

全固体 Na イオン二次電池の結晶構造解析によるサイクル特性調査

(日本電気硝子株式会社) ○角田啓・池尻純一・山内英郎・佐藤史雄
 (産業技術総合研究所) 坂本太地・池内勇太・柳田昌宏・(長岡技術科学大学) 本間剛
 Operando XRD analysis of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ glass ceramic cathode for all-solid Na-ion battery

○ Kei Tsunoda, Junichi Ikejiri, Hideo Yamauchi, Fumio Sato (Nippon Electric Glass), Taichi Sakamoto, Yuta Ikeuchi, Masahiro Yanagida (AIST Kansai), Tsuyoshi Honma (Nagaoka University of Technology)
 E-mail: ktsunoda@neg.co.jp

1. 緒言

近年、Liイオン電池は電気自動車(EV)など大型・大容量電池向けに開発が盛んに行われている。一方でLiイオン電池の課題としてLiの需要拡大による価格高騰や可燃性電解液使用による発火の危険性が指摘されており、用途の拡大や大型化に伴いこれらの問題は深刻化すると予想される。この解決策として我々は不燃性固体電解質を用いた全固体Naイオン電池(NIB)を提案している。これまでに我々はNIB用正極活物質として機能する $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶^(1,2)を析出するガラスの軟化流動を利用し、安全性の高い酸化物系固体電解質と一体化した全固体NIBを室温で作動させることに成功している^(3,4)。今回、この全固体NIBのサイクル安定性をOperando XRD測定により充放電過程の正極活物質の結晶構造の観点から評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

正極活物質の前駆体として $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの原料を熔融・急冷し所望のガラスを作製した。このガラスを粉碎した粉末と固体電解質の β'' -alumina粉末、導電助剤のAcetylene Blackを混合した正極合材のペーストを作製した。このペーストを固体電解質の β'' -alumina基板表面上へ塗布し、焼成することで正極合材中のガラス粉末を軟化流動させ固体電解質層と一体化した。負極としてNa金属を用いて全固体電池を作製した。充放電過程における正極活物質の結晶構造の変化を評価するために全固体NIBをBe窓付きセルに封止し、Operando XRD法を用いた。

3. 結果と考察

試作した電池は平均電圧2.8 V、初回放電容量79 mAh/g(常温、0.005 mA/cm²)で理論容量比83%を示した。500サイクル目の放電容量は70 mAh/gで容量維持率88%を示し良好なサイクル特性を示した。正極合材中のガラスの軟化流動により固体電解質と正極合材間で良好で安定なイオン伝導パスが形成されたため本特性が発現・維持したと考える。

Fig.1にOperando XRDから得られた $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の113面のピーク変化を示す。結晶の格子定数を反映する回折ピーク角度は充放電の容量と対応して変化し、充電時に高角度側にシフトし、放電時に低角度側にシフトした。この変化は充放電に伴う結晶格子中の Na^+ の移動によるもので、充電時は Na^+ が脱離し格子が収縮し、放電時は Na^+ が挿入され格子が膨張することに起因すると考える。充放電に伴うこの格子定数の変化から結晶の体積変化量は3.8 vol%と算出された。この値は LiCoO_2 など実用化されている正極材料と同程度である。また充放電に伴う新たな反応相や結晶構造の乱れを示すピーク強度の低下は認められず、20サイクル後も可逆的なピークシフトを示した。

以上のように、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶化ガラスは充放電に伴う Na^+ の挿入・脱離に対して構造が可逆的に変化することから原理的にサイクル特性が良好であることを明らかにした。今後、電池設計の最適化によりサイクル特性や出力特性などの改善が期待できる。

参考文献

- 1) T.Honma *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120**, 344 (2012).
- 2) T.Honma *et al.*, *J. Power Sources* **227**, 31 (2013).
- 3) 山内ら, 第58回電池討論会(2017)2C07.
- 4) 角田ら, 第59回電池討論会(2018)1B27.

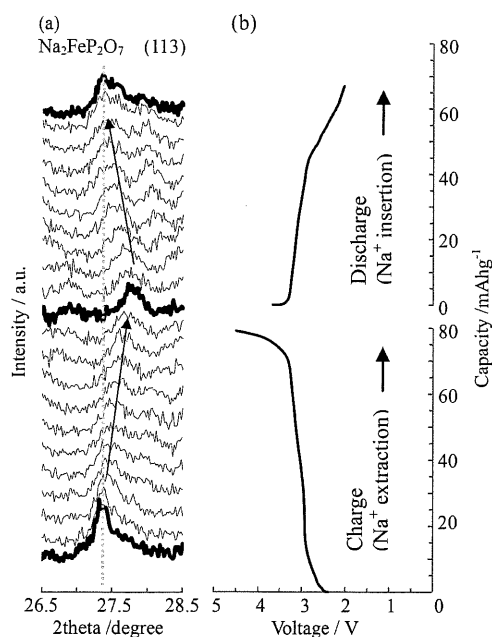


Fig.1 (a) Operando XRD patterns for $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (113), (b) charge-discharge curves of all-solid-state cells using $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ glass ceramic obtained by Operando XRD. (40kV, $\text{CuK}\alpha$)