## レーザー照射によるマリサイト型 NaFePO₄の ガラス化と固体電解質への接合

Vitrification of maricite NaFePO4 by laser irradiation

and its adhesion to solid electrolytes

長岡技科大,<sup>O</sup>(D)平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行

## Nagaoka Univ. Tech., °Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

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

マリサイト NaFePO4 結晶は、理論容量が 155mAhg<sup>-1</sup> と高いこと から、ナトリウムイオン電池 (SIB)の正極材料として期待されて いる。しかし、NaFePO4 結晶は、Na<sup>+</sup>イオンの伝導経路を持たない ため、正極材料としては不活性である。また、酸化鉄を過剰に含 むため、一般的な溶融急冷法ではガラス化が困難である[1]。本研 究では、全固体 SIB の創製を目的としている。酸化物系全固体電 池の開発において、活物質と固体電解質間に抵抗の小さい

Na イオン伝導性界面を形成することは重要である。我々 Fig. は、レーザーを用いた局所加熱による Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶のガ ラス化と固体電解質との一体化を報告している[2]。今回、 NaFePO<sub>4</sub>のガラス化と従来の熱処理では困難である NaFePO<sub>4</sub>-固 体電解質間の緻密な接合界面の形成を達成したことを報告する。

レーザーには連続発振型の Yb:YVO<sub>4</sub> レーザー (λ=1080 nm) を用いた。固体電解質の NASICON 型 Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (NZSP)

と NaFePO4、グラファイトをボールミルにより粉砕、混合 したのちに正極ペーストを作製した。固体電解質基板に正 極ペーストを塗布し、上から2次元的にレーザー照射(出 NaFePO<sub>4</sub> After laser irradiation • Unknown Before laser irradiation • Unknown NaFePO<sub>4</sub> 10 30 50 70 20 (deg.)

Fig.1 XRD patterns of pristine NaFePO<sub>4</sub> ceramic and laser-induced part.



Fig.2 Cross-sectional SEM image of the interface between the cathode and the solid electrolyte.

カ0.35 W, レーザー径90 μm, 走査速度1 mms<sup>-1</sup>)することで正極合材中のNaFePO4を溶融急冷し、 一体化した。同様の条件でレーザー照射した NaFePO4 焼結体表面の構造変化を XRD により評価 した。Fig.1 に NaFePO4 とレーザー照射後の NaFePO4 の XRD パターンを示す[3]。レーザー照射後 の NaFePO4 に見られた回折パターンの回折強度は著しく低下しており、レーザー照射による溶融 急冷により、再結晶化が抑制されていることがわかった。Fig.2 に正極合材と固体電解質をレーザ 一照射により一体化した試料の破断面の SEM 像を示す。緻密な接合界面を形成できていることが わかる。また、負極に Na 金属を用いて全固体電池を試作し、室温で動作することを確認した。

[1] S. Nakata et al., J. Non-Cryst. Solids, vol. 450, pp. 109–115, 2016.

[2] M. Hiratsuka et al., Int. J. Ceram. Eng. Sci., vol. 2, no. 6, pp. 332–341, 2020.

[3] M.Hiratsuka et al., J. Alloys Compd., (inpress).