

ベータアルミナを用いた応用研究



研究ノート

幸塚善作*

1. はじめに

Na-S電池がFord社から発表されてから、とくにベータアルミナが注目されるようになり、Na-S電池の開発については、わが国でもムーンライト計画のもと国家的プロジェクトの一つとして現在も研究が進められている。Fig. 1にNa₂O-Al₂O₃系状態図が示される¹⁾。Na₂O : Al₂O₃のモル比が1 : 10および1 : 6近辺に

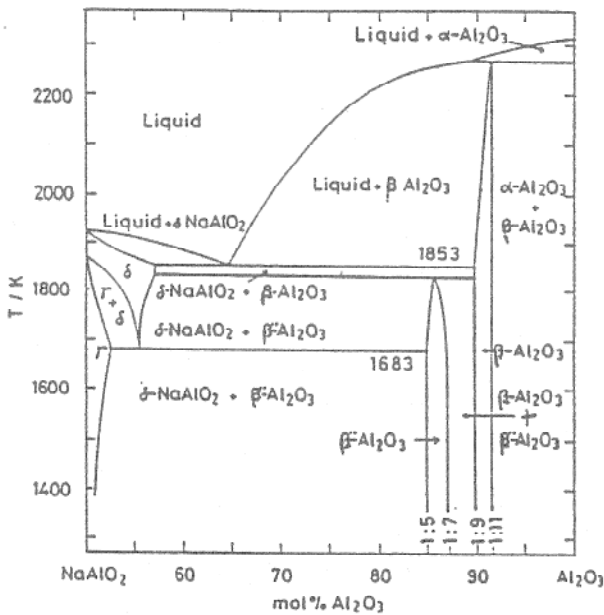


Fig. 1 Phase diagram of Na₂O-Al₂O₃

単相領域の存在が認められるが、これらの相はβおよびβ''アルミナと呼称され、両者を総称してベータアルミナと称している。結晶構造はFig. 2に示されるが、Al³⁺イオンとO²⁻イオンからなるスピネルブロックとNa⁺イオンとO²⁻イオンからなる伝導面が交互に重なった構造からなっている²⁾。この伝導面上のNa⁺イオンが動き易い特性を有することから超イオン電

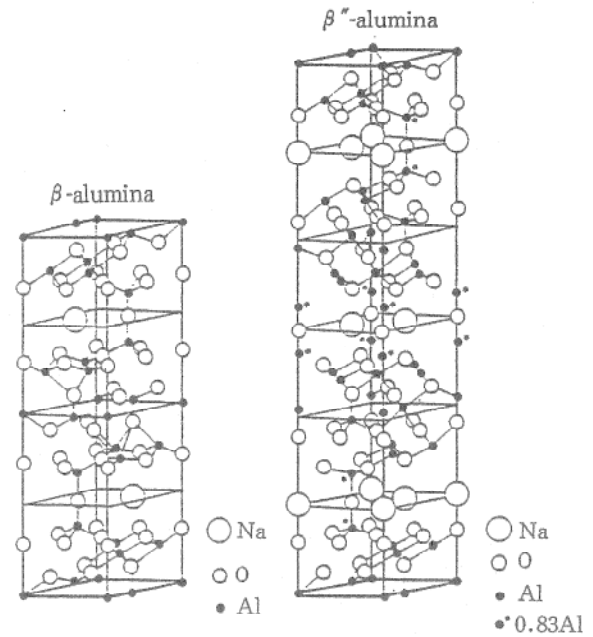


Fig. 2 Crystal structures of β- and β''-alumina

導体として注目されるようになった。またこのベータアルミナを各種イオンを含む熔融塩を用いてイオン交換させることにより、Na⁺以外のイオン伝導性を有するベータアルミナを作成することもできる。これらイオン交換反応については当初は単結晶で実験され、その後多結晶体の円板、あるいはチューブ状のものにまで試みられるようになった³⁾。

2. ベータアルミナ隔膜を用いた 応用研究について

ベータアルミナの特性を活かした応用としては、Na-S型電池のようなNa⁺イオンの伝導性を利用した隔膜材料としての使用がその中心となる⁴⁾。Na-S型電池の場合と同様にイオン隔膜として使用すれば金属をはじめとした各種物質の精製にも利用できる。Ga, Inなどに含

*幸塚善作(Zensaku KOZUKA),大阪大学工学部,材料開発工学科,教授,工学博士,材料精製工学

まれる不純物の分離に利用できることが提案されている⁵⁾。ベータアルミナ隔膜を通して電量滴定を行う場合、理論電気量と物質移動量が正確に対応することを確認する基礎研究も行われている⁶⁾。

3. ベータアルミナ固体電解質を用いた応用研究

まずベータアルミナを固体電解質として用いた各種液体金属中のNaセンサーに関する研究成果が発表され⁷⁾、また熔融珪酸塩中のNa₂Oセンサー⁸⁾あるいは熔融塩中のNa⁺イオンセンサー⁹⁾の開発に関する研究成果も発表されている。イオン交換されたベータアルミナを使用すれば、Na以外の各種元素検出用センサに拡張されることも当然である。さらに補助電極を用いる手法を、ベータアルミナ固体電解質に併用すれば、さらに用途が拡大されることになる。たとえばNa₂SO₄、Na₂CO₃などを補助電極として使用すれば、SO_x¹⁰⁾CO₂¹¹⁾ガスセンサとして使用することもできる。同じような原理からGaAs化合物半導体作成の時などに用いられるAsH₃検出用のセンサにベータアルミナ固体電解質が使用できるという提案もなされている¹²⁾。

4. 将来展望について

Na-S型電池の開発を通して進歩した製造技術により現在かなり大きなチューブまで工業的規模で製作可能になったことは大きな特長である。基礎研究にこのベータアルミナが多方面に利用されていることは筆者らの報告にも示されている¹³⁾通りであるが、工業的にこのベータアルミナを使用しようとするとき、まだいくつかの問題点が残されている。とくに大きな問題点としては、コストの高いことと、安定性がよくないことであろう。今後の開発研究により、これらの問題点が解決されれば安定化ジルコニア以上の広範囲の応用が期待できるであろう。

最後に、われわれの研究室で現在進められているベータアルミナを用いたSO_xセンサの開発研究の一端について紹介する。すでに筆者らはNa₂SO₄補助電極を用いなくてもSO_xガスを含むガスと接触するベータアルミナ表面に

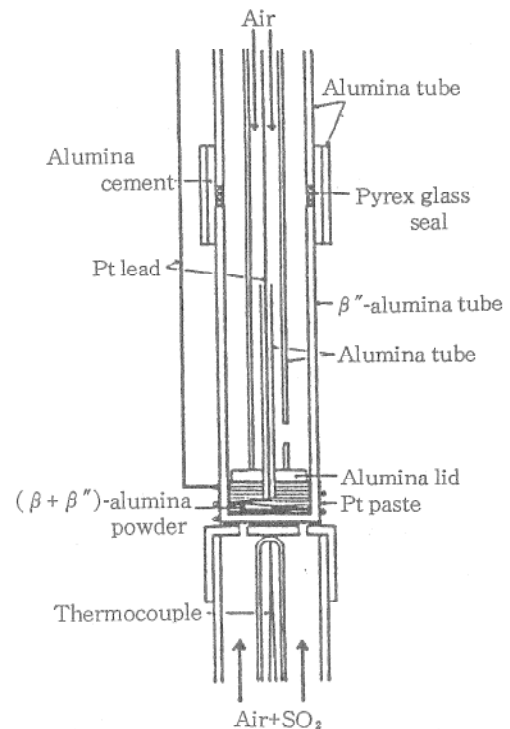


Fig. 3 Schematic depiction of the cell: Pt, (β+β'')-alumina in air/β''-alumina/SO₂+SO₃+O₂, Pt.

Na₂SO₄薄膜が生成することから、つぎに示すような構造からなるFig. 3に示すようなSO_xセンサが実用に供される可能性のあることを発表している¹⁴⁾。



この場合の起電力Eはつぎの(1)式で示される。ただしF:ファラデー定数, R:ガス定数, T:絶対温度を示し, Cは一定酸素分圧のもとでは一定値を示す。

$$E = (RT/2F) \ln P_{\text{SO}_2} + C \quad \dots\dots(1)$$

すなわちSO₂分圧(P_{SO₂})の対数値は起電力値(E)と直線関係を示す。Fig. 3なる実験装置を用いての実験結果は、この(1)式で示される理論起電力値とよく一致することをFig. 4に示している。Na(ref.)で示す参照極についても、いくつかの研究成果を報告しているが、Fig. 4の研究では、空気中でのβとβ''アルミナの共存粉末を参照極として使用している。この場合一定温度では一定のNaポテンシャルを示す。ところで、このセンサは応答性がやや悪いという欠点を有する。

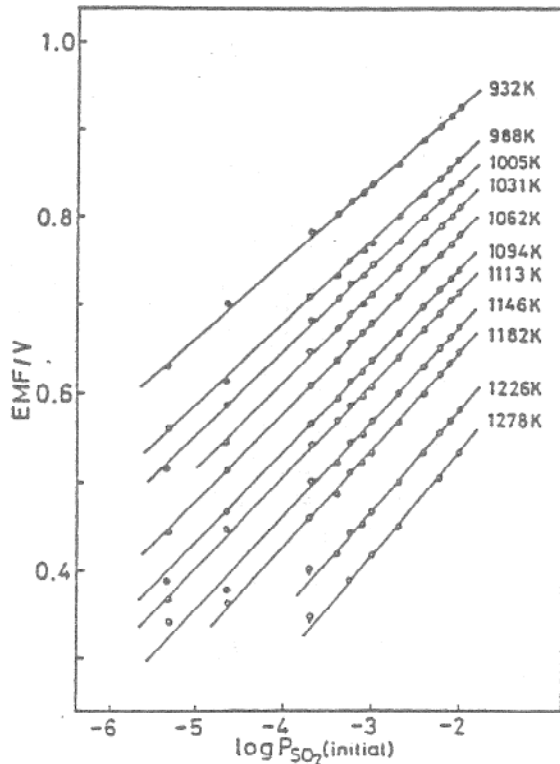


Fig. 4 Emf of the cell as a function of $\log P_{SO_2}(\text{initial})$.

Ag^+ 型ベータアルミナを用いた SO_x センサについても同様の研究を行った¹⁵⁾が、この場合は上記の欠点は解消されるが、使用できる酸素分圧と温度が制約されるという欠点を有する。 Na 型ベータアルミナを用いた SO_x センサの応答性の悪い原因はベータアルミナ表面にできる Na_2SO_4 薄膜の特性に起因すると考えられるので本研究では表面、界面状態と応答性との関係について研究し、近年著しく進歩しているスパッター法を用いてベータアルミナの表面改質を行ない、応答性の点でも優れたベータアルミナ固体電解質を開発しようとするものである。すなわちベータアルミナ表面に各種希土類金属酸化物をスパッターし、表面ならびに界面状態をも制御することにより触媒作用を増進し、物質移動速度を加速させるための基礎研究を行う。それらの研究成果をもとにして、すべての点で優れた性能を有する SO_x ガスセンサを開発することを目的とするものである。

ベータアルミナを用いた従来の研究は伊藤満助手（現在：東工大助教授）によって、現在の研究は、八尾伸也助教授が中心になって行っている。

参考文献

- 1) R. C. Devries and W. L. Roth: J. Amer. Ceram. Soc., 52, (1969), 364
- 2) G. Yamaguchi and K. Suzuki: Bull. Chem. Soc. Japan, 41, (1968), 93
- 3) M. Itoh et al: Met. Rev. of MMI J. 3 (1986), 5 など
- 4) Ford Motor Co.: Research Lab. Sci., 154 (1966), 828
- 5) M. G. Pitt and D. J. Fray: Trans. Inst. of Min. Met. 90(1981), C84. R. Gee and D. J. Fray, Electrochim. Acta, 24(1979), 765
- 6) M. Itoh and Z. Kozuka: J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2238
- 7) R. J. Brisley and D. J. Fray: Met. Trans, 14B, (1983), 435
- 8) 山口 周, 今井 淳, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 47 (1983), 736
- 9) R. J. Brisley and D. J. Fray: Met. Trans, 15B, (1984), 135
- 10) M. Ttoh, E. Sugamoto and Z. Kozuka: Trans JIM, 25 (1984), 504
- 11) 丸山俊夫, 佐々木清裕, 斉藤安俊: 日本窯業協会 (昭和59年), 春期年会, p.143
- 12) J. Kirchnerova and C. W. Bale: Proc. of Ann Conf of et., Aug. 18-21 (1985), Vancouver
- 13) 伊藤 満, 幸塚善作: 日本金属学会会報, 27 (1988), 558
- 14) 幸塚善作: 資源処理技術: 35 (1988) 177
- 15) M. Itoh and Z. Kozuka: J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 1512