# 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

引間和浩<sup>1</sup>,Tan Wai Kian<sup>2</sup>,河村剛<sup>1</sup>,松田厚範<sup>1</sup>

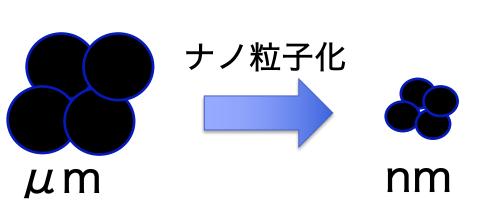
1豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 材料エレクトロニクスコース, 2豊橋技術科学大学 総合教育院

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 ●リチウム過剰マンガン酸化物(Li<sub>2</sub>Mn<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>)の特徴 ●モデル薄膜を用いた先行研究 本研究で注目したLi過剰層状岩塩型酸化物の結晶構造 リチウムイオン電池の構造 \_ <固-液界面:液系電池<sub>[3]</sub>> 層状岩塩型構造を有し、遷移金属層内にもLiが存在 セパレータ 遷移金属層内の規則配列 ①遷移金属層 ②リチウム層 有機 電解液 · 20 % % % % ° 正極・負極の電圧,容量の関係」 · 20 · 6 · 6 · 6 フッ化硫酸塩系 フッ化リン酸塩系

1. ナノ粒子化により高容量発現(200 mAh g<sup>-1</sup>~)[2] 2. 初期充電時4.5 V付近で、酸素が関与し高容量相へ転移[3]

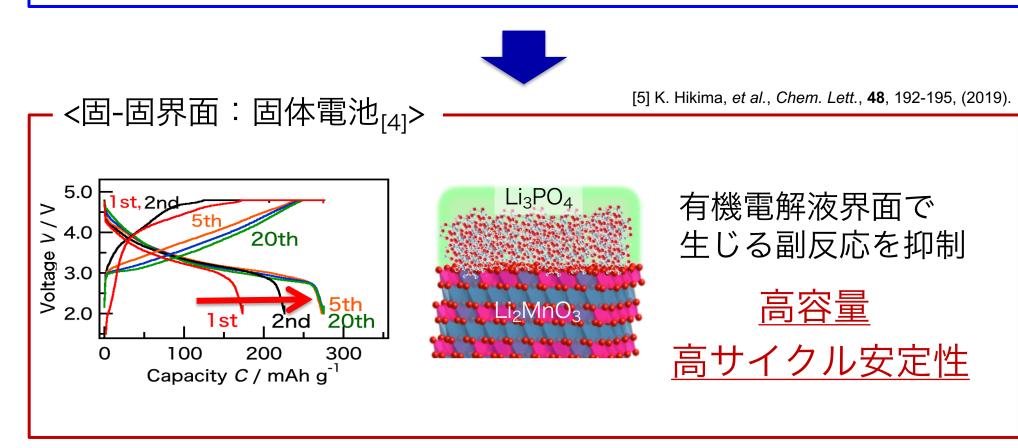


Capacity C / mAh g 課題:放電容量, 平均反応電位の低下[3]

→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) [2] D. Y. W. Yu et al., *J. Electrochem. Soc.*, 156, A417-A424 (2009). [3] M.Sathiya et al., *Nat. Mater.*, 12, 827-835 (2013).

充放電曲線:Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>

・酸素脱離 ・有機電解液へMnが溶出 →結晶構造が不安定化 電池性能の低下



Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>:全固体電池用正極材料として有望

・ 合成フロー(左:乳鉢混合法,

MnCO<sub>3</sub>

Calcination

-Mixing time 10 min

- 400 - 1000 °C 12h

\_ 40MPa 10 mir

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

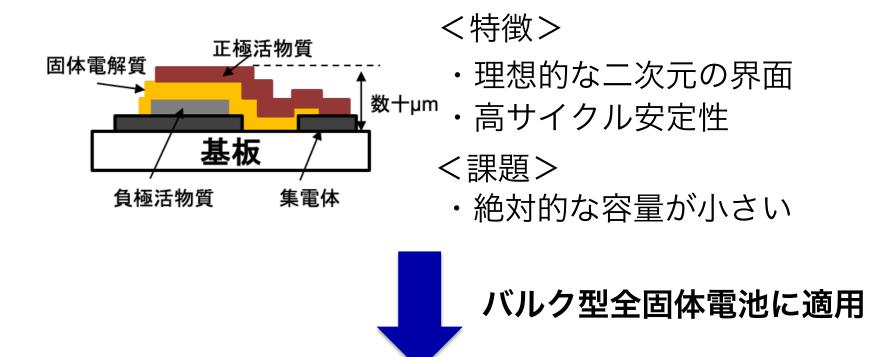
# 研究目的と計画

### ●全固体薄膜電池の特徴

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

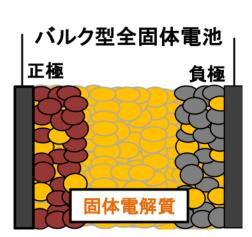
水力酸塩系(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LIV<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、MnO) (LIMBO<sub>3</sub>)



インサーション型負種 非インサーション型負種 金属リチウム

水素化物(コンパージョン)

●バルク型全固体電池の特徴

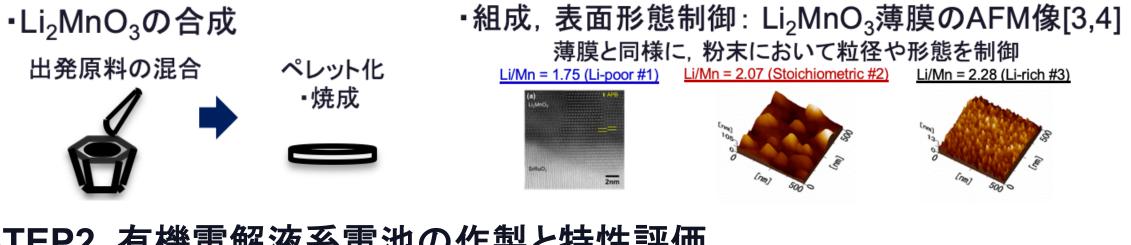


正極活物質を多量に導入 ⇒容量増加

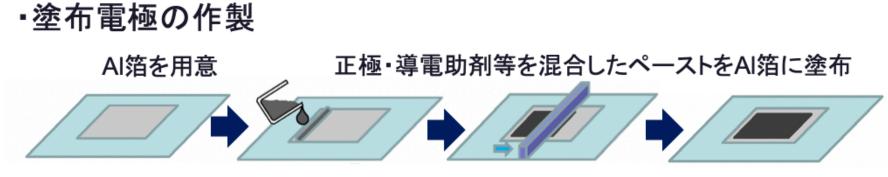
研究目的 ② 良好な正極/固体電解質界面の形成

① Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>粉末の合成

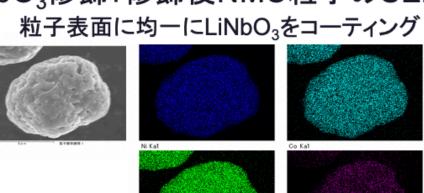
# STEP1. Li<sub>2</sub>MnO₃正極粉末の合成条件探索

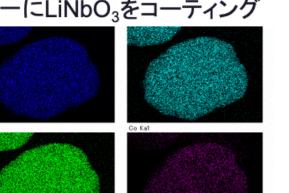


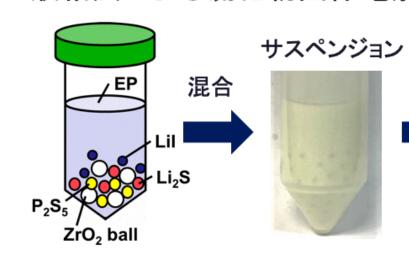
STEP2. 有機電解液系電池の作製と特性評価



STEP3. 硫化物全固体電池の作製と特性評価 ・LiNbO<sub>3</sub>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





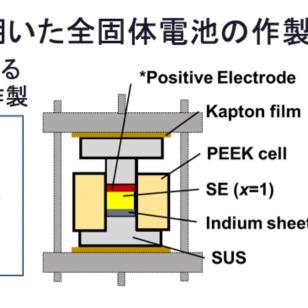






・コインセルの作製と液系電池特性評価

+ Electrolyte



右:ボールミル法)

MnCO<sub>3</sub>

600 rpm 1 h

← 500 °C 12h

LiOH · H₂O

Mechanical milling

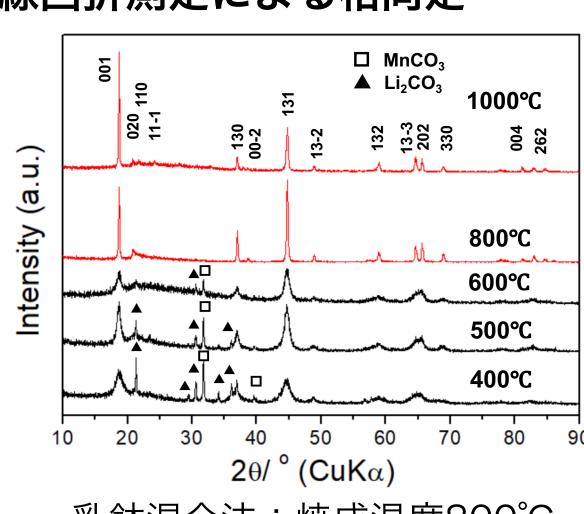
Pressure molding

Calcination

XRD

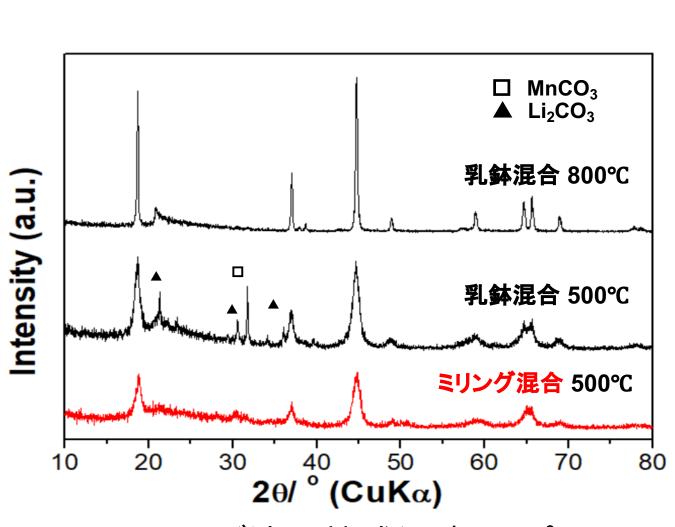
# 結果と考察

# ●X線回折測定による相同定



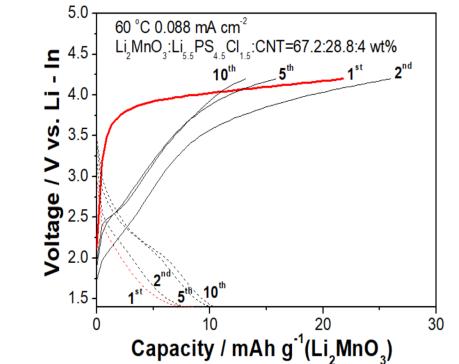
乳鉢混合法:焼成温度800°C, 1000°Cで単相のLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>を確認

(b)ミリング混合 500℃



ミリング法: 焼成温度500℃で 単相のLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>を確認

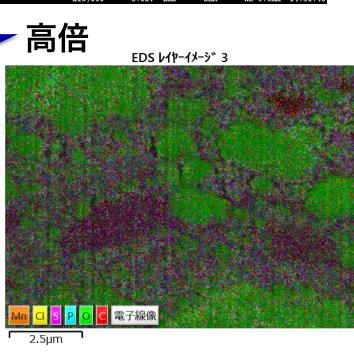
# ●定電流充放電試験結果(乳鉢混合法(800℃焼成))



・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 ・放電容量は数10 mAh g<sup>-1</sup>

## ●SEMによる断面微構造観察

# FIB加工後の断面SEM観察像 高倍



- ・CNTが凝集し不均一な分布を持つ
- ・正極材料の塊も大きい

14(a)乳鉢混合 800°C

平均径 5.64 µm

- 結言 ・乳鉢混合法,ミリング法を用いて,粒径や結晶性の異なる $Li_2MnO_3$ 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<sup>-1</sup>であった.

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

●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

# 謝辞

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.

## 展望

- ・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
- ・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 - 電子構造変化による電化補償機構の解明
- ・Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>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

高容量を可逆的に得られる全固体電池の創製