

β'' -アルミナの製造方法及び導電特性

Preparation Method and Conduction Property of β'' -Alumina

技 術 本 部 西 敏 郎^{*1} 水 流 靖 彦^{*1}
 八 島 吉 見^{*1} 宮 地 正 和^{*1}
 山 本 博 一^{*2}

β'' -アルミナはナトリウムイオンの超イオン伝導体であり、ナトリウム二次電池あるいはアルカリ金属熱発電等のエネルギー変換機器用固体電解質として用いられる。本報ではエネルギー変換効率を大きく左右する導電特性に対する β'' -アルミナのミクロ組織あるいは組成の影響を定量的に検討した。また、含有元素であるAl, Na及びLiの酸化物間の反応性を検討することにより従来法を凌駕(りょうが)する β'' -アルミナの新規製造法を確立した。得られた β'' -アルミナは微細組織であり、比抵抗及び強度はそれぞれ $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ ($200\ ^\circ\text{C}$) 及び $270\ \text{MPa}$ (室温)と良好であった。作製したチューブをアルカリ金属熱発電に適用し、 $800\ ^\circ\text{C}$ で $540\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の出力を得た。

β'' -alumina is a two dimensional superionic conductor of sodium ions. It is used as the solid electrolyte of Na/molten salt secondary batteries and AMTECs (Alkali Metal Thermo-Electric Converter). In this paper, the relationship between the conduction properties, microstructure and the amount of chemical component for β'' -alumina was studied. As an analysis of the chemical reaction of each component precisely, we established a new β'' -alumina preparation method rather than the conventional method. A sintering body obtained by the new method showed a fine microstructure. The resistivity and bending strength were $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ (at $200\ ^\circ\text{C}$) and $270\ \text{MPa}$ (at room temperature), respectively. The electrical output of a tube type AMTEC cell using this electrolyte was $540\ \text{mW}/\text{cm}^2$ at $800\ ^\circ\text{C}$.

1. 緒 言

近年、地球温暖化を含め環境問題が深刻化しており、世界的規模でのクリーンエネルギー及び高効率エネルギーシステムへの取り組みが強く望まれている。その中で、固体電解質を用いたエネルギー変換システムは原理的にクリーン及び高効率を満足させるものであり、当社を初め国内外で研究開発が盛んに行われている。

固体電解質を用いたエネルギー変換において、当社では安定化ジルコニアを用いる固体電解質型燃料電池 (Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell, 以下 SOFC と称す) の開発に着手している⁽¹⁾。また、 β'' -アルミナを用いる Na/熔融塩 型二次電池⁽²⁾ (以下 Na/X 電池と称す) 及び熱電変換の一種であるアルカリ金属熱発電⁽³⁾ (Alkali Metal Thermo-Electric Converter, 以下 AMTEC と称す) についても研究を行っている。

Na/X 電池は、その容量に応じて電気自動車及びロボット等の移動体用電源あるいは夜間電力の貯蔵への要望が高い。AMTEC も熱源の制約がなく、小容量でも熱電変換効率が高いという特徴を持つ。本報では Na/X 電池及び AMTEC のキー材料とも言うべき β'' -アルミナの製造方法及び β'' -アルミナの組織あるいは組成が導電特性へ及ぼす影響について検討した結果を示すとともに、試作したチューブの AMTEC への応用例についても紹介する。

2. β'' -アルミナの特徴と電池の原理

2.1 β'' -アルミナの特徴

β'' -アルミナとは $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の化合物のうち、理想組成が $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5.33\ \text{Al}_2\text{O}_3$ のものを指している。 β'' -アルミナは六方晶に属し、結晶学的な特徴としては基本単位であるスピネルブロックと Na-O 層が C 層方向に交互に積重なった構造をしている。その構造を図 1(a) に示す。この $[\text{NaO}]^-$ で表現される Na-O 層はすきまの多い構造をとっており、図 1(b) に示すように Na^+ の取

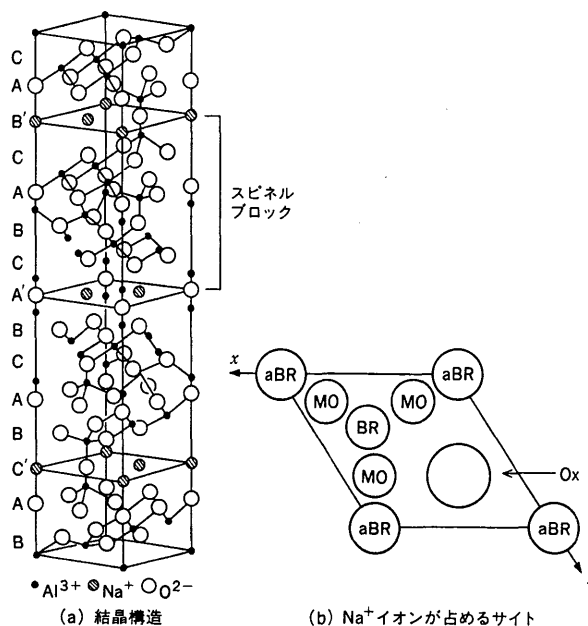


図 1 β'' -アルミナの構造 (a) β'' -アルミナの結晶構造, (b) 導電面である Na-O 層及び面内の Na^+ イオンが占めるサイトを示す。
Structure of β'' -alumina

りうるサイトだけでも BR (Beevers-Ross), aBR (anti Beevers-Ross) 及び MO (mid Oxygen) と言われる三種類のサイト⁽⁴⁾がある。そのため、Na-O 層内の各サイトを Na^+ イオンが移動するという二次元伝導型のイオン伝導体となり、後述する各種エネルギー変換システムの固体電解質として用いられる。

β'' -アルミナは難焼結性であるため、通常 $1600\ ^\circ\text{C}$ 以上で焼結を行うが、状態図⁽⁵⁾から $1580\ ^\circ\text{C}$ 以上では $\delta\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と β -アルミナに分解することが知られている。そのため、一般に Li_2O

*1 基盤技術研究所機能材第一研究室
 *2 基盤技術研究所機能材第一研究室長

のドーピングにより、 Al^{3+} の代わりにイオン半径の大きい Li^+ が置換してスピネルブロックのひずみを緩和することで結晶を安定化させている。リチア安定化 β'' -アルミナの一般的な組成は、それぞれ Al_2O_3 が90.4、 Na_2O が8.85及び Li_2O が0.75 wt %である。

2.2 電池の原理

β'' -アルミナを用いた電池として、Na/X電池及びAMTECがあるが、本報ではAMTECを例にしてその原理を以下に示す。

AMTECの作動媒体はNaのみであり、図2に示すように装置は二種類の熱源に接している。低温及び高温はそれぞれ、400~700 K及び900~1300 Kが想定される。Naは電磁ポンプにより循環するが、 β'' -アルミナの両面はそれぞれ高温の液体Na及び気液平衡にある低温の蒸気(10^{-4} ~ 10^{-2} Pa)と接している。このときの蒸気圧差によりNa濃淡電池が形成され、希薄Na蒸気側にMo等の多孔性電極を配して外部負荷に接続すると、電気化学的に熱発電が可能となる。そのときの熱効率は30~50 %であり、単独で用いる宇宙用等の特殊用途あるいは地上用を想定したSOFC-AMTECのコンバインドサイクルなどが考えられる。

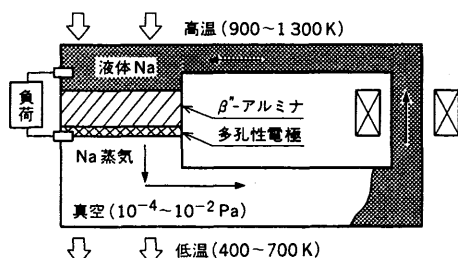


図2 AMTECの原理 固体電解質に β'' -アルミナを用い、AMTECが温度差を駆動力として直接発電を行う原理を示した。
Principle of AMTEC

3. 試験方法

3.1 調製法

最も一般的な β'' -アルミナの調製法は、図3(a)に示す“ゼータ法”と呼ばれる方法⁽⁶⁾である。しかしながら、これまでの一連の研究によりゼータ法では組織制御が困難であることが分かったため、本報では図3(b)に示す新規製造法により調製を行った。

まず、 Al_2O_3 と Na_2CO_3 を分散剤を加えたブタノール溶媒中でボールミルを用いて混合した後に、仮焼した。その仮焼粉に、 Li_2CO_3 を添加し、再度分散剤を加えたブタノール溶媒中でボールミルによる混合を行った。その後、造粒及び成型を行い、焼結

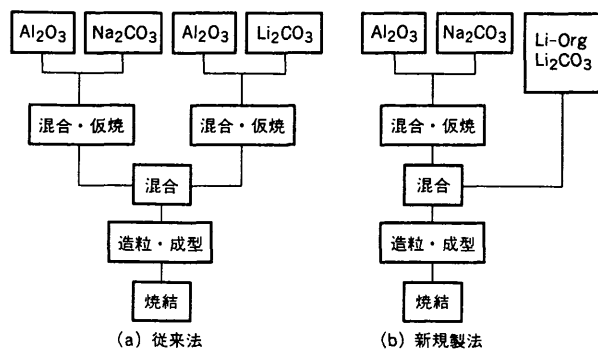


図3 製造方法のフローチャート β'' -アルミナの (a) 従来の製造方法及び (b) 当社開発の新規製造法を示す。
Flow chart of preparation method

を実施した。

本報では組成の影響を検討するため、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ モル比を5.3~7.0及び Li_2O 量を0.25~1.0 wt %の範囲で変化させ、その後、更に詳細に組成を変化させることとした。組成あるいは焼結条件等が物性に及ぼす影響はディスク状試料を用いて検討を行い、AMTEC発電試験にはチューブ状試料を供した。

3.2 組織及び強度

得られた試料の密度はアルキメデス法にて測定した。また、研磨面を150℃のリン酸中で一分間エッチングした面について、光学顕微鏡による粗大粒子及びSEMによる微細粒子の観察を行った。得られた写真の画像処理を行い、平均粒径あるいは単位長さ当たりの粒界数を求め、マイクロ組織の数値化を行った。

強度は、JIS R 1601に従い4点曲げ法により測定した。

3.3 結晶相の同定

結晶相の同定はX線回折により行ったが、数種類の相が存在するため、次式を用いて β'' -アルミナ相の割合を定量的に求めた。

$$\beta''\text{化率}(\%) = \frac{I_{\beta''}/0.8}{(I_{\beta''}/0.80 + I_{\beta}/0.55 + I_{\alpha} + I_{\text{S}}/0.85)} \times 100 \quad (1)$$

$I_{\beta''}$: β'' -アルミナの210面のピーク強度

I_{β} : β -アルミナの017面のピーク強度

I_{α} : α -アルミナの113面のピーク強度

I_{S} : NaAlO_2 の120面のピーク強度

3.4 導電特性

導電率は、 $5 \times L$ 15 mmのロッド状試料に白金電極を焼付け、窒素気流中で交流インピーダンス法にて室温~800℃の温度範囲で測定した。装置の最大周波数が13 MHzと高いため、複素インピーダンスのCole-Coleプロットにより、低温側(100℃以下)では粒内抵抗及び粒界抵抗の分別を行った。

3.5 AMTEC発電試験

β'' -アルミナチューブ表面にスクリーン印刷法にてMoあるいはTiCペーストを印刷後、水素雰囲気中で焼付けて電極(カソード)を作製し、単セルとした。チューブの上端をOリングにてシールし、チューブの外側を真空排気した。チューブの内側にNaを注入し、事前に挿入している棒状のシースヒータで加熱を行った。なお、本装置は4本のセルを同時に評価できる仕様となっている。

作製したセルについて、出力特性のみならず、FRA (Frequency Response Analyzer) によるインピーダンス測定及び電流遮断法等による各種電気化学的評価も実施した。

4. 結果と考察

4.1 調製法

β'' -アルミナの調製には各種の方法が提案されているが、最も一般的な方法は“ゼータ法”であり、そのフローシートは既に図3(a)に示した。

ゼータ法の特徴は、含有量の少ない Li_2O に関して、 Li_2O 源と Al_2O_3 を反応させてゼータアルミナ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)という化合物に変換して供給することである。これにより混合時の Li_2O 原料の見掛けの体積が増加し、 β'' -アルミナの単相化が可能となった。これに対し、当社では β'' -アルミナの単相化のみならず、強度あるいは耐久性に寄与するマイクロ組織にも着目して、図3(b)に示す新規製造法を提案しており、その詳細を以下に示す。

Al_2O_3 と Na_2CO_3 の仮焼粉に、溶媒に溶けるLi-アルコキシドを混合した後、焼結するという手法で調整したところ、酸化リチ

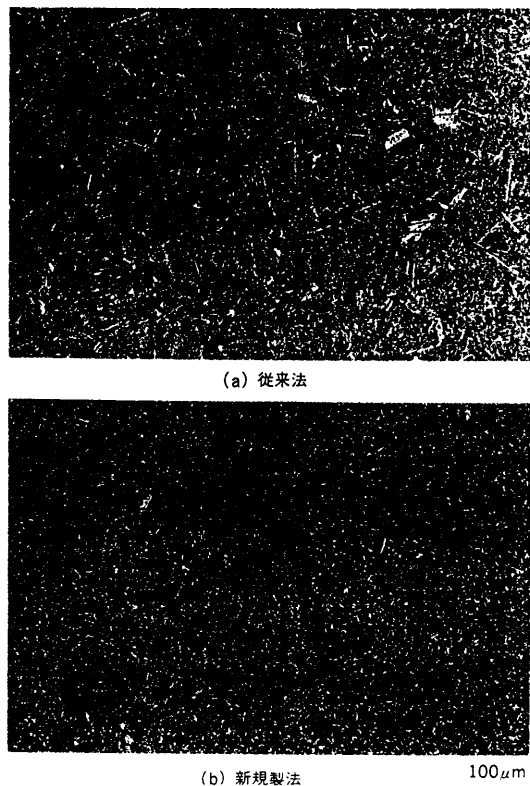


図4 製法によるミクロ組織変化 (a) 従来法及び (b) 新規製法で作成した β'' -アルミナのミクロ組織を示す。(b)の方が微細であることが分かる。
Variation of microstructure with preparation method

ウム量が0.5 wt %以上で β'' -アルミナの単相化を図ることができた。なお、詳細な検討の結果、仮焼粉に Li_2O 源を添加する場合、 Li -アルコキシドの代わりに Li_2CO_3 を使用しても同様な結果が得られることが分かり、以後原料のコスト及び安定性から判断して Li_2CO_3 を使用することとした。新規製造法及びゼータ法で得られた焼結体のミクロ組織をそれぞれ、図4(a)及び図4(b)に示す。これより、ゼータ法に比較し、新規製造法では組織が微細化していることが分かる。

4.2 組織と導電特性

β'' -アルミナの抵抗は、 Na/X 電池あるいは AMTEC のオーミック抵抗の大部分を占める。そのため、 β'' -アルミナの比抵抗低減は電池性能向上に必要不可欠である。このうち、ミクロ組織と導電特性の関係については、一般的に結晶中の粒子が粗大化すると導電率は増加するが、強度が低下するという相反する傾向がある。

そこで、ミクロ組織と導電特性の関係について定量的に検討を行った。焼結温度を変化させることでミクロ組織を変化させ、そのミクロ組織観察写真の画像処理により定量化を行った。得られたデータの統計処理により、焼結体組織の個々の粒子の平均粒径及び平均粒径の逆数である単位長さ当たりの粒界面数等を求めた。また、100℃までは粒内及び粒界抵抗を分別可能であり、それぞれのアレニウスプロットは直線を示した。その直線性を利用し、次式で高温の粒内及び粒界抵抗を計算により求めた。なお、次式は、250℃まで成立することを事前に確認した。

$$\sigma T = \frac{\sigma_g \times \sigma_{gb}}{(\sigma_g + \sigma_{gb})} \times T = A \exp[-Ea/(kT)] \quad (2)$$

ここで、

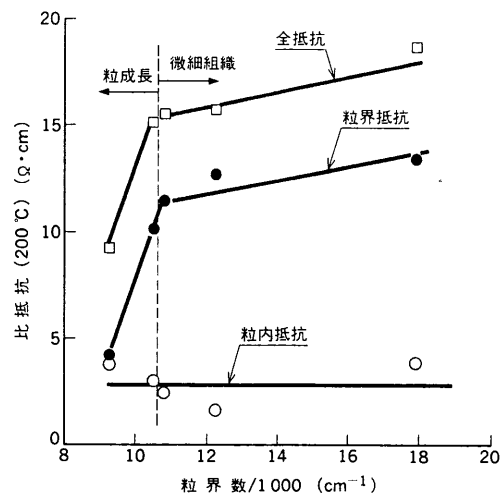


図5 粒界面数と各比抵抗の関係 (200℃) 粒界面数と200℃における粒内、粒界及び全抵抗との関係を示す。粒界面数増加で、粒界及び全抵抗が増加し、屈曲点が存在する。
Relationship between resistivity and number of grain boundary

σ : 全導電率 σ_g : 粒内導電率
 σ_{gb} : 粒界導電率 T : 絶対温度
 k : ボルツマン定数 Ea : 活性化エネルギー

粒界面数と200℃における全抵抗及びそれを分別して得られた粒内及び粒界抵抗の関係を図5に示す。これより、粒界抵抗が粒内抵抗に比較して大きいことが分かる。また、粒内抵抗は粒界面数に対してほぼ一定であるが、粒界抵抗は粒界面数の増加と共に増加し、粒内及び粒界抵抗の和である全抵抗も当然ながら粒界抵抗と同じ傾向を示すことが分かる。全抵抗及び粒界抵抗は、粒界面数が11000 cm^{-1} の値付近で屈曲しているが、この値は異常粒成長開始点に相当している。

4.3 組成と導電特性

リチア安定化 β'' -アルミナの最も一般的な組成は、 Al_2O_3 が90.4、 Na_2O が8.85及び Li_2O が0.75 wt %とされている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。この値は1970年代に決定されたものであり、現在の各種原料の純度向上等による物性変化あるいは先に述べた新規製造法の適用により、その最適組成が変化することは十分に考えられる。そこで、以下に酸化ナトリウム及び酸化リチウム量について検討した結果を示す。

4.3.1 酸化ナトリウム量

酸化ナトリウム量を表すために、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比で表現した。酸化リチウム量を0.75 wt %と固定し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比を理論組成の5.3から β'' -アルミナの生成限界である7.0まで変化させた。その結果、密度と β'' 化率を満足させる $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比は6.0~6.6の範囲であり、 Na_2O 量としては9.1~8.4 wt %となる。なお、従来法における一般的と言われる組成の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比は6.21である。

次に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比を6.0~6.6の間で詳細に変化させ、そのときの密度及び β'' 化率との関係を図6(a)に示す。これにより、この範囲では相対密度は97%以上であり、 β'' -化率は比が6.5のときに100%になることが分かった。

4.3.2 酸化リチウム量

酸化リチウムに関しても、その添加量範囲を大きく変化させた後、適性範囲内で更に詳細に変化させるという方法を取った。

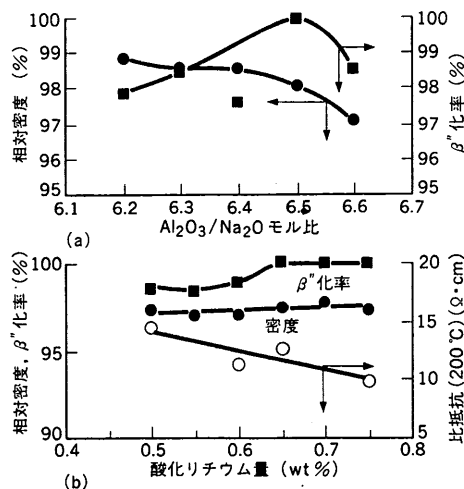


図6 密度、 β'' 化率及び比抵抗と化学組成の関係
密度、 β'' 化率及び比抵抗と化学組成の関係を求めた図。(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ モル比、(b) 酸化リチウム量の適正化を行った。
Variation of density, β'' phase and resistivity with chemical component

表1 β'' -アルミナ焼結体の物性
Properties of sintered β'' -alumina

	従来法	新規製造法
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ モル比	6.21	6.5
Li_2O 量 (wt %)	0.75	0.75
強度(室温) (MPa)	243	271
比抵抗(200℃) ($\Omega\cdot\text{cm}$)	11.6	10.2
10 μm 以上の粒子が占める面積の割合 (%)	10	0

Li_2O 量を 0.25~1.0 wt % まで変化させて各種物性を測定した結果、その適正範囲は 0.50~0.75 wt % にあることが分かった。

次に、 Li_2O 量を 0.50~0.75 wt % の範囲で変化させたときの密度、 β'' 化率及び比抵抗 (200℃) を図 6(b) に示す。これより、 Li_2O 量が 0.65~0.75 wt % の範囲では、相対密度が 97% 以上、 β'' 化率が 100% 及び 200℃ での比抵抗が約 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ であり、かつ微細組織を示す焼結体を得られた。

最終的に酸化ナトリウム及び酸化リチウムを上記範囲にし、焼結条件を適正化して得られた焼結体の物性を表 1 に示す。表 1 より、新規製造法による組成の適正化により、微細組織を保った状態で、高導電性及び高強度の β'' -アルミナ焼結体を得ることができた。

4.4 AMTEC の性能

4.1~4.3 節で適正化して得られた製法及び組成に従い、外径 15、長さ 165、肉厚 1.0 mm の β'' -アルミナのチューブを作製し、AMTEC 試験に供した。チューブ内の Na をシースヒータで過熱し、チャンバは真空ポンプで 10^{-2} ~ 10^{-3} Torr に減圧した。

図 7 に AMTEC セルの電流-電圧及び電流-出力曲線の温度依存性を示す。AMTEC は熱発電であるため温度増加に伴い当然ながら出力特性は向上し、800℃では 540 mW/cm² という出力が得られた。さらに、そのときの Tafel プロットから Mo 電極の電荷移動律速型の電極反応であること、及び最高出力点における電圧ロスの約 7 割は Mo 電極の分極によることを明らかにした。今後、出力増加のためには電極材料⁽⁸⁾ あるいは電極の微細構造等を検討する必要がある。

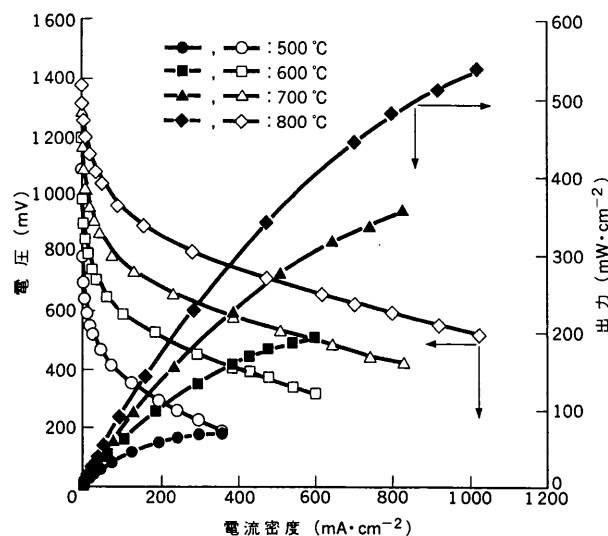


図7 AMTEC セル性能の温度依存性 試作 AMTEC セルの電流-電圧及び電流-出力特性の温度依存性を示す。
AMTEC cell performance

5. ま と め

電力貯蔵及び移動用電源としての Na/X 電池あるいは高効率の熱電変換としての AMTEC にとって、 β'' -アルミナはシステム成立の可否を握るキー材料である。筆者らは、その組成及び組織の適正化とともに当社独自の製造法の確立を行った。さらに、試作チューブによる AMTEC 発電試験も実施した。各種試験により得られた成果を以下に示す。

- (1) ミクロ組織の画像処理による定量化及び高温における粒内及び粒界抵抗の分別により、 β'' -アルミナの組織と導電特性の関係を定量化することができた。
- (2) Al_2O_3 と Na_2CO_3 を混合・仮焼後に Li_2O 源を添加して焼結するという新規製造法を確立し、特に組織の微細化及び強度の面で従来の製造法と比較して優れた焼結体を得た。
- (3) 酸化リチウム量の適正範囲は、0.65~0.75 wt % である。
- (4) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の最適値は、約 6.5 である。
- (5) 試作チューブを AMTEC 試験に供し、800℃で 540 mW/cm² という出力を得た。

これら一連の成果を基に β'' -アルミナチューブを作製し、現在、Na/X 電池及び AMTEC 試験に供している。今後、実際の電池での試験結果をフィードバックすることで、 β'' -アルミナの性能向上及び Na/X 電池及び AMTEC の早期実用化に向けて一層の開発の加速を図っていく所存である。

参 考 文 献

- (1) 皆沢勝司ほか、固体電解質型燃料電池の開発、三菱重工技報 Vol.28 No.1 (1991) p.41
- (2) Hashiguchi, K. et al., 28 th IECEC Vol.1 (1993) p.117
- (3) Sasakawa, E. et al., 27 th IECEC Vol.3 (1992) p.143
- (4) Hagenmuller, P. et al., Solid Electrolytes, Academic Press (1978) p.260
- (5) De Vries, R. C. et al., J. Am. Ceram. Soc. Vol.54 (1969) p.364
- (6) Youngblood, G. E. et al., Am. Ceram. Soc. Bull. Vol.56, No.2, (1977) p.206
- (7) Hodge, J.D., J. Am. Ceram. Soc. Vol.67, No.3, (1984) p.183
- (8) Kato, A. et al., 28 th IECEC Vol.1 (1993) p.814