$Na_2Si_2O_5$ ガラスとの反応焼結による $NaZr_2(PO_4)_3$ の Na^+ 伝導性の向上

Enhance the conductivity of Na^+ of $NaZr_2(PO_4)_3$ by using the liquid phase sintering method with $Na_2Si_2O_5$ 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

Li や Co などのレアメタルを含まない全固体ナトリウム電池（Na-ASSB）は、有望なエネルギー貯蔵システムと考えられている。酸化物固体電解質は比較的湿度に敏感ではないため[1]、窒化物、炭化物、または硫化物よりも空気および高温で安定している。ナトリウム超イオン伝導体 NASICON 型の $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NZSP)[2]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。以前の報告では、$Na_2ZrSi_2O_7$、ZrO_2、$NaPO_3$ ガラスの混合物から出発し、液相焼結法(LPS)で化学量論の NZSP を合成した[3]。今回は $NaPO_3$ ガラスより高融点(872°C)かつ高粘度の $Na_2Si_2O_5$ ガラスを選択し、化学量論の NZSP を合成した。

原料は $NaZr_2(PO_4)_3$(NZP)と $Na_2Si_2O_5$ ガラスから出発し、合成してみた。X 線回折パターンにより、NZSP 由来の回折が確認されず、NZP と SiO_2 の回折が確認された。格子パラメーターの精密化により、$Na_2Si_2O_5$ のナトリウムイオンが NZP に取り込まれたと考えられる。1200°C, 10 h で焼成した複合体が最も密度の高い断面を示した。また、室温での最適化されたイオン伝導度は 8.9 $\times 10^{-6}$S cm^{-1} で、測定温度を 180°C に上げた場合、2.1$\times 10^{-3}$ Scm^{-1} の高いイオン伝導度を達成した。活性化エネルギーは 0.42 eV であり、純粋な NZP より 16%減少した。ここで、液相焼結法による選択されたガラス材料を用いた固体電解質セラミックの合成は、固体酸化物電解質の導電性を改善するための最適化可能な焼結法といえる。

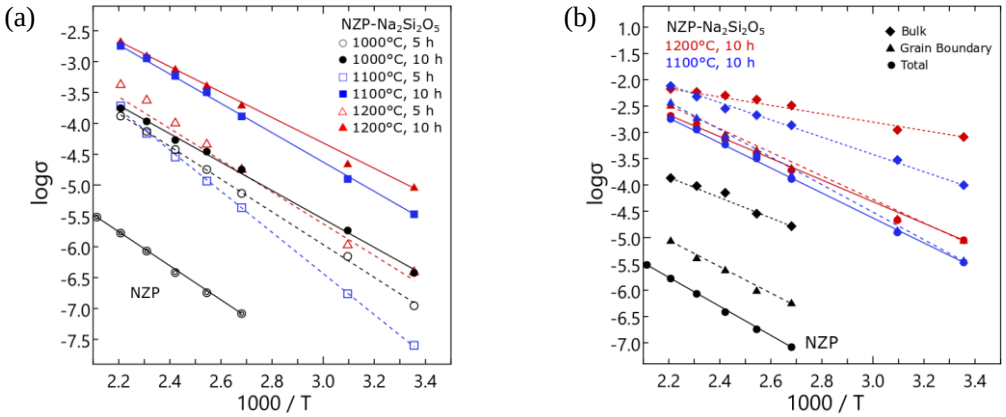

Figure 1 (a) Arrhenius plots for ionic conductivity of the samples; (b) Arrhenius plots for bulk, grain boundary and total ionic conductivities of pure NZP and NZP-$Na_2Si_2O_5$ sintered in 1200°C, 10 h and 1100°C, 10 h.

参考文献：

[1] M. V. Reddy et al., *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–80, 2020.

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

[3] Y. Ji et al., *Materials (Basel).*, vol. 14, no. 14, 2021.

© 2022年 応用物理学会