

(Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} (RE=La, Nd, Sm) セラミックスの電気特性

中山 享* 辻 久巳** 塩見 正樹** 朝日 太郎***

Electrical properties of (Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} (RE; La, Nd, and Sm) ceramics

Susumu NAKAYAMA* Hisami TSUJI** Masaki SHIOMI** Taro ASAHI***

A mixture of Bi₂O₃ and RE₂O₃ (RE; La, Nd, Sm) was calcined at 700 °C and then pulverized. After pressing the pulverized powders into a mold, it was sintered at 900 - 1200 °C to produce (Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} ceramics. The bulk densities of La, Nd, and Sm were maximized at 1100 °C. X-ray diffraction revealed that La, Nd, and Sm had a rhombohedral system. The electrical conductivity increases in the order of Sm < La ≤ Nd, and the activation energies for conduction are almost the same.

1. 緒言

酸化ビスマス (Bi₂O₃) は 730 °C 以上の高温で蛍石型の面心立方構造 (立方晶系) の δ 型をとり、1 S·cm⁻¹ 程度の高い酸化化物イオン導電性を示すが、750 °C 以下の温度では単斜晶系の α 型 Bi₂O₃ で、導電率は低く P 型半導体特性を示す。この δ 型 Bi₂O₃ は Sc₂O₃ 型に近い構造 (欠陥蛍石構造) で、蛍石型における陰イオン位置の 1/4 が空になっている。したがって、蛍石型単位胞の形式では、Bi₄O₆□₂ (□は O²⁻の空位置) と表される。O²⁻の空位置の配置は規則的であるが、Bi³⁺の分極率が大きいため、この位置を O²⁻が容易に伝導できる。この Bi₂O₃ の δ 型構造を低温まで安定化するために、Bi₂O₃ に安定化剤として 2 価 (CaO, SrO, BaO)、3 価 (Y₂O₃, Gd₂O₃ などの希土類酸化物)、5 価 (V₂O₅, Ta₂O₅)、6 価 (WO₃) 金属酸化物を固溶させることが検討されてきた。得られた固溶体の結晶系は、ほとんどが立方晶系あるいは菱面体晶系であった。

立方晶系をとる Bi₂O₃ は、Y₂O₃、Gd₂O₃ などの 3 価金属酸化物、V₂O₅、Ta₂O₅ などの 5 価金属酸化物、6 価金属酸化物 WO₃ を安定化剤として Bi₂O₃ に固溶させた場合に見られる。Bi₂O₃-Y₂O₃ 系において、導電率の温度変化は Y₂O₃ 固溶量が 25 mol% より低い場合には相変化に基づく導電率の急変がみられるが、Y₂O₃ の量が多い場合には比較的低温においても高い酸化化物イオン導電性を示し、広い温度範囲にわたって導電

率の急変は認められない。一方、菱面体晶系をとる Bi₂O₃ は、CaO、SrO、BaO、La₂O₃ などのような比較的イオン半径の大きい 2 価あるいは 3 価金属酸化物を安定化剤として固溶させた場合にみられる。安定化剤としての添加金属イオンの多くは Bi³⁺の位置を置換するので、多価イオンの場合は単位格子中に存在する 8 個の O²⁻格子点のうち 2 個が空格子となっており、δ 型 Bi₂O₃ の空格子を減少させることになる。このため δ 相が低温まで安定化されると考えられる。添加量が多くなった場合、酸化化物イオン導電性が低下する。また、Y₂O₃ のような 3 価の金属酸化物添加の場合は、一部の Y³⁺は格子間に入ることも確認されている。安定化 Bi₂O₃ 酸化化物イオン導電体についての研究は、岩原らの報告後に数多くなされており^[1-7]、1994 年に Azad らによるレビューが報告されている^[8]。同じ 3 価でイオン半径が異なる希土類元素で安定化された Bi₂O₃ 酸化化物イオン導電体は、その特性を系統的に検討するには好都合な材料と考えられる。Bi₂O₃ (Bi³⁺の 8 配位のイオン半径 : 0.111 nm^[8]) をイオン半径の小さい希土類元素 (RE、8 配位のイオン半径 : Gd³⁺=0.106 nm、Dy³⁺=0.103 nm、Y³⁺=0.1015 nm、Ho³⁺=0.102 nm、Er³⁺=0.100 nm、Yb³⁺=0.098 nm^[8]) の酸化物 Gd₂O₃、Dy₂O₃、Y₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Yb₂O₃ で安定化された立方晶系をとる Bi₂O₃-RE₂O₃ 系の酸化化物イオン導電特性については、著者らがすでに報告している^[9]。そこで、本報告ではイオン半径の大きな希土類元素 (RE、8 配

令和 5 年 8 月 24 日受付 (Received Aug. 24, 2023)

*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

**新居浜工業高等専門学校エンジニアリングデザイン教育センター (Center for Engineering Design Education, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

***新居浜工業高等専門学校数理科 (Faculty of Fundamental Science, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

位のイオン半径 : $\text{La}^{3+}=0.118 \text{ nm}$, $\text{Nd}^{3+}=0.112 \text{ nm}$, $\text{Sm}^{3+}=0.109 \text{ nm}$ ^[8] の酸化物 La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 で安定化された Bi_2O_3 - RE_2O_3 系の酸化物イオン導電特性について検討した。

2. 実験

2-1 試料作製

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.25}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 組成になるように、酸化ビスマス Bi_2O_3 に所定量の水酸化ランタン $\text{La}(\text{OH})_3$ 、酸化ネオジム Nd_2O_3 および酸化サマリウム Sm_2O_3 を溶媒に脱イオン水を用いて遊星ボールミル (ジルコニア製容器、ジルコニア製粉砕ボール) にて 2 時間混合した後、 120°C で乾燥し、アルミナルツボ中にて 700°C - 2 時間にて熱処理した。熱処理物は、ジルコニア製乳鉢にて粗粉碎後、遊星ボールミル (ジルコニア製容器、ジルコニア製粉砕ボール) にて微粉碎した。 120°C で乾燥後、 100 MPa の金型プレス機にて $\phi 10 \text{ mm}$ の円盤状に成型し、電融ジルコニア粗粉末を敷いた Al_2O_3 セッター上にて $900\sim 1200^\circ\text{C}$ の電気炉中にて 2 時間焼結を行った。

2-2 各種測定

各試料の破断面の微細組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。各試料をジルコニア乳鉢中にて粉碎した後、X線回折装置 (XRD) により $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて $2\theta=20\sim 60^\circ$ の範囲で室温にて XRD 測定した。さらに、 1000°C まで昇温し 10 分維持した後、XRD 測定した。その後、降温しながら 900 、 800 、 700 、 600 、 500°C の各温度で 10 分維持した後、XRD 測定した。電気特性 (イオン導電性) は、 1100°C で焼結した円盤状の各試料の両面に Pt ペーストと Pt 線を用いて Pt 電極と Pt リード線を取り付け 1000°C で熱処理した。インピーダンスメーターを用いて $300\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で電気伝導度を測定し、得られた結果からイオン導電率および見掛けの活性化エネルギーを求めた。

3. 結果及び考察

3-1 焼結性

焼結性は嵩密度の測定および SEM による微細組織の観察で判断した。各試料の嵩密度は、安定化剤に La 、 Nd 、 Sm を用いた共に 1100°C で最大となった。

Fig.1 に、 1100°C で焼結した $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.25}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) セラミックスの破断面の SEM 写真を示す。各試料共によく緻密化が進んでいることがわかる。結晶粒のサイズは、 $\text{La} > \text{Nd} > \text{Sm}$ の順に小さくなる傾向が認められた。

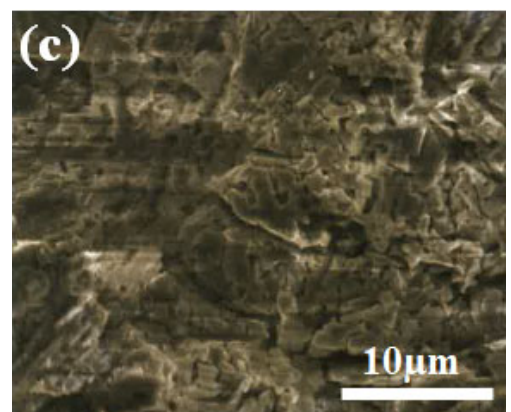
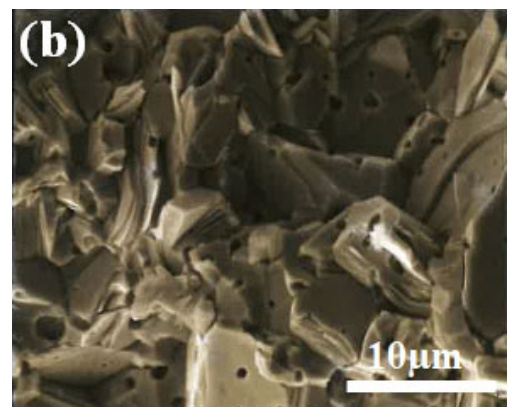
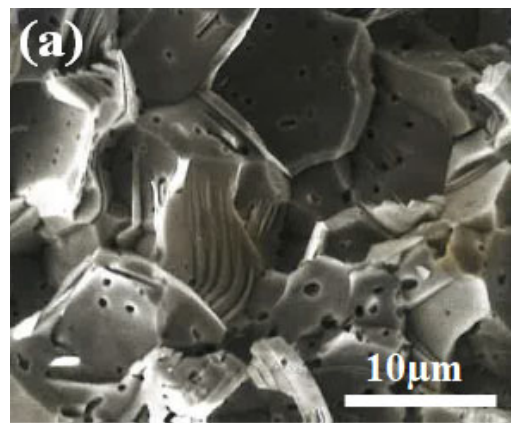


Fig.1 1100°C で焼結した (a) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.25}$ 、(b) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}$ 、(c) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.25}$ セラミックスの破断面の SEM 写真。

3-2 結晶構造

XRD 解析と ICDD カードにより結晶系を決定した。 1100°C で焼結した $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.25}$ の XRD 結果を **Fig.2** に示す。室温では菱面体晶系であることがわかった。また、高温 XRD 結果においても、室温から 1000°C では XRD パターンに変化が認められないことより、 1000°C 以下では菱面体晶系で安定化されていることがわかった。 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}$ の $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.25}$ も同様な結果であった。

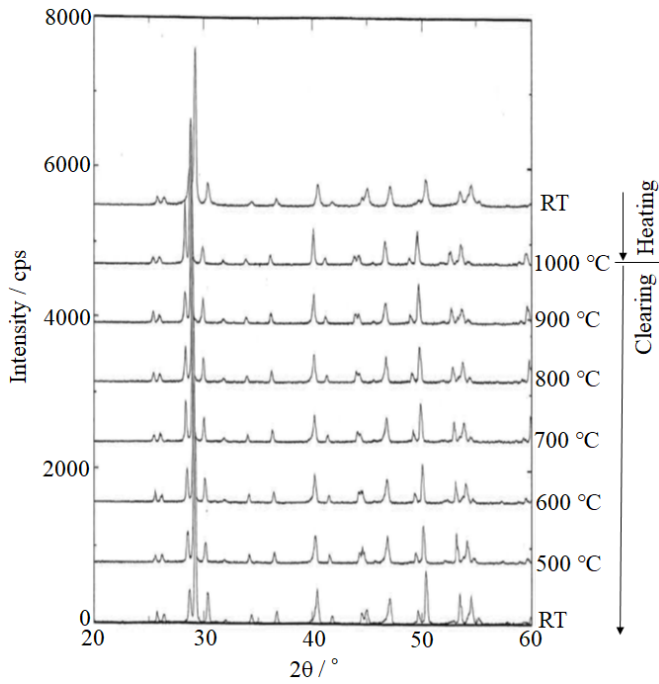


Fig.2 1100 °Cで焼結した(Bi₂O₃)_{0.75}(La₂O₃)_{0.25}セラミックスの高温粉末 XRD 結果.

3-3 イオン導電性

1100 °Cで焼結した(Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} (RE=La, Nd, Sm) セラミックスについて、複素インピーダンス解析より求めた電気特性 (イオン導電性) に関する結果を Fig.3 および Table 1 にまとめた。複素インピーダンスプロットは、低温域においては原点を通る円弧とスパイク (円弧の立ち上がり部) が観測された。スパイクは電極界面の二重層容量によるものであるが、等価回路は簡略化して抵抗成分と容量成分が並列に組合わさったものと考えられる。高温域においてはスパイクのみが観測され、抵抗成分が小さくなった結果として容量成分が無視できるようになり、等価回路としては抵抗成分と電極界面の二重層容量が直列に組合わさったものとみなせる。抵抗成分は、低温域においては円弧を実軸に外挿することにより決定し、高温域においてはスパイクと実軸との交点とした。添加した希土類元素 (La, Nd, Sm) の違いによる全イオン導電率 (バルク抵抗+粒界抵抗) の変化は、最も高い導電率が Nd で得られ、La と Sm の順に低くなった。300~600 °Cの温度範囲ではアレニウスプロットに変曲点は観察されず、3-2の高温 XRD より結晶系の変化が観測できなかった結果と一致する。希土類元素のイオン半径の違いとアレニウスプロットにより求められたイオン導電に関する見掛けの活性化エネルギーの関係を見ると、Table 1 からわかるように、活性化エネルギーは 80~83 kJ・mol⁻¹ 辺りでほぼ一定であった。立方晶を示す(Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} (RE=Dy, Y, Ho, Er, Yb) において認められた希土類元素のイオン半径と活性化エネルギーの間にみられた凸の放物線を示す規則的な関係は認められなかった^[8]。

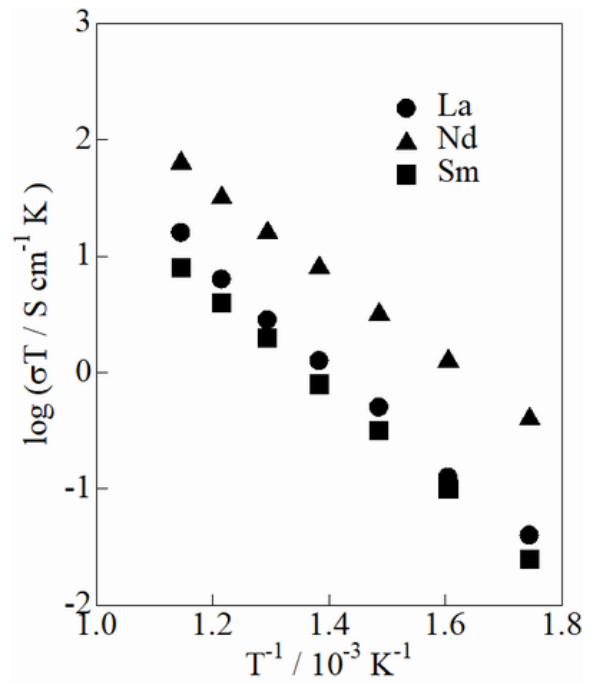


Fig.3 1100 °Cで焼結した (a) (Bi₂O₃)_{0.75}(La₂O₃)_{0.25}、(b) (Bi₂O₃)_{0.75}(Nd₂O₃)_{0.25}、(c) (Bi₂O₃)_{0.75}(Sm₂O₃)_{0.25} セラミックスのイオン導電に関するアレニウスプロット.

Table 1 1100 °Cで焼結した(Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} (RE=La, Nd, Sm)セラミックスのイオン導電に関する見掛けの活性化エネルギーEa と各温度でのイオン導電率σ

RE	Ea / kJ・mol ⁻¹	σ / S・cm ⁻¹		
		400 °C	500 °C	600 °C
La	80.4	—	2.88×10 ⁻³	7.20×10 ⁻²
Nd	82.9	9.16×10 ⁻⁴	3.85×10 ⁻³	1.47×10 ⁻²
Sm	82.0	5.00×10 ⁻⁴	2.76×10 ⁻³	8.57×10 ⁻³

4. 結言

Bi₂O₃ および RE₂O₃ (RE=La, Nd, Sm) の混合物を 700 °C 仮焼した後、解砕後に 900 ~ 1200 °C で焼成して (Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} セラミックスを作製した。嵩密度は、La, Nd, Sm 共に 1100 °C 焼結品で最大になった。X 線回折から La, Nd, Sm 共に、菱面体晶系であった。導電率は Sm < La ≤ Nd の順に高くなり、イオン導電に関する見掛け活性化エネルギーはほぼ同じであった。

参考文献

- [1] T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, "High oxide ion conduction in sintered Bi₂O₃ containing SrO, CaO or La₂O₃", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.2, pp.97-104 (1972).
- [2] T. Takahashi, H. Iwahara, T. Arao, "High oxide ion conduction in sintered oxides of the system Bi₂O₃-Y₂O₃", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.5, pp.187-195 (1975).

- [3] T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwhara, "High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.5, pp.197-202 (1975).
- [4] T. Takahashi, H. Iwhara, "Oxide ion conductors based on bismuthsesquioxide", *Materials Research Bulletin*, Vol.13, pp.1447-1453 (1978).
- [5] A. M. Azad, S. Larose, S. A. Akbar, "Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells", *Journal of Materials Science*, Vol.29, pp.4135-4151 (1994).
- [6] H. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, "Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.19, pp.1801-1826 (1999).
- [7] M. J. Verkerk, A. J. Burggraaf, "High oxide ion conduction in sintered oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.128, pp.75-82 (1981).
- [8] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Crystallographica B*, Vol.25, pp.925-946 (1969).
- [9] S. Nakayama, "Electrical properties of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.25}$ ceramics (RE = Dy, Y, Ho, Er and Yb)", *Ceramics International*, Vol.28, pp.907-910 (2002).