変化する

ると考えられる。さらにKClが共存する場合にはその相変化が促進され、パイロクロア相は完全に消滅して単一相のPMN粉末が生成することが見いだされた。

6. 2. 4 まとめ

PMN粉末の合成を酸化物混合法・PbOフラックス法・KCl熔融塩法によって試み、熔融塩法によって単一相のPMN粉末が得られることを見いだした。これは、PMN合成の際に生成するパイロクロア相が熔融塩中における迅速な反応によってPbOやMgOを取り込んでPMN相へと変化するためであることを明らかにした。こうして得られた合成粉末は立方晶の自形を呈しており、合成温度が高いほど大きな粉末が得られることを見いだした。

参考文献

- 1) G. A. Smolenski and A. I. Agranovskaya, Sov. Phys. Solid State 1(1957)1429
- 2) 稲田 他、ナショナルテクニカルレポート 23(1977)95
- 3) M. Lejeune and J. P. Boilot, Am. Ceram. Soc. Bull. 64(1986)679
- 4) S. L. Swartz et al., Mater. Res. Bull., 17(1982)1245
- 5) E. Goo et al., J. Am. Ceram. Soc. 69(1986)C-188
- 6) T. R. Gururaja et al., Am. Ceram. Soc. Bull. 65(1983)1601
- 7) T. R. Shrout and A. Halliyal, Am. Ceram. Soc. Bull. 66(1987)704
- 8) T. R. Shrout and S. L. Swartz, Mater. Res. Bull. 18(1983)663

Table 6.1. Relative amounts(%) of PMN by mixed oxide method.

Duration of heat treatment (h)	Temperature of heat treatment (°C)			
	900	1 000	1 100	1 200
1	85	88	86	73
2	89	91	90	71
5	72	83	74	48

Table 6.2. Effect of excess PbO on the formation of PMN(%). Duration of heat treatment: 2h.

Composition	Temperature of heat treatment (°C)		
	900	1 000	1 100
PMN (1)	91	87	85
PMN (2)	91	78	86
PMN (5)	89	79	80
PMN (10)	85	81	79
PMN (20)	87	79	79

Table 6.3. Relative amounts of PMN(%) by molten salt method. Duration of heat treatment: 2h.

Composition	Temperature of heat treatment (°C)			
	800	900	1 000	1 100
PMN(0) + KCl	94	96	98	98
PMN(1) + KCl	94	96	97	97
PMN(2) + KCl	93	95	96	97
PMN(5) + KCl	91	94	94	95
PMN(10) + KCl	93	94	97	96
PMN(20) + KCl	94	96	98	96
PMN(50) + KCl	94	98	94	89
PMN(100) + KCl	94	97	100	94
PMN(200) + KCl	96	100	100	83

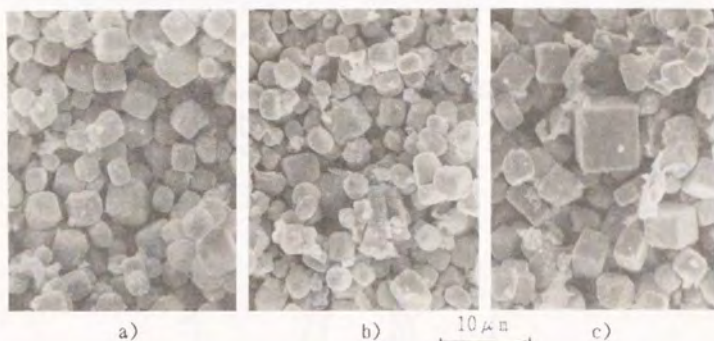


Fig. 6.1. SEM photographs of PMN powders: a) PMN(200)+KCl heated at 900°C for 2h; b) PMN(100)+KCl heated at 1000°C for 2h; c) PMN(200)+KCl heated at 1000°C for 2h. Bar=10 μ m.

Table 6.4. Heat treatment dependence on the formation of PMN powder(%) by use of PMN(200)+KCl.

Temp. of heat treatment (°C)	Duration of heat treatment (h)		
	1	2	5
700	0	0	0
750	25	28	35
800	94	95	96
850	98	99	100
900	100	100	100

Table 6.5. Time dependence on the formation of PMN powder by use of PMN(200)+KCl. Temperature of heat treatment: 900°C.

Time	PMN (%)	Average particle size (μ m)
5 min	53	—
15	97	—
30	99	—
1 h	100	3.84
2	100	5.60
5	100	5.74
10	100	5.75

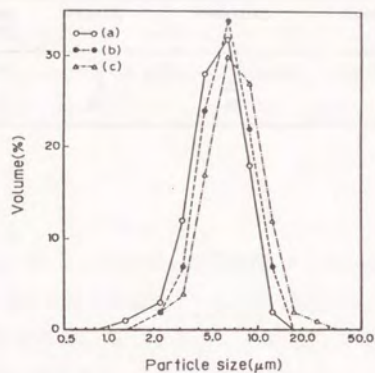


Fig. 6.2. Particle size distribution of PMN powder. a) to c) are identical to those in Fig 6.1.

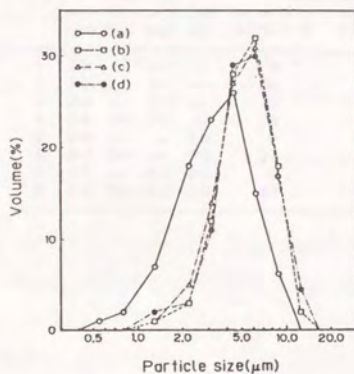


Fig. 6.3. Particle size distribution of PMN powders prepared by heat-treating PMN(200)+KCl at 900°C for a) 1h, b) 2h, c) 5h and d) 10h.

Table 6.6. Temperature dependence of excess PbO and KCl on the formation of PMN(%). Duration of heat treatment: 1h.

Temp. of heat treatment (°C)	PMN(0)	PMN(200)	PMN(0) + KCl	PMN(200) + KCl
750	0	1	17	25
800	3	20	94	94
900	85	88	95	100

Table 6.7. Transformation of pyrochlore phase to perovskite phase.

No.	Weight (g)				PMN (%)	
	Pyro	PbO	MgO	KCl	800°C (1 h)	900°C (1 h)
1	2.0	—	—	—	0	0
2	2.0	2.0	—	—	28	6
3	2.0	—	0.2	—	0	0
4	2.0	2.0	0.2	—	28	86
5	2.0	—	—	2.0	0	0
6	2.0	2.0	—	2.0	27	12
7	2.0	—	0.2	2.0	0	0
8	2.0	2.0	0.2	2.0	93	100

6. 3 PMN-PT(PbTiO_3)系焼結体の作製と誘電・電歪特性

6. 3. 1 まえがき

ここでは、前節で得られた単一相のPMN粉末の焼結性を検討した。またKCl溶融塩法によってPMN-PT(PbTiO_3)固溶体系粉末を合成して同様に焼結体を作製し、それらの誘電特性や電歪特性を調べてアクチュエーター用材料としての可能性を検討した。

6. 3. 2 実験方法

PMN-PT系においてPTを40mol%まで添加した組成についても、PMNの場合と同様にKCl溶融塩法を用いて粉末の合成を試みた。得られた粉末はいずれもペロブスカイト単一相であり、その粒子形状はPMNの場合とほとんど同じであった。これらの粉末を板状($10\phi \times 1 \sim 5\text{mm}$)に加圧成形し、PbO雰囲気調整のためにバックリング粉末中に埋設して蓋付きのアルミナ坩堝中で $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の加熱処理を施して焼結体を作製した。バックリング粉末としては PbZrO_3 (PZ)やPZに1~10wt%のPbOを過剰に添加した粉末(PZ+1P、PZ+2P、PZ+5P、PZ+10P)を用いた¹⁾。焼結体の密度を測定し、微細構造をSEMで観察した。

焼結体を厚さ0.5mmまで研磨した後に金蒸着によって電極を形成し、インピーダンスメータと恒温槽を用いて誘電特性を測定した。また、焼結体から直方体($3 \times 3 \times 5\text{mm}$)を切り出し、ストレインゲージを用いて縦歪を測定した²⁾。

6. 3. 3 結果と考察

A) PMN焼結体の作製

鉛含有化合物は高温におけるPbOの蒸発によってその組成や構造が変化することが知られている。表6. 8はKCl溶融塩法によって得られたPMN粉末を加熱した場合に生成するバイロクロア相の割合を示したものである。700℃以上の加熱によってバイロクロア相が生成し、その生成割合は加熱温度の上昇にともなって増えている。この結果からも明らかなように、前節で得られた粉末を焼結する場合にもPbOの蒸発制御が必要である。

ここでは PbZrO_3 系材料を用いるバックリング法によってPbO蒸発の抑制を試みた。

これは成形体を PbZrO_3 粉末(PZ)や過剰の PbO を含んだPZ粉末(PZ+P)中に埋設して焼成する方法であり、Chiangらはこの方法によってPZTを焼結させている¹⁾。まずパッキング粉末の組成や加熱温度を選定するために、PMN粉末の加圧成形体の焼結を試みた。表6、9は得られた焼結体中の生成相を示したものであるが、この表からパッキング材料としてPZ+2PやPZ+5Pを用い、1200~1300℃で加熱すれば単一相のPMN焼結体を得られることがわかる。これら2種類のパッキング粉末を用いて、さらに1200~1300℃における加熱保持時間の影響を検討した。その結果を表6、10に示すが、PZ+2PやPZ+5Pを用いることにより焼結温度が1200または1250℃の場合には焼成時間に係らず(最大10時間)、単一相のPMN焼結体を得られることを見いだした。図6、4はこれら焼結体の密度を示したものであるが、1250℃で加熱した場合の密度低下が著しい。またPZ+5Pを使用した場合の方が僅かではあるが高密度の焼結体を得られている。そこで以下においては、PZ+5Pをパッキング粉末として用い、加熱温度は1200または1250℃として焼結体を作製した。

図6、5は1200℃または1250℃加熱によって得られた焼結体の密度である。いずれの加熱温度においても、加熱時間が長くなるほど密度は低下してしましたが、1200℃-30分加熱した場合には相対密度が93%の焼結体を得られた。また、1250℃に比べて1200℃で加熱した場合の密度が高くなっているが、これは高温ほど PbO の蒸発が激しくなるためであろう。図6、6に1200℃にて得られた焼結体の微細構造を示すが、保持時間が長いほど粒径は大きくなり、粒界が明瞭になってきている。EDAX分析の結果、15分加熱して得られた焼結体の粒界には微量の PbO が存在していることが見いだされた。

B) PMN-PT系固溶体

PTを固溶したPMN粉末の格子定数を図6、7に示すが、PT量の増加とともに格子定数が直線的に減少しており、40mol%PTまでは完全固溶していることが確認される³⁴⁾。これらの粉末を用いて焼結体を作製したが、密度はPT量にかかわらずPMN焼結体とほとんど同じであり、格子定数は原料粉末のそれと全く同じであった。

C) 誘電特性

PMNの場合と同様にしてPMN-PT系の焼結体を作製した。図6、8、6、9、6、

10に、1200℃-5時間加熱して得られた3種類の焼結体(PMN, PMN-10PT, PMN-20PT)の誘電率と誘電損失を示す。PT量が増えるにつれて誘電率は大きくなっているが、誘電率の周波数依存性はほとんど認められない。図6. 11に各焼結体の誘電率(1kHz)の温度依存性を示すが、PTが40mol%まで誘電率は増加しており、この結果からもPTは40mol%までは完全にPMNに固溶していると考えられる。

D) 電歪特性

Crossら⁵⁾によってPMN-PT系材料が電歪材料として有望であることが明らかにされている。特にPMN-10PTは室温付近に相転移点があるために最も有望な材料と考えられている。図6. 12に、PMN-10PTの10~50℃における焼結体の縦歪を示した。室温付近(25℃)では2.0kV/cmの電界下において150 μ mもの大きな歪が得られ、測定温度がこれより高くなっても低くなっても歪は小さくなり、相転移温度付近で最も歪むことが確認された。ここで得られた歪はこれまで報告されている値⁶⁾よりも大きい、これは焼結体が完全にペロブスカイト単一相のためであると考えられる。

図6. 13は、単一相のペロブスカイト粉末(PMN-10PT)を予め800℃または900℃に加熱してバイロクロア相を生成させた粉末から得られた焼結体の歪みを示したものである。それぞれ25%、40%のバイロクロア相が含まれており、ペロブスカイト単一相の場合の歪が最も大きく、バイロクロアの量が増加するとともに歪みは小さくなっている。この結果から、PMN-PT固溶体系焼結体が優れた電歪材料となるためにはペロブスカイト単一相でなくてはならないことを見いだした。

6. 3. 4 まとめ

KCl熔融塩法を用いることにより、PMN-PT($PT \leq 40\text{mol}\%$)固溶体系においてもペロブスカイト単一相粉末が合成できることを見いだした。こうして得られた粉末を用いて、パッキング法により焼結体を作製して誘電特性を測定した。PT量の増加とともに誘電率は増加し、PTを40mol%固溶した焼結体の誘電率は50000以上であった。また、室温付近で誘電率が最大になるPTを10mol%固溶した焼結体は2.5kV/cmの電界下において150 μ mも歪むことを見いだした。これらの結果から、KCl熔融塩法によって得られるPMN-PT固溶体系粉末を用いて作製した焼結体はアクチュエー

ター用材料として有望であることを明らかにした。

参考文献

- 1) S. S. Chiang et al., Am. Ceram. Soc. Bull. 60(1980)484
- 2) K. Uchino et al., J. Appl. Phys. 51(1980)1142
- 3) H. Ouchi et al., J. Am. Ceram. Soc. 48(1965)630
- 4) M. T. Lanagan et al., J. Am. Ceram. Soc. 72(1989)481
- 5) L. E. Cross et al., Ferroelectrics 23(1980)187
- 6) S. T. Jang et al., Ferroelectrics 27(1980)31

Table 6.8. Stability of PMN powder.

Heating temp. (°C)	Σpyrochlore
600	0%
700	1
800	8
900	21
1000	36

Heating duration is 1h.

Table 6.9. Phases present in ceramics.

Packing powder	Firing temp (°C)			
	1000	1100	1200	1300
PZ	PMN, pyro	←	←	←
PZ+1P	PMN, pyro	←	←	←
PZ+2P	PMN, (PbO)	←	PMN	←
PZ+5P	PMN, (PbO)	←	PMN	←
PZ+10P	PMN, (PbO)	←	PMN	PMN, (HgO)

Parenthese indicates small quantity.

Table 6.10. Influence of duration on phases.

Firing temp. (°C)	Packing powder	Duration of firing (h)				
		1	2	3	5	10
1200	PZ+2P	PMN	←	←	←	←
	PZ+5P	PMN	←	←	←	←
	PZ+10P	PMN	PMN, (MgO)	←	←	PMN, MgO
1250	PZ+2P	PMN	←	←	←	←
	PZ+5P	PMN	←	←	←	←
	PZ+10P	PMN, (MgO)	←	←	PMN, MgO	←
1300	PZ+2P	PMN	PMN, (HgO)	←	←	←
	PZ+5P	PMN	PMN, (HgO)	←	PMN, MgO	←
	PZ+10P	PMN, (HgO)	←	PMN, MgO	←	←

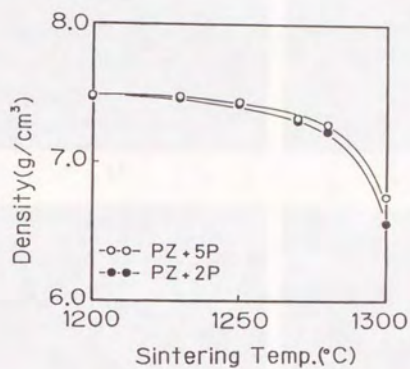


Fig. 6.4. Density of PMN ceramics fired at 1200-1300°C for 1h.

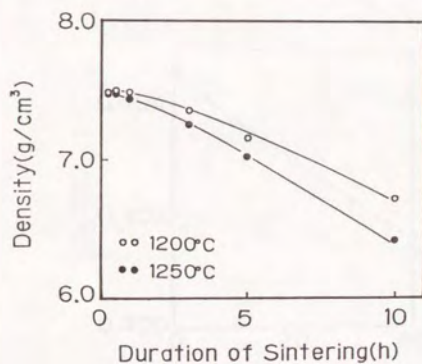


Fig. 6.5. Density vs duration of firing at 1200 or 1250°C.

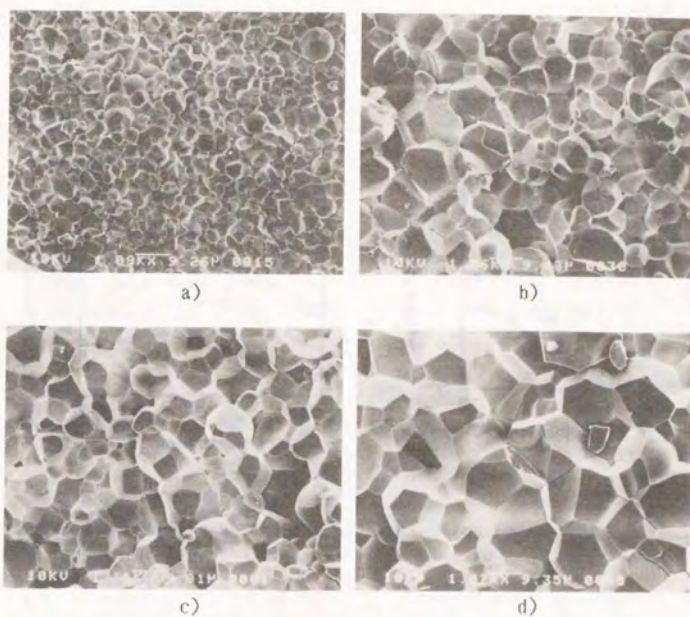


Fig. 6.6. Microstructures of PMN ceramics fired at 1200°C for a) 15min, b) 30min, c) 1h, and d) 5h.

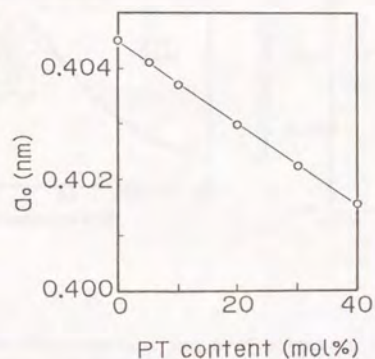


Fig. 6.7. Lattice constants of PMN-PT powders.

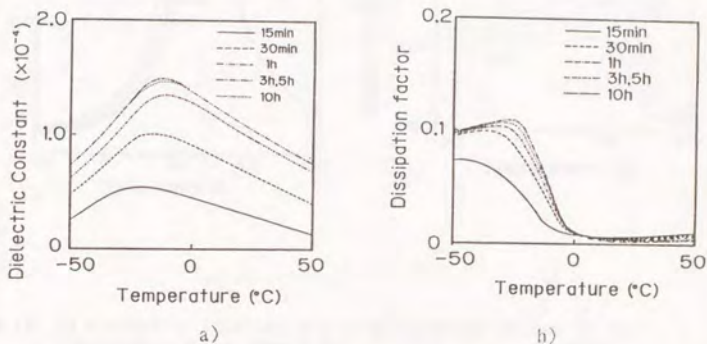


Fig. 6.8. a) dielectric constant and b) dissipation factor vs. temperature for PMN ceramics fired at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for several periods of time.

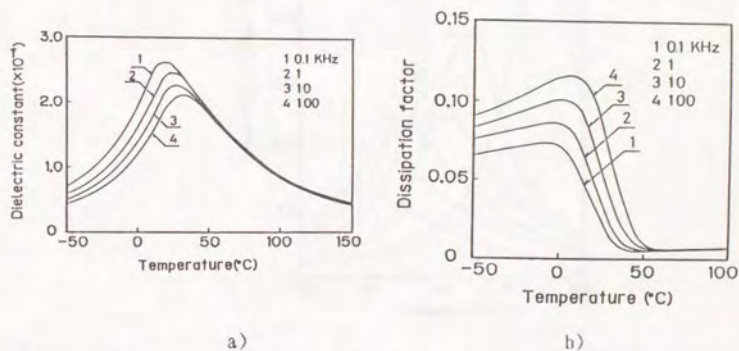
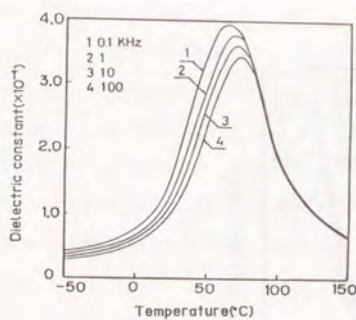
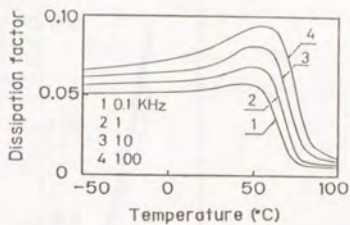


Fig. 6.9. a) dielectric constant and b) dissipation factor vs. temperature for 0.9PMN-0.1PT ceramics fired at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 3h using PZ+5P.



a)



b)

Fig. 6.10. a) dielectric constant and b) dissipation factor vs temperature for 0.8PMN-0.2PT ceramics fired at 1200°C for 3h using PZ+5P.

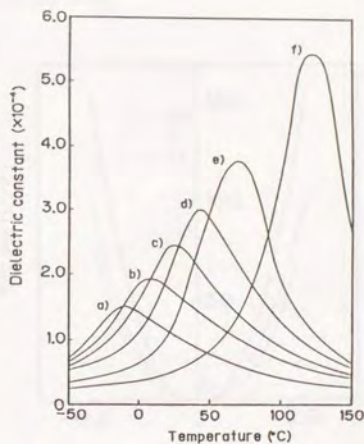


Fig. 6.11. Dielectric constant at 1kHz vs temperature for PMN-PT solid solution ceramics fired at 1200°C for 3h. a) PMN, b) 0.95PMN+0.05PT, c) 0.9PMN+0.1PT, d) 0.8PMN+0.2PT, e) 0.7PMN+0.3PT and f) 0.6PMN+0.4PT.

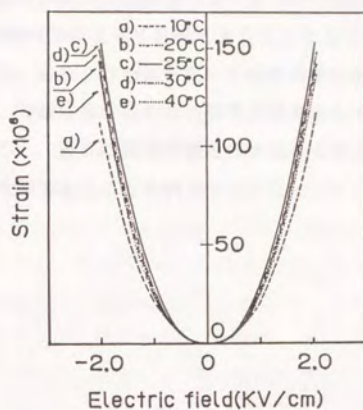


Fig. 6.12. Electric field dependence of strain for 0.9PMN+0.1PT ceramics at various temperatures.

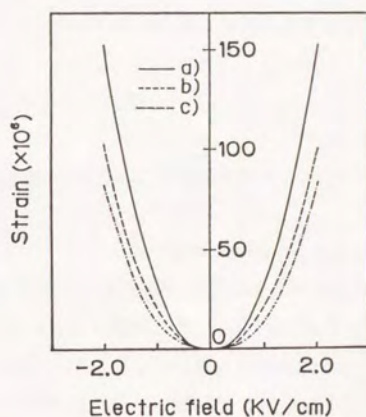


Fig. 6.13. Effect of cubic pyrochlore phase on strain measured at 25°C. a) pure PMN, b) PMN with 25% pyrochlore and c) PMN with 40% pyrochlore.

6. 4 第6章のまとめ

誘電材料、圧電材料、電歪材料として注目されているPMN-PT固溶体系のペロブスカイト単一相粉末がKCl溶解塩法によって合成できることを見だし、その生成メカニズムについて検討した。これらの粉末を用いて焼結体を作製し、誘電・電歪特性を調べた。その結果、焼結体は典型的な強誘電特性を示して誘電率はPT量の増加とともに大きくなること、優れた電歪特性を有することを見だし、アクチュエーター用材料として有望であることを明らかにした。

第7章 総括

近年の急速な技術革新に対応するためには、効率良く必要な材料の開発を行うことが重要である。材料設計の手法が確立されていればこれらのニーズに即座に答えることができると考えられるが、セラミック材料の開発においてはセラミックスそのものの組織の複雑さから生じる多様な物性のために、いまだに経験主義が横行することの多いのが実状である。しかし単に経験だけを頼りに開発を行ってはい時代により遅れてしまうであろうし、セラミックスの新たな進展も期待できない。このような状況を即座に打開するために特別な方法があるわけでもなく、基礎から応用に至るまでの研究を地道に積み重ねてセラミックサイエンスを発展させていくしか方法がないことは言うまでもない。

本研究者はこれまで各種エレクトロセラミックスの開発に従事してきたが、セラミックスの電気特性がプロセッシングの違いによって大きく変化してしまうことを幾度となく経験している。このためプロセッシングと電気特性の関係を明らかにしていくことは、エレクトロセラミックスのますますの発展に寄与するところが大きいと考えた。本論文は以上のような観点から、エレクトロセラミックスの開発過程において得られたプロセッシングと電気特性に関する結果をまとめたものである。

以下に各章の概要を述べ、本研究の結論とする。

第1章「緒論」では、本研究の目的および概要を述べた。

第2章「ZnO系ガスセンサ用セラミックスに関する研究」では、ZnOの焼結性とガスセンサ特性に及ぼす Al_2O_3 と Li_2O の添加効果について調べた。 Al_2O_3 を添加した場合には焼結性は抑制されるが電気伝導性は向上し、 Li_2O を添加した場合には逆の結果が得られることを見いだした。さらにこれらの添加物を同時に添加した焼結体は多孔質構造となり、可燃性ガス濃度の増減にともなって電気伝導性が大きく変化するため、ガスセンサ材料として有望であることを見いだした。

第3章「 TiO_2 系湿度センサ用セラミックスに関する研究」では、 V_2O_5 や Nb_2O_5 を

添加した TiO_2 系焼結体の湿度センサ特性について調べた。いずれの物質を添加した場合にも得られた焼結体は多孔質構造となり、相対湿度の増加にともなって導電率は増加するが、その増加割合が大きいために優れた湿度センサ材料になり得ることを見いだした。また、湿度センサの劣化が物理吸着水の安定性によって大きく影響され、この劣化を防止する手段としては 1) 定期的なセンサの加熱、2) 高温高湿におけるエージングが有効であることを見いだした。さらにアルカリやリンを添加することにより、80℃においても安定な湿度センサ材料が得られることを見いだした。

第4章「 Y_2O_3 系高温湿度センサ用セラミックスに関する研究」では、 Y_2O_3 系材料の焼結性とその水蒸気特性について調べ、高温湿度センサ用材料としての可能性を検討した。二価金属の酸化物を添加すると Y_2O_3 の焼結性と電気伝導性は向上するが、特に CaO の添加効果が著しく、1600℃における空气中焼成により相対密度が97%以上の緻密な焼結体を得られた。こうして得られた焼結体の導電率は水蒸気分圧の増加にともなって低下したが、これは水蒸気分圧の増加にともなうホール導電性の低下が原因であることを明らかにした。これらの結果から、 Y_2O_3 系材料を高温湿度センサ用材料として用いるためにはホール導電性の抑制が必要であることを示唆した。

第5章「燃料電池用セラミックスに関する研究」は、固体電解質型燃料電池の隔壁への応用が期待されている水酸アパタイト系材料と、空気用電極として使用されている LaMnO_3 系材料に関するものである。

単一相の水酸アパタイトを得るためには水蒸気気流中で焼成する必要があること、 Ca^{2+} を Y^{3+} で置換固溶した水酸アパタイトが完全なプロトン導電体であることを見いだした。こうして得られた焼結体を用いて発電試験を行ったが、理論値に近い電圧は得られるものの放電特性は満足できるものではなく、さらに導電性の向上が必要であることを示唆した。

Sr^{2+} の添加によって LaMnO_3 の焼結性は低下するが、逆に電気伝導性は向上した。これらの特性は Sr^{2+} の添加に伴って変化する Mn^{4+} 、 Mn^{3+} の割合によって決まること、また焼結性・電気伝導性ともに焼成雰囲気・測定雰囲気によって大きく変化

することを見いだした。これらの結果から、本材料を電極材料として使用する場合には、使用雰囲気その他に材料の組成や製造条件にも充分な注意が必要であることを示唆した。

第6章「 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系アクチュエーター用セラミックスに関する研究」では、PMN-PT系材料の粉末合成法、焼結体の作製法、さらには得られた焼結体の誘電・電歪特性について調べた。これまで合成が難しいとされていたペロブスカイト単一相のPMN-PT固溶体系粉末がKCl熔融塩法によって作製できることを明らかにし、その合成条件について考察した。またPbOを過剰に含む PbZrO_3 粉末をパッキング材として焼成することにより、ペロブスカイト単一相の焼結体を得られることを見いだした。40mol%のPTを含むPMN-PT系統焼結体の誘電率は50000以上であり、10mol%のPTを含む焼結体は2.0kV/cmの電界下において150 μm も歪むことを見いだした。これらの結果から、KCl熔融塩法によって得られるPMN-PT系粉末を用いて作製した焼結体がアクチュエーター用材料として有望であることを示唆した。

第7章「総括」では本研究を要約し、得られた研究成果を総括した。

以上、エレクトロセラミックスの開発過程から得られた研究結果をまとめて記述した。本研究で得られた成果が多少なりともセラミックスサイエンスに役立つことを期待したい。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたって、終始御指導、御助言、御鞭撻を賜りました東京大学柳田博明教授に心から御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、絶えず御助言、御激励頂ました東京工業大学宇田川重和名誉教授に厚く御礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、数々の有益な御教示を賜りました東京大学御生園誠教授、東京大学工藤徹一教授、東京大学橋本和仁講師に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、有益な御助言、御教示を頂きました龍谷大学浦部和順教授、長岡技術科学大学高田雅介助教授、東京大学河本邦仁助教授、東京大学宮山勝助教授、東京都立大学山下仁大講師に深く御礼申し上げます。

本研究の機会を著者に与えて頂きました秩父セメント株式会社諏訪専務取締役ならびに幹部の皆様には心より感謝致します。また、本研究の遂行にあたり、常に暖かい励ましと御援助を頂きました株式会社サイテックリサーチ須藤謙一社長ならびに秩父セメント株式会社ファインセラミックス本部F C開発部秋葉徳二副部長に厚く御礼申し上げます。

終わりに、本研究の実験遂行にあたり、多大の御便宜と御協力を頂きました秩父セメント株式会社ファインセラミックス本部開発部関係者各位、財団法人ファインセラミックスセンター関係者各位に深く感謝致します。

