

6

助成番号 0106

ナトリウムイオン伝導性セラミックスの最適配向性

助成研究者：岸本 昭(東京大学 生産技術研究所)

β -アルミナはNaS電池の電解質として有望な材料であり微細構造の制御により、イオン導電率としての高い導電率の維持と、隔壁構造材料として機械的強度の向上が求められる。本研究では、配向度の異なる β -アルミナセラミックスを作製し、その導電率および機械的強度を評価し、ナトリウム-硫黄二次電池の固体電解質としての有用性を探ることを目的とした。

ペレットの作製は平板上粒子であるギブサイトまたは α - Al_2O_3 と Na_2CO_3 を一定の割合となるように秤量し、混合し、加圧成型した。焼成はホットプレスを使用し、 850°C で3時間保持後、 1000°C からプレス圧 30MPa で昇温し、 1700°C 、30分の条件で行なった。焼成したサンプルのc面の配向度を算出したところ、Gibbsiteのみは配向度 $f=0.58$ 、 α - Al_2O_3 のみは $f=0.35$ となった。今後、 $f=0.58$ のサンプルを高配向サンプル、 $f=0.35$ を低配向サンプルとする。これらについて方向を変えて導電率、曲げ強度を測定した。

導電面に平行方向に導電率を測定したのサンプルは配向度によって導電率の大きな変化は見られなかった。一方、導電面に垂直方向に導電率を測定したサンプルは配向度が大きくなると導電率の低下が見られた。導電面に垂直方向については、配向度が大きくなると、ナトリウムの伝導パスが減っていくため、導電率が低下する傾向が見られたと考えられる。

三点曲げ強度を測定したところ、劈開面に対し、垂直に応力を印加した場合、強度の差はほとんど見られなかった。これに対し、劈開面に対して平行に応力を印加した場合、配向度が大きくなると結晶粒内での劈開破壊が主要な破壊モードとなり、強度が低下した。

このことから、実際に電池を組むにあたって、材料として適当なものは配向度があまり高くなく、導電面に対して垂直になるように厚み方向を持つ隔壁を設計すればよいとの結論に達した。

助成番号 0106

ナトリウムイオン伝導性セラミックスの最適配向性

助成研究者：岸本 昭（東京大学 生産技術研究所）

1. 背景

固体酸化物燃料電池および高エネルギー密度二次電池の電解質部分には、構造支持の役割とイオンの選択的伝導性の役割を兼ね備える必要がある。報告者らは既に安定化ジルコニアにアルミナを分散し、高速昇温することにより、イオン伝導度も機械強度も同時に向上させることに成功している。このような隔壁材料をイオン伝導層として用いると、機械的信頼性を保持しつつ厚みを薄くすることが可能である。従って、厚みの減少と抵抗率の減少により、電解質部分の抵抗値を抑えることができ、イオン抵抗によるエネルギー損を大幅に低減することができる。

電力貯蔵用電池として期待されるNAS電池の電解質として β -アルミナが用いられる。 β -アルミナの結晶は、スピネル層ブロックが、NaO層を挟んで積層する構造を持つ。ナトリウムイオンの伝導は、NaO層内で起こるため、結晶方向により顕著な異方性を示す。そこで、これまで伝導面（NaO層）を隔壁膜厚方向に配向させようとの試みがなされてきた。しかし、報告者らは既に伝導面方向はその垂直方向に比べ、亀裂進展が容易であるとの知見を得ている。すなわち、厚み方向に亀裂進展面をそろえた材料は機械強度に劣り、信頼性を確保するには厚みを増す必要があるため、必ずしもエネルギー損が低減できるとは限らない。強度と導電率の積を最大化させるような材料設計が必要となる。

本研究では、まず厚み方向に伝導面をそろえる割合、すなわち配向度を種々変化させた β -アルミナセラミックスを作製し、ナトリウムイオン伝導度と機械強度の配向度依存性を調べた。

3. 実験方法

原料粉末には、アルミニウム源として α - Al_2O_3 （AKP-30、住友化学工業）または平板上粒子であるGibbsite（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）（CL-31、住友化学工業）を、またナトリウム源として Na_2CO_3 （99.9%、レアメタリック）を用いた。 α - Al_2O_3 またはGibbsiteの混合比を変化させ配向性の異なる試料の作製を試みた。この際、ナトリウムの添加量が13.4mol%となるように秤量した。これら混合するために、容器に入れ遊星ボールミルを用いて1時間湿式混合（溶媒：エタノール）を行った。この粉末を乾燥後、ふるいがけ（目の開き100 μm ）を行った。一定量秤量後（5.5~7g： α - Al_2O_3 とGibbsiteの混合比により異なる）一軸加圧100MPaで加圧して ϕ 14mmの成型体を得た。成型体はBN（BN-220、共立マテリアル）

で包むようにしてφ15mmのカーボンダイス(三京カーボン)に入れた。

焼成にはホットプレス(PF1627、フューテックファーネス)を使用し、850℃まで300℃/h、3時間保持、850℃から1700℃まで300℃/hで昇温、30分保持のような条件で行った。850℃で3時間保持を行っているが、これは α -Al₂O₃またはGibbsiteとNa₂CO₃の反応を十分に進ませ、ナトリウム β -アルミナの駆体をつくるためである。この操作をしないとナトリウムが蒸散してしまい、ナトリウム β -アルミナではなく α -アルミナになってしまう。このときの窒素(99%、鈴木商館)をフローするが、その流量は0.1とした。(窒素ガスをフローしているのは、一軸加圧用のパンチ棒および成型体を入れるダイスがカーボン製であるため。ナトリウム β -アルミナセラミックスを生成する過程とは無関係)一軸加圧は30MPaとし、加圧は昇温時1000℃から開始し、降温時1000℃まで行った。

焼結体の同定および結晶配向性を求めるためにXRD(rint2100、理学)の測定を行った。測定条件はCu-K α 、40kV-20mA、スキャンスピード1°/min、スキャンステップ0.02°、2 θ 5~80°とした。加圧面に対して平行方向および垂直方向の導電率の測定を行うためサンプルを切り出した後、ドクターラップの9、3、1 μ mのダイヤモンド液を用いて鏡面に仕上げた。サンプルの大きさは長さ7mm、幅2×2mm²とした。そのサンプルに白金ペースト(ニラコ)を塗布し、0.05mmの白金線(ニラコ)を取り付けた。取り付け後、マッフル炉(ETR-11K、いすゞ)を用いて、昇温および降温を400℃/h(室温→800℃、2:00)で行い、800℃、1:00、の条件で焼付けを行った。

焼付けを行ったサンプルは、自作の測定セルに取り付け、Na⁺イオン導電性の測定を交流二端子法で行った。測定周波数は10MHzから0.1Hzの範囲で行った。測定炉としてゴールドファーネスC型を用い、室温から400℃の間を測定温度とした。

機械的強度を評価するためにEZtest(EZ-test-500N、島津製作所)を用いた。

サンプルの切り出しにはステップカッター(MC-170、マルトー)を使用した。

三点曲げ試験片の切り出し方には次の3つの方法をとった(図1)。平板試料に描いてある線は加圧面を模式的に表したものである。まず平板上試料を切り出すにあたって平板試料の面積最大の面について着目し、加圧軸垂直方向に面積が最大になるように切り出した試験片が(1)である。また(2)、(3)は加圧軸平行方向に面積が最大になるように切り出し、さらに試料の最大長さ方向に着目し、試料の長さ方向に対して加圧軸が平行な試験片が(2)であり、垂直な試験片が(3)である。

それぞれ切り出したサンプルは、ドクターラップの9、3、1 μ mのダイヤモンド液を用いて鏡面に仕上げた。このときのサンプルの大きさは長さ7mm、幅2mm、

厚み 0.5mm とした。また、サンプルの幅と厚みの誤差は 1 %以内に抑えるように努めた。

三点曲げの支点間距離は 5mm、クロスヘッドスピードは 0.5mm/min とした。

サンプルの表面状態（粒径や加圧面に対して垂直方向および平行方向の違いによる粒子の存在の仕方）を観察するために光学顕微鏡（HV-Z450、キーエンス）を用いた。

ドクターラップによって鏡面に仕上げた試験片を、熱濃リン酸（約 140℃、1 分間）を用いて酸エッチングを行った。エッチング後、光学顕微鏡による観察を行った。

4. 結果と考察

4-1 配向性評価

配向度を求めるための一つの指標として Lotgering 法を用いた。出発原料が α - Al_2O_3 のみおよび Gibbsite (90mol%) との混合物 α - Al_2O_3 を用いた試料加圧面に対して平行方向の XRD パターンを 2 に示す。XRD パターンからナトリウム β -アルミナであることを確認した。Lotgering 法により求めた配高度 はそれぞれ、0.35 と 0.58 であった。出発原料に板状粒子である Gibbsite を用いた場合は配向度が高く、球状の α - Al_2O_3 のみを用いた場合、低いがある程度の結晶配向を示すことがわかる。板状粒子の上下面は Gibbsite の (001) 面であり、この面は炭酸ナトリウムとの反応後、ナトリウム β -アルミナの (0001) 面になるとされている^{2)~4)}。一軸加圧により配向した Gibbsite の 面が、加熱時の加圧により保たれたままナトリウム β -アルミナとなるため、焼結後高い配向度を示すものと思われる。一方、球状の α - Al_2O_3 を用いた場合は、成型時には異方性を示さないものの、ナトリウム β -アルミナ生成時にやや平板な結晶粒となるため、焼結時の加圧によりわずかな配向性を示すようになると考えられる。

4-2 微細構造観察

ナトリウム β -アルミナの粒子がどのように存在しているか SEM による観察を行った。

Gibbsite 90mol%における SEM 像を図 3 に示す。図 3 (a) は加圧面に対して平行方向から見た像であり、図 3 (b) は加圧面に対して垂直方向から見た像である。これらの像からも X 線構造解析で述べたように、ナトリウム β -アルミナ板状粒子の板が加圧面に対して平行に配列しており、加圧面と同一方向に c 面があることがわかる。

4-3 イオン導電性

Gibbsite 90mol%の Cole-Cole プロットを図4に示す。室温の測定(図4(a))では、左側に見られるつぶれた円弧は粒内によるもので、その右の領域に見られるさらにつぶれた円弧が粒界によるもの、さらに最後に発散しているのはサンプルと電極界面によるものと考えられる。200℃の測定(図4(b))では粒内と粒界の見分けがつかなくなり、円弧が一つになっている。さらに高温域では測定周波数ではナトリウムβ-アルミナ内の抵抗を測定することができなくなり、サンプルと電極の界面での特性のみを示すことになる。このため抵抗値を求めるときには、サンプルと電極界面で発散し始めるところをサンプル抵抗とした⁶⁾⁷⁾。また、極低温域では、粒内と粒界の円弧がはっきりと分離されることが報告されている⁸⁾。

Gibbsite 90mol% (高配向) および α -Al₂O₃ (低配向) の試料について、加圧軸に対して平行方向および垂直方向の導電率の温度依存性を図5に示す。高配向試料は、加圧面に対して平行方向の導電率は垂直方向に比べて半桁ほど高かった。これは導電面(c面に対して平行方向に導電面がある)が加圧面に対して平行方向に向くように配向するため導電率が高くなるものと考えられる。一方低配向試料では、加圧面に対して平行および垂直方向ともに導電率の変化は2倍程度であり高配向サンプルに比べて小さかった。これは配向性が高くないため、Na⁺イオンの伝導効率があまり変わらないためと考えられる。

4-4 機械的特性

高配向および低配向試料について、各応力印加方向における機械的強度を図6に示す。(1)、(2)、(3)は試料の切り出し方を示しており、縦軸は三点曲げ強度を表す。図6から切り出し方(1)、(3)に比べて(2)の強度が低いことが見て取れる。この原因はそれぞれの粒子形状とそれにもなう破壊過程の違いに起因するものと考えられる^{13) 14)}。図7はGibbsite 90mol%のそれぞれの切り出し方における破壊過程を示してのものである。(2)のサンプルは線形的破壊過程なのに対して、(1)、(3)のサンプルは非線形的な破壊過程を示していることがわかる。この破壊過程の違いはナトリウムβ-アルミナの構造およびその粒子の形状に強く起因していると考えられる。ナトリウムβ-アルミナは板状の結晶粒からなり、(1)、(3)はへき開面または板状粒に対してクラックが垂直に発生するため、粒により微小クラックの進展が阻まれ、即時的な破壊にはいたらないと考えられる。逆に(2)はへき開面または板状粒がクラックに対して平行であるため、いったん発生したクラックは粒によって進展を阻止することができず、破壊にいたるものと考えられる。実際に、SEMにより破断面の観察を行ったところ、応力印加方向によらずリバーパターンが観測されたことから、粒内破壊

の中でも、へき開破壊であることがわかる。また、機械的強度の高い切り出し方(1)のサンプルは(2)に比べて破断面が荒れていることがわかった。このことから(1)はプロセスゾーンウェイクが多数発生しているため、非線形領域があらわれているものと考えられる。また破壊起点を観察しようとしたが、破壊起点をみつけることはできなかった。文献によると粗大粒子を起点として破壊が起こると述べられていた¹⁵⁾。切り出し方による破壊過程の違いを模式的に表したのが図8である。

配向度の大きな試料と小さな試料の強度を比較すると、試料形状(1)、(3)については、配向度によらず、ほぼ一定の機械強度を示すことがわかる。また(2)はへき開面に対して平行に応力を印加しているため、配向度が大きくなると破壊のパスが大きくなり、強度が低下するものと考えられる。

5 まとめ

アルミニウム源を Gibbsite 90mol%と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のように変えることによって配向性の異なるナトリウム β -アルミナセラミックスを作製することができた。

(1)、(3)の強度に対する(2)の強度の比は、配向度の大きな試料では、0.75、小さな試料では0.85であった。高い配向度試料のイオン伝導度の方向依存性は半桁程度とこれより遙かに大きく、この場合導電率を優先すべきであると考えられる。配向度の小さな試料では、導電率の方向依存性が小さいとはいえ2倍程度であり、同様に導電率を重視すべきである。

参考文献

- 1) T. Ohta *et al.*, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1343-1350
- 2) T. Nishikawa *et al.*, *Powder Metallurgy International* 11 [3] (1979) 130
- 3) T. Nishikawa *et al.*, *窯業協会誌* 85 [7] (1977) 50
- 4) T. Nishikawa *et al.*, *窯業協会誌* 83 [8] (1975) 394
- 5) F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem. Soc.* 9 (1975) 113-23
- 6) H. Durakpasa *et al.*, *Solid State Ionics* 47 (1991) 51-56
- 7) E. Butchereit *et al.*, *Solid State Ionics* 69 (1991) 1-12
- 8) J. R. Dygas *et al.*, *Solid State Ionics* 119 (1999) 115-125
- 9) M. Fritz *et al.*, *Solid State Ionics* 62 (1993) 273-277
- 10) H. Nafe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 141 [10] (1994) 2779-2783
- 11) H. Nefe *et al.*, *Solid State Ionics* 74 (1994) 275-278
- 12) M. Steinbruck *et al.*, *Solid State Ionics* 67(1994) 271-275
- 13) D. C. Hichcock *et al.*, *Comm. Am. Ceram. Soc.* (1983) C204
- 14) A. Tan *et al.*, *Solid State Ionics* 26 (1988) 217-228
- 15) A. Okuno *et al.*, *日本セラミック協会誌* 98 [1] (1990)

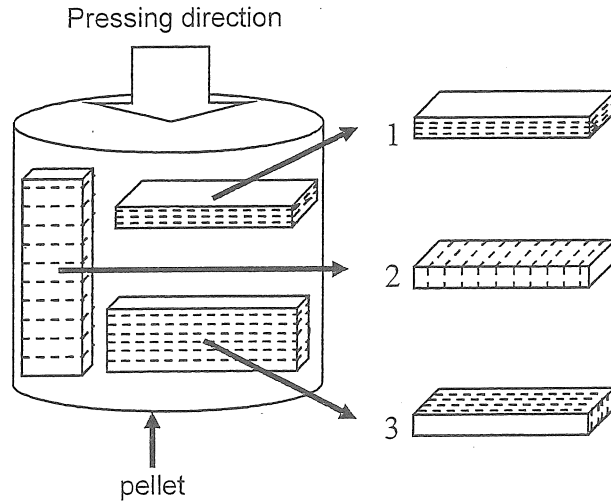


図1 サンプルの切り出し方（破線は加圧面を模式的に表したものである）

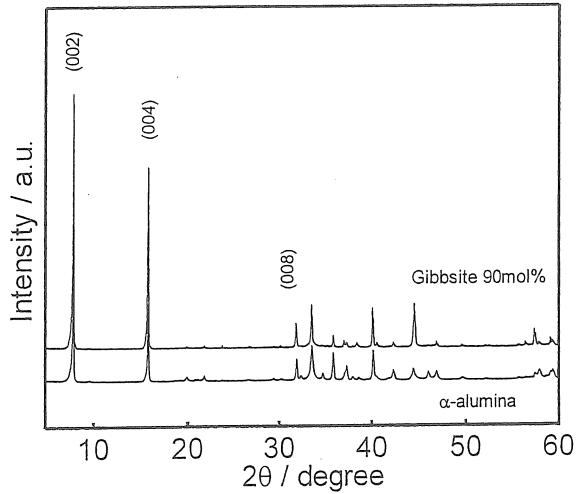
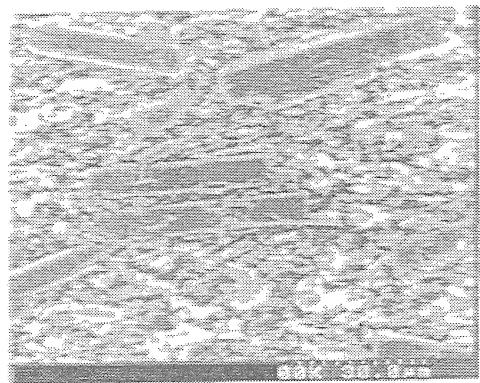


図2 Gibbsite 添加量を変化させた時の加圧面に対して平行方向の XRD パターンの変化



(a)

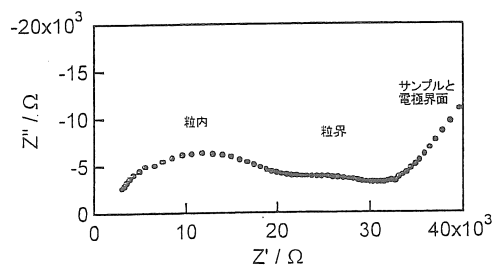


(b)

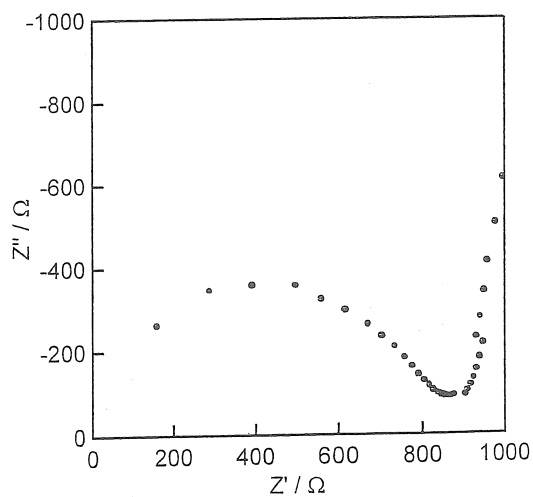
図3 Gibbiste 90mol%添加 β アルミナセラミックスのSEM写真

(a) 加圧面に対して平行

(b) 加圧面に対して垂直



(a)



(b)

図4 Gibbiste 90mol%添加 β アルミナセラミックスのCole-Coleプロット

((a) 室温 (20°C)、(b) 200°C))

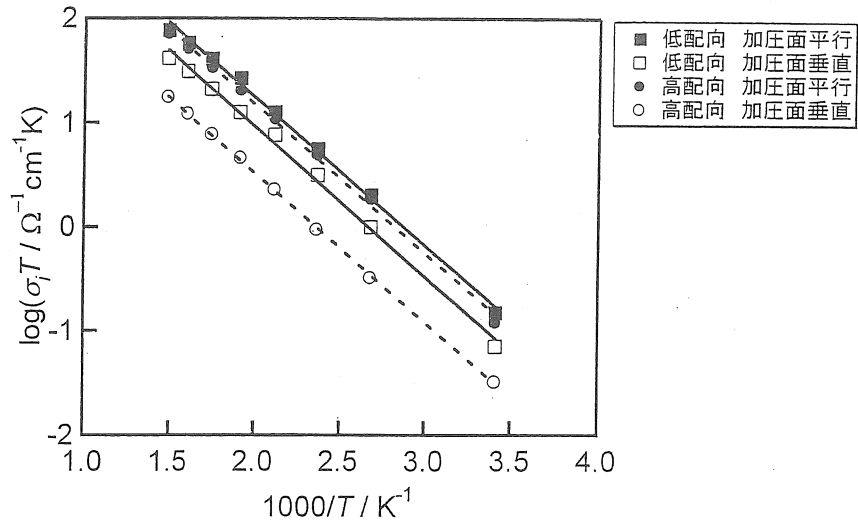


図5 配向性による加圧面に対して平行方向および垂直方向の導電率の温度依存性

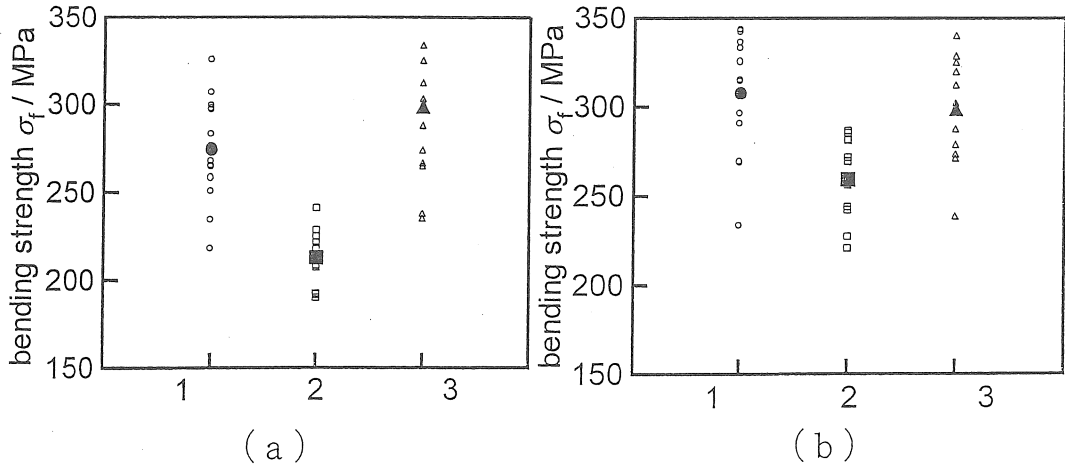


図6 各応力印加方向による三点曲げ強度の配向度依存性 ((a) 高配向、 (b) 低配向)

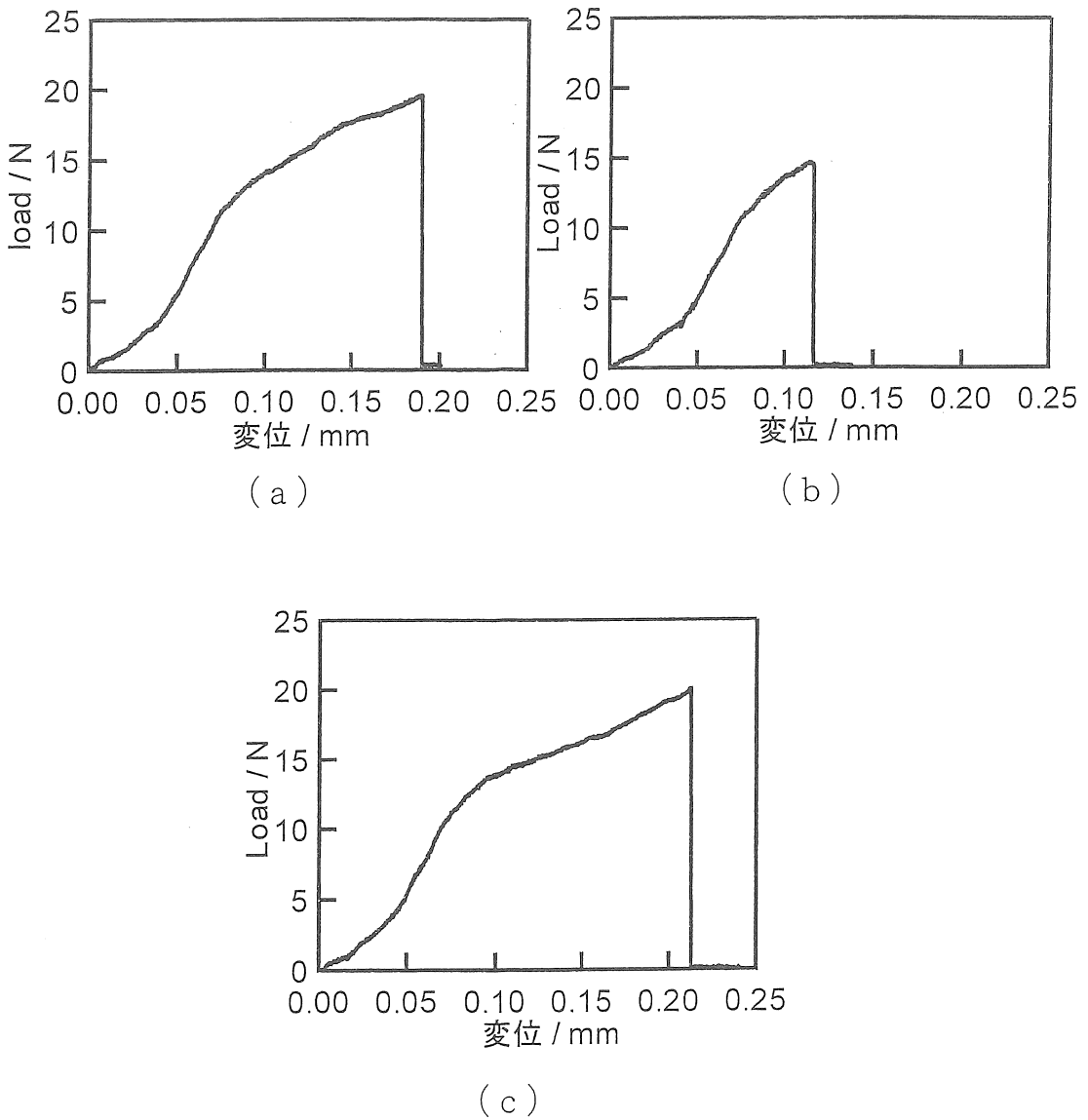


図7 Gibbsite 90mol%の各応力印加方向の破壊プロファイル ((a) 切り出し方 (1)、 (b) 切り出し方 (2)、 (c) 切り出し方 (3))

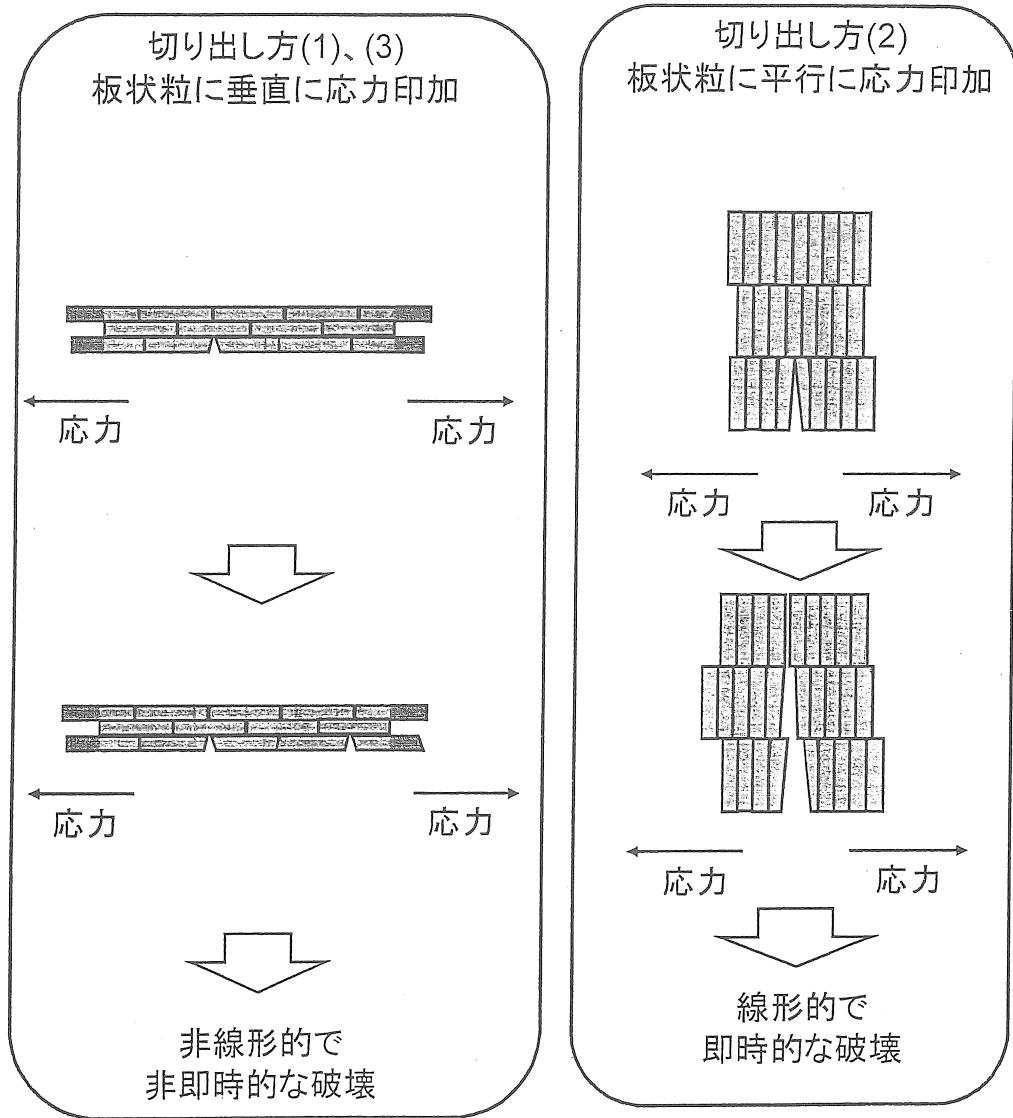


図8 応力印加方向による破壊過程の模式図

Optimized preferential grain orientation of sodium ion conductive ceramics

Akira KISHIMOTO

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

Summary

Na β -alumina is a two-dimensional ionic conductor in which conducting planes of Na⁺ ion are separated by insulating spinel block layers. For practical use, Na β -alumina needs not only high ionic conductivity but also mechanical reliability. Therefore, we prepared preferentially oriented Na β -alumina ceramics by hot pressing and evaluated the ionic conductivity and mechanical strength. The ionic conductivity perpendicular to the c-axis-oriented plane was five times higher than that parallel to c-axis. From the preferentially oriented Na β -alumina ceramics three types of test pieces were cut for a three-point bending test. In one type of test piece, the longest side was parallel to the hot pressing direction, while the longest sides were perpendicular to that direction in the other types of test pieces. The latter test pieces showed mechanical strength 1.5 times that of the former.