

氏 名	近 藤 淳 哉
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1759 号
学位授与の日付	平 成 10 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 応 用 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Structural Study on Electrochemical Properties of Stabilized Zirconia (安定化ジルコニアの電気化学特性に関する結晶学的研究) (主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 伊 藤 靖 彦 教 授 岩 瀬 正 則 教 授 小 岩 昌 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、安定化ジルコニアの電気化学特性のうち、特に実用的に問題となるイオン伝導特性に関して、その評価法の開発を行い、結晶学及び組織学の様々な角度から、実験的に明らかにするとともに、これらの結果をもとに、新たに高性能な安定化ジルコニアの開発を行った結果をまとめたものであり、7章からなっている。

1章は序論であり、安定化ジルコニアには、時効に伴う導電率の経時的な低下と、ある濃度以上における安定化剤の添加による導電率の低下という、実用的に大きな問題となる現象があり、説明と改善が必要であることを説明している。

2章においては、いくつかの異なるイットリア濃度の安定化ジルコニア (YSZ) について、時効による導電率と酸素イオン空孔の移動の活性化エネルギーの変化を調べている。それらの結果から、時効に伴う導電率の低下の原因は、酸素イオン空孔の短範囲規則化による活性化エネルギーの上昇であることを明らかにしている。

3章においては、YSZに関して、イットリア濃度の変化と時効に伴う組織変化を調べている。その中で特に、XRDピークの左肩及び電子線回折パターンに現れる超格子斑点に注目し、これらは周期性と異方性を持った格子歪みに由来すること、また、時効とイットリア濃度の増加に伴い、ピークの肩と斑点は消え、電子線散漫散乱が現れることから、これらの効果により格子歪みは緩和されることを明らかにしている。従って、上記効果に伴う導電率の低下は、大きなイオンを固溶したために生じた格子歪みを緩和するために起こった、酸素イオン空孔の短範囲規則化のためであると結論している。

4章のPart I においては、8YSZ及び10YSZの時効に伴う、近接原子間距離や配位数などの局所構造の変化を、EXAFSの解析により調べている。時効に伴い、8YSZでは、酸素イオン空孔のZrイオンへの短範囲規則化が起こること、及びZrイオンの第一近接原子間距離が減少することを明らかにし、その結果に基づいて、時効に伴う導電率低下の原因を、原子スケールの視点から明らかにしている。

4章のPart II においては、時効前後のYSZについて、酸素イオン空孔の拡散による擬弾性挙動及び剛性率について調べている。その結果、すべての試料において導電率が減少するときは、内部摩擦ピークが顕著に減少することを明らかにするとともに、内部摩擦法がイオン伝導特性の評価において、有力な方法であることを示している。

5章のPart I においては、セラミックス中のカチオン濃度を定量分析するために、TEMに備え付けられたUTW型EDSを用い、アニオンによる特性X線の吸収効果を考慮に入れた、十分な吸収補正のできる新たな定量法の開発を行っている。また、この方法により、カチオン組成の決定及び膜厚の測定を行っている。

5章のPart II においては、通電とイオン及びアトムビームの照射が時効前後のYSZの微視的組織及び局所構造に与える影響を、2章及び3章と同様の測定により調べ、方法の如何を問わず、試料に電流が流れることにより、短範囲規則化及び微細化したYSZが、不規則化及び粗大化することを見だしている。また、YSZの時効による組織変化と局所構造変化の観察を行う際には、試料に電流が流れるTEM観察用試料の作製法は適さないことを明らかにし、YSZの時効に伴う導電率低下の原因に関する、これまでの他の報告に見られる解釈の誤りは、実験上の不備に基づくことを明らかにし、統一的な解釈へ

の道を拓いている。

6章においては、2章から5章の研究で明らかになった結果をもとに、8YSZの時効による導電率の低下を抑制する方法を提案し、新しい安定化ジルコニアの開発を行っている。すなわち、8YSZに Sc_2O_3 又は In_2O_3 を別個にいくつかの異なる濃度で添加し、2章から4章と同様の測定から、8YSZに及ぼす時効や安定化剤添加による悪い影響を抑制できたことを示すとともに、2章から5章で導いた結論が正しいことを示している。

7章は本論文の結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の実用時に問題となる、時効による導電率の経時的低下と導電率のイットリア濃度依存性等の電気化学特性変化について、結晶学的かつ組織学的な見地から、それらの機構を明らかにしたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 異なるイットリア濃度のYSZについて、時効及びイットリア濃度の増加によるそれらの導電率の変化と、活性化エネルギーの変化、組織変化、局所構造の変化、擬弾性挙動及び剛性率の変化等との関係について調べた。その結果、YSZの結晶格子には、サイズの大きなYイオンの固溶によって周期性と異方性を持った格子歪みが存在し、時効及びイットリア濃度の増加に伴い、この格子歪みを緩和するために、酸素イオン空孔のZrイオンへの短範囲規則化が起こることを明らかにした。すなわち、時効による導電率の経時的低下の原因は、酸素イオン空孔の短範囲規則化による移動の活性化エネルギーの上昇であることを初めて見出した。また、導電率のイットリア濃度依存性を、酸素イオンの空孔濃度変化と短範囲規則化との兼ね合いで合理的に説明することに成功した。

2. 上記の結果に基づいた考察から、時効によるYSZの導電率の経時的低下を抑制するためには、YSZへの Sc_2O_3 又は In_2O_3 の添加が有効であることを、理論及び実験の両面から明らかにした。

3. YSZ中のイットリア濃度のナノオーダー分布を知るために、セラミックス中のカチオン濃度の薄膜定量分析をTEM-EDS法により試み、特性X線の十分な吸収補正のできる定量法を確立した。この新しい定量法は、従来その取扱いが曖昧であった酸化物系セラミックスにおける特性X線の吸収効果補正の一般化に大きく貢献した。

以上を要するに、本論文は、安定化ジルコニアの電気化学特性のうち、特に実用的に問題となるイオン伝導機構に関して、その評価法の開発を行い、結晶学及び組織学の様々な角度から、実験的に明らかにするとともに、これらの結果に基づいて、新たに高性能な安定化ジルコニアの開発を行ったものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成10年6月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。