$NaPO_3$ ガラスを用いた液相焼結による $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ の合成

Synthesis $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ by liquid-phase sintering with $NaPO_3$ glass

長岡技術科学大学　○(D) 冀 咏錚，本間 剛，小松 高行

Nagaoka University of Technology, ○YONGZHENG JI, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

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

全固体ナトリウム電池 (Na-ASSB)はレアメタルフリーで、高い安全性が期待される蓄電デバイスである。ナトリウム超イオン伝導体 NASICON 型の $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NZSP)[1]は、高いイオン伝導性、安定性、安全性という利点を備え、最も有名な酸化物系固体電解質の一つである。しかし、NZSP は、一般的な固相反応（SSR）法では 1200°C の高温と長時間の焼成が必要となる[2]。本研究では、低いガラス転移温度(292°C)と低融点(635°C)を有する $NaPO_3$ ガラスを出発原料の 1 つとし、液相焼結(LPS)により、化学量論組成での NZSP を合成した。

試料作製は $Na_2ZrSi_2O_7$、ZrO_2、$NaPO_3$ ガラスの混合物から出発し、LPS 法で得られた試料(LPS-NZSP)の X 線回折パターンにより、NZSP 由来の回折が確認された。1000°C, 10 h で焼成した LPS-NZSP は NZSP (74%)の含有量が急速に増加し、未反応の ZrO_2(6%)が低減した。通常の固相法で合成した試料(SSR-NZSP)と比較して低温での反応促進が認められた。電気伝導性について LPS-NZSP は 100°C で 1.81 mS/cm の高い Na^+イオン伝導度と 0.18 eV の低い活性化エネルギーを示した。以上により、$NaPO_3$ ガラスは結晶粒子間の抵抗を低減し、より低い焼結温度で反応が促進すると示唆される。新しい LPE 法が NZSP の合成に有効であり、$NaPO_3$ ガラスが粒界での Na^+ の拡散に大きく寄与することが明らかとなった。

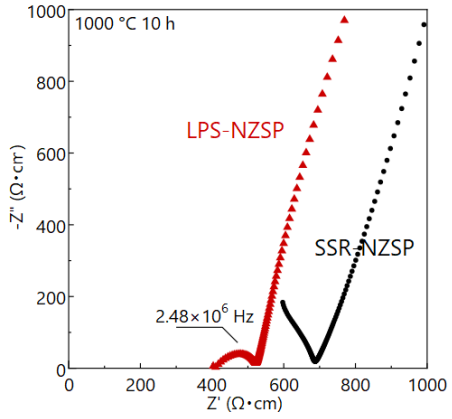

Figure 1 Nyquist plots of heat-treated samples at 1000°C for 10 h. The conductivity was collected at 100°C.

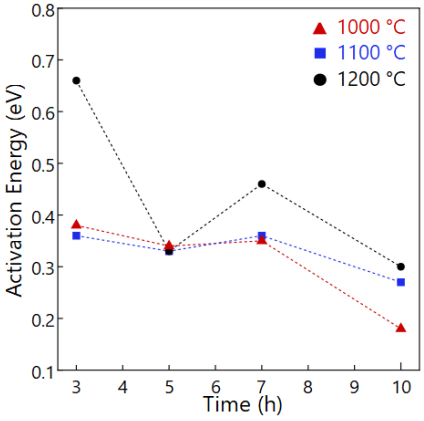

Figure 2 Activation Energy of LPS-NZSP samples

参考文献：

[1] J. B. Goodenough et al., *Mater. Res. Bull.*, vol. 11, no. 2, pp. 203–220, Feb. 1976.

[2] S. Naqash et al., *Solid State Ionics*, vol. 302, pp. 83–91, 2017.

© 2021年 応用物理学会