

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系複合セラミックスの粒界導電率

小林秀彦・倉持豪人・荻野博幸・森 利之\*・山村 博\*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市内下大久保 255

\*東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

Grain Boundary Conductivity of the System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CompositesHidehiko KOBAYASHI, Hideto KURAMOCHI, Hiroyuki OGINO, Toshiyuki MORI\*,  
Hiroshi YAMAMURA\* and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338

\*Tsukuba Research Laboratory, TOSOH Co., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

[Received February 3, 1992; Accepted March 27, 1992]

By measuring ion conductivity of the specimens using the complex impedance method at 400°-900°C in the air, a study has been made with the sintered bodies, which were prepared from (YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub> (x=0.05-0.35) powders obtained by the solid phase reaction. In case of x=0.15 composition samples, the total and grain boundary conductivity reached the highest values. On the other hand, the grain conductivity was nearly constant at x=0.15-0.35 composition samples. From the relationship between the crystal phase and the conductivity of the above stated composition samples, it is suggested that the high conductivity of the x=0.15 composition samples is very susceptible to the precipitation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whose conductivity is lower than that of Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>. Thus, the conductivity of Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>-MgO sintered bodies, which were prepared by the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO, lower conductivity materials, to Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, was measured. Their grain boundary conductivities took a figure up one place in the maximum. It was proved that the grain boundary conductivity enhances by the addition of lower conductors to the basic materials.

**Key-words:** (YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub>, Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Conductivity, Complex impedance method

## 1. 緒言

近年、固体電解質の導電率を高めるために添加物や析出相を利用した複合材料の研究が行われており、イオン導電体と絶縁体の複合化に関する研究が数多くある。例えば、Liang<sup>1)</sup>はLi<sup>+</sup>イオン導電体であるLiIにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子を分散させ、導電率が10<sup>-7</sup>S·cm<sup>-1</sup>程度から10<sup>-5</sup>S·cm<sup>-1</sup>程度に増大したと報告し、またFujitsuら<sup>2)</sup>はCaF<sub>2</sub>にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散させても同様の効果があると報告している。このような現象は粒界導電機構に起因する<sup>3)</sup>と考えられているが、詳細については不明な点が多い。したがって、複合化による高導電体の作製にはまず粒界導電に関する知見を得る必要がある。

本研究では、導電体として結晶構造の観点から関心の高い蛍石型構造の組成領域を持つY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系複合酸化物<sup>4)</sup>を取り扱うこととした。この複合酸化物は酸素イオン

空孔を有するために酸素イオン導電性を示す<sup>5),6)</sup>が、添加物や析出相との複合化による粒界導電に関する報告はない。特に注目すべき点は、蛍石型単一相領域を逸脱した組成領域で最も高い導電率を示す<sup>5),6)</sup>ことである。言い換えれば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系複合酸化物は添加物や析出相との複合化により高導電体となり得る可能性を示唆している。

本報では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系複合酸化物の導電率を添加物や析出相との複合化で向上させることを目的とし、その第一段階として粒界導電率に影響を与える因子について検討した。具体的には、まず固相法により合成したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系複合酸化物粉末から焼結体を作製し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比が粒界導電率に及ぼす影響について定性的に検討した。次に、第2物質の添加による析出反応相及び添加物相と粒界導電率との関係を調べた。

## 2. 実験方法

## 2.1 粉末の調製

出発原料には、市販のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(高純度化学研究所製, 99.9%)及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末(高純度化学研究所製, 99.9%)を用いた。各粉末を所定モル比((YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub>; x=0.05, 0.15, 0.25, 0.35)となるように秤量し、エタノールを溶媒としてプラスチック製ポットとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ボールを用いた湿式ボールミルで24h混合した。乾燥後、混合粉末を1200°~1400°Cで5h仮焼した。

また、添加物としては市販のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(住友化学工業製, AES-11C)及びMgO粉末(高純度化学研究所製, 99.99%)を用い、あらかじめ十分に混合・粉砕しておいた合成Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>粉末に各粉末を5at%添加して、再度24h湿式混合した。

得られた生成物は、粉末法X線回折試験(Cu Kα, 40kV, 30mA)により結晶相の同定を行い、Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>系固溶体の格子定数はSiを外部標準物質として、(111), (200), (220), (311), (222), (400), (331)及び(420)面を用いて算出した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)により合成粉末の形態、粒子径及び分散状態を観察した。

## 2.2 焼結体の作製

合成した粉末を湿式ボールミルで十分に混合・粉砕して

分級 (#100) した後、一軸加圧 (500 kg/cm<sup>2</sup>) で仮成形し、次いで CIP (2 t/cm<sup>2</sup>) 成形して円柱状 (約10 mm φ) の試料を作製した。この成形体を 4°C/min の昇温速度を用いて 1400°~1650°C で 4~24 h 焼成した後、900°C まで 4°C/min の速度で降温し、その後炉冷することにより焼結体を作製した。

焼結体の結晶相の同定及び格子定数の測定には焼結体を粉碎した後、2.1節と同様に X 線回折装置を用いた。作製した焼結体を鏡面に仕上げた後、かさ密度は蒸留水を用いたアルキメデス法に準拠して求め、微構造は熱エッチング面 (エッチング条件: 1400°C, 0.5~1 h) の SEM 観察により調べた。

### 2.3 導電率の測定

作製した焼結体を厚さ約 2 mm に加工した後、両面に Pt ペースト (昭栄化学工業製, D-4001) を塗布して大気中で 850°C, 15 min の加熱処理を行い測定用試料とした。この試料を測定セルに装着し、周波数応答解析器 (Schlumberger 製, Solartron 1250FRA) とポテンショスタット (北斗電工製, HA-501G) を用いて、大気中、周波数 1 Hz~65 kHz, 測定温度 400°~900°C の範囲で複素インピーダンスの測定を行った。測定したインピーダンスの実部と虚部を複素平面上にプロットしたところ、その軌跡は三つ以内の円弧に分離できたので粒内、粒界の導電率を求めた<sup>7)</sup>。

## 3. 結果と考察

### 3.1 (YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub> の粉末合成と焼結体の作製

(YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub> における蛍石型構造の単一相領域はおおよそ  $x=0.20\sim0.30$  である<sup>4)</sup> ことから、 $x=0.25$  組成の粉末を用いて仮焼条件を調べた。図 1 に  $x=0.25$  組成の粉末を 1200°C, 1300°C 及び 1400°C で 5 h 仮焼して得られた生成物の X 線回折図を示す。Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> 相の生成は 1200°C 以上で認められたが、1200°C 及び 1300°C では YNbO<sub>4</sub> と出発原料の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が同定された。1400°C では単一相の Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> 粉末 (トレース程度の未知相 ( $2\theta=26.5^\circ, 44.0^\circ$ ) を含む)

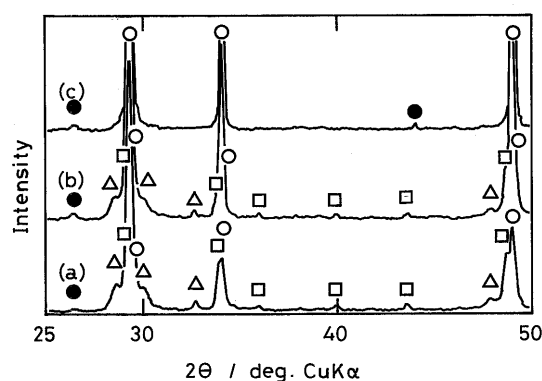


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the products calcined at various temperatures for 5 h.

(YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub> composition:  $x=0.25$ .

(a) 1200°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C.

○: Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, △: YNbO<sub>4</sub>, □: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ●: Unknown products.

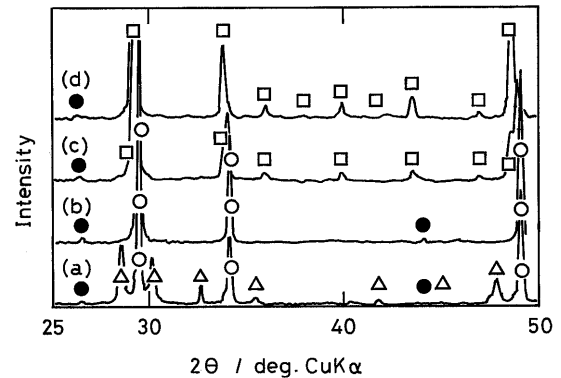


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the products calcined at 1400°C for 5 h.

(a)  $x=0.35$ , (b)  $x=0.25$ , (c)  $x=0.15$ , (d)  $x=0.05$ .

○: Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, △: YNbO<sub>4</sub>, □: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ●: Unknown products.

が得られ、その格子定数は  $a=5.250\pm0.002\text{\AA}$  であり、文献値  $a=5.2497\text{\AA}$ <sup>4)</sup>,  $a=5.2561\text{\AA}$ <sup>8)</sup> とほぼ一致していた。なお、未知相に擬立方晶構造の指数づけ<sup>9)</sup> を行って格子定数を算出したところ、文献値<sup>4),8)</sup> と一致しなかったため、ここでは未知相とした。

図 2 に各種組成比 ( $x=0.05, 0.15, 0.25, 0.35$ ) の粉末を 1400°C で 5 h 仮焼して得られた生成物の X 線回折図を示す。 $x=0.25$  組成では上述したように Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> の単一相であり、 $x=0.05$  組成では Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体の単一相であった。しかしながら、 $x=0.15$  と  $x=0.35$  組成の場合には Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> 相の他に前者では Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相、後者では YNbO<sub>4</sub> 相が第 2 相として析出した。これらの組成比と生成相の関係は Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> の固溶領域を示す状態図<sup>4)</sup> と一致していた。また合成した Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> 粉末を SEM 観察したところ、平均粒径は約 1 μm で一部凝集が認められた。

各種組成比 ( $x=0.05, 0.15, 0.25, 0.35$ ) で合成した粉末を用いて焼結体を作製するために、Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> 焼結体 ( $x=0.25$  組成) の相対密度と焼成温度の関係 (保持時間は 4 h と一定) を調べたところ、1500°C では相対密度 76% 程度、1600°C では 95% 程度であった。また、1600°C で保持時間を 10 h 以上とすると相対密度は 98% 程度と向上した。そこで、各種組成比の粉末を 1600°C で 10 h 焼成して焼結体を作製した。これらの焼結体の結晶相を X 線回折試験により調べたところ、合成粉末の結晶相と一致していた。

図 3 に作製した各種焼結体の熱エッチング面の SEM 写真を示す。各焼結体ともポアはほとんど観察されず、十分に緻密化していた。また、これらの焼結体についてインタセプト法により平均粒径 (1000 個の計測による平均値) を求めたところ、 $x=0.05, x=0.15, x=0.25$  及び  $x=0.35$  組成でそれぞれ 0.6 μm, 0.9 μm, 3.4 μm 及び 1.5 μm であった。

### 3.2 各種組成焼結体の導電率

図 3 に示した微細構造を有する各焼結体の導電性を複素インピーダンス法による導電率の測定から調べた。

図 4 に各焼結体のバルク導電率 (以下、バルクは粒内と粒界の和とする) の温度依存性を  $\log \sigma T - 1/T$  プロットし

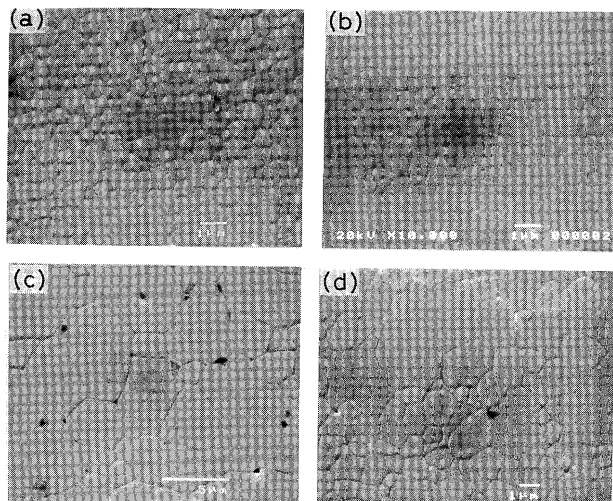


Fig. 3. SEM micrographs of  $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ . (a)  $x=0.05$ , (b)  $x=0.15$ , (c)  $x=0.25$ , (d)  $x=0.35$ .

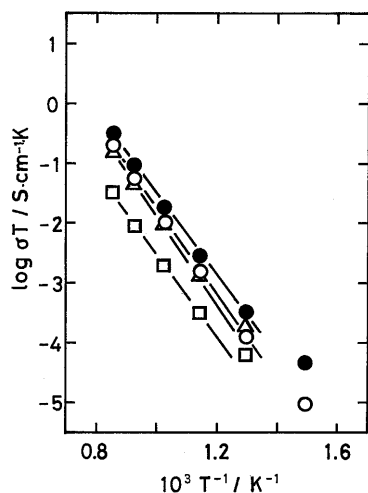


Fig. 4. Arrhenius plots of conductivities of  $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ . □:  $x=0.05$ , ●:  $x=0.15$ , ○:  $x=0.25$ , △:  $x=0.35$ .

たものを示す。 $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$  ( $x=0.05\sim 0.35$ ) 焼結体の酸素イオン輸率はほぼ $1.0^{5,6)}$ であり、酸素イオン空孔のランダムな輸送機構(イオン伝導機構)が仮定でき、その場合には、図4中の直線の傾きは導電率の活性化エネルギーを与える<sup>10)</sup>ことになる。本研究で得られた各焼結体の導電率の活性化エネルギーは118~136 kJ/molの範囲でY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比に影響されていなかった。これらの値は他の固体電解質、例えばCaOやY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化したZrO<sub>2</sub>の導電率の活性化エネルギー<sup>11)</sup>とほぼ一致していた。

図5に600°Cにおけるバルク、粒内及び粒界の各導電率と $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ の組成比の関係を示す。バルク導電率は $x=0.05\sim 0.15$ 組成で増加傾向を示し、 $x=0.15\sim 0.35$ 組成ではほとんど変化しなかった。このバルク導電率の組成比に対する傾向は測定温度400°~900°Cで同様であった。また、粒内導電率はバルク導電率とほぼ一致して

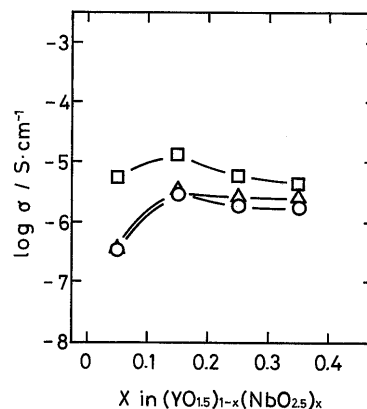


Fig. 5. Dependence of composition on conductivity at 600°C. ○: Total, △: Grain, □: Grain boundary.

いたが、粒界導電率はバルク導電率よりも各組成において高い値を示した。なお、このような粒内及び粒界の各導電率変化の傾向は、各導電率を実験的に分離できた500°~600°Cでは同様であった。

粒界導電率は、単一相の焼結体の場合には粒界密度(単位長さ当たりの粒界数)の影響を受け、高粒界密度では粒界数の増加とともに粒界導電率は低下することが報告<sup>12)</sup>されている。そこで、図3から各種組成焼結体の粒界密度を算出したところ、 $x=0.05$ ,  $x=0.15$ ,  $x=0.25$ 及び $x=0.35$ 組成でそれぞれ $1.7\times 10^6\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.1\times 10^6\text{ cm}^{-1}$ ,  $2.9\times 10^5\text{ cm}^{-1}$ 及び $6.7\times 10^5\text{ cm}^{-1}$ となった。本研究で得られた粒界導電率は $x=0.25$ 及び $x=0.35$ 組成の焼結体よりも高粒界密度の $x=0.15$ 組成の焼結体の方が大きくなっており、Miyayamaらの結果<sup>12)</sup>と一致しなかった。これは、析出相が $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ の $x=0.15$ 及び $x=0.35$ 組成でそれぞれY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びYNbO<sub>4</sub>と異なるためと考えられるので、各種組成焼結体の各生成相の導電率と粒界導電率との関係を調べた。なお、このような関係は絶縁体とイオン導電体とを複合化させて粒界導電率が高まる現象<sup>13)</sup>と対応させて考えることができ、母材中に母材の導電率よりも著しく低い導電率をもつ物質が分散する場合には、母材と低導電率物質との界面での相互作用(例えば空間電荷<sup>3)</sup>)などによる高イオン導電相の形成及び析出相による粒界の低導電物質の集積<sup>14)</sup>などにより粒界導電率が増大することが報告されている。

各生成相の導電率はY<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>を基準にすると、①Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>よりも導電率のやや高いYNbO<sub>4</sub><sup>15)</sup>が析出した場合( $x=0.35$ 組成)、②Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>よりも導電率の非常に低いY<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>16)</sup>が析出した場合( $x=0.15$ 組成)に分類できる。実験で得られた粒界導電率は $x=0.35$ 組成では①の場合に相当してほとんど変化せず、 $x=0.15$ 組成では②の場合に相当して高くなり、また $x=0.05$ 組成の場合には導電率の非常に低いY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体の単一相のために最も低くなったものと考えられる。

### 3.3 Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>の粒界導電率に及ぼす添加物の影響

イオン導電体と低導電性物質との複合化で粒界導電率が

増大することから、 $Y_3NbO_7$  への第2物質の添加による粒界導電率の向上を試みた。この際の第2物質には析出相(添加物相又は反応相)を生成し、かつ $Y_3NbO_7$ よりも導電率の低い $Al_2O_3$ 及び $MgO$ を用いた。

図6に1650°Cで4h焼成して作製した $Al_2O_3$ 及び $MgO$ 添加の $Y_3NbO_7$ 焼結体の熱エッチング面のSEM写真を示す。各焼結体の相対密度はそれぞれ95~97%であり、前者では $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)相が、また後者では $MgO$ 相がそれぞれ $Y_3NbO_7$ 相と共存していた。表1にインタセプト法(1000個の計測)により求めた各焼結体中の各生成相の平均粒径を示す。 $Y_3NbO_7$ 相の粒径は、第2物質無添加の焼結体と比較すると、 $Al_2O_3$ 添加ではほとんど変わらず、 $MgO$ 添加では顕著に粒成長していた。一方、析出相の粒径は $Y_3NbO_7$ 相の粒径と比較すると小さく、析出相も図6に示したSEM写真から比較的良好分散していることが分かった。

図7にバルク導電率の温度依存性の $\log \sigma T - 1/T$ プロットを示す。導電率の活性化エネルギーは、直線の傾きから $Al_2O_3$ 添加の焼結体では126 kJ/mol、 $MgO$ 添加の焼結体では132 kJ/molとなり、 $Y_3NbO_7$ 単一相の焼結体の132 kJ/molとほぼ一致していた。したがって、伝導機構は $Y_3NbO_7$ 焼結体の場合と同様にイオン伝導が支配的であると推察される。

図8(a),(b)に $Al_2O_3$ 及び $MgO$ を添加した焼結体の500~700°Cにおける(a)粒内及び(b)粒界の導電率を示す。なお、測定温度400°C及び800°C以上では実験的に粒内及び粒界の導電率を分離することができなかった。図8(a)から粒内導電率は無添加、 $Al_2O_3$ 添加及び $MgO$ 添加の各焼結体でほとんど変化しておらず、粒内導電率に添加物の影響は認められなかった。一方、図8(b)から粒界導

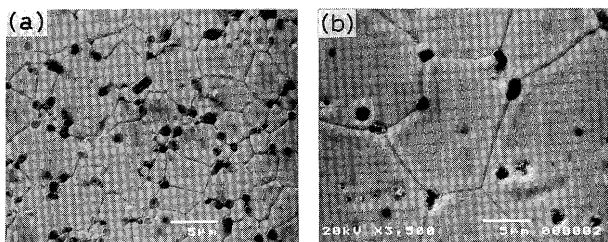


Fig. 6. SEM micrographs of  $Y_3NbO_7$  (a)  $Y_3Al_5O_{12}$  and (b)  $MgO$  sintered bodies.

Table 1. Average grain size of sintered bodies.

	(unit: $\mu m$ )	
	$Y_3NbO_7$	Second phase
Non added	3.4	—
$Al_2O_3$ added	3.4	0.9
$MgO$ added	24.0	1.4

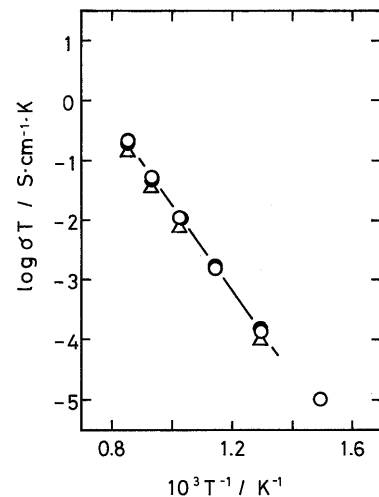


Fig. 7. Arrhenius plots of total conductivities.  
●:  $Y_3NbO_7$ , ○:  $Y_3NbO_7$ - $Y_3Al_5O_{12}$ , △:  $Y_3NbO_7$ - $MgO$ .

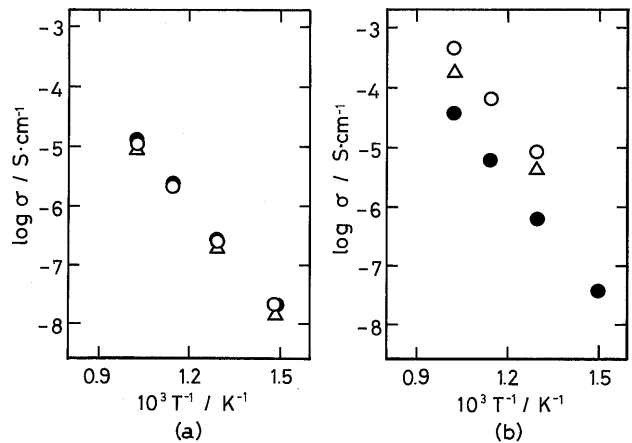


Fig. 8. Arrhenius plots of (a) grain and (b) grain boundary conductivities.

●:  $Y_3NbO_7$ , ○:  $Y_3NbO_7$ - $Y_3Al_5O_{12}$ , △:  $Y_3NbO_7$ - $MgO$ .

電率は酸化物を添加した焼結体の方が高い値を示し、 $Al_2O_3$ 添加焼結体では1けた増大した。

したがって、 $Y_3NbO_7$ に添加した低導電性物質は粒界導電率にのみ著しく影響を及ぼし、粒界導電率を向上させるには $Y_3NbO_7$ よりも低導電率の物質を添加して混相状態にすれば良いことが明らかとなった。その際の混相状態には、 $Al_2O_3$ 添加のように反応相の生成で粒成長が抑制される場合と $MgO$ 添加のように顕著な粒成長を伴う場合の二つがあることが分かった。

そこで、析出相の導電率と粒界導電率の関係について検討を加えた。図9に示すように、 $Y_2O_3$ <sup>16)</sup>、 $MgO$ <sup>17)</sup>及び $YAG$ <sup>18)</sup>の導電率は $Y_3NbO_7$ の導電率よりも2けた以上低いことから、低導電性物質を添加した場合には、析出相(添加物相又は反応相)と $Y_3NbO_7$ との界面に相互作用<sup>3)</sup>などが生じて粒界導電率は高くなると推察される。

以上のことから、粒界導電率を向上させるためには母材( $Y_3NbO_7$ )の導電率よりも1けた以上低導電率の物質を

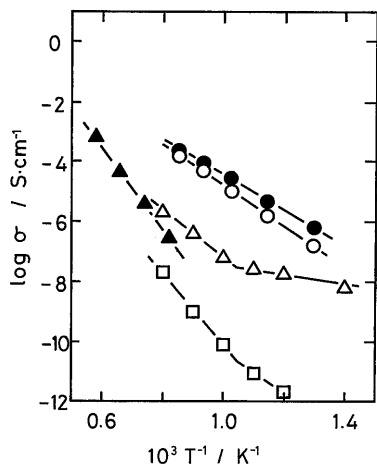


Fig. 9. Dependence of temperature on conductivities of various materials.

○: Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, ●: YNbO<sub>4</sub>, △: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (10% Fe-doped), □: MgO.

共存させ、母材との界面で相互作用などにより高イオン導電相を生成させることが一つの手段となることが分かった。

#### 4. 結 言

固相法により Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の各種組成比 (YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub> の焼結体を作製し、バルク導電率に影響を与える因子について粒界導電率を中心に検討した。そして、第 2 物質を添加して粒界導電率の向上を試みた。その結果、以下の知見を得た。

(1) (YO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x</sub>(NbO<sub>2.5</sub>)<sub>x</sub> 焼結体は  $x=0.15$  組成で最も粒界導電率が高くなった。これは析出した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が関与しているものと考えられた。

(2) Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> の粒界導電率を向上させるために Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び MgO を添加したところ、Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>-MgO 及び Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) 複合焼結体が得られ、粒界導電率は無添加の場合と比較して 1 けた程度高くなった。

(3) 第 2 相 (添加物, 析出相) の導電率と粒界導電率の関係について検討したところ、第 2 相が低導電率である場合には粒界導電率が高くなった。これは界面効果の一つの指針となるものと考えられた。

(1992年1月第30回セラミックス基礎科学討論会発表)

謝 辞 複素インピーダンスの測定では秋田大学鉱山学部・金児紘征教授、泰松 斉助教授に御指導頂きました。深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289-92 (1973).
- 2) S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida and T. Kanazawa, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2103-09 (1985).
- 3) 例えば, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1524-35 (1987).
- 4) W. W. Barker, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 492-94 (1984).
- 5) 佐藤敬二, 石原達己, 平松勝登, 長森義知, 滝田祐作, 第 29 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 (1991) 1A13.
- 6) 石原達己, 佐藤敬二, 水原由加子, 滝田祐作, 1991 年電気化学秋季大会講演要旨集 (1991) 1D25.
- 7) 例えば, S. S. Liou and W. L. Worrell, *Appl. Phys.*, **A49**, 25-31 (1989). B. S. Chiou, H. T. Dai and J. G. Duh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 866-71 (1990).
- 8) J. G. Allpress and H. J. Rosell, *J. Solid State Chem.*, **27**, 105-14 (1979).
- 9) 例えば, 吉村昌弘, 横川善之, 宗宮重行, 日化, **1986**, 1721-28.
- 10) 日本化学会編, "機能性セラミックスの設計", 学会出版センター (1982) p. 65.
- 11) T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339-76 (1970).
- 12) M. Miyayama and H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C194-95 (1984).
- 13) 中村 治, セラミックス, **23**, 232-34 (1988).
- 14) S. Rajendran, J. Drennan and S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1431-34 (1987).
- 15) 山村 博, 山本茂美, 未発表データ.
- 16) M. Hartmanova, E. Morhacova, I. Travenec, A. A. Urusovskaya, G. G. Knab and I. I. Korobkov, *Solid State Ionics*, **36**, 137-42 (1989).
- 17) H. Kathrein and F. Freund, *High Temp.-High Press*, **15**, 351-52 (1983).
- 18) S. R. Rotman and H. L. Tuller, *Solid State Ionics*, **40/41**, 893-95 (1990).