

# 全固体Naイオン二次電池の創製

(日本電気硝子株式会社) ○山内英郎, 池尻純一, 佐藤史雄, 大下浩之

## Development of all-solid-state Na ion battery fabricated with glass ceramic.

Hideo Yamauchi, Junichi Ikejiri, Fumio Sato, Hiroyuki Oshita

Nippon Electric Glass Co., Ltd., 2-7-1Seiran, Otsu, Shiga, 520-8639, Japan

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  $\beta''$ -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  $\beta''$ -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.

### 1. 緒言

Liイオン二次電池(LIB)は、モバイル機器だけでなく電気自動車等の分野でも高容量で軽量な電源として用いられている。一方で LIB は可燃性の有機系電解液の使用による発火やリチウム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我々は全固体 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ている。この結晶化ガラスは有機電解液を用いた 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<sup>[1]</sup>。

今回、我々は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能を有する $\beta''$ -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を最適化することにより焼成一体化し、部材間に良好な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 の原理的な検証とその試作プロセスおよび電池特性の評価結果について報告する。

### 2. 実験方法

正極活物質前駆体である  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの原料を大気雰囲気中 1250°Cで溶融し急冷することでガラス化させた後、粉碎してガラス粉末を作製した。導電助剤として Acetylene Black、固体電解質として $\beta''$ -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。この合材に PPC バインダ、NMP 溶剤を添加しペースト化して基材となる固体電解質である $\beta''$ -alumina 表面に塗布・乾燥し、 $\text{N}_2/\text{H}_2$ (96/4 v/v%)雰囲気中 550°Cで焼成することで電極を焼結させた。対極に金属 Na を貼り付け、CR2032 型コインセルを作製した。電池特性は定電流充放電により評価した。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に正極活物質前駆体である  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  ガラス粉末と、焼成後の結晶化ガラス粉末の XRD パターンを示す。焼成前は結晶に帰属されるピークは確認されず非晶質であるが、焼成により正極活物質として機能する NFP 結晶が析出していることがわかる。

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 の初回充放電特性と、電解液(1M  $\text{NaPF}_6$  in EC/DEC=1/1 v/v%)系を用いた NIB の初回充放電特性を示す。試作した全固体 NIB は充放電レートに改善の余地はあるものの 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、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの軟化流動および結晶化を利用し、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 NIB の作動を確認した。本手法により高い安全性とエネルギー密度を持つ全固体 NIB の開発につながることを期待される。

### 謝辞

本開発にあたり多大なご協力・ご助言を賜りました長岡技術科学大学 小松高行教授、本間剛准教授に深く感謝申し上げます。

### 参考文献

1) T. Honma *et al.*, *APL Mater.* **1**, 052101 (2013).

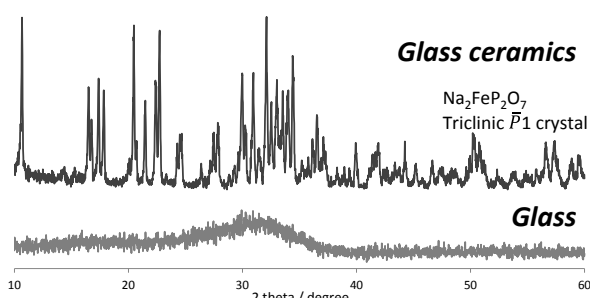


Fig.1 X-ray diffraction patterns of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  glass and  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  glass ceramic (NFP g.c.).

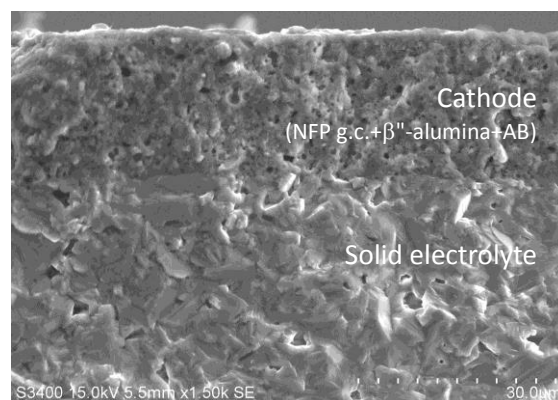


Fig.2 Cross-sectional SEM image of cathode composite (NFP g.c.+  $\beta''$ -alumina +AB) and solid electrolyte.

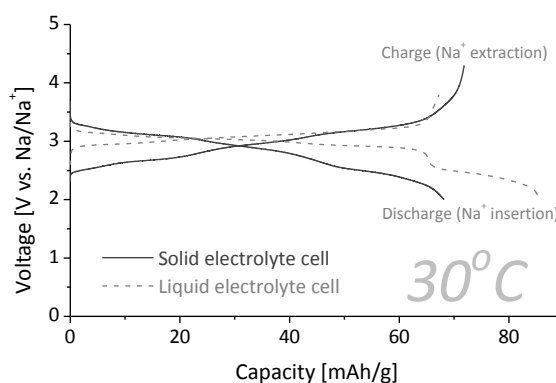


Fig.3 Initial charge-discharge curves of solid electrolyte ( $\beta''$ -alumina) cell (1/100C) and liquid electrolyte (1M  $\text{NaPF}_6$  in EC/DEC) cell (1/10C) using  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  g.c.