2021.2.22: 令和2年度 エレクトロニクス先端融合研究所(EIIRIS)シンポジウム

液相法による高容量正極複合体の作製と全固体電池への応用

引間和浩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.kazuhiro.ou@tut.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55 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

[4] K. Hikima, et al., Batteries and Supercaps, in press. 一 <固-液界面:液系電池[4]> ・酸素脱離 50th // / ・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 100 200 300 400 500 Capacity C / mAh g



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







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).



Li₂MnO₃:全固体電池用正極材料として有望

研究目的と研究計画



<u>⇒容量増加</u>

①正極複合体の作製方法の検討

②全固体電池の構築と評価

正極活物質を多量に導入





・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



[4] 第5回CSJフェスタ, **P2-126**, (2015)., (Manuscript in preparation.) [5] N.H.H. Phuc et al., Inorg. Chem. Front., 23, 2061-2067 (2017).

結果と考察

研究目的

●SEED法による正極複合化の検討結果



●含浸法による正極複合化の検討結果



定電流充放電曲線 4.0 **u** 3.5 **S** 3.0 1st > 2nd - 2.5 _____ 3rd Voltage 30 10 20 Capacity / mAh g^{-1} (Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂) ·初回充電時: 活性化反応を示す<u>電圧プラトー</u>は確認できず - イオン伝導パスの形成が不十分 - LPSCI-EtOH粉末の結晶構造劣化

SEEDプロセスの再検討が必要

浸漬プロセスの再検討が必要

●FE-SEMによる断面微構造観察(含浸法による複合体作製)



赤:硫化物固体電解質

→塗布電極内部では、 均一に複合化がなされている



セパレータ層が20μm以上と厚く形成されている。

電極表面に析出した固体電解質が厚い膜を形成しており、 電池特性が十分に得られなかったと考えられる。

結言	展望
・SEED法や浸漬法によるLi _{1.2} Mn _{0.54} Co _{0.13} Ni _{0.13} O ₂ 正極複合体を作製し,充放電試験,XRDによる評価を行った. ・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.SEED法や含浸法による正極複合体の作製条件の再検討が必要であることが分かった.	・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
謝辞	・全固体電池における高容量Li過剰系正極(Li ₂ MnO ₃)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,及び公益財団法人スズキ財団若手研究助成, 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