

氏名	ショウ アンギョク		
章	安玉		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成15年3月24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) 材料加工プロセス学専攻		
学位論文題目	Ionic Conduction of Alkaline Earth Metal β -Alumina Single Crystals Prepared by a Floating Zone Method (浮遊帯域熔融法により作製したアルカリ土類金属 β -アルミナ単結晶のイオン伝導)		
指導教官	東北大学教授	後藤 孝	
論文審査委員	東北大学教授	後藤 孝	東北大学教授 井口 泰孝
	東北大学教授	島田 昌彦	

論文内容要旨

第一章 緒言

β -アルミナは、理想組成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ の六方晶($P6_3/mmc$)の結晶構造をもち、絶縁性のいわゆるスピネルブロック層と導電性の(Na, O)層が交互に積み重なった構造をもつ。この(Na, O)層内(c軸に直角)の Na^+ がイオン伝導のキャリアになる。従来、 $\text{Na} \beta$ -アルミナについては多くの研究が行なわれたが、 $\text{Na} \beta$ -アルミナ以外の β -アルミナ構造を有する化合物の電気伝導度の異方性や、伝導機構はよくわかっていない。また、高温では Na が蒸発しやすいため、 $\text{Na} \beta$ -アルミナの特徴が劣化するなどの問題がある。そこで、高温でより安定な、アルカリ土類金属 β -アルミナが高温用固体電解質として期待される。従来、アルカリ土類金属 β -アルミナ焼結体については電気伝導度、イオン輸率、ガスセンサーへの応用が報告され、特に $\text{Sr} \beta$ -アルミナ焼結体は CO_2 ガスセンサーへの応用が試みられているが、イオン伝導度が低いことや、高温でのイオン輸率の低下などが問題となっている。そこで、本研究ではアルカリ土類金属 β -アルミナ単結晶に着目し、高イオン伝導度および高イオン輸率を有する材料を開発することを試みた。

β -アルミナ単結晶の作製は、従来、イオン交換法と浮遊帯域熔融法が用いられている。イオン交換法とは他のイオンで $\text{Na} \beta$ -アルミナ単結晶の Na イオンを置換する方法である。この方法では、一価イオンの β -アルミナ単結晶は作製できているが、高イオン交換率の多価イオン β -アルミナ単結晶の作製は困難である。また、イオン交換法により作製した β -アルミナ単結晶は高温で不安定であるのが問題である。一方、浮遊帯域熔融法は坩堝を使わないため、高純度の材料が作製でき、また、作製した単結晶は高温で安定である。そこで、本研究では浮遊帯域熔融法によりアルカリ土類金属 β -アルミナ単結晶を作製し、その電気伝導度の異方性と伝導機構を明らかにすることを目的とした。

第二章 アルカリ土類金属 β -アルミナ単結晶の作製

本章では M β -アルミナ単結晶(M = Sr, Ba, Ca)の作製を試み、結晶の構造および単結晶の生成範囲を明らかにした。結晶の構造は粉末 XRD により、結晶の方位は極点 XRD により決定した。組成は ICP 発光分析および赤外吸収法により分析した。

Sr および Ba β -アルミナを単結晶化することができたが、Ca 系では Ca イオンが小さすぎるため、 β -アルミナ構造の化合物が形成されないことがわかった。Sr および Ba β -アルミナ単結晶はそれぞれ $\text{Sr}_{1-0.25x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{10+x}\text{O}_{17+0.25x}$ ($0.03 \leq x \leq 0.41$) および $\text{Ba}_{1-0.25x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{10+x}\text{O}_{17+0.25x}$ ($0 \leq x \leq 1$) の組成を有する不定比化合物であることがわかった。Ba β -アルミナが Sr β -アルミナよりも広い単一相領域を示すのは Ba イオン半径が大きく、安定化剤(MgO)が少なくても、 β -アルミナ構造を保つことができるためと考えられる。いずれの系の単結晶(Fig. 1)とも透明で成長方向に平行な方向に壁開し、壁開面は(001)伝導面に平行であった。

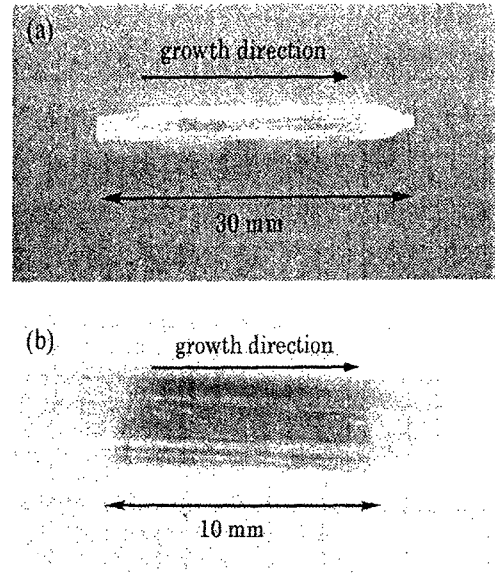


Fig. 1 Appearance of Sr β -alumina single crystal ($x=0.2$) (a) and Ba β -alumina single crystal ($x=0$) (b).

Sr β -アルミナ単結晶の a 軸および c 軸は x が 0.03~0.41 に増加するにつれて、それぞれ 0.5619~0.5614 nm および 2.242~2.245 nm に変化し、Ba β -アルミナ単結晶では x が 0~1 に増加するにつれて、a 軸および c 軸は 0.5626~0.559 nm および 2.266~2.275 nm に変化した。

第三章 Sr および Ba β -アルミナ単結晶の電気伝導度

本章では Sr および Ba β -アルミナ単結晶の伝導面に平行($\sigma_{//}$)および伝導面に垂直な方向の電気伝導度(σ_{\perp})を測定し、結晶異方性を明らかにした。

Sr および Ba β -アルミナ単結晶はそれぞれ、 $x=0.2$ と $x=0.4\sim 0.7$ で最も大きい電気伝導度を示した。いずれの試料も $\sigma_{//}$ は σ_{\perp} より約一桁大きかった。伝導面に平行な方向の活性化エネルギー($E_{a//}$)と伝導面に垂直な方向の活性化エネルギー($E_{a\perp}$)は組成によらずほぼ一定であった。Sr β -アルミナ単結晶には E_a の異方性は認められなかった(Fig. 2(a))。Sr β -アルミナ単結晶で

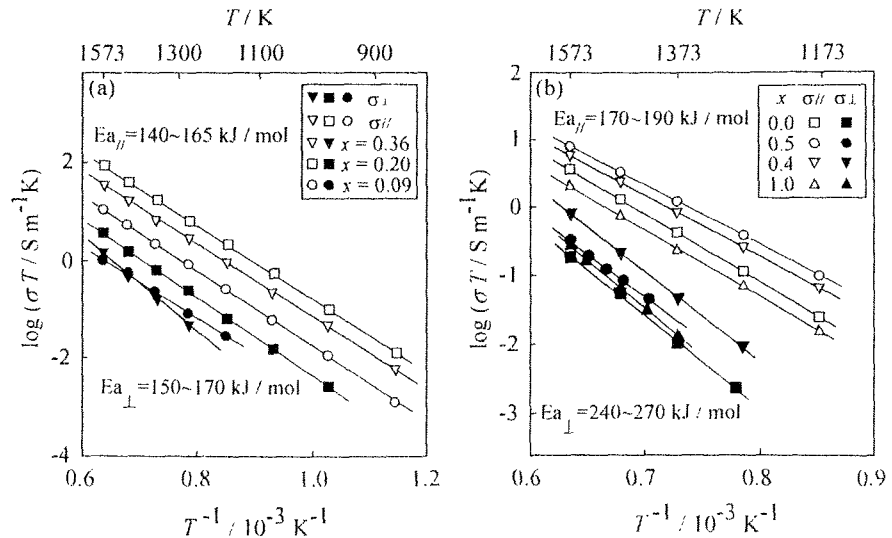


Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity of Sr (a) and Ba β -alumina single crystals (b).

は焼結体より大きな電気伝導度および E_a を示した。Ba β -アルミナ単結晶は $E_{a//}$ が $E_{a\perp}$ より小さく

(Fig. 2(b))、Sr β -アルミナ単結晶より一桁小さい電気伝導度を示し、Ba β -アルミナ焼結体と同程度の電気伝導度と活性化エネルギーを示した。

Sr および Ba β -アルミナ単結晶の $\sigma_{//}$ は酸素分圧に依存しなかったことから、主な伝導種は Sr²⁺ および Ba²⁺と考えられる。 σ_{\perp} は高酸素分圧域では一定であったが、低酸素分圧域では酸素分圧の-1/6乗に比例して増加した。これは低酸素分圧域で酸素空孔と電子が生成し、電子伝導が支配的になったためと考えられる。

第四章 Sr および Ba β -アルミナ単結晶のイオン輸率

本章では Sr および Ba β -アルミナ単結晶の伝導面に水平な方向および伝導面に垂直な方向のイオン輸率を測定した。Fig. 3 に示すように、Sr β -アルミナ単結晶の伝導面に水平な方向 ($t_{//}$) と垂直な方向 (t_{\perp}) のイオン輸率は約 1 であった。Ba β -アルミナ単結晶の $t_{//}$ は空気中と $P_{O_2}=10^{-3}$ Pa 中では 0.6~0.8 で、酸素分圧に依らずほぼ一定であった。 t_{\perp} は酸素分圧の減少によって 0.5 から 0.3 に減少した。

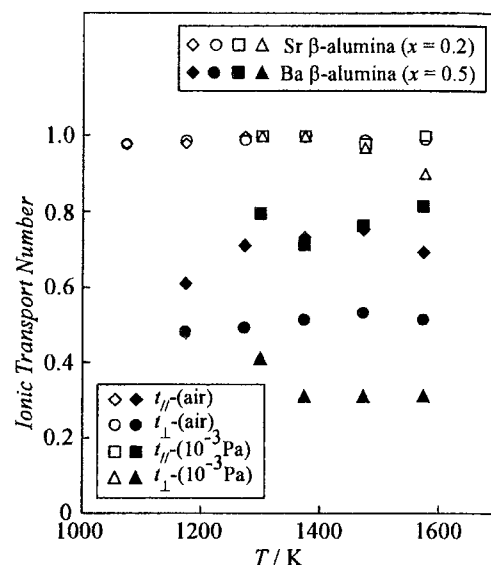


Fig. 3 Ionic transport numbers for Sr and Ba β -alumina single crystals.

第五章 イオンとイオン交換した Sr および Ba β -アルミナ単結晶の電気伝導度

本章では Na イオンとイオン交換した Sr および Ba β -アルミナ単結晶の電気伝導度の異方性を明らかにした。Sr および Ba β -アルミナ単結晶を Na_2CO_3 -SrCl₂ および Na_2CO_3 -BaCl₂ 熔融塩に浸漬し、それぞれ 55%~68%の Sr イオンと 11%~30%の Ba イオンを Na イオンに置換した。イオン交換によって、Sr および Ba β -アルミナ単結晶の電気伝導度は、それぞれ 3~5 桁および 3 桁増加した。いずれの単結晶でも $\sigma_{//}$ と σ_{\perp} は異方性を示した。イオン交換した Sr β -アルミナ単結晶の E_a は高温域および低温域で異なり、それぞれ、30 および 85 kJ/mol であった。イオン交換した Ba β -アルミナ単結晶の E_a はすべての温度域で約 70 kJ/mol であった。

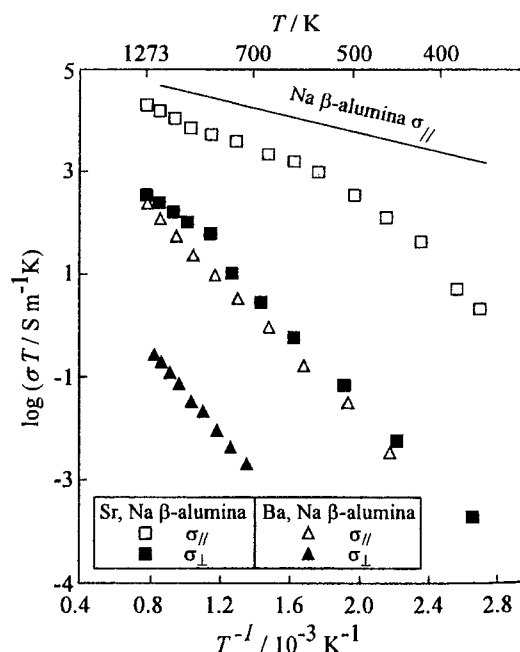


Fig. 4 Electrical conductivity of Na ion exchanged Sr and Ba β -alumina single crystals.

第六章 Sr および Ba β -アルミナ単結晶の伝導メカニズム

本章では Sr および Ba β -アルミナ単結晶の伝導メカニズムを検討した。Table 1 および Table 2 に Sr, Ba およびそれぞれのイオン交換した β -アルミナ単結晶の電気的特性をまとめた。イオン交換した Sr および Ba β -アルミナ単結晶では、交換前と比べて $\sigma_{//}$ と σ_{\perp} は数桁大きくなった。また、

イオン交換により E_a は小さくなるものの $E_{a//}$ と $E_{a\perp}$ は同程度であった。イオン交換では、 Na^+ イオンが伝導面の Sr^{2+} および Ba^{2+} イオンを置換するだけで、ほかのイオンは基本的に変わっていない。したがって、イオン交換した β -アルミナ単結晶では両方向とも Na^+ イオンが伝導キャリアである。 Sr β -アルミナ単結晶では、 $E_{a//}$ と $E_{a\perp}$ は同程度であり、 $t_{//}$ と t_{\perp} も同程度 (約 1) であった。そのため、 Sr β -アルミナ単結晶では両方向の伝導キャリアはともに Sr^{2+} イオンと考えられる。 Ba β -アルミナ単結晶では、 $t_{//}$ は t_{\perp} より大きく、交換前にわずかに E_a の異方性があったが、 Na^+ イオン交換後は異方性が認められなかった。これらのことから、 Ba β -アルミナ単結晶では両方向の伝導キャリアは、ともに Ba^{2+} イオンと電子であり、低酸素分圧になるほど電子伝導が顕著になった。いずれの単結晶とも、両方向の伝導は伝導面に沿って伝導キャリアが輸送される。伝導面に垂直な方向の伝導は、伝導面がわずかに傾き、伝導面が重なった部分を通して起こるものと考えられる。TEM 観察の結果からも伝導面がわずかに傾き、重なりが生じていることが確認された。

第七章 総括

本研究では浮遊帯域熔融法により、広い非化学量論組成を有する Sr および Ba β -アルミナ単結晶の作製に成功し、それらの電気伝導度やイオン輸率を測定した。従来、焼結体を用いて伝導機構が調べられたが、伝導種や結晶異方性は不明な部分が多かった。本研究により、初めてこれらの電気伝導度の異方性が明らかにされるとともに伝導キャリアが Sr^{2+} および Ba^{2+} であることが示された。また、初めてこれらの結晶の電子伝導性が低酸素分圧域で現れることが明らかにされた。イオン伝導度およびイオン輸率の観点から、 Sr β -アルミナ単結晶は今後、高温固体電解質としての応用が期待される。

Table 1 Summary on electrical properties of Sr and Ba β -alumina single crystals

properties	single crystals		
	Sr β -alumina	Ba β -alumina	
$\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$	10~100	10~100	
$E_{a//} / \text{kJmol}^{-1}$	140~165	170~190	
$E_{a\perp} / \text{kJmol}^{-1}$	150~170	240~270	
$t_{//}$	in air	1	0.7~0.8
	10^{-3} Pa	1	0.6~0.8
t_{\perp}	in air	1	0.5
	10^{-3} Pa	1	0.3~0.4

Table 2 Summary on electrical properties of ion exchanged Sr and Ba β -alumina single crystals

properties	single crystals	
	Sr, Na β -alumina	Ba, Na β -alumina
$\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$	10~100	~10
$E_{a//} / \text{kJmol}^{-1}$	30 (HT), 83 (LT)	65
$E_{a\perp} / \text{kJmol}^{-1}$	33 (HT), 87 (LT)	76

論文審査結果の要旨

CO₂ や SO_x などのガスセンシングは環境問題に関連して、重要な技術課題であり、ガスセンサー用の新しい固体電解質材料の開発が必要である。本論文では高温用固体電解質としてアルカリ土類金属β-アルミナ単結晶を作製し、結晶構造および電気的性質、特にイオン伝導性を明らかにしたもので、全編7章からなる。

第1章では、緒論として本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、MO-MgO-Al₂O₃ (M=Sr, Ca, Ba)系でβ-アルミナ構造を有する化合物の合成を試み、Sr および Ba β-アルミナ単結晶が浮遊帯熔融(FZ)法により合成できることを示し、合成条件と生成相の相関係および結晶成長方位関係を明らかにした。

第3章では、Sr および Ba β-アルミナ単結晶の電気伝導度の結晶異方性を示した。Sr β-アルミナ (Sr_{1-0.25x}Mg_{1-x}Al_{10+x}O_{17+0.25x}) および Ba β-アルミナ (Ba_{1-0.25x}Mg_{1-x}Al_{10+x}O_{17+0.25x}) 単結晶はそれぞれ、 $x=0.2$ と $x=0.4$

0.7 で伝導度が極大を示し、いずれの系でも伝導面の伝導度($\sigma_{//}$)ではそれに垂直な方向(σ_{\perp})より約一桁大きいこと、および Sr β-アルミナ単結晶の伝導度は Ba β-アルミナ単結晶の値より一桁大きいことを明らかにした。また、伝導度の活性化エネルギー(Ea)は、いずれの系でも組成依存性や結晶異方性がほとんど認められないことを示した。さらに、 $\sigma_{//}$ は酸素分圧に依存しないが、 σ_{\perp} は低酸素分圧域で酸素分圧の-1/6 乗に比例し、酸素空孔の形成を伴う電子伝導が顕著になることを明らかにした。

第4章では、Sr および Ba β-アルミナ単結晶のイオン輸率(t)の測定結果を示した。Sr β-アルミナ単結晶のイオン輸率はいずれの方向でもほぼ1であるが、Ba β-アルミナ単結晶の伝導面に水平な方向のイオン輸率($t_{//}$)は0.6~0.8であり、垂直方向のイオン輸率(t_{\perp})は酸素分圧の低下とともに0.5から0.3に減少することを明らかにした。

第5章では、Sr および Ba β-アルミナの Sr および Ba を Na イオンで交換した単結晶の伝導度の結晶異方性を示した。Sr および Ba β-アルミナ単結晶では、それぞれ、55%~68%の Sr イオンおよび 11%~30%Ba イオンが Na イオンに置換され、イオン交換によって、Sr と Ba β-アルミナ単結晶の伝導度は三~五桁増大することを示した。また、イオン交換後も結晶異方性が認められ、 $\sigma_{//}$ は σ_{\perp} より約一桁大きいことを明らかにした。

第6章では、Sr および Ba β-アルミナ単結晶の電気伝導機構を論じた。Sr β-アルミナ単結晶では伝導面に水平および垂直の両方向とも Sr イオンが主な伝導種であり、Ba β-アルミナ単結晶では水平方向では Ba イオンが、垂直方向では Ba イオンと電子であると結論した。また、伝導面に垂直な方向の電気伝導は、積層欠陥の存在によって、伝導面が僅かに傾き、その伝導面に沿ってイオンが拡散することによって起こることを示した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括した。

本論文は Sr および Ba β-アルミナ単結晶の合成条件、その結晶構造およびイオン伝導性について知見を得たものであり、イオン伝導性酸化物の合成プロセスの発展およびアルカリ土類金属β-アルミナ単結晶の応用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。