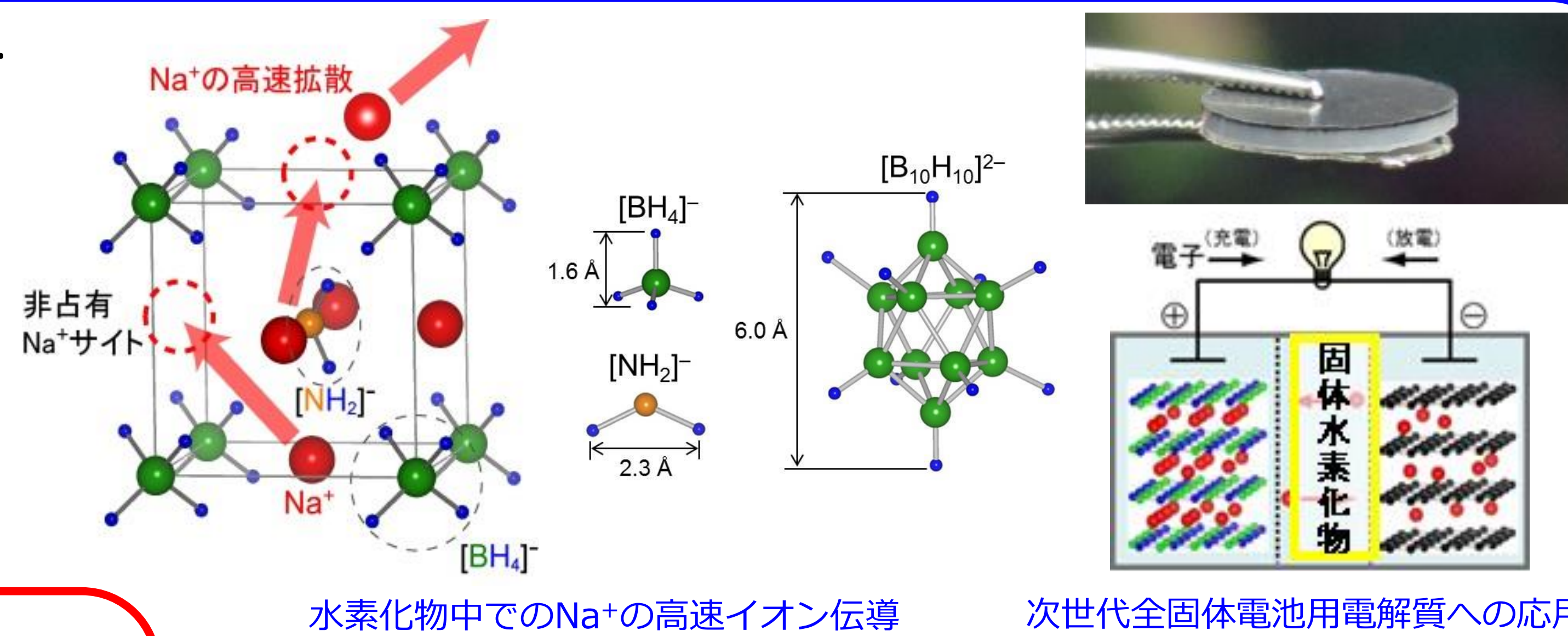


研究背景

- Na全固体電池は安全面やコスト面からLi+バッテリーに替わる次世代電池として注目されている。
- 固体電解質としての実用化の観点から、Na⁺イオン伝導率は10⁻³ S/cmが要求される。
- クロソ型錯イオンを含むNa₂B_nH_nは高温では10⁻³ S/cm以上の超イオン伝導を示すが、室温では10⁻⁶ S/cm以下の比較的低いイオン伝導率しか示さない(n=10, 12)。
- 先行研究から、NaBH₄-NaNH₂系では[BH₄]⁻と[NH₂]⁻の二つの錯イオンが結晶内で共存すること、室温におけるNaBH₄のイオン伝導率が向上することが報告されている。[1]

目的: 室温でのNa₂B_nH_nのイオン伝導率の向上

- ① ミリング&熱処理によるNa₂B_nH_nとNaNH₂の混合 (n=10,12)
- ② 加熱処理によるNa₂B_nH_nからの部分脱水素



結論

- ① [NH₂]⁻と[B_nH_n]⁻の共存と室温におけるイオン伝導率の向上を確認した。

イオン伝導率 [S/cm]	
n=10: 6×10^{-7}	$\times 10^3 \rightarrow 4 \times 10^{-4}$
n=12: 8×10^{-7}	$\times 10^2 \rightarrow 1 \times 10^{-4}$

- ② Na₂B_nH_n中のH₂含有量変化による室温におけるイオン伝導率の向上を確認した。

イオン伝導率 [S/cm]	
n=10: 6×10^{-7}	$\times 10^1 \rightarrow 1 \times 10^{-5}$
n=12: 8×10^{-7}	$\times 10^1 \rightarrow 3 \times 10^{-6}$

実験手法

- 試料
 - Na₂B₁₂H₁₂+x NaNH₂ (x=1,2,3,4)
 - Na₂B₁₀H₁₀+y NaNH₂ (y=0.33,1)
- 合成方法(Ar 雰囲気下)
 - ボールミリング
 - 5 h/Ar 1 atm
 - 熱処理
 - ミリング後
 - 150 °C /10 h/Ar 1 atm (n=10)
 - 250 °C /10 h/Ar 1 atm (n=12)
 - 部分脱水素
 - 400-600 °C /5-30 min/Vacuum
- 物性測定 (Ar 雰囲気下)
 - 粉末X線回折
 - miniflex 600
 - 交流インピーダンス
 - HIOKI IM3536(4~1 MHz)
 - ラマン分光
 - Nidcet Omega-HD
 - TG-DTA-Mass
 - Rigaku TG8120



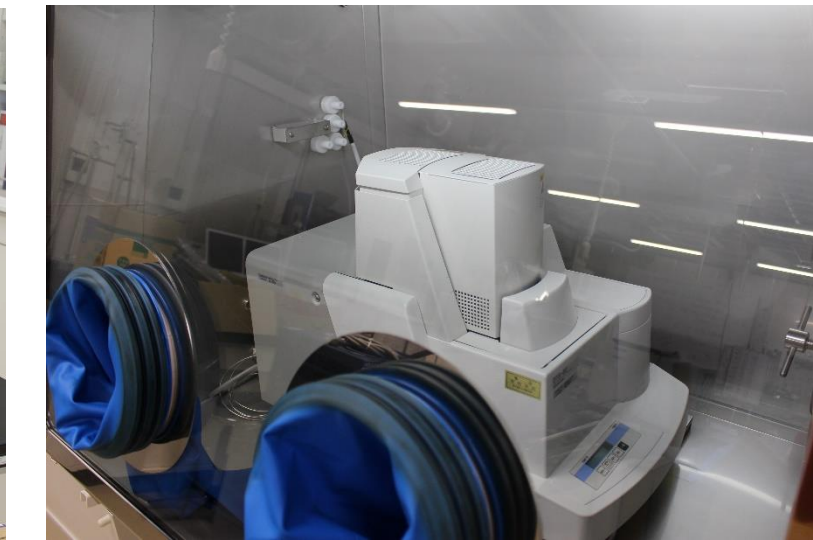
グローブボックス



高圧水素反応装置



電気化学測定



熱重量示差熱分析 in GB



ボールミリング



示差走査熱量分析



水素雰囲気インピーダンス



ガスクロマトグラフ

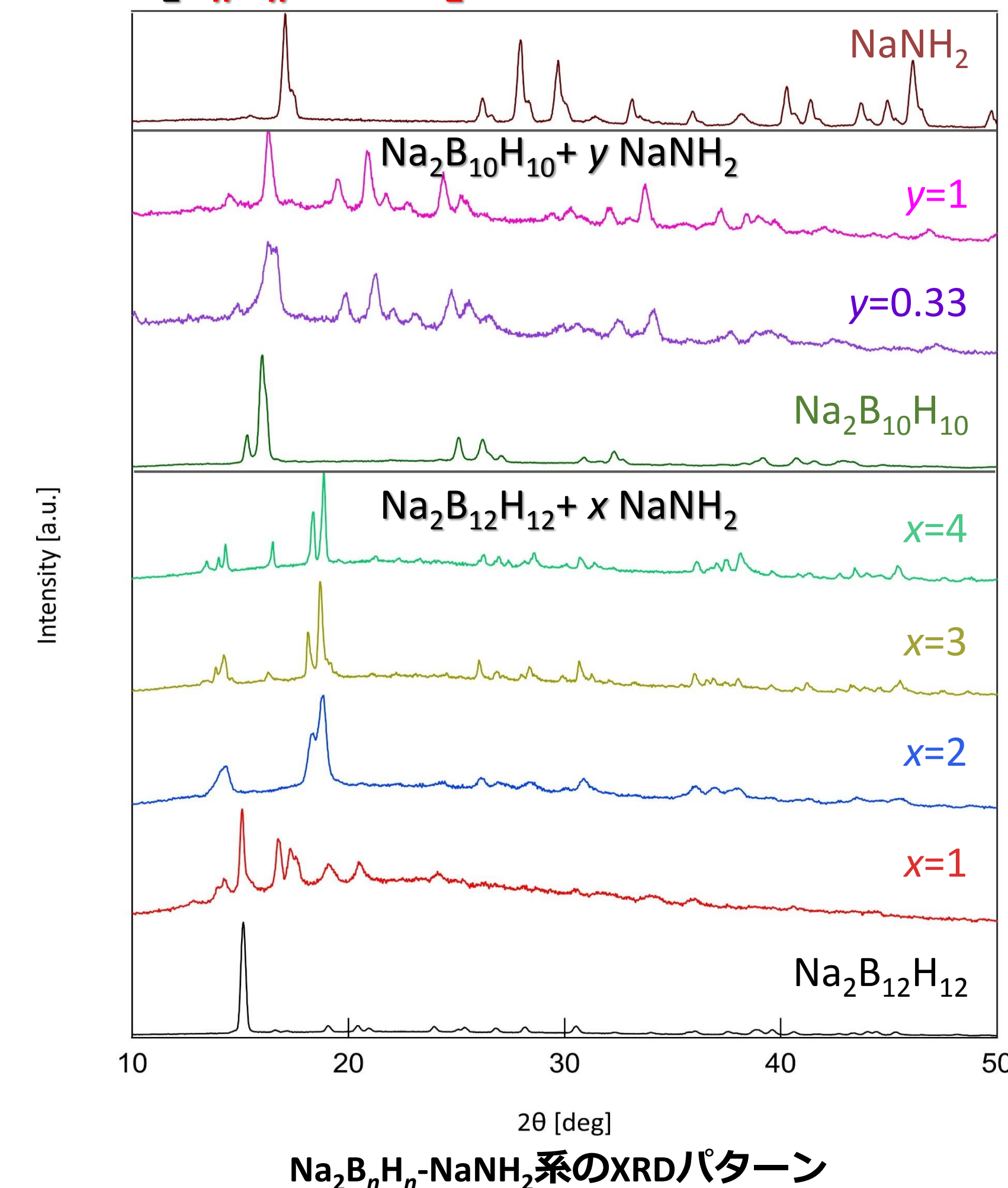


アーク溶解炉

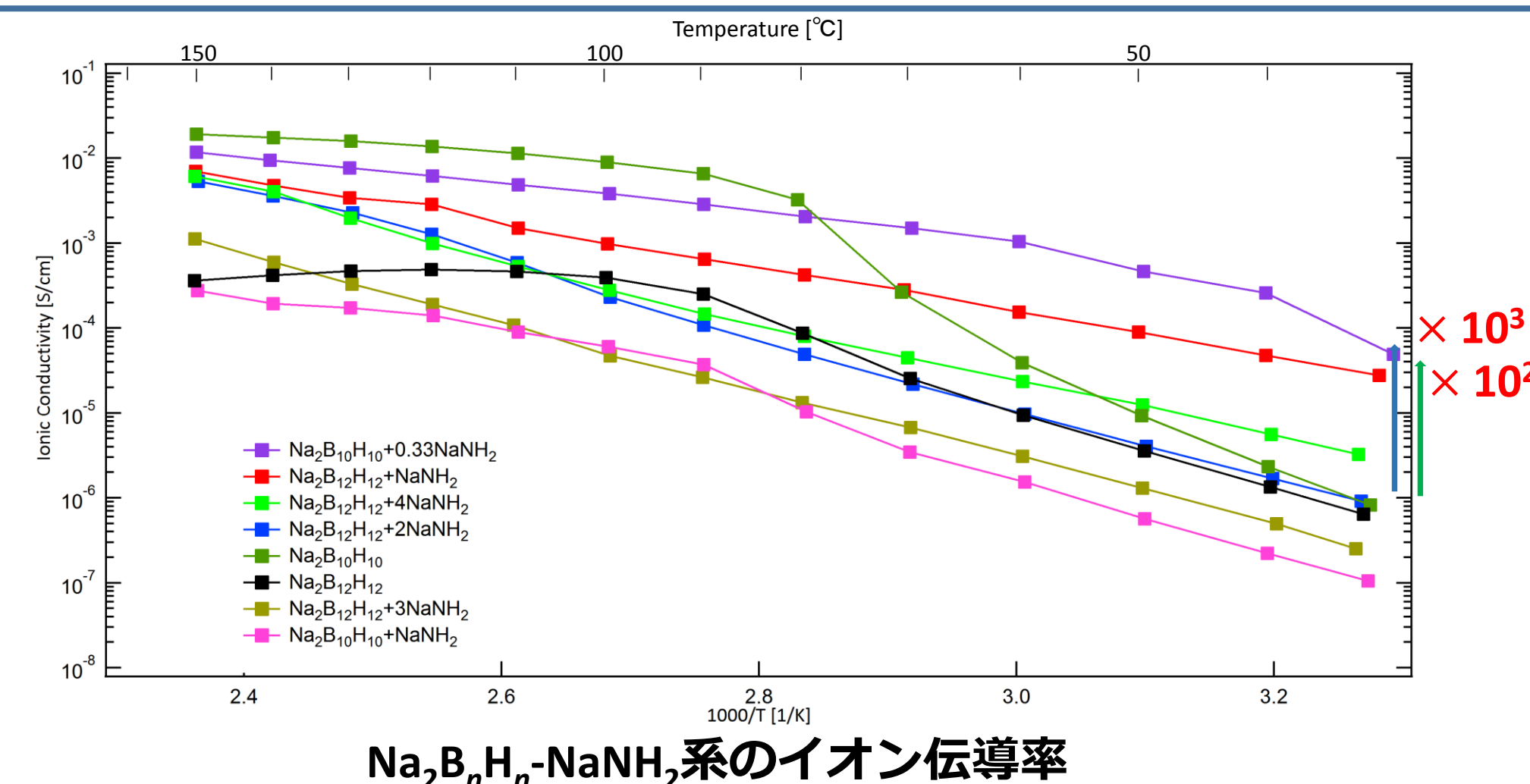
XRD

結果

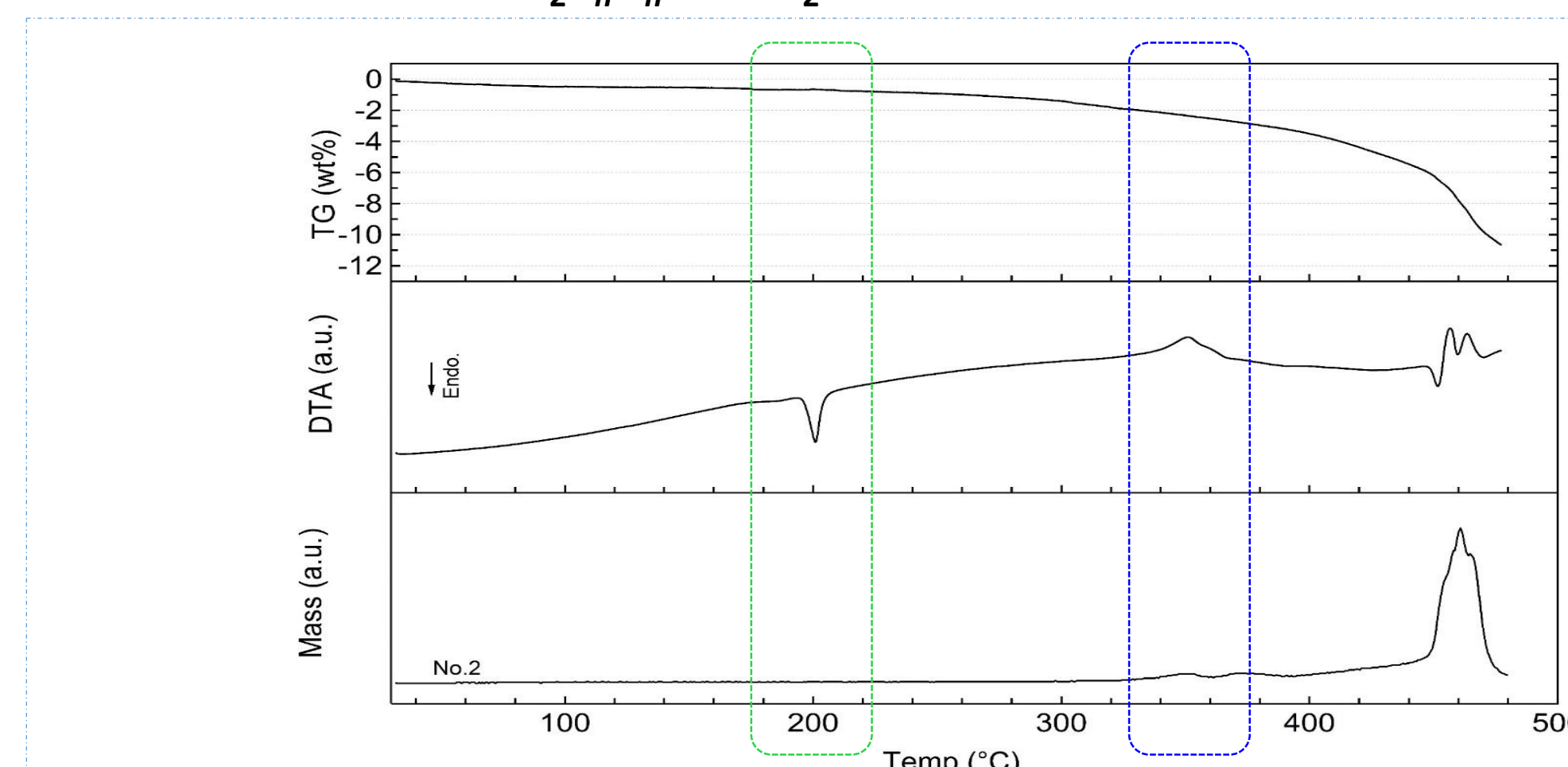
① Na₂B_nH_n-NaNH₂ 混合系



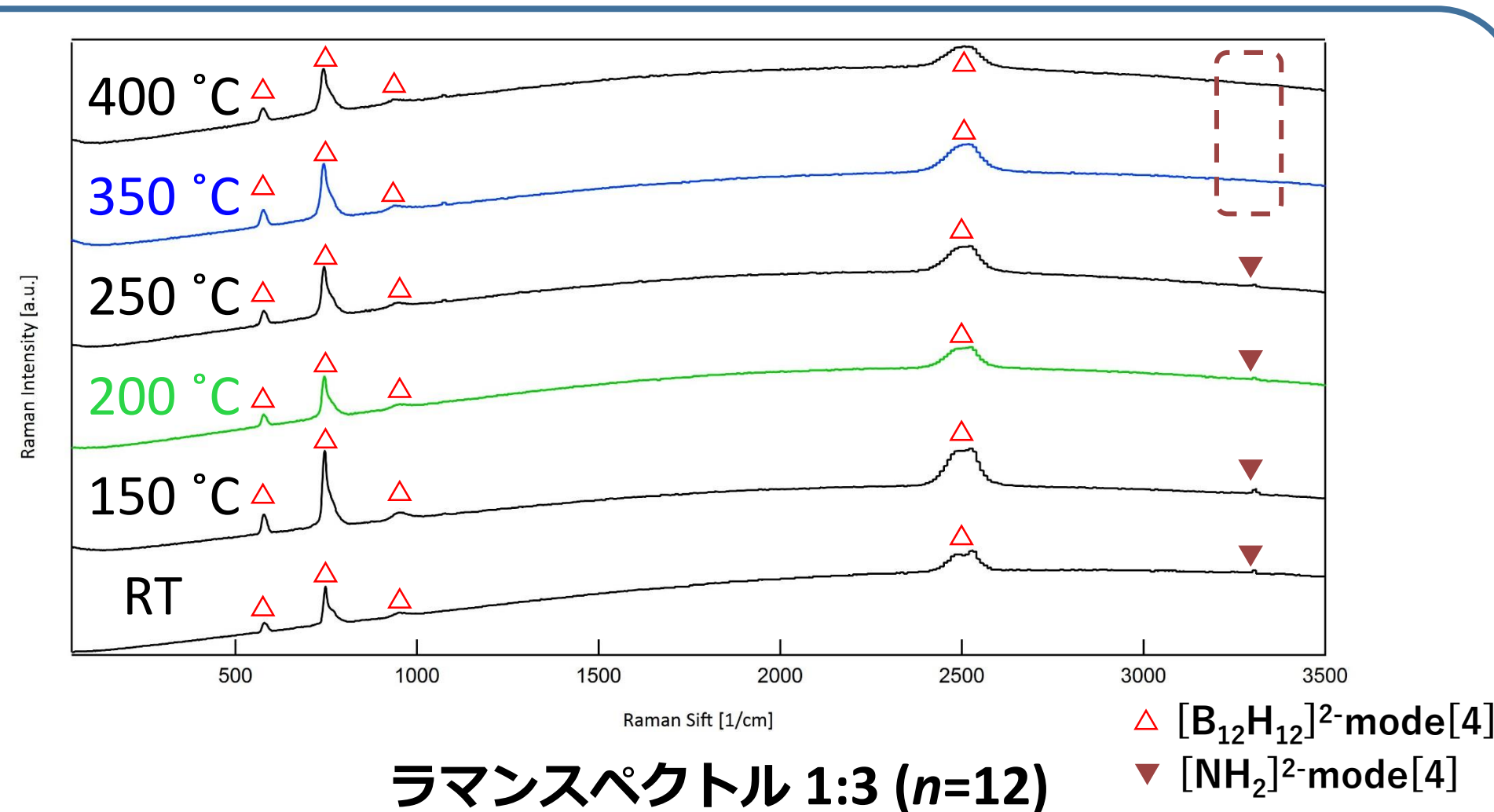
Na₂B_nH_n-NaNH₂系のXRDパターン



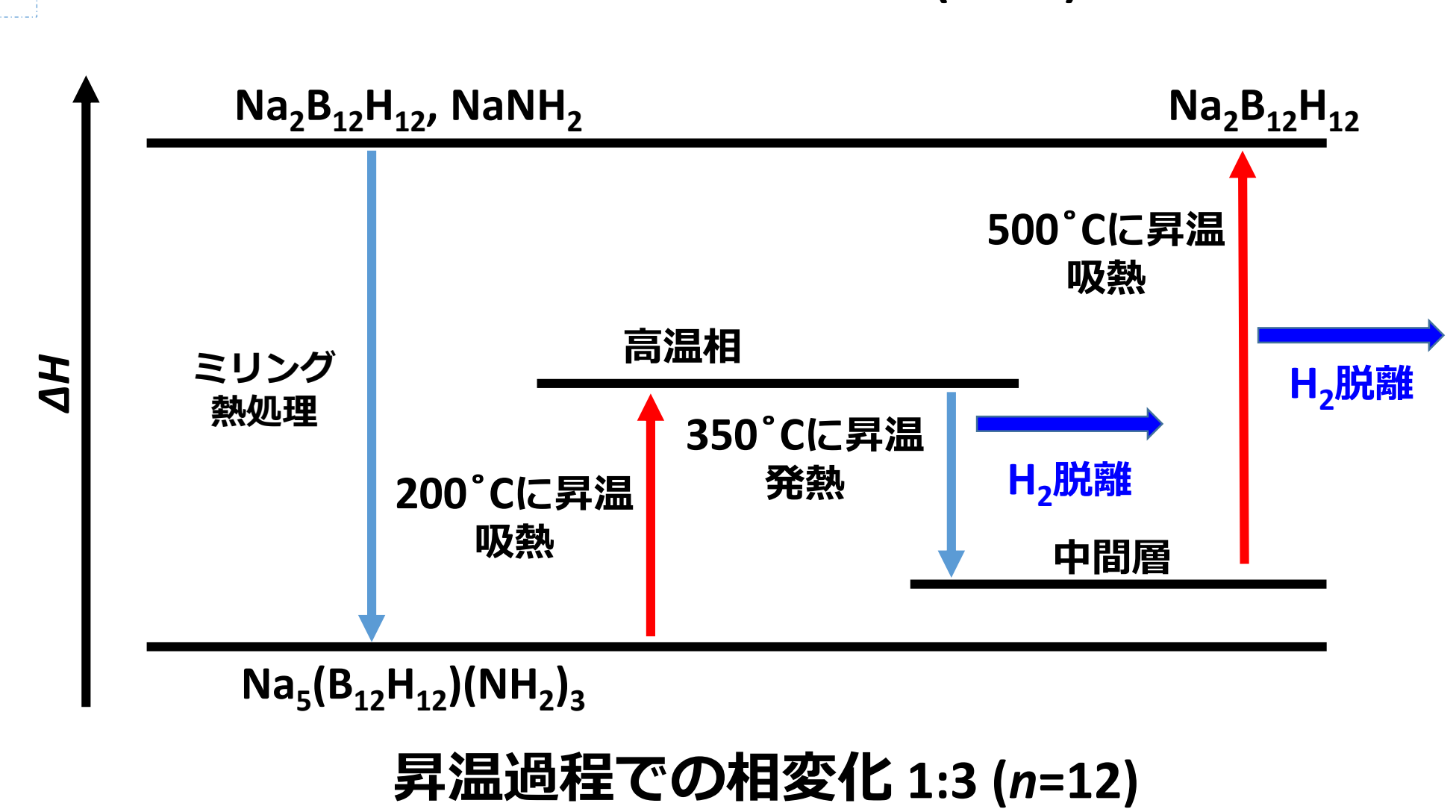
Na₂B_nH_n-NaNH₂系のイオン伝導率



TG-DTA-Mass 1:3 (n=12)

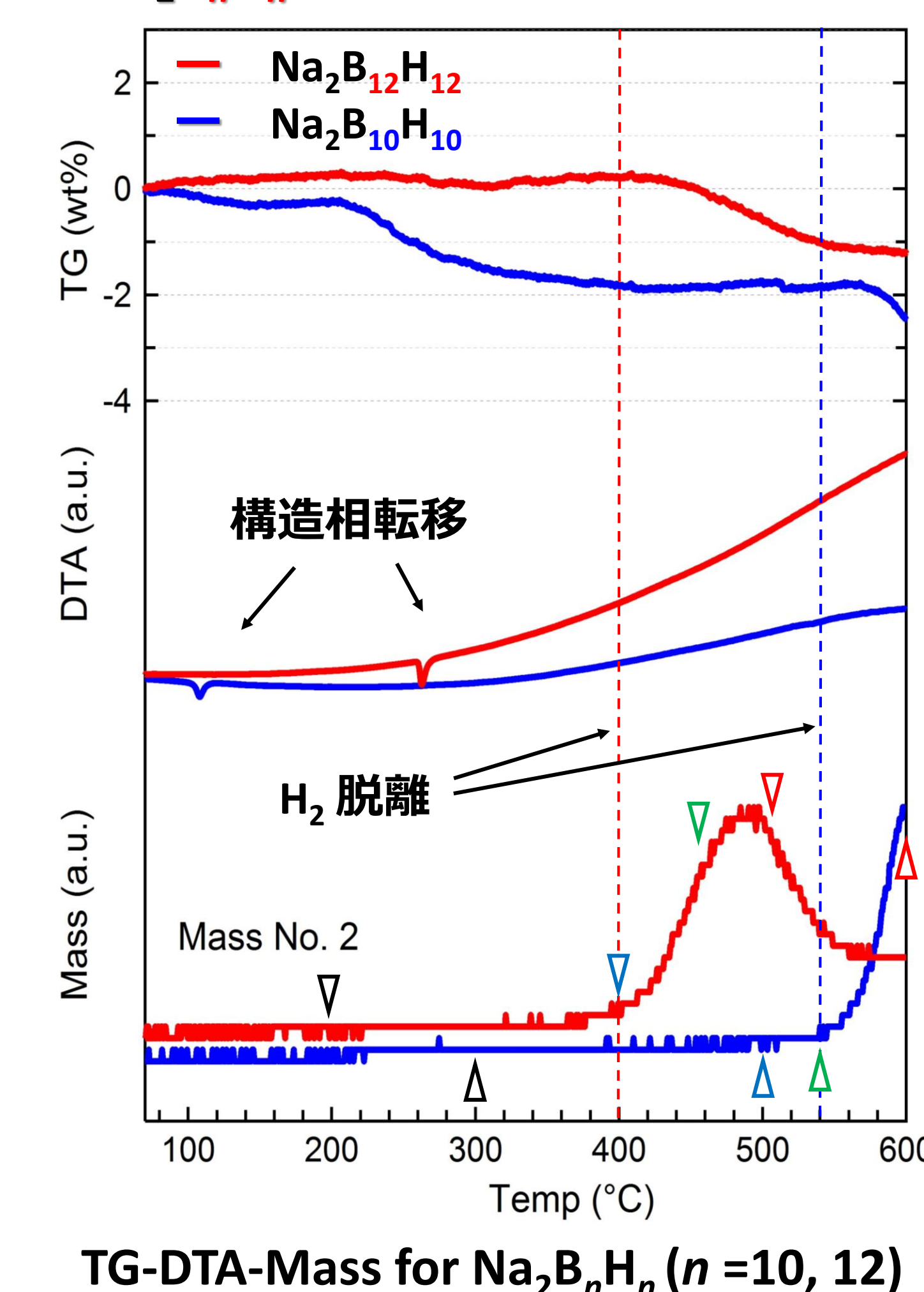


ラマンスペクトル 1:3 (n=12)



昇温過程での相変化 1:3 (n=12)

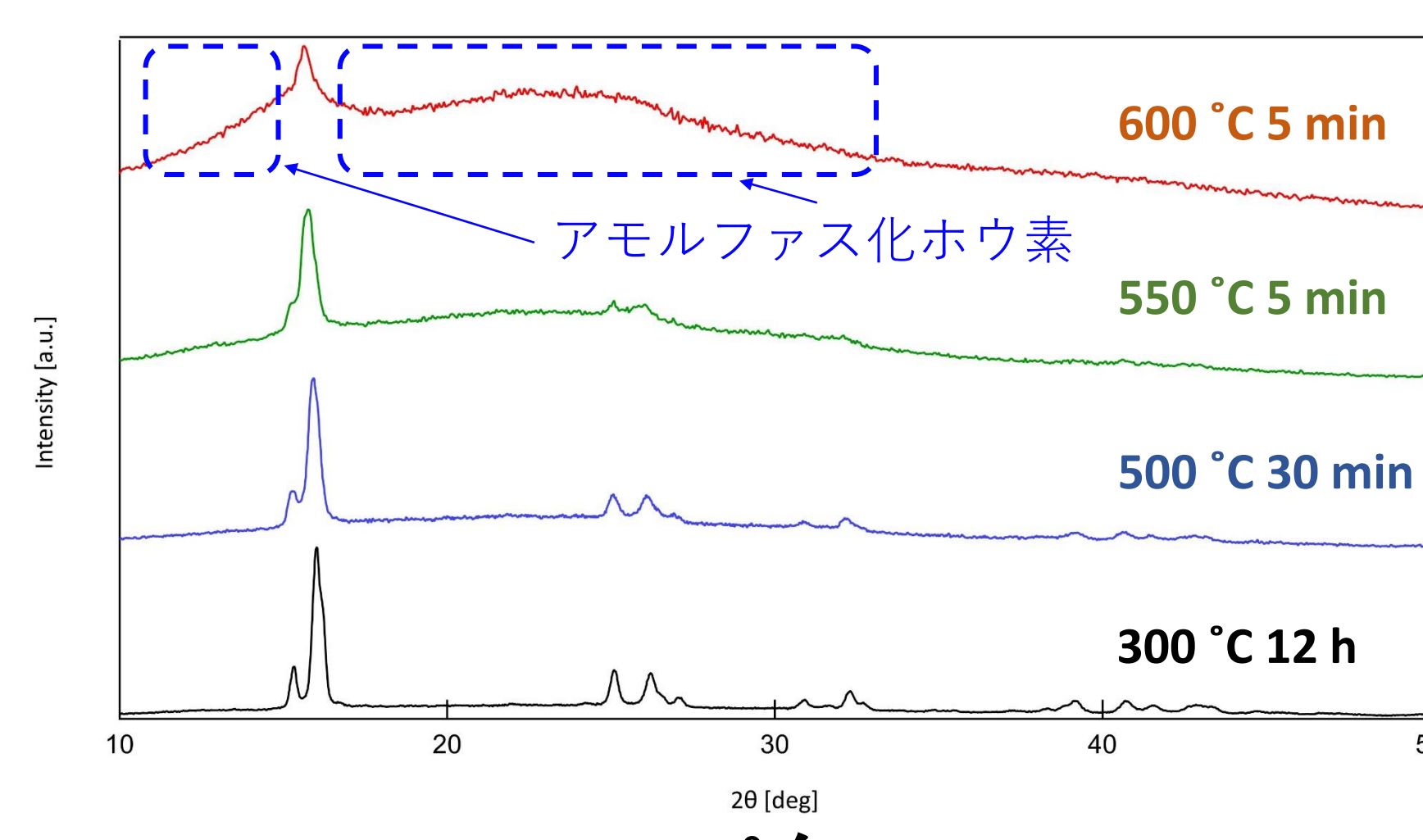
② Na₂B_nH_n からの部分脱水素



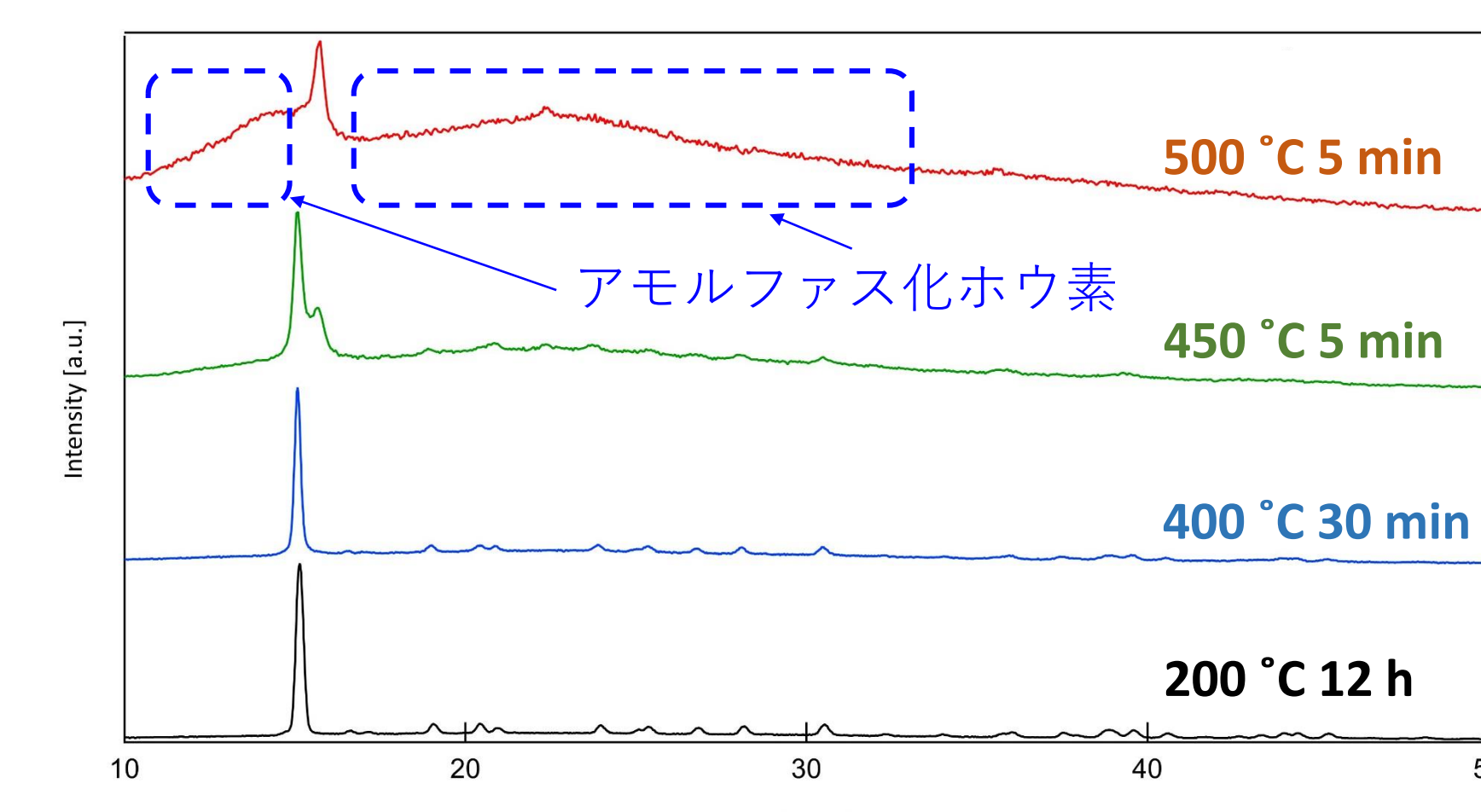
TG-DTA-Mass for Na₂B_nH_n (n=10, 12)

n=10

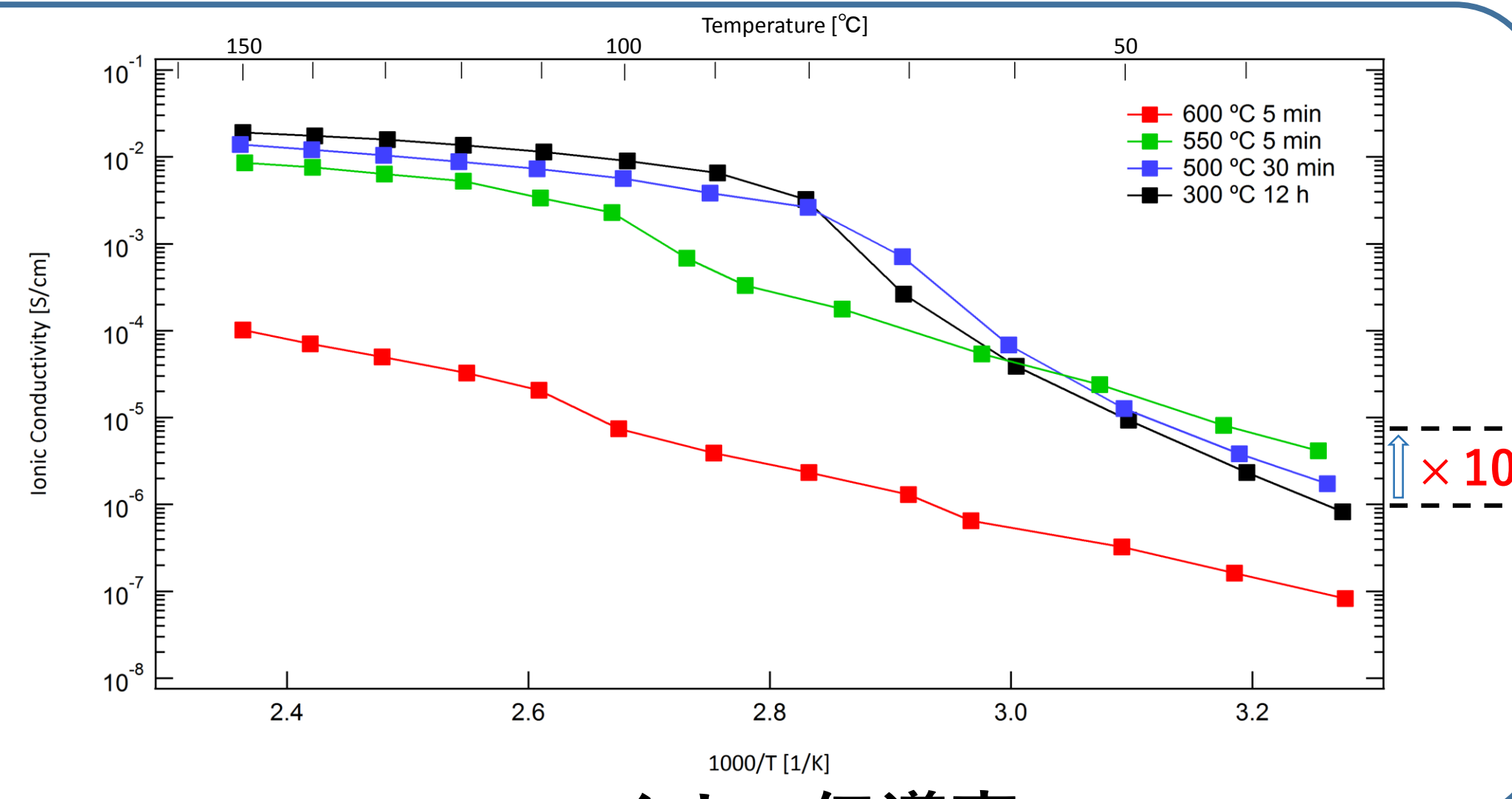
n=12



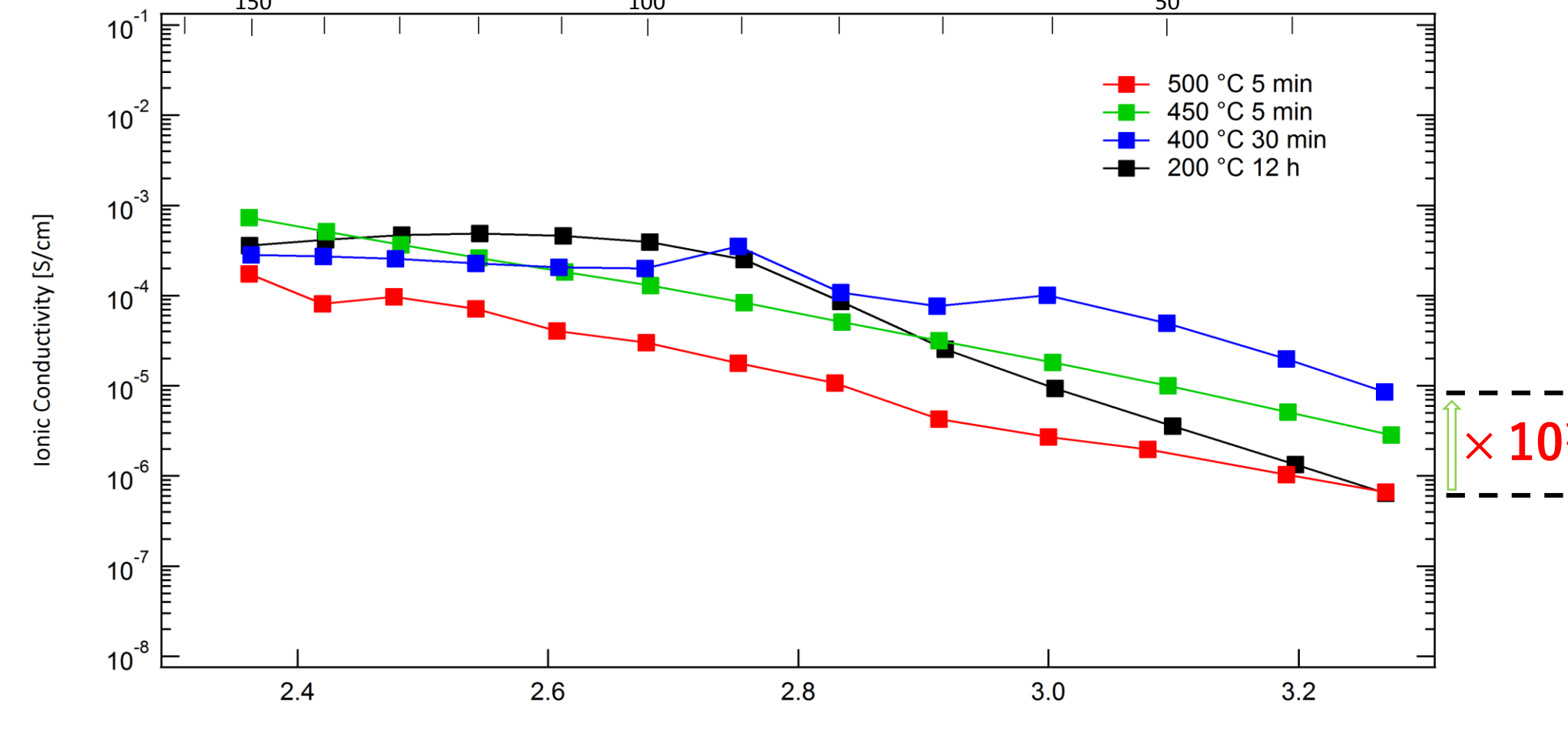
XRDパターン



XRDパターン



イオン伝導率



イオン伝導率