# $Na_2Fe_xNi_{1-x}P_2O_7$ 結晶化ガラスと $NaPO_3$ ガラスとの複合化

## Hybridization of the $Na_2Fe_xNi_{1-x}P_2O_7$ glass-ceramic and $NaPO_3$ glass

長岡技術科学大学[1] ○(D)冀 咏錚[1], 本間 剛[1], 小松 高行[1]

Nagaoka University of Technology[1], ○JI YONGZHENG[1], Honma Tsuyoshi[1], Komatsu Takayuki[1]

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

ピロリン酸塩 $Na_2MP_2O_7$ はナトリウムイオン二次電池の正極材料として有望で、安定な網目構造であるため、三次元的ナトリウムイオンの拡散を示す。このうち、$Na_2FeP_2O_7$ 結晶化ガラスによる正極は放電電圧 3.0 V、初期放電容量 88 mAh/g であるため、ナトリウムイオン二次電池の正極材料として機能することを広く認められている。本研究ではさらなる放電電位の向上を期待し、ピロリン酸塩 $Na_2MP_2O_7$ 系の高いポテンシャルを有する $Na_2NiP_2O_7$ に着目し、$Na_2NiP_2O_7$ ガラスの結晶化機構の解明と、正極を活性化する方法を提案し電気化学特性を評価した。

$Na_2NiP_2O_7$ を活性化する方法は、$Na_2NiP_2O_7$ 正極活物質に対して、6.0 V までの充電電位の窓を広げることである。$Ni^{2+}$の酸化還元電位はすでに電解液 $NaPF_6$ の分解電位を超えたため、固体電解質を用いて、全固体ナトリウム電池を試作した。正負電極と固体電解質の間の界面抵抗を改善するために、$NaPO_3$ ガラスの低温軟化流動の特徴を利用し、緻密な焼結体を形成した。作製したナトリウム全固体電池は充電の際に、約 4.2 V、4.6 V および 4.8 V の三つの $Ni^{2+/3+}$由来の酸化ピークを得られた。したがって、全固体電池にして電解液の分解が無ければ、高電圧で酸化還元できることを実証した。

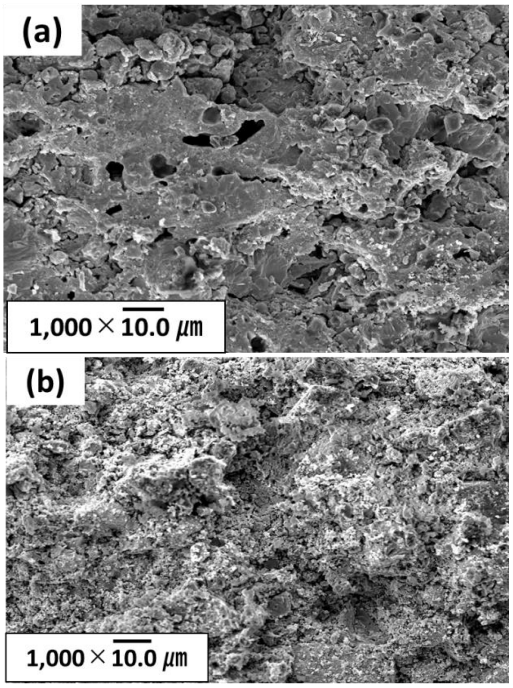


Fig. 1 (a) $Na_2NiP_2O_7$ 結晶化ガラスと $NaPO_3$ ガラスの複合体の SEM 断面観察; (b) $Na_2NiP_2O_7$ 結晶化ペレットの SEM 断面観察

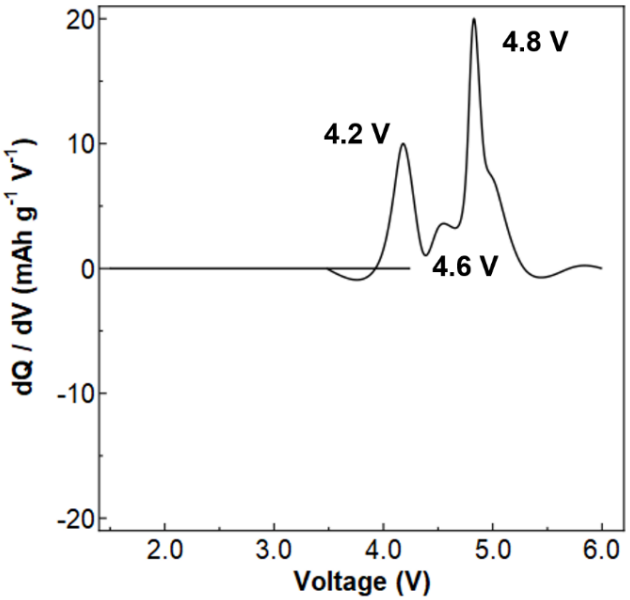


Fig. 2 ナトリウム全固体電池の dQ/dV プロット