

**「蛍石型酸化物セラミックス」に関する研究**  
**Study on Fluorite-Type Oxide Ceramics**

2003

**独立行政法人物質・材料研究機構**

**物質研究所研究報告書第6号**

**AML/NIMS Reports No. 6**

# 目 次

## 英文アブストラクト

1. 研究の概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループの構成員	2
1. 4 焼結研究会	2
1. 5 執筆担当	2
1. 6 謝辞	2
2. 粉末の湿式合成に関する研究	3
2. 1 希土類を固溶させたナノ CeO <sub>2</sub> の合成	3
2. 2 透明 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼結体の製造	13
3. 焼結に関する研究	19
3. 1 多面体粒子の初期焼結理論：モデル	19
3. 2 多面体粒子の初期焼結理論：易焼結性 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の焼結データの解析	29
3. 3 ナノ CeO <sub>2</sub> 粉末の焼結	37
4. 固体電解質用ホタル石型化合物の合成と固体電解質の高性能化に関する研究	42
4. 1 ジルコニア系固体電解質 (ZrO <sub>2</sub> ) の粒界抵抗低減に関する研究	42
4. 2 セリア系固体電解質 (CeO <sub>2</sub> ) の導電率と微細構造の相関関係に関する研究	56
4. 3 今後の展開	70
4. 4 参考文献	70
5. 単結晶育成に関する研究	73
5. 1 はじめに	73
5. 2 単結晶育成炉に要求される条件の検討	74
5. 3 二珪化モリブデン製ヒーターの検討	74
5. 4 坩堝の製作	74
6. 関連研究	76
6. 1 高圧力磁性	76
6. 2 イオン・共有性の混在系に関する研究	82
7. 残された問題と将来展望	84
8. 研究成果	85

## Study on Fluorite-Type Oxides Ceramics

### Abstract

Various fluorite-type oxides have been examined to fabricate high performance oxide ceramics such as new transparent ceramics, high performance electrolytes, new luminous materials, or transparent electrodes. The powder syntheses of these oxides were carried out at the start. Optical transmittance, or conductivity of oxygen ions has been also measured together with characterizing the microstructure of the sintered materials which controls the practical properties of them.

Chapter II reports two fabrication methods of sinterable oxide powders by wet-chemical methods. One of them is for reactive CeO<sub>2</sub>-based solid solution nanopowders. The precursor powders were produced via precipitation using ammonium carbonate as the precipitant. The rest is for transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, of which the precursor is yttrium hydroxide fabricated via aging at low temperature

Chapter III proposes a new model in the initial stage of sintering, a line contact model of polyhedra, which well describes initial sintering of pure ceramics powders. The derived equations combine the initial and intermediate stages even in the range of shrinkage from 0 to 7%. The model concerned successfully analyzed the experimental data of initial sintering of CeO<sub>2</sub> fabricate by the one of mimic alkoxide method and commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder.

Chapter IV reports high performance electrolytes developed with the aid of "an effective index" ( $= (\text{avg.}r_c/\text{eff.}r_o) \times (r_d/r_h)$ ), where avg. $r_c$  is the average of ionic radius, eff. $r_o$  is the effective oxygen ion radius, where  $r_d$  is the average ionic radius of the dopant, and  $r_h$  is the ionic radius of the host element (Ce<sup>4+</sup>). Now, the group has produced an electrolyte of which the ionic conductivity is 50 times that of YSZ.

Chapter V reports development of techniques on single crystal growth. Economical furnaces or systems of crystal growth were proposed.

Chapter VI reports two kinds of studies. One of them introduces history and a experimental apparatus for our high pressure magnetism. The pressure dependence of the Curie temperature and Hopkinson temperature of FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> is reported. The rest reports experimental and theoretical correlation between ionicity and covalency of both sulfides and oxysalts.

# 第1章 研究概要及び構成

## 1. 1 はじめに

本報告書は、物質・材料研究機構(NIMS)の物質研究所(旧無機材質研究所)の酸化物焼結体グループ(旧第1研究グループ)が「蛍石形酸化物( $MO_2$ )」を研究題目として取り上げ、平成10年4月から平成15年3月まで行った研究の概要である。研究成果の多くは既発表となっているが、未発表のも多数あり、これらは漸次適当な論文誌や特許として公表される予定である。

本研究の課題物質である蛍石形酸化物は、高韌性  $ZrO_2$  や固体電解質(安定化  $ZrO_2$ 、 $CeO_2$  等)、耐熱材料等として有名である。また、高韌性  $ZrO_2$  や  $ZrO_2$  系固体電解質で重要な役割をする  $Y_2O_3$  は蛍石形酸化物と類似の構造を持つ物質であるので、当研究課題の重要な対象物質の一つとして研究を進めた。本来、 $ZrO_2$  や  $Y_2O_3$  は物理的・化学的に安定な物質であり、代表的な耐火物セラミックスの中でも蒸気圧の低い  $Al_2O_3$  や  $BeO$  より  $400^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  も融点が高く蒸気圧も1桁以上低い。物質の高純度化技術が発展して、先端的な材料開発が可能になった。高温で使用する材料を安定的に使用するには、上記の性質は重要である。蛍石型構造を持つ  $CeO_2$  は多少非化学量論性があり、高温になると一部3価になる性質があるので、材料化に当たってはこの点を考慮する必要がある。材料の面白さは、欠点とされた性質が逆に新しい機能発現に利用できる点にある。 $CeO_2$  は非化学量論性ゆえに黄色や茶色(製造条件で異なる)に着色しているので、バルクの光学材料としての利用が期待できないが、薄膜として利用する場合は光の吸収は無視できるようになるので、透明導電材料への利用が期待できる。また、イオン導電率が大きいので、4価が安定で非化学量論性が小さくなる低温で使用可能な固体電解質としての開発が期待されている。

セラミックスの材料開発では、焼結性に優れた粉末の合成が研究の出発点となる。新しく開発されたアルコキッド法は比較的容易に色々な物質の易焼結性粉末を合成できるので、新材料開発において有利であり、セラミックスに関する近年の研究は主にこの方法で粉末を調製している。しかしながら、金属アルコキッドは水和性が強く、大気中の水分と激しく反応するので、特殊な条件で合成する必要があり、それだけに高価な物質である。このため、産業的には価格よりも機

能重視の材料の以外は応用できない。これに対して、水溶液反応を利用した従来の湿式法は、特殊な装置や化学物質を必要としないので、安価に材料を合成できる利点があり、産業的には有利な合成法といえる。しかしながら、多くの場合、沈殿生成物を乾燥すると、水の表面張力の作用で硬い凝集粒子が生成し焼結性の悪い粉末になる。当グループでは長年に渡り酸化物セラミックスの合成とキャラクターゼーション、物性に関する研究を続けてきたが、その中でも従来の湿式法による易焼結性酸化物粉末の合成がグループ研究の共通的な基盤となっていた。その結果、 $BeO$  や  $MgO$ 、 $Al_2O_3$  等の代表的な耐火物セラミックスばかりでなく、 $ZnO$  や  $Zr$  を含む複合酸化物等の電子セラミックスを工業的に有利な条件で製造できる多くの粉末合成法を開発した。これまでの研究の蓄積で、経済的であるが開発が困難とされた従来の湿式法であっても、比較的短時間で新しい物質の易焼結性粉末の合成法を開発できるようになった。

## 1. 2 研究概要

本課題研究では、 $ZrO_2$  や  $CeO_2$  等の蛍石型酸化物や  $Y_2O_3$  や  $YAG(Y_3Al_5O_{12})$  等の関連酸化物を主な研究対象物質として、高温で使用可能な光学セラミックスや  $600^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  とい固体電解質では非常に低温で使用可能な高性能固体電解質の創製に関する基盤的技術開発を目指した。そのような材料を製造するには易焼結性粉末の製造技術開発が出発点になるが、本課題研究では、目標を従来より更に高くして気孔を完全に排除することのできる易焼結性粉末の合成に挑戦した。また、非常に将来性があるとして国内外で精力的に研究が行われるようになったナノマテリアルが製造できる粉末の合成にも試み、 $CeO_2$  系で興味ある粉末の合成に成功した。

本報告書では、上記の目標を目指した研究を第2章「湿式法による易焼結性粉末の合成に関する研究」、第3章「焼結に関する研究」第4章「高性能固体電解質の開発」、第5章「単結晶育成技術開発」、第6章「関連研究；1：超高压下の磁性に関する研究、2：イオン・共有性の混在系に関する研究」に分けて整理した。

第2章の湿式法による易焼結性粉末の合成に関する研究では、炭酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウム

を、アンモニア等を沈殿剤として用いて、1000°C、2時間の焼成でほぼ理論密度に近い CeO<sub>2</sub> 焼結体を得られる粉末や1700°Cで透明化できる Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)、スピネル (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の原料粉末の製造法を開発した。

第3章の焼結に関する研究では、セラミックス粉末の初期焼結を定量的に記述できる理論を構築すると同時に、ナノ粉末の焼結性が良いのは単に粒径効果であり、ナノ化したことで質的に変化しないことを実験的に明らかにした。

第4章の高性能固体電解質の開発では、8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> の導電率よりも50倍も大きい CeO<sub>2</sub> をベースにした固体電解質を開発した。

第5章の単結晶育成技術開発では経済的な単結晶育成炉の設計・試作を行った。

第6章の関連研究の1として、磁性の超高压依存性を検討した。また2として、イオン・共有性の混在系の物質に関する安定性等を計算科学手法で議論した。

### 1.3 研究グループ構成員

構成員及び客員研究官の官職、任期は次のとおりである。

第1研究グループ 平成10年4月発足

総合研究官 → 主幹研究員 → ディレクター

池上隆康 (平成10年4月～平成15年3月)

主任研究官 → 主任研究員

井上善三郎 (平成10年4月～平成13年3月)

主任研究官 → 主任研究員 → 主幹研究員

森 利之 (平成10年4月～平成15年3月)

主任研究官 → 主任研究員

森 泰道 (平成10年4月～平成15年3月)

主席研究員

田村修蔵 (平成14年4月～平成15年3月)

主幹研究員

太田正恒 (平成14年4月～平成15年3月)

研究員

李 継光 → (平成14年4月～平成15年3月)

客員研究官 → 客員研究員

守吉佑介 (平成10年4月～平成15年3月)

小林秀彦 (平成10年4月～平成15年3月)

堀内弘之 (平成10年4月～平成13年3月)

松田伸一 (平成10年4月～平成13年3月)

井上善三郎 (平成13年4月～平成14年3月)

北条純一 (平成13年4月～平成15年3月)

掛川一幸 (平成13年4月～平成15年3月)  
STA フェロー

李 鐘欽 (平成11年4月～平成13年3月)

李 継光 (平成11年4月～平成13年3月)

特別研究員

李 継光 (平成13年4月～平成14年3月)

外来研究員

三澤俊彦 (平成10年4月～平成11年3月)

得田秀之 (平成11年4月～平成13年3月)

小野寺 剛 (平成13年4月～平成15年3月)

### 1.4 焼結研究会

研究会の開催状況は以下の通りである。

回	年	月	日	議 題
1	10	5	13	酸化物固体電解質の高性能化
2	12	12	22	ペロブスカイト型酸化物の結晶構造と導電特性—酸化物イオン伝導性を中心に

### 1.5 執筆担当

本報告書の執筆担当は以下の通りである。

第1章 池上隆康

第2章 2.1 李 継光、2.2 池上隆康

第3章 池上隆康

第4章 森 利之

第5章 森 泰道

第6章 6.1 田村修蔵、6.2 太田正恒

第7章 池上隆康

第8章 池上隆康

### 1.6 謝辞

本研究は、機構内はじめ国内外の共同研究者の寄与によって進展しました。深く感謝します。

## Chapter 2. Synthesis of Reactive CeO<sub>2</sub>-Based Solid-Solution Nanopowders

### 1. Introduction

Ceria (CeO<sub>2</sub>) is a fluorite-structured ceramic material that can be rendered electronically conducting, ionically conducting, or mixed conducting depending upon the composition, temperature, and the ambient oxygen activity. Due to its broad range of electrical behavior, CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-based solid solutions are now under active investigations for applications as oxygen-ion conducting electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFCs),<sup>1)</sup> catalysts for gas phase oxidation/reduction reactions,<sup>2)</sup> and as oxygen buffers in automotive three-way catalysts (TWCs).<sup>3)</sup> Dispersed nanopowders are preferred for the above-mentioned applications, as either surface reaction or low-temperature densification requires powders of high surface area.

Several kinds of wet-chemical methods have been used for the synthesis of ceria and doped-ceria materials, including hydroxyl precipitation,<sup>4)</sup> urea-based homogeneous precipitation,<sup>5)</sup> oxalate precipitation,<sup>6)</sup> hydrothermal synthesis,<sup>7)</sup> and mechanically activated solid-state reaction.<sup>8)</sup> The powders prepared by the above methods generally show finer crystallite/particle sizes and better reactivity than those via the traditional solid-state reaction method. Sinterability of the powders, especially that of the doped-ceria solid solutions, has not been good enough. For example, the CeO<sub>2</sub> powders doped with 10mol% of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE: rare-earth, hereafter denoted as 20REDC) requires a typical sintering temperature of 1400-1600 °C to reach ~99% of the theoretical density.<sup>9-11)</sup> The main problems seem to be: (1) poor chemical homogeneity of the precursors. In such a case, prolonged heating at elevated temperatures is

unavoidable to convert the precursors into single-phase solid-solution oxides, (2) severe aggregation of the precursors and hence the resultant oxides, and (3) undesirable particle morphologies.

We have used a carbonate precipitation method to synthesize well-sinterable CeO<sub>2</sub> and REDC oxides, utilizing ammonium carbonate as the precipitant and nitrates as the starting salts.<sup>12-14)</sup> Reactive powders, which can be fully densified up to a very low temperature of ~1000-1100 °C, have been obtained. The method takes the following merits of the carbonates: (1) normal carbonates and basic carbonates of the rare-earths form extensive solid solutions among each other, which assures high cation homogeneity in the precursors, and (2) carbonates are nongelatinous due to the absence of free hydroxyl groups, allowing the generation of less-aggregated powders. In the following sections, we report the powder synthesis and the effects of dopant type and concentration on powder properties.

### 2. Experimental Procedure

#### 2.1 Powder synthesis

Precursor powders are produced via precipitation using ammonium carbonate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ultrahigh purity, hereafter referred to as AC for convenience) as the precipitant. The starting salts are rare-earth nitrate hexahydrates (RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, RE = Ce, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb) with a purity of 99.99% up. All the chemicals are purchased from Kanto Chemical Co., Inc. (Tokyo, Japan), and are used as received without further purification.

In a typical synthetic procedure, 300 mL of the nitrate solution is dripped from a burette at a speed of 5 mL/min into 300 mL of the precipitant solution kept at 70 °C under mild stirring. After the completion of precipitation, the resulted

suspension is homogenized for 1 h and is then filtered via suction filtration. The precipitate cake is washed repeatedly with distilled water and finally with anhydrous alcohol before drying at room temperature under flowing nitrogen gas for over 24 h. The dried precursor is lightly crushed with a zirconia mortar and pestle and is then calcined in a tube furnace under flowing oxygen gas at various temperatures for 2 h to yield oxide.

## 2.2 Characterization Techniques.

Composition of the precursor is determined by chemical analysis. Cation contents are determined by the ICP spectrophotometric method with an accuracy of 0.01 wt%; carbon content is assayed on a simultaneous carbon/sulfur determinator with a detection limit of 0.01 wt% (Model CS-444LS, LECO, St. Joseph, MI, U. S. A.);  $\text{NH}_4^+$  content is determined by the distillation-titrimetric method with an experimental error of  $\pm 0.1$  wt%;  $\text{NO}_3^-$  content is analyzed by the spectrophotometric method on a Ubest-35 spectrophotometer (Japan Spectroscopic Co., Ltd, Tokyo, Japan) with a detection limit of 0.01 wt%.

Differential thermal analysis/thermogravimetry (DTA/TG) of the dried precursor is made on a TG-DTA analyzer (Model TAS-200, Rigaku, Tokyo, Japan) under flowing air (200 mL/min) with a heating rate of 10 °C/min, using platinum crucible as the sample container and alpha-alumina as the reference.

Phase identification is performed via X-ray diffractometry (XRD) on a Philips PW1800 X-ray diffractometer (Philips Research Laboratories, The Netherlands) operating at 40 kV/50 mA using nickel-filtered  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation in the range of  $2\theta = 20\text{--}100^\circ$  with a scanning speed of  $0.5^\circ 2\theta$  per minute. Lattice parameters of the REDC solid-solution oxides are determined by fitting the observed reflections with a least-squares

refinement program. Crystallite sizes of the oxide powders are calculated by the X-ray line broadening technique performed on the (422) diffraction of ceria lattice using a computer software (APD 1800, Philips Research Laboratories) from the Scherrer equation:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta), \quad (1)$$

where  $D$  is the average crystallite size;  $\lambda$  is the wavelength of incident X-rays (0.15406 nm);  $\theta$  is the diffraction angle; and  $\beta$  is the corrected half-width given by

$$\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2, \quad (2)$$

where  $\beta_m$  is the measured half-width and  $\beta_s$  is the half-width of a standard  $\text{CeO}_2$  sample with a known crystallite size of larger than 150 nm.

Particle morphology and agglomeration state of the synthesized powders are observed via high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM) (Model S-5000, Hitachi, Tokyo, Japan). The sample is ultrasonically dispersed in ethanol, and the suspension is spread on the surface of a silicon plate. After drying at room temperature, a thin layer of osmium is coated on sample surface for better conductivity.

Specific surface area of the oxides,  $S_{\text{BET}}$ , is measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method on an automatic surface area analyzer (Model 4201, Beta Scientific Corporation, Albertson, NY) via nitrogen chemisorption at 77 K. The single point BET method is used to determine the surface area. Prior to analysis, the powders are degassed at 125 °C for more than 2 h to eliminate the absorbed moisture. The specific surface area is converted into particle/crystallite size according to the following equation assuming that the particles are closed spheres with smooth surface and

uniform size:

$$D_{\text{BET}}=6 \times 10^3 / (d_{\text{th}} S_{\text{BET}}), \quad (3)$$

where  $d_{\text{th}}$  is the theoretical density of the material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $D_{\text{BET}}$  (nm) is the average particle/crystallite size, and  $S_{\text{BET}}$  is the specific surface area expressed in  $\text{m}^2/\text{g}$ . Assuming that the dopants are homogeneously distributed in the  $\text{CeO}_2$  lattice and occupy the  $\text{Ce}^{4+}$  sites to form a solid solution of  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-x/2}$  (REDC), the  $d_{\text{th}}$  values can be calculated according to:

$$d_{\text{th}}=4[(1-x)M_{\text{Ce}}+xM_{\text{RE}}+(2-x/2)M_{\text{O}}]/a^3N_{\text{A}}, \quad (4)$$

where  $a$  is the lattice constant of the REDC material at room temperature,  $N_{\text{A}}$  is the Avogadro constant, and  $M$  refers to the atomic weight.

### 2.3 Sinterability of the oxide powders

Densification behaviors of the resultant oxide powders are investigated in air by means of constant-rate-of heating (CRH) sintering and isothermal sintering, after dry isostatic compaction at 300 MPa pressure. In both cases, the heating and cooling rates are 10 and 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , respectively. During CRH sintering, density of the powder compact,  $\rho$ , at any temperature, is determined from the green density  $\rho_0$  and the measured linear shrinkage  $\Delta L/L_0$  using the equation:

$$\rho = \rho_0 / (1 - \Delta L/L_0)^3, \quad (5)$$

where  $L_0$  is the initial sample length and  $\Delta L = L_0 - L$ , where  $L$  is the instantaneous sample length. The green density of a powder compact is calculated from its weight and geometric dimensions. Relative sintered densities are then obtained by dividing  $\rho$  with the theoretical densities of the materials.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 pure $\text{CeO}_2$

The AC to  $\text{Ce}^{3+}$  molar ratio ( $R$ ) affects significantly precursor properties, and spherical nanoparticles can only be produced in a narrow range of  $2.0 < R \leq 3$ . The precursors synthesized at  $R > 3$  mainly contain nanorods measuring  $\sim 10$  nm in diameter and submicron in length, while precipitation is incomplete at  $R \leq 2$  due to the inadequacy of precipitant. In the latter case, the precursor powders consist of micron-sized plates. Chemical analysis indicates that the precursors synthesized at  $2.0 < R \leq 3.0$  are basic carbonates having an approximate composition of  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . Those produced at  $R > 3$ , on the other hand, are ammonium cerous double carbonates with a general composition of  $(\text{NH}_4)_x\text{Ce}(\text{CO}_3)_{1.5+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x \leq 1.0$ ), where the  $x$  value increases with an increase in the  $R$  value, mainly due to the increased complexation of  $\text{Ce}^{3+}$  with  $\text{NH}_4^+$  and the increased stability of  $\text{Ce}^{3+}\text{-NH}_4^+$  complexes.<sup>15)</sup>

Carbonate precipitation employing urea as the precipitant has been used to produce  $\text{CeO}_2$ , but the resultant precursor powders (basic carbonates, oxy-carbonates or normal carbonates) are neither nano-sized nor spherical in particle morphology.<sup>16,17)</sup> Obviously, precipitant and precipitation conditions have played decisive roles in influencing powder characteristics.

Figure 3.1.1 shows DTA/TG traces of the precursor synthesized at  $R=2.5$ . The TG curve indicates that decomposition mainly occurs via three distinct stages and is nearly complete at  $\sim 370$   $^{\circ}\text{C}$ . The final weight loss ( $\sim 34.0\%$ ) is in good agreement with that ( $\sim 34.3\%$ ) calculated from the complete decomposition of  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , noticing the oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Ce}^{4+}$  during heating. The double-shouldered endotherm on the

DTA curve at temperatures below 200 °C is due to the loss of absorbed moisture and the release of crystal water. The shallow endotherms between -200 and 400 °C may correspond to the dehydroxylation and decarbonization of  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ . Rare-earth carbonate is known to decompose via oxycarbonate intermediates.<sup>18)</sup>

In accordance with the results of DTA/TG analysis, the powder calcined at 300 °C for 2 h have displayed nearly all the characteristic diffractions corresponding to the fluorite structured  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 34-394) (Fig. 3.1.2). Obviously, oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$  has occurred at this temperature.

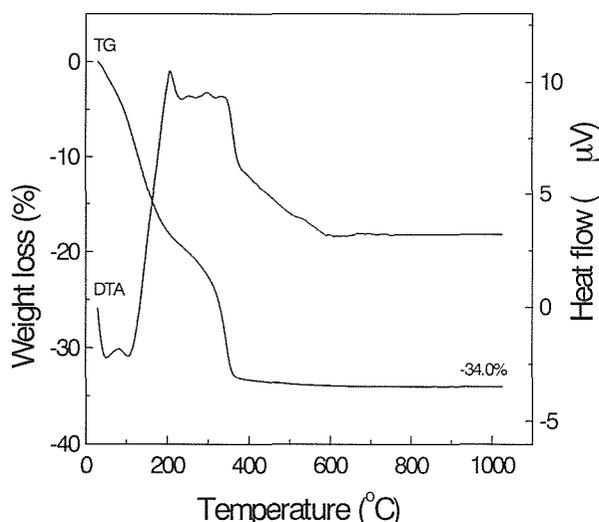


Fig. 3.1.1 DTA/TG traces of the basic cerous carbonate precursor.

Crystallite size of the  $\text{CeO}_2$  powder determined via X-ray line-broadening analysis of the (422) peak is given in Fig. 3.1.3 as a function of the calcination temperature. The exponential dependence indicates that crystallite coarsening is diffusion related.

Lattice constant of the  $\text{CeO}_2$  powder calcined at 1000 °C has been determined by the Rietveld refinement technique to be 0.5413 nm, close to the reported value (0.5411 nm, JCPDS 34-394). The  $\text{CeO}_2$  powder calcined at 700 °C has a specific

surface area of  $\sim 52 \text{ m}^2/\text{g}$ , corresponding to  $\sim 16 \text{ nm}$  in particle diameter. The good agreement between XRD (15.4 nm) and BET data confirms the nonagglomeration nature of the  $\text{CeO}_2$  nanopowder.

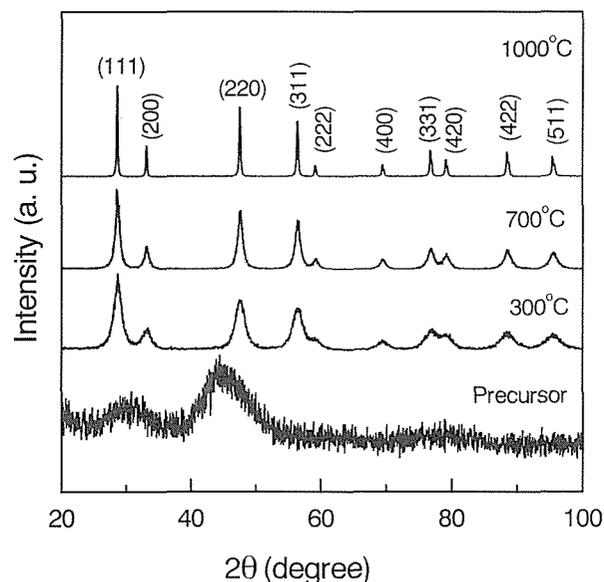


Fig. 3.1.2 XRD patterns of the basic cerous carbonate precursor and its calcinations products.

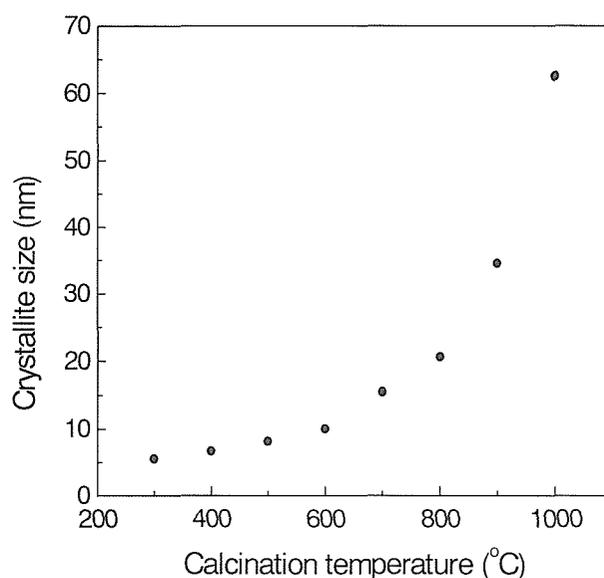


Fig. 3.1.3 Crystallite size of the  $\text{CeO}_2$  powder, as a function of the calcination temperature.

Figure 3.1.4 shows densification behaviors of

the CeO<sub>2</sub> nanopowders under the CRH sintering conditions. For the powders calcined at temperatures below 700 °C, difficulties are encountered during compaction due to the extremely fine crystallite sizes.

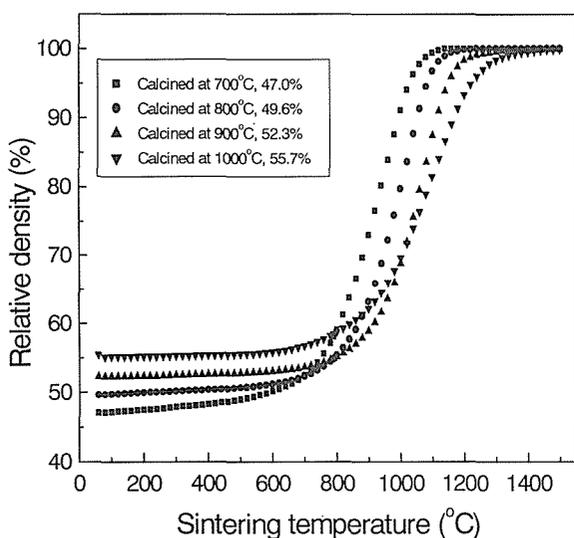


Fig. 3.1.4 Densification behaviors of the CeO<sub>2</sub> nanopowders in air under the CRH sintering conditions. The heating rate is 10 °C/min.

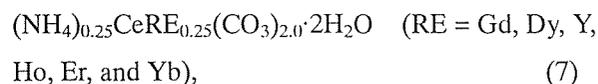
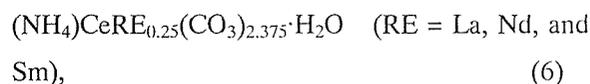
In accordance with the Herring's scaling law,<sup>19)</sup> the powder calcined at a higher temperature shows a higher onset temperature of rapid densification and a lower densification rate due to the crystallite coarsening during calcination. The powders calcined at 700 and 800 °C both exhibit excellent sinterability and can be densified to >99% of the theoretical up to ~1200 °C. Sinterability of these carbonate-derived CeO<sub>2</sub> powders is comparable to those produced via a non-aqueous route.

Isothermal sintering studies indicate that the powder calcined at 700 °C can be densified to >99% of the theoretical at 1000 °C for 2 h. The ceramic has a fine average grain size of ~0.75 μm, as determined by the linear intercept method. CeO<sub>2</sub> is known to undergo significant reduction, preferentially along grain boundaries, during

prolonged heating at temperatures ≥1200 °C, which may cause a decrease in the sintered density and rapid grain growth.<sup>20)</sup> The high sintered density and fine microstructure of the CeO<sub>2</sub> ceramic obtained in this work are mainly benefited from the low sintering temperature, which is a direct result of the good dispersion and ultrafine particle size of the CeO<sub>2</sub> powder.

### 3.2 The effects of dopant type on powder properties

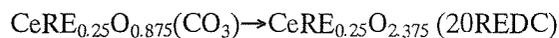
20REDC (RE=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb) precursors have been synthesized at a fixed AC/(Ce<sup>3+</sup>+RE<sup>3+</sup>) molar ratio of 10. XRD analysis indicates that the precursor powders are essentially amorphous.<sup>13)</sup> Chemical analysis confirms that the precursors are stoichiometric within the accuracy of the analysis method (0.01 wt%). Depending upon dopant size [for 8-fold coordination in the CeO<sub>2</sub> lattice, dopant size (nm) are: Yb<sup>3+</sup> (0.0985) < Er<sup>3+</sup> (0.1004) < Ho<sup>3+</sup> (0.1015) < Y<sup>3+</sup> (0.1019) < Dy<sup>3+</sup> (0.1027) < Gd<sup>3+</sup> (0.1053) < Sm<sup>3+</sup> (0.1079) < Nd<sup>3+</sup> (0.1109) < La<sup>3+</sup> (0.1160)],<sup>21)</sup> the precursors assume two types of chemical formulae:



That is, these precursors are ammonium rare-earth double carbonates.

DTA/TG analysis shows that the precursors, independent of dopant type, transform to oxides upon heating up to ~400 °C.<sup>13)</sup> The low decomposition temperature of these double carbonates allows us to tailor crystallite size of the solid-solution oxides in a wider temperature range,

which is very important for practical applications. The thermal decomposition process can be generally described as:



where  $x = 1$  and  $n = 1$  for RE = La, Nd, and Sm; while  $x = 0.25$  and  $n = 2$  for RE = Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb.

XRD analysis indicate that all the precursor powders, regardless of dopant size, begin to crystallize at a minimum temperature of  $\sim 300^\circ\text{C}$  (the residence time for calcinations is 2 h) from amorphous phases at even lower temperatures.

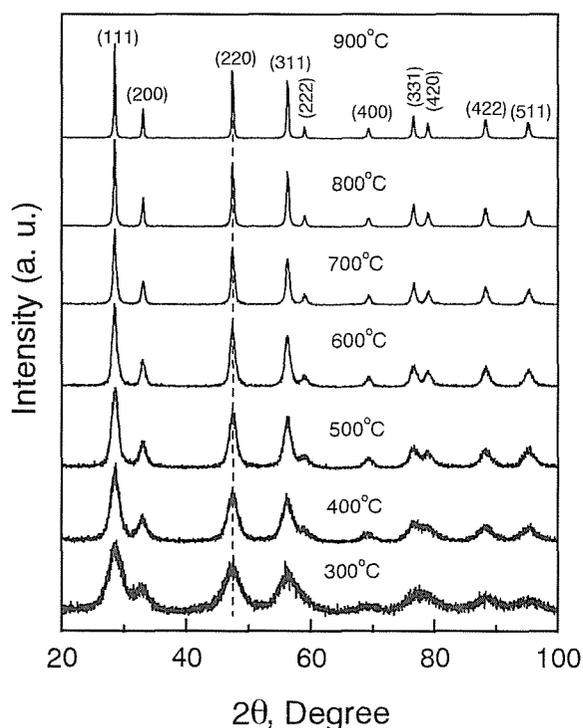


Fig. 3.2.1. Phase evolution of the 20GdDC precursor upon calcination.

As a representative, the results obtained from 20GdDC are presented in Fig. 3.2.1. It can be seen that the sample has displayed almost all the

characteristic reflections corresponding to the fluorite structure of  $\text{CeO}_2$  (JCPDS: pattern 34-394) at  $300^\circ\text{C}$ . Above  $300^\circ\text{C}$ , continued refinements in peak shapes and intensities are observed along with an increase in the calcination temperature, indicating crystallite growth. For any 20REDC material in this work, no other crystalline phase is detected along with the fluorite-structured solid solution at any calcination temperature, suggesting excellent cation homogeneity of the precursors and the direct formation of solid solution oxides.

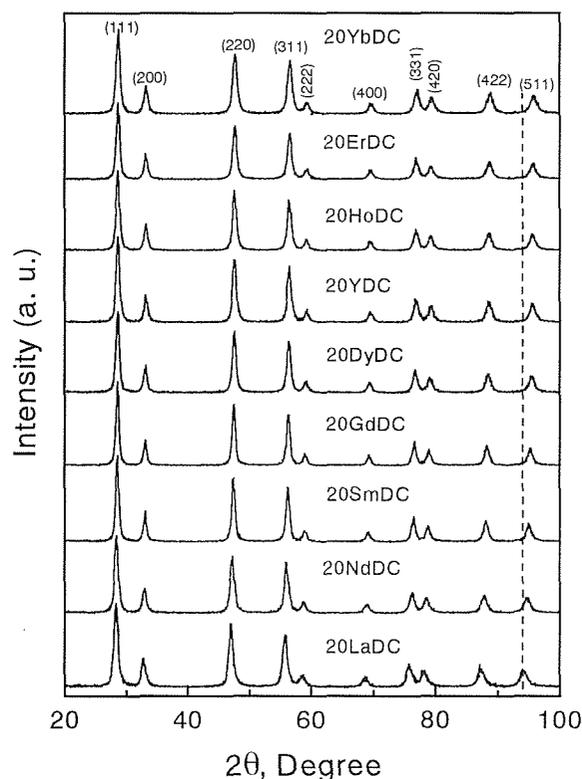


Fig. 3.2.2. XRD patterns of the 20REDC oxides calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 2 h.

Fig.3.2.2 compares XRD patterns of the 20REDC oxides calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 2 h. The diffraction peaks gradually shift towards the high angle side along with a decrease in the dopant size, indicating a gradual contraction in the unit cell. Lattice constants of these 20REDC oxides are exhibited in Fig. 3.2.3, as a function of the ionic

size of the dopant. A linear relationship is observed clearly. The lattice parameters determined in this work are in reasonable agreement with the previously reported data.

Crystallite-size evolution of these 20REDC oxides has been investigated by the X-ray line-broadening technique, and the results obtained from the (422) diffraction of the  $\text{CeO}_2$  lattice are summarized in Fig. 3.2.4.

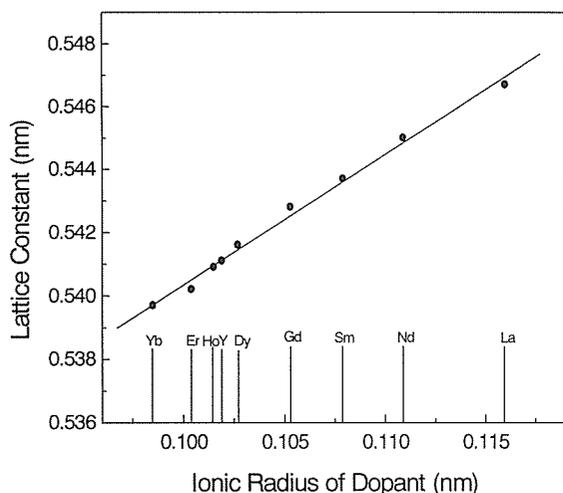


Fig. 3.2.3. Lattice constants of the 20REDC solid-solution oxides, as a function of the dopant size.

Obviously dopant size has substantial effects on the rate of crystallite coarsening. Though crystallite sizes of the 20REDC oxides are close to each other and fall in a very narrow range of  $\sim 5.3$ - $6.1$  nm at  $500^\circ\text{C}$ , the discrepancies among them are gradually widened at higher calcination temperature.

Fig. 3.2.5 presents crystallite sizes of the 20REDC oxides calcined at  $900^\circ\text{C}$ , as a function of dopant size. It shows clearly that the rate of crystallite coarsening increases gradually with increasing the dopant size from Yb to Sm and then decreases with a further increase to La. It is noteworthy that such a tendency is in amazingly good agreement with that observed by Yahiro *et*

*al.*<sup>22)</sup> on the dependence of the ionic conductivity of 20REDC ceramics upon dopant.

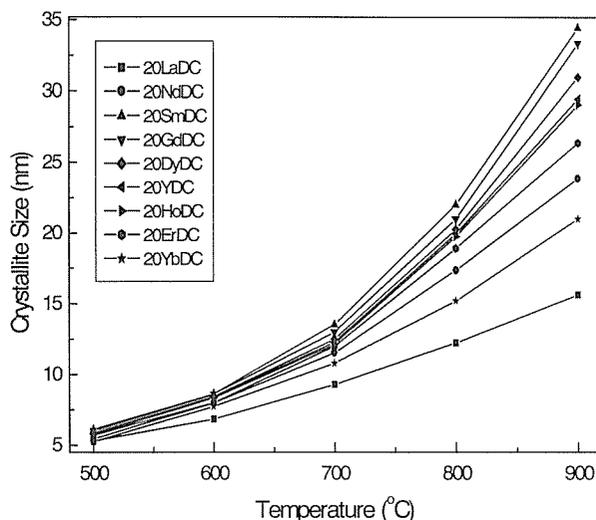


Fig. 3.2.4. Crystallite size of the 20REDC oxides, as a function of the calcinations temperature.

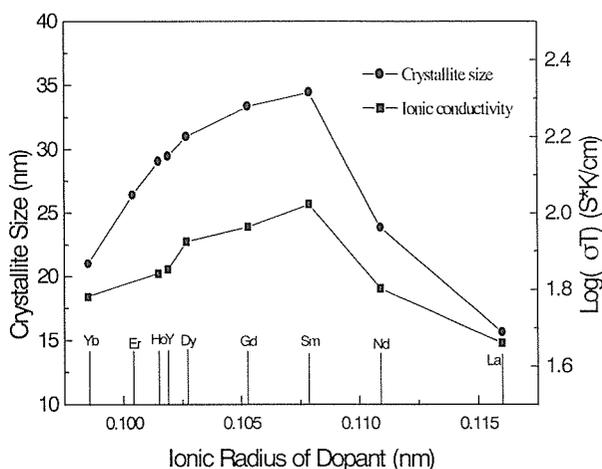
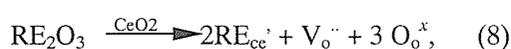


Fig. 3.2.5. Crystallite size (calcined at  $900^\circ\text{C}$ ) and ionic conductivity of the 20REDC oxides (reproduced from the work of Yahiro *et al.*), as a function of the dopant size (nm).

Electrical conduction is a process of oxygen vacancy migration (oxygen diffusion), while crystallite coarsening is a process pertaining to

both oxygen diffusion and cation diffusion. For the fluorite-structured solid-solutions studied in this work, oxygen diffusion is several orders of magnitude faster than cation diffusion and hence the latter is always the rate-controlling factor for crystallite growth.<sup>23)</sup> Fig. 3.2.5 shows clearly that dopant size affects cation diffusion and oxygen diffusion in a similar way. This may be understandable by considering defect interaction and lattice distortion in RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>:



where the symbols have their usual meanings in the Kroger-Vink notations. That is, every two RE<sup>3+</sup> cations create one V<sub>O</sub><sup>''</sup> for charge compensation. In doped CeO<sub>2</sub>, the RE<sub>ce</sub>' and V<sub>O</sub><sup>''</sup> defects are rarely in a free state but instead interact with each other to form RE<sup>3+</sup> clusters and (RE<sub>ce</sub>'-V<sub>O</sub><sup>''</sup>) pairs (defect aggregation) due to static electrical attraction. The association energy of (RE<sub>ce</sub>'-V<sub>O</sub><sup>''</sup>) pairs are dependent on the dopant and is the lowest for dopants having sizes around that of Sm<sup>3+</sup>.<sup>24)</sup> Besides, the differences in the sizes of the host and guest cations are expected to cause local distortions in the crystal lattice. The strain energy caused by lattice distortion may slow down the mobility of cations and oxygen vacancies. Again, dopants with ionic sizes around that of Sm<sup>3+</sup> induces the least extent of lattice distortion in the CeO<sub>2</sub> lattice.<sup>25)</sup>

### 3.3. The effects of dopant concentration on powder properties.

We have also investigated the concentration effects of dopant on powder properties, using Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> system as an example. The precursors are synthesized at an AC/(Ce<sup>3+</sup>+Y<sup>3+</sup>) molar ratio of

10 under the conditions described in the experimental section. A precursor for pure CeO<sub>2</sub> is also synthesized for the purpose of comparison. The CeO<sub>2</sub> (0YDC) precursor is determined via elemental analysis to be a cerous double carbonate with an approximate composition of (NH<sub>4</sub>)<sub>0.25</sub>Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>1.625</sub>·H<sub>2</sub>O. The yttrium-doped precursors, however, assume an approximate formula of (NH<sub>4</sub>)<sub>0.20</sub>Ce<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>1.60</sub>·1.6H<sub>2</sub>O, regardless of dopant concentration. To understand the precipitation behavior of Y<sup>3+</sup> cations, a precursor for pure Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is prepared separately and is found to be (NH<sub>4</sub>)Y(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·1.3H<sub>2</sub>O. Obviously, the Y<sup>3+</sup>-doped precursors are not a simple combination of (NH<sub>4</sub>)<sub>0.25</sub>Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>1.625</sub>·H<sub>2</sub>O and (NH<sub>4</sub>)Y(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·1.3H<sub>2</sub>O according to their respective Ce/Y molar ratios.

The ammonium double carbonates obtained here are analogous to the sodium rare-earth carbonates (NaLn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, Ln = lanthanoids and Y)<sup>26)</sup> precipitated with sodium carbonate from nitrate solutions. Carbonate double salts were reported<sup>15)</sup> to follow a general formula of M<sub>x</sub>[RE(CO<sub>3</sub>)<sub>1.5+x/2</sub>]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Rb<sup>+</sup>; RE = La-Lu and Y), where the x value may vary up to 6, depending upon the processing conditions. The precursors produced in this work show the x values much lower than 6 (even smaller than unity except the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor), which may indicate that the rare-earth cations have not been fully coordinated during precipitation.

Figure 3.3.1 shows XRD patterns of the as-dried precursors. The precursors for pure CeO<sub>2</sub> and the yttrium-doped ones exhibit low crystallinity, making it difficult to perform phase identification. The precursor for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is well crystallized, but the diffraction peaks can not be indexed by comparing with the data files of known yttrium compounds. The doped precursors, at any

doping level, show no reflections corresponding to the  $Y_2O_3$  precursor and their crystallinity decreases gradually with an increase in the dopant concentration. The above observations are clear evidence that solid solutions of the Ce/Y system have been formed directly during precipitation.

We have made a systematic study on the phase evolution of the YDC precursors upon calcination. Each precursor is treated at the selected temperatures (up to 1400 °C) for 2 h under flowing oxygen gas and then subjected to XRD analysis after cooling down. It is observed that the 0-27YDC samples show no other crystalline phases except the fluorite-structured oxides at any calcination temperature up to 1400 °C.<sup>27)</sup>

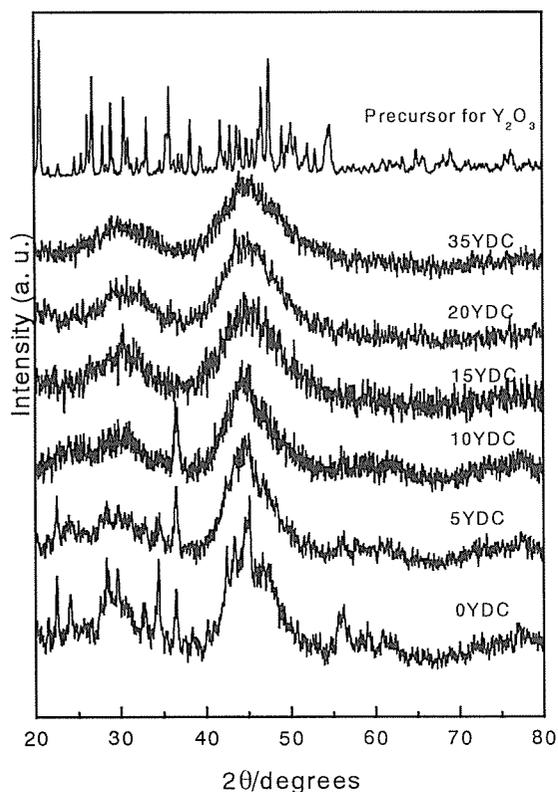


Fig. 3.3.1. XRD patterns of the YDC precursors.

The 35YDC powder, however, is diphasic after calcination (Fig. 3.3.2): a trace amount (<1.5 wt%)

of  $Y_2O_3$ -related type-C phase<sup>28)</sup> appeared along with the fluorite-structured solid solution. Both phases show sharper reflections at a higher calcination temperature, and the type-C phase does not vanish even after prolonged heating at 1400 °C. Thus one may conclude that the solubility limit of  $YO_{1.5}$  in  $CeO_2$  is around 35 mol%.

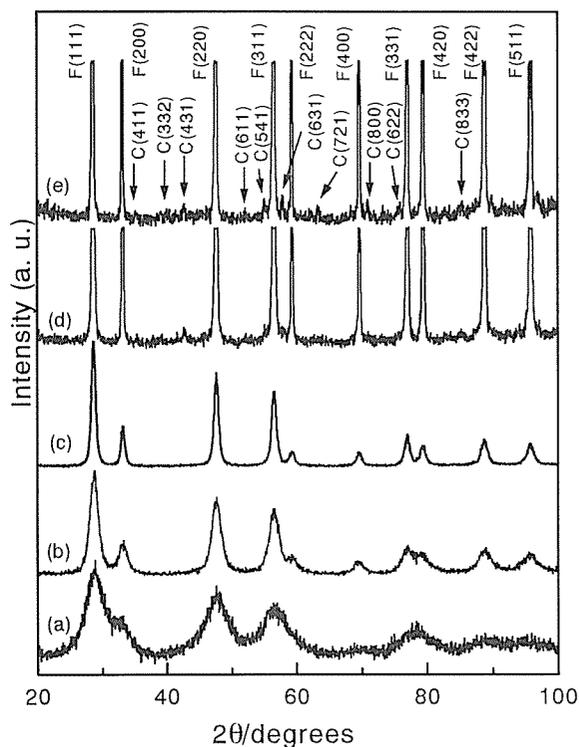


Fig. 3.3.2. XRD patterns of the 35YDC oxides calcined at (a) 300 °C, (b) 500 °C, (c) 700 °C, (d) 1000 °C, and (e) 1400 °C. Some peaks in (d) and (e) are truncated to envision the type-C phase. F: fluorite; C: Type-C phase.

Lattice constants of the 0-35YDC oxides calcined at 700 °C have been determined using a computer program based on the Rietveld method. Yttrium doping induces a gradual contraction in the unit cell. The lattice parameters as well as some other properties of the 0-35YDC oxides are summarized in Table I. The decreased crystallite size at higher dopant concentrations may also be explained from the viewpoint of defect interaction and lattice distortion.

Table 1. Some physical properties of the  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  powders calcined at 700 °C for 2 h.

$x$	crystallite size (nm)		Lattice constant (nm)
	$D_{XRD}$	$D_{BET}$	
0	20.65	24.10	0.54131
0.025	19.39	21.12	0.54125
0.05	18.42	19.94	0.54118
0.10	17.05	19.23	0.54099
0.15	15.72	16.02	0.54082
0.20	12.29	13.15	0.54065
0.27	11.34	13.45	0.54027
0.35	8.89	9.21	0.53993*

\*determined from the fluorite phase.

### References

- 1) N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-568 (1993).
- 2) A. E. C. Palmqvist, M. F. M. Zwinkels, Y. Zhang, S. G. Jaras and M. Muhammed, *Nanostructured Mater.*, **8** [7] 801-813. (1997).
- 3) G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islam and J. D. Gale, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1750-1753 (1997).
- 4) K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [2] 357-362 (1998).
- 5) B. Aiken, W. P. Hsu and E. Matijevic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [10] 845-853 (1988).
- 6) P. Duran, C. Moure and J. R. Jurado, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1940-1948 (1994).
- 7) K. Yamashita, K. V. Ramanujachary and M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **81**, 63-70 (1995).
- 8) T. Tsuzuki and P. G. McCormick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [7] 1453-1458 (2001).
- 9) K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima and Y. Hirata, *J. Mater. Res.*, **14** [3] 957-967 (1999).
- 10) J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Ceram. Int.*, **24**, 229-241 (1998).
- 11) W. Huang, P. Shuk and M. Greenblatt, *Chem. Mater.*, **9**, 2240-2245 (1997).
- 12) J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [9] 2376-2378 (2002).
- 13) J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori and T. Wada, *Chem. Mater.*, **13** [9] 2913-2920 (2001).
- 14) J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori and T. Wada, *Chem. Mater.*, **13** [9] 2921-2927 (2001).
- 15) Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Pergamon Press, 139-150 (1964).
- 16) E. Matijevic and W. P. Hsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **118** [2] 506-523 (1987).
- 17) M. Akinc and D. Sordelet, *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [3A] 232-238 (1987).
- 18) Rare Earth Research, Gordon and Breach, pp. 51-63, Volume II (1964).
- 19) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 301-305 (1950).
- 20) S. Nakane, T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [12] 3221-3224 (1997).
- 21) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32, 751-767 (1976).
- 22) H. Yahiro, K. Eguchi and H. Arai, *Solid State Ionics*, **36**, 71-75 (1989).
- 23) T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70** [3] 339-76 (1970).
- 24) C. R. A. Catlow, *Solid State Ionics*, **12**, 67-73 (1984).
- 25) D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [8] 1415-1421 (1989).
- 26) V. H. Schweer and H. Z. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **477**, 196-204 (1981).
- 27) J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang and T. Mori, *J. Solid State Chem.*, in press.
- 28) N. Gabbittas, J. G. Thompson, R. L. Withers and A. D. Rae, *J. Solid State Chem.*, **115**, 23-36 (1995).

## 2.2 透明 $Y_2O_3$ 焼結体の製造

### 2.2.1 透明 $Y_2O_3$ 焼結体の利用

$Y_2O_3$ <sup>1)</sup>は融点が 2400°C と高く、高温での蒸気圧が  $Al_2O_3$  の 1/10 と非常に低く、光の広い波長範囲で透明であり、Na 等のアルカリに対して安定であるなどの優れた特長を有している。現在は主に、窒化珪素<sup>2)</sup>や窒化アルミニウム<sup>3)</sup>、固体電解質用  $ZrO_2$ <sup>4)</sup> や高韌性  $ZrO_2$ <sup>5)</sup>等の必須の添加物として用いられている。

Greskovich や Chernoch<sup>6)</sup>は  $Y_2O_3$  を主体としたセラミックレーザーを開発した。これは透明  $Y_2O_3$  焼結体が光学材料として優れた潜在能力を有することを実証した材料といえ、レーザーばかりでなく高輝度ランプの発光管や耐熱窓、放射線検出センサー等への応用が期待されている。

### 2.2.2 低温熟成法による透明 $Y_2O_3$ 焼結体の製造

6 水和の硝酸イットリウム（関東化学製、純度 99.99%）をイオン交換水に溶解して 0.25mol/L の母液を作製する。2 mol/L のアンモニア水（和光純薬製、化学特級）溶液を沈殿剤として用いる。低温水槽で 10°C に保った 200ml の母液に、10°C に冷やした沈殿剤 100ml を 10ml/min の速度で滴下して水酸化イットリウムの沈殿を生成する。多くの場合、100mL のイオン交換水に溶解した 0.36g の硫酸（和光純薬製、化学特級）を更に滴下する。同じ温度で約 3 時間保持した後、ろ過する。ろ過した沈殿を 10°C のイオン交換水に分散し 30 分間保持し、ろ過する。これを 4 回繰り返して  $NO_3^-$  や  $NH_4^+$  を完全に除去する。最後のろ過が終わると、沈殿は室温において窒素ガス気流中で乾燥する。乾燥粉末を高韌性のジルコニア乳鉢で解す。この粉末を酸素気流中、1100°C で 4 時間仮焼し、再び乳鉢で解す。内径が 6mm と 12mm の超鋼製の金型を用いて 20MPa で錠剤を作製し、さらに 200MPa で静水圧プレスして圧粉体とする。小さい圧粉体は TMA（理学電気製、TMA1700）を用いて 10°C/min で等速昇温して焼結による収縮を測定する。大きい圧粉体はタンクステンヒーター付の真空電気炉（ネムス（株）、M60-3x8-WW-23）で 1700°C、1 時間等温焼成する。

走査型電子顕微鏡(SEM:日立製、モデル 5000)で前駆体及び仮焼粉末の粒子形態を観察する。前駆体及び仮焼粉末に含まれる硫黄量は赤外吸収の原理を利用した超微量炭素及び硫黄分析装置で定量した。

比表面積、 $S_p$  は自動表面積測定装置（ベータ科学（株）、モデル 4201）を用いて測定した。この装置は、

液体窒素温度（-196°C）で窒素ガス吸着量を測定し、BET の式により単原子層の吸着量を計算し表面積に換算して表示する。

### 2.2.3 結果

Fig. 1 に生成した水酸化イットリウムの典型的な形態を示す。この図から、薄片状の粒子がカードハウス状に凝集していることが分かる。薄片間の空隙は大きいので、洗浄液と凝集粒子内の溶液との交換速度が速い。又、凝集粒子も 1 $\mu$ m 以上と大きいのでろ過速度も速く、洗浄に非常に適した構造をしている。この構造は、

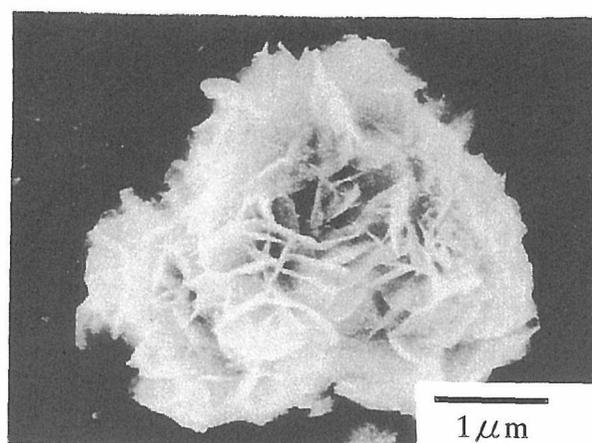


Fig. 1 Typical morphology of the present precursor that thin flakes agglomerate in a manner resembling houses of cards

硫酸イオンを添加しても変化しなかった。

仮焼した粉末を Y1000 のように、仮焼温度をつけて表示した。また、硫酸イオンを添加した場合は、YS1100 のように Y と仮焼温度の間に S をつけて表示した。Fig. 2 の A と B にそれぞれ Y800 と Y1000 の粒子形態を示す。Fig. 2A から分かるように、800°C という低い温度でも大きく凝集した粒子は極端に細かく分解した。仮焼温度が 1000°C 以上になると非常に小さい粒子と同時に非常に大きい粒子（白い破線）も出現した。仮焼温度が高くなると平均粒径が大きくなるが、粒子形態の極端な変化は認められず Y1100 や Y1200 は Y1000 と似た形状をしていた。仮焼温度によらず粒子は角張っており、表面は平であった。

Fig. 3 に硫酸イオンを添加した  $Y_2O_3$  粉末の SEM 写真を示す。これらの写真から分かるように、粒子の角は丸みを帯びている。900°C で仮焼した粉末は微細な粒子が母塩の形態を残して薄片状に凝集（形骸粒子）しているが、仮焼温度を 1000°C まで上げると、形骸はほぼ崩壊し一次粒子が個々に分かれた粉末となっ

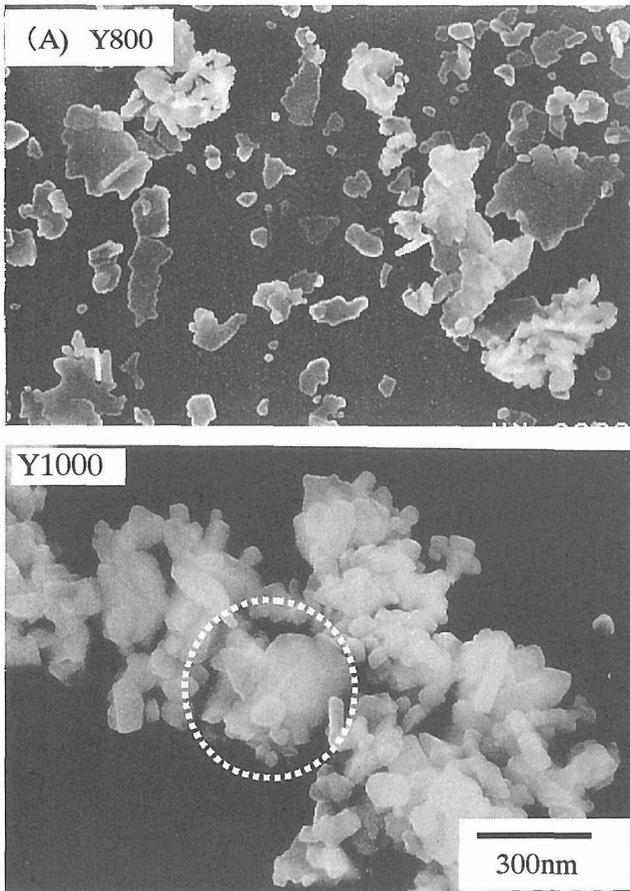


Fig. 2 Two examples of undoped yttria powders calcined at (A) at 800oC and (B) at 1000oC

た。仮焼温度が 1100°C になると、一次粒子が個々に分かっていることが一層よくわかる。

Fig. 4 から分かるように、800°C で仮焼した粉末は硫酸イオン添加の有無に関わりなく同じ比表面積を示した。しかしながら、仮焼温度が高くなると無添加  $Y_2O_3$  の方が粒成長速度は速く、Y1100 と YS1200 の比表面積はほぼ同じであった。

Fig. 5 に仮焼粉末に含まれる硫黄の化学分析値を示す。この図から、硫黄は 1000°C までほぼ一定であり、その温度から急激に減少することが分かる。YS1200 は硫黄を 100ppm しか含まず、焼結体に含まれる硫黄は約 50ppm であった。

Fig. 6 に無添加  $Y_2O_3$  の等速昇温焼結における収縮曲線を示す。仮焼温度が 1000°C 以下であると、仮焼温度によらずほぼ同じ収縮曲線が得られた。一方、仮焼温度が 1000°C 以上になると、仮焼温度が高くなるにつれて収縮温度は急に高くなった。

Fig. 7 に硫酸イオンを添加した  $Y_2O_3$  の収縮曲線を示す。この図と Fig.6 を比較すると、硫酸イオンは仮

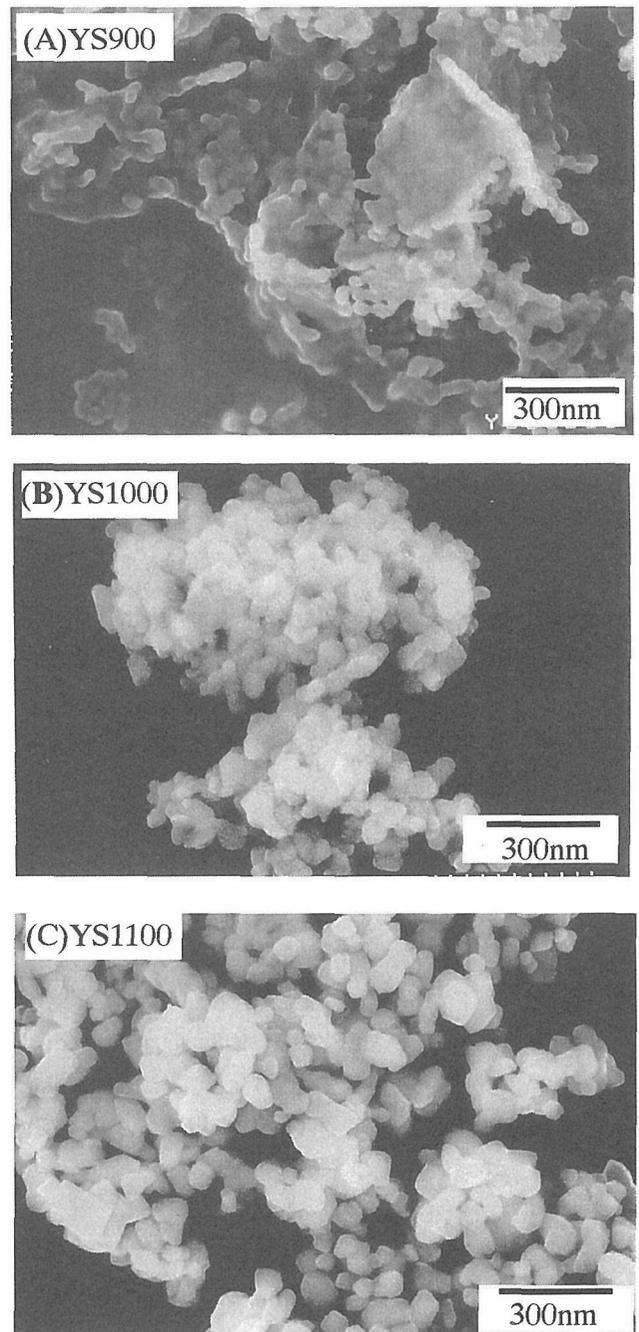


Fig.3 Micrographs of YS00, YS000, YS100

焼温度が 1000°C 以下では収縮を抑制することが分かる。しかしながら、仮焼を 1000°C 以上で行うと、硫酸イオン添加  $Y_2O_3$  の方が収縮速度は速かった。これは、硫酸イオンが仮焼中の  $Y_2O_3$  の粒成長を抑制し、硫酸イオン添加  $Y_2O_3$  の方が無添加のそれよりも粒子が小さかったためと考えられる。Fig. 8 から分かるように、比表面積が類似の Y1100 と YS1200 の初期段階と中期段階の収縮曲線はほぼ一致している。この場合、YS1200 は後期段階の焼結で気孔を完全に除去できる

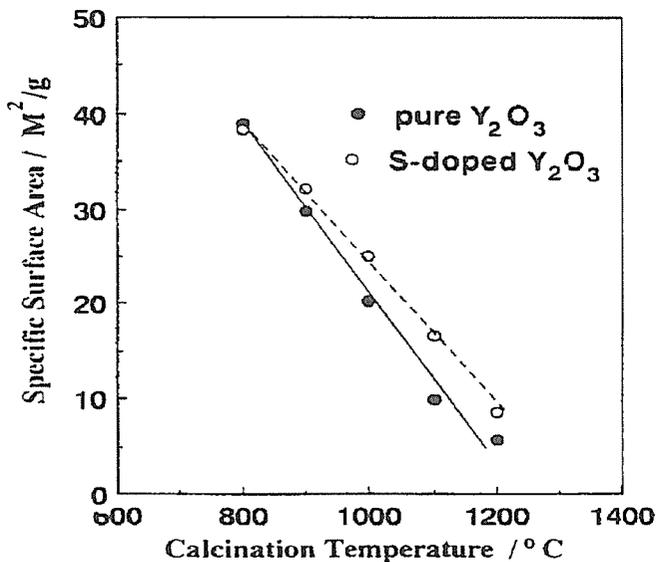


Fig. 4 Specific surface areas for the undoped and the sulfate-ion-doped yttria powders. Sulfate ions reduced particle growth in the stage of calcination.

が、Y1100 では気孔を完全に除去することは難しく、約 2%の気孔が残った。

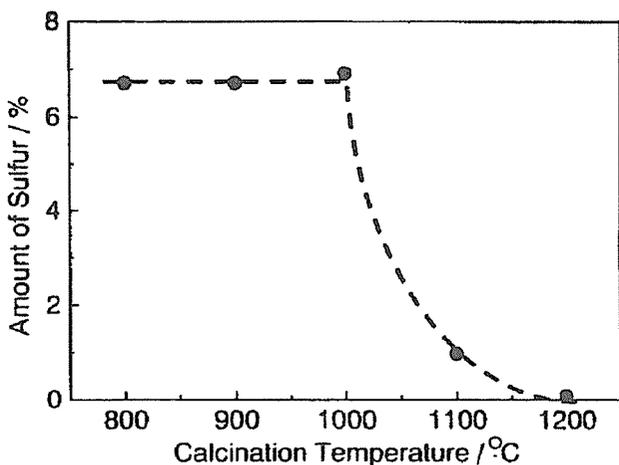


Fig. 5 Amount of sulfur in the calcined Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, which abruptly decreased by calcining at > 1000°C

Fig. 9 に焼結条件によって透明度が異なる Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体を示す。それらは前駆体の生成条件と硫酸イオンの添加に依存した。YS1100 を焼結したものが、透光性が最も良かった。

#### 2.2.4 考察

Akinc ら<sup>7,9)</sup>は製造条件で前駆体の粒子形態が非常に変化するので、それらを仮焼して得られる粉末の焼結性が異なることを報告した。当研究グループで、熟成温度は水酸化イットリウム粒子形態を変化させる重要な因子の一つであり、低温で熟成すると Fig.1

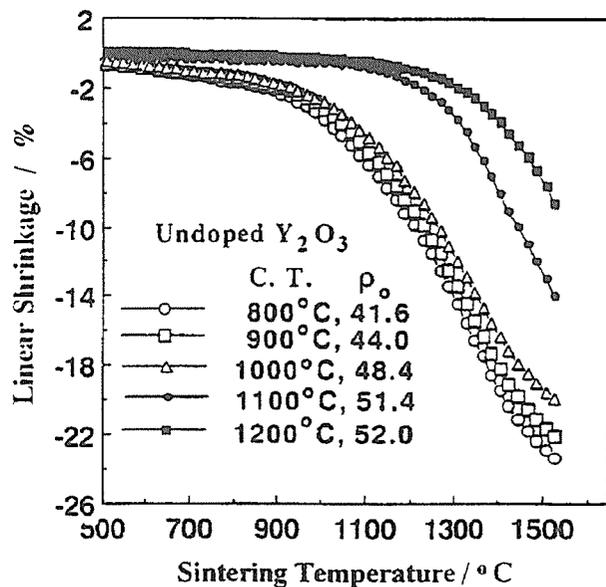


Fig. 6 Shrinkage curves if the undoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, which slightly changed in the calcination temperature range between 800° and 1000°C. However, the curves concerned appreciably shifted to the high temperature region as the calcinations temperature increased from 1000°C

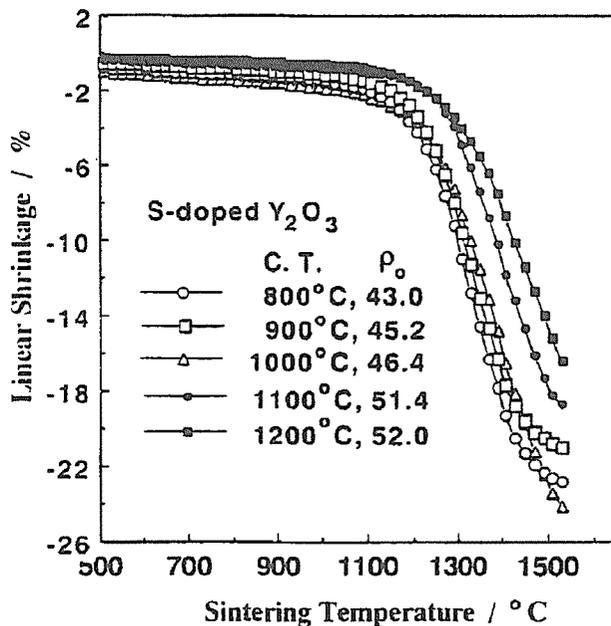


Fig. 7. Shrinkage curves of the sulfate-ion-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. Sulfate ions inhibited densification of the powders calcined at a relatively low temperature between 800° and 1000°C.

に示すようなカードハウス状の前駆体を合成できることを発見した。既に、予備的研究成果として、10°C 以下で熟成した水酸化イットリウムを生成し硫酸イオ

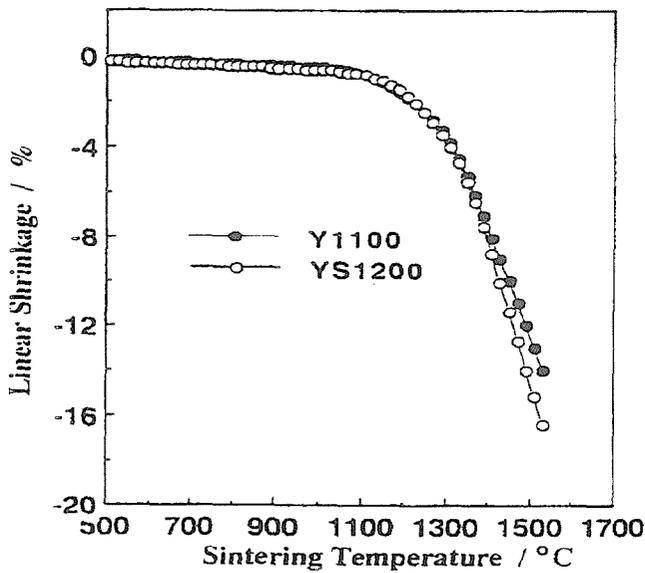


Fig. 8 Close densification curves of Y1100 and YS1200 with similar specific surface areas

ンを添加すると透明焼結体を製造できることや、仮焼温度が透明性に強く影響することなどを既に報告<sup>10)</sup>した。そこで本研究では、 $Y_2O_3$  焼結体の透明度に及ぼす仮焼条件と硫酸イオンに影響について調べた。

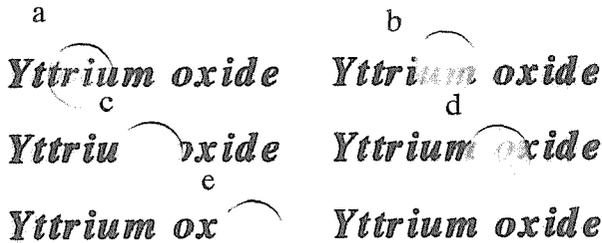


Fig. 9 Typical examples of the yttria ceramics sintered at 1700°C for 1 h under vacuum. Sample "a" was doped sulfate ions and calcined at 1100°C; sample "b" was doped sulfate ions and calcined at 1000°C; sample "c" was undoped and calcined at 1100°C; sample "d" was doped sulfate ions and calcined at 1200°C; and sample "e" was undoped and calcined at 1000°C. These samples were polished and their thickness was about 1.5mm.

純粋な固体表面の性質<sup>11,12)</sup>は結晶学的方位により不連続に変化する。このため、純粋な結晶粒子の表面は平らであり、角は尖っている。そのような表面は、非晶質物質が丸みのある表面と明確に異なっている。前者の特徴は Fig.2 の粒子の形態と一致している。純粋な物質の粒界の性質もまた粒界の結晶学的方位に依存して急激に変化する。純粋な粒子のそのような特徴は、粒子を異常に速く成長させる表面もあると同時に殆ど粒成長を抑制する表面もあることを意味する。す

なわち、そのような物質では異常に大きな粒子と同時に非常に小さい粒子が混在することになる。これらの特徴は Fig.2 の粒子形態のそれと一致する。

これに対して、硫酸イオンを添加した  $Y_2O_3$  は丸みのある角を持っている。これは表面がより等方的であることを意味する。等方的な粒子は特に速く成長する粒子や、逆に成長殆ど成長しない粒子は無いことになる。すなわち、硫酸イオン添加  $Y_2O_3$  の粒度分布が狭いことと一致する。

硫酸イットリウム<sup>13)</sup>は 700°~930°C で分解する。池上ら<sup>14)</sup>は硫酸イオンに起因する  $SO_2$  や  $SO_3$  が 1000°C 以上という高温で BeO から離脱することを報告している。 $SO_2$  や  $SO_3$  は BeO の結晶格子間の空隙と比較できないほど大きいので、それらがそのような空隙に進入することはできない。そこで、彼らは BeO 粉末のバルクや表面層内の酸素イオンと置換していた  $SO_3^-$  や  $SO_4^-$  イオンが分解してきたと説明している。硫酸イットリウムの熱分解温度は ~1000°C であるので、Fig.5 に示したように >1100°C で脱離してくる  $SO_2$  や  $SO_3$  もあってもおかしくない。

硫酸イオンを添加した  $Y_2O_3$  に焼結後でも 50ppm の硫黄が残っていることは、1600°-1700°C という高温では、イットリウムオキシサルファイドの液相が出現する可能性を考慮する必要がある。焼結後の微構造から液相を示唆する痕跡は発見できなかったが、液相焼結が起こり、終期焼結段階で気孔が完全に抜けた可能性は否定できない。しかしながら、これまでの研究でそれ以上のことを考察できるデータは得られなかった。

添加物<sup>15)</sup>は、陽イオン空孔或いは陰イオン空孔の濃度を劇的に変えることで焼結性に影響を与えることもあるといわれてきた。しかしながら、Fig. 8 から分かるように、粒径がほぼ同じであると硫酸イオンを添加した  $Y_2O_3$  も無添加のそれもほぼ同じ収縮曲線を示した。この事実は、硫酸イオンを添加しても陽イオンや陰イオンの空孔濃度は変化しないことを示している。すなわち、 $Y_2O_3$  内の硫黄を含む化学種は酸素イオンを同じ電荷を持つことを示唆している。これは、BeO の酸素イオン中の  $SO_3^-$  や  $SO_4^-$  イオンに対する以前の説明と一致する。

Fig.3(A)が示すように、硫酸イオンは 800°C のように仮焼温度が低い前駆体の形骸を残す作用がある。このため、硫酸イオンを添加して低い温度で仮焼した  $Y_2O_3$  は焼結性が悪い (Fig. 7)。この問題も興味あるが、

実際にはそのような粉末を焼結しても透明焼結体を製造できないのでそれ以上の検討を行わなかった。

焼結理論<sup>16,17)</sup>によると圧粉体の収縮速度は粒径が小さくなるほど速くなる。Fig.6 から分かるように、1000°C 以上で仮焼した粉末のち密化はこの理論が教えるとおりの結果となった。これに対して、800°C~1000°C の温度範囲で仮焼した粉末では、粒径や比表面積(Fig.4)に明らかな違いがあるのに、焼結温度と収縮率の関係はほとんど同じであった。これは 800°C~1000°C でも比表面積を減少させる物質移動はあるが、その物質移動はち密化を進行させないことを意味している。Y1000 は 1000°C で 4 時間仮焼したので、10°C/min の速度で 1000°C まで昇温しても、この間の粒成長は無視できる。上記の物質移動機構が支配していると、1000°C までの昇温で Y800 や Y900 の密度は変化しないが粒径は Y1000 のそれに近づく。このため、Y800 や Y900、Y1000 が粉末のときは粒径が異なっているが、1000°C まで昇温すると Y800 や Y900 の粒径は Y1000 のそれに近くなっており、同じような収縮曲線(Fig.6)が得られたものと考えられる。ち密化を伴わない粒成長を起こす物質移動機構としては、蒸発—凝縮機構と表面拡散機構がある。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の蒸気圧は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれよりも低いので、蒸発—凝縮機構による物質移動は考えられない。以上のことから 800°C~1000°C の粒成長は表面拡散機構で進行したと考えられる。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のち密化に及ぼすマグネシアの添加効果について検討した論文<sup>18,19)</sup>で、粒子の充填の均一性と粒子の等方性の程度が終期段階における気孔除去の速度を支配すると報告した。既に上で述べたが、無添加 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面や粒界の性質はその結晶学的方位によって非常に異なる。すなわち、無添加 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 2 つの粒子間の収縮速度は粒子の組み合わせで異なる。その結果、微細領域のち密化速度は圧粉体の場所毎に非常に異なることになる。ある微細領域で気孔が速く消失すると、気孔が残っている微細領域にとっては、その領域は大きな粒子が存在するのと同じ効果を持つ。このようにして焼結が進むにつれてち密化が急速に困難になり、気孔を完全に除去できなくて不透明になる。これに対して、硫酸イオンを添加した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はより等方的な表面や粒界を持つので、場所によらず同じような速度でち密化し、周囲のち密化を阻害する領域が出現しないので終期段階になっても気孔の除去は速く、透明化できたものと考えられる。

明らかに硫酸イオン添加 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にとって、仮焼温度が 1100°C よりも低いと、前駆体の形骸は残ってしまう。形骸粒子の充填は不均一であるため、焼結体の透明度は良くない。一方、仮焼温度が 1100°C より高いと粒成長が非常に進み、ち密化の駆動力である表面エネルギーが減少するので、焼成によるち密化があまり進行しない。以上の理由で、透明 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体を得るという目的からは仮焼温度として 1100°C が最適であった。

## 2.2.5 結論

以上の研究で以下の結論が得られた。

- (1) 10°C のように低い温度で水酸化イットリウムを熟成すると、その薄片がカードハウス状に集合した凝集粒子が得られる。無添加の前駆体を 800°C のように低い温度で仮焼すると、大きな凝集粒子は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の非常に微細な粒子に分かれる。仮焼温度が 1000°C 以上になると、小さな粒子の中に非常に大きい粒子が出現する。
- (2) 硫酸イオン添加の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前駆体を仮焼すると、仮焼温度が 1000°C 以下では、前駆体の形状を残した形骸粒子になる。1000°C 以上の温度で仮焼すると単分散した粒子が得られる。仮焼粉末の粒子の角は仮焼温度によらずに丸みを帯びていた。
- (3) 形骸を残した粒子のち密化は困難であった。単分散した粉末の焼結性は非常に良く、1700°C、1 時間の真空焼結で透明焼結体を製造できた。
- (4) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のち密化に対する硫酸イオンの役割は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の緻密化に対する MgO の役割と同じであった。

## 引用文献

- 1) R.C. Anderson, in *Refractory Materials* pp.1-40 Ed. A.M. Alper. Academic Press, New York, 1970
- 2) A. Tusge et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 [5-7] 323-26 (1975).
- 3) M/ Komeya eta al., *Yogyo-Kyokai-Shi*, 89 330-36 (1981).
- 4) T.K. Gupta, *J. Mater. Sci.*, 13 [7] 1464-70 (1978).
- 5) 1
- 6) C. Greskovich, J.P. Chernoch, *J. Appl. Phys.*, 44 [10] 4599-606 (1973).
- 7) M.D. Rasmussen et al., *Ceram. Int.*, 9 [2] 59-60 (1983).

- 8) D. Sordélet, M. Akinc, *J. Colloid Interface Sci.*, 22 [11] 47-59 (1988).
- 9) M. Ciftcioglu et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [11] C-329-C0334 (1987).
- 10) 無機材質研究所研究報告第 100 号、pp.16-18.
- 11) G. Wulff, *Z. Kristallgr.*, 34 449-530 (1901).
- 12) J.M. Blakely, in *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces*; pp. 10-19. Pergamon Press, New York, 1973.
- 13) C. Duval, in *Inorganic Thermogravimetric Analysis*; pp.172. Elsevir Publisher Co., New York, 1963.
- 14) T. Ikegami et al., *Yogyō-Kyokai-Shi*, 81 [9] 379-82 (1973).
- 15) W.D. Kingery et al., in *Introduction to Ceramics*; pp. 217-73 Pergamon Press, New York 1963.
- 16) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41 [2] 55-62 (1958).
- 17) W.D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26 [10] 1205-12 (1955)/
- 18) T. Ikegami et al., *J. Appl. Phys.*, 49 [7] 4238-41 (1978).
- 19) T. Ikegami, *J. Mater. Res.*, 14 [2] 509-17 (1999).

### 第3章 焼結に関する研究

#### 3.1 多面体粒子の初期焼結理論：モデル

##### 3.1.1 初期焼結理論のレビュー

初期焼結速度式は、一般に2つの等大球<sup>1,4)</sup>や球—板<sup>5)</sup>、細線—細線<sup>6,7)</sup>モデルを基に導かれている。これらの研究で、5つの焼結機構が提案された。Fig.1(A)はそれらのモデルの典型的例を示す。その図に、焼結機構に対する拡散経路(IからV)も表示した。この図で、 $x$ はネック半径で、 $\rho$ はネック表面の最小の曲率半径、 $2\theta_s$ はネック表面と2つの粒子表面の交点における2つの接線の間の角度、 $y$ は隣接する粒子の中心間距離の収縮量である。Fig.1(A)のモデルによると、 $y = k_1 x^2$ が成り立つ。ここで、 $k_1$ は定数である。金属では、Fig.1(A)で記述でき粒子を製造できるので、初期焼結速度に関して信頼できる解析結果が報告されている。Ashby<sup>8)</sup>の焼結ダイヤグラムはそれらのデータを適切に整理して表示できる。

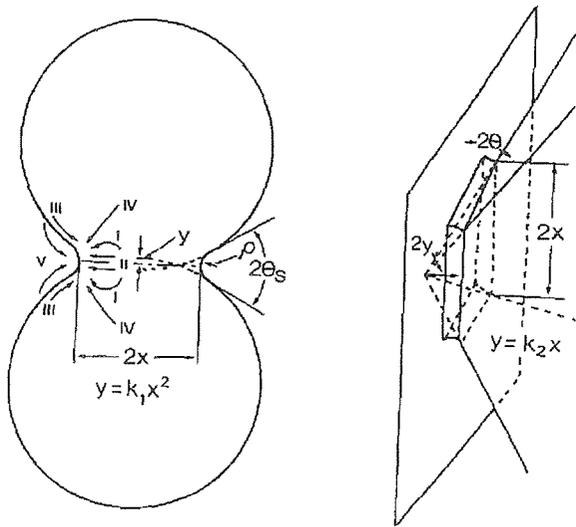


Fig.1. Two typical models for the initial stage of sintering. (A) two-spheres and (B) pyramid-plate. Path I is for volume diffusion, path II for grain-boundary diffusion path III for surface diffusion, path IV for flow, and path V for evaporation-condensation

金属の場合、表面の結晶学的異方性は弱いので、その粒子は球状になる。これに対し、セラミックス表面は結晶学的異方性が強いので、Wulff<sup>9)</sup>—プロットが教えるようにその粒子は多面体になる。これまで、従来の球状粒子モデルに適合するように、融液粒子（液体の表面は異方性がないので球状になる）を急冷<sup>10)</sup>したり、結晶を機械的に研磨する方法<sup>11)</sup>などで球状粒子を

作成する試みがなされた。いずれの場合も、球状粒子は製造できたが、これを用いて焼結を行っても、焼結が進行する以前に、粒子表面やネック表面がファセッティングし、初期焼結モデルが期待したようなネックが出現しなくて、試みは失敗に終わった。また、近年の発達した前駆体製造技術を応用して、非晶質の前駆体<sup>12)</sup>あるいは添加物で前駆体表面を等方化<sup>13)</sup>することでサブミクロンの球状粒子を合成できるようになった。この粒子を用いて初期焼結速度を解析したが、異常に大きい(1よりも大きい)時間の指数となった。上記のいずれのデータも、初期焼結が始まる以前に予期しなかった物質移動が起きたことを示唆する。

既に、多面体粒子の接触の中で、角と面あるいは角と角をモデルにした初期焼結速度式<sup>14,15)</sup>は導かれている。しかし、それらはいずれも点接触をモデル化したものである。Fig.1(B)にそのようなモデルの典型的な例を示す。この図で、 $2\theta$ はネックを形成する粒子の2つの面の間の角度、 $y$ は2粒子間の収縮量で、 $x$ に比例する。 $k_2$ を比例定数とすると $y = k_2 x$ が得られる。

多面体の接触の場合<sup>16)</sup>、Fig.2に示すように点接触ばかりでなく線接触や面接触もある。この図で、A：いずれの2面角もほぼ等しい( $\theta_1 \approx \theta_2$ )点接触、B：2面角の大きさがかなり異なる( $\theta_1 \ll \theta_2$ )点接触、C：2つの稜の接触による点接触、D：線接触、E：面接触である。それらの接触の中で多面体粒子の焼結を支配するのは線接触であることを補遺Aで説明する。

焼結の報告した速度式は(1)式で整理できる。

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{K}{R^p} \right)^{1/n} t^{1/n} \quad (1)$$

$\Delta L$ は圧粉体の収縮量、 $L_0$ は圧粉体の初期の高さ、 $t$ は焼結時間、 $K$ や $n$ 、 $p$ は定数である。

Table 1にこれまで報告された $n$ や $p$ の値を示す。この表から、それらの値はネックの形状ばかりでなく拡散経路の広さにも依存することが分かる。これまでより正確な焼結速度式を導く努力がなされてきた。その結果、微分方程式を駆使した速度式<sup>17)</sup>も報告された。しかしながら、それらの式を用いて計算した結果は、Johnsonら<sup>15)</sup>がネック形状や拡散場の広がり等を算術的に評価して導いた速度式で計算した結果とあまり差は無かった。さらに、Coble<sup>5)</sup>がネック表面の曲率半

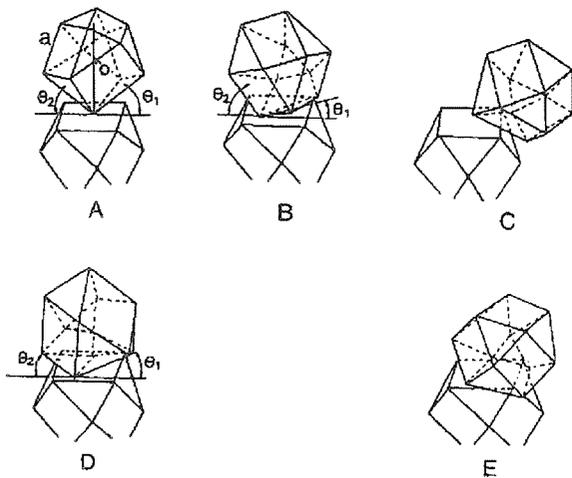


Fig. 2 Schematic contacts between polyhedra. A, point contact between a face and a corner with similar contact angles  $\theta_1 \sim \theta_2$ ; B, point contact with large different  $\theta$  values ( $\theta_1 < \theta_2$ ); C, point contact between edges of adjacent polyhedra; D, line contact; and E, face contact.

径や拡散場の広がり等をかなり直感的に評価して誘導した速度式を用いても同じような値を得ている。科学的には、より厳密な解が得られる式が好ましい。しかしながら、実際の圧粉体の中では粒子は不規則に配列しており、粒度分布があるので、初期値を正確に求めることができないので、式が厳密でも実際的にはあまり意味がない。このことを考慮すると、現状では半定量的ではあるが、取り扱いが容易な Coble の評価法でも十分であると思う。

Table 1 から分かるように、多面体粒子の  $n$  の方が球状粒子のそれよりも 1 だけ大きい。この差は、前者の  $y$  は  $x$  に比例するが、後者のそれは  $x^2$  に比例することによる。しかしながら、物質移動の流束や拡散場の広さは粒子の幾何学的形状に関わり無く、数学的に同じ式で評価できる。

Coble<sup>18)</sup>は粒度分布を考慮した初期焼結を検討した。

Table 1 The values of constants,  $p$  and  $n$ , for the reported shrinkage equations, Eq. (1).

Model	Mechanism	$p$	$n$	Reference
Sphere-plate	Volume	3	2.5	Kuczynski [2]
Sphere-Sphere	Volume	3	2.5	Kingery and Berg [4]
Sphere-Sphere	Volume	3	2.0	Coble [5]
Sphere-Sphere (with groove)	Volume	3	2.04	Johnson [27]
160° cone on plate	Volume	3	3.0	Johnson and Cutler [13]
Pyramid-plate apex 120°	Volume	3	3.0	Bannister [26]
Sphere-sphere	Grain-boundary	4	3.0	Coble [5]
Sphere-sphere (with groove)	Grain-boundary	4	3.0	Johnson [27]
160° cone on plate	Grain-boundary	4	4.0	Johnson and Cutler [13]
Pyramid-plate apex 120°	Grain-boundary	4	4.0	Bannister [26]

それによると、速度式の常数項の  $K$  を補正するだけで、粒度分布のある系の初期焼結も記述できることを報告した。実際の粉体は粒度分布があるばかりでなく、粒子の配列も不規則であるので、個々の粒子が自由に動くことができるならば収縮速度は隣接した2つの粒子毎に異なるはずである。しかしながら、焼結体の中では、場所によらずに同じ割合で収縮<sup>19,20)</sup>するように強制される。すなわち、自由な条件ならば焼結体全体に比べて収縮率が小さい微細領域には全体と同じ割合で収縮するように圧縮力が働く。逆に、収縮率が大きい微細領域では、ち密化を起こす駆動力の一部が収縮速度の遅い領域のち密化を促進するために使われる。その結果、前者の領域の実効的駆動力は全体と同じ割合で収縮するまで小さくなる。圧粉体の初期焼結速度式を導く場合、これらのことを考慮する必要がある。

従来の球状モデルでは、焼結が始まる以前の  $\theta$  は必ずゼロであり、焼結が進むにつれて大きくなる。多面体粒子の焼結速度式を導くときは、 $\theta$  の分布も考慮する必要がある。 $\theta$  の分布を考慮した多面体粒子の焼結では、焼結が始まると同時に中期段階の幾何学的形状を有する微細領域も出現し、初期段階のネックと中期段階の気孔が混在することを本研究で初めて明らかにした。

### 3.1.2 多粒子系多面体粒子の焼結モデル

Fig. 3 に線接触モデルを示す。速度式の誘導を行うために次のように仮定した。

1. 全ての粒子は多面体をしており、その体積は半径が  $r$  の球に等しい。また、多面体の内角は  $120^\circ$  である。
2. 焼結前の粒子間の接触面積は無視できるほど小さい。

3. 長さが $r$ の各粒子の稜は隣接した多面体の面と線接触する。すなわち、成長したネックの断面は長方形となる。
4. 2面角、 $2\theta$ 、は Fig. 1(B)のそれと同じ内容を持つ； $\theta_q$  ( $q = 1, 2$ ) はネック $q$ に対する $\theta$ である； $\theta_1 < 2\theta_2$ 、 $2\theta_1 + 2\theta_2$ は $(\pi - \text{多面体の内角})$ に等しい。仮定1から $\theta_1 + \theta_2$ は $30^\circ$ である。 $\theta_q$ と $\theta_q + d\theta_q$ との間の2面角を持つネックの数、 $dm$ 、は $\theta_q$ の値に関わりなく $d\theta_q$ に比例する。単位重量あたりの粒子の数を $M$ で、また粒子間の配位数を $n_c$ で表す。これらのことから圧粉体中のネックの総数は $n_c M/2$ で与えられる。 $\theta_q$ は0から $\pi/6$ 間の値をとるので、 $dm$ は $6 n_c M d\theta_q / \pi$ で与えられる。
5. 粒子の稜は隣接粒子の面のどの場所とも同じ頻度で接触する。
6. 焼結中に粒子の再配列が無い。すなわち、焼結による圧粉体全体の収縮率とその微細領域の収縮率は等しい。 $2Y$ を焼結が始まる前の隣接した粒子の中心間距離とする。 $y$ を Fig.3(A)の $O$ と $C_1$ 間距離の $1/2$ とすると、 $\Delta L = y/Y$ が成立する。
7. 計算を容易にするために、ネック表面1や2への物質移動量に比べてそれらの表面に垂直な表面への物質移動量は無視できる。
8. 流動、表面拡散、蒸発-凝縮の3つの機構による物質移動は無視できる。

Fig. 3の $C_2$ や $C_2'$ は $C_1$ と同様に粒子の角を示す。この図の粒界はそれぞれネック表面1やネック表面2の $F$ や $F'$ で交叉する。Fig.3(A)で、物質移動の方向が変化する所を $O_1$ とする； $F$ と $O_1$ 間の界面にある原子は曲率半径が $\rho_1$ のネック表面1に拡散し、 $F'$ と $O_1$ 間にある原子は曲率半径が $\rho_2$ のネック表面2に拡散する。Fig.3(B)では点 $A$ や $A'$ 、 $B$ 、 $B'$ におけるネック表面の接線を直線 $AB$ や $A'C_1$ 、 $B'C_1$ で表す。直線 $AB$ は直線 $A'C_1$ と $D$ で、直線 $B'C_1$ と $E$ で交叉する；直線 $C_1O$ は直線 $AB$ に直交する。

Fig.3 に示すように、ネックの括れが深いとネックは成長するが粒界はその表面に釘付けにされる。これは球状粒子モデルで考えられた初期焼結段階の特徴を満足するので、Fig.3は初期段階の焼結をモデル化したといえる。しかしながら、もし、点 $A$ が角 $C_2$ を越えて動いたり、点 $B$ が角 $C_2'$ を越えて動いたりすると、 $\theta_1$ や $\theta_2$ の値は不連続的に大きくなる。補遺Bから分

かるように、 $\theta_1$ の突然の増大でネックの括れが浅くなると粒界移動を抑制する力は弱くなり、粒界移動による粒成長が可能になる。ネックの括れが浅い事と粒

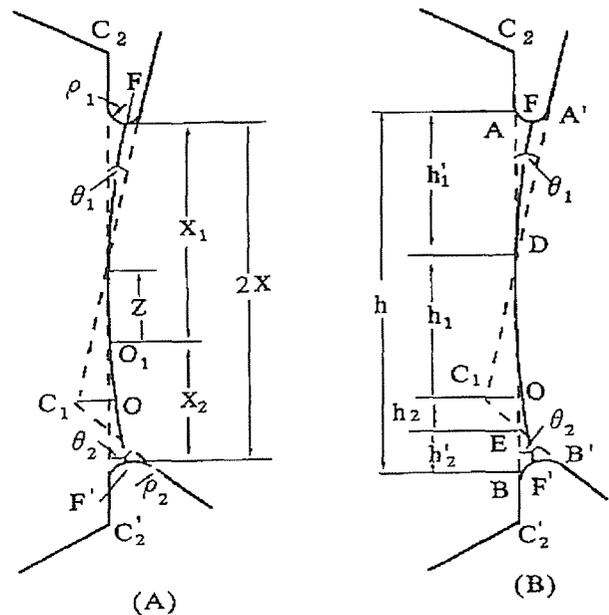


Fig. 3. A schematic model of initial stage sintering between an edge and a face of adjacent polyhedral particles. (A); atoms on the interface between  $O_1$  and  $F$ ,  $x_1$ , diffuse to neck 1 with radius  $\rho_1$ , and those on the interface between  $O_1$  and  $F'$ ,  $x_2$ , to neck 2 with radius  $\rho_2$ .  $z$  is an arbitrary length from  $O_1$ . (B); the geometry of a neck, in which edge,  $C_1$ , penetrates to the face  $C_2$  and  $C_2'$ .

成長が進行することは、初期段階から中期段階に移行したという球状粒子モデルに対して提案した Coble の定義に一致する。そこで、多面粒子の線接触モデルでは、 $\theta_q$ が突然変化した時に中期段階が始まると定義できる。 $\theta_q$ が小さいネックの成長は速く、大きいと遅い。これは統計的確率として、 $\theta_q$ が小さいネックの幾何学的形状が初期段階から中期段階に変化しても、その大きいネックは初期段階にある（補遺B）ことを意味する。

仮定5を利用すると、補遺IIで検討したように $h_c = r/2$ と $2\theta_1 = \tan^{-1} 8y/r$ の関係が得られる。ここで、 $h_c$ はネック形状が変わる時の長さ $OA$ (Fig.3 (B))の平均値であり、 $\theta_1$ は $OC_2 = h_c$ が成立するネックの $\theta$ である。統計的に $\theta_1$ より小さい $\theta_1$ を持つネックは初期段階にあり、 $\theta_1$ より小さい $\theta_1$ を持つネックでは中期段階に入っている。仮定4により、初期段階のネックの数は $(30^\circ - \theta_1)$ に比例する。圧粉体では本質的に

$\theta_i$  は 0 である。又、焼結体中の初期段階におけるネック数と圧粉体中に含まれる初期段階のネック数との比は

$$C_1 = \frac{30 - \theta_i}{30} \quad (2)$$

で与えられる。

### 3.1.4 体積拡散と粒界拡散による収縮速度の評価

Fig.3 (A)の  $z$  を粒界  $\text{FO}_1\text{F}'$  上の  $\text{O}_1$  からの任意の距離とする。原子の流束、 $j_q$  ( $q=1, 2$ )、は(3)式で与えられる。

$$j_q = -\frac{D_q}{kT} \frac{d\mu_q}{dz} \quad (3)$$

ここで、 $D_q$  は原子の自己拡散係数、 $kT$  は通常の意味を持ち、 $d\mu_q/dz$  は原子の化学ポテンシャルの勾配を表す。仮定 8 により圧粉体は体積拡散と粒界拡散でち密化する。ネックが仮定 3 や仮定 7 を満足すると、拡散場の幅は体積拡散では  $k_m \rho_q$ 、粒界拡散の場合は  $\delta_g$  となる。ここで、 $k_m$  は定数、 $\rho_q$  はネック  $q$  の表面の曲率半径、 $\delta_g$  は粒界の易拡散層の幅である。 $dt$  の間に長さが  $r$  の粒界から拡散していく原子の全体積は  $r(\delta_g j_g + k_m \rho_q j_v)$  で与えられる。この全体積は収縮速度、 $2dy_q/dt$ 、と粒界の面積、 $rz$ 、の積に等しい。この関係と(3)式から

$$2z \frac{dy_q}{dt} = -\left\{ \frac{k_g \delta_g D_g}{kT} + \frac{k_v \rho_q D_v}{kT} \right\} \frac{d\mu}{dz} \quad (4)$$

ここで、 $k_g$  と  $k_v$  は形状因子を含む定数、 $D_g$  は粒界拡散の自己拡散係数、 $D_v$  は体積拡散の自己拡散係数である。仮定 7 から、ネック表面  $q$  の 2 つの主曲率半径は  $\rho_g$  と  $\infty$  である。 $\rho_g$  は一般に粒界や粒子表面の曲率半径に比べて無視できるほど小さい。それ故、ネック表面と粒界や粒子表面との間の化学ポテンシャルの差、 $\Delta\mu$ 、は  $\rho_g$  に反比例する。すなわちで、 $\Delta\mu = -\gamma \Omega / \rho$  が成り立つ。ここで、 $\gamma$  は表面自由エネルギー、 $\Omega$  は原子容積である。

Fig. 3 に示したネックの  $\theta_1$  と  $\theta_2$  とは異なるので対称的でないことが分かる。この場合、 $\theta_1$  と  $\theta_2$  が異なることによりネックに隣接した粒子に対してトルクや回転力が働く。もし、トルクや回転力により粒子が再配列すると、その動きに誘導されて圧粉体内の多くの粒子も同時に動く必要が出てくる。そのような再配列は圧密やホットプレス等のように外力が作用

して、比較的大きなずれ応力が発生する時に起こりうるであろう。しかしながら、普通焼結のように緻密化の駆動力が表面張力であると、圧力は界面を通して 2 つの粒子間に作用する圧縮力である。ずれ応力は粒子配列の非対称性に起因して発生するもので、それほど大きくない。このため、普通焼結では粒子の再配列は考えづらい。勿論、再配列を抑制する力は  $\Delta\mu$  の値に影響するので、上で評価した  $\Delta\mu$  は  $k_c$  を用いて補正した ( $\Delta\mu = -k_c \gamma \Omega / \rho$ )。仮定 7 は(4)式を導くために、原子の流束を極端に単純化した。しかしながら、実際の焼結ではネック表面 1 やネック表面 2 ばかりでなくその他の表面への物質移動も起こる。この事を考慮すると、(4)式の右辺は  $k_c$  で補正する必要がある。これらの補正項を入れて(4)式を  $z$  に関して  $z = 0$  から  $z = x_q$  の間で積分すると

$$\frac{dy_q}{dt} = \left\{ \frac{k_g \delta_g D_g}{kT} + \frac{k_v \rho_q D_v}{kT} \right\} \frac{k_c k_g \Omega \gamma}{x_q^2 \rho_q} \quad (5)$$

となる。問題を単純化するために 2 つの極端な系について考える。

#### 3.4.1 粒界拡散が支配的な場合

(5)式の右辺の第 2 項は無視できるので

$$\frac{dy_q}{dt} = \frac{k_c k_g \Omega \gamma \delta_g D_g}{kT \rho_q x_q^2} \quad (6)$$

上で説明したようにトルクや回転は抑制されるので、 $dy_1/dt = dy_2/dt$  が成り立つ。この式と(6)式から

$$\rho_1 x_1^2 = \rho_2 x_2^2 \quad (7)$$

(7)式と  $2x = x_1 + x_2$  から

$$x_1 = \frac{2x}{1 + \sqrt{\rho_1 / \rho_2}} \quad (8)$$

$$x_2 = \frac{2x}{1 + \sqrt{\rho_2 / \rho_1}} \quad (8')$$

それで、(6)~(8')の式から

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_c k_g \Omega \gamma \delta_g D_g (\sqrt{\rho_1} + \sqrt{\rho_2})^2}{4kT \rho_1 \rho_2 x^2} \quad (9)$$

が得られる。補遺 C の(5C)と(7)式は  $\rho_1$  や  $\rho_2$  は両焼結機構とも  $y$  に比例することを示す。また、Fig.3 から分かるように  $y$  や  $x$  は  $\Delta L$  に正比例する。すなわ

ち、 $y$  や  $x$  ばかりでなく  $\rho_1$ 、 $\rho_2$  も  $\Delta L$  に正比例する。仮定 4 に反して  $\theta_q$  ( $q=1$  と  $2$ ) の分布が非常に狭かったり (仮定 9)、仮定 1 に反して多面体の内角が非常に小さかったりすると (仮定 10)、 $\theta_1$  の突然の増大による初期段階から中期段階へのネック形状の変化は稀にしか発生しない (これは補遺 B で詳しく考察する)。因子の項、 $k_t k_c k_g \Omega \gamma \delta_g D_g / kT$  を  $K_g$  で置き換えると、(9)式は

$$\frac{d(\Delta L)}{dt} = \frac{K_g}{4\Delta L^3 r^4} \quad (10)$$

となる。焼結が等温的に進むと、

$$\Delta L_j^4 - \Delta L_i^4 = K_g (t_j - t_i) / r^4 \quad (10')$$

ここで、 $\Delta L_j$  と  $\Delta L_i$  は焼結時間  $t_j$  と  $t_i$  における収縮率である。しかしながら、上で述べた形状変化が圧粉体で連続的に起こると、ネック表面の曲率半径は初期段階の  $\rho$  から中期段階の  $r_p$  に増加する。この焼結の全体的な駆動力は仮定 9 や仮定 10 を基に計算した値よりも急速に減少する。この減少量を数学的厳密さで求めることは難しいが、焼結体が一樣にち密化するという上で指摘したことを考慮すると問題が簡単になる。もし、初期段階から中期段階へのネック形状の変化が少なく、全体的な駆動力 (補遺 A) は初期段階にあるネックに作用する駆動力の総和に等しい。これ

は  $2r \int_0^{\pi/6} (\gamma / \rho) (dm / d\theta) d\theta$  を  $\theta=0$  から  $\pi/6$  まで積分すると計算できる。積分領域は一定であるので  $K_g$  は一定となる。しかしながら、実際の焼結ではネックの形状変化はかなり起こるので、初期段階の駆動力

$2r \int_{\theta_i}^{\pi/6} (\gamma / \rho) (dm / d\theta) d\theta$  と中期段階のそれ

$2r \int_0^{\theta_i} (\gamma / r_p) (r / r_j)^4 (dm / d\theta) d\theta$  の和として計算する必要がある。それで、(10)式や(10')式の  $K_g$  は前者の力の積分に対する後者の積分の和との比として補正する必要がある。

$$\Delta L^3 d(\Delta L) = \frac{\left(\frac{r}{r_j}\right)^4 \int_0^{\theta_i} \frac{d\theta}{r_p} + \int_{\theta_i}^{\pi/6} \frac{d\theta}{\rho}}{\int_0^{\pi/6} \frac{d\theta}{\rho}} \frac{K_g dt}{4r^4} \quad (11)$$

(11)式を積分すると

$$\Delta L_j^{4+\xi} - \Delta L_i^{4+\xi} = K_g (t_j - t_i) / r^4 \quad (11')$$

ここで、 $r_j$  は成長している粒子の半径、 $\xi$  は上に指摘したネック形状の変化による指数の補正項である。

$d\theta / r_p \ll d\theta / \rho$  が成り立つので、中期段階の駆動力は初期段階のそれに比べて非常に小さい。(11)式の補正項の分子は、初期段階の駆動力の積分領域は  $\theta_i$  から  $\pi/6$  であり、焼結が進むにつれて狭くなることを示している。これに対して、分母の積分範囲は一定である。それ故、補正項は焼結が進むにつれて減少し、 $\Delta L$  項の冪数或は時間の(11')式の逆数の指数、 $n$ 、は 4 から 6 に増加する ( $\xi$  は 0 から 2 に増加する)

### 3.4.2 体積拡散が支配的な場合

(5)式の右辺の第 1 項を無視できるので、(12)式が得られる。

$$\frac{dy_q}{dt} = \frac{k_t k_c k_v \gamma \Omega D_q}{kT x_q^2} \quad (12)$$

この式は  $\rho$  の項を含まない。これは、 $\rho$  が増大すると駆動力は減少するが、拡散場の幅、 $k_m \rho$  は逆に  $\rho$  に比例して大きくなるので、駆動力と拡散場の幅の積が  $k_m$  となり  $\rho$  が消えるからである。初期焼結に対する Coble モデルによると、 $k_m$  は Fig.3(B) に示した角度  $ADA'$  ( $= \pi - 2\theta_q$ ) に比例する。ネックの幾何学的形状が初期段階から中期段階に変化すると、 $\theta_i$  は突然大きくなり  $\theta_i'$  になる。この間に、角度  $ADA'$  は  $\pi - 2\theta_i$  から  $\pi - 2\theta_i'$  に変化する。 $\theta_i$  や  $\theta_i'$  は  $\pi$  よりもかなり小さいので、 $\theta_i$  から  $\theta_i'$  への変化に比べて角度  $ADA'$  の変化は相対的に小さい。このため、 $\rho$  が急激に変化しても  $k_m$  はあまり変化しない。

(12)式に等式  $dy_1/dt = dy_2/dt$  を代入すると

$$x_1 = x_2 \quad (13)$$

$\Delta L$  が同じならば、 $x_q$  は  $r$  や  $Y$  に比例するので、 $x_q = k_n r$  が得られる。ここで、 $k_n$  は定数である。仮定 6 ( $\Delta L = y/Y$ ) の基に、(12)式を統計的に計算すると(14)式が得られる。

$$\frac{d(\Delta L)}{dt} = \frac{K_v}{3\Delta L^2 r^3} \quad (14)$$

等温焼結では

$$\Delta L_j^3 - \Delta L_i^3 = K_v (t_j - t_i) / r^3 \quad (14')$$

この式では、 $(k_t k_c k_v \gamma \Omega D_v / kT)$  を  $K_v$  でまとめた。括弧内の因子の中には焼結により多少変化するものもあるが、実質的にはそれらも残りと同じく定数と見なしてよいので、 $K_v$  は定数となり、また  $n$  ( $i=3$ ) も定数である。

### 3.1.3 焼結による表面積の減少

ネック 1 やネック 2 の成長は粒子の表面積 ( $= -2hr$ )

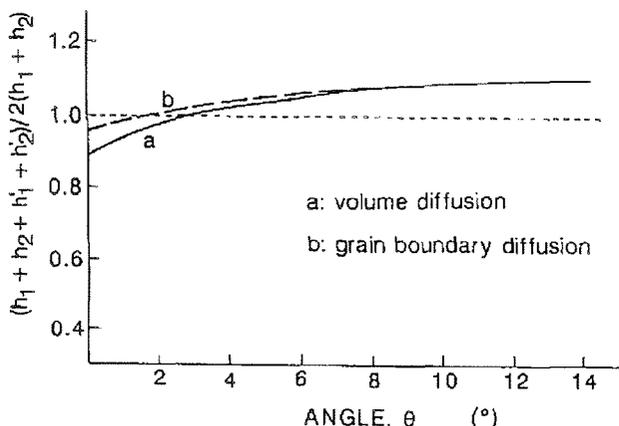


Fig. 4. Slight influence of  $\theta$  on ratio  $(h_1 + h_2 + h_1' + h_2')/2(h_1 + h_2)$  both for the volume diffusion mechanism, line a, and for the grain-boundary diffusion mechanism, line b.

を減少させ、ネック表面  $[= \{\rho_1(\pi - 2\theta_1) + \rho_2(\pi - 2\theta_2)\}r]$  は増大する。さらに、ネック1やネック2に垂直なネックの成長もまた粒子の表面積を減少 ( $10yh$ ) させ、ネックの表面積を増大 ( $4yh$ ) させる。以上の変化をすべて考慮すると、実効的な表面積の変化、 $s_i$  は(15)式で与えられる。

$$s_i = (2r + 6y)h -$$

$$\{\rho_1(\pi - 2\theta_1) + 2(\pi - 2\theta_2)\}r \quad (15)$$

$h (= h_1 + h_2 + h_1' + h_2')$  は補遺 C で計算した。その結果を Fig. 5 に示す。この図で、体積拡散が支配的な焼結に対しは実線 a で、粒界拡散が支配的な場合は点線 b で示した。両線とも  $\theta_1$  に関わり無く、 $h$  は  $2(h_1 + h_2)$  で近似できた。(C1)から(C5)の式と等式  $h = 2(h_1 + h_2)$  及び  $\theta_1 + \theta_2 = 30^\circ$  から、(15)式の右辺は2つの変数  $y$  と  $\theta_1$  を持つに過ぎないことが分かる。

中期段階の気孔の表面積、 $s_m$  は既に計算されている。

$$s_m = k_{s1}r_p r - k_{s2}r_p^2 \quad (16)$$

ここで、 $k_{s1}$  と  $k_{s2}$  は定数である。もし、粒子の形状が圧粉体中の充填構造のみで定まるならば、焼結により粒界面積は単調に増大し、粒子の表面積は減少する。これは、粒子の全面積 (表面積 + 粒界面積) を特徴づける形状因子、 $k_c$  が焼結により変化することを意味する。 $k_c$  の変化は Wulff のプロットから示唆される粒子形状からずれていくことを意味する。そのずれがあまり大きくなるとエネルギー的に不利になるので、ず

れを小さくする物質移動が起こるのであろう。このことから、実際の粒子の形状は粒子の本来の性質と粒子充填構造の両因子に依存すると考えられる。それで、 $k_{s1}$  と  $k_{s2}$  の値は焼結の程度によらずに  $k_c$  が一定になるように補正した。 $\theta$  と  $\theta + d\theta$  の間にあるネックの数は中期段階になると  $dm$  から  $dm'$  に減少する。 $dm'$  は  $(r/r_i)^3 dm$  に等しい。焼結体に対する比表面積、 $S_p$  は(15)式と(16)式から

$$S_p = M \left( 1 - \frac{3\theta_i}{\pi} \right) k_c r^2 - \frac{3n_c M}{\pi} \int_{\theta_i}^{\pi/6} S_i d\theta + \frac{3n_c M}{\pi} \int_0^{\theta_i} \left( \frac{r}{r_j} \right)^3 s_m d\theta \quad (17)$$

ここで、 $k_c r^2 M$  は粉体の比表面積である。(17)式の右辺の第1項と第2項はそれぞれ粒子の全面積 (表面積 + 粒界面積) と初期段階にある各ネックの  $s_i$  を全て加えたものを表している。最後の項は中期段階の比表面積を表している。

### 3.1.4 仮定の妥当性の検討

セラミックス粉末は一般的に結晶質であるので、その粒子は球よりも Wulff プロットが示唆するように多面体になると考えられる。仮定1や仮定3が妥当であることは補遺 A で証明した。

正多角形のように、どの方向でもほぼ同じ大きさの粒子は充填に方向性が少ないので、仮定4や仮定5は妥当である。仮定6は方向によらずに同じ割合で収縮することと一致する。(4)式の誘導では問題を容易にするために仮定7を必要とした。実際の焼結では仮定7は成り立たないので、(4)式には補正項  $k_c$  を導入した。仮定2や仮定8の妥当性は充填構造と粉体の性質に依存するが、それらは近年の粉末製造技術により仮定を満足する粉末を製造できるようになった。

ここで提案したモデルは初期の角度、 $\theta_i$  や  $\theta_s$  に関してこれまで報告されたモデルと根本的に異なる。前者は、 $\theta_1$  が分散した焼結を取り扱っている。このため、 $\Delta L$  が 0%~5% の範囲であっても、初期焼結と同時に中期焼結も起こる。この場合、粒界拡散が支配的であると(11)式から分かるように、時間の指数の逆数、 $n$  は4から増加する。一方、従来のモデルでは暗黙のうちに全てのネックの  $\theta$  は等しいと仮定しているため、初期段階から中期段階への変化は各ネックで一斉に起こる。その結果、 $n$  は  $\Delta L$  が 0%~5% の範囲で一定の値を持つ。勿論、従来の角一面 (Fig. 1(B))

や円錐一面接触モデル等の $\theta$ が一定という仮定を $\theta$ は分布していると変えるならば、初期段階と中期段階が同時に進行する焼結を考える必要がある。一方、従来の主流となっている $y = k_1 x^2$ 系、球一球(Fig.1(A))、球一面、細線—細線モデルの初期の $\theta$ は本質的にゼロである。

球状粒子の試料で初期段階と中期段階が混在する焼結が起こる可能性として次の3つが考えられる。(1)圧粉体の状態で既に接合面積が異なるネックが存在する。(2)粒子の不均一な充填。(3)粒度分布。しかしながら、圧粉体中での接触面積の分布や充填構造を調べることは本質的に無理であるので、(1)と(2)に関して意味ある検討をすることは難しい。Cobleは粒度分布がある系について検討したが、 $\Delta L$ の範囲を制限して全てのネックが初期段階にあるケースのみを検討した。しかしながら、もし分布した粒径を測定したら、ここで提案した方法を応用して初期段階と中期段階が混在した系の速度式を導くことができる。

一般に、 $\rho \ll r_p$ であるので、初期段階の駆動力、 $\gamma/\rho$ 、は中期段階のそれ $\gamma/r_p$ よりも非常に大きい。仮定6の焼結体が全ての所で同じ割合で収縮するように強制されるということは、例えば、焼結体中の大部分が初中期段階にあっても、初期段階にあるネックの駆動力が中期段階にあるネックの焼結までも支配することになる。 $\rho$ は $\Delta L$ と $\theta$ に依存し、 $r$ や $r_p$ には依存しない。こうして、実効的な駆動力は粒子径や気孔径の分布に依存しない。このことは仮定1や仮定3の妥当性を支持する。結果として、ここで誘導した式には上記の分布に依存する項を含まない。

### 3.2.7 総括

これまで多くの初期焼結理論が提案され、焼結現象に関しての知識が蓄積されてきた。それらの知識を整理したところ、信頼できるとされた知識と妥当性に疑問を持たれた知識もあった。焼結の駆動力や5つの焼結機構に関しては前者である。これに対して、焼結モデルや速度論的解析に関しては多くの問題が指摘された。これは実際の圧粉体の微構造は非常に複雑であるが、モデルをあまりにも単純化したためである。しかしながら、本研究で焼結体には方向に寄らず同じ割合で収縮させる強制力が働くので、焼結体の微構造が多少複雑でもあまり問題にならないことが分かった。また、セラミックス粒子は多面体であると指摘し、多面体粒子の線接触モデルにより焼結速度式を導いた。

その結果、初期段階の微細領域と中期段階の微細領域が混在することが分かった。また、粒界拡散が支配的であると、焼結時間の指数はち密化が進むにつれて小さくなることが分かった。

### 補遺 A

ネックの最小の円周、 $L_m$ 、は2球モデルでは $4\pi\sqrt{yr}$ 、ここで提案した多面体線接触モデルでは $2r$ 、Bannisterのモデル(2面角が $150^\circ$ の多面体の角と角が接触)では $30y$ で近似できる。 $\gamma/\rho$ と $L_m$ の積、 $F_d$ 、は個々のネックの駆動力である。 $y = \rho$ や $\Delta L = y/r$ の関係を用いると従来モデルに対する $F_d$ は $4\pi\gamma\sqrt{\Delta L}$ 、現モデルに対して $2\gamma/\Delta L$ 、Bannisterモデルでは $30\gamma$ となる。以上の関係から、現モデルの $F_d$ は $\Delta L$ に反比例し、従来モデルでは $\Delta L$ の平方根に比例し、Bannisterモデルでは $\Delta L$ に依存しないことが分かる。これらの計算から、現モデルの $F_d$ は0~2.5%の範囲で、特に $\Delta L$ が小さいと他のモデルのそれよりも大きい。これに対して、Bannisterモデルの $F_d$ は $\Delta L = 0\sim 7\%$ の範囲で他のモデルに比べて小さい。

多面体粒子の充填構造をシミュレートした実験によると、接触は3種類に分類できることが分かった。それらはFig.2のAからCの点接触、Dの線接触、Fの面接触である。それらの相対頻度は、線接触が約60%、点接触と面接触がそれぞれ20%である。B型の点接触は稜の沿って急速に成長し、形状的に線接触が成長したネックに近づく。この形状変化は焼結が進むにつれて線接触のネックが60%から増加することを意味する。

ネック半径が増大すると、(1)焼結の駆動力が減少するばかりでなく(2)拡散源と拡散先の距離が長くなる。さらに、例えば単位時間当たりの物質移動量が同じであっても(この量は収縮速度とネックの接触面積の積に等しい)、ネックの接触面積が増加するために収縮速度は減少する。(1)と(2)の現象から分かるように、焼結が進みネック半径が大きくなるとネックへの物質移動量が減少する。このため、物質移動量が減少しない(上で仮定した)という場合よりも急速にち密化速度は減少する。これらの議論により、初期焼結において面接触したネックは圧粉体のち密化に殆ど寄与せず、面接触した結合した粒子は見掛け上、大きい粒子として振舞う。以上の理由で、面接触は粒子間の収縮、すなわち圧粉体のち密化に寄与するネックの計算から

は除外される。

この補遺は4つの要因、すなわち① $F_d$ 、②3つの接触の相対的な頻度、③B型の点接触が成長すると線接触に近づくこと、④初期焼結段階では面接触は圧粉体のち密化に寄与しないことなどを議論した。これらの全ての要因は、多数の多面体粒子を充填した系の初期焼結は、線接触が支配するということを示唆した。

#### 補遺 B

全ての粒子は稜の長さが  $l_p$  の立方 12 面体で記述できるとする。稜は 36 個ある。24 個の稜の 2 面角は  $125^\circ 16'$ 、12 個の稜の 2 面角は  $109^\circ 28'$  である。それらの平均を計算すると  $120^\circ = \{ (125^\circ 16' \times 24 + 109^\circ 28' \times 12) / 36 \}$  となる。半径  $r$  の球がこの多面体の体積  $8\sqrt{2}l_p^3 = 4\pi r^3 / 3$  に等しいとすると、 $r = 1.393 l_p$  が得られる。多面体の面は 14 個あるので、その平均面積は  $1.9131 l_p^2 = \{ (2.598 \times 8 l_p^2 + 6 \times l_p^2) / 14 \}$  となる。平均の面積を持つ面を一辺が  $r'$  の正方形で表す (仮定 3) と、 $r' = 1.3831 l_p$  となる。 $r$  と  $r'$  が似ているので、統計的に多面体の面は、長さが  $r$  の正方形で近似できる。

Fig. 5(A)に、初期段階から中期段階へ移りつつあるネックの稜  $a \sim c$  を示す。稜  $a$  に対する点  $O_a$  又は稜に対する点  $O_c$  は Fig. 3 で定義された点  $O$  と同じ物理的意味を持つ。それらの中で、稜  $a$  は最も小さい  $\theta_1$  と最も大きい  $\theta_2$  を持つ。 $2y \ll$  長さ  $C_2O_a$  であるので、それらは  $0$  と  $30^\circ$  で近似できる。長さ  $C_2'O_a$  は  $4y\sqrt{3}$  で与えられる。一方、稜  $c$  はそれらの稜の中で最も大きい  $\theta_1 (= 15^\circ)$  と最も小さい  $\theta_2 (= 15^\circ)$  を持つ。それ故、長さ  $C_2'O_c$  は  $r - 4y\sqrt{3}$  に等しい。 $Y$  は  $r$  に比べて無視できるほど小さいので長さ  $C_2O$  は実質的に  $0$  から  $r$  の間の値を取る。仮定 5 から長さ  $C_2O$  の平均値として  $h_c = r/2$  が得られる。Fig. 5(B)は  $h_c$  を持つネックの  $\theta_i$  は  $\tan^{-1} 8y/r$  で計算できることを示す。Fig. 5(B)に示すように、 $\theta_1 > \theta_i$  のネックは統計的にまだ初期段階あるが、 $\theta_1 < \theta_i$  のネックは初期段階から中期段階へその形状を変化している。焼結が進行するにつれて、 $\theta_i$  が増加することは中期段階のネック数が増加したことを意味する。

Coble は球-球モデルで、ネックの面積が粒子の断面積の 0.2 倍 ( $S_c = 0.63r^2$ ) の時に中期段階が始まることを指摘した。現モデルの  $S_c$  は  $r(h_c + h_2 + h_2')$  に等しい。この値は収縮が進行する ( $\Delta L$ ) につれて 0.16 から増加する。 $\Delta L = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0\%$  に対して  $S_c$  はそれぞれ 0.16, 0.17, 0.18, 0.20 である。ネックは

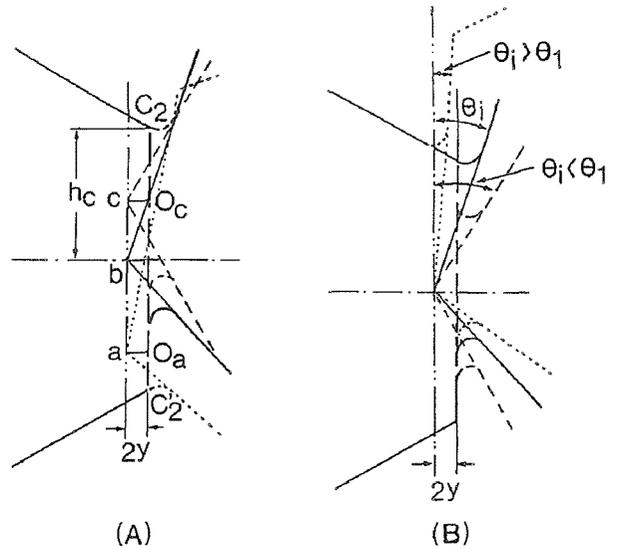


Fig. 5. Two schematic models of neck geometries at a given  $\Delta L$ ; (A) necks of which is the geometry just changes from the initial to intermediate stage.  $\theta_i$  is  $\theta_1$  of such a neck; (B) a neck with  $\theta_i < \theta_1$  in the initial stage, and a neck with  $\theta_i > \theta_1$  in the intermediate stage.

その断面積が増加し、括れは浅くなるほど移動は容易になる。すなわち、粒界が移動する臨界の  $S_c$  の視点からは、 $\Delta L = 0$  から 2.8%までは2球モデルよりも現モデルの方が移動は困難であるといえる。

突然のネックの形状が変化すると  $\theta_1$  は初期段階の  $\theta_i$  から中期段階の  $\theta_i'$  に変化する。ネックの周りの4つの角度、すなわち  $\theta_i'$  と  $\theta_2$ 、さらにネック表面1や2に垂直な2つのネックの2面角の平均値  $\theta_c$  は  $30^\circ$  である。一方、Coble モデルによると中期段階が始まる時の臨界の角度、 $\theta_c'$  は  $26^\circ 57'$  である。 $\theta_c$  や  $\theta_c'$  が大きくほどネック表面の括れは浅いので、臨界の角度を持つネックの移動は従来球状モデルよりも現モデルの方が容易であるといえる。 $\theta_c$  や  $\theta_c'$  の値から評価したネック移動の容易さは、 $s_c$  の値から評価したそれに反する。2つの視点から評価した結果が逆であるということは、現モデルと従来モデルの臨界ネックは同じ程度の移動度を持つことを示している。

仮定 9 は特に小さい  $\theta_1$  を持つネックが少ないことを仮定する。これは、初期段階から中期段階への変化がより一斉に進行することを意味する。仮定 10 を満足する多面体は面の数が少ない。この面の面積を  $r_s'^2$  とする。 $r_s'^2$  は  $r^2$  よりも大きいので  $r_s'$  は  $r$  よりも大きい。 $\theta_i = \tan^{-1} 8y/r_s'$  と  $\Delta L = y/Y$  から、与えられた  $\Delta L$  に対する  $\theta_i$  は現モデルのそれよりも  $r_s'$  を持つ多面体のそれの方が小さい。一方、 $2\theta_1$  と  $2\theta_2$  の和は  $(\pi/2)$

- 多面体の内角) であるので、内角が小さくなると大きくなる。これらの近似—小さい $\theta_1$ と大きい $2\theta_1+2\theta_2$ —を利用して(2)式を計算すると仮定 4 よりも仮定 10 による計算した方が $C_1$ の値は大きい。結果として、仮定 10 を満足する立方体や 6 面体は初期段階から中期段階へのネック形状の変化は少ないことになる。

#### 補遺 C

Fig. 3(B)は次の関係を示す。

$$2y = h_q \tan 2\theta_q \quad (C1)$$

また、面積 $C_1OD$ や $C_1OE$ は

$$\text{area}C_1OD = 2y^2 \cot 2\theta_1 \quad (C2)$$

$$\text{area}C_1OE = 2y^2 \cot 2\theta_2 \quad (C2')$$

$$s_q = \frac{1}{2} \rho^2 \cot \theta_q (1 - \sin \theta_q) \quad (q = 1 \text{ and } 2) \quad (C3)$$

ここで、 $s_1$ は面 ADF の、 $s_2$ は面 BEF' の面積を表す。ネック q から拡散する原子の量は $2S_q$ とネック半径 r の積に等しい。当然、面 ADA' と面 BEB' の面積の和は面 $C_1OD$ と面 $C_1OE$ の面積の和に等しいので、

$$S_1 + S_2 = y^2 (\cot 2\theta_1 + 2\theta_2) \quad (C4)$$

体積拡散が支配的であると、(13)式から $s_1 = s_2$ を得る。(C2)式と(C2')式、(C3)式を組み合わせると、(C5)式を得る。

$$\rho_q = y \sqrt{\frac{\cot 2\theta_1 + 2\cot 2\theta_2}{\cot \theta_q (1 - \sin \theta_q)}} \quad (C5)$$

$\theta_1$ と $y$ が与えられると、長さ AD、 $h'_1 = \rho_1 \cot \theta_1$ 、または長さ BE、 $h'_2 = \rho_2 \cot \theta_2$ 、が(5C)式から計算できる。Fig. 4 の実線 a は、上記の式で計算した $h'_1$ や $h'_2$ と式(C1)を用いて計算した $h = h_1 + h_2 + h'_1 + h'_2$ の値を示す。一方、粒界拡散で焼結が進む場合、 $dy/dt$ は(9)式から予想されるように $\rho_1$ や $\rho_2$ 、 $x$ に依存する。このため、 $h'_q$ を評価することは難しい。しかしながら、比、 $s_1/s_2$ 、はネック 1 とネック 2 の表面へ拡散する物質移動量の比に等しいので、 $s_1/s_2 = x_1/x_2$ の関係や(8)式や(C3)式を組み合わせると、

$$\rho_2 = k_n \rho_1 \quad (C6)$$

又は

$$\frac{h'_2}{h'_1} = k_n \frac{\cot \theta_2}{\cot \theta_1} \quad (C7)$$

ここで、

$$k_n = \sqrt[5]{\frac{\cot \theta_1 (1 - \sin \theta_1)}{\cot \theta_2 (1 - \sin \theta_2)}} \quad (C8)$$

(C3)式と(C6)式とから、

$$\rho_1 = y \sqrt{\frac{2(\cot 2\theta_1 + \cot 2\theta_2)}{\cot \theta_1 (1 - \sin \theta_1) + k_n^2 \cot \theta_2 (1 - \sin \theta_2)}}$$

Fig. 4 の破線 b は(C1)、(C6)~(C7)及び $h'_q = \rho_q \cot \theta_q$ の関係を利用して求めた。

#### 引用文献

- 1) J. Frenkel, *J. Phys. (USSR)* **9** [5] 385-91 (1945).
- 2) C. Herring, *J. Appl. S.*, **21** [4] 301-03 (1950).
- 3) W.D. Kingery, M. Berg. *J. Appl. Phys.* **26** [10] 1205-12 (1955).
- 4) R.L. Coble, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41** 55-62 [2] (1958).
- 5) G.C. Kuczynski, *Trans. AIME* **185** [2] 169-78 (1949).
- 6) R.M. German, Z.A. Munir, *J. Mater. Sci.* **11** 71-77 (1976).
- 7) A.L. Pranis, L. Seigel, in *Powder Metallurgy*; pp. 53-73. Ed. W. Kuczynski (New York 1961).
- 8) M.F. Ashbey, *Acta Metall.* **22** [3] 275-89 (1973).
- 9) G. Wulff, *Z. Kristallogr.* **34** 449-530 (1901)..
- 10) A. Asaga, K. Hamano, *Yogyo-Kyokai- Shi*, **83** [3]146-147 (1975).
- 11) L. Navias, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39** [4] 141-45 (1956).
- 12) E.A. Barringer, R. Brook, H.K. Bowen, in *Sintering and Heterogeneous Catalysts*; pp. 1-21. Ed. G.C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent, Plenum Press, New York, 1984.
- 13) D.J. Sordelet, M. Atkinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [12] 1148-53 (1988).
- 14) M. J. Bannister, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [10] 548-53 (1968).
- 15) D.L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **40** [1] 192-200 (1969).
- 16) T. Ikegami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [1] 148-52

(1996).

- 17) R.L. Eadie et al., *Acta Metall.* 22 [10] 1185-1195  
(1974).
- 18) D.L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** [10] 574-77  
(1970).
- 19) A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [10] 497-501  
(1982).

### 3.2 多面体粒子の初期焼結理論：II 易焼結性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼結データの解析

#### 3.2.1 実用粉末の初期焼結

従来の方で合成したセラミックス粉末は多くの場合、程度の差はあるが凝集集粒子を形成している。Fig.1(A)は硬い凝集であり、Fig.1(B)は凝集が脆弱な例である。

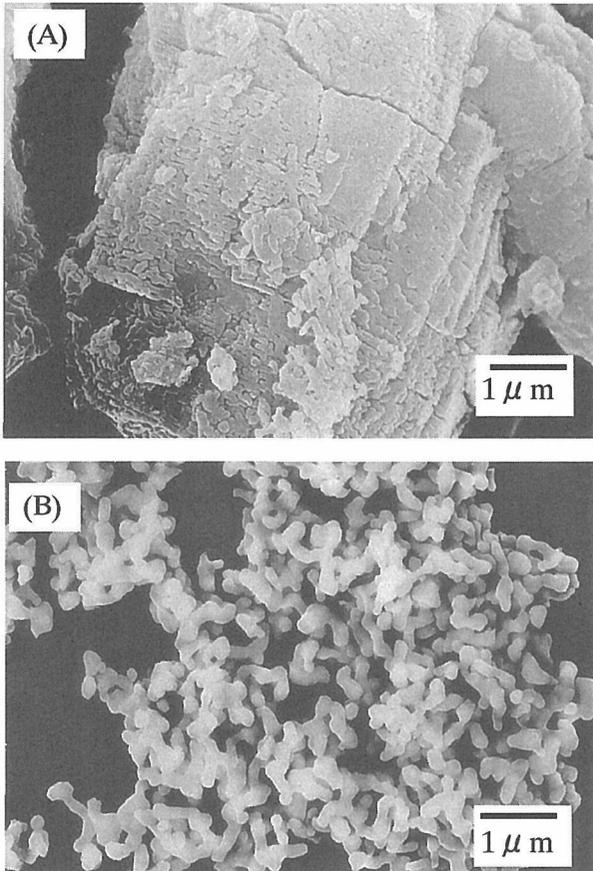


Fig.1. Typical SEM micrographs. (A): aluminum hydroxide-derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, hard agglomerate; and (B):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder by a mimic alkoxide method, soft agglomerate.

初期焼結理論は、暗黙のうちに粉末を成型した段階では粒子間の接触面積は無視できると仮定して速度式を導いている。しかしながら、Fig.1 から分かるように、従来法で製造した実用粉末は粉体の段階で既に粒子間に成長したネックを持っている。このため、上記速度式を用いた初期焼結の解析に強い疑問<sup>1,2)</sup>が出された。また、(1)ち密化が始まる前に表面拡散でネックが成長している可能性や(2)圧粉体の場所によりち密化速度が異なること、(3)粒度分布があることなども速度論的解析では考慮すべきであると指摘された。

近年の粉末製造技術の発展で、焼結性の良い粉末が

製造できるようになった。易焼結性粉末は、凝集が脆弱であり粒度分布もせまい。凝集が脆弱であることは、粉体の状態では粒子間の接触面積は非常に小さいことを意味し、これまで問題にされてきた一つが解決されたといえる。特に、易焼結性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は(1)無添加でも緻密に焼結できる、(2)化学的に安定で、雰囲気ガスとの反応が無視できる、(3)焼結に使われる粉末の粒径が比較的大きい(200 ~ 400nm であるが、代表的な他の耐火物セラミックスである  $\text{MgO}$  や  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{ZrO}_2$  は 40 ~ 60nm である)。(1)の特徴は不純物の影響を無視して焼結速度を解析できる利点がある。(2)や(3)の特徴は、雰囲気ガスの影響を無視できる同時に、充填を均一にできるので、不均一なち密化を考慮する必要がないことを意味する。例えば、ここで使用する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は焼結によるち密化が無視できる 1000°C までの昇温で、僅かに約 0.1%線収縮率するのみである。一方、圧粉体の密度は 59.2%である。等大球粒子の理論的最密充填(六方最密充填と面心立方充填)密度は 74%である。しかしながら、Scott<sup>3)</sup>は、等大球粒子を適当な容器にランダムに入れて、振動等で密充填を試みても、64%以上充填することはできないことを見出した。ランダムに充填して系の最大の密度をランダム密充填密度をいう。これは、圧粉体中の密度分布を考えた場合、64%は密度の最大値を意味する。圧粉体の密度が 64%に近い 59%であることは、逆に、小さい密度を有する場所が少ないことを意味するので、現粉末は圧粉体中でかなり均一に配列していることになる。粒子が緻密に充填していると、粒子の動きは周囲の粒子の配列状況に支配され、自由に動くことができない。このため、焼結中に新たな粒子の接触が現れることは無視できる。さらに、ち密化が進行する以前<sup>4)</sup>にネック成長により表面積が減少することはないことが確認されている。以上の理由で、現試料は初期焼結の速度論的研究で問題とされたことを全て避けることができる。ここでは、現粉末の初期焼結を 3.1 で提案した速度式で解析する。

#### 3.2.2 実験方法

試料は純度が 99.99%の市販の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末(AKP-20、住友化学(株))である。これは既に製造元で粉碎している。この粉末をエチルアルコールに入れ超音波洗浄器を用いて分散、70°Cで乾燥、酸素気流中、800°Cで 2 時間仮焼する。ジルコニア乳鉢で軽くほぐした後、30MPa で錠剤を作成し、200MPa の静水圧で圧密する。

粉末の粒子形状は TEM(JEM-2000EX、JEOL) で観察する。熱機械分析装置 (TMA-1700、理学電気) を用いて  $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の等速で昇温(CRH)し、焼結による収縮量、 $\Delta L$ 、を測定した。等温焼結(IH)実験は、 $30^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で所定の温度まで昇温し、その温度に所定時間保持後、室温まで急冷して行った。圧粉体、 $\rho_s$ 、及び IH 焼結体、 $\rho_d$  の密度はその寸法と重さから計算した。走査型電子顕微鏡 (SEM、S-5000、日立) を用いて圧粉体と焼結体の破断面を観察した。SEM 写真上の粒子の直径を 250 個ばかり測定し、その平均値から粒径、 $R_{se}$ 、を求めた。圧粉体、 $S_{ps}$ 、および焼結体、 $S_p$ 、の比表面積は自動比表面積測定装置 (モデル 420, Beta Scientific) を用い、 $-196^{\circ}\text{C}$  での窒素ガス吸着による BET 法で求めた。

成型圧は粒子間の接触面積を増加させる。その結果、比表面積  $S_{ps}$  が減少する。成型圧をある程度大きくすると、成型圧により  $S_{ps}$  の減少が測定できるようになる。 $S_{ps}$  が減少することは圧密圧でネックが成長したことになるので、初期焼結速度式を補正する必要がある。どの程度補正が必要であるかを検討するために圧密圧によるネック接触面積の程度を調べた。但し、凝集粒子内の粒子は既に互いに接合しているので、測定結果の解析を難しくする。そこで、沈降法で個々に分かれた粒子と凝集した粒子とを分け、前者のみを用いて圧密圧による  $S_{ps}$  の減少を調べた。

### 3.2.3 結果

Fig.2A の TEM 像から分かるように、出発粒子の大部分は丸みを帯びた稜 ( $e_1$ ,  $e_2 \dots$ ) と僅かに曲がった面や平らな表面 ( $f_1$ ,  $f_2 \dots$ ) を持つ。拡大した TEM 写真 (Fig.1B) によると、丸みのある表面は滑らかでありファセットは認められなかった。一方、比較的平らな面 (Fig.1C) にはステップ ( $s_1$ ,  $s_2 \dots$ ) が認められた。

200MPa の圧で成型した圧粉体の  $\rho_s$  や  $R_{se}$ 、 $S_{ps}$  はそれぞれ理論密度の 59.2%、160nm、 $4.7\text{m}^2/\text{g}$  であった。Fig.3 に (A) 圧粉体や (B)  $1225^{\circ}\text{C}$  で 960 分間焼結した試料、(C) 沈降法で分けて粉末の圧粉体の破断面をそれぞれ示す。Fig.4 に CRH 焼結による収縮率と温度の逆数の関係を示す。この図から焼結時間の指数、 $1/n$ 、は  $1/3.8$  から  $1/5.2$  の間にあることが分かる。ち密化に対する見かけの活性化エネルギー、 $E$ 、は  $\Delta L = 0.3\%$  では  $1020\text{kJ}/\text{mol}$ 、 $\Delta L = 2\%$  では  $500\text{kJ}/\text{mol}$  であった。Fig. 5 に等温焼結の結果を示す。同図から分かるよう

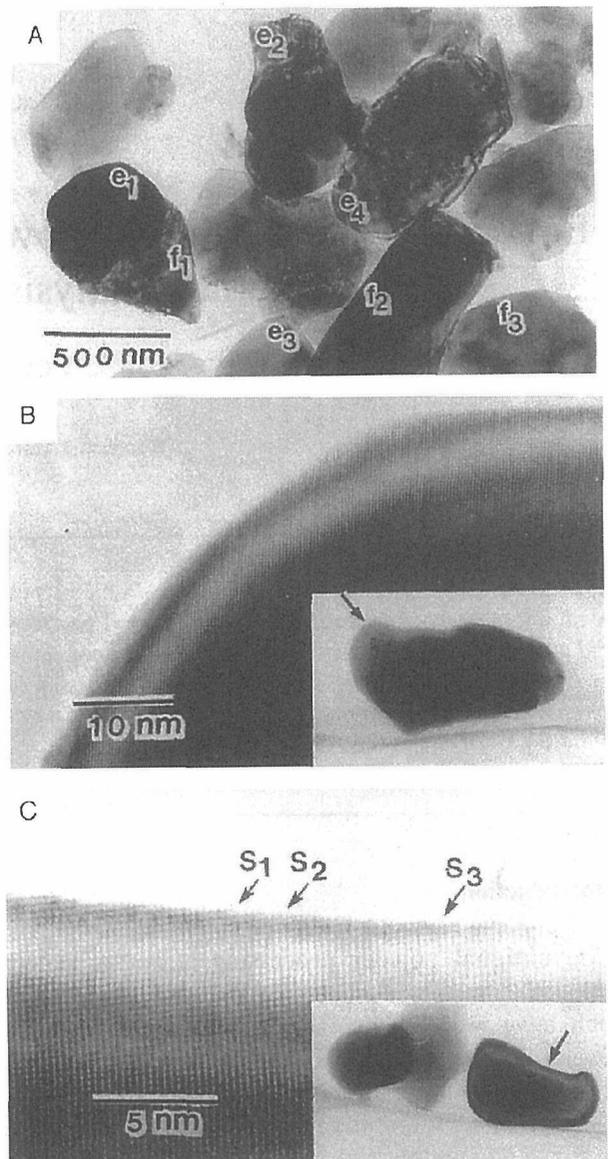


Fig. 2. TEM micrographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder. (A) round edges ( $e_1$ ,  $e_2 \dots$ ) and slightly curved surfaces ( $f_1$ ,  $f_2 \dots$ ). (B) a smoothly curved edge with no clear facet surfaces and (C) steps ( $s_1$ ,  $s_2 \dots$ ) on a slightly curved face.

に、収縮曲線の傾き (これは  $1/n$  に等しい) は  $1/4 \sim 1/6$  であった。沈降法で分離した試料のち密化はこの処理を施さなかった試料よりも低温側で進行した。しかしながら、 $E$  や  $n$  の値は若干異なっていた。Fig. 6 に示すように、 $\Delta L = 0 \sim 4\%$  の範囲では粒成長が無視できる。Fig.7 から、 $S_p$  の値は  $\Delta L = 1.5\%$  まで急激に減少し、それ以降はほぼ直線的に減少することが分かる。Fig.8 に示すように、沈降法で分離した試料の  $S_{ps}$  の値は成型圧の増加で無視できないほど減少した。これは、

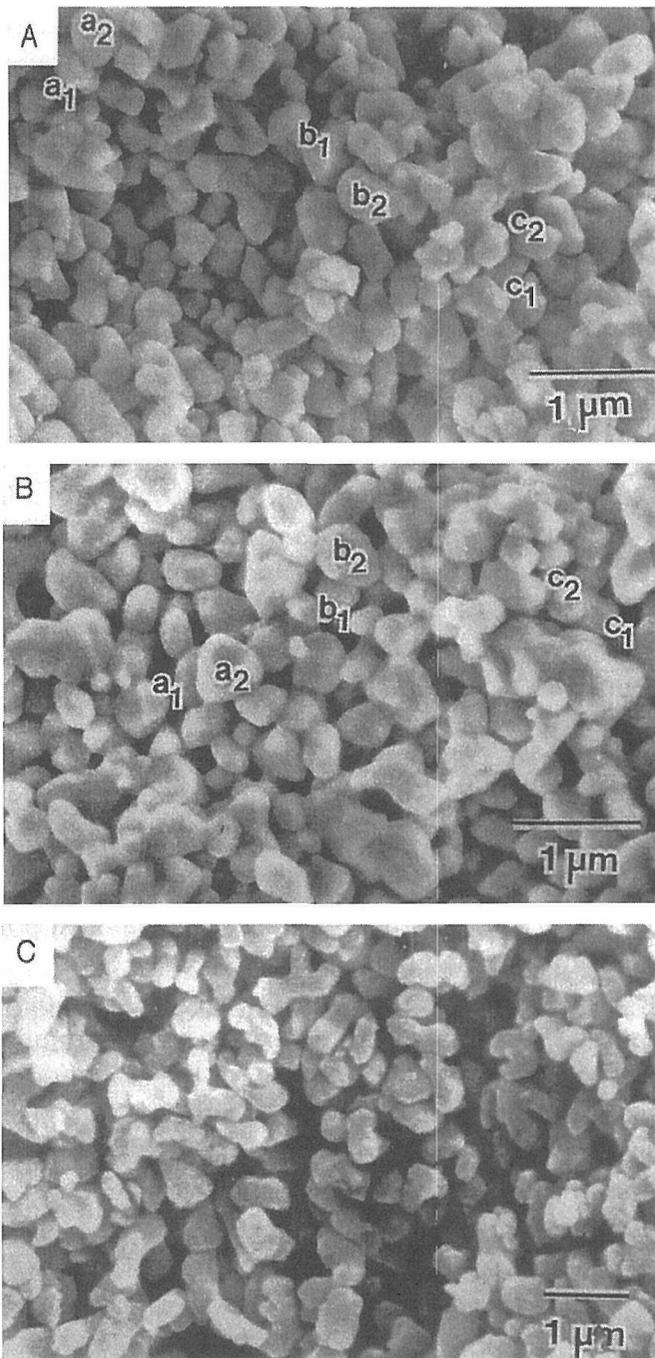


Fig. 3. Typical fractographs of (A) the green compact, (B) a compact sintered at 1225°C for 960 min,  $\Delta L = 6.8\%$ , and (C) the green compact of sedimented powder.

成型圧が高くなると、粒子間の接触面積が増加することを意味する。

### 3.2.4 考察

$\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>5)</sup>は製造条件により非晶質、 $\eta$ -、 $\gamma$ -、 $\chi$ -、 $\alpha$ -型等の色々な結晶構造をとることが知られている。これらの中で $\alpha$ -型が最も安定な結晶相であるので、他の結晶相は1000°C以上で $\alpha$ -相に転移する。転移による

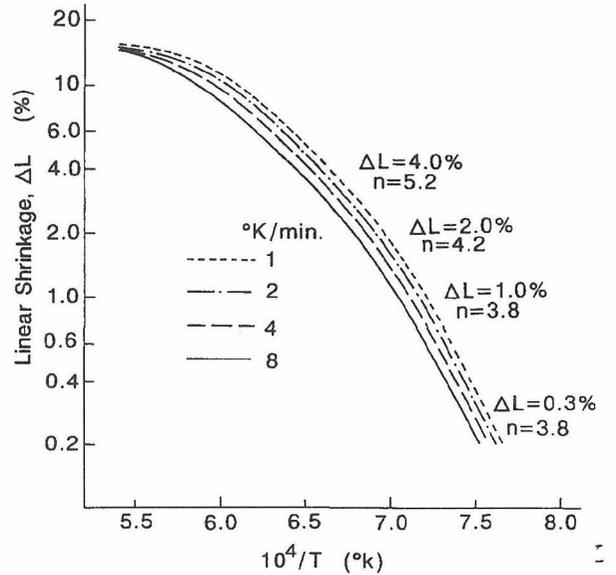
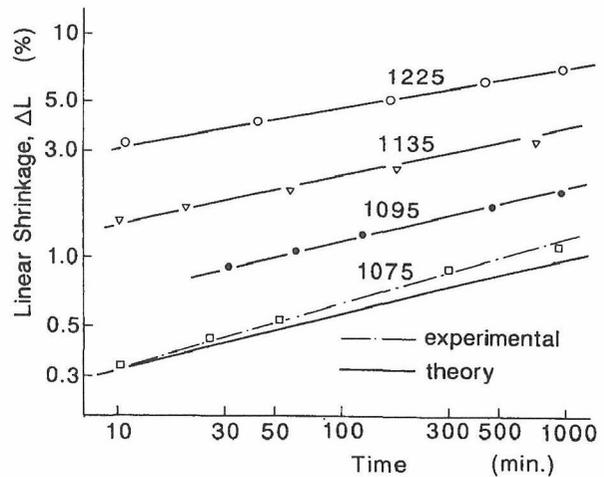


Fig. 4. Experimental CRH data of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compacts as a function of a reverse sintering temperature.



1200°C以上で仮焼して安定な $\alpha$ -型にして使用する。この仮焼温度は他の一般的な耐火物酸化物の仮焼温度よりもかなり高い。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の粒径が他の酸化物の粒径よりもかなり目立って大きいのは仮焼温度が高いことによる。

Herring<sup>6)</sup>は曲面と平面の原子の化学ポテンシャルの差、 $\Delta\mu$ 、を検討し(1)式を得た。

$$\Delta\mu = \gamma\Omega\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \quad (1)$$

ここで、 $r_1$ と $r_2$ はネックの主曲率半径、 $\gamma$ は表面エネ

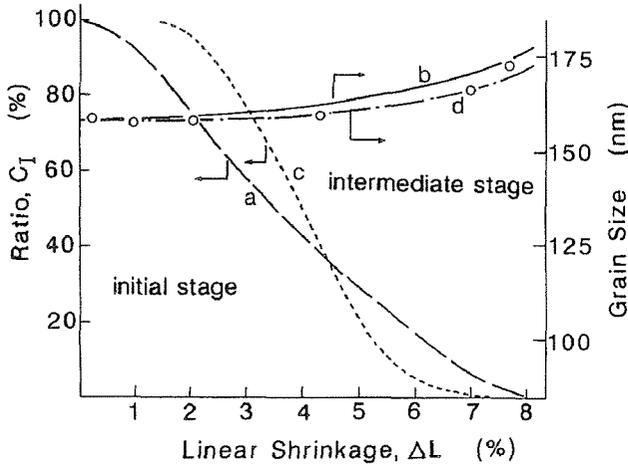


Fig. 6. Grain growth and a number ratio of necks,  $C_I$ , of the initial stage remaining in a sintered compact to all the starting contacts in the green compact. Lines a and b show the values of  $C_I$  and grain sizes based on the present model, and lines c and d show those based on Coble's model, respectively. Dots were experimentally obtained.

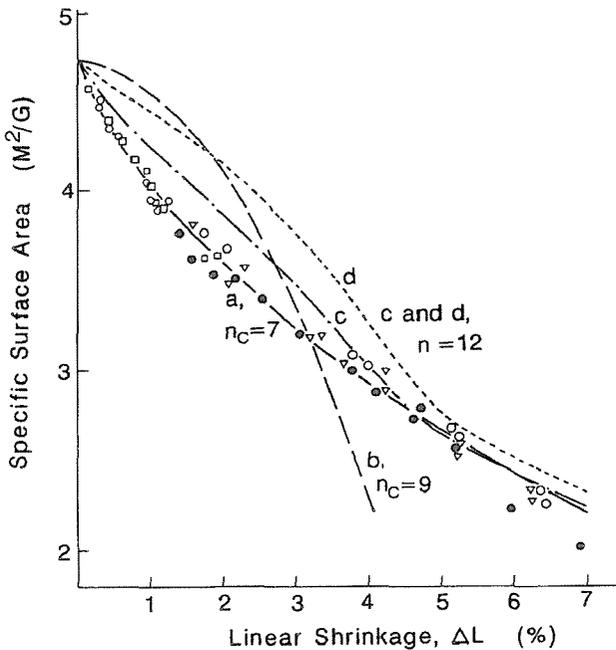


Fig. 7. A specific surface area as a function of shrinkage. Line a is obtained from Eq. (7). Lines b, c and d are calculated based on Bannister's model (Fig. 1 B in 3.1.1) and the usual model (Fig. 1A in 3.1.1) and the convex surface model, respectively

ルギー、 $\Omega$ は原子容である。Eq. (1)から分かるように、曲率半径が小さい程、 $\Delta\mu$ の絶対値は大きくなる。凸面では化学ポテンシャルは高くなる。シャープな稜や角の曲率半径は非常に小さいので、化学ポテンシャルは非常に高く不安定である。このため化学ポテンシャル

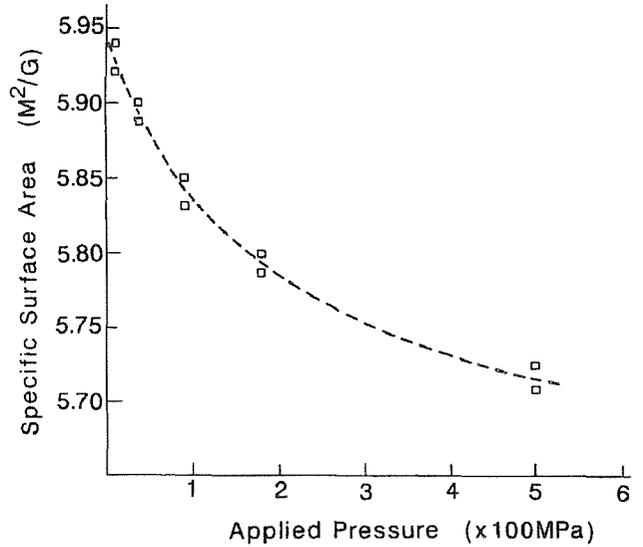


Fig. 8. Decrease of a specific surface area by an applied pressure. Dots were experimentally obtained.

を低下させるために、Fig.2 で示すようにそれらは丸みを帯びる。高分解能電子顕微鏡で曲面を観察すると、滑らかに曲がっているよりも、多くのファセットが集まっていることがある<sup>7)</sup>。ファセットは平面であるので、幾何学的特徴として本質的に曲面と異なる。しかしながら、Eq.(1)は、小さい瘤が大きくなることで増える表面自由エネルギーを Helmholtz の自由エネルギーの減少で補うという考え方で導いている。この式を誘導する際に、表面原子の配列に関しては何の制限もしていない。このため、ファセットの数が多くて、上で述べた瘤の中に多くのファセットが含まれると、Eq.(1)はそのような表面の平均的な化学ポテンシャルを評価する。

ここで使用した粉末粒子は非常に大きいので、TEM で丸みがある稜の原子の配列を全面的に観察することは難しい。しかしながら、僅かに曲がった表面上のステップは Fig. 1C で認められる。これは使用した TEM の分解能が良い事を示している。例えば丸みを帯びた稜がファセットで構成されていたとしても、稜は滑らかに曲がっているので、ネック表面の化学ポテンシャルは Eq.(1)に平均的な曲率半径を代入して計算できる。

一方、Wulff のプロットに従うと、結晶質粒子は多面体になるはずである。Fig.1 の粒子形状は Eq.(1)とこの条件できまるに違いない。同図の粒子を観察すると分かるが、粒子の丸みを帯びた稜の面積は面の面積に比べて非常に小さい。それ故、球よりも、3.1.1 でモデ

ル化した多面体に近いといえる。

原子の移動度は温度が高くなると急激に大きくなるので、粒子の大きさや形状は最も高い焼成温度で決まる。この事は、 $S_p$ の値は仮焼温度に達するまでは殆ど変化しないことを示唆する。現試料の  $S_p$  の値<sup>8)</sup>は 700-1100°C という低い温度でもかなり減少していた。そのような減少は、一般に表面拡散機構による物質移動で説明されている。成型は粒子間の配位数を大きくする。もし、これまでの説明が正しいならば、 $S_p$ の値は配位数の少ない粉体よりも配位数の多い圧粉体の方が焼成により急激に減少するはずである。現試料を用いて調べたところ、焼成温度が 950°C より低いと、粉体と圧粉体との差は認められなかった。このことは、 $S_p$ の減少はネックの成長で起こったのではないことを意味している。現試料が仮焼後に粉碎されていることを考慮すると、次の現象が起こったと考えられる。(1) 約 1250°C で仮焼した後にボールミルしたので、粒子表面が凹凸になり、微細な破片も発生した。(2) 焼成温度が 950°C になるまでは、表面の凹凸が消えて滑らかになったり微細な破片がより大きい粒子に吸収されたりした。(3) 950°C 以上になるとネック成長と同時にち密化が進行した。

仮焼温度は 1250°C であるが、ち密化は 950°C でも起こった。このように、仮焼温度よりもかなり低い温度でち密化が進行するのは成形で熱力学的に不安定な状態を生じたためと考えられる。最も大きい可能性として、成型で粒子の点接触や線接触等が発生したことが考えられる。そのような接触をしている粒子は体積に比べて異常に大きい比表面積を持つ。大きい比表面積に比例する過剰の表面自由エネルギーにより低温でも接触部のネックが成長したのであろう。

初期焼結に関して提案されたモデル<sup>9,10)</sup>は、ネックを構成する粒子の表面間の角度、 $\theta$ 、が一定であると仮定している。しかしながら、多面体粒子の圧粉体中では、 $\theta$ は分散している。一般に、小さい $\theta$ のネックはそれが大きいネックよりも急激に成長する。すなわち、 $\theta$ の大きいネックは初期段階にあるが、その小さいネックは初期段階から中期段階へ変化する。こうして、この焼結では初期段階と中期段階が同時に進行する。3.1.の理論的研究で、圧粉体の線接触数に対して焼結進行時の初期段階にあるネックの数の比、 $C_I$ 、は(1)式で与えられることを示した。

$$C_I = \frac{30 - \theta_i}{30} \quad (2)$$

ここで、 $\theta_i$ はまさに初期段階から中期段階に移行しつつあるネックの臨界の $\theta$ である。Eq.(2)を用いて計算した  $C_I$ の値を Fig.5 の長い破線で示す。

Fig3 の SEM 像から分かるように、多くの粒子 ( $a_1$ 、 $b_1$  --- ) の上に隣の粒子 ( $a_2$ 、 $b_2$  --- ) が重なって見える。このため、測定した粒子半径は実際の半径より小さいので、粉体の平均粒径、 $R$ 、は  $R = 3/\rho_p S_{ps}$  の関係式から計算した。ここで、 $\rho_i$ は粒子の理論密度である。焼結による  $\rho_d$ の変化は 59.2%から 76%であるので、この間に起こる粒子の充填構造の変化は小さいと考えられる。上で指摘した粒子の重なりによる平均粒径、 $R_m$ 、の過小評価は、焼結密度によらず同じ割合であると考えられる。もし、この評価が正しいと、 $R_s/R_g$ の比は誤差をあまり含まずに粒成長を評価できる。ここで、 $R_s$ と  $R_g$ は、それぞれ焼結体と圧粉体の  $R_{se}$ である。それ故、 $R_m$ の値は  $R_m = R_s R / R_g$ の式で計算できる。

一般に、中期段階ではち密化と伴に粒成長する。既に、粒成長とち密化の関係式<sup>11)</sup>を報告した。

$$\log\left(\frac{R_j}{R}\right) = K_G \log\left[\frac{\rho(1 - \rho_i)}{\rho_i(1 - \rho)}\right] \quad (3)$$

ここで、 $K_G$ は粒度分布の広さで決まる定数 (= 0.259)、 $\rho_j$ は微細領域の嵩密度、 $R_j$ は  $\rho_i$ の嵩密度で中期段階に入った微細領域の嵩密度が  $\rho_j$ になったときの平均半径である。Eq. (3) は低い  $\rho_i$ 、すなわち速い段階で中期段階に入ると、 $R_j$ は大きくなることを示す。上で述べたが、 $\theta_i$ が大きくなるにつれて中期段階に入る  $\rho_i$ も大きくなる。このため焼結体の  $R_m$ は(4)式で計算できる。

$$R_m = R\left(1 - \frac{6\theta_i}{\pi}\right) + \frac{6R}{\pi} \int_0^{\theta_i} \left[\frac{\rho_i(1 - \rho)}{\rho(1 - \rho_i)}\right] \quad (4)$$

この式の右辺の第1項と第2項はそれぞれ初期段階の粒子と既に中期段階に入った粒子の  $R_m$  への寄与の程度を計算する項である。Fig.6 の線 b は(4)式で計算した  $R_m$ を示す。この図から分かるように、 $\Delta L = 6\%$ になるまで収縮すると、計算した  $R_m$ は  $R$ の5%増加する。

Fig.4 と 5 から分かるように、CRH 焼結と IH 焼結とも  $n$ の値は 3.8 から 6 まで増加する。Bannister のモデル<sup>12)</sup>ばかりでなく、3.1 のモデルも粒界拡散機構が支配的な焼結は  $n = 4$ となる。さらに、後者のモデルのみが、 $n$ が増加する理由(中期段階のネックが増加

するためである)を説明できる。その理論式を Eq. (5) 式に示す。

$$\Delta L^3 d(\Delta L) = \frac{\left(\frac{R}{R_j}\right)^3 \int_0^{\theta_i} \frac{d\theta}{r_p} + \int_{\theta_i}^{\pi/6} \frac{d\theta}{\rho} K_d dt}{\int_0^{\pi/6} \frac{d\theta}{\rho} R^4} \quad (5)$$

又は

$$\Delta L_j^{4+\varepsilon} - \Delta L_i^{4+\varepsilon} = K_d (t_j - t_i) / R^4 \quad (5')$$

ここで、 $\Delta L_i$ と $\Delta L_j$ はそれぞれ焼結時間 $t_i$ と $t_j$ における収縮率、 $K_d$ は定数、 $r_p$ は気孔表面の曲率半径、 $\varepsilon$ は焼結時間 $t_j$ における $n$ の補正項である。圧粉体に対する $t_i$ はゼロであるので、 $t_i = 0$ における $\Delta L_i$ は成長したネックを持つ圧粉体の実効的収縮率である。

正確な $K_d$ の値は求められていないので、Eq. (5)式の計算では適当な値を仮定した。Fig.5の実線はその計算値で、1070°C以外は実験データと一致する。

Fig.8から分かるように、200MPaで成形すると、 $S_p$ は2.44%減少する。もし、 $S_p$ の減少が焼結で起こったとすると、Fig.7から $S_p = 2.44\%$ では $\Delta L_i = 0.1\%$ となる。Eq. (5')式に $\Delta L_j = 0.4\%$ 、 $\Delta L_i = 0.1\%$ 、 $n = 4$ を代入すると見掛けの $n'$ は3になる。この値は実験値( $n' = 3.8$ )よりも小さい。Artzは圧密でできるネックの幾何学的形状( $\rho = 0$ )と焼結によるそれ( $\rho = y$ )とは異なることを指摘した。Eq. 1式から分かるように、 $\rho \doteq 0$ の $\Delta \mu$ は $\rho = y$ のそれよりも非常に低い。それ故、例えばネックの面積、すなわち見掛けの収縮率収縮 $\Delta L_i$ が同じでも、収縮速度は $\rho \doteq 0$ の方が $\rho = y$ よりもはるかに速いはずである。以上の理由で、圧粉体の収縮速度に対する $\Delta L_i$ の影響は $S_p$ の減少から評価した見掛けの $\Delta L_i$  (0.1%)のよりも小さいはずである。 $\Delta L_i < 0.1\%$ は $n' > 3$ を意味する。圧粉体の圧密圧とネック形状との関係について殆ど研究されていないので、 $S_p$ と $\Delta L_i$ の関係を正確に求めることはできない。しかしながら、 $n' = 3.8 (> 3)$ の実験値は定性的に実効的な $\Delta L_i$ が0.1%よりも小さい事と一致する。それ故、Eq. (5')の $\Delta L_i$ は事実上消去しても誤差は無視でき、 $\Delta L^n = K_d t / R^4$ となる。この式から、時間の指数、 $1/n$ 、は(6)式で求まる。

$$n = (dt/t) / (d\Delta L / \Delta L) \quad (6)$$

Eq.(6)から分かるように、 $n$ はFig.5に示した実線の接線の逆数から求まる。Fig. 9に $\Delta L_i$ と $n$ の関係を示

す。 $n$ が4から6に増加するのは、 $n$ が定数の4の場合に比べて焼結が進むにつれて収縮が急速に遅くなることを意味する。本研究で用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ は高純度であるので粒界に不純物が偏析することは考え難い。これは、焼結が進行しても粒界層の幅は一定であることを示唆する。初期段階から中期段階へネックの幾何学的形状が変化すると、駆動力は初期段階の $\gamma/\rho$ から中期段階の $\gamma/r_p$  ( $\rho \ll r_p$ の関係が成立するにで)へ激減する。この駆動力の減少が収縮速度の急激な低下の主原因と考えられる。

Fig.9はまた、 $\Delta L_i$ が6.75%以上になると $n$ は逆の小さくなることを示す。これは焼結速度の減速が抑制されたこと示す。この抑制傾向は中期段階におけるち密化現象の2つの特徴で説明できる、一つは、ネックの成長速度は初期段階よりも中期段階の方が遅い—拡散源と拡散先の距離はネックの半径であるのでネック成長に比例して長くなる。他の一つは、初期段階のネック表面の曲率半径は焼結が進むにつれて大きくなるので駆動力は減少するが、中期段階では気孔径は小さくなるので駆動力は大きくなる。

Fig. 9の点綴はFig.4のCRH焼結の収縮率から求めた。この図から分かるように、 $\Delta L$ が0.3%から1%の範囲では Eq. (5)を用いて理論的に計算した値と実験値はかなり異なる。このことは、理論的に計算した実線と実験値から求めた破線が異なる Fig.5の1070°Cの場合と一致する。一方、 $\Delta L$ が2%から6%の範囲では中期段階がかなり寄与しているにも関わらず良く一致している。 $\Delta L$ の広い範囲で理論値と実験値が一致することは、初期段階にあるネックの駆動力が圧粉体全体のち密化を支配していることによる。すなわち、中期段階の駆動力、 $\gamma/r_p$ 、に比べて初期段階の駆動力、 $\gamma/\rho$ は非常に大きいので、圧粉体全体の駆動力は初期段階にあるネックの数—これはEq.(2)の $C_1$ —に比例する。

$C_1$ が非常に小さくなると、粒度分布や気孔径分布がち密化を進行させる駆動力にかなり影響するようになる。Fig.7やFig.9は、 $\Delta L$ が6%以上で理論値と実験値のずれが目立ってくる。このずれは実際のち密化に初期段階にあるネックの影響が小さくなってきたことを示唆しており、それ以降のち密化は中期段階の単一の焼結モデルで記述する必要性があるであろう。

上で述べたが、ち密化が始まる以前の $S_p$ が5.35から4.70M<sup>2</sup>/gへかなり減少するのは、粒子表面の凹凸が

平滑になったり非常に微細な粒子が大きい粒子に吸収されたりするためである。その後の  $S_p$  の減少はネック成長による。Fig.7 は前者の物質移動による  $S_p$  の減少が終わった後の比表面積の変化を示している。以上の理由で同図の  $S_p$  は  $4.70\text{m}^2/\text{g}$  から始まっている。3.1 によると焼結体の比表面積は Eq.(7) で計算できる。

$$S_p = M \left( 1 - \frac{3\theta_i}{\pi} \right) k_c R^2 - \frac{3n_c M}{\pi} \int_{\theta_i}^{\pi/6} s_i d\theta + \frac{3n_c M}{\pi} \int \left( \frac{R}{R_i} \right)^3 S_m d\theta \quad (7)$$

ここで、 $M$  は圧粉体単位質量当りの粒子の数、 $k_c$  は粒子の全面積（表面積＋粒界面積）に関する形状因子、 $s_i$  は初期段階になるネック 1 個が成長したことによる表面積の減少量を表す。Eq.(7) の第 1 項と第 2 項はそれぞれ粒子の全面積と初期段階にあるネックの  $s_i$  の積分を計算する項である。最後の項は中期段階にある気孔の表面積、 $s_m$ 、を計算する項である。 $k_c R^2 M$  は圧粉体の比表面積である。 $s_m$  はすでに Eq.(8) で記述できることを報告した。

$$s_m = k_{s1} r_p r - k_{s2} r_p^2 \quad (8)$$

ここで、 $k_{s1}$  と  $k_{s2}$  は定数である。

等大球が六方充填あるいは面心立方充填のような最密に充填したときの嵩密度は理論密度の 0.74 である。この時の  $n_c$  の値は 12 である。これらの  $\rho_s$  や  $n_c$  はランダム密充填のそれらよりも大きい。Scott は金属粒子を用いたシュミレーション実験で後者の値として  $\rho_s = 0.64$ 、 $n_c = 9.3$  を得ている。本実験で使用した粉末の充填は 200MPa で圧密しても  $\rho_s$  は 0.64 よりも小さい 59.2% であった。そこで、 $n_c$  を 7 と評価した。また、圧粉体の充填を 2 つの構造に分けた。主な充填が単純立方、 $n_c = 6$ 、であり、残りは 12 配意の充填、 $n_c = 12$ 、である。一方、 $k_1(1.77)$  や  $k_2(2.173)$ 、 $r_p$  等は中期段階の理論を提案したときに評価した値を利用した。Fig. 7 の実線はこれらの値を Eq. (7) や Eq. (8) に代入して計算した値を表す。この計算値は  $\Delta L = 0\text{—}6\%$  の広い範囲で  $S_p$  の実験値と一致する。Fig. 7 の曲線 b は、 $n_c = 9$ 、多面体の内角を  $150^\circ$  と仮定して Bannister の角錐—平面モデル<sup>12)</sup> から求めた値を表す。曲線 b は凸であるので、凹である実験データと本質的に異なる。

球状粒子に対しても、粒度分布が以前報告したのと同じであると仮定して、上記の計算した。この場合、Fig.6 の線 c に示すように初期から中期への変化は、 $\Delta$

$L$  が 2% 以上になると急激に進行する。また、 $\Delta L$  が 0% から 4.5% までは現焼結モデルに比べて初期段階のネックが多く、4.5% 以上になると逆に少なくなる。これにより、球状粒子の粒成長 (Fig. 5 一点鎖線 d) は現モデル (Fig. 5 実線 b) よりも少ない。同図の点綴は平均粒径、 $R_m$ 、の実測値である。これは線 b よりも線 d に近い。しかしながら、 $\Delta L = 6\%$  までの  $R_m$  の変化は僅かに 5% であることや、SEM 写真をもとに粒径を測定したので、数% の誤差は避けられないことなどを考慮すると、 $R_m$  の変化に対して意味のある考察は難しい。

一方、Fig.7 の線 c は、 $n_c = 12$  であるとし Fig. 7 の線 d の粒径を利用して、ネック表面が凹面となる球状粒子の  $S_p$  を計算した。 $\Delta L$  が 3.5% から 5% の  $S_p$  の急激な減少は、ネックの形状がこの間で初期段階から中期段階へ急激に変化するためである。 $n_c$  を過大に評価したにも関わらず、 $\Delta L$  が 0% から 4% までは計算値の方が実験値より大きい。凸のネック表面をもつ球状粒子に対する  $S_p$  の値を同図の短い破線、d、で示す。線 d は一点鎖線 c の値よりも大きい。もし粒度分布の広がり狭いと、 $n_c > 12$  の状況を考えることは難しい。以上の理由で、本実験データをネック表面が凸であろうと凹であろうと球状粒子モデルで考えることは難しい。この結論は  $n$  の値が 4 から 6 に変化するという収縮率の測定結果と一致する。

Fig. 7 に示した色々な線が明確に異なることは、 $\Delta L$  と  $S_p$  の関係が焼結モデルで非常に異なることを意味する；すなわち、 $\Delta L$  と  $S_p$  の関係を調べると焼結モデルを的確に評価できる。しかしながら、3.1 で指摘したが、この関係は焼結機構が異なってもほぼ同じであるので、焼結機構の同定に利用できない。焼結機構を同定するには、 $\Delta L$  と焼結時間の関係を調べることが効果的である。しかし、 $n = 3$  の時は間違った同定を行う可能性があるので注意が必要である。すなわち、多面体粒子の焼結が体積拡散で進むときも、球状粒子の焼結が粒界拡散で進むときも、 $n$  の値は同じく 3 である。以上の理由で、 $\Delta L$  と  $S_p$  の関係と  $\Delta L$  と焼結時間の関係の両方を測定すると焼結機構や粒子形状を的確に同定できる。

勿論、使用した粉末は形状の異なる粒子の集合体である。また、粒子の稜と隣の粒子の面の接触場所に偏りがあるかもしれない。しかしながら、理論的に計算した値と実測値が良く一致していることはモデルが

妥当であることを支持する。

### 3.2.5 総括

焼結性の良い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の焼結は 3.1 で提案した焼結モデルで定量的に記述できた。さらに次のことが分かった。

- 1) 現粉末の焼結は粒界拡散が支配的である。
- 2) 初期段階と中期段階が混在すると、焼結時間の指数の逆数は  $\Delta L = 2\sim 6\%$  の範囲で 4 から 6 へ大きくなる。
- 3) 非常に小さい  $\theta$  を持つネックが無視できないほど存在するので、比表面積は  $\Delta L = 0\sim 1.5\%$  の間で急激に減少する。

### 引用文献

- 1) H.E. Exner, G. Petzow, in *Materials Science Research* vol 13; pp.107-129. Ed. G.C. Kuczynski, Plenum Press, New York 1980.
- 2) J.M. Dynys, R.L. Coble, W.S. Coblenz, R.M. Cannon, in *Materials Science Research*, vol 13, pp.391-404. Ed G.C. Kuczynski., Plenum Press, New York 1980.
- 3) G.D. Scott, *Nature*, **194** [9] 956-57 (1962).
- 4) T. Ikegami et al. *Ceramics International*, **25** [5] 415-24 (1999).
- 5) W.H. Gitzen, in *Alumina as a Ceramic Material*; pp 29-35. The American Ceramic Society Inc., Ohio 1970,
- 6) C. Herring, in *The Physics of Powder Metallurgy*; Chapter 8. McGraw Hill, New York 1951
- 7) A.F. Moodie, C.E. Warble, *J. Crystal Growth* **74** 89-100 (1986).
- 8) G. Wulff, *Z. Kristallogr.* **34** 449-530 (1901).
- 9) W.D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26** [10] 1205-12 (1955).
- 10) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** [2] 55-62 (1958).
- 11) T. Ikegami, Y. Moriyoshi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [3] 174-78 (1984).
- 12) M.J. Bannister, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [10] 548- 53 (1968).

### 3.3 ナノ CeO<sub>2</sub> 粉末の焼結

#### 3.3.1 はじめに

近年、ナノ材料が注目させるようになった。これは、粒子を微細化すると従来の常識を覆す高機能性を発現できることが明らかになったことによる。例えば、若井<sup>1)</sup>は粒径を微細化するとセラミックスでも超塑性を示すことを明らかにした。また、新原<sup>2)</sup>はセラミックスにナノサイズの第2成分を分散させた、機械的特性に優れたナノコンポジット材料を創製した。

粉末もナノサイズまで微細化すると、その焼結挙動はミクロンサイズの粉末と異なることが考えられる。例えば、1965年、Pashley<sup>3)</sup>らは輝モリブデン鉍上に析出させた直径が10nmの島状の金が400°Cという融点よりも非常に低い温度で液体状に動いて合体する現象 (Fig. 1) を報告した。

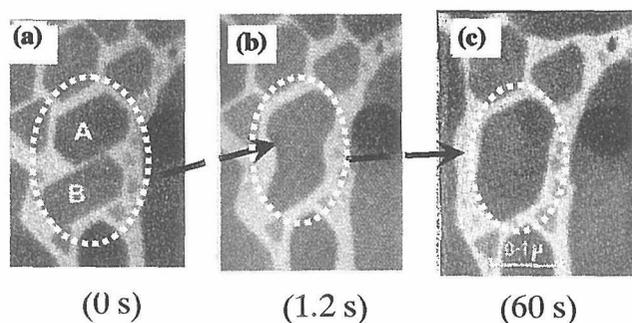


Fig. 1 coalescence of very small gold particles at 400°C like that of liquid particles.

この現象は、ナノサイズになると固体でも液体に近い性質を持つ可能性を示唆しており、興味を呼び起こした。鈴木<sup>4)</sup>は微細粒子が急速にち密化する現象を流動による粒子の合体機構で説明した。流動に似た現象が起こる理由について現在でも未解決であるが、粒子の微細化で我々の常識では理解しがたい現象が出現する可能性を示唆するものである。

一方、飯島<sup>5)</sup>は微細粒子を焼結させると、ネックにファセットが成長する (Fig. 2) ことを見出した。ファセットは結晶性の特徴を強く反映した現象であるので、液体的性質を示唆する流動を起こす性質と整合しない。また、ファセットは従来の焼結理論の基盤となっている Herring<sup>6)</sup>が誘導した Eq.(1)の有効性についても疑問を投げかけるものである。

$$\Delta\mu = \gamma\Omega\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{\rho}\right) \quad (1)$$

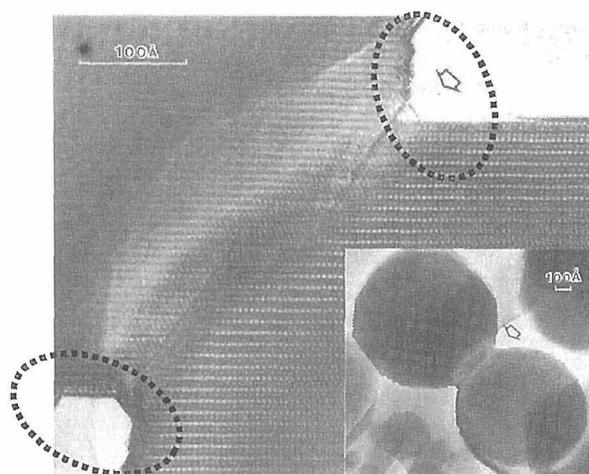


Fig. 2 Particles with crystallized with faceted surfaces (dotted circles).

$\Delta\mu$ はネック表面と平面における原子の化学ポテンシャルの差、 $X$ はネック半径、 $\rho$ はネック表面の主曲率半径である。当然、 $X$ や $\rho$ は滑らかな曲面の時に物理的に意味を持つ。ファセットの $X$ や $\rho$ は無限大であるので、 $\Delta\mu$ はゼロになりファセットを持つネックには焼結を起こす駆動力は働かないことになる。

このように従来の焼結理論では説明できない現象が見出されており、ナノ粒子の焼結はミクロン粒子のそれとまったく異なる可能性がある。

#### 3.3.2 アミンを用いたナノセリア粉末の製造

純度が99.99%の硝酸セリウム ((Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)とジエチルアミン(純度が99.9%以上の(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH、DEA)をエタノールやプロピールアルコール、ブチルアルコール等の同種のアルコールに溶解して、それぞれ0.1Mと1.0Mの溶液を調製する。セリウム塩が溶解したアルコール300mlを適当な速度で攪拌している同じ量のDEA溶液に5ml/minの速度で滴下する。滴下後、約30分間攪拌し熟成し、ろ過する。ろ過した沈殿は同じ種類アルコールに分散し、ろ過する。これを3回繰り返して沈殿を洗浄した後、室温において窒素ガス気流中で乾燥する。

#### 3.3.3 前駆体の仮焼

乾燥した塊を高韌性ジルコニア製の乳鉢で解し、管状電気炉を用いて酸素気流中、400°C~900°Cの温度範囲で仮焼した。前駆体調製時に副生成物として(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>が生成する。丁寧に洗浄してもこれを完全に除去することはできなかった。(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>は仮焼過程の250°C以下で熱分解で大量のガスを発生する。昇温速度が速いとガスが噴出し仮焼粉末を飛散させ

る。これを避けるために、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  という遅い速度で昇温した。

### 3.3.4 前駆体と仮焼粉末の特徴づけ

微量の前駆体及び仮焼粉末をエチルアルコールに分散させる。分散液をシリコンウエハーの小片上に滴下して、アルコールを蒸発させる。SEM (日立(株)製 model5000) を用いて、該ウエハー上の粉末の形状を観察する。Fig. 3 に前駆体および仮焼粉末の SEM 像を示す。また、自動比表面積測定装置 (ベータ科学(株)製 Model 4201) を用いて、 $-196^{\circ}\text{C}$  における窒素吸着による BET 法で仮焼粉末の比表面積を測定した。さらに、XRD 法により結晶子の大きさを求めた。

Fig. 3 に前駆体と  $600^{\circ}\text{C}$ 、 $825^{\circ}\text{C}$ 、 $900^{\circ}\text{C}$  仮焼した  $\text{CeO}_2$  粉末の SEM 像を示す。該粉末は鮮明な写真撮影が困難なほど小さかった。同図(a)の前駆体の SEM 像から分かるように、数個の一次粒子が2次粒子を形成しているように見える。 $600^{\circ}\text{C}$  で仮焼した粉末 (同図(b)) の大きさは前駆体のそれと殆ど同じであった。仮焼温度が高くなると粒子が大きくなるためにより鮮明な写真が撮影できた。

Fig.4 に XRD 法で求めた結晶子サイズを示す。この図から分かるように、 $\text{CeO}_2$  結晶子の成長速度は仮焼温度が  $750^{\circ}\text{C}$  まで遅いが、それ以上になると急激に速くなることが分かる。これは SEM 観察の結果と同じであった。

### 3.3.5 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼結

粒子サイズで焼結挙動が異なるかを検討するために、上記の  $\text{CeO}_2$  粉末 ( $n$  サイズ)と市販の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 ( $\mu$  サイズ)の焼結を調べた。まず、内径が  $8\text{mm}$  の超鋼製の金型を用いて  $\sim 10\text{MPa}$  の圧で一次成型し、 $200\text{MPa}$  で静水圧プレスして圧粉体を作製した。熱機械分析装置 (TMA、理学電気(株)、モデル TMA1700) を用いて等速昇温下での線収縮を測定した。Fig. 5 に TMA で測定した収縮率と圧粉体の生嵩密度から計算した焼結密度と焼結温度の関係を示す。ち密化曲線は仮焼温度が  $750^{\circ}\text{C}$  以下では、仮焼温度が高くなってもあまり変化しないが、それ以上になると急に高温側にずれる。市販の  $\text{CeO}_2$  粉末は  $1500^{\circ}\text{C}$  で焼結しても到達密度は  $98\%$  であるが、本研究で合成した  $\text{CeO}_2$  は  $1100^{\circ}\text{C}$  という低い温度でも  $99\%$  以上の到達密度が達成できた。また、2時間の等温焼結の場合、 $1000^{\circ}\text{C}$  でも  $99\%$  の焼結密度が得られる。これは凝集を抑制してナノサイズの粉末を合成できたことによると考えられる。

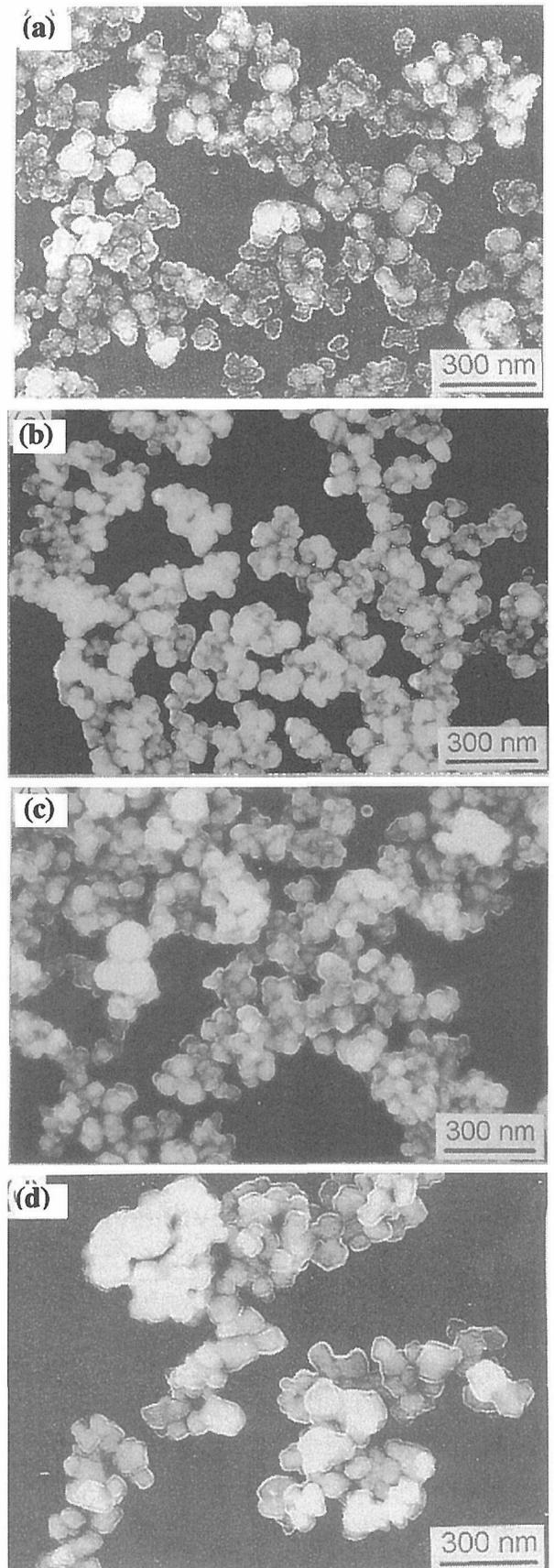


Fig. 3. SEM micrographs of  $\text{CeO}_2$  powders. (a) precursor; (b) calcined at  $600^{\circ}\text{C}$ ; (c) calcined at  $750^{\circ}\text{C}$ ; and (d) calcined at  $900^{\circ}\text{C}$

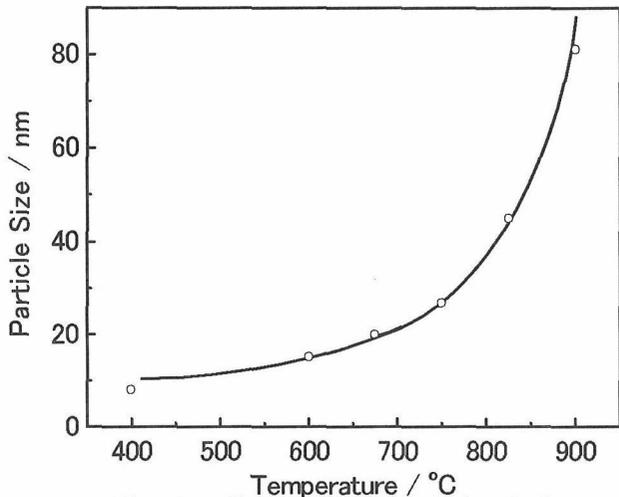


Fig. 4. Crystallite size of the CeO<sub>2</sub> as a function of the calcinations temperature.

顕微鏡で観察し、個々の粒子は単結晶であることを確認した。

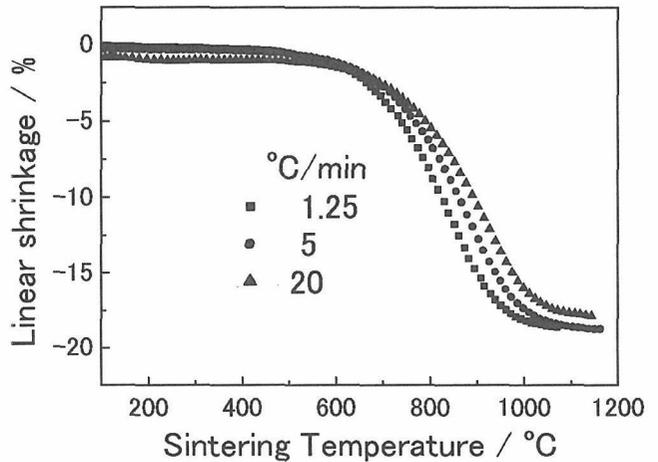


Fig. 6. Linear shrinkage varying with a heating rate

Fig. 6 に 600°C で仮焼した CeO<sub>2</sub> の線収縮の昇温速度依存性を示す。当然、昇温速度の遅い方が低温

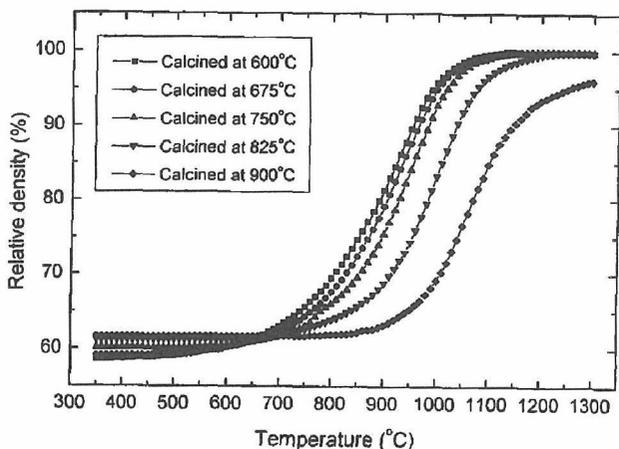


Fig. 5 Variation of relative density during CRH sintering for CeO<sub>2</sub> powders calcined at various temperatures.

で収縮する。100°~500°C の温度範囲で収縮が認められる。これは粒子表面に吸着した水や炭酸ガスが脱離したことによると考えられる。物理吸着層と化学吸着層の厚さをそれぞれ 0.2nm とすると、粒子サイズは 14nm であるので、吸着ガスの脱離による収縮は 2.5% となり、実験データとほぼ一致する。

Fig. 7 に本 CeO<sub>2</sub> 粉末の焼結性と比較するために用いた市販の μ サイズの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の SEM 写真を示す。この粉末粒子は角が多少丸みを帯びた多面体をしている。この写真からは粒子同士が接合しているように見える。そこで超音波洗浄器を用いてアルコール中に薄く分散して、SEM 観察を行ったところ、大部分の粒子は個々に分離できた。この粉末の製造元が透過型電子

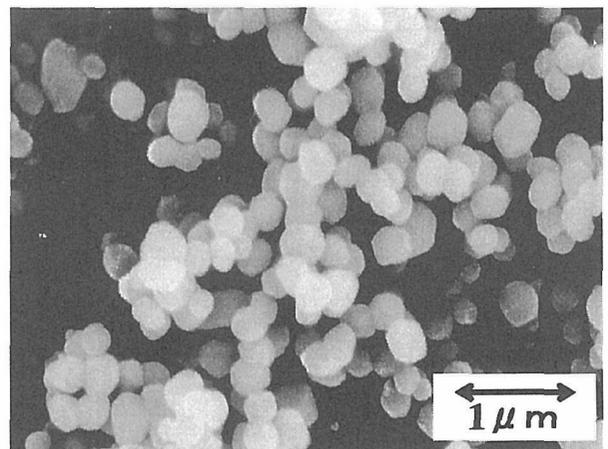


Fig.7. A commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder consisting of single crystalline particles.

### 3.3.6 等速昇温のデータの解析法

焼結速度式は一般に Eq. (2)式でまとめることができる。

$$\Delta L^{n-1} d\Delta L = K_o \exp(-E/RT) dt \quad (2)$$

$\Delta L$  は圧粉体の収縮量で、 $RT$  は通常の意味を持つ。 $E$  はち密化の活性化エネルギー、 $n$  や  $K_o$  は定数である。この式の右辺を積分すると、

$$\int_{L_i}^{L_j} \Delta L^{n-1} d\Delta L = \frac{1}{n} (\Delta L_j^n - \Delta L_i^n) \quad (3)$$

$\Delta L_j$  と  $\Delta L_i$  はそれぞれ焼結時間  $t_j$  と  $t_i$  における収縮率である。等速昇温では  $T = H_c t$  が成立するので、 $dt = dT/H_c$ 。この関係を用いて Eq.(2)式の右辺を積分する

$$\int_{t_i}^{t_j} K_o \exp(-E/RT) dt = \frac{K_o}{H_c} \int_{T_i}^{T_j} \exp(-E/RT) dt \quad (4)$$

$T_j$  と  $T_i$  は焼結時間  $t_j$  と  $t_i$  における温度である。Eq.(4) 式の右辺は非常に簡単な式であるが、代数的に積分できない。そこで、Woolfry と Bannister の近似式<sup>7)</sup>を用いると、

$$\frac{K_o}{H_c} \int_{T_i}^{T_j} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = \frac{K_o R}{H_c E} \left\{ T_j^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_j}\right) - T_i^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \right\} \quad (5)$$

を得る。温度が上昇すると上記の指数は急激に大きくなるので、

$$T_j^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_j}\right) \gg T_i^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)$$

の関係が成立する。この関係を利用すると、Eq.(5)の右辺の第2項は第1項に比べて無視できるほど小さいので省略できる。Eq.(3)の右辺とEq.(5)の右辺は等しいことを利用すると、Eq.(6)を得る。

$$\Delta L_j^n - \Delta L_i^n = \frac{K_o R T_j^2}{H_c E} \exp\left(-\frac{E}{RT_j}\right) \quad (6)$$

a)  $E$  を求める式。

昇温速度が  $H_1$  と  $H_2$  の焼結で、ある収縮率まで到達する焼結温度をそれぞれ  $T_1$  と  $T_2$  とする。2つの焼結でEq.(6)の右辺は等しいので、

$$\frac{K_o R T_1^2}{H_1 E} \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{K_o R T_2^2}{H_2 E} \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \quad (7)$$

Eq.(7)式の両辺の対数を取り、整理すると

$$E = R \ln \left( \frac{H_2 T_1^2}{H_1 T_2^2} \right) / \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

が得られる。この式から  $E$  が計算できる。

b)  $n$  の計算

$\Delta L_j \gg \Delta L_i$  と仮定する。昇温速度が  $H_1$  と  $H_2$  の焼結で、ある温度まで焼結した時の収縮率をそれぞれ  $\Delta L_1$  と  $\Delta L_2$  とする。焼結温度が同じであるので、Eq.(6)の指数は同じ値となる。これを利用すると

$$H_1 \Delta L_1^n = H_2 \Delta L_2^n \quad (9)$$

この式の両辺の対数を取り、整理して

$$n = \frac{\log(H_1 / H_2)}{\log(\Delta L_2 / \Delta L_1)} \quad (10)$$

が得られる。この式から  $n$  が計算できる。

### 3.3.7 等速昇温のデータの比較

Fig. 8 に nano サイズの  $\text{CeO}_2$  粉末と  $0.5 \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の等速昇温による収縮量の対数と焼結温度の逆数の関係を点綴した。この図から分かるように、 $\text{CeO}_2$

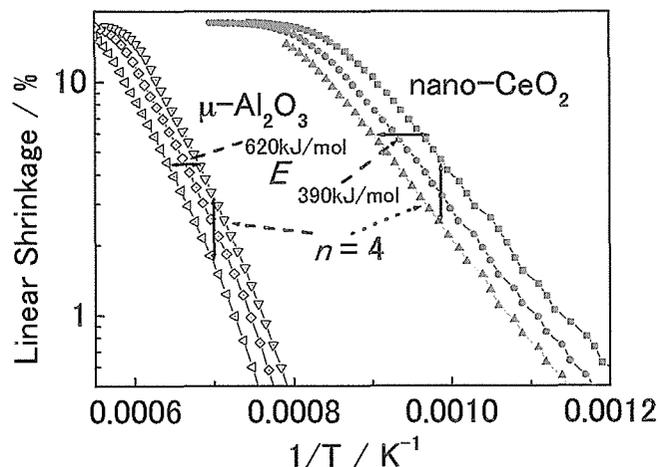


Fig. 8. Relation between measured shrinkage,  $\Delta L$ , and reciprocal temperature,  $1/T$ .

粉末は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末に比べて非常に低い温度で焼結している。これは前者の粒径が非常に小さいためである。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の収縮曲線の方が傾斜は急であり、収縮曲線間の間隔は狭い。これは Eq.(8)から分かるように活性化エネルギーが大きいためである。Fig. 8 に示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の  $E$  は  $620 \text{kJ/mol}$  であり、 $\text{CeO}_2$  粉末のそれは  $390 \text{kJ/mol}$  である。それらの値は酸素の拡散係数の活性化エネルギー<sup>8,9)</sup>とほぼ一致しており上記の解析が妥当であることが分かる。 $E$  は物質移動（原子の拡散）の難易度を評価する値であるが、焼結モードに関する情報はあまりない。これに対し、 $n$  は焼結機構や粒子の形状に依存する定数であるので、焼結モードを特徴づけるのに適している。 $n$  の値が両粉末とも  $n=4$  であった。これは多面体粒子でしかも粒界拡散が支配的な場合にのみ得られる値<sup>10)</sup>である。また、 $\Delta L$  がゼロに近い所から  $n$  は  $4$  で近似できることから、両試料とも粒子間の接合は無視できることを示している。Fig.3 の写真は不鮮明であり、粒子間の接合の程度を議論できなかったが、上記の焼結挙動の解析から粒子間の接合が無視できることを確認できた。

### 3.3.6 ナノサイズ粒子の焼結

3.3.1 で、粉末をナノサイズまで微細化すると粉体の性質が質的に変化するという報告を紹介した。今後、ナノサイズの粉末の焼結が重要になると考えられる

ので、それを検討しておくことは必要であると思ひ上記の検討を行った。Fig. 8 から得た  $n$  の値はほぼ 4 でありサブミクロンのアルミナ粉末を用いて解析した結果とまったく同じであった。また、焼結の活性化エネルギーは高温で焼成した焼結体を用いて酸素イオン交換法で直接的に測定した酸素イオン拡散の活性化エネルギーとほぼ同じであった。これらのことは、微細化しても(9)式で整理できることを示す。すなわち、ナノサイズまで微細化しても化学的性質や物理的性質が不連続に変化することはないことを意味する。

セラミックスは異方性が強いので、粒子表面やネック表面にファセットが発達することがよくある。ファセットは平面であるので、見掛け上で表面に作用する圧力はその曲率に比例するという従来の考えが成立できないことを意味する。

しかしながら、結晶質の粒子表面にファセットが発達するのは、曲面になると必然的にステップやキックという非常に大きいエネルギーを導入する必要がある、エネルギー的に不利になるからである。異種元素がステップやキックに偏析してそれらの発生のためにエネルギーが小さくなると曲面になる。高純度  $Y_2O_3$  の結晶子<sup>11)</sup>は平らな表面と鋭い角を持つが、硫酸イオンを添加すると球状になる<sup>11)</sup>のは上記の理由による。すなわち、平らな表面やファセットに面積を小さくして曲面になろうとする潜在的な力が作用するが、曲面になるとエネルギー的に過剰なステップやキックなどを導入する必要があるのでその潜在的な力は抑えられている。添加物などでステップやキックの過剰エネルギーが小さくなると潜在的な力が顕在化して曲面になる。もし、平面やファセットにそのような潜在力がないと仮定すると、平らな面が添加物などで曲面になる理由が説明できない。また、ファセットが無視できないナノサイズの粉末の焼結の駆動力も、その潜在力である考えられる。

#### 引用文献

- 1) F. Wakai et al.; *Adv. Ceram. Mater*, **1**, 259 (1986).
- 2) 新原皓一、窯業協会誌、**99**, 974 (1991).
- 3) R.E. Pashley, *Phil. Mag.*, **10**, 127 (1964)
- 4) 服部猛夫、鈴木弘茂、窯業協会誌、**79**, 387 (1971).
- 5) S. Iijima; *J.J. Appl. Phys*, **23**, L347 (1984).
- 6) C. Herring in *The Physics of Powder Metallurgy*, Ed. W.E. Kingston, McGraw- Hill, 1951.

- 7) J.L. Woolfrey and M.J. Bannister, *J. Am. Ceram. Soc*, **55** 390 (1972).
- 8) Y. Oishi, W.D. Kingery; *J. Chem. Phys.*, **33** 480 (1960).
- 9) 神谷倫代他；日本セラミックス学術論文誌, **106**, 1023 (1998).
- 10) 本誌、第3章1節。
- 11) 本誌、第2章2節。

## 第4章 固体電解質用ホタル石型化合物の合成と固体電解質の高性能化に関する研究

本章では、ホタル石型化合物であるジルコニア( $ZrO_2$ )とセリア( $CeO_2$ )に着目し、その燃料電池用酸化物固体電解質としての特性が微細構造により、どのように影響をうけるのかを検討し、高性能化のための手法を検討することとした。

ジルコニア系酸化物においては、イットリア安定化ジルコニアとイットリビア安定化ジルコニアという2種類の安定化ジルコニアに着目し、その粒界抵抗をいかにして、低下させることができるのかという点について検討を行った。(4.1.1から4.1.2まで)

セリア系酸化物においては、希土類酸化物を添加したセリアの原子レベルでの微細構造と固体電解質特性の関係を検討し、高性能化に必要な原子レベルにおける微細構造と、そうした微細構造をつくりだすための手法(最適組成選定法及び合成手法)について検討を加えることとした。(4.2.1から4.2.3まで)

### 4.1 ジルコニア系固体電解質( $ZrO_2$ )の粒界抵抗低減に関する研究

#### 4.1.1 アルミナ微粒子を用いた粒界抵抗低減に関する研究

ジルコニア系固体電解質は、現在、主として800度以上のいわゆる高温領域における燃料電池用固体電解質として、実用化の検討が進んでいる。なかでも8モル%イットリア( $Y_2O_3$ )をジルコニウム元素に置換固溶させたイットリア安定化ジルコニアは、もっとも活発に検討が進められている材料である。しかし、イットリア安定化ジルコニアは、ジルコンサンド( $ZrSiO_4$ )を出発原料にしたオキシ塩化ジルコニウムを原料に用いていることから、100ppm以下のレベルでシリカ( $SiO_2$ )を不純物として含有し、このわずかなシリカが、粒界にきわめて薄い薄膜状態で残存することで、安定化ジルコニア中の酸化物イオンの拡散を阻害することが知られている。

これまでの研究では、アルミナ( $Al_2O_3$ )を1モル%ほど安定化ジルコニアに添加することで、粒界に残存している、きわめてわずかな $SiO_2$ を、三重点に析出したアルミナ周辺に集めて粒界の浄化をはかる方法(アルミナスカベンジング)が検討されてきた。しかし、そうしたスカベンジング効果は、主として粒界における抵抗値の変化をもとに、そのメカニズムが議論されており、これまで、粒界にきわめて微量に残存したシリカが、実際にアルミナ近傍に集められているという現象を直接

観察した例はなく、メカニズムの解明には、アルミナスカベンジングにおける微細構造変化と電気的特性の変化の関係を精査する必要があった。

そこで、本研究では、アルミナを分散したジルコニアとアルミナを添加していない通常のジルコニアの粒界を高分解能SIMS(二次電子質量分析計)により精査することにより、直接的に抵抗要素であるシリカが粒界から三重点近傍に集まる現象の観察を行い、粒界抵抗低減の機構の検討を行うことを通して、より勘弁で有効な新たな粒界抵抗低下方法の提案を行うことを目的として実験を行った。

図4-1には、8モル%イットリアを固溶したジルコニア(東ソー(株)製、以下8YSZと略す)と、このジルコニアに、1モル%のシリカ( $SiO_2$ )を添加した試料(以下8Y1Sと略す)、8Yをジルコニアボールを用いて24時間エタノール中で粉砕した試料(以下、8Ymillとする)及び1モル%アルミナを添加した試料粉末を、空气中1500度または1600度の温度で焼結し、その焼結体の400度におけるインピーダンスを測定して、その結果をコールコールプロットした結果を示す。

この図から、通常のジルコニアには、図4-1のように小さな半円で現れる粒界抵抗に帰属される抵抗成分が観察された。この粒界抵抗は、主と

してジルコニア焼結体中にわずかに残存していたシリカが、粒界で薄膜状に広がり、粒界における酸化物イオンの拡散を妨げたことに起因すると考察される。この抵抗値は、ボールミル粉砕によ

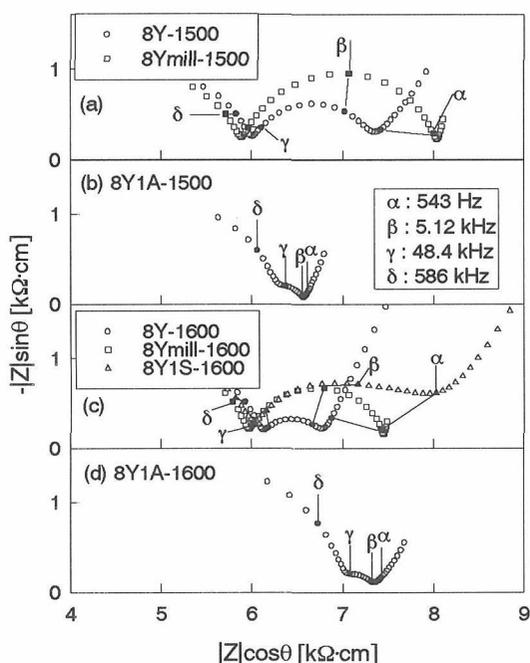


Fig.4-1 Complex impedance spectra of samples measured at 400°C in air. The 8Y1S-1600 means the 8YSZ with the addition of 1 mol% SiO<sub>2</sub> sintered at 1500° and 1600°C for 4h.

ても増大していることから、粉末の粉砕中に、ジルコニアボールに含まれるわずかな SiO<sub>2</sub> が不純物として、粉末中に混入したことにより、焼結体中の粒界抵抗値が増大したものと考えられる。

ドレナン (Centre for Microscopy and Microanalysis, The University of Queensland, Australia) らは、この粒界抵抗低減の効果をアルミナスカベンジング効果と名付け、高分解能を有する透過型電子顕微鏡を用いて、粒界近傍の不純物の分布を詳細に検討し、粒界抵抗値が大きく低下した試料では、主として3重点に SiO<sub>2</sub> が集まり、それまで粒界にきわめて薄い膜として存在していた SiO<sub>2</sub> は、消失していることを詳細な微細構造観

察を通して、明らかにした。本研究でも、ドレナンらが指摘するようなアルミナ添加効果は明確に確認されたが、一方で、この試料を 1600 度の温度で焼結した場合には、アルミナの添加効果は、粒界においては認められるものの、粒内抵抗がかえって増大することも明らかになった。この理由としては、1600 度におけるアルミナのジルコニアへのわずかな固溶により、イオン伝導に寄与する酸素欠陥量が減少し、あわせて絶縁性の反応生成物が粒内に共存することで、粒内の抵抗が高まったものと推察された。

図 4-2 には、アルミナを 1 mol% 添加し、1600 度で焼結を行った試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) による、焼結体表面の観察結果を示す。この図から、1600 度の温度において焼結した試料の粒径は、1500 度の焼結体中の粒径とくらべてわずかに大きい、緻密な組織をしていることから、粒内の抵抗の増大は、主として添加したアルミナの粒内への固溶によるものと考えられる。1600 度において焼結を行った試料は、粒内の抵抗値が増大し、結果として、粒内

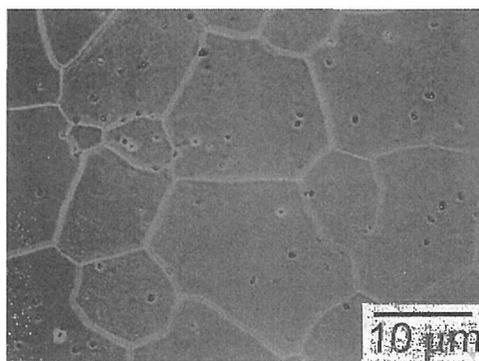


Fig.4-2 Scanning electron micrograph of 8Y1A sintered at 1600°C for 4h.

と粒界の抵抗値をあわせた全抵抗値の低下にはつながらなかったものの、粒界における抵抗値低減効果は明瞭に現れていることと、1500 度において焼結を行った試料に比して、粒径がわずかに大きく、粒界などに空孔も認められないことから、S I M S による分析に適していると判断し、粒界における抵抗値低減効果のメカニズムの検討には、

この 1600 度において焼結した試料を用いることとした。

図 4-3 には、1600 度で焼結したアルミナ無添加の試料表面について、高分解能 SIMS を用いて、 $^{28}\text{Si}$  のマッピングを行った結果を示す。この図の(a)から、粒界には Si が分布しており、ppm レベルの不純物が薄膜状に粒界に分布していることが再確認された。

また、図 4-3(b)はアルミナを添加した試料について同様に SIMS を用いて粒界を分析した結果を示したものであるが、(a)と比較すると明らかにおり、粒界に分布していた Si は 3 重点に集まっていることが、SIMS のマッピングによっても明瞭に観察された。

以上のことから、ドレナンらが提案した

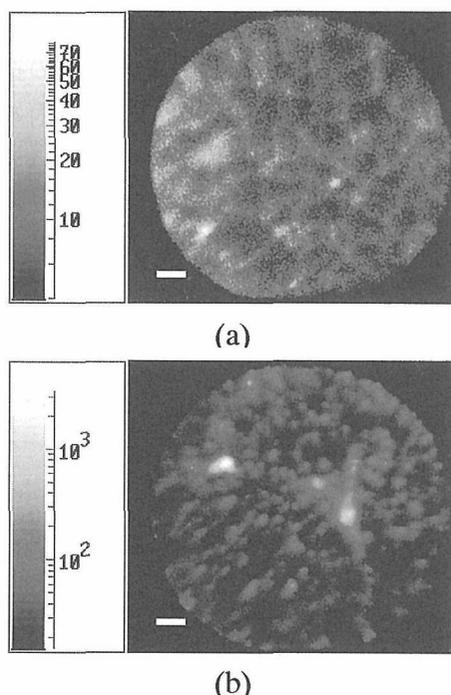


Fig.4-3 Secondary ion images of  $^{28}\text{Si}$ - for (a) 8Ymill-1600 (acquisition time 601 seconds.) and (b) 8Y1A-1600 (acquisition time 300 sec.)

アルミナ・スカベンジング効果におけるメカニズムは、本実験の分析制度の範囲内で妥当であることが再確認された。

これまででは、微量なアルミナ粒子の添加が粒界抵抗低減に与える影響について、SIMS を用

いて検討したので、以後は、微量なアルミナ粒子の分布が、粒界抵抗低減に与える影響について検討することとした。

実験に用いたアルミナは平均粒径 0.3 ミクロンの微粒のアルミナと平均粒径 1 ミクロンのアルミナの 2 種類であり、この 2 種類のアルミナを、ボールミルまたは、エタノール中での超音波分散法により混合し、ジルコニア中における分布状態の異なる 2 種類の試料を作製した。

焼結条件及び混合条件の異なる 3 種類の焼結体表面の SEM 観察の結果からは、平均粒径が 0.3 ミクロンのアルミナ微粒子は主として粒界近傍に集まり、平均粒径 10 ミクロンのアルミナ粒子を用いた場合とは、明らかに異なる組織を示すことが確認された。こうして得られた 3 種類の焼結体を 1500 度または 1600 度で焼結した場合のインピーダンスの周波数依存性を図 4-4 にコール・コールプロットにより示した。

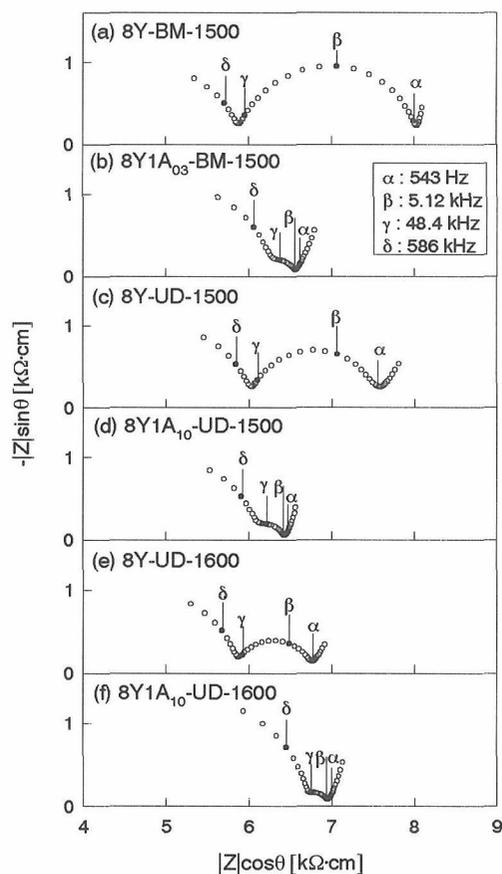


Fig.4-4 Complex impedance spectra of the samples measured at 400°C in air.

この図からは、粒径の異なるアルミナを用いた場合の違いは、明瞭ではなく、添加したアルミナの粒径に依存せずほぼ同じ傾向を示すように見える。そこで、焼結体の粒径をもとに単位面積あたりの粒界密度を見積もり、この粒界密度あたりの粒界抵抗値を[1]式に示した $R_{gbs}$ として、通常の粒界抵抗である $R_{gb}$ との比較を図4-5において行った。

$$R_{gbs} = \rho_{gb} / D \quad [1]$$

[1]式において、 $\rho_{gb}$ は粒界抵抗値、 $D$ は粒界密度(number/cm)をそれぞれ表すものとする。

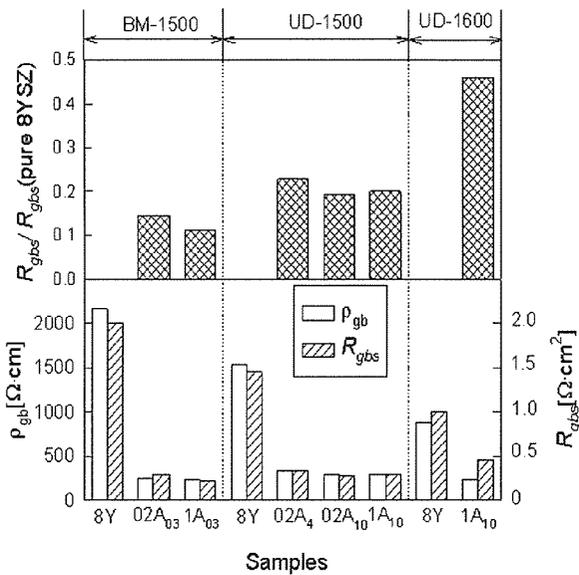


Fig.4-5 The grain-boundary resistivity ( $\rho_{gb}$ ), resistance per unit grain-boundary area ( $R_{gbs}$ ), and  $R_{gbs}(8YSZ-Al_2O_3)$  normalized by  $R_{gbs}(\text{pure } 8YSZ)$  from the same powder preparation method as a reference) of the samples. (measured at 400°C)

図4-5から、 $R_{gb}$ の比較では明瞭ではなかった粒界抵抗の違いが、 $R_{gbs}$ における比較により、その差が確認できることが分かった。

図4-6には、平均粒径の異なるアルミナを用いた2種類の試料を用いて、焼結体密度、焼結体平均粒径、粒界抵抗 $R_{gb}$ 、規格化された粒界抵抗 $R_{gbs}$ 及び粒内抵抗 $R_{gi}$ の関係をまとめて示した。

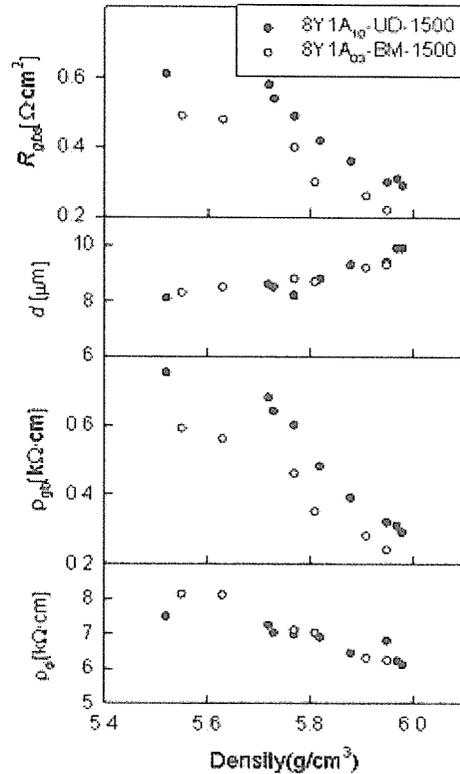


Fig.4-6 Grain-interior resistivity ( $\rho_{gi}$ ), grain-boundary resistivity( $\rho_{gb}$ ), mean grain size( $d$ ), and resistance per unit grain boundary area ( $R_{gbs}$ ) at 400°C with the variations of sample densities.

この図からも明確に分かるように、規格化された粒界抵抗値 $R_{gbs}$ を用いて比較することにより、平均粒径0.3ミクロンのアルミナを用いて、焼結体内に良好な分散状態を作った試料が、より粒界抵抗値低減の効果が大きいことが分ったが、10ミクロンのアルミナを用いた場合でも、スカベンジング効果は現れることから、粒界内での $SiO_2$ のアルミナ粒子近傍への拡散はきわめて速く、分散状態が悪い場合においても、粒界内を $SiO_2$ は拡散し三重点に集まる効果が現れることが分った。

そこで、この2種類の試料を用いて、前節と同様にSIMSによる $^{28}Si$ の元素マッピングと $^{27}Al$ の $^{16}O$ のマッピングを行い、分散状態の悪い、10ミクロンの平均粒径を有するアルミナを用いた場合、どのように粒界近傍に $SiO_2$ が集まるのかを精査することとした。図4-7にSIMSによ

りマッピングを行った結果を示す。

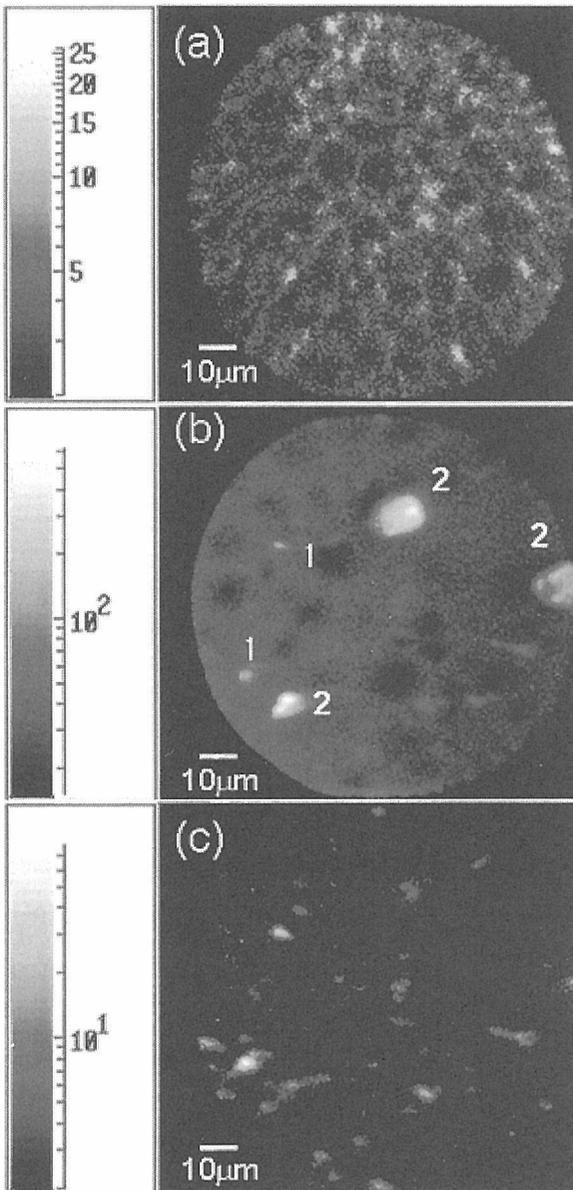


Fig.4-7 Secondary ion images of (a)  $^{28}\text{Si}^-$  for 8Y-UD-1600 (acquisition time 900 sec.), (b)  $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^-$  for 8Y1A10-UD-1600 (acquisition time 180 sec.) and (c)  $^{28}\text{Si}^-$  for 8Y1A10-UD-1600 (acquisition time 300 sec.).

アルミナを添加していない焼結体試料には、 $\text{SiO}_2$ が粒界に薄く分布しているものの、平均粒子径10ミクロンのアルミナを添加した焼結体では、粗粒のアルミナがジルコニア粒子の近傍に存在し、そのアルミナの周囲及びアルミナ粒子間の三重点にも $\text{SiO}_2$ が集まることが明らかになった。この結

果は、アルミナ粒子がスカベンジング効果の起点にはなるものの、粒界内の $\text{SiO}_2$ の速い拡散により、粒界の $\text{SiO}_2$ は三重点に移動し、そこでトラップされることで、粒界から抵抗成分である $\text{SiO}_2$ が取り除かれ粒界抵抗が低下するというを示唆している。

以上の結果から、示唆された点をまとめると、

- 粒界内の $\text{SiO}_2$ の拡散速度はきわめて速く、粒界抵抗低下の効果は、この粒界内部の $\text{SiO}_2$ の拡散をいかに促進するかがカギとなる。
- アルミナ粒子は、粒界抵抗値低減の起点とはなるものの、その分布状態、微細粒化の影響は必ずしも大きくはない
- アルミナを添加した場合、1600度程度の温度で、容易にジルコニアとの反応がおり、その結果、粒界の抵抗値は低下するものの、粒内の抵抗は、かえって増大する。
- アルミナ・スカベンジング現象の上記の短所を克服するためには、粒界における $\text{SiO}_2$ の拡散がはやいことを利用した、新たなスカベンジング法の提案が必要である。

などがあげられる。

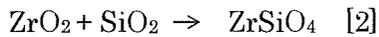
そこで、本研究では、従来のアルミナ・スカベンジング現象の理解をもとに、新しい粒界抵抗低下方法を提案することを目的に、以後の研究を継続して実施することにした。

#### 4.1.2. アルミナ粒子等の添加物を用いない、新たなスカベンジング効果に関する研究

本節では、前節までの研究において明らかになったアルミナ・スカベンジング効果の特徴を最大限に活用した、アルミナなどの添加物を用いない、あらたなスカベンジング効果の検討を行った。

粒界中で $\text{SiO}_2$ は容易に拡散するのであれば、この $\text{SiO}_2$ とジルコニアを粒界内部または三重点近傍で、以下の[2]式に基づく反応によりジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ )にかえることで、酸化物イオンの拡散の妨げとなっていた粒界内部の連続した薄膜状 $\text{SiO}_2$ の

中に、酸化物イオンの通路を開けることが可能になり、結果として、アルミナを理想的に添加した場合と同じ効果が得られるはずであるという仮定のもと、 $ZrSiO_4$  の生成を促進する焼結条件の検討をおこなった。



著者らは、本研究に先立ち、高純度  $ZrSiO_4$  の合成法の検討及びその生成機構に関する研究を系統的に行っており、その結果、 $ZrSiO_4$  の生成反応には以下に示す特徴があることを明らかにしている。

- a)  $ZrSiO_4$  の生成反応は核生成反応律速である。
- b) 核の発生は  $1150$  度から  $1200$  度程度の温度領域でもっとも活発に行われる。
- c) 上記温度領域を上回る温度領域では、 $ZrSiO_4$  の粒成長が促進し、核の発生は抑制される。
- d)  $ZrSiO_4$  は、不純物が共存した場合、熱解離温度が本来の  $1800$  度から低下し、イットリアなどの不純物が共存した場合、 $1500$  度以上の温度で熱解離し、 $ZrO_2$  と  $SiO_2$  に分解する。

以上の知見を利用して、本研究では、以下のような作業仮説をたて、実験をおこなった。

本研究における作業仮説：

- a) 粒界に存在する  $SiO_2$  を  $ZrO_2$  と反応させるためには、核生成が活発になる  $1200$  度前後の温度で、長時間保持したのち、焼結を行う必要がある。
- b) 上記のステップで、 $ZrSiO_4$  の前駆体が生成する。
- c)  $ZrSiO_4$  前駆体の生成により、粒界に連続した薄膜として存在し、粒界の抵抗を著しく高めていた  $SiO_2$  は、一部が  $ZrSiO_4$  になることで、不連続な絶縁層として、粒界に残ることになる。
- d) 緻密化のために引き続き、 $1500$  度以上の高温で焼結することにより、粒界に生成した  $ZrSiO_4$  前駆体は熱分解し、もとの  $SiO_2$  と  $ZrO_2$  にもどる。

- e) 上記プロセスを経ることで、粒界に連続的に存在していた  $SiO_2$  薄膜を効果的に切断し、 $ZrO_2$  粒内の酸素欠陥構造には大きなマイナスの影響を与えることなく、結果として酸化物イオンの通路を粒界に確保することが可能になる。

以上の考えが実現すれば、アルミナなどの微量添加物を用いることなく、焼結条件を最適化することで、効果的な粒界抵抗低下効果が得られるはずである。

以上の考えのもと、実験をおこなった結果を図 4-8 に示す。アルミナを添加していない 8 モル% イットリアを固溶したジルコニア粉末を成形し、 $1200$  度で 40 時間保持した後、 $1500$  度または  $1600$  度において焼結をおこなった結果、粒界の抵抗値は、大きく低下し、ほぼアルミナを微量に添加した場合と同等の効果が得られることが明らかになった。

本結果において特記すべき点は、 $1600$  度において、焼結をおこなった試料においても、粒内の抵抗は増加することなく、 $1500$  度の場合と同様な効果を確認した点にある。このことは、これまで検討されてきたアルミナを微量添加した方法によらずとも、容易に粒界の抵抗を最小化することが出来ると云うことを示しており、この点が注目に値する。

本研究では、 $ZrSiO_4$  前駆体を利用した方法という意味から、本方法をプレカーサー・スカベンジングと名付け、以後この名称を、アルミナ・スカベンジングと対比する言葉として用いることにする。

図 4-9 には、アルミナ・スカベンジングとプレカーサー・スカベンジングの効果を比較する目的で、 $1500$  度及び  $1600$  度で焼結した試料の粒界抵抗 ( $R_{gb}$ ) 及び規格化した粒界抵抗 ( $R_{gbs}$ ) を、上記 2 種類の方法で比較した結果をまとめて示した。

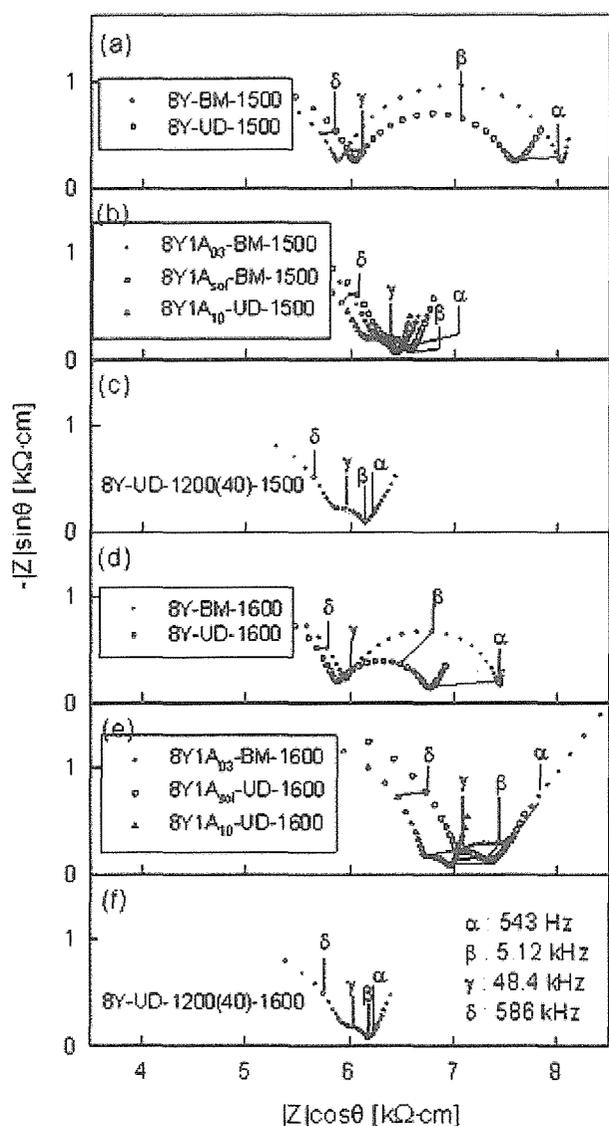


Fig.4-8 Complex impedance spectra of samples measured at 400°C in air. BM: ball milling, UD:Ultra-sonic dispersion, Ax:x $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (40):holding time 40h,

この図から1600度で焼結した試料では明瞭にプレカーサー・スカベンジングによる粒界抵抗低下の効果が、アルミナ・スカベンジングの場合に比して大きく現れており、その有効性が示されているが、1500度の焼結体においても、わずかではあるが、規格した粒界抵抗値と比較すると、アルミナ・スカベンジングより、本研究で提案しているプレカーサー・スカベンジングによる方法が粒

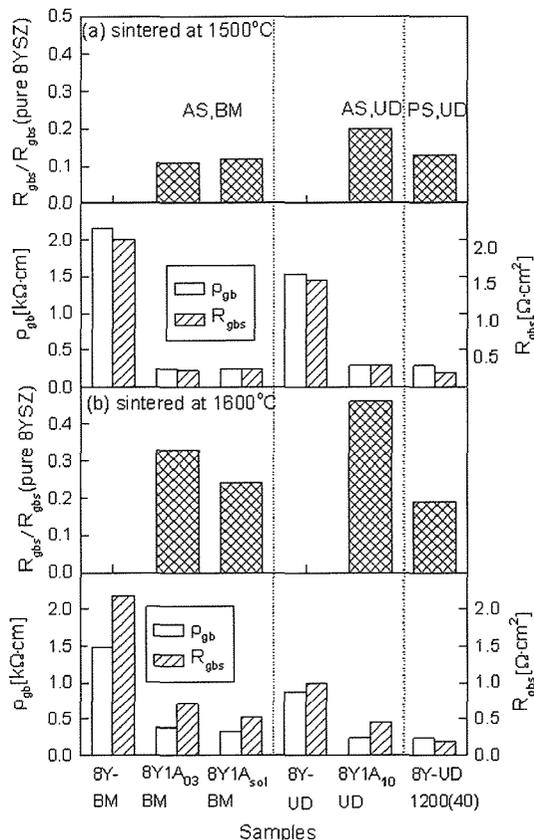


Fig.4-9 Grain-boundary resistivity ( $p_{gb}$ ), resistance per unit grain-boundary area ( $R_{gbs}$ ) and scavenging factor (SF) at 400°C of the samples sintered at (a) 1500 and (b) 1600°C. (AS : scavenging by alumina addition, PS : precursor scavenging)

界抵抗の低下効果が大きく現れていることが分かる。このことは、焼結の過程におけるジルコン・プレカーサー作製プロセスが、焼結体のすべての粒界で均一に起こることから、微量な成分を添加することで、粒界抵抗を低下させる、これまでのアルミナ・スカベンジング法に比して、より大きな効果を発揮させる結果につながったものと考察される。

図4-10には、1600で焼結を行った、粒界抵抗低減の処理を施していない8YSZ、プレカーサー・スカベンジングを施した8YSZ及びアルミナ・スカベンジングを施した3種類の試料の微細構造を高感度SIMSによる2次元元素マッピングを行った結果を示す。

この図から、未処理の8YSZの粒界には、Siが分散しているがアルミナ・スカベンジングを施した試料は、粒界に分散した微量なAlの周囲にSiが集まっている様子が明瞭に観察される。一方プレカーサー・スカベンジングを施した試料においては、SIMSの感度では、明瞭なSiの粒界での拡散は認められなかった。

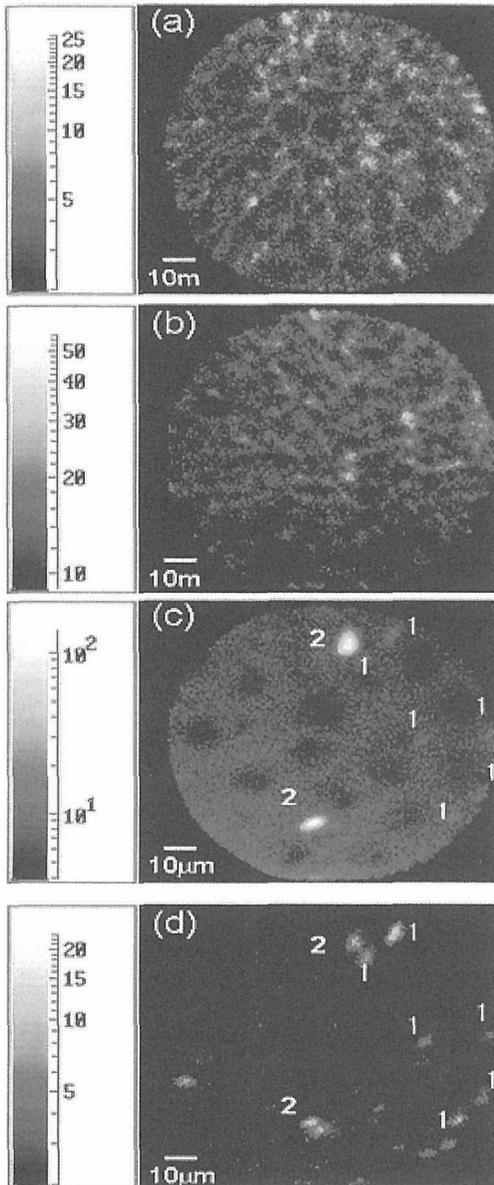


Fig.4-10 Secondary ion images of (a)  $^{28}\text{Si}$ - for 8Y-UD-1600 (acquisition time 1202 sec.), (b)  $^{28}\text{Si}$ - for 8Y-UD-1200(40)-1600 (acquisition time 1202 sec.), (c)  $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}$  - for 8Y1A10-UD-1600 (acquisition time 1202 sec.) and (d)  $^{28}\text{Si}$ - for 8Y1A10-UD-1600 (acquisition time 901 sec.).

しかし、図4-8、4-9及び4-10の結果か

ら、ジルコンプレカーサーが粒界内で生成したのち、高温での焼結により、このジルコンプレカーサーが分解する過程を経ることで、粒界において連続した状態で存在していた $\text{SiO}_2$ 層が、粒界のいたるところで、切断され、その結果として酸化物イオンが、1つの粒子から別の粒子へと拡散していく際の通り道が、粒界内に確保されたことが、粒界の抵抗を微量成分を添加することなく低下させることにつながったものと考察した。

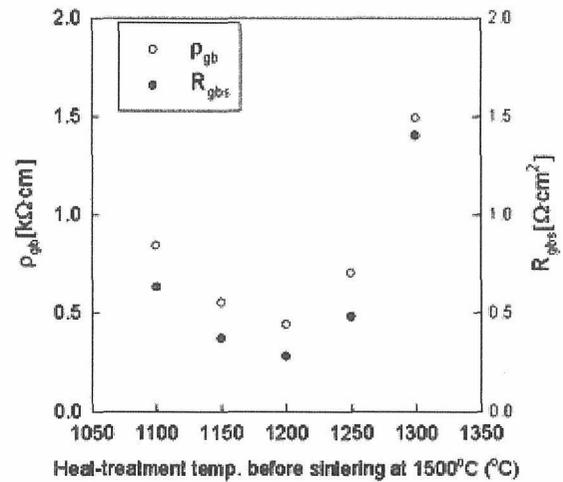


Fig.4-11 Grain-boundary resistivity( $\rho_{gb}$ ) and resistance per unit grain-boundary area( $R_{gbs}$ ) at 400°C with varying heat-treatment temperatures before sintering at 1500 °C. (Starting powder : 8Y-UD, Heat-treatment time : 10h)

図4-11には、プレカーサー・スカベンジング処理の効果がどの温度で、最大限に発揮するのかを調べる目的で、1100度から1300度までの各温度で、熱処理を行った後、1500度、4時間焼結を行った試料の粒界抵抗 ( $R_{gb}$ ) 及び規格化された粒界抵抗 ( $R_{gbs}$ ) の関係をまとめて示した。

この図から分かるとおり、本研究における予想通り、ジルコンの核生成反応がもっとも盛んになる温度である1200度における熱処理（プレカーサー・スカベンジング処理）を行ったのち、高温において焼結を行った試料が、もっとも粒界抵抗の低下効果が大きく、粒成長が優先し、核

生成反応が阻害される1300度程度の高温での処理を施した試料では、粒界抵抗低下の効果は十分にあらわれない結果となった。この傾向は、当初の作業仮説の妥当性を裏付けるものであると考えられる。

図4-12には、プレカーサー・スカベンジング処理を1200度で行った際の、処理時間が、その後の焼結体中の粒界抵抗低下にどのような影響を及ぼすのかを調べた結果を示す。あわせて図中には、比較のために、アルミナ・スカベンジング処理を用いた場合の粒界抵抗値を斜線で示した。

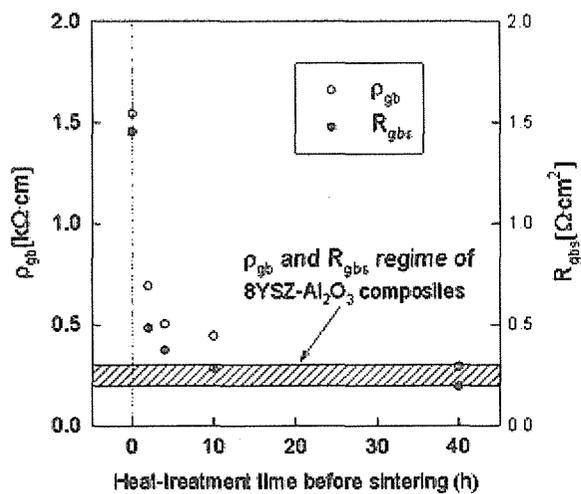


Fig.4-12 Grain-boundary resistivity( $\rho_{gb}$ ) and resistance per unit grain-boundary area( $R_{gbs}$ ) at 400°C with varying heat-treatment times before sintering at 1500°C. (Starting powder : 8Y-UD, Heat-treatment temperature : 1200°C)

この図から、熱処理時間をのばすに従い、急速に粒界抵抗値は低下し、熱処理時間 10時間において、ほぼアルミナ・スカベンジング処理と同等の効果が得られ、40時間の熱処理では同等または、それ以上の粒界抵抗低下効果が現れることも明らかになった。図4-11と図4-12の結果は、粒界に微量に残存していたSiO<sub>2</sub>が、1200度の熱処理により、粒界内で、主要成分であるジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)と反応し、ZrSiO<sub>4</sub>の核を作り、この反応をへて高温において再び、熱解離により

ZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>に分解することで、酸化物イオンが粒子間を拡散するための通路をつくるのが可能になるという、本研究の作業仮説の妥当性を裏付ける結果であると考えられる。

これまでの考察を簡単な模式図にして図4-13に示す。

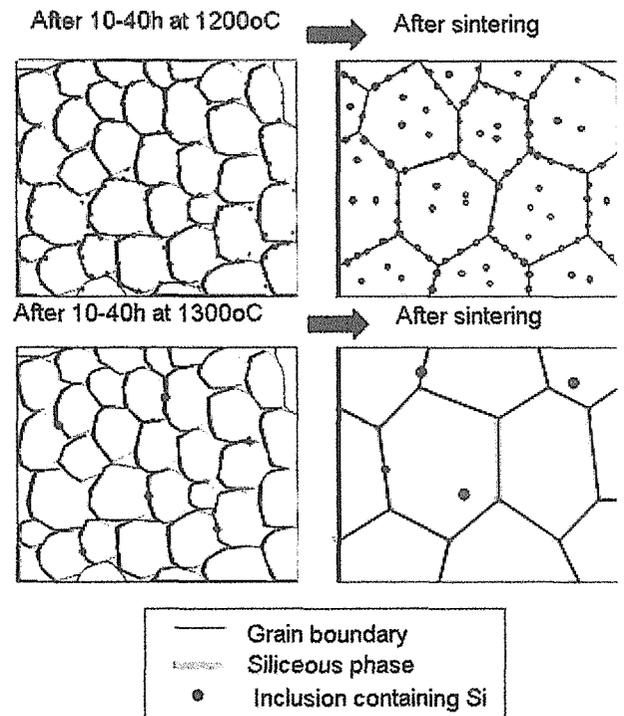


Fig.4-13 The schematic diagram showing the suggested mechanism of precursor scavenging

ジルコンの核生成をもっとも活発化させる1200度付近の温度での熱処理により、粒界に連続的に存在していた不純物SiO<sub>2</sub>は、粒内でジルコン・プレカーサーとなり、その後の高温での焼結で再度、熱解離によりZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>に分解するが、その際、連続して粒界に存在していたSiO<sub>2</sub>層は、不連続化し、その結果として酸化物イオンの拡散経路が確保させることから、粒界抵抗の大幅な低下が達成される。一方、1300度以上での高温で熱処理は、核発生よりも、粒成長を促進し、核の発生を抑制することから、焼結後もSiO<sub>2</sub>層はまだ、一部をのぞいて連続的に存在し、酸化物イオンの粒子間の拡散をさまたげ、粒界抵抗の低下効果が十分に現れなかったものと考えられる。

次に本節では、従来のアルミナを微量に用いる粒界抵抗低下効果（アルミナ・スカベンジング効果）にかわる新しい方法として、ジルコン・プレカーサーを生成させる、プレカーサー・スカベンジング効果の有効性について検討した。本節では、本研究で新たに提案した、プレカーサー・スカベンジング効果が、どの程度の量の  $\text{SiO}_2$  の除去に効果的に機能しうるのかを検討した。

図4-14には、プレカーサー・スカベンジング処理を施した後に1500度において焼結した場合と、そうした処理をせずに1500度において焼結した際の粒界の  $\text{SiO}_2$  量と粒界抵抗の関係をコール・コールプロットを用いて検討した結果を示す。

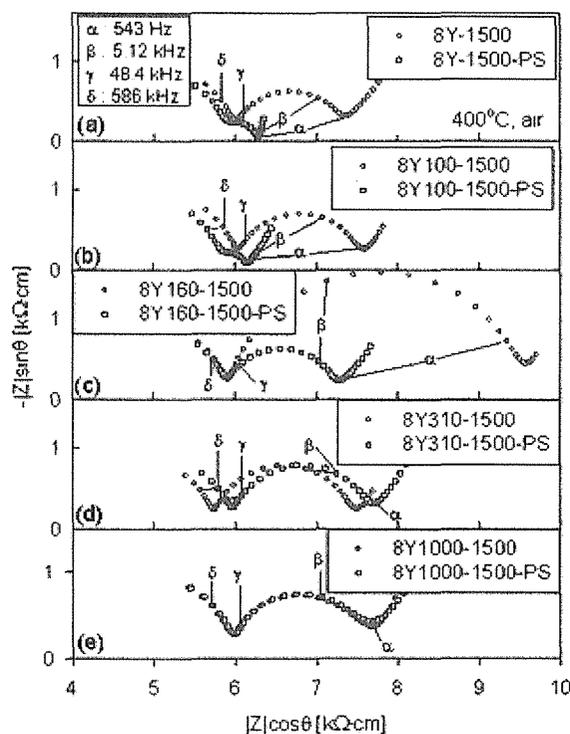


Fig.4-14 Impedance spectra measured at 400°C in air for the samples sintered at 1500°C with and without precursor scavenging.

その結果、100ppm 程度までの微量な  $\text{SiO}_2$  が粒界に共存した場合には、この処理の効果が明瞭に現れることが分かった。

図4-15には、焼結温度を1600度にした

場合の、プレカーサー・スカベンジング処理を行った場合と、行わない場合の違いを図4-14と同様にコール・コールプロットを用いて比較した結果を示す。

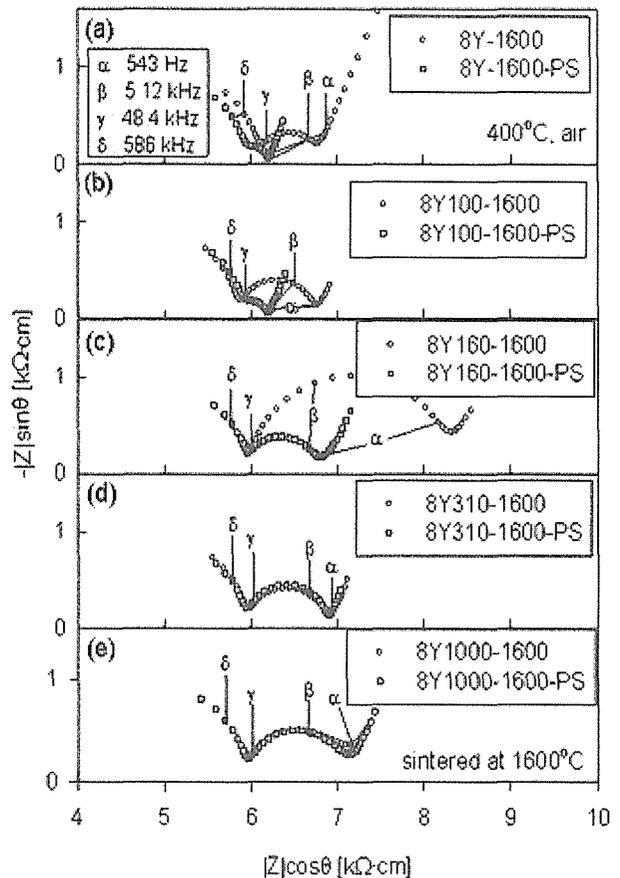


Fig.4-15 Impedance spectra measured at 400°C in air for the samples sintered at 1600°C with and without precursor scavenging.

この結果も1500度において焼結した試料において観察された結果同様、100ppm 程度の量の  $\text{SiO}_2$  が粒界に残存する場合には、明瞭な粒界抵抗低下効果を示し、それ以上に過剰な  $\text{SiO}_2$  が共存する場合には、十分に効果が発現しないことが分かった。

こうした結果は、粒界という限られた空間において、粒内を構成している  $\text{ZrO}_2$  と接する  $\text{SiO}_2$  の量を考えれば、ほぼ妥当な量であり、この結果もまた、本研究で提案したプレカーサー・スカベンジングの機構を裏付けるものであると考えられる。

図4-16では、図4-14及び図4-15に示した結果を焼結体中の粒径及び規格化した粒界抵抗 ( $R_{gbs}$ ) の関係に注目して整理した。この図から、プレカーサー・スカベンジング処理 (1200度における熱処理) を行った試料は、焼結体中の粒径がわずかに小さくなる傾向にあり、この粒径の違いと粒界密度を考慮にいれた規格化された粒界抵抗 ( $R_{gbs}$ ) の比較から、100ppm 程度の  $SiO_2$  に対して、本研究で提案する処理の効果が現われていることが分かる。また、160ppm 程度の  $SiO_2$  が粒界に存在した場合に粒界抵抗が他の試料と比較して、

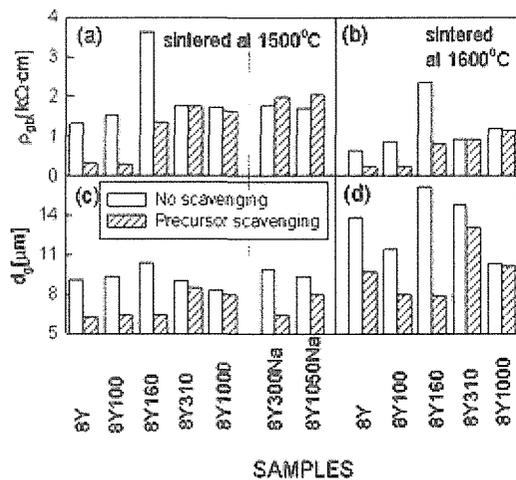


Fig.4-16 The average grain sizes ( $d_g$ ) and the grain-boundary resistivities ( $\rho_{gb}$ ) of the samples with and without scavenging

異常に大きくみえるのは、実験手順の中で、160ppm の  $SiO_2$  を添加する工程で、 $SiO_2$  の片析などがおこり、160ppm の量の  $SiO_2$  を添加した一連の試料のみ、見かけ上、粒界抵抗が著しく高くなったものと推察される。

図4-17は、プレカーサー・スカベンジング処理の効果をより正確に見積もるために、プレカーサー・スカベンジング処理を行った場合と、行わなかった場合の双方について規格化された粒界の抵抗 ( $R_{gbs}$ ) を算出し、その比を  $SiO_2$  の添加量との関係において整理した結果を示す。この結果もまた、プレカーサー・スカベンジング処理

効果が100-160ppm程度の  $SiO_2$  に対して有効に機能することを示していることを示した。また、 $SiO_2$  とともに、原料粉末に含まれる可能性がある  $Na$  についても、その添加の効果を比較の為に検討したが、やはり、 $Na$  を添加した場合には、 $Na$  と  $ZrO_2$  の間の反応は起こりにくいことから、

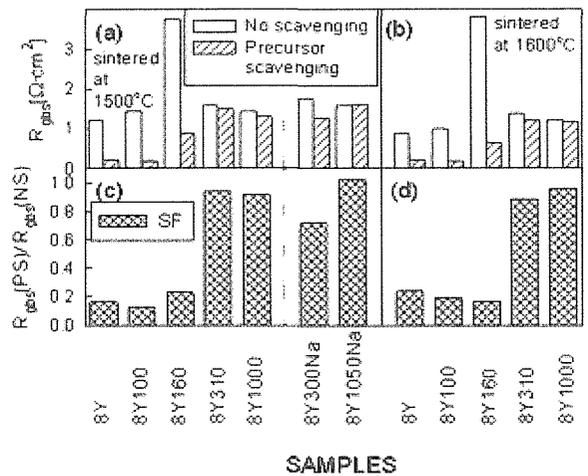


Fig.4-17 The resistance per unit grain-boundary areas ( $R_{gbs}$ ) and scavenging factors ( $R_{gbs} (PS)/R_{gbs} (NS)$ ) of the samples. (PS: Precursor Scavenging, NS: No Scavenging)

$Na$  は粒界に残存し、かえって粒界抵抗を増大させる結果となっていた。

本節では、前節で提案した、微量成分をもちいない、粒界抵抗低下手法としてのプレカーサー・スカベンジング効果が、どの程度の  $SiO_2$  量まで機能するのかを検討した結果、100-160ppm 程度の  $SiO_2$  が粒界に共存した場合には十分に効果を発揮し、それ以上に過剰に存在した場合には、もはやその効果は期待できないということも明らかになった。

こうした結果は、粒界内の微量な  $SiO_2$  と粒内を構成する  $ZrO_2$  の界面で、ジルコン・プレカーサーが形成されるという本研究の考察を裏付けるものであると考えられる。

次に、これまで議論してきた  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_2$  ( $YSZ$ ) と同様の特性を示すことが知られている、

8 mol%  $Yb_2O_3$  を固溶した  $Yb_2O_3$  安定化  $ZrO_2$  (YbSZ) について、粒界抵抗の低下効果 (スカベンジング効果) がどのように現れるのかを検討することにした。

図4-18には、 $SiO_2$  を 100ppm 含む 8YbSZ 焼結体と  $SiO_2$  が検出限界以下の 8 YbSZ の試料を用いて、1000 度から 1300 度の温度範囲を  $0.1^\circ C/min$  の速度で昇温させて、 $SiO_2$  と  $ZrO_2$  の反応生成物である  $ZrSiO_4$  の核発生を促進させた試料 (図中において HT : Heat Treatment の略語を付した試料) とそうした熱処理を施さずに、1500 度または 1600 度において焼結を行った焼結体の粒界抵抗の違いをまとめて示した。

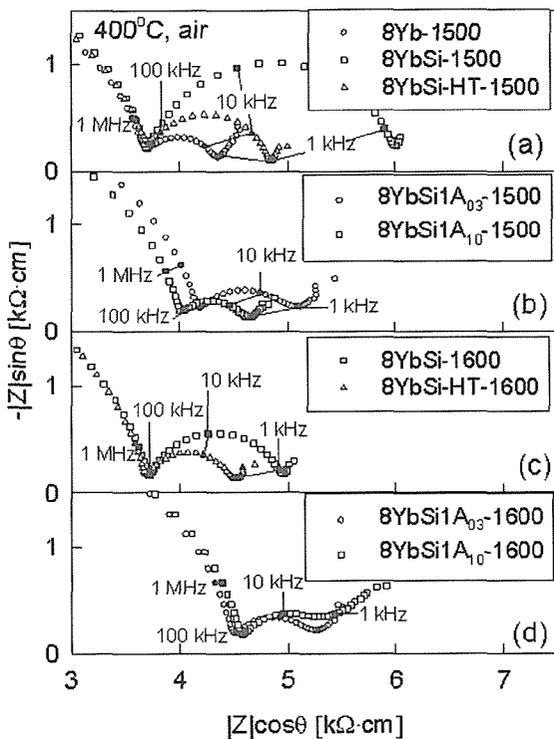


Fig. 4-18 The complex impedance spectra of the samples at  $400^\circ C$  in air.

この図から、YbSZ においても、YSZ 同様に 1500 度の温度で焼結した試料には、原料の  $ZrO_2$  に含まれていたと推察される  $SiO_2$  による粒界抵抗が確認され、この粒界抵抗値は粒径 0.3 から 1 ミクロン程度のアリミナを用いることで、大幅に低下 (アリミナ・スカベンジング効果) し、先に示したアリミナなどの添加物を加えずに熱処理 (プレカー

サー・スカベンジング処理) を行った試料もまた、ほぼ同様な粒界抵抗低下効果を示していた。一方、1600 度の温度で焼結した試料では、この場合も YSZ と傾向は同じく、アリミナなどの微量成分を用いた場合、1500 度において焼結した試料に比して、粒界の抵抗は低下するものの、著しく粒内の抵抗が高まる傾向を示していた。これは、アリミナが 1600 度という温度において  $ZrO_2$  の粒内にわずかに固溶することで、粒内の酸素欠陥量が過剰になり、秩序化が促進する為であろうと考察した。こうした微量添加物による弊害は、プレカーサー・スカベンジング処理では現れることはなく、1600 度という温度でも、1500 度で作製した焼結体同様の効果が得られることが確認された。

図4-19では、図4-18において得られた結果を規格化した粒界抵抗 ( $R_{gbs}$ ) 値を用いて比較した結果を示す。この図からも明らかなように、1000 度から 1300 度の温度領域における熱処理を行うことにより、1500 度及び 1600 度の双方の焼結温度において焼結した試料とも、粒界の抵抗は低下し、アリミナなどを用いない、本研究独自のプレカーサー・スカベンジング処理の有効性が確認された。

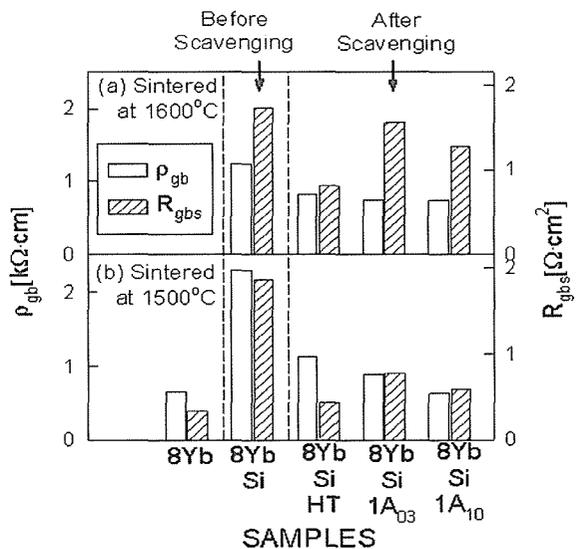


Fig.4-19 Grain-boundary resistivity ( $\rho_{gb}$ ) and resistance per unit grain-boundary area ( $R_{gbs}$ ) of the samples.

図4-20では、YbSZ における、こうしたプレ

カーサー・スカベンジング処理における処理条件の最適化を行うべく、1000 度から 1300 度までの熱処理条件の違いや熱処理時間の違いが、粒界抵抗に与える影

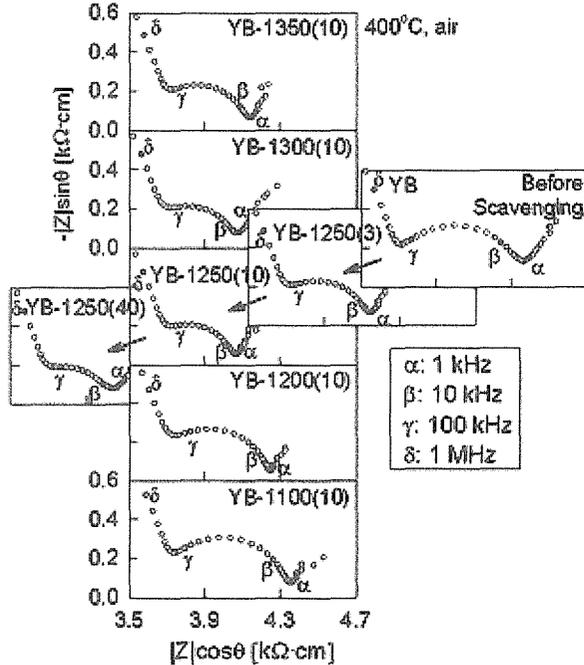


Fig.4-20 Complex impedance spectra of the YB- series samples with varying the heat-treatment schedules. (measured at 400°C in air)

響を検討し、コール・コールプロットを用いて比較した結果を示す。この図から分かるとおり、粒界抵抗を最小化する温度は 1 2 5 0 度に最適熱処理温度が存在していた。YSZ の結果と比較すると、わずかに 5 0 度ほど最適熱処理温度が高温側にシフトしているが、YSZ の場合ときわめてよく似た傾向であることが分かった。このわずかな最適温度の差は、 $ZrSiO_4$  プレカーサーの生成に希土類元素が触媒的に働いていることを示唆しており、 $Y_2O_3$  と  $Yb_2O_3$  では、 $ZrSiO_4$  プレカーサー生成における触媒反応の至適温度がわずかに異なることから、粒界抵抗値の最小化温度もわずかに異なるものになったものと推察した。

図 4-21 には、100ppm の  $SiO_2$  を微量に添加した YbSZ のプレカーサー・スカベンジング処理における最適熱処理温度、最適処理時間を検討した結果を示す。最終的な焼結温度は 1 6 0 0 度

である。

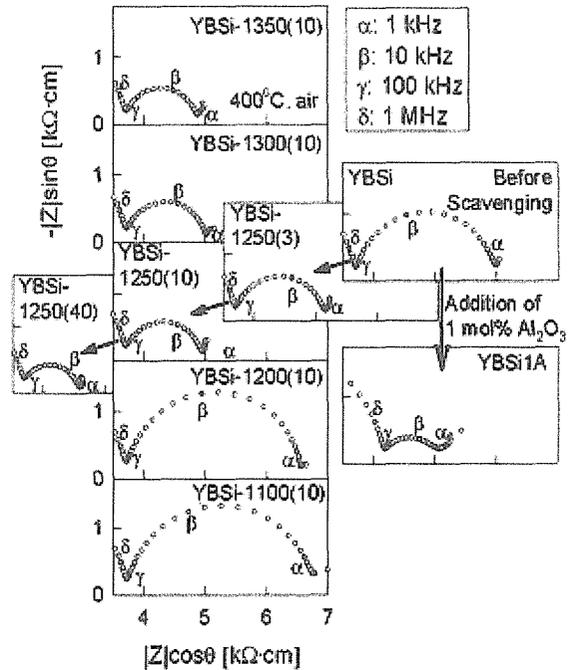


Fig.4-21 Complex impedance spectra of the YBSi-series and YBSi1A samples with varying the heat-treatment schedules. (measured at 400°C in air).

この図の結果も、先の図の結果同様に、粒界抵抗の低下のためにもっとも効果的な熱処理温度は 1 2 5 0 度であり、この温度で 4 0 時間ほど熱処理を行うことにより、十分な粒界抵抗低下効果が現れることが確認された。また、アルミナなどの添加物にみられるような、焼結時の粒内抵抗の増加は、本プレカーサー・スカベンジング処理では現れず、この処理方法の有効性がこの検討結果からも再度確認された。

図 4-22(a)と図 4-22(b)には、YbSZ 焼結体と YbSZ に  $SiO_2$  を 100ppm 添加した試料のプレカーサー・スカベンジング処理における熱処理温度の違いが、その焼結体の粒径(dg)、粒界抵抗(pgb)、規格化した粒界抵抗 (R g b s) に与える影響をまとめた結果を示す。

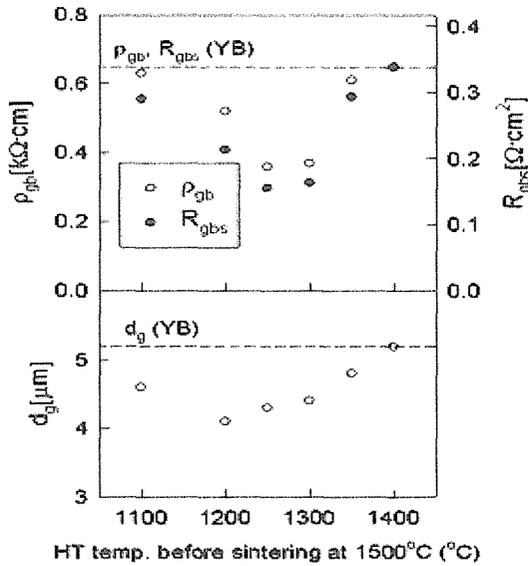


Fig.4-22(a) Grain-boundary resistivity ( $\rho_{gb}$ ), resistance per unit grain-boundary area ( $R_{gbs}$ ), and average grain size ( $d_g$ ) of the YB-series samples with varying the heat-treatment temperatures. (The  $R_{gbs}$  values were calculated from the  $\rho_{gb}$  and  $d_g$  values).

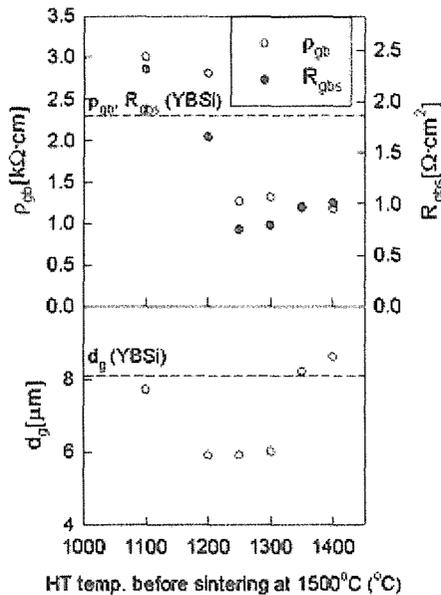


Fig.4-22(b) Grain-boundary resistivity ( $\rho_{gb}$ ), resistance per unit grain-boundary area ( $R_{gbs}$ ), and average grain size ( $d_g$ ) of the YBSi-series samples with varying the heat-treatment temperatures.

この温度での熱処理が、微細なジルコンプレカーサーを焼結体内に生成させ、そのことが粒成長を抑制していたことを示唆する結果であると考察した。また、先に示した図4-20からも分かります。

おり、1200-1250度での熱処理により、粒界抵抗値は著しく低下しており、この温度における熱処理の有効性が再確認された。

図4-23(a)及び図4-23(b)には、YbSZ焼結体とYbSZにSiO<sub>2</sub>を100ppm添加した

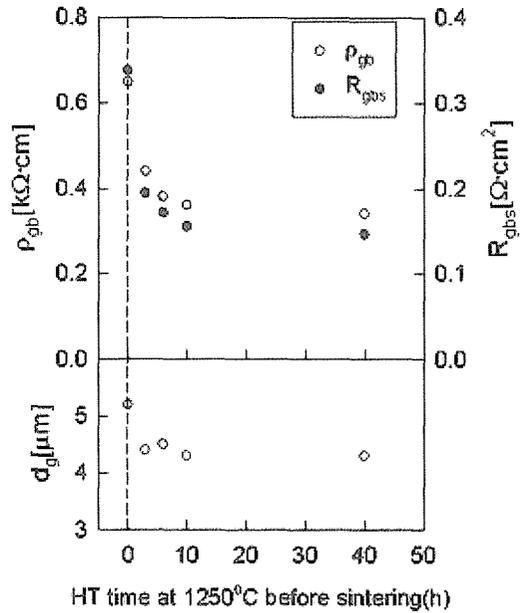


Fig.4-23(a) Grain-boundary resistivity ( $\rho_{gb}$ ), resistance per unit grain-boundary area ( $R_{gbs}$ ), and average grain size ( $d_g$ ) of the YB-series samples with varying the heat-treatment time at 1250°C.

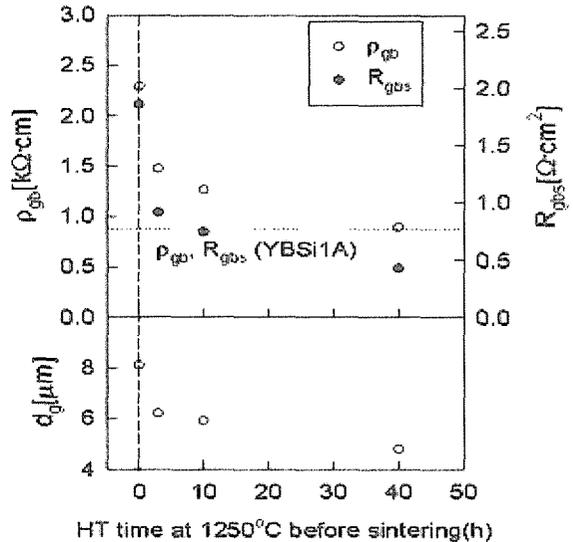


Fig.4-23(b) Grain-boundary resistivity ( $\rho_{gb}$ ), resistance per unit grain-boundary area ( $R_{gbs}$ ), and average grain size ( $d_g$ ) of the YBSi-series samples with varying the heat-treatment time at 1250°C.

試料の1250度におけるプレカーサー・スカベ

ンジグ処理における熱処理時間の違いが、その焼結体の粒径( $d_g$ )、粒界抵抗( $\rho_{gb}$ )、規格化した粒界抵抗( $R_{gbs}$ )に与える影響をまとめた結果を示す。これらの図から、先の図4-22と同様に、粒径と粒界抵抗の変化の傾向は類似しており、1250度で10時間以上の熱処理を行うことで、粒径

は減少し、粒界抵抗も低減していることが明瞭に分かる。こうした一連の結果は、すべて、本研究の考察を間接的に支持するものであることから、今後より詳細な微細構造の解析をすすめることで、より明確に粒界抵抗が低下した理由について、ほりさげることが、可能であると期待される。

## 4.2 セリア系固体電解質 (CeO<sub>2</sub>) の導電率と微細構造の相関関係に関する研究

### 4.2.1 セリア系酸化物焼結体の導電率向上に関する研究

燃料電池用固体電解質としては、4.1で取り上げたジルコニア系焼結体の開発が中心であるが、より低温で、高性能な発電が要求されるなか、ジルコニアにかわる固体電解質の探索が強く求められている。

そうした要求の中、LaGaO<sub>3</sub>で代表されるペロブスカイト型酸化物固体電解質が、800度から1000度の領域で高い性能を発揮することから、ジルコニアにかわる候補として検討がなされている。本研究では、さらにより低温領域で、こうした電解質材料より、おおきな伝導度を有すると期待されているセリア系酸化物に着目し、その導電率向上に必要な最適組成の探索と合成手法の検討を行うとともに、導電率と微細構造の関係について精査し、高い導電率をうるために必要な微細構造のあるべき姿を検討することを目的とした。本研究でとりあげたセリア系酸化物は、高酸素分圧領域においては、優れた導電率を有することが知られて

- 1) 高いイオン伝導度をうるために必要な組成の探索手法の研究。
- 2) 固体電解質の各種特性の研究
- 3) 固体電解質特性と微細構造の相関関係の研究
- 4) 高い導電率をうるための合成手法の改良に関する研究

以上の4項目の検討を通して、高い性能を有する材料の検討を行うのみならず、固体の性能をひきだすために必要な、材料設計手法の確立をめざすことを目的とした。

そこで、まず本節では、上記1)の最適組成探索のための考えかたについて、簡単に紹介することにする。

一般に酸化物イオン伝導度は、酸化物イオンのホッピング機構を用いて説明され、この過程は、以下に示す拡散係数(D)を用いて説明される。

いたが、燃料電池が動作するような還元雰囲気では、Ceの4価の一部が3価に変化し、この混合原子価の存在のために、疑似自由電子が格子内に生まれ、電池を作製した場合、電池から電流を取り出す場合の損失となることが知られていた。また、こうした還元反応は、高温ほど起こりやすく、低温では影響が小さいことから、セリア系化合物は主として500度から800度以下のいわゆる低温・中温領域での応用が検討されている。しかし、現状のセリア系電解質では、いまだ酸化物イオン伝導度は不十分であり、より高いイオン伝導度と、より幅広いイオンドメインを有する(酸化物伝導の領域が支配的である領域が、より低い酸素分圧まで続くことを意味する)材料の開発が強く求められている。

そこで、本研究では、以下に示す手順で、材料の性能向上を検討することとした。

$$D = D_0 \exp(-\Delta G / kT) \\ = \gamma(1-N_c)Z\lambda^2\nu_0 \exp(\Delta S/k) \exp(-E/kT) \quad [4-3]$$

ここで、[4-3]式中の各記号は、以下の項目を表すものとする。

$\lambda$ : jump distance,

$T$ : absolute temperature,

$K$ : Boltzmann's constant,

$\nu_0$ : attempt frequency,

$E$ : activation energy,

$(1-N_c)Z$ : number of neighboring unoccupied sites

$\gamma$ : geometric and correlation factors.

一方、酸化物イオンのモビリティ ( $\mu$ ) は[4-4]式 (Nernst-Einstein の関係) で表される。

$$\mu = qD / kT \quad [4-4]$$

よって、酸化物イオン伝導は以下の式[4-5]によって記述される。

$$\sigma = NcCqu \\ = \gamma (Cq^2 / kT) Nc(1-Nc) Z \lambda^2 v_0 \exp(\Delta S / k) \exp(-E / kT) \quad [4-5]$$

[4-5]式中の記号は、以下の項目を意味する。

$Nc$  : fraction of occupied sites

$C$  : density of ion sites in the

$E$  : activation energy

さらに、ホタル石化合物内における酸化物イオン伝導の活性化エネルギーは、次のような関係を満たすことが知られている。

$$E = E_m + (n/2)E_a \quad [4-6]$$

[4-6]式中の記号は、以下の項目に対応する。

$E_m$  : migration energy,

$E_a$  : association energy between vacancy and dopant cation,

$n$  : Constant

1 (for di-valent dopant)

2 (for trivalent dopant)

上記の式[4-5]において、古典的な完全結晶では、すべての格子サイトがいっぱいに詰まっている ( $Nc = 1$  に対応)かまたは、すべての副格子が空の状態 ( $Nc = 0$  に対応) になっている。こうした場合、式[4-5]は0になってしまいますことから、こうした材料中にはイオン伝導が発現しない、すなわち絶縁材料となることが分かる。

そこで、高いイオン伝導特性を有する材料には、式[4-5]において、 $Nc = 1/2$ となる事が求められる。この条件を満たすと云うことは、ほとんどすべての副格子中のイオンが可動状態にあることを意味しており、高い酸化物イオン伝導度をもつ材料を設計するうえで、重要な指標となる。

一方で、物質はさまざまな結晶構造を有しており、各結晶特有の場が存在する。そこで、酸化物イオン伝

導を考えるためには、酸化物イオンが動きやすい結晶構造とはなにか、というもう1つの条件も同時に考える必要がある。

すなわち、優れた酸化物イオン伝導度を有する材料を探索するためには、上述の2つの因子 ( $Nc = 1/2$ 及び理想的な結晶構造) を同時に考え、この2つの因子を同時に満たす必要がある。

$Nc = 1/2$ を満たす条件については、これまでに、酸素欠陥をつくるために必要なドーパントとホストとなるカチオンのイオン半径の違いを最小にするという考えが提案されている。すなわち、ドーパントのイオン半径を  $r_a$ 、ホストとなるカチオンのイオン半径を  $r_h$ とした場合、その比である ( $r_a / r_h$ ) が1になるような組成を探ることが、好ましいと考えられてきた。しかし、すでに記述したように、それぞれの化合物が持つ結晶構造の特徴を考え合わせなければ、実際に高いイオン伝導度を持つ材料の探索は難しく、この因子のみでは、組成の最適化は困難である。

そこで、「結晶構造ごとの最適条件をどのように考えればよいのか？」という問題を本研究では、ポーリングの第1法則に求めることとした。

ポーリングの第1法則によれば、物質を構成するカチオンの配位数は、カチオンとアニオンのイオン半径比 ( $r_c / r_a$ :  $r_c$ はカチオンのイオン半径、 $r_a$ はアニオンのイオン半径を表す)により規定され、( $r_c / r_a$ )が0.732以上1以下の場合、カチオンは酸素8配位をとりうる。ホタル石型酸化物は、酸素8配位をとる結晶構造であることから、( $r_c / r_a$ )が0.732以上1以下である必要がある。

しかし、従来この考えは、イオン伝導とは直接的に関係のある因子ではないと考えられていた。その理由に、1) 酸化物イオン伝導が酸素欠陥量により大きく変化すること、2) 酸素欠陥を確保するために異種原子価のカチオンを置換固溶させる必要があり、イオン半径を単純な比を用いて考えることができない、などがあげられる。

そこで、本研究では、この大きな2つの問題を解決するために、以下の作業仮説をもとに、先のイオン半径比 ( $r_c / r_a$ )に幾つかの改良を加えることとした。

作業仮説

1) 酸化物中のアニオンである酸化物イオンの有効半径は酸素欠陥量により変化する。この考えにたち、酸素の有効イオン半径を  $eff.r_o$ として、以下の式により算出することとした。

すなわち、

$$eff.r_o = 1.4 \times [(2 \cdot \delta) / 2] \quad [4-7]$$

[4-7]式中、 $\delta$ は正電荷と負電荷のバランスから計算される酸素欠陥量であり、一般式  $M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  ( $M$ : di- or tri-valent cation,  $x$ :  $0 < x < 1$ ) で表される化合物中においては、

$$\delta = 2 \cdot \frac{1}{2} \{ [2(\text{or } 3) \cdot x] + [4 \cdot (1-x)] \} \quad [4-8]$$

で表される量である。

この考えのもと、酸素イオンの半径を考えることで、酸素欠陥量の違いによる影響を ( $r_d/r_a$ ) に導入することとする。

2) 複数のカチオンからなる化合物の場合、そのカチオンのイオン半径は、置換固溶が完全に行われている系では、構成イオンの半径の平均値で考えることができる。

すなわち、2種類のカチオンが格子内に存在する場合は、そのカチオンのイオン半径を、組成比 (原子比) を用いて平均化して考える平均イオン半径 ( $\text{avg.}r_c$ )

を用いて考える。

(なぜ、近似的にイオン半径を平均値で考えて良いという作業仮説を採用しているのかは、紙面の都合上、本節では省略するので、くわしくは4章参考文献中の16を参照されたい)

以上2つの作業仮説を用いることで、本研究では、ポーリングの第1法則を[4-9]式のように改良して用いることとした。

$$(\text{avg.}r_c / \text{eff.}r_o) \quad [4-9]$$

以上、述べた2点を同時に満たすという観点から、本研究では、( $r_a / r_n$ ) と[4-9]式の積を用いて、有効性指標[4-10]式を提案した。

$$\text{Effective index} = (\text{avg.}r_c / \text{eff.}r_o) \times (r_a / r_n)$$

[4-10]

この指標を用いることで、高い酸化物イオン伝導度を有するセリア系酸化物の提案が可能になると考え、以後の実験をおこなった。

本研究では、こうした考え方の妥当性を考察するために、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 、及び  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系を用いて、提案した指標と導電率、酸化物イオン輸率、導電率の酸素分圧依存性及び単セル発電試験などを行い、性能の検討をおこなった。

試料の作製は、すべて出発原料に硝酸塩を、沈殿剤に炭酸アンモニウムを用いる共沈法により、均一な沈

殿を作製し、沈殿をろ過、洗浄後、乾燥窒素ガス中において、穏やかに乾燥したのち、メノウ乳鉢を用いて粉碎し、出発原料粉末とした。得られた粉末は、予備金型成形を行った後、 $2 \text{ ton/cm}^2$  の静水圧プレスにより成形し、空气中、 $1400$ 度から $1500$ 度の温度で焼結を行った。ただし、微量なアルカリ成分を添加物として用いる場合には、アルカリ成分の水中への溶解度がきわめて高いことから、アルカリ成分以外をまず共沈法により均一な沈殿として作製し、その後アルカリ成分を炭酸塩または酸化物の形で混合して原料粉末とした。得られた焼結体は以下に示す方法により、固体電解質としての諸特性を評価し、本研究のアプローチの妥当性を検討した。

導電率の測定は、 $800$ 度では直流4端子法により、 $400$ 度から $800$ 度までの導電率の温度変化を検討する場合には、直流3端子法を用いた。酸化物イオン輸率の測定は、濃淡電池法により行い、導電率の酸素分圧依存性は、窒素ガス流通下で、酸素ポンプにより  $\text{P}o_2$  を調整し、導電率の酸素分圧依存性を測定した。ただし、酸素ポンプを用いる場合には、測定前に、最低4時間以上、酸素ポンプの予備稼働を行い、いったん酸素分圧を低下させたのち、高い酸素分圧にもどしながら、あらためて導電率の酸素分圧依存性を検討することとした。加えて、発電特性の評価には、試料を焼結後、たて  $3 \text{ cm} \times$  横  $3 \text{ cm}$ 、厚み  $0.5 \text{ mm}$  の単板に加工し、カソードには  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  を、アノードには  $\text{Ni/YSZ}$  ( $\text{Ni:YSZ}=55:45$  体積比) をそれぞれ電極としてスクリーン印刷したのち、発電評価装置内において、空気極側には純酸素を、燃料極側には4%加湿水素を送り込み、電池の発電特性を検討した。

図4-24には、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系にアルカリ土類金属として  $\text{Ca}$ 、アルカリ金属として  $\text{Cs}$ 、 $\text{Li}$  を微量に添加した場合の指標と導電特性の関係を示す。指標の計算は、すべて添加した  $\text{Ca}$  などのドーパントが  $\text{Ce}$  サイトに置換固溶していることを仮定して、式[4-10]を用いて計算した。

この図から分かるとおり、導電率は指標の増加にともない向上していることが分った。

そこで、これらの試料の中から、代表的な3種類の試料を選び出し、酸化物イオン輸率を測定し、導電率の向上が、何に由来するのかを考察することとした。

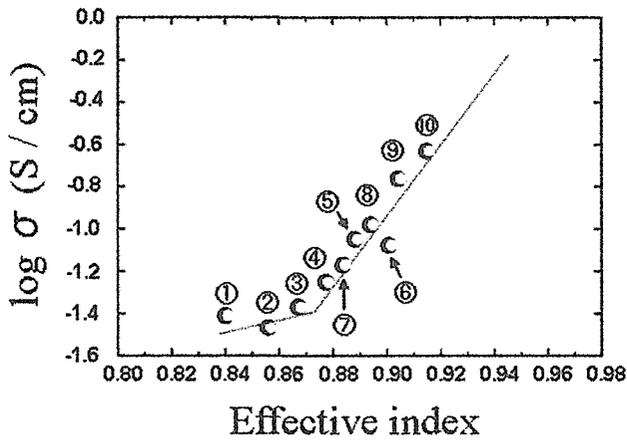


Fig. 4-24 Electrical conductivity of  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  system as a function of effective index at  $800^\circ\text{C}$

- ① :  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$ , ② :  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.875}$ , ③ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.875}$ , ④ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{1.85}$ , ⑤ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.84}$ ,  
 ⑥ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.81}$ ,  
 ⑦ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.89}$ ,  
 ⑧ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.88}$ ,  
 ⑨ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.87}$ ,  
 ⑩ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.275}\text{Ce}_{0.725}\text{O}_{1.85}$ ,

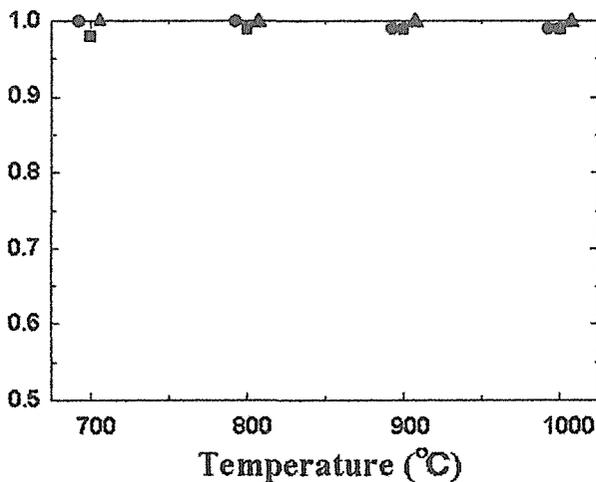


Fig. 4-25 Ionic transport number of oxygen as a function of temperature,

- :  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.88}$ ,  
 ● :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.84}$ ,  
 ▲ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.86}$

この図から、 $700$ 度以上の温度において、作製したすべての試料は、酸化物イオン輸率がほぼ1であることが分かった。このことから、図1にみられた導電率の向上は主として、酸化物イオン伝導の向上によるものと考察した。

次に、得られた結果をさらに詳細に検討するために、代表的な3つの試料を選び、よりくわしい検討を行うこととした。本研究で選定した3種類の試料とは、 $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.88}$ ,  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.84}$  及び  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.86}$  の3種類である。まず、これら3種類の試料の組成を化学分析により検討した結果を表1に示す。

Table Chemical composition of specimens

Sample	Chemical composition
$\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.88}$	$\text{Sm}_{0.242}\text{Ce}_{0.758}\text{O}_{1.88}$
$(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.84}$	$(\text{Sm}_{0.496}\text{Ca}_{0.468})_{0.225}\text{Ce}_{0.783}\text{O}_{1.84}$
$(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.86}$	$(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.250}\text{Ce}_{0.746}\text{O}_{1.86}$

化学分析はICPにより行い、微量なアルカリ成分の分析は、GDM S (Glow-discharge mass spectrometry) により定量した。この表から分かる通り、作製した試料は、出発原料組成に対してわずかな組成のずれはあるものの、計算により求められる酸素欠陥量もほぼ、出発原料組成と化学分析組成とでは一致していた。この結果から、本研究における指標の値は、すべて出発原料組成をもとに計算してよいものと考察した。

次に、この3種類の試料の導電率の温度変化を調べ、その結果を図4-26に示した。この図の傾きから計算される活性化エネルギーは、 $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.88}$ ,  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.84}$  及び  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.86}$  の3種類でそれぞれ、 $72.8$ ,  $72.4$  及び  $68.1$  kJ/mol であり、その差は必ずしも大きくはないものの、指標の増加と導電率の向上に伴い、活性化エネルギーは低下する傾向を示した。こうした一連の結果は、本章の冒頭で述べた考えかたの妥当性が高いことを裏付ける結果であると考えられる。

次に、微量に添加したアルカリ成分がそのような状態で、セリア系化合物内にとりこまれているのかを考察する目的で、まず透過型電子顕微鏡(TEM)に取り付けられたXEDS (X-ray energy-dispersive spectrometer) を用いて、焼結体粒内及び粒界を分析

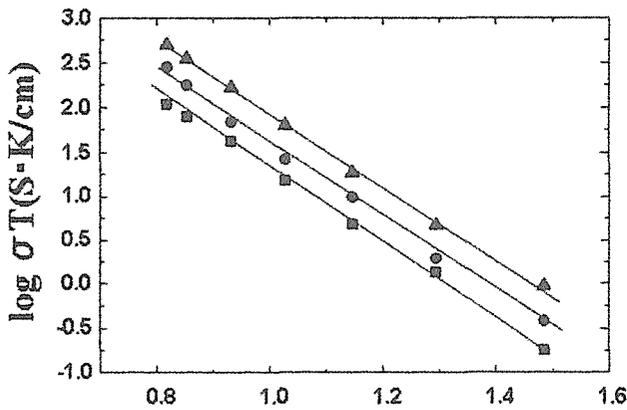


Fig. 4-26 Temperature dependence of electrical conductivity;

■ :  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.88}$ ,

● :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.87}$ ,

▲ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.064}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.88}$

することで、微量なアルカリ成分（本実験ではCsを対象とした。LiはEDSの分析では測定できない元素であり、より精度の高い分析方法としてはEELSなどによる分析が必要となる）が、粒内、粒界のどちらに主として存在しているのかを知ることを目的とした。EDS分析の結果は、微量なCsは粒界ではなく、おもに粒内に存在している可能性が高いということを示唆していた。また、TEMによる分析でも、粒界や三重点はきわめて清浄であったことから、微量に添加したCs成分もCeとの置換固溶を行って、結晶格子内部に取り込まれている可能性が高いと考察した。本節では、そうした結果がえられているという実験事実のみを記述することにとどめるが、さらなる詳細な検討が必要であると思われる。

図4-27には、先にのべた3種類の代表的な組成を有する焼結体の導電率の酸素分圧依存性を示す。酸化物イオン伝導体の場合、その酸素分圧依存性は、以下のように説明される。

一般に、ショットキー型の点欠陥を有するセリア系化合物中の電子伝導( $\sigma_e$ )とイオン伝導( $\sigma_i$ )の関係は、以下に示す[4-11]及び[4-12]式により表される。

$$\sigma_e = (\sigma_e^0/T) \exp[-(\Delta H_R/2 + \Delta H_e)/kT] P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad [4-11]$$

$$\sigma_i = (\sigma_i^0/T) \exp[-\Delta H_i/kT] \quad [4-12]$$

式中の各記号は以下の項目に対応する。

$\Delta H_R$  : enthalpy of reduction,

$\Delta H_e$  : enthalpy for electronic mobility,

$\Delta H_i$  : enthalpy for ionic mobility.

[4-12]式から分かるように、酸化物イオン伝導は、

酸素分圧によらず一定の値を示すはずであるが、一方、ショットキー型の欠陥構造を有する材料内における電子伝導は、酸素分圧( $P_{\text{O}_2}$ )の $1/4$ 乗に比例して変化することが分かる ([4-11]式参照)。

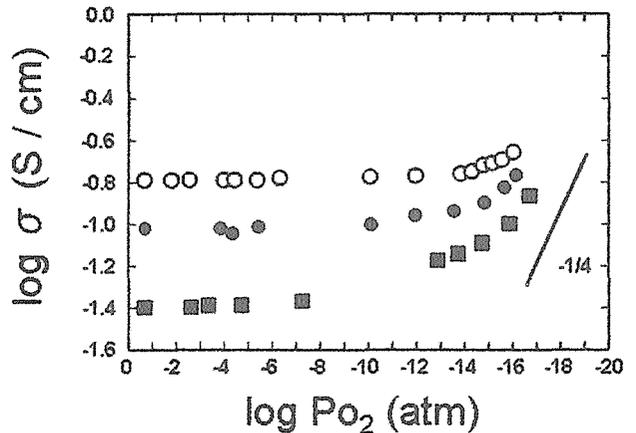


Fig.4-27 Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity in  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  system at  $800^\circ\text{C}$ ,

■ :  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.875}$ ,

● :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.875}$ ,

▲ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.064}\text{Li}_{0.004})_{0.275}\text{Ce}_{0.725}\text{O}_{1.85}$ ,

図4-27の結果から、従来から検討されている、Smをドーパントとするセリア系酸化物は、酸素分圧にして $10^{-8}\text{atm}$ までは、導電率が酸素分圧に対して一定の値を示しているが、この酸素分圧値を下回ると、次第に導電率が高まるn型半導性を示し、 $10^{-12}\text{atm}$ 以下では傾きが $1/4$ に近い値になり、還元雰囲気下において、疑似自由電子が発生しているものと推察された。

一方、指標を高めることにより、酸化物イオン伝導度が向上した試料においては、導電率が一定な領域(ionic domainまたはElectrolytic domainと呼ばれる)が見かけ上、ひろがりを見せ、より低い酸素分圧領域( $10^{-13}\text{atm}$ 程度)まで電子伝導が現れにくい傾向を示した。こうした結果は、本研究により提案している酸化物が、従来型の試料に比して、より低酸素分圧領域において、より安定に酸化物イオン伝導を示すことを示唆しているといえる。

図4-28には、本節でとりあげた3種類の組成の電解質を用いた平板型燃料電池発電特性を示す。この図から明らかとなっており、固体電解質特性の向上により、端子電圧、電流密度、最大出力密度などの発電特性も大きく向上しており、本研究における材料設計手法の妥当性が示されている。ただし、いずれの試料におい

ても、測定した温度においては、端子電圧はまた理論値である1V近傍にいたらず、電子伝導による損失が残っていることが分かる。

よって、より高い酸化イオン伝導を目指す一方、500度から700度といった、より低温領域（還元反応の影響の小さい領域）での特性改善に着目した研究を推し進める必要がある。

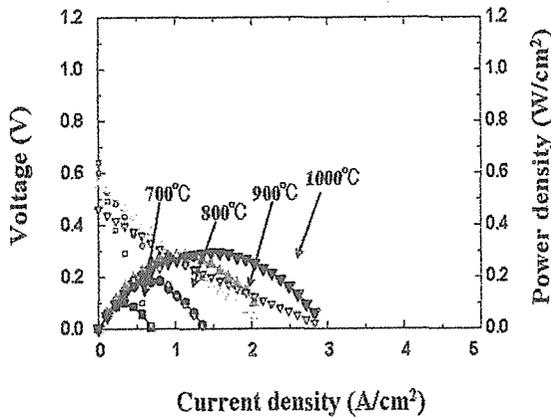


Fig. 4-28a

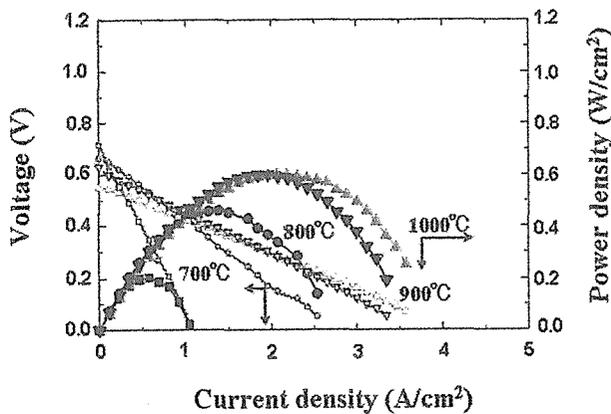


Fig. 4-28b

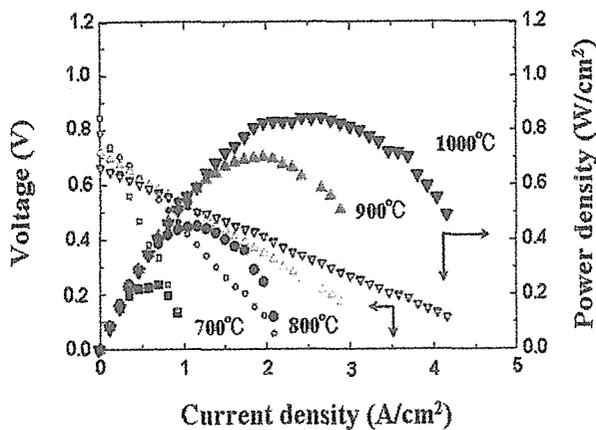


Fig. 4-28c

Fig. 4-28 Discharge performances of

a)  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.88}$ ,

b)  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.88}$ , and

c)  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.88}$

electrolytes. The small open symbols indicate the voltage as a function of current density. The large closed symbols indicate the power density as a function of current density. Electrolyte thickness:  $500\mu\text{m}$

次に、図4-29には、本研究により提案した指標の、他のセリア系材質への適応性を考えるための予備検討として、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 系以外の希土類酸化物についても、既存のデータを利用して、本研究の考えに基づき、プロットした結果を示す。その結果、本研究で提案している指標は、先に示した  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 系以外の材料系においても、その導電特性の違いをはかるうえで、有用な指標となることが再確認された。

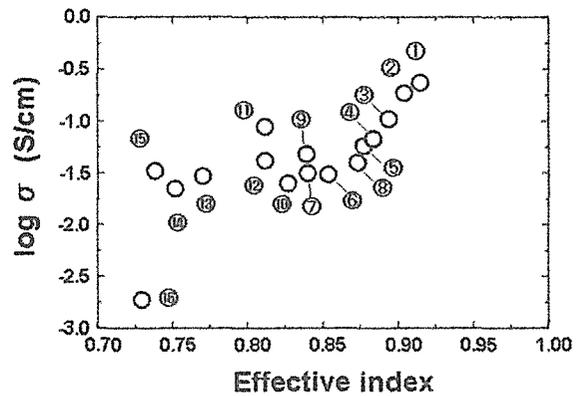


Fig. 4-29 Electrical conductivity of  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  ( $\text{M}$ =rare earth element) system as a function of effective index at  $800^\circ\text{C}$ ,

- ① :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.275}\text{Ce}_{0.725}\text{O}_{1.85}$ ,
- ② :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.81}$ ,  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.875}$ ,
- ③ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.88}$ ,
- ④ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.89}$ ,
- ⑤ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.85}$ ,
- ⑥ :  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.875}$ ,
- ⑦ :  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$ ,
- ⑧ :  $\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$ ,
- ⑨ :  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$  (Ref 8),
- ⑩ :  $\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.90}$ ,
- ⑪ :  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$  (Ref 8),
- ⑫ :  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$  (Ref 8),
- ⑬ :  $\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$ ,
- ⑭ :  $\text{Y}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ ,
- ⑮ :  $\text{Yb}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$ ,
- ⑯ :  $\text{Y}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{O}_{1.975}$ ,

そこで、本研究では、さらに高い指標を有する材料である  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系に焦点をあて、その特性の向上を検討することとした。

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系は、セリア系化合物のなかでも、導電率が低く、活性化エネルギーが大きいことから、あまり顧みられることのない材料系であった。一方で、現在さかんに検討が進められているのが、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系であり、この系は、ドーパントカチオンと酸素欠陥の間の会合エンタルピーが小さいことから、酸化物イオン伝導に適する系であると考えられている。

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系も、ドーパントカチオンと酸素欠陥の間の会合エンタルピーのおおきさでは、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系と同様に小さい系であることが知られていることから、本研究では、この系に着目して、導電率の向上を検討することとした。

ちなみに、試料の合成方法は、先の  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系同様、共沈法により均一沈殿を作製し、この沈殿を乾燥、仮焼することにより、セリア系固溶体粉末を作製して、評価を行った。

図 4-30 に、指標と  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  及び  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系材料の導電率の関係を示す。この図から、異なるドーパントを用いても、ほぼ同様に導電率は指標の向上とともに向上していることが分かる。そこで、この導電率の向上の理由を考察する目的で、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系

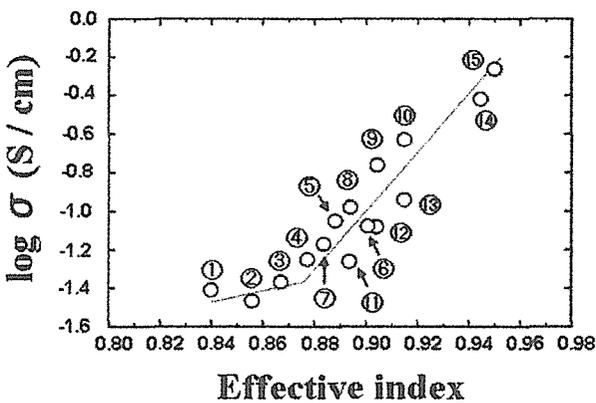


Fig. 4-30 Electrical conductivity of  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  ( $\text{M}=\text{Sm}, \text{La}$ ) system as a function of effective index at  $800^\circ\text{C}$

- ① :  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$ , ② :  $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.875}$ ,  
 ③ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.87}$ ,  
 ④ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{1.85}$ ,  
 ⑤ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.84}$ ,  
 ⑥ :  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.81}$ ,

- ⑦ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.89}$ ,  
 ⑧ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.225}\text{Ce}_{0.775}\text{O}_{1.88}$ ,  
 ⑨ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{1.87}$ ,  
 ⑩ :  $(\text{Sm}_{0.936}\text{Cs}_{0.06}\text{Li}_{0.004})_{0.275}\text{Ce}_{0.725}\text{O}_{1.85}$ ,  
 ⑪ :  $\text{La}_{0.125}\text{Ce}_{0.875}\text{O}_{1.94}$ , ⑫ :  $\text{La}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.925}$ ,  
 ⑬ :  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.91}$ ,  
 ⑭ :  $(\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.03})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.89}$ ,  
 ⑮ :  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.89}$ ,

から 3 種類の代表的な試料を選定して、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系同様にその特性について詳細に検討を加えることとした。

選定した試料は、 $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ ,  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$ ,  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$ , の 3 種類である。

表 4-2 には、この代表的な 3 種類の試料の化学分析結果をまとめて示した。

Table 4-2 Chemical analysis of specimens

Sample	Chemical composition
$\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.91}$	$\text{La}_{0.178}\text{Ce}_{0.822}\text{O}_{1.91}$
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$	$(\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.19})_{0.175}\text{Ce}_{0.823}\text{O}_{1.895}$
$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$	$(\text{La}_{0.751}\text{Sr}_{0.198}\text{Ba}_{0.051})_{0.175}\text{Ce}_{0.823}\text{O}_{1.890}$

この表 4-2 から、共沈法で作製した代表的な 3 種類の試料は、すべて組成がほぼ出発原料組成に一致しており、計算により求められる酸素欠陥量もほぼ一致していることから、本研究では、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系においても、出発原料組成をもとに指標を計算し、材質の探索を行ってよいものと考察した。

次に、これらの試料の酸化物イオン輸率を検討した結果を図 4-31 に示す。図から明らかなように、濃淡電池法により測定した酸化物イオン輸送率はほぼ 1 であり、これらの試料の伝導は、主として酸化物イオン伝導が支配的であることが示唆された。よって、先に図 4-30 に現れた導電率の向上も、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系同様に、酸化物イオン伝導の増加によるものであることが示唆された。

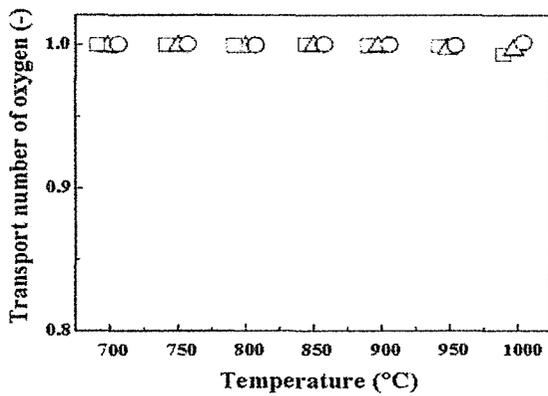


Fig.4 - 31 Temperature dependence of ionic transport number of oxygen for  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  system;

- (□):  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ ,
- (○):  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$ ,
- (△):  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$ .

さらに、これら3種類の試料と、比較のために、Baの添加量がわずかに多い4種類の試料のX線回折図を図4-32に示す。X線回折図から分かるとおり、Ba添加量がわずかに多い

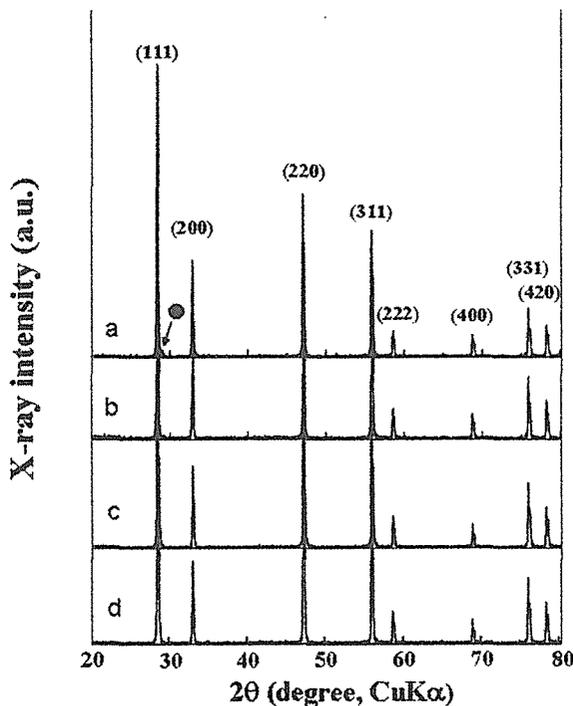


Fig.4-32 X-ray diffraction patterns of specimens

- a:  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ , b:  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$
  - c:  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$
  - d:  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.07})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{2.6}$
  - :  $\text{BaCeO}_3$
- ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.07}$ ) $_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{2.6}$  のX回折図には、

$\text{BaCeO}_3$ と思われるピークが存在しており、Ba元素の $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 系化合物への固溶限界を超える過剰なBaが添加された場合、ホタル石型結晶構造ではなく、ペロブスカイト型構造が生成することが分かった。ちなみに、 $\text{BaCeO}_3$ が共存した試料の導電率は、図4-30と同じ800度での測定でも、 $-1.4\text{S/cm}$ と、他の試料にくらべて、著しく低い値となっていた。このように、副生成物が共存するような場合は、本研究により提案している指標の適用外であると考えられる。

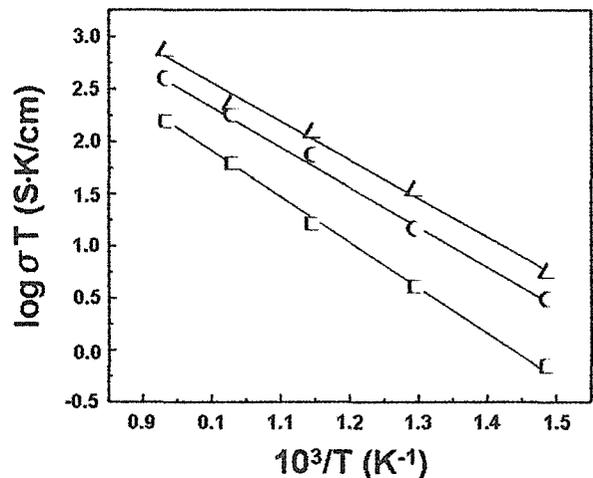


Fig.4-33 Temperature dependence of electrical conductivity;

- (□):  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ ,
- (○):  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$ ,
- (△):  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$ .

また、こうしてえられた3種類の試料  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ ,  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$ ,  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$  の活性化エネルギーは、図4-33に示す直線の傾きから、それぞれ74.1, 70.3, 及び66.9kJ/molと求められることから、導電率の向上に伴い、活性化エネルギーもわずかずつではあるが、減少傾向を示すことが確認された。

図4-34には、この3種類の焼結体の粒界及び粒内のEDSの分析結果を示す。比較検討を行うために、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ のEDS分析結果も併せて示す。図4-34の4種類の図に共通していえることは、4種類の試料とも粒界及び3重点での元素分析結果は、ほとんど同じであり、また、過去の報告例にあるような、絶縁性の $\text{SiO}_2$ などは、ほとんど検出されなかったことから、本研究で作製した試料の粒界は、いずれの場合においても、きわめてクリーンであることが分かった。

図4-35には、今回選定した3種類の試料について

て、導電率の酸素分圧依存性を調べた結果を示す。先の  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系において述べた通り、導電率の酸素分圧依存性は、酸化物イオン伝導領域では、一定であり、酸素分圧による変化はなく、n型半導性が現れる領域では、酸素分圧の1/4 乗に比例して、導電率が向上する傾向が現れる。図4-35から、

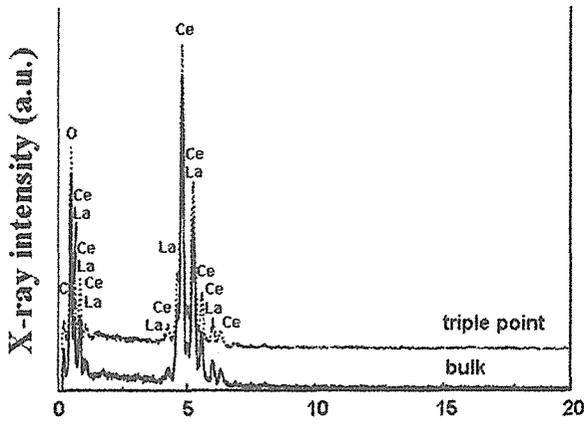


Fig.4-34a Energy (keV)

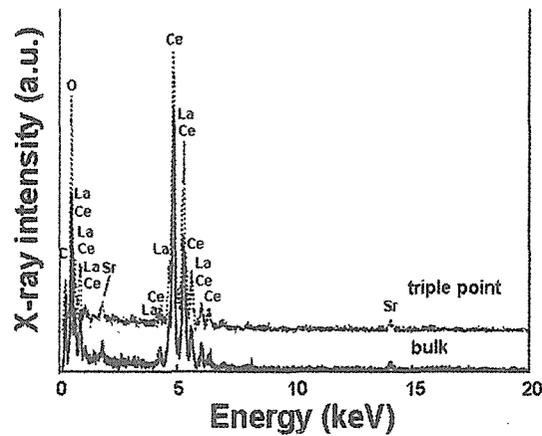


Fig. 4-34b

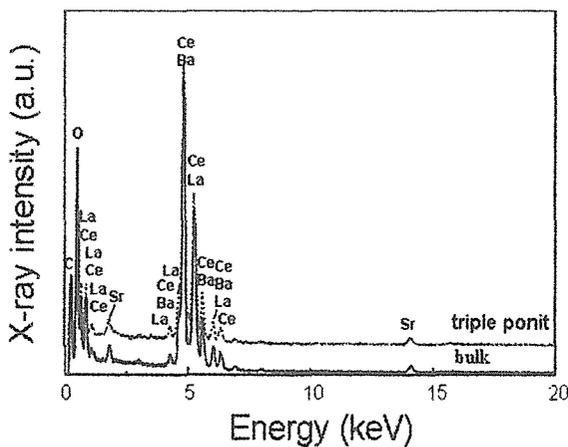


Fig. 4-34c

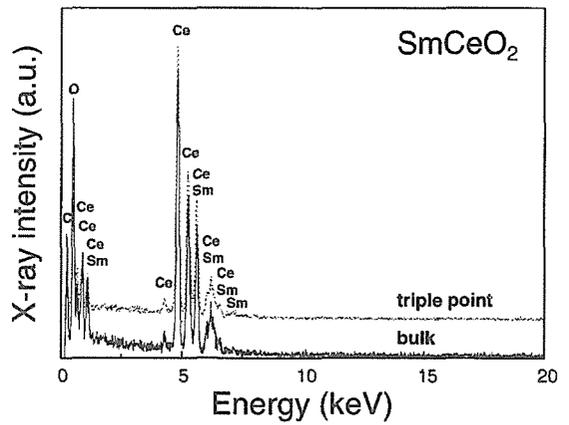


Fig.4-34d

Fig. 4-34 XEDS profiles in triple point and bulk of  
a:  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$  sintered body,  
b:  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$  sintered body,  
c:  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$  sintered body and  
d:  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  sintered body.

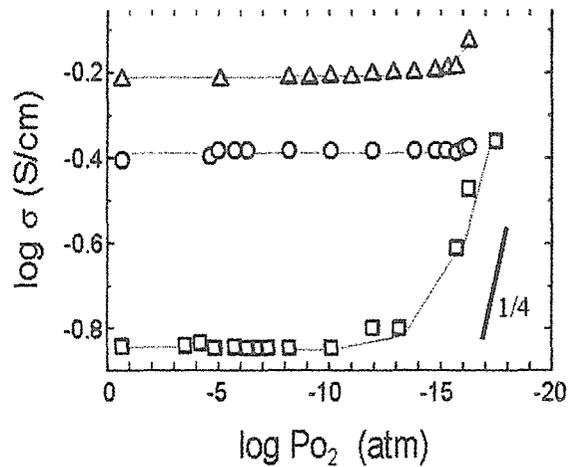


Fig. 4-35 Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity for  $\square$ :  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ ,  
 $\circ$ :  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$ , and  
 $\triangle$ :  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$ ,  
Measurement temperature:  $800^\circ\text{C}$ .

$\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$  は、 $10^{-10}$  atm まで酸化物イオン伝導領域が続くものの、それ以上低い酸素分圧領域では、電子伝導に由来する導電率の増加が認められた。

一方、高い指標をもつように組成の最適化をはかった  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$ ,  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$  の導電率は、 $10^{-1}$

$6 \text{ atm}$  付近まで、酸化物イオン伝導領域が続いており、見かけ上、ionic domain が低酸素分圧領域まで大きく広がっていることが分かった。この材料系における ionic domain boundary (イオン伝導領域から、電子伝導が支配的になる領域にかわる酸素分圧を指す)は、先の  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  系における ionic domain boundary よりも、より低酸素分圧領域にシフトしており、本研究における提案指標をもとにした材料研究の妥当性がここでも示されているといえる。

次に、こうして得られた試料のうち、比較のために、 $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$  と  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$  の焼結体について、平板型燃料電池の発電特性を評価し、固体電解質特性の向上が、平板型燃料電池の発電特性に与える影響について検討した。その結果を図4-36に示す。この図から、導電率の低い  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$  を用いた場合には、その出

力特性 (端子電圧、電流密度及び最大出力密度) も低いものであったが、高い指標をもち、高い導電率を有していた、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$  を用いた場合には、その出力特性も、明確に向上していることが確認された。

こうした特性の向上の真のメカニズムを明らかにし、さらなる特性の向上を目指す目的で、次節においては、これまで代表的な試料としてとりあげた試料の制限視野電子線回折と原子レベルにおける微細構造観察を行い、特性向上に与える微細構造の影響について検討することとした。

#### 4.2.2 セリア系酸化物焼結体の微細構造と固体電解質特性の相関性に関する研究

前節での焼結体の粒界 (3重点) 及び粒内の EDS 分析結果から絶縁性の不純物である  $\text{SiO}_2$  などは観察されず、粒界は非常に清浄な状態にあることが確認されたので、セリア系固体電解質の特性を大きく左右する因子は、粒界ではなく、粒内にあると推察した。

そこで、次にTEMを用いて、より詳細に粒内を観察することとした。

図4-37には、先にEDS分析を行った4種類の代表的な試料のうちの1つである、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  焼結体の微細構造をTEMにより検討した結果を示す。図4-37(a)、(b)及び(c)には、それぞれ、制限視野電子線回折による結晶相分析結果、高分解能電子顕微鏡による格子像観察結果、及び(a)及び(b)において観察した  $\langle 110 \rangle_{\text{F}}$  の電子線回折パターンの理論回折パターンを示す。図4-37(a)と(c)から、このパターンはホタル石型  $\langle 110 \rangle_{\text{F}}$  であること、それ以外

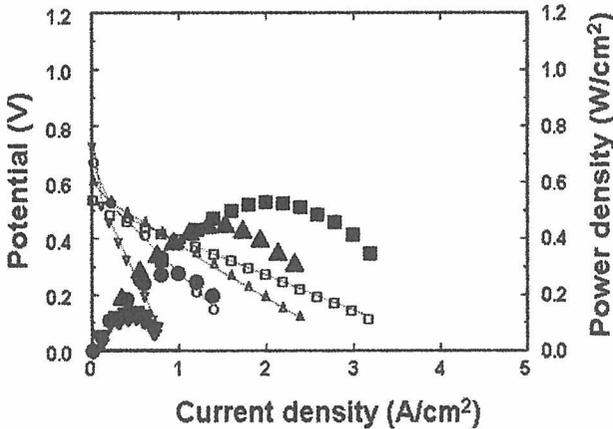


Fig. 4-36a

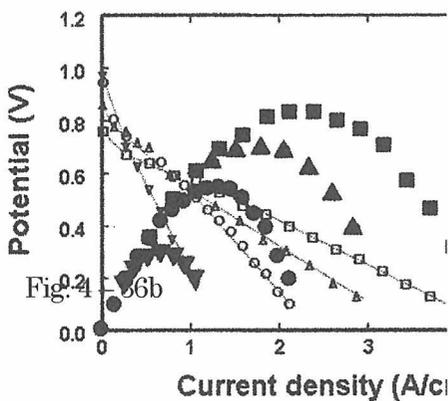


Fig. 4-36 Discharge performance of a:  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$ ; b:  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$  electrolyte; Small open symbols indicate the potential as a function of current density:  $\square$  1000°C,  $\Delta$  900°C,  $\circ$  800°C,  $\nabla$  700°C. Large closed symbols indicate the power density as a function of current density:  $\blacksquare$  1000°C,  $\blacktriangle$  900°C,  $\bullet$  800°C,  $\blacktriangledown$  700°C. Electrolyte thickness; 0.5 mm.

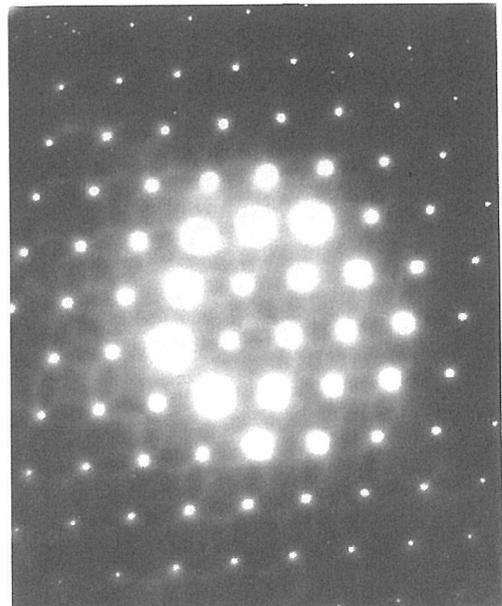


Fig. 4-37a

の Extra spot は観察されないことが分かった。しかし一方、電子線回折パターン Background には、diffuse scattering (散漫散乱) とよばれる、シグナルが明瞭に観察された。このように、電子線回折図に Extra spots が観察されず、かつ diffuse scattering が観察されるということは、この粒子内に秩序構造を持つマイクロドメインが存在し、かつマイクロドメインとほたる石結晶構造の界面は完全に整合していることを意味している。このように、界面が完全に整合している場合、X線回折試験などでは、こうした情報がX線のピークのひろがりの中に、かくれてしまうために、通常は、観察が非常に難しい、きわめてわずかな変化である。また、図4-37 (b) 中において白破線で示したような 5nm を超える大きなマイクロドメインが広がっていることも明らかになった。こうしたマイクロドメインは、秩序構造をとることから、このドメイン内部を酸化イオンが通りぬけるためには、マイクロドメイン以外の領域を通過する場合に比して、きわめて大きなエネルギーが必要になる。また、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  焼結体粒内では、こうしたマイクロドメインの幾つかが、いたるところで会合し、結果として大きな連続したマイクロドメインが広がっていることも明らかに

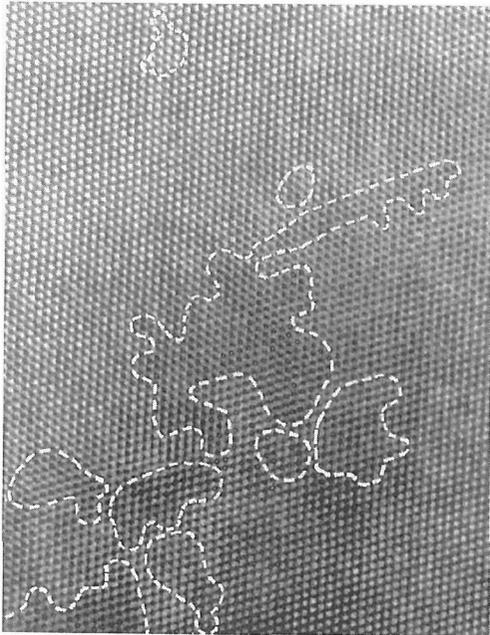


Fig. 4-37b

なった。この不定形をし、互いに会合したマイクロドメイン(20-50nm の大きさ)の存在により、焼結体内において酸化イオンの拡散は、大きく阻害されている

ものと推察した。

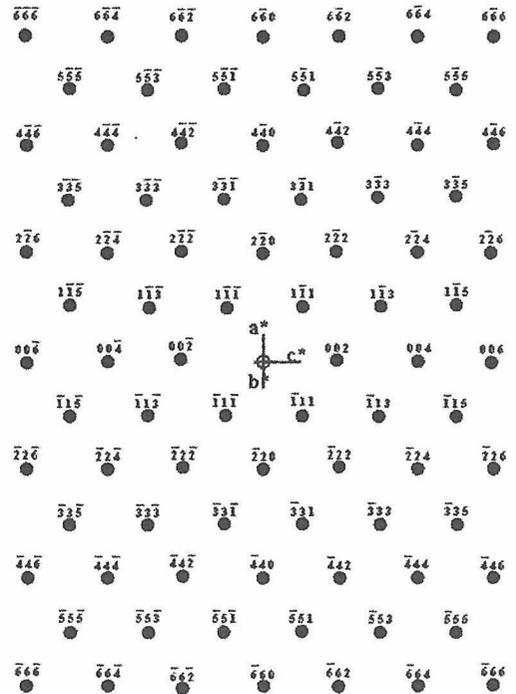


Fig. 4-37c

Fig. 4-37: a) Selected area electron diffraction patterns  $\langle 110 \rangle_F$  recorded from  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  sintered body; b) TEM observation of micro-domains in  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  sintered body and c) calculated  $[110]_F$  pattern.

次に、図4-36でとりあげた試料の1つである、 $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$  焼結体について、先の図4-37同様に粒内のTEMによる分析を行った結果を図4-38(a), 及び(b)に示す。図4-38(a)にも、先の図4-37同様に、電子線回折図にはホタル石結晶構造  $\langle 110 \rangle_F$  のパターンが観察され、それ以外の Extra spots は観察されないが、電子線回折図の background には、diffuse scattering が観察された。よってこの試料においても、先の試料同様、粒内にはマイクロドメインが存在し、マイクロドメインとホタル石相の界面は完全に整合していることが分かった。また、高分解能TEM観察結果から、図4-38(b)中には、1.0nm を大きく超えるマイクロドメイン (図中において白破線で示した部分) が存在することも分かった。以上のことから、通常取り上げられる、 $\text{Sm}-\text{CeO}_2$  または  $\text{La}-\text{CeO}_2$  系の焼結体中では、こうした整合界面を持つ、

## 大きなマイクロドメインが分散

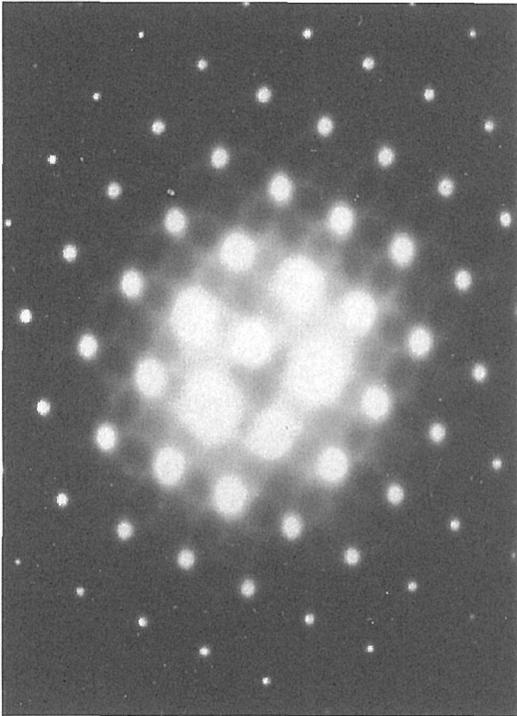


Fig. 4-38a



Fig. 4-38b

Fig. 4-38: a) Selected area electron diffraction patterns  $\langle 110 \rangle_F$  recorded from  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$  sintered body; b) TEM observation of micro-domains in  $\text{La}_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.912}$  sintered body.

しており、こうしたマイクロドメインが、酸化物イオンの拡散を阻害しているものと推察した。

以下にこうした、マイクロドメインがなぜ、粒内に発生するのかを考察する。一般に、酸化物固体電解質において、導電率を高める目的で、3価または4価のカチオンをセリウムサイトに置換固溶させる。セリウムサイトが4価であることから、化合物内の電荷バランスを保つために、化合物内にはショットキー型の酸素欠陥が生じる。通常は、この酸素欠陥サイトを利用して、高い酸化物イオン伝導特性を発揮させるが、同時に、こうした2価または3価のカチオンのイオン半径は、4価のセリウムのイオン半径より大きい。よって、粒内に大きな結晶歪みが導入される。こうした歪みを緩和するために、ホタル石結晶内に歪みを緩和するための緩衝地帯が生じるが、この歪みの緩衝地帯がマイクロドメインであると考えられる。そのため、マイクロドメインの結晶構造は、ほたる石構造の本来のサイトからわずかに、ずれたサイトにカチオンが移動し、それに伴い、電荷の局所的なバランスがくずれることで、過剰の酸素欠陥が発生することが予想される。よって、マイクロドメインの結晶構造は、酸素の配位数がホタル石の8からわずかに低い7近傍である、c型希土類などに類似した構造になっていることが予想されるが、将来、高エネルギー発生源を利用した、XAFSなどによる、構造解析などを併用することで、こうしたマイクロドメインの構造は、より明確になるものと期待される。

図4-39(a)及び(b)には、先に示した2種類のセリア系固体電解質よりも、高いイオン伝導を示した( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{O}_{1.75}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.895}$  焼結体粒内  $\langle 110 \rangle_F$ )における電子線回折パターン及び粒格子像観察結果を示す。

この図においても、電子線回折パターンには $\langle 110 \rangle_F$ のパターンのみが観察され、それ以外の Extra spots は観察されなかった。しかし、強度は比較的小さいものの、backgroundには diffuse scattering が観察されていることも分かった。さらに、格子像の観察結果(図4-39b参照)からは、ドメインサイズが先に示した試料に比して、小さくなっていることも明らかになった。

本研究では、なるべく歪みの少ない組成を探索する目的で、独自の指標を提案し、組成の探索をおこなったが、その結果、指標の値が大きい(すなわち結晶中の歪みが小さい)組成を検討することにより、得られた焼結体粒内のマイクロドメインサイズも小さくなり、

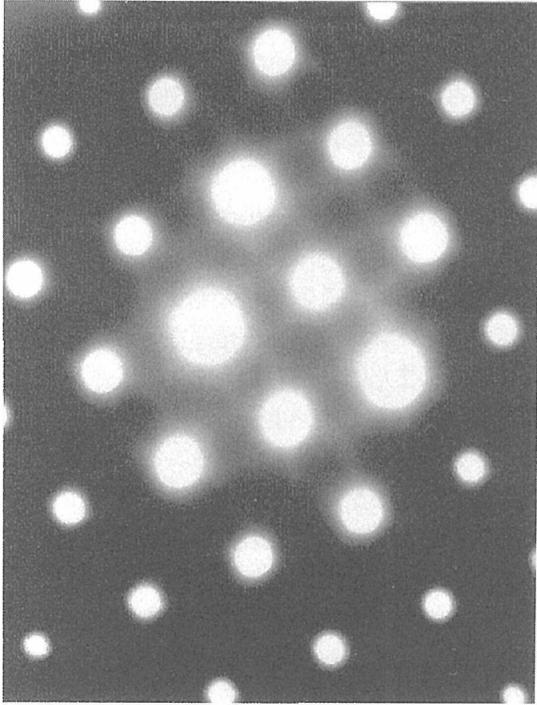


Fig. 4-39a



Fig.4-39b

結果として、導電率、導電率の酸素分圧依存性、及び平板型燃料電池（SOFC）の発電特性の向上などに大きく寄与したものと考えられた。

最後に、もっとも導電率が大きい値を示した、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$  焼結体の粒内における  $\langle 110 \rangle_F$  における電子線回折図 (図4-40(a)) 及び粒内における格子像 (図4-40(b)) を示す。

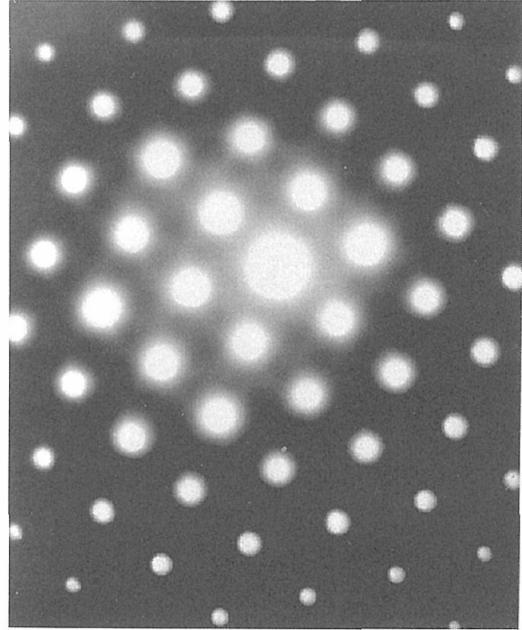


Fig. 4-40a

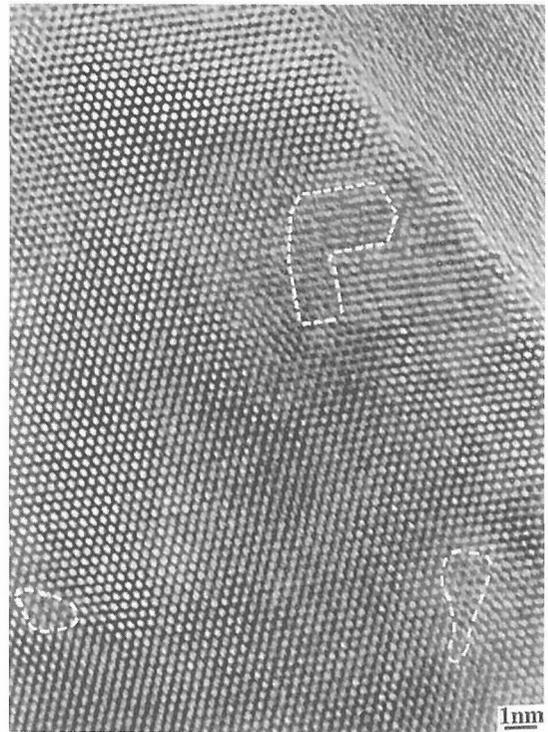


Fig. 4-40b

これらの図からも、電子線回折パターン中には、diffuse scattering が観察され、Extra spots は観察されなかった。このことから、粒内には秩序構造を有するマイクロドメインが存在することが分かった。また、格子像観察結果からも、粒内のマイクロドメインサイズは大きく減少しており、その大きさも 1 nm 前後であり、こうしたごく小さいマイクロドメインが粒内に分散することで、酸化物イオンの拡散が、他の試料に比して容易になったものと考察した。

そこで、これまで考察してきたことを図 4-4 1 に簡単にまとめて示す。

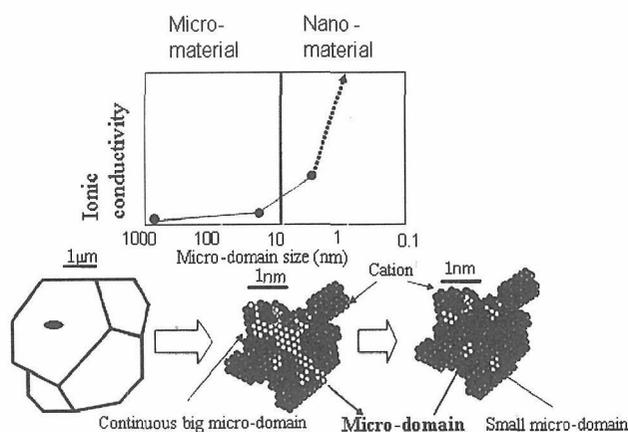


Fig.4-41 Schematic image of relationship between micro-domain size and ionic conductivity

粒内のマイクロドメインサイズは、5nm 以上の大きさの場合、粒内で、互いに会合し、見かけ上、より大きなマイクロドメイン (100nm 以下) として存在するために、こうした不定形をした比較的大きなマイクロドメインは、酸化物イオンの拡散を著しく阻害し、特性の向上をさまたげる結果となっていたものと考察した。ただし、結晶内に導入される歪みを最小化できる組成を探索することで、マイクロドメインの大きさは 1 nm 程度またはそれ以下になり、結果として、おおきな酸化物イオン伝導が得られるものと考察した。よって、さらに合成法の検討、最適組成の探索をつづけることで、マイクロドメインサイズを 1nm 以下のサブナノ領域にまで減少させることが可能であるものと期待される。

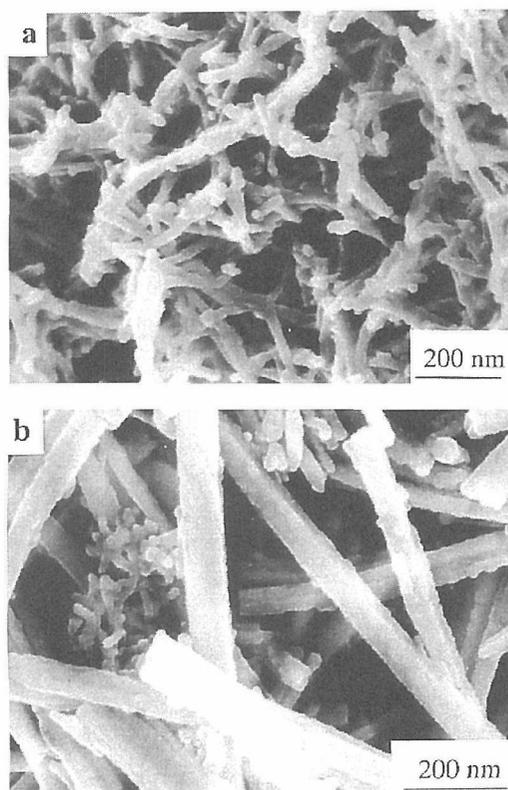
#### 4. 1. 3 高伝導性易焼結性セリア粒子の合成に関する研究

本節では、前節において炭酸アンモニウムを用いた易焼結性セリア粒子の合成に関する研究をさらに発展させることを目的に、炭酸水素アンモニウムを沈殿剤にもちいた易焼結性希土類添加セリア粒子の形態制御と焼結性に関する研究を行った。こうした研究を基礎とし、結晶歪みの少ない組成を用いて、焼結時における歪みの導入を最小化し、導電率の向上を目指すための基礎検討データをうるることが可能になると考えた。

そこで、本節では、従来あまり検討がなされていない  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  をドーパントとしたセリア系固溶体の粉末形態制御法を、沈殿剤として炭酸水素アンモニウムを用いて行っていることで、これまでの炭酸アンモニウムを用いた場合に比して、より低温で焼結可能な易焼結体の作製をめざすこととした。

沈殿剤として、炭酸水素アンモニウムを用いるメリットは、炭酸アンモニウムに比して、粒子の凝集を大きくする要因であるアンモニア成分を減少させ、より単一分散に近い、粉末の合成を行うことが可能である点にある。

図 4-4 2 a) - d) には、出発原料である硝酸セリウムと硝酸プラセオジムの混合溶液 (0. 15 M) に、沈殿剤として炭酸水素アンモニウム (1. 5 M) を滴下し、乾燥粉末及び乾燥粉末の仮焼温度を変えた仮焼粉末の形態の変化を SEM により観察した結果を示す。



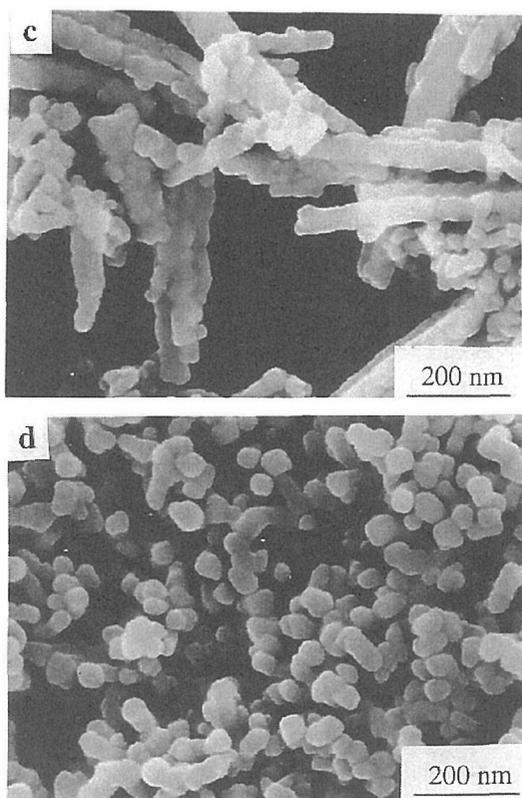


Fig. 4 - 42 a): precursor, b): 700°C-2h, c): 800°C-2h, d): 900°C-6h

これらの図から分るとおり、共沈法における沈殿作製条件をコントロールし、仮焼条件を検討することで、分散性の良い易焼結性球状粒子が作製できた。こうした条件をさらに検討し、複数のドーパント系からなる固溶体にも適用することで、焼結体中の微細構造を、より精密に制御可能であると考察される。

また、こうした粉末の結晶化は、400度程度からはじまり、X線回折試験でも、400度という比較的低い温度で、ホタル石結晶構造が明瞭に現れていることから、こうした合成技術を用いて、焼結体内の微細構造の制御をはかることで、サブナノレベルのドメインサイズを有するセリア系固体電解質の作製が可能になるものと期待される。

#### 4. 3 今後の展開

最後に、4章において得られた結果をもとにした今後の方針について簡単にまとめる。

ジルコニア系固体電解質については、本研究において、はじめてアルミナなどの微量添加物を用いることなく、ジルコニアの粒界の抵抗を大幅に低下させるこ

とが可能になった。そこで、その機構の解明及び、粒界の抵抗低減とあわせて粒内の抵抗を低下させ、全抵抗値の大幅な低下をはかる必要がある。

そのために、より詳細な微細構造の検討と、その微細構造の検討結果をふまえた、微細構造の作製が必要であり、こうした合成と解析技術を組み合わせることにより、これまでにない、高い特性を有するジルコニア系固体電解質の作製を目指す必要がある。

また、セリア系固体電解質においては、ドメインサイズを最小にする最適組成の検討に加えて、ドメインサイズを最小にする合成法の検討、TEM 及び XAFS を用いたドメインの構造解析、ドメインサイズと固体電解質特性との相関性の整理、及びナノまたはサブナノサイズのドメインを持つナノヘテロ構造と導電特性の間の理論的解析(モデリング)といった各実験項目を有機的に組み合わせて、これまで十分に検討されてこなかった物質の新しい姿と、その新しい姿を知るが故に引き出すことが可能になる、その物質の未知なる可能性を追求し、これまでにない高い特性を有する低温発電用セリア系固体電解質の作製を目指す必要がある。

#### 4. 4 参考文献

4章をまとめるにあたり、以下の文献を参考にした。4章の内容における詳細は、以下の文献を参照されたい。

1. "Preparation of Alkaline Elements Doped  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  System and Its Operation Properties as the Electrolyte in Planar SOFC", T.Mori, H.Yamamura and S.Syoshichi, *J.Am.Ceram.Soc.*, 79 [12], 3309-12(1996).
2. "Improvement of Fluorite Structure in  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  System and Its Operation Properties as Electrolyte in Planar SOFCs", T.Mori, and H.Yamamura, proc. The Third International Conference on ECOMATERIALS, 83-86 (1997).
3. "Preparation of Alkali-Elements or Alkali-earth-element-Doped  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  System and Its Operation Properties as the Electrolyte in Planar Solid Oxide Fuel Cells", T.Mori, and H.Yamamura, *J. Materials*

- Synthesis and Processing*, 6[3],175-79 (1998).
4. "Electrical Conductivity in the System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Sc_2O_3$ ", H.Yamamura, N.Utsunomiya, T.Mori, T.Atake, *Solid State Ionics*, 107, 185-89 (1998).
  5. "Improvement of Fluorite Structure in  $M_2O_3$ - $CeO_2$  (M=Y, Sm and La) System Based on a Novel Effective Index", T.Mori, H.Haneda, T.Ikegami and H.Yamamura, proc. US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, 172-75(1998).
  6. "酸素欠陥構造の改良による高性能酸化物イオン伝導体の設計"森 利之, 無機マテリアル, 5[6], 342-48(1998).
  7. "Improvement of Electrical Conductivity in Fluorite Related  $Y_2O_3$  and Fluorite  $CeO_2$  Systems based on a Unique Effective Index", T.Mori, T.Ikegami, H.Yamamura and T.Atake, *J.Thermal Analysis and Calorimetry*, 57, 831-838(1999).
  8. "Application of a crystallographic index for improvement of the electrolytic properties of  $CeO_2$ - $Sm_2O_3$  system", T.Mori, T.Ikegami, and H.Yamamura, *J.Electrochemical Society*, 146[12], 4380-4385(1999).
  9. "Improvement of Fluorite Structures in  $M_2O_3$ - $CeO_2$  (M=Sm,La) System based on a Novel Effective Index", MRS Proceedings, Solid State Ionics V, T.Mori, T.Ikegami, and H.Yamamura, Editors; G.A.Nazri, C.Julien, and A.Rougier, Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania, p.635-640 (1999).
  10. "Improvement of electrochemical properties in  $CeO_2$ - $M_2O_3$  (M: Sm, La) system as electrolyte in Planar solid oxide fuel cells", T.Mori, T.Ikegami, K.Kinuma, H.Yamamura, and T.Atake, Proc.The fourth International Conference on ECOMATERIALS, 515-518(1999).
  11. "The influence of alumina distributions upon scavenging highly resistive grain-boundary phase of 8mol% yttria-stabilized zirconia", J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, M.Komatsu, and H.Haneda, *Electrochemistry*, 68[6], 427-432(2000).
  12. "Imaging secondary-ion mass spectroscopy observation of the scavenging of siliceous film from 8mol% yttria stabilized zirconia by the addition of alumina", J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, M.Komatsu, and H.Haneda, *J.Am.Ceram.Soc.*,83[5], 1273-1275(2000).
  13. "Improvement of grain boundary conductivity of 8mol% yttria stabilized zirconia by precursor scavenging of siliceous phase", J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, M.Komatsu, and H.Haneda, *J.Electrochem.Soc.*, 147[7], 2822-2829 (2000).
  14. "Multiple doping effect on the electrical conductivity in the  $(Ce_{1-x}La_xM_y)O_{2-\delta}$  (M=Ca, Sr) system", H.Yamamura, E.Katoh, M.Ichikawa, K.Kakinuma, T.Mori, and H.Haneda, *Electrochemistry*, 68[6], 455-459 (2000).
  15. "固体の中を酸化物イオンが動く、一燃料電池の新しい展開を促す材料研究―", 森 利之, 池上隆康, マテリアルインテグレーション, 30[8], 32-38 (2000).
  16. "Improvement of the electrolytic properties of  $Y_2O_3$  based materials using a Crystallographic Index", T.Mori, J.-H.Lee, J.-G.Li, T.Ikegami, G.Auchterlonic, and J.Drennan, *Solid State Ionics*, 138/3-4, 277-291(2001).
  17. "Impedance spectroscopic estimation of inter-granular phase distribution in 15mol% calcia-stabilized zirconia/alumina composites, J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, S.Takenouchi, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 21, 13-17 (2001).
  18. "Precursor scavenging of the resistive grain-boundary phase in 8 mol% yttria-stabilized zirconia: Effect of trace concentration of  $SiO_2$ ", J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, J.Drennan, D.Y. Kim, *J.Mater.Res.*, 16[8], 2377-2383 (2001).
  19. "Scavenging of siliceous grain-boundary phase of 8 mol% ytterbia-stabilized zirconia without additive", J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, J.Drennan, D.Y.Kim, *J.Am.Ceram.Soc.*, 84[11], 2734-2736 (2001).

20. "The influence of alumina addition and its scavenging upon grain-boundary conduction in 15 mol% calcia-stabilized zirconia", J. -H. Lee, T.Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, and S. Takenouchi, *Ceramics International*, 27, 269-276 (2001).
- 21."Precursor Scavenging of Resistive Grain-Boundary Phase in 8 mol% Ytterbia-Stabilized Zirconia, J.-H. Lee, T. Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, J. Drennan, and D.-Y. Kim, *J.Electrochem.Soc.*, 149[3], J35-J40(2002).
- 22."Influence of nano-structure on electrolytic properties in CeO<sub>2</sub> based system", T.Mori, J.Drennan, Y.Wang, J.-G.Li, and T.Ikegami, *J.Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 309-319(2002).
23. "Improving the ionic conductivity of yttria stabilized zirconia electrolyte materials", T.Mori, J. Drennan, J.-H.Lee, J.-G.Li, and T.Ikegami, *Solid State Ionics*, 154-155C, 529-533 (2002).
- 24."Oxide ionic conductivity and microstructure of Sm or La doped CeO<sub>2</sub> based system", T.Mori, J.Drennan, J.-H.Lee, J.-G.Li, and T.Ikegami, *Solid State Ionics*, 154-155C, 461-466(2002).
- 25."Low temperature synthesis of praseodymium doped ceria nanopowders, Y.Wang, T.Mori, J.-G Li, and T.Ikegami, *J.Am.Ceram.Soc.*, 85[12], 3105-3107(2002)..

## 第5章 単結晶育成に関する研究

### 5.1 まえがき

融液からの単結晶育成法は、直接大型の単結晶を得られるので現在まで賞用されている。目的とする単結晶と共存する液相が全く同一の組成、いわゆる調和溶解する物質は単に原料を溶解し凝固させれば単結晶が得られるはずであるが、一般的には固相とその共存する液相は異なる場合が多い。調和溶解する物質はチョクラルスキー法で大型高品質の単結晶が育成され、その育成条件は完成されている。

融液の組成が共存する固相の組成と異なる場合、安定にその状態を維持すれば固相即ち単結晶は育成可能で、いくつかの方法で成功している(TSSG法、2重坩堝法)。技術的にはそれらの手法に付随する問題が存在するが、結晶育成の条件を整えれば単結晶の育成は可能である。

従来から用いられているフラックス法では目的とする成分の融剤を選択し、その溶解度差を利用して目的とする成分を析出させ、単結晶を育成する。溶解した坩堝全体を冷却して目的の成分を析出させ、単結晶を得る方法を徐冷法と呼んでいる。フラックス法の長所は育成条件が高温からより条件の緩い低温に移行することである。低温にすれば育成に用いる電気炉や坩堝に対して緩い条件になるので単結晶育成がより容易になる。

### 5.2 単結晶育成炉に要求される条件の検討

単結晶を育成する際、直接目的とする成分を融解凝固させるかまたはフラックスを用いるか否かにかかわらず、高温を得ることを必要とする。単結晶育成には加熱方法として高周波を用いての誘導加熱と、ヒーターに直接電力を供給する抵抗加熱がある。前者は加熱する坩堝などを選択的に高温にすることが出来る反面、形状の制限を受ける。また誘導加熱用の電源として高周波発振器を要し設備費が大きい。育成しようとする結晶が大きくなるに従い抵抗加熱による場合が多く見受けられる。単結晶が大型化するに従い、加熱方法の問題解決が急務となっている。単結晶を育成する電気炉の温度条件を検討することは高品質単結晶を製造するための重要な技術である。

酸化雰囲気中で使用可能なヒーターは現在まで数種類が知られている。炭素はヒーター材料として優れているが酸化雰囲気中では使用できない。また炭化珪素も温度により抵抗の変化が一律でないこと及び電

力の負荷密度を大きく取れないなどの理由で不適當である。

実験室規模では貴金属(Pt, Rh)をヒーター材料として用いる例があるが、酸化による損耗が激しいことおよび材料の価格があまりにも高価な点で実用的ではない。使用可能な材料として従来から用いられているFe-Cr-Ni系の合金があるが、融点の制限から1400度以上では使用できない。負荷密度を小さくしてもせいぜい実用的には1300度までと考えられる。結晶育成用の炉は操業条件が高温になれば成るほどヒーターに求められる要求がより厳しくなり、現実には使用不可能である。酸化ジルコニウム系のヒーターは小型の炉に用いられているが、負荷密度や形状の制限等で現在ではいまだ使用不可能である。以前熱処理炉で使われたLa-Cr-O系の棒状のヒーターも同様と思われる。残るのは二珪化モリブデンで、現在最も重要視されている。

当初蛍石型の単結晶を育成することを研究計画に掲げた。蛍石は高品質フッ化カルシウム単結晶として内外のメーカーで製造されている。半導体工業でのリソグラフィで用いられるエキシマレーザーの光学系では装置の大型化に伴い単結晶の大口径化の要望が強いので、ブリッジマン法で大型の単結晶を育成する技術を開発することを研究テーマにかかげた。しかし情勢の変化からこの計画は変更することになった。現在ではドイツのショット社やその他国内メーカーでもフッ化カルシウムの大型単結晶が製造されるようになった。現在近赤外領域での光学系として需要が多く、小口径の結晶も生産が増えている。単結晶の育成方法はブリッジマン法であるが、大口径化の方向で確立されている手法はバクダゾルフ法即ち溶解した原料が入った坩堝の一端から徐々に固化する方法に依ると推測され、坩堝の融液全体を効率良く単結晶化しているものと思われる。この方法はロシアで開発された技術で、サファイアの単結晶がこの方法で製作されているのが有名である。これらの単結晶は育成されたままの形状で市場に出ることは少なく製造規模や設備の状況を知ることが不可能に近いが、大型の単結晶を効率よく製造するために不可欠のもので再度挑戦したい。

単結晶の育成は装置や設備の状況に依存すること

が大きい。特に組織が変化し研究費の制限が業務の遂行に影響を与えることになったので、大型の装置を目指すより現在所有する設備で研究を進めるという方向に転換した。この結果周辺の技術の見直しという方向にも目を向けることとなった。単結晶の育成では高温技術が不可欠で電気炉の製作技術は重要な技術である。ヒーターについての知識がないと電気炉の製作においてを他の手を借りなければならず非効率である。ここでは二珪化モリブデンヒーターについて記述する。また容器として白金坩堝を使う例が多く、貴金属の改鑄加工費の低廉化という観点から坩堝の製作の実際について記述した。

フラックスの探索も平行して行った結果単結晶を育成する固液平衡図ができたものについてトップシード法で単結晶の育成を行った。これらはすべて未発表である。

本報告では結晶育成の結果よりもその経過で得られた育成技術や付随する周辺技術について記述する。

### 5.3 二珪化モリブデン製ヒーターの検討

二珪化モリブデンは従来から材質として注目を浴びてきたが、その普及度は異常に制限を受けてきた。その1つはヒーターの素材及び加工されたヒーターエレメントの供給体制にあると思われる。ヒーターのメーカーはスエーデンのカンタル社が有名で、カンタルスーパーの名前で呼ばれてきた。現在、日本国内では3社が製品を製造販売しているが、世界的には他に数社が知られている。ヒーターの素材はスエーデンから供給を受け、加工のみ行っている企業もある。歴史的には過去に生産された記録はあるが、商品として流通したか、または入手できたのかは明確ではない企業もある。共産圏の国々での状況は不明ではあるが、中華人民共和国は2002年WTOに加盟し国内の状況が大きく変化してきている。中国国内での需要と供給の問題もあると考えられるが、生産設備を増強し輸出に力を入れてくれば中国製ヒーターが日本国内に入ってくるのは時間の問題だろう。中国では二珪化モリブデンのヒーターは3社で作られており、我々が入手したものはロシアの製造技術を引き継いだ高性能な製品とのことだ。試験的に入手したので必ずしも正しい情報ではないが、以前の価格に比べて異常に安価であった。ただし先行しているカンタル社の製品のほうが性能的には優れていて、1600度を超える条件では全て置き換わるとは考えにくい。今のところ中

国製ヒーターを使用した感じでは、寿命は短そうだが価格が安いので、交換の手間を惜しまなければ実用に供されそう。技術レベルは製品加工および品質管理で差がありそうだが、市場には受け入れられると思われる。国内メーカーのものは従来製品の改良品とのことだが、寿命試験を正確にはしていないので評価できない。国産品の流通価格は従来品と同等かまたは少し安いようである。カンタル社の商品は使用できる最高温度をその名前に表示している。通常使用されるのは表面温度で1700度および1800度仕様のもので、ヒーターの直径が3mm、端子の直径が6mmのものである。形状は上部からつるしてつかうU型の物が一般的であるがL型に端子部分を曲げたもの及びヒーター部分をコイル状に加工したものも用いた。寸法精度はヒーターとして使うには十分なものであったが、高温になると軟化するので保温材及び耐火材の使用についての工夫を要求される。

### 5.4 坩堝の製作

結晶育成では白金や白金ロジウム製の坩堝を使用する。製作は専門の貴金属加工業者が行っているのが現状で、その経費は莫大なものとなっている。加工法は他の金属と異なるところはないが、材料の価格が非常に高価な点が異なっている。歴史的には発生する費用に対する利益を製品に添加するいわゆる自由経済社会の価格決定が根拠になっているので、貴金属加工の市場価格は他の金属の加工費と比較した場合多額になる。しかし現在経済状況の変化もあり発生する費用も検討するようになってきているので、製作の現状を把握すること及び費用の低減化についても検討した。

最近では直円筒状の坩堝が一般的に使われ、旧JIS規格の白金坩堝は使われなくなった。ブリッジマン法では使う坩堝の形状が少しずつ変化するので一様でなく、また毎回新しい坩堝を使うので製作しやすい形状も考慮した。白金坩堝の制作についての工法は確立しているが、貴金属特有の部分もある。坩堝の成型はヘラ絞りで材料のブランクから目的とする形状に仕上げるのが主な工程で、次いで外形を整え最後の仕上げ研磨工程が入る。成型には製作用の型が必要で、少量の場合には木型でよいが耐久性や精度の点から金型が一般的である。工法から寸法は内径基準となっている。作業時間は短く加工硬化を焼きなましで除去するので、そのための段取りがあるがそれを加えても時

間的には短時間である。実際に製作したのは直径が50 mm、高さは60 mm、肉厚が0.3 mmの白金坩堝である。材料のブランクは白金の円盤で、貴金属加工業者から目的の寸法のもの入手した。加工は貴金属の加工を経験していないヘラ絞り加工業者を選んだ。坩堝の底から立ち上がる部分は融液が残った状態で冷却することが多く、固化の際の応力がかかるので肉厚を他より大きくしたい。ヘラ絞り加工では坩堝の壁の部分を立ち上げて作るため坩堝の底及び立ち上がりの底に近い部分は材料の板の厚さのままにしておくことが出来、好都合である。即ち材料の厚さを最終製品の最も厚い部分の肉厚と同じにしておけば目的とする形状に製作することが出来る。

ヘラ絞り加工で外形を作るのは白金のように展延性に富む材料では容易で、材料の逸失は殆ど無い。しかし仕上げ工程では坩堝の縁を切削して所定の寸法に仕上げ、また表面の仕上げでは研磨作業があり材料の損耗がおきる。これは工程を厳密に管理すれば少なくすることは可能ではあるが、皆無にすることは難しい。現在では商習慣上加工の地金の目減り分は2%に設定されているが、実際に加工してみると損耗分は少なく出来ることがわかった。単結晶を製造している企業では育成装置やそれに付随する装置及び部品を内製している例が多く見受けられる。商業政策上の問題から経営上製造単価を低廉化し競争力をつけるための努力であり民間企業では当たり前のことではあるが、公的な研究機関とはいえ必要経費についての低減は研究費の有効利用という観点から見習わなければならないと思われる。現在は使用していないが、イリジウム坩堝についても同じことが言える。イリジウムは酸化雰囲気では使用できないが、窒素雰囲気や不活性ガスで育成可能な単結晶ではよく用いられる。製造の現場では坩堝などの生産に必要な部材を、途中で修理することも要求されるので、それらの補修技術を手に入れることは不可欠なことになっている。このため溶接で坩堝のひび割れやクラックを修理するなどは生産の現場で実際に行われているようだ。材料の板材を入手し坩堝を内製している例も見受けられる。

## 第6章 関連研究

### 6.1 高圧力磁性

#### 6.1.1 はじめに

筆者は今までに<sup>1-3,11)</sup>、岩塩型反強磁性体(酸素分圧を制御してノンストイキオメトリーのパラメーターをいろいろ変化させた  $Mn_{1-y}O$ ,  $Fe_{1-y}O$ ,  $Co_{1-y}O$  の試料について)のネール温度の圧力変化を測定し、超交換相互作用のパラメーターが磁気イオン-陰イオンの距離によってどのように変化するかということに関する、現象論的拡張指数関数則 ( $\exp[-(aR)^b]$ )を提唱した。ここで、 $R$  は磁気イオンと陰イオンの距離、 $a$  と  $b$  は定数である。

またスピネル型フェリ磁性体 ( $MnCo_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$ ,  $CoMn_2O_4$ ,  $NiMn_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ ,  $FeV_2O_4$ ,  $TiFe_2O_4$ ,  $VCo_2O_4$ ) について、キュリー温度の圧力変化を測定し、 $MnCo_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$  について非金属 NEPCO 効果を見いだした。NEPCO は a negative pressure derivative of the Curie temperature for magnetic oxides の略である。また酸素分圧を制御してノンストイキオメトリーのパラメーターをいろいろ変化させたマグネタイト ( $Fe_3O_4$ ) のフェルバー温度の圧力変化を測定し、Srivastava が提唱した PCTM (a phonon-induced correlated electron transfer mechanism) が、マグネタイトのフェルバー転移に適用できることをサポートした。

マグネトプラムバイト型フェリ磁性体の  $NaFe_3V_9O_{19}$  についてキュリー温度の圧力変化を測定した。

ガーネット型フェリ磁性体の  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ,  $Tb_3Fe_5O_{12}$ ,  $Dy_3Fe_5O_{12}$ ,  $Ho_3Fe_5O_{12}$  について補償温度の圧力変化を測定した。

ビスマス系の高温超伝導体の臨界温度 ( $T_c$ ) の圧力依存性を測定した。

ルチル型のベータ  $MnO_2$  の電気抵抗を高圧力下で測定した。

ヘマタイト (アルファ  $Fe_2O_3$ ) の Morin 温度の圧力依存性を測定した。

元素の Cr, アルファ Mn, Eu について、ネール温度の圧力依存性を測定した。

酸素分圧を制御して、いろいろなノンストイキオメトリーパラメーターを持ったペロブスカイト型酸化物磁性体の  $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_{3-y}$  について、キュリー温度の圧力依存性を測定した。

マンガン線線の電気抵抗を 2 GPa、80 K まで測定した。

圧力媒体の 1-ペンテンとメタノール-エタノールについて、誘電率を測定することにより、融点の圧力依存性を測定した。

#### 6.1.2 実験

Figure 1. に示したピストンシリンダー型高圧装置を用いた。WC コアとスチールリングで構成された外形が 300 mm で、内径が 18 mm の多重シリンダーである。WC ピストンは直径が 17.86 mm である。これらを入れた断熱帯を付けた容器に 40 リットルの液体窒素を入れて 1.5 h のうちに約 80 K まで温度を下げる事が出来る。Fig.1 で水平の太い線は断熱のためのエポキシ板を示している。シリンダーは両側から油圧プレスを用い 1200 kN (約 120 tons) の力で締め付けてある。シリンダーの穴にエポキシシール液圧セルを入れ、WC ピストンを二番目の油圧プレスで駆動して加圧する。エポキシシールセルの構造を Fig.2 に示す。四本の電線とクロメルアルメル熱電対をセルの中にセラミックチューブを通して導入した。Sauereisen セメント (No.8) は加圧したときにセラミックチューブが吹き出すのを防ぐのに有効である。鉛ハクをセルの周りに巻いてシリンダーの穴に対する摩擦を減少させた。ピストンのストロークは 2 GPa で約 17 mm である。ピストンを駆動する油圧ラムの油圧を一定にして、測定は自然昇温させながら ( $1.5-0.3 K min^{-1}$ ) 行った。用いたピストンシリンダー型高圧装置はクランプ型ではなく、低温で

ピストンを動かせるもので、しかもガスケットを持っていないものである。キュービックアンビル型装置、ベルト型装置、ブリッジマン型装置、ドリッカーマー型装置などではガスケットはアンビルやシリンダーを強化する役目をする。ラムからの力をガスケットが吸収するので低温での圧力補正が大きくなるのでこれらの装置は一般にピストンシリンダー型装置より低温での圧力精度が劣る。クランプ型装置の時も低温での圧力補正が大きい。用いた圧力媒体は1-ペンテン (1-pentene) である。これの融点の圧力変化を Fig.3 に示す。

スピネル型硫化物  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  のキュリー温度の圧力変化とホプキンソン温度の圧力変化を測定した。この試料の合成は佐伯昌宣博士にお世話になった。出発原料は  $\text{FeS}$  と  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  である。これを 0.26 GPa かけてリング状にプレス成形した。これをシリカチューブ内に真空封入した。1000 C で一週間加熱し、次に1日かけて 800 C まで、4日かけて 400 C、4日かけて室温まで除冷した。粉末 X 線回折で単相になっていることを確認した。高圧力下での透磁率を測定するときの圧力媒体は1-ペンテンを用いた。透磁率を測定するために焼結した試料のリング (外径が 7.9 mm、内径が 4.5 mm、高さが 3.4 mm) に 400 回コイルを巻いた。測定電流は 1 kHz である。このコイルに電流を流し  $300 \text{ Am}^{-1}$  (約 4 Oe) の磁場の中で自己インダクタンスを測定した。この自己インダクタンスは試料の透磁率に比例する。インダクタンスはデジタル LCR メーター (Ando のモデル AG-4311B) で測定し、試料に接触させたクロメルアルメル熱電対の起電力はデジタル電圧計 (Keithley のモデル 182) で測定した。これらの測定器はジェネラルパーパスインターフェースバス (GP-IB) を用い、パソコン (NEC のモデル PC-H98-U90) で制御された。熱電対は白金抵抗温度計 (Scientific Instruments のモデル P3AB) で常

圧で校正され、また高圧力下で 83 K (液体窒素温度付近) で校正された。測定は自然昇温過程 ( $1.5\text{-}0.3 \text{ K min}^{-1}$ ) で行われた。

キュリー温度 ( $T_c$ ) は透磁率が温度とともに急に小さくなる場所の接線とずっと高温側の直線との交点から求められた。ホプキンソン効果が認められ、透磁率の鋭いピークの温度がホプキンソン温度 ( $T_H$ ) である。

キュリー温度 ( $T_c$ ) と圧力 ( $p$ ) との関係は

$$T_c/\text{K} = (176.71 \pm 0.08) + (6.87 \pm 0.08) p/\text{GPa}, \quad (1)$$

と求められた。すなわち圧力が 1 GPa かけると 6.87 K キュリー温度が上昇する。またホプキンソン温度 ( $T_H$ ) と圧力 ( $p$ ) との関係は

$$T_H/\text{K} = (175.53 \pm 0.07) + (6.60 \pm 0.07) p/\text{GPa}. \quad (2)$$

と求められた。すなわち圧力が 1 GPa かけると 6.60 K ホプキンソン温度が上昇する。

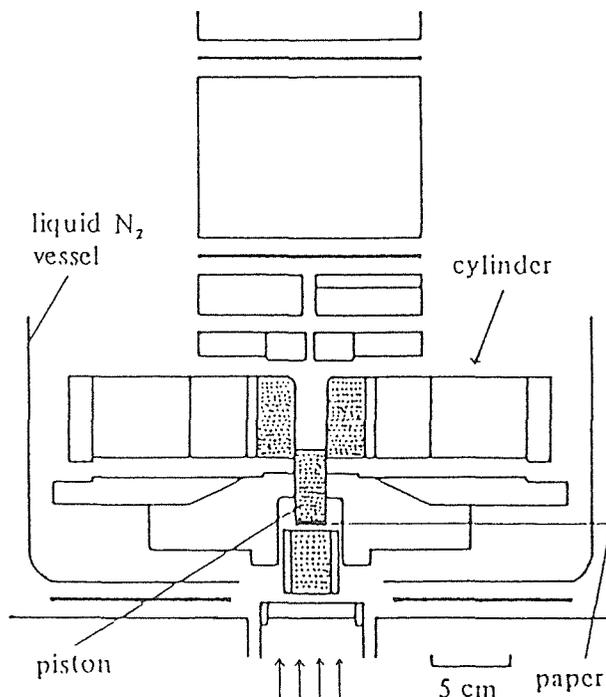


Figure 1. Piston-cylinder apparatus used at low temperatures. The friction of the piston is diminished by inserting a piece of paper (1 mm thick) just below the piston.

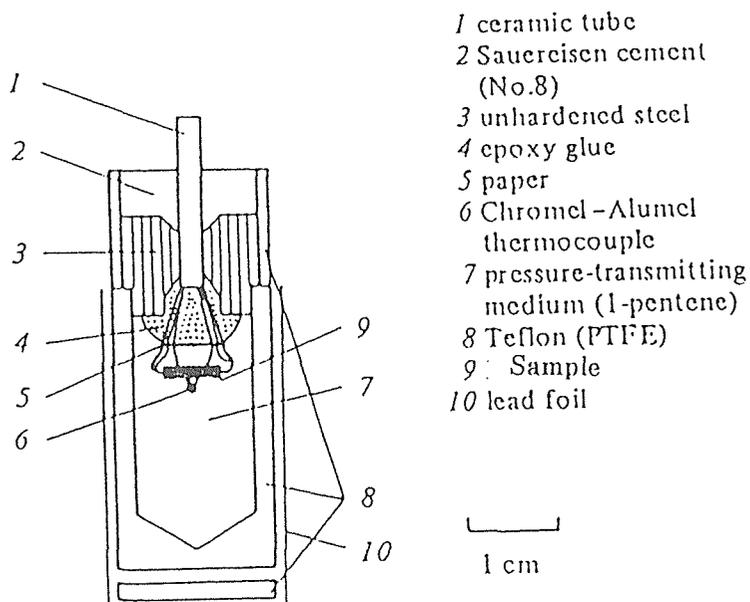


Figure 2. Epoxy-sealed cell.

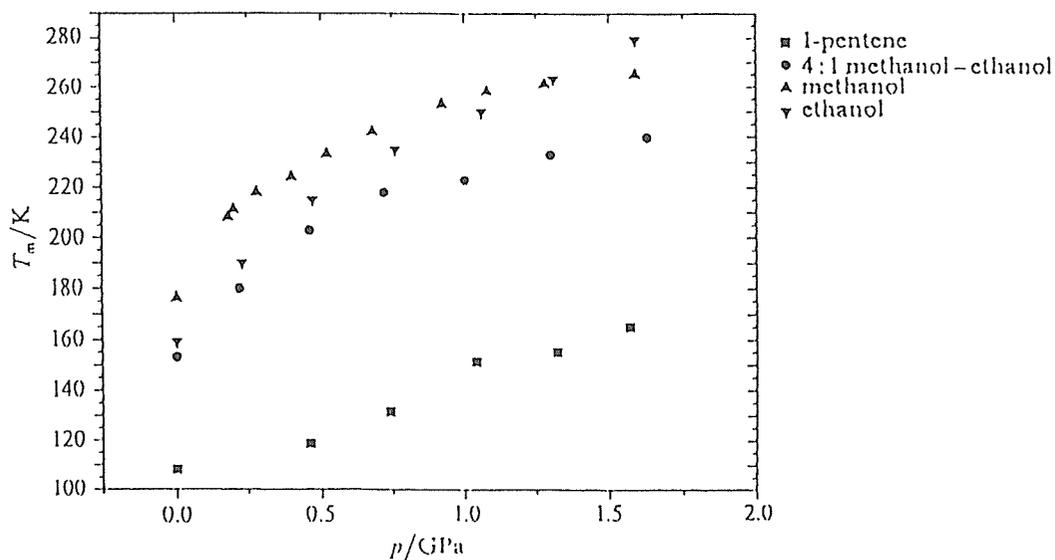


Figure 3. The relationship between pressure and the melting point for 1-pentene, the 4:1 methanol-ethanol mixture, methanol, and ethanol.

謝辞 FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の合成は佐伯昌宣博士にお世話になりました。感謝いたします。

## References

- (1) Tamura S. : 固体物理 13 (1978) 105.  
“酸素分圧を制御して測定する熱天秤の制作”
- (2) Tamura S. and Kuriyama M : Phys.Letters 70A (1979) 469.  
“Magnetic Specific Heat and Debye Temperature of (La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub>”
- (3) Tamura S. : 日本物理学会誌 34 (1979) 1051  
“熱雑音温度計—高圧力下の測温”
- (4) Tamura S. and Yamamoto A., : J.Mater.Sci. 15 (1980) 2120.  
“Non-stoichiometry of (La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub>”
- (5) Tamura S. : Phys.Letters 78A (1980) 401.  
“Magnetic Measurements of (La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub> by the Faraday Method”
- (6) Tamura S. : 固体物理 15 (1980) 561.  
“高圧力・多重シリンダーの設計”
- (7) Tamura S. : High Temp.-High Press. 14 (1982) 307.  
“Electric resistance of manganin to 2 GPa and 80 K”
- (8) Tanaka J., Umehara M., Tamura S., Tsukioka M. and Ehara S. : J.Phys.Soc.Jpn. 51 (1982) 1236.  
“Study on Electric Resistivity and Thermoelectric Power in (La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub>”
- (9) Tamura S. : International Conference on Magnetism (ICM ' 82) (1982, Kyoto)  
“Effect of Hydrostatic Pressure on the Magnetic Transition Temperature of Mixed-valence Perovskite (La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3+y</sub>”
- (10) Tamura S. : J.Magn.Magn.Mat. 31-34 (1983) 805.  
“Effect of Hydrostatic Pressure on the

- Magnetic Transition Temperature of Mixed-valence Perovskite ( $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3+y}$ )”
- (11) Tamura S. : 固体物理 18 (1983) 339.
- “18 φピストン・シリンダー型高圧装置の有限要素法による力学解析”
- (12) Tamura S. : 固体物理 18 (1983) 525.
- “PC-8800 の GP-IB と高圧力・透磁率測定”
- (13) Tamura S. : International Symposium on Solid State Physics under Pressure (1984, Izunagaoka).
- “Effect of Hydrostatic Pressure on the Electrical Resistivity and Néel Point of  $\alpha$ -Mn”
- (14) Tamura S. : High Temp.-High Press. 18 (1986) 95.
- “Pressure dependence of the Néel temperature of Chromium and  $\alpha$ -manganese with a strain gauge to 2 G Pa”
- (15) Tamura S. : High Temp.-High Press. 18 (1986) 411.
- “Pressure dependence of the Morin temperature of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtained by magnetic permeability measurements to 2 G Pa”
- (16) Tamura S. : High Temp.-High Press. 18 (1987) 519.
- “Pressure dependence of the resistivity of  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  measured to 2 G Pa”
- (17) Tamura S. : High Temp.-High Press. 19 (1987) 657.
- “Pressure dependence of the Néel temperature of  $\text{MnO}_{1+y}$  measured with a strain gauge to 2 G Pa”
- (18) Tamura S., Takekawa S., Nozaki H. and A. : J.Phys.Soc.Jpn. 57 (1988) 2215.
- “Pressure dependence of the resistivity of superconductor  $\text{Bi}_2(\text{Ca},\text{Sr})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$ ”
- (19) Tamura S. : J.Phys.Soc.Jpn. 59 (1990) 4462.
- “Pressure Dependence of the Verwey Temperature of  $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$  Obtained by Magnetic Permeability Measurements”
- (20) Tamura S. : High Temp.-High Press. 22 (1990) 399.
- “Pressure dependence of the Néel temperature and the resistivity of  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  to 2 G Pa”
- (21) Tamura S. and Kanke Y. : J.Phys.Soc.Jpn. 60 (1991) 386.
- “Pressure dependence of the Curie Temperature of Magnetoplumbite-Type  $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ”
- (22) Tamura S. : J.Phys.Soc.Jpn. 61 (1992) 752.
- “Pressure Dependence of the Curie Temperature of Spinel-Type  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ”
- (23) Tamura S. : Physica B190 (1993) 150.
- “Pressure derivatives of the Curie temperature of spinel-type  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ”
- (24) Tamura S. : High Temp.-High Press. 24 (1992) 711.
- “Pressure dependence of the Néel temperature of europium measured with a strain gauge to 2 G Pa”
- (25) Tamura S. : J.Phys.Chem.Solids 55 (1994) 461.
- “Pressure effects on the Curie temperature of spinel-type  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ”
- (26) Tamura S. : High Temp.-High Press. 26 (1994) 93.
- “Pressure dependence of the Néel temperature of  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  to 2 G Pa”
- (27) Tamura S. : Phil.Mag. B72 (1995) 617.
- “NEPCO effect and the influence of pressure on the Curie temperature of spinel-type  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  and  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ”
- (28) Tamura S. : High Temp.-High Press. 29 (1997) 731.
- “No NEPCO effect in the pressure dependence of the Curie temperature of spinel-type  $\text{VCo}_2\text{O}_4$ ”
- (29) Tamura S. : High Temp.-High Press. 31 (1999) 123.

“Effect of pressure on the compensation temperature of garnet-type  $M_3Fe_5O_{12}$  (M=Gd, Tb, Dy, Ho)”

(30) Tamura S. : High Temp.-High Press. 31 (1999) 127.

“Pressure dependence of the melting point of pressure-transmitting media (1-pentene and methanol-ethanol) obtained by permittivity measurements up to 2 GPa”

(31) Tamura S. : J.Mater.Sci.Lett. 18 (1999) 1753.

“Empirical correlations between the compressibility and the atomic radius or the cohesive energy for elements”

## 6.2 イオン・共有性の混在系に関する研究

### 6.2.1 はじめに

一般に、化学結合におけるイオン性と共有性の”混在”は、無機化合物では酸素酸塩、オキシサルファイド、複合体等、広範囲にわたっている（ここでの”混在”とは、一つのbond内でイオン性と共有性が混合していることではなく、別サイトのbond間での結合様式の相違を意味する）。こうした物質群の基礎、基盤から応用までを視野に入れつつ、本章では、無機物質において共有結合が主であるような系に対してイオン性の強い元素を導入した場合を取り上げ解析、考察した。具体的には、イオン性の強い元素としてAgを含む物質、Ag-As-S系<sup>1-3)</sup>を対象とし、主に計算科学手法により解析し、諸実験データと比較、考察するとともに、広く他系への展開を目標としている。

一方、環境負荷元素を含有する系であっても、機能、性能に代替のきかない価値が高いものが見出されれば、最終的には全回収、リサイクルする方向での研究・開発は、エネルギー問題が前方に大きく立ちだかる21世紀の人類にとって従来以上に重要度が増していることは改めて論ずるまでもないことでしょう。

### 6.2.2 具体例の解析と考察

本論に入る前に、今回、実例として取り上げたAg-As-S系の構成元素の諸データ<sup>4, 5)</sup>を整理列挙すれば、下記Table 6.2.1のようになる。

Table 6.2.1 Chemical Data on Ag, As and S

	As	S	Ag
<b>Radii (pm)</b>			
atomic	125	104	144
covalent	121	104	134
ionic	~69 (+3) ~46 (+5)	~184 (2)	~113 (+1) ~89 (+2)
van der Waals	200	185	
ground state	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Electro-negativity (Allred)	2.20	2.44	1.42
Ionization energy (kJ/mol)	947.0	999.6	731.0

ここで、各種半径データを見渡すと、Agについてはイオン半径、As, Sについては共有結合半径が基本的データとして参照すべき項目である。また、電気陰性度に注目すれば、Agだけが相当小さいことが分かる。

さらに、Table 6.2.2には、関連するAgデータを参考までにまとめた。

Table 6.2.2 Crystal and Nuclear Data on Ag

Effective Ionic Radii of Ag							
ION\CN	2	4	4sq	5	6	7	8
+1	0.67	1.00	1.02	1.09	1.15	1.22	1.28
+2			0.79		0.94		
+3			0.67		0.75		

(Note: Radii (Å) in Oxides and Fluorides)

Atomic Mass		(Natural Abundance)
<sup>107</sup> Ag	: 106.91	( 51.84 % )
<sup>109</sup> Ag	: 108.90	( 48.16 % )

また、対象としている { As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> } 層をFig. 6.2.1に示す。実在の As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 結晶（鉱物名：Orpiment）は、このような層がb軸方向に積層して出来ている<sup>1, 6)</sup>。

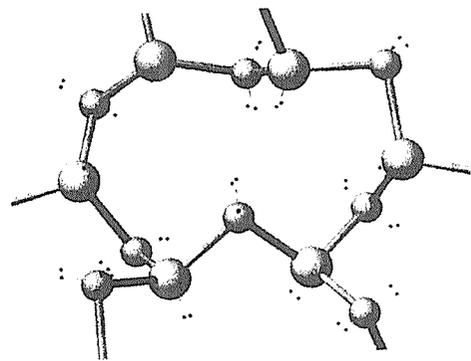


Fig.6.2.1 { As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> } layer

Arsenic atoms are larger circles, and sulfur atoms smaller circles. Lone pair electrons are schematically shown by colons.

これまで、計算化学手法により、基本となる結晶構造と分子軌道計算からの解析を進めてきた。ここでは、分子力学、分子軌道法を併用し、更なる解析、考察を行った。Fig. 6.2.1に示すような { As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> } 1層（基本構造単位は12

員環。総原子数、100~200) に対して計算し、中央部付近の化学結合データ並びに原子電荷 (Net Atomic Charge) をTable 6.2.3にまとめた。なお、使用したソフトは、MOPAC及び関連ソフトで、その詳細は、文献7、8)を参照。解析の基本的な流れは、元素データとして、文献8)を使用し、初期構造データとしては、実在のAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>結晶 (Orpiment) 構造データを使用せずに、単にAs-S bondにsp<sup>3</sup>混成を設定してできる仮想的な孤立層に対して、分子力学及び半経験的分子軌道計算を行ったものである。計算後の得られた孤立層は、結合角、結合距離ともに、実在結晶データの分散よりも狭いことが分かる。また、それらの配位数や結合角等からも予想されるように当然sp<sup>3</sup>混成は弱く、s軌道からp軌道への昇位は微少であり、原子電荷への寄与は、殆どp軌道由来である。なお、今回では、構造最適化は分子力学で行っているが、これとは別に、ab-initio法による解析等の相互比較を進めている。また、Ag導入に伴う上記 {As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>} 孤立層への影響は、ほぼ解答を得ているが、その詳細は別の機会に明らかにさせていただきたい。

#### 今後の展望

本章では、一例を示しただけであるが、今後、イオン・共有性の混在に関する研究等のようなアプローチも含め、物質材料研究において実験・理論の両輪に依拠しつつ、マテリアルデザインという見地からの更なる進展を期待するものである。

Table 6.2.3 Chemical Bond Data on As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

	Crystal (Orpiment)	Isolated layer
<b>Bond Length (As - S)</b>	21.5 - 23.4 pm	22.1 - 22.3 pm
<b>Bond Angle (- As -)</b>	100 - 110 °	107 - 113 °
<b>Bond Angle (- S -)</b>	90 - 102 °	94 - 99 °
(cf., regular tetrahedron : 109 ° 28')		
<b>Net Atomic Charges on an Isolated layer</b>		
As	+0.45 ~ +0.51	(EN = 2.20)
S	-0.26 ~ -0.40	(EN = 2.44)

(EN = Electronegativity estimated by Allred)

### 6.2.3 関連情報 (続)

すでに「物質材料研究の全マップ」なるものを公表してきた<sup>9-11)</sup>。それは単なる研究マップではなく、物質や材料の、要素、変遷、過程等を概念的に分類整理したものである。詳細に関しては一部検討中であるが、この「全マップ」の記述範囲を明らかにしておく必要がある。今日、自然界には4種類の力の存在が既知となっている。ここで、nuclear chemistry 関連分野を別にすれば、上記「全マップ」とは、その4種類の力の中では、主に電磁力と重力が作用している世界を対象としていることとなる。そこでは、役者(元素)と舞台(条件)、およびそれらの組み合わせが無限にあるから一見複雑に見えるに過ぎないのであり(但し、無限であるから、当然、将来にわたって大きな発見はあり得るのである)。「全マップ」とは、それらの、要素、変化、過程等を包括的かつ動的に分類整理したものである。なお、自然界の階層構造は、今日、次の3種に分類できることが認識されてきている。即ち、不確定性原理と相対論が支配的な世界、重力と相対論が支配的な世界、そしてそれら二つを中密度域で結ぶ世界の計3階層である。超高密度域では、前者2世界は、いわゆるプランク点で交差している。こうした自然界の成立を俯瞰すれば、「全マップ」とは最後に述べた3番目の世界を主対象としていて、記述範囲はそのあたりまでであると言えよう。(注：“弱い力”は、物質の構造に寄与しない。さらに、第5の力の存在の可能性が否定された訳でもない。)

#### References

- 1) M. Ohta, Phys. Stat. Solid (a), 159, 461 (1997)
- 2) 太田正恒、物質研究所研究報告書第2号 (AML/NIMS Reports No. 2) 「銅族複合カルコゲナイド」に関する研究、第5章 p. 21 (2002)
- 3) 太田正恒、第63回応用物理学会講演予稿集、No.2, p. 823, 2002年9月 (新潟市)
- 4) R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976)
- 5) The Elements, J. Emsley, Clarendon Press, Oxford, 3rd ed., 1998
- 6) N. Morimoto, Mineral J. 1, 160 (1954)
- 7) 平野恒夫、田辺和俊編、「分子軌道法MOPACガイドブック」、海文堂、1998
- 8) J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
- 9) 無機材質研究所研究報告書第101号、「バリウムペロブスカイト」、p. 19 (1998)
- 10) 太田正恒、岡村富士夫、佐伯昌宣、第26回固体イオニクス討論会演要旨集、p. 112, 2000年11月
- 11) 太田正恒、佐伯昌宣、佐藤忠夫、第56回日本物理学会講演概要集、第56巻第1号第2分冊、p. 319, 2001年3月

## 第7章 残されて問題と将来展望

最後に、本研究に関して今後の問題点と展望について述べる。

世界的にナノマテリアルの開発研究が進められている。これは微粒子に計り知れない可能性を認めたからである。セラミックスの粒径を微細化すると、光機能性ばかりでなく、高強度や高靱性、イオン伝導などにおいて非常に高機能化できる可能性がある。上記のセラミックス材料を創製するには、焼結性や固相反応性、分散性に優れた微細粒子の合成技術開発が不可欠である。

焼結体の粒径を問題にしないならば、これまで蓄積してきた技術で多くの酸化物の緻密焼結体を製造できる。しかしながら、焼結体の粒径を微細化するには焼成温度を低下させる必要がある。これはまた仮焼粉末の微細化を要求する。ナノサイズの一次粒子を合成することは容易であるが、通常の水溶液法でそれらを個々に分散した粉末を製造する技術開発はかなり苦勞する。これは、沈殿を乾燥するとき作用する極めて大きな水の毛細管力と水和結合により粒子同士が硬く結合した凝集粒子になるからである。アルコキッド法が優れているのはアルコールが粒子表面を覆って粒子間の凝集を抑制しているからである。しかしながら、アルコキッド法は経済的でないので非常に付加価値のある材料合成にした利用できない。凝集を防止した擬似アルコキッド法を開発したが、今後はそのような経済的な材料開発が必要であろう。

焼結の速度論に関する研究が否定的に評価された時期があった。これは理論式の裏づけとなる単純化したモデル粒子と実際の粒子の幾何学形状の乖離が大きいためであった。しかしながら、近年の粉末合成技術の発展で理論的研究に使用できる粉末が製造できるようになった。当研究グループではそのような粉末を用いて焼結現象に関する理論的研究を進めてきた。現在でも、理論化にあたり多くの仮定を必要とするが、ほぼ実験値を定量的に記述できるようになった。また、これまで報告された焼結理論の体系化に成功した。今後は、粒子が凝集した粉末の焼結のように複雑

な系の理論化を目指す必要がある。焼結は多粒子系であるので、コンピュータを用いたシミュレーションを重要になる。

固体中のイオン伝導は学問的に興味あると同時に、導電率の大きい物質は固体電解質としての応用もあることから古くから多くの研究が積み重ねられてきた。このため、さらに導電性に優れた固体電解質の開発は困難になっている。しかしながら、地球環境の保全という人類にとって避けて通れない問題を解決するには高性能燃料電池の開発は必要不可欠といえ、固体電解質の高性能化は固体イオニクスを専門にしている研究者の責任といえよう。以上の状況を考えると、まったく新しい視点での研究開発が望まれる。

単結晶は材料の基礎的データを収集するには無くてはならないものであるため、今後も性状の良い育成方の開発が望まれる。

関連研究の一つとして高圧力磁性に関する基礎的研究も行った。今後も新しい世代の研究者によって今後とも進展していくものと思われる。また、イオン・共有性の混在系に関する研究は、材料設計を効果的に進めるために今後ますます重要になると考えられる。この研究を効果的に進めるには理論計算に偏重するのではなく、理論と実験が両輪となった研究態度が望まれるであろう。

## 第8章 研究成果

### 8. 1 発表論文

### 8. 2 オリジナル

- J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori, and Y. Yajima, "Wet-chemical routes leading to scandia nanopowders," *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted on Aug. 14, 2002.
- J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori, and Y. Yajima, "Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders via hydroxyl precipitation: the effects of starting salts on powder properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted on Oct. 7, 2002.
- J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori, Y. Yajima, "Monodispersed Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor particles via homogeneous precipitation: synthesis, thermal decomposition, and the effects of supporting anions on powder properties," *J. Mater. Res.*, *in press*.
- J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, and T. Mori, "10mol% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> solid-solutions via carbonate coprecipitation: a comparative study," *J. Am. Ceram. Soc.*, *in press*.
- J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, and T. Mori, "Nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.35) oxides via carbonate precipitation: synthesis and characterization," *J. Solid State Chem.*, **168**[1] 52-59 (2002).
- J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, and T. Mori, "Reactive ceria nanopowders via carbonate precipitation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**[9] 2376-78 (2002).
- J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori, and T. Wada, "Reactive Ce<sub>0.8</sub>RE<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (RE = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb) powders via carbonate coprecipitation: □, synthesis and characterization," *Chem. Mater.*, **13**[9], 2913-2920 (2001).
- J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori, and T. Wada, "Reactive Ce<sub>0.8</sub>RE<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (RE = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb) powders via carbonate coprecipitation: □, sintering," *Chem. Mater.*, **13**[9], 2921-2927 (2001).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, and Y. Yajima, "A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) powder," *Ceram. Int.*, **27**[4], 481-489 (2001).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, "Characterization and sintering of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> powders synthesized by a mimic alkoxide method," *Acta Mater.*, **49**[3], 419-426 (2001).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, and Y. Yajima, "Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**[2], 139-148 (2001).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, and T. Mori, "Fabrication of translucent Mg-Al spinel ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[11], 2866-2868 (2000).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, and T. Mori, "Characterization of yttrium aluminate garnet (YAG) precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant," *J. Mater. Res.*, **15**[11], 2375-2386 (2000).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori and Y. Yajima, "Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**[14-15], 2395-2405 (2000).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori and Y. Yajima, "Reactive YAG powder via coprecipitation using ammonium hydrogen carbonate as the precipitant," *J. Mater. Res.*, **15**[9], 1864-1867 (2000).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee and T. Mori, "Well-sinterable Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powder from carbonate precursor," *J. Mater. Res.*, **15**[7], 1514-1523 (2000).
- J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, and T. Mori, "Low-temperature fabrication of transparent YAG ceramics without additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[4] 961-963 (2000).
- J.-G. Li, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, S. Takenouchi, and T. Ikegami, "Crystal phase and sinterability of wet-chemically derived YAG powders," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**[5], 439-444 (2000).
- T. Ikegami, "Early-Stage Sintering in a Powder Compact of Polyhedral Particles: I, Models" *Ceram. International*, **25** 415-424 (1999)
- T. Ikegami Y. Kitami M. Tsutsumi, "Reduction in specific surface area of an alumina powder at a relatively low temperature," *Ceram. International*, **25** [2] 183~190 (1999)
- T. Ikegami K. Eguchi, "Two Kinds of Roles of MgO in

- the Densification and Grain Growth of Alumina under Various Atmospheres: Sensitive and Insensitive Roles to the Experimental Procedures," *J. Mater. Res.*, **14** [2] 509~517 (1999)
- T. Ikegami, T. Mori, Y. Yajima, S. Takenouchi, T. Misawa, Y. Moriyoshi, "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** [3] 297-299 (1999).
- T. Ikegami T. Mori Y. Yajima S. Takenouchi H. Misawa Y. Moriyoshi, "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions," *日本セラミックス協会学術論文誌*, **107** [3] 297~299 (1999)
- T. Ikegami T. Mori H. Misawa Y. Moriyoshi, "Effects of Calcia and Zirconia on Densification and Grain Growth of Yttria," *無機マテリアル*, **6** 123~129 (1999)
- 三澤俊彦 守吉佑介 矢島祥行 竹ノ内智 上隆康, "マグネシア焼結体の透光性に及ぼすシリカとボロンの影響," *日本セラミックス協会学術論文誌*, **107** [4] 343-348 (1999)
- T. Ikegami Y. Kitami M. Tsutsumi, "Early-stagesintering in a powder compact of polyhedral particles: Part II. Experimental analysis with a highly sinterable  $Al_2O_3$ ," *Ceramic International* **25** 189-190, (1999)
- Y. Moriyoshi, J. Fukawa, R. Ishibe, T. Ikegami, "Fixation of Carbon Dioxide with Wollastonite and its Reaction products," *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **24**, 611-614, (1999)
- Y. Moriyoshi, Y. Shimizu, T. Misawa, T. Ikegami, "Microstructures of Impurity Precipitates in Sintered Alumina used as a Crucible to Anneal Lead Titanate," *J. Electroceramics*, **4**:S1, 129-134 (1999)
- 菅沼洋介, 守吉佑介, 石部恵理, 門間英機, 池上隆康, "セピオライトと硫酸の反応によるセッコウ、硫酸マグネシウムおよびシリカの合成," *無機マテリアル*, **7**, 407-412 (2000)
- 池上隆康, 森利之, Jiguang Li, Jong-Heun Lee, 得田秀之, 守吉佑介, "新乾式混合法による透明 イットリウムアルミニウムガーネット焼結体の製造法," *耐火物*, **52** 356-364 (2000)
- Y. Moriyoshi, Y. Chiba, H. Monma, T. Ikegami, "Preparation of hydroxyapatite in a reaction between apatite and phosphoric acid," *Trans. Materials Research Soc. Jpn.*, **25** [4] 1143-1146 (2000)
- T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, O. Yamaguchi, "Novel Synthesis of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) Leading to Transparent Ceramics," *Solid State Communications* **119** 603-606 (2001)
- H. Saito, H. Haneda, I. Sakaguchi, T. Ikegami, "Effect of the Calcium Dopant on Oxide Ion Diffusion in Yttria Ceramics," *J. Mater. Res.*, **16** [8] 2362-2368 (2001)
- N. Saito, T. Ikegami, "Influence of Chlorine on Sintering of Yttria-Doped Zirconia," *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**[9] 748-74 (2001)
- T. Ikegami, J. Li, T. Mori, Y. Moriyoshi, "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [7] 1725-29 (2002).
- M. Saeki, M. Ohta, K. Kurashima & M. Onoda, "Composite Crystal  $Sr_{8/7}TiSy$  with  $y=2.84-2.97$ ," *Mat. Res. Bull.* **37**, 1519~1529 (2002).
- T. Mori, and H. Yamamura, "Preparation of Alkali-Elements or Alkali-earth-element-Doped  $CeO_2-Sm_2O_3$  System and Its Operation Properties as the Electrolyte in Planar Solid Oxide Fuel Cells," *J. Materials Synthesis and Processing*, **6**[3], 175-79 (1998).
- T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, and M. Watanabe, "Photocatalytic Decomposition of Trichloro Ethylene and Nitrate Ion in Water on Hollandite-type Catalysts," *J. Materials Synthesis and Processing*, **6**[5], 329-333 (1998).
- H. Yamamura, N. Utsunomiya, T. Mori, T. Atake, "Electrical Conductivity in the System  $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$ ," *Solid State Ionics*, **107**, 185-89 (1998).
- H. Yamamura, Y. Yamada, T. Mori and T. Atake, "Order-Disorder Transition of Oxygen Vacancy in the Brownmillerite System," *Solid State Ionics*, **108**, 377-81 (1998).
- K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Mori and S. Ito, "Synthesis of Hollandite-type  $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$  Fine Particles by Sol-Gel Method," *J. Mater. Res. Bull.*, **13**[4], 926-929 (1998).

- H.Yamamura, S.Emoto and T.Mori, "Factors Affecting the Formation Rate of ZrN by the Carbothermal Nitridation Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 106[7], 650-653(1998).
- T.Mori, T.Ikegami, H.Yamamura and T.Atake, "Improvement of Electrical Conductivity in Fluorite Related  $Y_2O_3$  and Fluorite  $CeO_2$  Systems based on a Unique Effective Index," *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 57, 831-838(1999).
- T.Tojo, T.Atake, T.Mori and H.Yamamura, "Heat capacity and thermodynamic functions of zirconia and yttria stabilized zirconia, *J. Chem. Thermodynamics*, 31, 831-845(1999).
- T.Tojo, T.Atake, T.Mori, and H.Yamamura, "Excess heat capacity in yttria stabilized zirconia," *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 57, 447-458 (1999).
- T.Mori, J.Suzuki, K.Fujimoto, M.Watanabe, and Y.Hasegawa, "Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 283-289 (1999).
- T.Mori, T.Ikegami, and H.Yamamura, "Application of a crystallographic index for improvement of the electrolytic properties of  $CeO_2$ - $Sm_2O_3$  system," *J. Electrochemical Society*, 146 [12], 4380-4385 (1999).
- H.Yamamura, H.Hamazaki, K.Kakinuma, T.Mori, and H.Haneda, "Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid solutions system  $Ba_2(In,M)_2O_5$  ( $M=Ga, Al$ )," *J. Korean Physical Society*, 35, 7, 200-204 (1999).
- H.Yamamura, N.Kutsukake, K.Kakinuma, T.Mori, and T.Atake, "Electrical conductivity of oxygen-deficient perovskite solid-solution system  $(Ba,In)(In,Ga)O_3$ ," *Electrochemistry*, 67, 7, 765-768 (1999).
- H.Yamamura, K.Matsui, K.Kakinuma, T.Mori, "Electrical conductivity of the systems,  $(Y_{1-x}M_x)_3NbO_7$  ( $M=Ca, Mg$ ) and  $Y_3Nb_{1-x}M_xO_7$  ( $M=Zr$  and  $Ce$ )," *Solid State Ionics*, 123, 279-285 (1999).
- J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, M.Komatsu, and H.Haneda, "The influence of alumina distributions upon scavenging highly resistive grain-boundary phase of 8mol% yttria-stabilized zirconia," *Electrochemistry*, 68[6], 427-432 (2000).
- J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, M.Komatsu, and H.Haneda, "Imaging secondary-ion mass spectroscopy observation of the scavenging of siliceous film from 8mol% yttria stabilized zirconia by the addition of alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[5], 1273-1275(2000).
- J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, M.Komatsu, and H.Haneda, "Improvement of grain boundary conductivity of 8mol% yttria stabilized zirconia by precursor scavenging of siliceous phase," *J. Electrochem. Soc.*, 147[7], 2822-2829 (2000).
- K.Fujimoto, J.Suzuki, T.Mori, and M.Watanabe, "Adsorption Behavior of Nitrogen Monoxide on  $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$  Hollandite," *J. Sol-Gel Science and Technology*, 19, 377-381(2000).
- T.Mori, J.Suzuki, K.Fujimoto, M.Watanabe, Y.Hasegawa, "Photocatalytic Reduction of Nitrate in Water on Meso-Porous Hollandite Catalyst: A New Pathway on Removal of Nitrate in Water," and *J. Sol-Gel Science and Technology*, 19, 505-510(2000).
- J.Suzuki, K.Fujimoto, T.Mori, M.Watanabe, and Y.Hasegawa, "Photocatalytic reduction of NO with  $C_2H_6$  on a Hollandite-type catalyst," *J. Sol-Gel Science and Technology*, 19, 777-780 (2000).
- H.Yamamura, E.Katoh, M.Ichikawa, K.Kakinuma, T.Mori, and H.Haneda, "Multiple doping effect on the electrical conductivity in the  $(Ce_{1-x}La_xM_y)O_{2-\delta}$  ( $M=Ca, Sr$ ) system," *Electrochemistry*, 68[6], 455-459 (2000).
- T.Mori, J.-H.Lee, J.-G.Li, T.Ikegami, G.Auchterlonie, and J.Drennan, "Improvement of the electrolytic properties of  $Y_2O_3$  based materials using a Crystallographic Index," *Solid State Ionics*, 138/3-4, 277-291(2001).
- J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, S.Takenouchi, "Impedance spectroscopic estimation of inter-granular phase distribution in 15mol% calcia-stabilized zirconia/alumina composites," *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21, 13-17(2001).
- J.-H.Lee, T.Mori, J.-G. Li, T.Ikegami, J.Drennan, D.Y. Kim, "Precursor scavenging of the resistive grain-boundary phase in 8 mol% yttria-stabilized zirconia: Effect of trace concentration of  $SiO_2$ ," *J. Mater. Res.*, 16[8], 2377-2383(2001).
- J.-H.Lee, T.Mori, J.-G.Li, T.Ikegami, J.Drennan, D.Y.Kim, "Scavenging of siliceous grain-boundary phase of 8 mol% ytterbia-stabilized zirconia without additive,

- J.Am.Ceram.Soc.*, 84 [11], 2734-2736 (2001).
- J.-H. Lee, T.Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, and S. Takenouchi, "The influence of alumina addition and its scavenging upon grain-boundary conduction in 15 mol% calcia-stabilized zirconia," *Ceramics International*, 27, 269-276 (2001).
- J.-H. Lee, T. Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, J. Drennan, and D.-Y. Kim, Precursor Scavenging of Resistive Grain-Boundary Phase in 8 mol% Ytterbia-Stabilized Zirconia, *J.Electrochem.Soc.*, 149[3], J35-J40(2002).
- T.Mori, J.Drennan, Y.Wang, J.-G.Li, and T.Ikegami, "Influence of nano-structure on electrolytic properties in CeO<sub>2</sub> based system," *J.Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 309-319(2002).
- K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori, and M. Watanabe, Preparation and characterization of hollandite thin film, *Solid State Ionics*, 151, 141-146(2002).
- K.Fujimoto, J.Suzuki, M.Harada, S.Awatsu, T.Mori, and M.Watanabe, Oxygen dependence of NO adsorption on hollandite-type K<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Sn<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>, *Res.Chem.Intermediat*, 28[5], 493-503(2002).
- T.Mori, J. Drennan, J.-H.Lee, J.-G.Li, and T.Ikegami, Improving the ionic conductivity of yttria stabilized zirconia electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 154-155C, 529-533 (2002).
- T.Mori, J.Drennan, J.-H.Lee, J.-G.Li, and T.Ikegami, Oxide ionic conductivity and microstructure of Sm or La doped CeO<sub>2</sub> based system, *Solid State Ionics*, 154-155C, 461-466(2002).
- K.Fujimoto, J.Suzuki, M.Harada, S.Awatsu, T.Mori, and M.Watanabe, Preparation of hollandite-type K<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Sn<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub> thin film and NO adsorption behavior, *Solid State Ionics*, 152-153C, 769-775(2002).
- Y.Wang, T.Mori, J.-G Li, and T.Ikegami, "Low temperature synthesis of praseodymium doped ceria nanopowders," *J.Am.Ceram.Soc.*, 85[12], 3105-3107 (2002).
- 8.2 プロシーディングス
- Y. Moriyoshi Y. Shimizu K. Nakase T. Ikegami," Grain Growth in Gehlenite/Akermanite Formed by Reaction Sintering between Burnt Ashes and Asbestos," *Ceramic Interfaces: Properties and Applications*, ed. by R.ST G. Smart and J. Nowotny, P-387~396 (1998)
- Y. Shimizu Y. Moriyoshi S. Komatsu T. Ishigaki T. Ikegam, "The Preparation and Characterization of B-C-N Nanotubes," *Japan-USA Workshop on Advanced Materials*, p.45, March, Boston (1998).
- Y. Shimizu Y. Moriyoshi T. Ikegami T. Ishigaki T. Satou," Preparation BN Nanotubes from BC<sub>4</sub>N by a Rapid Quenching Method," *Symposium Proceedings 13th Inter. Symposium on Plasma Chemistry*, 1678 (1998).
- Y. Moriyoshi J. Futaki E. Ishibe T. Ikegami, "Products in a Reaction between Wollastinite and Carbon Dioxide," *Third Inter. Conf. on EcoBalance*, November. 25-27, (1998).
- Y.Shimizu Y. Moriyoshi S. Komatsu T. Ishigaki T. Ikegami, "Characterization of B-C-N Nanotube Prepared by a Plasma Evaporation Method" 4th Asia-Pacific Conf. on Plasma Science and Technology, p. 93, July, Sydney, 1998
- T.Mori, H.Haneda, T.Ikegami and H.Yamamura," Improvement of Fluorite Structure in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (M=Y, Sm and La) System Based on a Novel Effective Index," *proc. US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces*, 172-75(1998).
- H.Yamamura, T.Atake, and T.Mori, "Influence of Grain Boundaries on Electrical Conductivity in the Fluorite-type System ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>," *proc. US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces*, 159-62(1998).
- K.Tatenuma, G.Terakado, K.Uchida, T.Mori "Oxygen-pump Controllable in Wide Oxygen Partial Pressure Range, and H.Yamamura," *proc. US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces*, 213-16(1998).
- T.Mori, J.Suzuki, K.Fujimoto, M.Watanabe, and Y.Hasegawa, Photocatalytic reductions of nitric oxide in gas phase and nitrate ion in water with reducing agents on Hollandite catalyst, *MRS Proceedings, Advanced Catalytic materials- 1998*, Editors; P.W.Lednor, D.A.Nagaki, and L.T.Thompson, *Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania* 125-130(1999).
- T.Mori, T.Ikegami, and H.Yamamura, "Improvement of Fluorite Structures in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (M=Sm,La) System

based on a Novel Effective Index, MRS Proceedings, Solid State Ionics V, Editors; G.A.Nazri, C.Julien, and A.Rougier, Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania, p.635-640(1999).

T.Mori, T.Ikegami, K.Kinuma, H.Yamamura, and T.Atake, "Improvement of electrochemical properties in  $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  (M: Sm, La) system as electrolyte in Planar solid oxide fuel cells," Proc.The fourth International Conference on ECOMATERIALS, 515-518(1999).

T.Mori, J.Suzuki, K.Fujimoto, M.Watanabe, and Y.Hasegawa, Decomposition of nitrate and phenol on hollandite type photocatalyst, proc. The fourth International Conference on ECOMATERIALS, 531-534(1999).

T.Mori, S.Awatsu, M.Harada, K.Fujimoto, M.Watanabe, and Y.Hasegawa, Surface property and photocatalytic decomposition of endocrine disrupting chemical pentachlorophenol on hollandite, proc. international ceramic conference and exhibition of the Australasian ceramic society (Austceram2002), 61-62(2002) Perth Australia.

T.Mori, Y.Wang, J-G.Li, T.Ikegami, and J.Drennan, Nano-structural feature in doped  $\text{CeO}_2$  solid electrolytes for fuel cell application, proc. international ceramic conference and exhibition of the Australasian ceramic society (Austceram2002), 131-132(2002) Perth Australia.

### 8.3 レビュー

池上隆康 守吉佑介, "中期段階の粒成長で促進される緻密化," *無機マテリアル*, **6** 301~308 (1999)

池上隆康, "高機能性カルシウム塩材料の可能性," *無機マテリアル*, **7**, 645 (2000)

池上隆康, "第 101 回学術講演会・懇親会・見学会に参加して," *無機マテリアル*, **8**, 174-78 (2001)

池上隆康, "無機材質研究所第 1 研究グループ," *産業情報 とちぎ* **52** 356-364 (2000)

池上隆康, "創立 50 周年記念式典およびパーティーに参加して," *J. Soc. Inorg. Mater. Japan* **7** 656-657 (2000)

池上隆康, 守吉佑介, "無機マテリアルの初期焼結モデルに関する諸問題," *J. Soc. Inorg. Mater. Japan* **8**

44-50、(2001)

池上隆康, "固相反応に見るナノ無機マテリアルの創製," *J. Soc. Inorg. Mater. Japan* **8** 455-62、(2001)

森 利之, "酸素欠陥構造の改良による高性能酸化物イオン伝導体の設計," *無機マテリアル*, **5**[6], 342-48(1998).

森 利之, 山村 博, 小林秀彦, 三田村 孝, "熔融塩または熔融ガラス中における高温構造材料としてのシリケート化合物の耐食性," *耐火物*, **50**[7] 395-403 (1998).

森 利之, 池上隆康, "燃料電池の新しい開発を促す材料研究 —固体の中を酸化物イオンが走る—," *耐火物*, **30**[8], 32-38(2000).

森 利之, "耐火物の熱的及び機械的性質の評価 —基礎と応用—, 1.1 熱伝導, 基礎 (2), *耐火物*, " **52**[5], 296-298(2000).

森 利之, "高特性ナノイオニクス材料の設計," *NIMS NOW*, **2**[10], 5 (2002).

### 8.3 特許

池上隆康 三澤俊彦 守吉佑介, "透明マグネシア焼結体の製造法," 特願平 11-8775 号

池上隆康, 李継光, 森利之, 李鐘欣, "透明スピネル焼結体の製造方法," 出願中

池上隆康, "水溶液濃縮装置," 出願中

池上隆康, 李継光, 森利之, "ナノセリア粉末の製造方法," 出願中

池上隆康, 李継光, 森利之, 李鐘欣, "YAG 微粉末の製造法," 特願 2000-086173

### 8.4 受賞・表彰

平成 10 年: 科学技術庁業績表彰 "酸化物系ファイン・セラミックスの創製研究," 池上隆康

平成 11 年: 無機マテリアル学術賞 "焼結理論による透光性焼結体の製造に関する研究," 池上隆康

平成 12 年: 第 59 回注目発明 "易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造法," 池上隆康, 齊藤紀子

平成 12 年: 日本セラミックス協会学術賞 "酸化物セラミックスの焼結に関する基礎的研究," 池上隆康

平成 13 年: 粉体粉末冶金研究功績賞 "統計的手法による焼結理論の再構築," 池上隆康

---

発行日 平成 15 年 3 月 31 日  
独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第 6 号

「蛍石型酸化物セラミックス」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

電 話 029-859-2000

F A X 029-852-7449

---