



Na₃M₂(PO₄)₃ 型高イオン導電体の多段階相転移機構

西村真一^{1,2}, 山田淳夫^{1,2}, 井田隆³

1 東京大学 2 京都大学 ESICB 3 名古屋工業大学

キーワード：ナトリウムイオン電池，蓄電池，固体電解質

1. 背景と研究目的

固体であるにも関わらず高いイオン導電率を示す化合物は、電池やセンサーの電解質などへの応用も可能なことから、古くから研究が行われている。特にリチウムイオンあるいはナトリウムイオンの伝導能に優れた物質は、高エネルギー密度を達成しうるリチウム電池/ナトリウム電池の固体電解質として、また、それら電池の電極活物質設計の母構造として近年重要性が高まっている。本課題では、優れたナトリウムイオン導電体として知られるナシコン(Na Super Ionic CONductor: NASICON)型化合物 Na₃M₂(PO₄)₃ に見られる高イオン導電相に至るまでの多段階の相転移現象に着目し、その機構を高温その場粉末回折により詳細に明らかにすることを目的とした。本報告では、測定が行えた2種の試料の内、Na₃Fe₂(PO₄)₃ についてのみ示すこととする。

2. 実験内容

試料の粉末を外径 0.2 mm のホウケイ酸ガラスキャピラリーに充填し、適度な長さに切断した試料を封止せずにビームライン標準の試料ホルダに固定して測定を行った。波長は約 0.7 Å とした。検出器には PILATUS100K4 台を使用し、カメラ長は約 340 mm とした。温度制御にはビームラインに備えられているガス吹付け装置を用い、300 K ~ 620 K の範囲で測定を行った。

3. 結果および考察

Na₃Fe₂(PO₄)₃ の粉末回折測定を室温で行ったところ、2次元回折像においてデバイリングに沿った強度変動が大きく、結晶が粗大なために粉末回折による回折強度の精密な解析には不適と判断されたが、相転移とそれに伴う格子の変化を観測するため、高温下でのその場測定も行った。高温で測定した回折図形を一次元化した結果を Fig.1 に示す。示差走査熱測定で確認された相転移温度は既報¹と矛盾のない結果であったが、回折実験では熱測定時よりも低い温度で相転移が見られた。今後、温度校正法の改善や制御時のオーバーシュートを抑える工夫などが求められる。

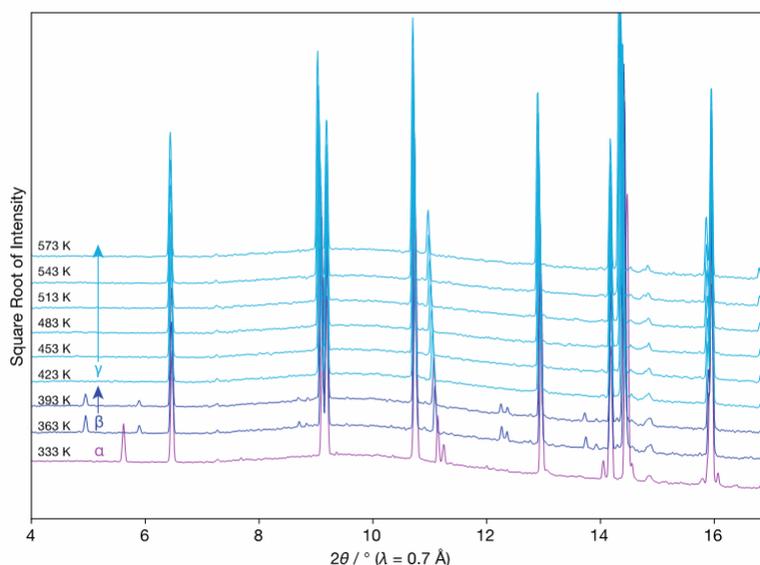


Fig.1 High-temperature *in situ* powder X-ray diffraction patterns of Na₃Fe₂(PO₄)₃.

4. 参考文献

1. V.V. Kravchenko *et al.*, *Solid State Communications* **83**(2) (1992) 149—152.