

18p-A26-11

Na イオン伝導ガラス-NASICON 複合体の創製

Fabrication of glass-ceramics composite by sodium conductive glass and NASICON

長岡技科大, °本間剛, 岡本昌賢, 富樫拓也, 篠崎健二, 小松高行

Nagaoka Univ. Tech., °Tsuyoshi Honma, Masayoshi Okamoto,

Takuya Togashi, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

近年、ナトリウムイオン電池をはじめとする代替リチウム電池の研究開発が進められている。当研究グループでは、前駆体ガラスの結晶化によるプロセスで $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ナトリウム電池正極を見出し、スズリン酸ガラスが負極活性物質として作動することを明らかにしている。いずれもリン酸塩を構成元素とする材料で、良好なサイクル特性を示す。両活性物質が同種の材料であることは電池の全固体化にも好ましいと考えられる。ナトリウム電池においては NASICON として知られている $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ を固体電解質として全固体電池や、ナトリウム空気電池が提案されている。NASICON は室温で高い電気伝導を示すが、粒界抵抗を下げるためには焼成温度が高くなり、全固体電池へ適用するに課題がある。当研究グループでは以前の研究で $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスが比較的低温で軟化し、室温で 10^6 S cm^{-1} 程度の電気伝導を示すことを報告している。そこで本研究では $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスを作製し、その熱物性と電気伝導性について調査した。さらに NASICON との複合化を試みたので報告する。本研究で検討したガラス組成は $x\text{Na}_2\text{O}-(70-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$ で x の範囲は 30-60 とした。原料は Na_2CO_3 , Nb_2O_5 そして NaH_2PO_4 を用いた。原料粉体を混合の後、白金ルツボに入れ 1000°C で 30 分間溶融した。得られた融液を鉄板上にキャストすることで無色透明なガラスを得た。示差熱分析(DTA)によりガラス転移、結晶化を確認した。結晶化により析出する相の確認には粉末 X 線回折を用いた。 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ は前記した原料の他に ZrO_2 , SiO_2 を用いてボールミルで混合粉碎し、 800°C で仮焼の後に錠剤成形し、 1300°C で焼成を行った試料を再粉碎することで得た。ガラスおよび NASICON との複合体の電気伝導度は板厚 0.5mm の試料の両面に金電極を形成し、室温から 250°C までの温度で LCR メーターを用いて評価した。図 1 には得られたガラスの DTA 曲線を示す。 x つまり Na_2O 含有量の増大に伴ってガラス転移は単調に低下した。 $x=55$ の組成では 740°C 近傍で結晶の融解が確認された。X 線回折の結果では $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ が確認されており、この融解は $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ によるものと考えられる。電気伝導度の温度依存性について、 $x=60$ で室温での伝導度は 10^7 S cm^{-1} を示し、活性化エネルギーは組成によらずほぼ一定であった。

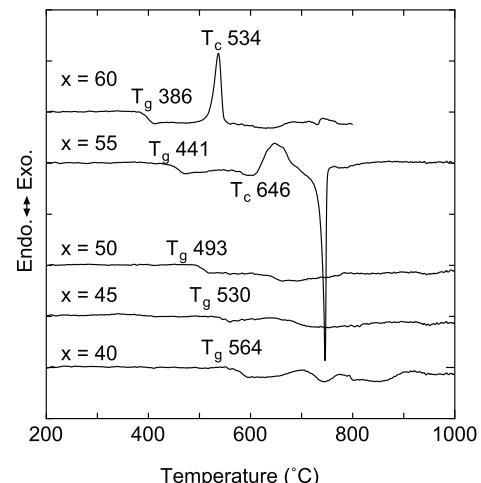


図 1. $x\text{Na}_2\text{O}-(70-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの示差熱曲線