β -アルミナ焼結体のナトリウムイオン伝導について

西川友三・西田俊彦・勝山 融・宇野哲夫・上井 勲

(京都工芸繊維大学 工業化学科)

Sodium-Ion Conduction of Polycrystalline β -Alumina

By

Tomozo NISHIKAWA, Toshihiko NISHIDA, Yu KATSUYAMA,

Tetsuo UNO and Isao UEI

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology)

In order to examine the conduction mechanism of Na-ion in polycrystalline β -Al₂O₃, the temperature dependence of the conductivity was investigated. The plot $1/T$ vs. σT for the polycrystal which was sintered well at a higher temperature, showed a bending point in the vicinity of a temperature of 250°C. The apparent activation energy of the conduction from the plot was 4~5 kcal/mol in the higher temperature range, and 6~10 kcal/mol in the lower temperature range. Consideration about the conduction paths of Na-ion in the polycrystal gives the conclusion that Na-ion diffusion within the easy conduction plane of β -Al₂O₃ single crystal controls the conduction in the higher temperature range, and Na-ion diffusion along grain boundary is the controlling process in the lower temperature range. On the other hand, the plot of $1/T$ vs. σT for the polycrystal which was sintered at a lower temperature, did not show the bending point. The apparent activation energy from the plot was almost the same as that in the lower temperature range for the well-sintered polycrystal. This means that the temperature range in which Na-ion diffusion along grain boundary is the controlling process extends to higher temperature side with decreasing the sintering temperature of the polycrystal.

[Received June 21, 1973]

1. 緒 言

β -Al₂O₃ は、高い Na イオン伝導性を有する固体電解質で、Na-S 系電池用隔膜材料として利用できることが、1967 年、アメリカフォード社の研究者たち¹⁾によって明らかにされて以来、その実用化に向って多くの研究が蓄積されてきた。

Na-S 系電池は、陽極のナトリウム金属、陰極の熔融硫黄を、円筒もしくは板状の β -Al₂O₃ 焼結体で仕切るもので、作動温度は、 β -Al₂O₃ 製の隔膜中での Na イオン伝導性と、電極活物質の保安および電池の構造上の諸問題を考慮して、300°C 付近が選ばれる²⁾。

また、この電池の内部抵抗は、ほとんど隔膜の Na イオン伝導性できまってしまうので、緻密で機械的強度の高い、しかもイオン伝導性の優れた、 β -Al₂O₃ 焼結体を製造する技術が要求される。

J.T. Kummer ら³⁾の測定によると、 β -Al₂O₃ 単結晶は、結晶の c 軸と垂直な方向へ、300°C で比抵抗にして 3.5 Ω -cm ぐらいの Na イオン伝導性を有する。しかし多結晶体では、単結晶と比べてかなりのイオン伝導

性の低下がみられ、よくて十数 Ω -cm、あるいはそれ以上となる^{3),4)}。

β -Al₂O₃ 焼結体における、このようなイオン伝導性の低下は、焼結体の微構造、すなわち、粒界、粒子径とその分布、粒子配向などに関係していると考えられるが、これら微構造が多結晶の諸性質に与える影響に関する研究は、いまだ充分に行なわれてきたとはいえない。

本研究では、 β -Al₂O₃ 焼結体の製造に際し、ホットプレス法を適用して、焼成中に生ずる β -Al₂O₃ からのアルカリの揮発を防ぎ、短時間で、ほとんど気孔のない緻密焼結体を作成した。そしてえられた多結晶 β -Al₂O₃ について、Na イオン伝導率の温度変化を精密に測定することによって、焼結体の微構造が Na イオン伝導性に与える影響について、主として Na イオンの伝導経路の問題を中心として、考察を加えた。

2. 実 験 方 法

2.1 原 料

原料の β -Al₂O₃ は、旭硝子(株)および日本研磨材

Fig. 3. X-ray microprobe analysis of Aluminum and Sodium in the surface area of polycrystalline β - Al_2O_3 hot-pressed at 200 kg/ cm^2 , 1800°C and 30 min.

も内部では Na 元素は均一分布であった。また、Na 含有量の少ない表面層を取り除いた焼結体の粉末 X線分析結果は、 α -相の回折線を示さなかった。

以上の結果、 β - Al_2O_3 の加圧焼結に際して黒鉛型を使用しても、加圧焼結体表面に生成する α - Al_2O_3 層が、内部の β -相からのアルカリの揮発に対して補護膜としての働かしを生ずるとともに、加圧焼結の強い圧力が、周囲の雰囲気と試料粉末との接触をさまたげる役割をはたしているように思われ、表面層を取除いた焼結体試料についての伝導率測定には、揮発したアルカリ成分の影響を無視できるものと考えた。

焼結体組織は、試料表面をバフ研磨で鏡面にまで仕上げ、熱燐酸でエッチングした後、金属顕微鏡で観察し、切片法で平均粒子径を測定した。

図-4 および図-5 は、それぞれ透光性を有する β - Al_2O_3 緻密焼結体の外観ならびに焼結体組織の金属顕微鏡写真の一例を示したものである。

2.4 イオン伝導率の測定

固体電解質 β - Al_2O_3 の Na イオン伝導率を測定する場合には、同位元素 ^{24}Na を用いて、イオンの拡散係数を直接測定する方法もある¹¹⁾が、一般的には交流や直流による電気的手段を適用する場合が多い^{12)~14)}。しかし、通常行なわれている 2 端子法では、電極と固体電解

Fig. 4. Photograph of fully dense translucent polycrystalline β - Al_2O_3 prepared by hot-pressing.

Fig. 5. Etched surface of a polycrystalline β - Al_2O_3 prepared by hot-pressing at 200 kg/ cm^2 , 1800°C and 20 min.

Fig. 6. Apparatus for conductivity measurement of the polycrystalline β - Al_2O_3 specimen with evaporated gold thin film (a) and molten sodium metal (b) electrode.

質界面に生ずる分極作用の影響によって、えられた伝導率測定値にかなりの差異を生じ、測定方法（とくに電極材料の選択とその付け方、測定周波数など）に十分な吟味が必要である。

本実験に際しては、まず予備的な試みとして、電極と固体電解質界面に生ずる分極作用の影響を補償できるような条件を検討する目的で、2種のイオン伝導率測定装置による伝導率測定を行なった。

図-6 の (a) は、電極として金を蒸着した試料についての伝導率測定装置である。装置の主要部については図中に説明した。

ホットプレスで作った β - Al_2O_3 焼結体より、約 10 mm 角の試料を切り出し、表面をバフ研磨で鏡面にまで仕上げ、トリクレン洗滌した後、約 0.5 μ 程度の厚みに金を蒸着した。測定に際しては、試料の金蒸着面に白金板を圧着して、1~50 kHz、3 V の交流を印加し、ブリッジを同調させて試料の抵抗を求めた。

図-6 の (b) は、熔融金属ナトリウムを電極としたイオン伝導率測定装置で、やはり主要部については図中に

説明した。

試料の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体は、直径約 20 mm、厚さ 1~2 mm の円板で、アルミナ製の円筒にガラスで熔着した。伝導率測定に際しては、いったん炉を 350°C 付近まで昇温し、その温度で約 1 h 保持して試料と金属ナトリウムのぬれが安定してから、120~380°C の温度範囲で、ステンレス棒（これは試料と金属ナトリウムとの接触を完全にするための攪拌棒をかねている）を通して試料の抵抗を測定した。

なお、この金属ナトリウム電極による伝導率測定装置において、一方の極に硫黄を入れると、Na-S 系電池として作動させることが可能である。

3. 結果と考察

3.1 イオン伝導率の測定

電極材料として金を使用した場合には、金と $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の界面に生ずる分極作用の影響が現われて、測定抵抗値に著しい周波数依存性が観察される。図-7 はその一例を示したものである。

Fig. 7. Frequency dependence of electrical resistance of polycrystalline $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) with evaporated gold thin film electrode. (the electrical resistance was measured in the parallel direction to the hot-pressing)

この場合、測定抵抗値 (R_m) には、試料本体の抵抗 (R_e) に、界面分極によるインピーダンス (R_i) (R_i は $kf^{-1/2}$ に等しいとおくことができる^{15)~17)}。ただし、 k : 比例定数、 f : 測定周波数) が加算されて、(2) 式の形で表わされる。

$$R_m = R_e + R_i = R_e + kf^{-1/2} \dots \dots \dots (2)$$

そこで、試料本体の抵抗を求めるために、適当な周波数範囲（本実験では 1~50 kHz）にわたって全体の抵抗 (R_m) を求め、それを測定周波数の $-1/2$ 乗に対してプロットした時の、測定周波数無限大 ($f^{-1/2} \rightarrow 0$) への外挿値を試料のみの抵抗 (R_e) とした。このような外挿法を採用すると、たとえば、試料表面への金の蒸着状態などによって招かれる誤差なども、比例定数 (k) の中に含まれて処理できる利点がある。

Fig. 8. Frequency dependence of electrical resistance of polycrystalline $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) with molten sodium metal electrode. (the electrical resistance was measured in the parallel direction to the hot-pressing)

図-8 は、電極に熔融金属ナトリウムを用いた場合の測定抵抗値の周波数依存性を示したものである。ナトリウム活動度のない金電極を適用した場合と異なって、測定抵抗値の周波数依存性はほとんど見られない。ただし、約 250°C 以下の温度域での測定抵抗値には、若干の周波数依存性が認められたが、それらは測定誤差範囲内に含まれる程度であった。

本研究で採用した測定周波数範囲（1~50 kHz）は、比較的低周波数であったが、図-7 および図-8 に示したように、抵抗の周波数依存性は、周波数の $-1/2$ 乗に対して (2) 式の関係を十分に満足し、非常に良好な直線性を示したので、これらの測定方法は目的に適ったものであると考えた。

図-9 は、金属ナトリウムを電極としたイオン伝導率測定装置において、一方の極に硫黄を入れて、Na-S 系電池を構成した場合の、電池の電流—電圧特性である。この図からは、電池の内部抵抗値として、隔膜に使用した $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の比抵抗を算出することができる。直流法であり、前述した交流法に付随する測定周波数の問題もなく、実際に促した伝導率測定法であるが、硫黄極側に用いた集電材料の材質や形状によって、測定値に

Fig. 9. Relation between current and voltage in a Na-S cell in which the solid electrolyte is polycrystalline $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. (the current direction in the electrolyte was selected to be parallel to the hot-press direction of the polycrystal)

ばらつきを生じ易いという欠点があった。そこで実験に際しては、ステンレスネットの円板を黒鉛ネットで両側から挟み、これを硫黄を含浸させた黒鉛粉末中に入送入して電極とし、測定値のばらつきを少なくしたが、一般的に、このような直流法で求めたイオン伝導率は、常に少し低い値となる傾向が認められた。ちなみに、以上述べてきた測定方法によって求めた無添加の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (組成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) 焼結体のイオン伝導率は、ホットプレスの加圧方向と平行な方向に測って、金電極による交流法、金属ナトリウム電極による交流および直流法で、それぞれ比抵抗にして、47, 55, 58 $\Omega\text{-cm}$ (300°C) であった。そしてこれらのうち、金電極を用いて、ある周波数範囲にわたって試料の交流抵抗値を求め、測定周波数を無限大に外挿してえた値からイオン伝導率を算出する方法が、比較的实验操作が容易で、測定に際し試料の形状にも制限がなく、測定値の再現性も良いように思われた。

Fig. 10. Crystal structure of $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.
(after Beever and Ross¹⁹⁾)

3.2 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の Na イオン伝導機構

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、六方晶系で $P_{63}/mmc(D_{6h}^4)$ 空間群に属する¹⁸⁾。図-10 に示した単位格子は、 $[\text{O-Al}]$ より成る4層のスピネル型ブロックが2つ積み重ねられている¹⁹⁾。Na イオンは、これらのスピネル型ブロックを上下に結び合わせている $[\text{Na-O}]$ 面に沿って、結晶の c 軸と垂直な方向へ移動する。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ における Na イオンの伝導機構が、安定化ジルコニアやハロゲン化アルカリなどの他の固体電解質と基本的に相異なる点は、まず、その結晶構造に由来する Na イオン伝導の異方性であり、もう1つは、伝導する Na イオンが欠陥伝導機構 (Vacancy diffusion mechanism) によるのではなく、Interstitially diffusion mechanism²⁰⁾ によるものであろうという点であ

る。前者は多結晶を構成した際に、粒子成長や粒子配向と関係して、焼結体自身にイオン伝導の異方性を与える原因となり、また後者は、以下に述べる理由によって、主として結晶粒界における Na イオン伝導の性質と関係してくるであろうと考えられる。

一般に、多結晶の粒界は欠陥が多く集合しており、格子欠陥伝導機構に基づくイオン伝導性の多結晶では、粒子内伝導に加えて、粒界もまたイオンの伝導経路として重要な役割をはたす。たとえば、酸素イオンの欠陥伝導機構に基づく安定化ジルコニアのイオン伝導では、結晶粒子内はもちろん、結晶粒界もまた、一部酸素イオン伝導に寄与する²¹⁾。しかし、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ では、Na イオンは $[\text{Na-O}]$ 面に沿って Interstitially diffusion するので、多結晶を構成しても、結晶粒界は必ずしも $[\text{Na-O}]$ 面とはならないから、粒界では Na イオン伝導性が低下するであろうと考えられる。

図-11 は、試料の微構造を変化させる目的で、1400°C ~ 1800°C の温度範囲にわたって、各 30 min 間ホットプレスした $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体について、イオン伝導率の温度変化を示したものである。

ホットプレス温度 1700°C 以上の、焼結の進んだ多結晶 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ のプロットには、250°C 付近に折れ曲がりが見られる。イオン伝導の見掛けの活性化エネルギーは、高温領域で 4~5 kcal/mol、低温領域で 5.5~7 kcal/mol となり、また、焼結が不十分な試料では、測定温度範囲内には折れ曲がりが見られず、イオン伝導の活性化エネルギーは 9~11 kcal となった。

これらの現象を考察するために、図-12 のような $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の多結晶モデルについて、Na イオン伝導の径路を考えてみる。各結晶粒子内の斜線は、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の

Fig. 11. Ionic conductivity of polycrystalline $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) hot-pressed at various temperatures for 30 min. (the ionic conductivity was measured in the perpendicular direction to the hot-pressing)

Fig. 12. Schematic drawing for a sintered polycrystalline β - Al_2O_3 . Lines in the grains show the sodium-oxygen layer in which Na-ion can easily conduct. R_G , R_{B1} and R_{B2} are the resistance of Na-ion diffusion in the grain, across the grain boundary (a) and along the grain boundary (b), respectively.

basal plane, すなわち $[\text{Na-O}]$ 面を示す。Na イオンは結晶粒子内において、斜線の方に沿ってのみ拡散できる。多結晶内部には、図-12 の (a) の部分のように、粒子から隣の粒子へと、粒界を横切って Na イオンが伝導しうる場所もあれば、(b) の部分のように、周囲の粒子の方向との関係で、隣の粒子内への伝導の方向を失ない、粒界に沿って伝導しなければならない場合も存在するはずである。

Na イオン伝導性を、簡単のために抵抗と置きかえて、粒子内での抵抗 (R_G)、粒界を横切る場合の抵抗 (R_{B1})、粒界に沿っての抵抗 (R_{B2}) とする。多結晶全体の抵抗は、以上の各抵抗要素を等価回路に応じて合計した総和として求まることになるが、この種の等価回路のモデルは、まだ、焼結体のような複雑な系の場合には、実際に即した現象を正しく評価できるまでに、モデルが発達していない。しかし逆に、焼結体全体の抵抗値の温度変化から、上述の各抵抗要素が焼結体中で、どのような相互関係をもって配置されているかについて、ある程度単純化した場合に限って、考察を加えることが可能である²³⁾。

そこで、図-11 の多結晶 β - Al_2O_3 について、 $\sigma T^{-1}/T$ プロットの折れ曲がった試料に関する高温域の Na イオン伝導の見掛けの活性化エネルギーが、既報⁴⁾の単結晶 β - Al_2O_3 の Na イオン伝導の活性化エネルギーと、ほぼ一致しているという実験事実より、高温域の Na イオン伝導は、結晶粒子内での伝導が現われている部分であろうと推測する。すると、それ以下の温度域において、抵抗も大きくなり、同時に温度変化の勾配も大きくなるといった現象は、粒界の影響によるものであらうと考えられ、しかもこの粒界の抵抗は、粒子内での抵抗と直列型の等価回路を形成していると考えられる²³⁾。本実験における測定法、つまり、交流測定の周波数無限大外挿法では、粒界を横切る場合の粒界の抵抗 (図-12 の (a) の部分の抵抗, R_{B1}) は測定値に含まれてこない

し、また、この場合の抵抗は、粒子内とほぼ同じ程度と考えてよいであろうから、以上で問題としている粒界の抵抗とは、粒界に沿ってイオン伝導する場合の抵抗 (図-12 の (b) の部分の抵抗, R_{B2}) が主体となるであろう。先に述べたように、 β - Al_2O_3 では Na イオンの粒子内伝導が $[\text{Na-O}]$ 面内に限られる関係で、伝導に等方的な性質をもった材料の場合と異なって、粒子内から次の粒子内への伝導には、粒界に沿っての伝導経路を伴う。この粒界に沿っての伝導経路が、粒子内での伝導経路に対して直列に加えられるであろうことは、図-12 の焼結体モデルから考えて妥当なように思われる。

このように、 β - Al_2O_3 焼結体内で、粒子内抵抗 (R_G) および粒界の抵抗 (R_{B2}) が直列型の等価回路を形成している場合には、焼結体全体の Na イオン伝導は、図-13 のように、抵抗の大きいほうが律速することになるので、温度が低いときは、抵抗の大きい粒界が、全体の Na イオン伝導を律速すると考えられる (粒界伝導律速)。

Fig. 13. Simplified equivalent circuit and schematic temperature dependence of ionic conductivity of polycrystalline β - Al_2O_3 .

一方、温度が高くなってくると、粒界に存在する Na イオンは、熱振動の影響をうけて拡散が活発になり、しかもその程度が、粒界の乱れた構造から推定して、結晶粒子内よりも、より活発になると考えると、今度は、粒界にくらべて大きい抵抗をもつ結晶粒子自身の抵抗が焼結体全体のイオン伝導を律速することになる (粒子内伝導律速)。ただし、後者の場合、Na イオンは抵抗の大きい粒子内を流れる必要はなく、粒界によって構成される網目に沿って流れればよく、したがって、高温域で粒子内伝導は、必ずしも律速にならないという議論が生ずる (粒界に沿っての Na イオン伝導の並列的なつながり方) が、しかし、この考え方は、粒界によって構成される網目に沿っての Na イオン伝導が、 β - Al_2O_3 焼結体の全体のイオン伝導量に、どの程度寄与するかということから判断しなければならないであらう。たとえば、T.Y. Tien²⁴⁾ は、安定化 ZrO_2 焼結体の O イオン伝導の機構にたいする粒界伝導の影響について考え、粒界での O イオンの伝導は、1000°C で、粒子内伝導の約

200 倍であろうと推定した。しかし、粒界の幅を約 $10 \text{ \AA}$ 、焼結体の結晶粒子の平均的大きさを 10μ とすると、焼結体内における有効伝導断面積は、結晶粒子のほうがはるかに大きく、したがって、伝導イオンの総量は、粒界における拡散の容易さを考慮に入れても、なお、結晶粒子を通っての伝導量のほうが、粒界を通っての伝導量よりもはるかに多いことを指摘している。この点を考慮すると、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の高温での伝導においても、主体となる Na イオンの伝導経路は、粒子内伝導経路に対して並列的に加えられていると考えられるような、粒界の構成する網目ではなくて、粒子→粒界→粒子のように、粒子内と粒界の伝導経路が、直列的につながっているような等価回路で代表できると考えたほうが、妥当のように思われる。

以上の直列型の等価回路で代表した、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体のイオン伝導モデル(図-13)は、また、多結晶 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ のイオン伝導率の温度変化(図-11)について、次のことを物語っている。すなわち、図-11 で、焼結の進んだ試料では、約 250°C 以上の高温域では粒子内伝導律速、それ以下の温度域では粒界伝導律速が現われ、一方、焼結が不十分な試料では、粒界の焼結状態は、Na イオンが粒界を拡散(伝導)するには欠陥がマクロでありすぎ、そのため粒界での抵抗(R_{B2})が大きく、かなりの高温度まで粒界伝導律速が続き、本実験の測定温度範囲内では、粒子内伝導律速の部分は現われてこなかったのであろうということである。

このように、緻密化の進んだ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体について、約 250°C 付近を境にして、イオン伝導率の温度変化に折れ曲がりが生ずる現象は、種々の金属酸化物を

1 wt% 添加してホットプレスした焼結体に関する測定結果にも、共通して認められた。図-14 は、その一例を示したものである。

これらの一連のプロットにおいて、高温域(粒子内伝導律速の領域)のイオン伝導の活性化エネルギーは、 $4 \sim 5 \text{ kcal/mol}$ で、この値はかなり再現性がよい。これに対して、低温域(粒界伝導律速の領域)の活性化エネルギーは、 $7 \sim 10 \text{ kcal/mol}$ となって、試料によってランダムなばらつきがみられる。このばらつきは、粒界におけるイオン伝導が、粒界の性状(粒界の焼結の状態)にかなりの影響をうけるためであろうことを示していると思われる。

また、ホットプレスで作った $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体は、いずれも、ホットプレスの加圧方向とそれに垂直な方向とで、イオン伝導率に $1.5 \sim 2.5$ 倍の差異を生じる。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体がイオン伝導の異方性を有する原因は、主として原料粉末の形状(偏平な板状)に由来する粒子配向が、ホットプレス時の一軸方向からの加圧によって促進されたものと解釈される。このことは、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体のイオン伝導性を向上させるために、結晶粒子の配向を利用することが有効な手段となることを暗示しているように思われるが、詳細な論議は別の機会に譲る。

Na-S 系電池を実用化する場合には、その作動温度は 300°C 付近が選ばれる。以上、述べてきた温度域、つまり、実際に固体電解質として電池に使用される温度域における、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の Na イオン伝導の律速機構が、粒子内伝導律速であるか、あるいは粒界伝導律速であるかを確認しておくことは大切なことである。

すなわち、もし、使用温度域が粒子内伝導律速の範囲にあれば、不純物原子の添加^{23), 24)}などによって、粒子自身のイオン伝導性を改良することや、多結晶内の各結晶粒子を一定方向に配列させることによって、焼結体内での Na イオンの伝導経路([Na-O] 面)を最短にし、多結晶 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ のイオン伝導性を高めることが可能である。また、使用温度域が粒界伝導律速の範囲にあれば、粒界の性質や焼結体の微構造を改良することによって、粒界における Na イオン伝導性を粒子自身のそれに近づけて、多結晶体のイオン伝導性を改良することができるかもしれないと考えられるからである。

4. 総 括

多結晶 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の Na イオン伝導機構に検討を加える目的で、ホットプレスで作った種々の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体について、イオン伝導率の温度変化を測定した。

イオン伝導率の測定は、蒸着金電極による交流法、および金属ナトリウムを電極とした交流、直流法を試み、それぞれの測定法について、えられた伝導率測定値の持つ意味を吟味した。

----- in the parallel direction to the hot-pressing
 ———— in the perpendicular direction to the hot-pressing

Fig. 14. Ionic conductivity of polycrystalline $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ with and without metal oxide additives prepared by hot-pressing at 200 kg/cm^2 , 1700°C and 20 min.

多結晶 β - Al_2O_3 緻密焼結体についての Na イオン伝導率の温度変化は、250°C 付近を境として、直線性に折れ曲がりが見られた。この現象を、低温域（イオン伝導の見掛けの活性化エネルギー 6~10 kcal/mol）では粒界伝導律速、高温域（同じく 4~5 kcal）では粒子内伝導律速で、両者の律速機構が、焼結体内で直列型の抵抗回路（等価回路）を形成していると解釈して考察を進めた。

本研究は、第 11 回窯業基礎討論会（岡山）(Short comment)、ならびに昭和 48 年窯業協会年会（東京）において発表した。

なお、イオン伝導率測定に関して、日本コンデンサー工業(株)井上 清氏、 β - Al_2O_3 のホットプレスに関して、日本電池(株)野山宣雄氏のご教示をえた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) N. Weber, J.T. Kummer, Proc. 21st Annu. Power Sources Conf. **21**, 42 (1967).
- 2) J.T. Kummer, N. Weber, *Soc. Automotive Engineers*, No. 670179 1-7 (1967).
- 3) たとえば, D.S. Demott, P. Hancock, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **19**, 193-205 (1971).
- 4) H. Reiss, J.O. McCaldin, "Progress in Solid State Chemistry 7" Pergamon Press (1972) p. 141-75.
- 5) 蟠木俊二, 荻野 勲, 三宅義造, 電気化学会 36 回大会要旨集 (1969) D-203.
- 6) 西田俊彦, 勝山 融, 西川友三, 上井 勲, 日本化学会第 27 秋季年会講演予稿集 1 (1972) 3 Q-19, 625.

- 7) C.A. Beevers, S. Brohult, *Z. Krist.* **95**, 472-74 (1936).
- 8) 上井 勲, 林 国郎, 西田俊彦, 旭硝子工業技術奨励会研究報告 **19**, 69-86 (1971).
- 9) 加藤左織, 山内俊吉, 窯協 **51**, 465-72 (1943).
- 10) T.L. Francis, F.E. Phelps, G. Maczura, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **50** [7] 615-19 (1971).
- 11) Y. Yu. Yao, J.T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2453-75 (1967).
- 12) R.D. Armstrong, T. Dickinson, J. Tuner, *J. Electrochem. Soc.* **118** [6] 1135-36 (1971).
- 13) R.H. Radzilowski, J.T. Kummer, *ibid.* **118** [5] 714-16 (1971).
- 14) L.J. Miles, I.W. Jones, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **19**, 179-91 (1971).
- 15) E. Warburg, *Ann. Phys.* **6**, 125 (1901).
- 16) G. Jones, S.M. Christian, *J. Am. Chem. Soc.* **57** [2] 272-80 (1935).
- 17) J.F. Kennedy, A.F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* **119** [12] 1609-13 (1972).
- 18) R.G. Wyckoff, *Crystal Structure* **3**, 496 (1965).
- 19) C.A. Beevers, M.A.S. Ross, *Z. Krist.* **97**, 59 (1937).
- 20) M.S. Whittingham, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **118** [1] 1-6 (1971).
- 21) T.Y. Tien, *J. Appl. Phys.* **35** [1] 122-24 (1964).
- 22) 水田 進, 柳田博明, 土屋章夫, 第 11 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1972) p. 55-58.
- 23) A. Imai, M. Harata, *Japan J. Appl. Phys.* **11** [2] 180-85 (1972).
- 24) J.T. Kummer, N. Weber, U.S.A. Patent 3,404,036 (1968).

(6/21/1973 受付)