

結晶化ガラスを用いた全固体 Na イオン二次電池の開発

(日本電気硝子株式会社) ○山内英郎

Development of all-solid-state Na ion battery fabricated with glass ceramic / Hideo Yamauchi (Nippon Electric Glass Co., Ltd.) / We have developed an all-solid-state Na ion battery fabricated with $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ glass ceramic as a cathode and β "-alumina as a solid electrolyte. The $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glass precursor is co-fired with a β "-alumina sheet to obtain a strong bonded boundary through heat treatment by softening, flowing, and crystallizing the glass. The performance of this battery is equivalent to that of a normal liquid electrolyte NIB cell.
 問合せ先: hdyamauchi@neg.co.jp

1. 緒言

Li イオン二次電池(LIB)は、電気自動車など大型・大容量かつ軽量な電源として開発が盛んである。一方、可燃性の有機系電解液の使用による発火や Li 資源の安定的な供給などの課題を有する。この課題への対応として安全性の高い酸化物系固体電解質を用いた全固体 Na イオン二次電池の開発に取り組んだ。

Na イオン二次電池(NIB)用正極活物質として機能する $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (NFP)結晶を析出するガラスが、長岡技科大 本間らによって見出され、有機系電解液を用いた NIB において 88mAh/g(理論容量比 90%)という良好な電池特性を有することが報告されている[1]。本ガラスが結晶化処理の際に軟化流動する特性に着目した。

固体電解質として電解液と同等のイオン伝導性を有する β "-alumina を用い、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの熱処理条件などを最適化することで焼成一体化させ部材間にイオン伝導パスを形成することに成功した。本プロセスにより作製した全固体 NIB の電池特性について報告する。

2. 実験方法

正極活物質前駆体である $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス粉末は、原料を熔融・急冷し粉碎して作製した。導電助剤として Acetylene Black、固体電解質として β "-alumina 粉末を得られたガラス粉末と混合し正極合材を作製した。さらにバインダと有機溶剤を添加しペースト化して基材となる固体電解質の β "-alumina に塗布・乾燥して、4% H_2/N_2 雰囲気中で焼成することで電極を焼結させた。対極に金属 Na を用いてハーフセルを試作した。

3. 結果と考察

Fig.1 に正極活物質前駆体であるガラス粉末と、焼成後の結晶化ガラス粉末の XRD パターンを示す。焼成により正極活物質として機能する NFP 結晶が析出する。

Fig.2 に正極合材と固体電解質の焼成後の破断面の SEM 像を示す。正極合材中のガラス粉末の軟化流動により合材内部および合材-固体電解質界面で良好な融着状態が得られた。

Fig.3 に全固体 NIB と、有機系電解液を用いた NIB の初回充放電特性を示す。全固体 NIB は 30°C において平均電圧 2.9V で作動し、電解液系 NIB に匹敵する電池特性が得られた。ガラスの軟化流動により良好なイオン伝導パスが形成されたことにより本充放電特性が得られたものと考えられる。

今回、ガラスの軟化流動および結晶化を利用することで部材間のイオン伝導パスの形成と活物質化とを両立させた全固体電池の作動を確認した。当日は、充放電過程における結晶化ガラスの可逆的な結晶構造の変化や繰り返し充放電した際のサイクル安定性についても報告する。

1) T. Honma *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120**, 344 (2012).

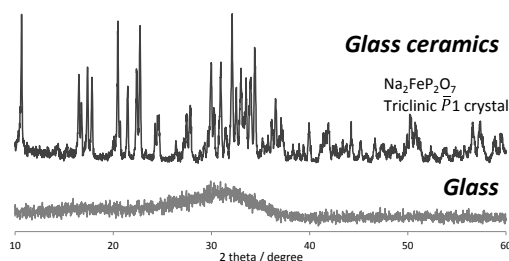


Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glass and $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ glass ceramic (NFP g.c.).

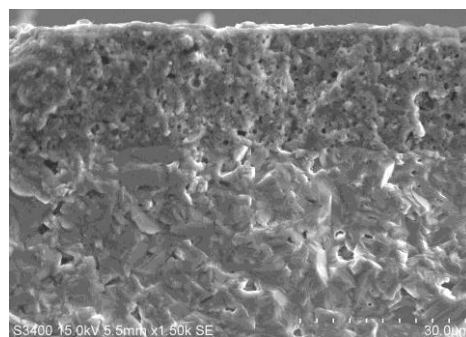


Fig.2 Cross-sectional SEM image of cathode composite (NFP g.c.+ β "-alumina +AB) and solid electrolyte.

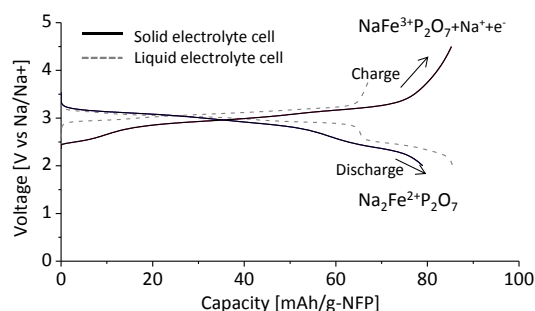


Fig.3 Initial charge-discharge curves of solid electrolyte (β "-alumina) cell and liquid electrolyte (1M NaPF_6 in EC/DEC) cell using $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ g.c.