

氏名	He Gang 何 岡
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	Fundamental Research on Gas Sensor Using Solid Electrolyte of Alkaline-Earth Metal Aluminate (アルカリ土類金属アルミネート固体電解質を用いたガス センサに関する基礎的研究)
指導教官	東北大学教授 井口 泰孝
論文審査委員	主査 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 日野 光兀 東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 後藤 孝

論文内容要旨

The present work is a fundamental research on the gas sensor using a solid electrolyte of alkaline-earth metal aluminate with β -alumina structure. Its final goal is to develop a CO-CO₂-O₂ combined solid electrolyte gas sensor used in the high temperature fields such as iron and steel making industry or combustion process controlling. The solid electrolytes of alkaline-earth metal aluminates were synthesized by a solid state sintering method from the powders in the MO-MgO-Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) system. The samples were analyzed by methods of XRD, EPMA, SEM, a. c. impedance, d. c. polarization, galvanic cell and electrolysis to determine their structure and electrical properties. The sintered sample with the best electrical property was, then, used to construct a CO₂ gas sensor. The temperature and P_{CO₂} dependencies, and time response of the sensor were investigated by measuring the EMF. Based on these work, the possibility to apply the material to a solid gas sensor was investigated.

This thesis was divided into seven chapters. The main points for the each chapter are described as following.

Chapter 1 is a introduction to the present work. The background, purpose and planed procedure are included.

Chapter 2 describes the synthesis of solid electrolytes of the alkaline-earth metal aluminates with β -alumina structure. The experimental method, results, and discussion are included. It was concluded that Sr and β -aluminas in single phase were synthesized successfully by the solid state sintering method from MO-MgO-Al₂O₃ (M = Sr, Ba) system, but Ca β -alumina was not synthesized by the high temperature solid state sintering because of its thermal unstability. Sr β -alumina was synthesized in a composition of SrO:MgO:Al₂O₃=1:1:4.8~5.2 at 2023 to 2033 K. Ba β -alumina was synthesized in a composition of BaO:MgO:Al₂O₃=1:1:5 at 2023 to 2073 K.

Chapter 3 describes the measurements of electrical conductivity. Electrical conductivities of Sr and Ba β -aluminas synthesized by the solid state sintering in the present work were measured by an a. c. impedance method. Their electrical conductivity was independent of O₂ partial pressure, and the values were $2.05 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ and $4.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (at 1673 K) for Sr and Ba β -aluminas, respectively. Their activation energies from 873 to 1673 K were 103.5 kJ·mol⁻¹ for Sr β -alumina and 173.8 kJ·mol⁻¹ for Ba β -alumina, respectively. It was confirmed that Sr and Ba β -aluminas have ionic conduction. The effects of composition, structure and the other sintering conditions on the electrical conductivity were also investigated. A sample with a dense single β phase had high electrical conductivity.

Chapter 4 describes the measurements of ionic transport numbers of Sr and Ba β -aluminas. The ionic transport numbers of Sr and Ba β -aluminas were investigated for the first time. The ionic

transport number were measured by the galvanic and d. c. polarization methods. The results measured by the two methods are in a good agreement for all of the samples. It was determined that the ionic transport numbers were 0.90~0.95 (973 ~1473K) for Sr β -alumina and 0.8~0.9 (1173~1673K) for Ba β -alumina, respectively. Na β -alumina (NGK Spark Plug Co., Ltd.) was used as a standard sample. From the measurement results of the standard Na β -alumina, it was understood that the measurement system of the d. c. polarization was $\pm 1\sim 2\%$ in error.

Chapter 5 describes the investigation of mobile ion species. The mobile ion species of Sr and Ba β -aluminas were first investigated in the present work by using electrolysis, SEM, EPMA and XRD. It was determined that the mobile ion species were Sr $^{2+}$ in Sr β -alumina and Ba $^{2+}$ in Ba β -alumina, respectively.

Chapter 6 describes the application of Sr β -alumina to a CO $_2$ gas sensor. In this chapter, the principle of the CO-CO $_2$ -O $_2$ combined gas sensor was explained. The CO $_2$ gas sensors with auxiliary phase of SrCO $_3$ were constructed, which is represented as Pt,CO $_2$,O $_2$,SrCO $_3$ /Sr β -alumina/CO $_2$,Pt. The temperature and P $_{CO_2}$ dependencies, and time response of the sensor were investigated by measuring the EMF in a CO $_2$ gas concentrations ranged from 10% to 90% at temperatures from 1073 to 1373 K. It was observed that the EMF increased with increasing temperature, and increased with decreasing CO $_2$ gas partial pressure. The EMF reached a stable value in a few minutes after the CO $_2$ gas concentration changed. The effect of O $_2$ gas to the CO $_2$ gas sensor was canceled by constructing it into an open type structure in which the reference electrode was put into a same gas chamber with the working electrode. The operating conditions were also discussed. It is possible to apply the sensor to a high temperature field in industry.

論文審査結果の要旨

近年、各種燃焼プロセスの制御や各種製・精錬プロセスの雰囲気制御用小型・簡便・安価な固体電解質ガスセンサの開発が期待されている。本論文は高温で使用可能なCO-CO₂-O₂複合ガスセンサを開発するため、高温固相焼結法によりアルカリ土類金属β-アルミナ型固体電解質を合成し、その構造及び電気伝導性を明らかにするとともに、CO₂ガスセンサを作製して、作動特性を調べた結果を纏めたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章は高温固相焼結法によるアルカリ土類金属β-アルミナ固体電解質の作製について述べている。Caβ-アルミナは高温になると分解や相変態が起こるため、その作製が不可能であったが、Sr及びBaβ-アルミナについては単相試料が得られ、そのSr及びBaβ-アルミナの組成、焼結温度、冷却方法などの焼結条件を明らかにした。

第3章は交流インピーダンス法によるアルカリ土類金属β-アルミナの電気伝導度測定について述べている。本研究では従来の研究より高温まで電気伝導度を測定した。さらに、Sr及びBaβ-アルミナの電気伝導度と組成、焼結条件、酸素分圧との関係を明らかにした。測定結果より、作製したSr及びBaβ-アルミナはイオン伝導性であることを確認した。

第4章はSr及びBaβ-アルミナのイオン輸率について述べている。直流電位差法と直流分極法により初めて、Sr及びBaβ-アルミナのイオン輸率を測定した。これはアルカリ土類金属β-アルミナのガスセンサへの応用に対して、実用上重要な成果である。

第5章はSr及びBaβ-アルミナ中の可動イオン種の決定について述べている。本研究により初めて明確にSr及びBaβ-アルミナ中の可動イオン種を明らかにした。これはガスセンサへの応用に対して、重要な知見である。

第6章は本研究で作製したアルカリ土類金属β-アルミナ中で電気伝導性が最も良好なSrβ-アルミナを用いたCO₂ガスセンサの動作特性について述べている。作製したガスセンサは起電力の温度依存性、時間応答性とも良好で、CO₂分圧の依存性も確認された。また、測定した起電力値は提案した電極反応に基づいた理論計算値とほぼ一致した。これはアルカリ土類金属β-アルミナの固体電解質型CO₂ガスセンサへの応用が可能であることを示している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、アルカリ土類金属アルミネート固体電解質を用いたガスセンサに関する基礎的研究として、高温固相焼結法によりアルカリ土類金属β-アルミナ固体電解質を作製し、作製した試料の構造及び電気伝導度、特に初めてイオン輸率及び可動イオン種を明らかにするとともに、CO₂ガスセンサへ応用し、その動作特性を調べ、実用化の可能性を検討したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。