

TiO₂系酸化物ガラス負極を用いた NIB 特性

(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

Electrochemical properties of TiO₂ oxide glass anode for Na-ion Batteries.

Hideo Yamauchi, Junichi Ikejiri, Fumio Sato, Hiroyuki Oshita

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

The Na₂O-TiO₂-SiO₂ glass material for the negative electrode (anode) of Na-ion rechargeable batteries (NIB) was prepared through a glass melting process. This material contains TiO₂ as Na-ion insertion and extraction sites, and the SiO₂ based glass matrix. The negative electrode fabricated with this anode material showed the high 1st-coulombic efficiency with the redox potential around 1V vs. Na/Na⁺ via Ti⁴⁺/Ti³⁺. Furthermore, this electrode also showed the good cycle performance.

1. 結言

近年、Li資源の不足からLiイオン二次電池に代わる電池としてNaイオン二次電池(NIB)の開発が盛んに行われている。我々はこれまでにガラス溶融プロセスにより作製したSnO系酸化物ガラスを負極活物質に用いることで高容量かつ高い安全性を有し^{1),2)}、NIB用負極活物質として作動することを報告してきた³⁾。しかし、初回充電時にSnOの還元に伴うコンバージョン反応のため不可逆容量を有し、初回充放電効率が~50%と低いことが課題であった。

今回、ガラス組成としてレアメタルフリー且つ安全性に優れた酸化物から構成されるTiO₂系酸化物ガラスに着目し、初回充放電効率およびサイクル特性に優れたNa₂O-TiO₂-SiO₂ガラスを開発した。

本発表ではNa₂O-TiO₂-SiO₂ガラスのNIB用負極活物質としての電気化学特性について報告する。

2. 実験方法

負極活物質には、所定の比率にて調合した原料を1300℃で溶融し急冷することでガラス化した後、粉碎・分級により作製された粉末を用いた。得られたガラス粉末と、導電剤としてAcetylene Black、バインダとしてPVDF、集電体としてCu箔を用いて負極を作製し、対極に金属Naを組み合わせて、電解液に1M NaPF₆ EC/DEC(1:1v/v%)を用いてCR2032型コインセルを作製した。定電流充放電は電圧範囲0-2.5V(vs. Na/Na⁺)にて測定を行った。

3. 結果と考察

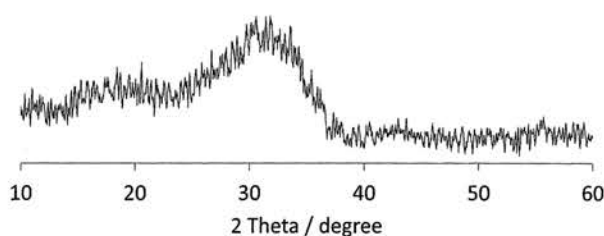
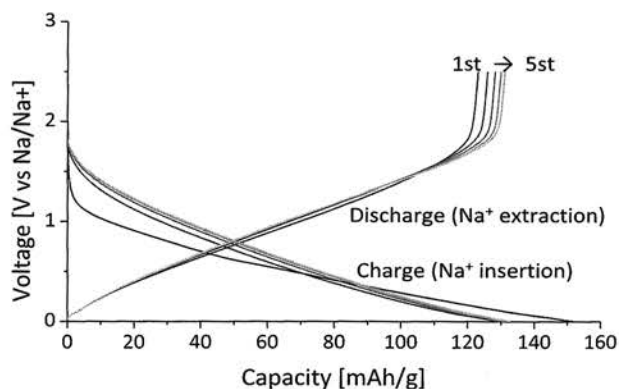
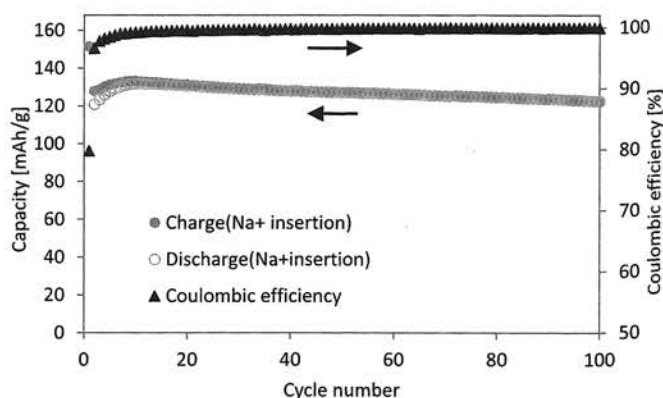
Fig.1に合成したNa₂O-TiO₂-SiO₂ガラスのXRDパターンを示す。結晶に帰属されるピークは確認されずハローのみであるため非晶質であることがわかる。

Fig.2に充放電曲線を示す。初回充放電効率80%、平均電圧0.9VでNaイオンの挿入・脱離反応が可逆的に安定して進行することを明らかにした。

Fig.3にサイクル特性および充放電効率を示す。100サイクル後の容量維持率は98.8%であり劣化が小さく耐久性に優れていた。本負極材料の真密度は2.95g/cm³(アルキメデス法)と高いため体積あたりの容量で有利と考える。発表当日は電気化学特性の詳細について紹介する。

参考文献

- 1) H. Yamauchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1725 (2013).
- 2) A. Yamano *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **161**(6) A1094 (2014).
- 3) T. Honma *et al.*, *APL Mater.* **1**, 052101 (2013).

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Na₂O-TiO₂-SiO₂ glass powder.Fig.2 Charge-discharge curves of Na₂O-TiO₂-SiO₂ glass anode/Na cell. Charge-discharge rate: 0.1C.Fig.3 Cycle performance of Na₂O-TiO₂-SiO₂ glass anode / Na cell. Charge-discharge rate: 0.1C