

# セラミックス繊維を用いた超小型・高感度酸素センサーの試作

志田賢二

熊本大学工学部 技術部 応用分析技術系（機器分析・化学 WG.）

## 1. 緒言

平成 24 年度科学研究費補助金（奨励研究：24921008）の採択を受け平成 24 年 5 月～平成 25 年 3 月までのおよそ 1 年間、上記のテーマの研究に取り組んだ。本研究では代表的なセラミックス材料の一つであるイットリア安定化ジルコニア（ $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$ : YSZ）繊維の作製し、その小型・高感度酸素センサーへの実用化へ向けた電気的特性の評価を行ったものである。ジルコニアセラミックスは高硬度、高靱性、酸素イオン伝導性など機械的特性、電気的特性の両方に優れる稀な材料であり、各種切削工具、酸素センサー、固体燃料電池（SOFC）など幅広く実用化されている材料である。

筆者らはこれまでにジルコニウムアルコキシドの加水分解反応により合成したジルコニアナノ粒子（平均粒径：116 nm）のエタノール分散体を 100°C 以下の温和な状況下での固化プロセスにより数十～数百  $\mu m$  の繊維幅を持つジルコニア繊維、イットリア安定化ジルコニア繊維の作製について報告している[1]。本プロセスによるジルコニア繊維はナノサイズ粒子が緻密に充填した特異な微細構造を有する。

しかしながら、分散性の高いジルコニア粒子の合成には複雑な方法を要することから、大量生産には向いていない。そこで本研究では工業化を視野に置き、市販のイットリア安定化ジルコニアゾル（ZRYS4™、NYACOL Inc.USA）を用い YSZ 繊維の作製を試み、その微細構造と電気的特性について調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 YSZ 繊維の作製と評価

YSZ 繊維は ZRYS ゼルを蒸留水で粒子濃度が 4～10 mass% となるように希釈し、超音波分散の後にガラス製容器もしくはポリプロピレン製容器に入れ、温度 90°C の恒温乾燥器中で乾燥させることにより作製した。

表 1 ZRYS4™ ゼルの特性

NYACOL ZRYS4™	
ZrO <sub>2</sub> (mass%)	18.68
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	1.32
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	3.7
Particle size (nm)	100
Particle charge	+
Media	Water
Counter ion	Nitrate
Specific Gravity	1.21
Viscosity (cP)	20
Appearance	White/ Milky

NYACOL NANO TECHNOLOGIES, Inc.

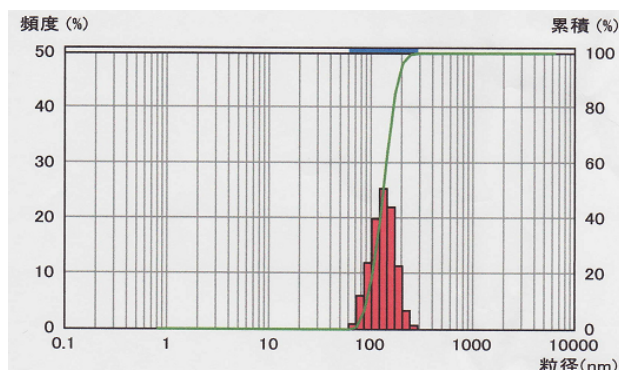


図 1 ZRYS4™ ゼルの粒度分布

実験で使用した ZEYS4TM ゴルの特性を表 1 に、粒度分布測定の結果を図 1 に示す。

作製した YSZ 繊維は空气中 300~1200℃で 1 時間の熱処理を行い、その微細構造は実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (JSM7600, JEOL) により観察した。繊維の密度は水を媒体としたアルキメデス法により測定した。また、熱処理による結晶型の変化は粉末 X 線回折 (Ultima IV, RIGAKU)、放射光 X 線回折 (Spring-8 BL19B2)、TG-DTA (TG-DTA 2000SA, BRUKER) により調べた。繊維の酸素イオン伝導率は交流インピーダンス法により測定した。

### 3. 結果と考察

図 2 に ZRYS4TM ゴルを 90℃で乾燥させ生成した YSZ 繊維を示す。繊維はゴルの乾燥による溶媒の蒸発に伴って容器の壁面に生成した。図 3 は繊維の実体顕微鏡写真を示す。繊維は白色で透光性を有している。繊維の長さは 5~10mm であった。



図 2 ZRYS4TM ゴルと生成した繊維

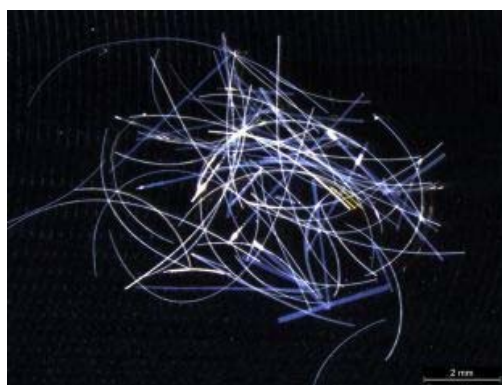


図 3 繊維の実体顕微鏡写真

ゴル濃度が繊維幅に及ぼす影響について調べたところ、ゴル濃度が 4, 6, 10 mass% の時、平均繊維幅はそれぞれ 36, 46, 66  $\mu\text{m}$  であり、ゴル濃度の増加とともに大きくなった。ゴル濃度と平均繊維幅は直線関係を示すことから、ゴル濃度によって繊維幅の制御が可能であると考えられる。

図 4 に 1200℃、1 時間熱処理した繊維の SEM 写真を示す。繊維は 126nm の微細な粒子からなり、緻密に焼結している。繊維の密度は熱処理温度の上昇とともに増大し、1473K、1 時間の熱処理で相対密度は 97% に達した。これは原料ゴルの粒径が小さく、粒子が緻密に充填した微細構造をもっているため焼結と緻密化が促進されたためであると考えられる。

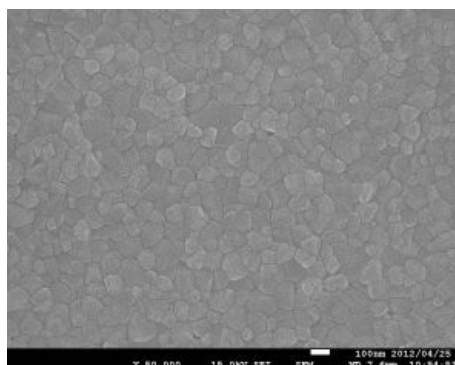


図 3 熱処理後の繊維の微細構造  
熱処理条件：1200℃、1 時間

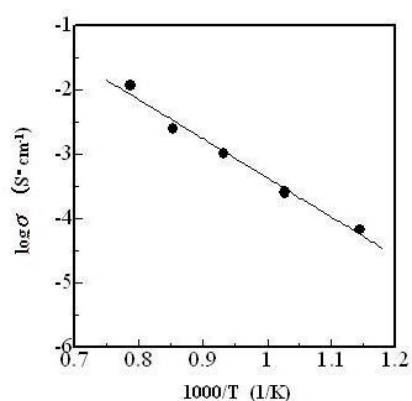


図 4 YSZ 繊維の酸素イオン電導度率

図4に1000℃で1時間熱処理をしたYSZ繊維の酸素イオン伝導度のアレニウスプロットを示す。試料と電極線の剥離はみられず、YSZ繊維の酸素イオン伝導性を測定する事ができた。YSZ繊維の酸素イオン伝導性はバルク体や薄膜と同様に測定温度に依存することが分かった。測定は試料の形状やサイズに依存しないことから、バルク体の物性と比較を行なうことができる。本YSZ繊維においても同一組成のバルク体とは異なる物性を示すことが明らかとなった。4 mol%イットリア安定化ジルコニア繊維においては1200℃の熱処理繊維において $1.8 \times 10^{-1}$  S/cmの高い酸素イオン伝導率を持ち、イットリア添加量が少ないにも関わらず、最も酸素イオン伝導率が高いとされる8mol%イットリア安定化ジルコニアバルク焼結体の $1.8 \times 10^{-1}$  S/cmと同等の酸素イオン伝導率を持つ[2]。

#### 4. まとめ

市販のジルコニアゾル (ZRYS4TM) を用いてナノサイズ粒子からなる緻密な微細構造を有するYSZ繊維を作製することができた。1200℃、1時間という低温短時間で相対密度97%と緻密に焼結することが明らかとなった。この繊維の1000℃における酸素イオン伝導率は $1.8 \times 10^{-1}$  S/cmの高い酸素イオン伝導率を持ち、イットリア添加量が少ないにも関わらず、最も酸素イオン伝導率が高いとされる8mol%イットリア安定化ジルコニアバルク焼結体の $1.8 \times 10^{-1}$  S/cmと同等の酸素イオン伝導率を持つ事を明らかとした。当年度ではセンサーデバイスの試作まで到達できなかったが、このような電気的特性を持つYSZ繊維は酸素センサーの小型・高感度化や固体電解質燃料電池の電解質、電極材料の高性能化が示唆された。

#### 5. 謝辞

研究の遂行にあたり、有益なご助言、材料等の提供を賜りました島根大学大学院総合理工学研究科陶山容子教授、熊本大学大学院自然科学研究科 松田元秀教授に深く感謝いたします。

#### 6. 参考文献

[1]K. Shida and Y. Suyama, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114, 590-593(2006).

[2]K. Shida, Y. Ohara, M. Matsuda and Y. Suyama, *J. Ceram. Soc. Japan*, 120, 478-482(2012).