2020.2.26: 令和元年度 エレクトロニクス先端融合研究所(EIIRIS)シンポジウム

高エネルギー密度全固体電池の実現に向けた 高容量正極複合体の創製

<u>引間和浩</u>1, Tan Wai Kian², 河村 剛1, 松田 厚範1 1豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 材料エレクトロニクスコース,2豊橋技術科学大学 総合教育院

問い合わせ先: hikima@ee.tut.ac.jp

キーワード:全固体電池、高容量リチウム過剰系正極、界面制御

研究背景

●リチウムイオン二次電池の課題

リチウムイオン電池の構造



正極・負極の電圧、容量の関係 高電位5.5 フッ化硫酸塩系 フッ化リン酸塩系

●リチウム過剰マンガン酸化物(Li₂Mn⁴⁺O₃)の特徴 本研究で注目したLi過剰層状岩塩型酸化物の結晶構造 層状岩塩型構造を有し、遷移金属層内にもLiが存在



●モデル薄膜を用いた先行研究





低い容量が課題(LiCoO₂:120 mAh g⁻¹[1]) →高容量正極材料の開発が必要





・Li₂MnO₃の合成

出発原料の混合

・塗布電極の作製

AI箔を用意



Li/Mn = 1.75 (Li-poor #1)

正極・導電助剤等を混合したペーストをAI箔に塗布

課題:放電容量,平均反応電位の低下[3] →高容量相転移反応の制御が必要 (更なる高容量化とサイクル安定性の向上) [3] M.Sathiya et al., *J. Electrochem. Soc.*, 156, A417-A424 (2009). [3] M.Sathiya et al., *Nat. Mater.*, 12, 827-835 (2013).

ペレット化

·焼成



Li₂MnO₃:全固体電池用正極材料として有望

研究目的と計画



正極活物質を多量に導入

<u>⇒容量増加</u>

② 良好な正極/固体電解質界面の形成

① Li₂MnO₃粉末の合成



<u>STEP3. 硫化物全固体電池の作製と特性評価</u>

・合成フロー(左:乳鉢混合法) 右:ボールミル法)

MnCO₃







・LiNbO3修飾:修飾後NMC粒子のSEM像・液相法による硫化物固体電解質の合成[5]・正極複合体を用いた全固体電池の作製

60 °C 0.088 mA cm⁻²

_ 4.5

.4.0

S 3.5

2 3.0 ·

Li₂MnO₃:Li₂ PS₄ Cl₄ :CNT=67.2:28.8:4 wt%

薄膜と同様に、粉末において粒径や形態を制御



●定電流充放電試験結果(乳鉢混合法(800℃焼成))

結果と考察

<u>研究目的</u>









●粒度分布測定による粒径測定・走査電子顕微鏡(SEM)による形態観察



乳鉢混合法(焼成温度800°C):サブミクロン程度の粒子 ミリング法(焼成温度500°C):数百nm程度の粒子を確認

・CNTが凝集し不均一な分布を持つ ・正極材料の塊も大きい

結言	展望
・乳鉢混合法,ミリング法を用いて,粒径や結晶性の異なるLi ₂ MnO ₃ を合成した. ・定電流充放電試験により,初回充電時に活性化反応を示すとされる電位平坦部を確認できたが, 放電容量は数10 mAh g ⁻¹ であった.	・導電助剤や固体電解質を均一に分散させた正極複合体の作製 高容量を可逆的に得られる全固体電池の創製
割辞	・ 全固体電池における, Li₂MnO₃の反応解析 - 結晶構造変化のその場観察
本研究の一部は,物質・材料研究機構(NIMS)のNIMS連携拠点推進制度,及び公益財団法人 日東学術振興財団研究助成, EIIRISプロジェクト研究の一環として実施した.また,NIMS蓄電池基盤プラットフォームの篠田 啓介氏,忍田 真希子氏の 協力を得て,FIB加工・FE-SEM観察を行った.	- 電子構造変化による電化補償機構の解明 ・Li ₂ MnO ₃ の周辺物質への展開 ・液系電池でのサイクル安定性向上のための材料設計指針へのフィードバック