

# ZrO<sub>2</sub> 原料中に含まれる P がイットリア安定化ジルコニアのイオン伝導性および耐熱衝撃性に与える影響

中山 享 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, s.nakayama@niihama-nct.ac.jp)

## Effect of P in ZrO<sub>2</sub> raw material on ionic conductivity and thermal shock resistance of yttria-stabilized zirconia

Susumu Nakayama (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Japan)

### 要約

高純度ZrO<sub>2</sub>とNH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用いてZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P、140 ppm-Pおよび600 ppm-Pの出発原料を調製した。安定化剤にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>セラミックスを、焼結温度1400~1600℃にて作製した。結晶相は、正方晶系と立方晶系で構成されていた。1500℃以上にて焼結したセラミックスの伝導率には大きな差がみられなかった。1400℃にて焼結したセラミックスでは、ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-P、ZrO<sub>2</sub>-600 ppm-Pの順に伝導率が高くなった。1450℃にて焼結したセラミックスでは、ZrO<sub>2</sub>-600 ppm-PがZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P およびZrO<sub>2</sub>-140 ppm-Pに較べて高い伝導率を示した。1450℃にて焼結したセラミックスのナイキストプロットは、ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-P、ZrO<sub>2</sub>-600 ppm-Pの順に、粒界抵抗成分に起因する円弧が小さくなった。ZrO<sub>2</sub>原料中のP含有量が多くなるに従いセラミックスは焼結し易く、気孔が減ったと考えられる。耐熱衝撃性試験では、1450℃以上にて焼結したセラミックスはすべてで亀裂が確認された。1400℃にて焼結したセラミックスでは、ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-PおよびZrO<sub>2</sub>-140 ppm-Pは耐熱衝撃性が高く、ほぼ同等であった。したがって、ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-Pを出発原料にして焼結温度1400℃にて作製したセラミックスが、イオン伝導性および耐熱衝撃性共に優れていた。

### Abstract

Starting materials of ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P, 140 ppm-P and 600 ppm-P were prepared using high-purity ZrO<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Using Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a stabilizer, (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> ceramics were fabricated at a sintering temperature of 1400-1600 °C. The crystal phase consisted of tetragonal and cubic systems. There was no significant difference in conductivity among the ceramics sintered above 1500°C. In the ceramics sintered at 1400 °C, the conductivity increased in the order of ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P, ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-P, ZrO<sub>2</sub>-600 ppm-P. In ceramics sintered at 1450 °C, ZrO<sub>2</sub>-600 ppm-P showed higher conductivity than ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P and ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-P. In the Nyquist plot of ceramics sintered at 1450 °C, the circular arc caused by the grain boundary resistance component decreased in the order of ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P, ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-P, ZrO<sub>2</sub>-600 ppm-P. It is considered that as the P content in the ZrO<sub>2</sub> raw material increased, the ceramics were easily sintered and the pores decreased. In the thermal shock resistance test, cracks were confirmed in all ceramics sintered at 1450 °C or higher. In ceramics sintered at 1400°C, ZrO<sub>2</sub>-0 ppm-P and ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-P had high thermal shock resistance and were almost equivalent. Therefore, ceramics fabricated from ZrO<sub>2</sub>-140 ppm-P at 1400 °C were excellent in both ionic conductivity and thermal shock resistance.

### キーワード

酸素センサ, 見掛け比重, 正方晶系, 立方晶系, 気孔

### 1. はじめに

酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>、ジルコニア) と酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、イットリア) の固溶体は「安定化ジルコニア」と呼ばれ、良好な酸化物イオン伝導性を示し、酸素センサや固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質材料として使われている (鈴木他, 2005)。通常、ZrO<sub>2</sub>原料中には不純物として鉱石由来の微量元素が含まれており、その不純物によって酸化物イオン伝導特性に悪影響を与えることが心配される。しかしながら、その不純物が電解質の特性に与える影響についての報告はアルミニウム (Al) などに限られ (Verkerk et al., 1982; Chledowska et al, 2022)、ほとんど見あたらない。先に、私たちはZrO<sub>2</sub>原料中の微量のケイ素 (Si) がZrO<sub>2</sub>電解質 (8 mol% イットリア安定化ジルコニア ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>) セラミックス) のイオン伝

導性に与える影響について調べ、本論文誌にて報告した (Nakayama et al., 2021)。高純度ZrO<sub>2</sub>中の微量不純物分析技術を検討する中で、市販の安定化ジルコニア原料中にメーカーが分析値を提示していない不純物として、数十ppmのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびK<sub>2</sub>Oが検出されたという報告がある (志波, 2015)。リン (P) は、AlおよびSiと同じくZrO<sub>2</sub>原料中に含まれる鉱石由来の不純物として知られている。Pが安定化ジルコニアの特性に与える影響に関する報告がほとんど見当たらない中、タービンプレードなどの遮熱被膜材として注目されている (高橋, 2012) 安定化ジルコニアの大気プラズマ法で作製した遮熱コーティング被膜の高温劣化にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が寄与する研究報告がある (Mohan et al., 2007)。本報告では、Pが安定化ジルコニアの特性に与える影響に注目し、安定化ジルコニアの代表的製品である電解質のイオン伝導性および耐熱衝撃性に与える影響について調べた。対象とする安定化ジルコニアは、自動車燃焼制御酸素センサ用の固体電解質として使用されてい

る5 mol%イットリア安定化ジルコニア ( $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ ) セラミックスとした。

## 2. 実験

### 2.1 試料作製

P含有量が0、140 および600 ppmになるように $\text{ZrO}_2$  (株式会社東ソー、TZ-0) および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (富士フイルム和光純薬株式会社、純度98%) を所定量で配合し、遊星ボールミル (フリッチュ・ジャパン株式会社、P-6) を用いて3時間湿式混練した後、アルミナ坩堝 (株式会社ニッカー、SSA-S) に詰め、大気雰囲気下1000℃に2時間熱処理を行った。調製した $\text{ZrO}_2$ -0 ppm-P、 $\text{ZrO}_2$ -140 ppm-Pおよび $\text{ZrO}_2$ -600 ppm-Pの各原料に、安定化剤として $\text{Y}_2\text{O}_3$  (信越化学株式会社、純度99.9%) を5 mol%、酸素センサの代表的な配合例に従い(小林他, 1999)、5 wt%の $\text{Al}_2\text{O}_3$  (住友化学株式会社、AKP-3000) と1 wt%の $\text{SiO}_2$  (キシダ化学株式会社、特級) を添加し、遊星ボールミルを用いて3時間湿式混練した。100℃で乾燥後、乳鉢で細かく粉砕し、各原料を一軸金型成形で100 MPaにて錠剤状にし、1400~1600℃で焼結した。焼結後のサンプル形状は、直径10 mm-厚み2 mmである。

### 2.2 評価方法

各サンプルの見掛け比重はアルキメデス法により決定した。各サンプルの結晶相(単斜晶系、正方晶系、立方晶系)の確認と各含有率を調べるために、線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて $2\theta = 27^\circ \sim 33^\circ$  および $72^\circ \sim 76^\circ$  で焼結体表面のX線回折測定を行った(株式会社リガク、MiniFlex)。イオン伝導性は、各サンプル両面に白金ペースト塗布し1000℃で焼き付けPt電極とした後、大気雰囲気下300~800℃、インピーダンスアナライザー (HP4194A) を用いて周波数100 kHz~15 MHzで測定を行い、複素インピーダンス解析により粒内抵抗成分および粒界抵抗成分を求めて決定した。耐熱衝撃性試験は、次のように実施した。各サンプル片(直径10 mm-厚み2 mm) を大気雰囲気下の電気炉中200~350℃の各温度で2時間維持した後、室温の水中に投入後、100℃で十分に乾燥を行った。その後、カラーチェック液を用いて亀裂の有無を確認した。

## 3. 結果

### 3.1 見掛け比重

$\text{ZrO}_2$ -0 ppm-P、 $\text{ZrO}_2$ -140 ppm-Pおよび $\text{ZrO}_2$ -600 ppm-Pを出発原料にして1400~1600℃にて焼結した各サンプルの焼結温度と見掛け比重の関係を、図1に示す。焼結温度が高いほど、またP含有量が多いほど見掛け比重が大きくなっていった。原因として、気孔が減少し緻密化したことによるものと考えられる。

### 3.2 結晶相

$\text{ZrO}_2$ -0 ppm-P、 $\text{ZrO}_2$ -140 ppm-P および  $\text{ZrO}_2$ -600 ppm-Pを出発原料にして1400~1600℃にて焼結したすべてのサンプルで、 $2\theta = 27^\circ \sim 33^\circ$  領域では $2\theta = 30^\circ$  付近に強い強度のX線回折ピークが1本観測された。このピークは111

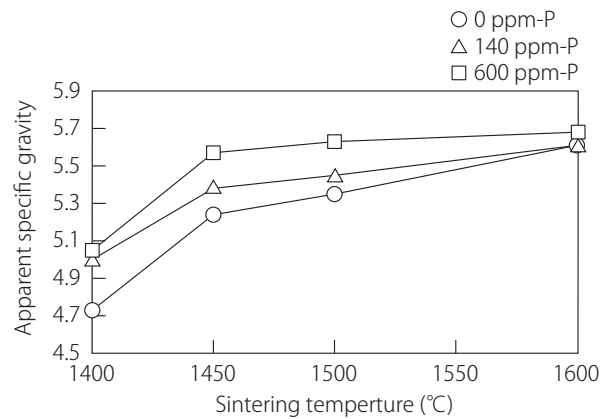


図1:  $\text{ZrO}_2$ -0 ppm-P、 $\text{ZrO}_2$ -140 ppm-Pおよび $\text{ZrO}_2$ -600 ppm-Pを出発原料にして作製した $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ セラミックスの焼結温度と見掛け比重の関係

面の正方晶系および111面の立方晶系に帰属される。 $2\theta = 28^\circ$  付近に111面の単斜晶系に帰属されるピーク、さらに $2\theta = 31.5^\circ$  付近に11-1面の単斜晶系に帰属されるピークは観測されなかったため、すべてのサンプルの結晶相は正方晶系および立方晶系のみから構成されているものと考えられる。004面の正方晶系に帰属される $2\theta = 73^\circ$  付近のピーク、220面の正方晶系に帰属される $2\theta = 74.5^\circ$  付近のピークおよび400面の立方晶系に帰属される $2\theta = 74^\circ$  付近のピークが、すべてのサンプルに観測された。この3本のピーク強度比から正方晶および立方晶の含有率を決めた(正木・小林, 1980)。各サンプルの焼成温度と立方晶含有率の割合を図2に示す。焼結温度が高いほど、また同じ焼結温度ではP含有量が多いほど立方晶の割合が多くなった。

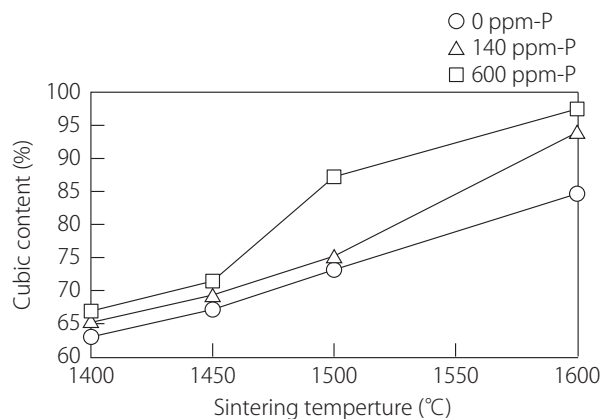


図2:  $\text{ZrO}_2$ -0 ppm-P、 $\text{ZrO}_2$ -140 ppm-Pおよび $\text{ZrO}_2$ -600 ppm-Pを出発原料にして作製した $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ セラミックスの焼結温度と立方晶含有率の関係

### 3.3 イオン伝導性

$\text{ZrO}_2$ -0 ppm-P、 $\text{ZrO}_2$ -140 ppm-P および  $\text{ZrO}_2$ -600 ppm-Pを出発原料にして1400、1450、1500および1600℃にて焼結した各サンプルのイオン伝導性(粒内抵抗成分+粒界抵抗成分)を、図3に示す。1500℃以上の焼結温度では、各サンプルの伝導率には大きな差が認められなかった。しかし

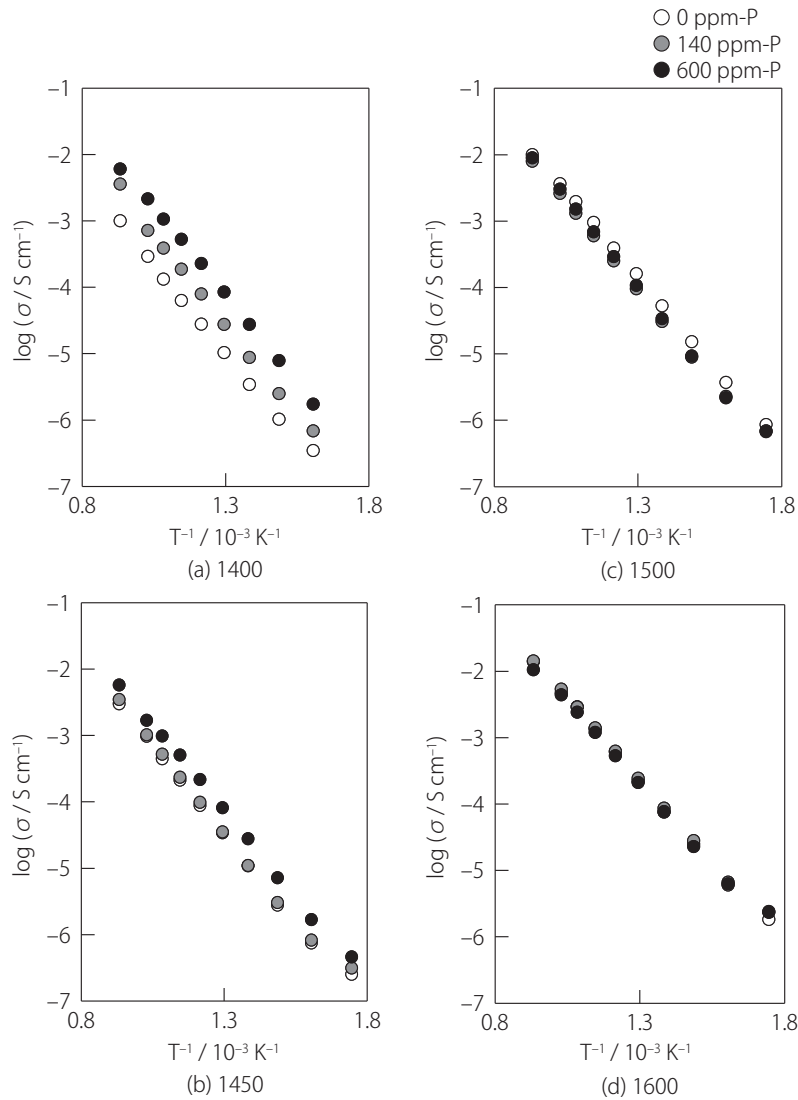


図3：ZrO<sub>2</sub> – 0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> – 140 ppm-PおよびZrO<sub>2</sub> – 600 ppm-Pを出発原料にして焼結温度1400 °C (a)、1450 °C (b)、1500 °C (c)、および1600 °C (d)にて作製した(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>セラミックスのアレニウスプロット

ながら、1400 °Cで焼結したサンプルでは、ZrO<sub>2</sub> – 0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> – 140 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> – 600 ppm-Pの順に導電率が高くなり、1450 °Cで焼結したサンプルではZrO<sub>2</sub> – 600 ppm-Pが他に較べて高い伝導性を示した。

1450 °Cにて焼結したサンプルのナイキストプロットを図4に示す。原点側（高周波数側）の粒内抵抗に起因する円弧のサイズはほぼ同じであるが、低周波数側の粒界抵抗に起因する円弧のサイズはZrO<sub>2</sub> – 0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> – 140 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> – 600 ppm-Pの順に小さくなっている。一般的には、ZrO<sub>2</sub>セラミックス中の不純物は粒界部分に偏析して粒界抵抗成分を増加させることが知られている。しかしながら、上記の結果は逆である。要因としては、ZrO<sub>2</sub>原料中のP含有量が多くなるに従いサンプルは焼結し易く、粒界抵抗成分の1つである気孔が少なくなっていることが考えられる。

### 3.4 耐熱衝撃性

1400 °Cにて焼結したサンプルの耐熱衝撃性試験の結果を

表1に示す。1450 °C以上にて焼結したサンプルは、急冷温度差 $\Delta T$ が200 ~ 350 °Cの温度領域ではすべてで亀裂が確認された。これは、正方晶系の含有率が下がることで、安定化ジルコニアの正方晶系から単斜晶系への相転移による靱性発現機構（尾形他, 1988）の影響が低下したことによるものと考えられる。1400 °Cにて焼結したサンプルでは、ZrO<sub>2</sub> – 600 ppm-Pは他と比べると熱衝撃に弱いことがわかる。それに比べてZrO<sub>2</sub> – 0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> – 140 ppm-Pは耐熱衝撃性が高く、ほぼ同等であることがわかった。

### 4. まとめ

ZrO<sub>2</sub> – 5 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックス中に含まれるPがイオン伝導性および耐熱衝撃性などに与える影響を検討するため、ZrO<sub>2</sub> – 0 ppm-P、140 ppm-Pおよび600 ppm-Pを出発原料として焼結温度1400 ~ 1600 °Cにて(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>セラミックスを作製したところ、以下のことがわかった。

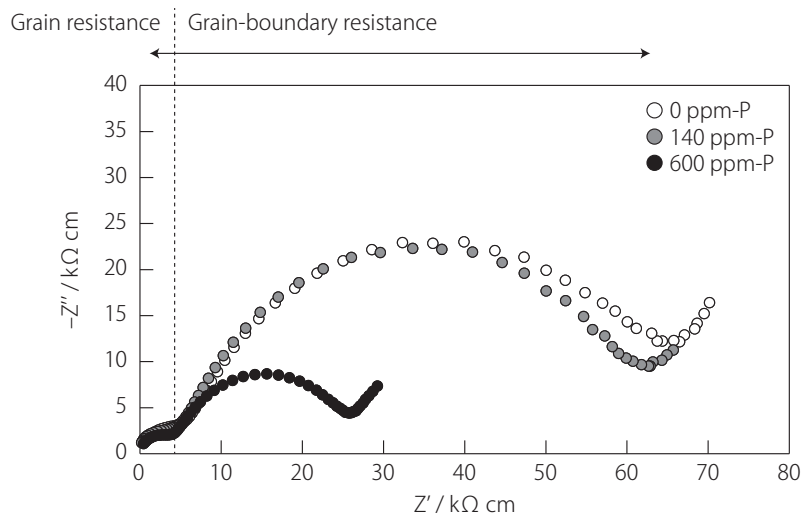


図4：ZrO<sub>2</sub> - 0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> - 140 ppm-PおよびZrO<sub>2</sub> - 600 ppm-Pを出発原料にして焼結温度1450 °Cにて作製した(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>セラミックスのナイキストプロット

表1：ZrO<sub>2</sub> - 0 ppm-P、ZrO<sub>2</sub> - 140 ppm-PおよびZrO<sub>2</sub> - 600 ppm-Pを出発原料にして焼結温度1400 °Cにて作製した(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>セラミックスの耐熱衝撃性試験結果

ΔT / °C	200	225	250	300	325	350
0 ppm-P	—	—	○	○	○	×
140 ppm-P	—	—	○	○	○	×
600 ppm-P	○	×	×	×	×	×

- ・ 焼結温度が高いほど、またP含有量が多く含まれるほど見掛け比重が大きくなった。
- ・ 結晶相は正方晶と立方晶で構成されており、焼結温度が高いほど、また同じ焼結温度ではP含有量が多いほど立方晶の割合が多くなった。
- ・ 焼結温度1500 °C以上ではイオン伝導率に大きな差がないが、焼結温度1400 °Cでは0、140、600 ppm-Pの順にイオン伝導率が高くなり、焼結温度1450 °Cでは600 ppm-Pが0および140 ppm-Pに較べてイオン伝導率が高かった。
- ・ 焼結温度1450 °Cでは0、140、600 ppm-Pの順に粒内抵抗成分に較べて粒界抵抗成分が小さくなった。
- ・ 焼結温度1450 °C以上では耐熱衝撃性試験後にすべてで亀裂が確認され、焼結温度1400 °Cでは0および140 ppm-Pの耐熱衝撃性が高かった。

以上より、ZrO<sub>2</sub> - 140 ppm-Pに用い焼結温度1400 °Cで作製した(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>セラミックスが、イオン伝導性および耐熱衝撃性に優れていた。

#### 引用文献

Chledowska, J., Wyrwa, J., Mieczysław, Rekas, M., and Brylewski, T. (2022). Effects of aluminum oxide addition on electrical and mechanical properties of 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia electrolyte for IT-SOFCs. *Materials*, Vol. 15, 2101.

小林清美・藤井並次・佐野裕美 (1999). 酸素センサ素子の製造方法. 特開平11-240755.

正木孝樹・小林啓佑 (1980). ジルコニア焼結体. 特開昭57-111278.

Mohan, P., Yuan, B., Patterson, T., Desai, V. H., and Sohn, Y. H. (2007). Degradation of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings by Vanadium Pentoxide, Phosphorous Pentoxide, and Sodium Sulfate. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, 3601-3607.

Nakayama, S., Itani, K., Yasui, T., Watanabe, S., and Mizuno, T. (2021). Relationship between SiO<sub>2</sub> content and electrical properties of 8-mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> electrolyte. *Studies in Science and Technology*, Vol. 10, No. 2, 191-196.

尾形知彦・木原正浩・中村耕治・小林啓佑 (1988). 正方晶ジルコニアの破壊挙動について. 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol. 96, No. 3, 310-316.

志波雄三 (2015). 高純度ジルコニアセラミックスの微量不純物分析技術の研究. 佐賀県窯業技術センター 平成26年度研究報告書, 10-14.

鈴木農・山田哲正・早川暢博・大島崇文 (2005). 板状酸素センサの要素技術と開発製品化. セラミックス, Vol. 40, No. 9, 742-743.

高橋智 (2012). 溶射による遮熱コーティング. 表面技術, Vol. 63, 301-305.

Verkerk, M. J., Winnubst, A. J. A., and Burggraaf, A. J. (1982). Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia. *Journal of Materials Science*, Vol. 17, 3113-3122.

(受稿：2022年11月8日 受理：2022年12月1日)