

# 正極複体の液相複合化プロセス検討と全固体電池特性評価

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>

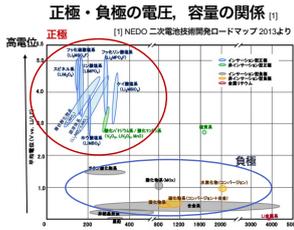
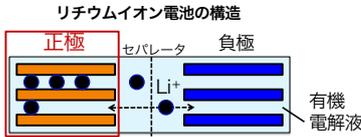
<sup>1</sup> 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 材料エレクトロニクスコース, <sup>2</sup> 豊橋技術科学大学 総合教育院

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

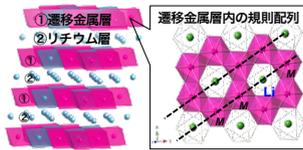
### ●リチウムイオン二次電池の課題



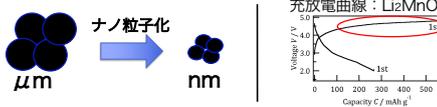
低い容量が課題 (LiCoO<sub>2</sub>: 120 mAh g<sup>-1</sup>[1])  
→高容量正極材料の開発が必要

### ●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

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

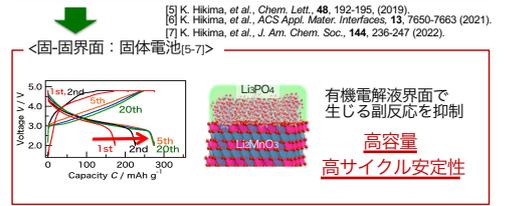
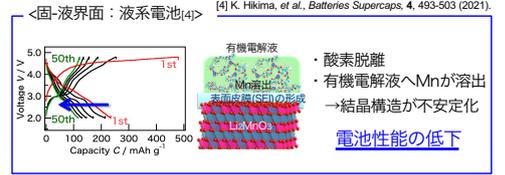


- ナノ粒子化により高容量発現 (200 mAh g<sup>-1</sup>~) [2]
- 初期充電時4.5V付近で, 酸素が関与し高容量相へ転移[3]



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)

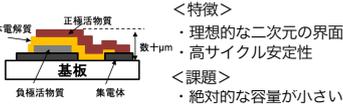
### ●モデル薄膜を用いた先行研究



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

## 研究目的と研究計画

### ●全固体薄膜電池の特徴



↓  
バルク型全固体電池に適用

### ●バルク型全固体電池の特徴

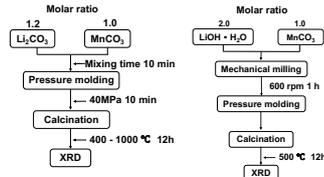


研究目的

- ①正極複体の作製プロセスの検討
- ②全固体電池の構築と評価

### 1. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>等の正極活性物質の合成[8]

・合成フロー(左: 乳鉢混合法, 右: ボールミル法)

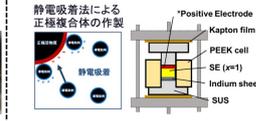


### 3. 硫化物全固体電池の作製と特性評価

・液相法による硫化物固体電解質の合成 [9]

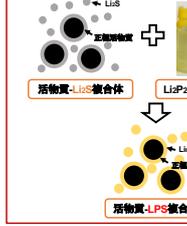


正極複体を用いた全固体電池の作製

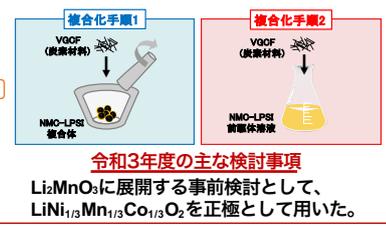


### 2. 液相法による正極複体の作製

核成長(SEED)法の概要



具体的なプロセス検討事項(導電助剤の添加工程)



令和3年度の主な検討事項

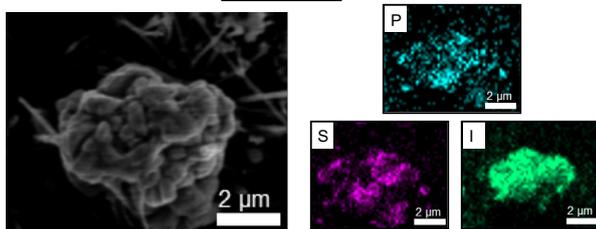
Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>に展開する事前検討として,  
LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>を正極として用いた。

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

## 結果と考察

### ●SEED法により作製した正極複体の評価

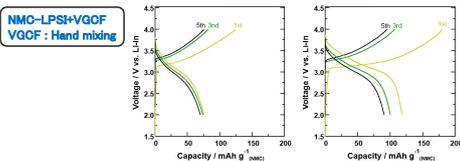
SEM-EDS分析



・NMC粒子表面に生成物が付着  
・P, S, Iが均等に分布  
→核成長法により活性物質表面に電解質が形成したことを確認

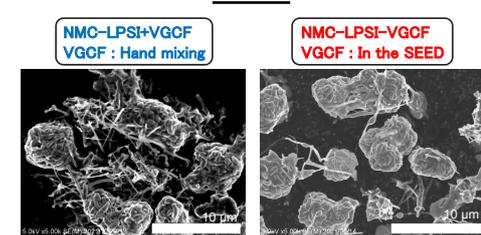
### ●全固体電池特性の比較

定電流充放電曲線



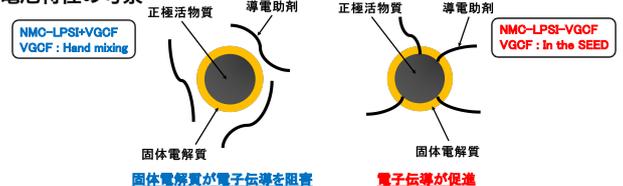
### ●導電助剤の導入位置の検討

SEM分析



・VGCFを乳鉢混合した複合体ではVGCFが一部凝集  
・VGCFを核成長法中に添加した複合体ではVGCF分布が均一

### ●全固体電池特性の考察



## 結言

- ・核成長法により正極複体を作製
- ・VGCF添加プロセスを検討することで, 複体の微構造制御が可能
- ・前駆体溶液時にVGCFを添加し, 電子伝導パスを確保することで放電容量が向上

## 謝辞

本研究の一部は,  
日本学術振興会 科学研究費補助金(若手研究, 21K14716),  
EIIRISプロジェクト 研究の一環として実施した。

## 展望

- ・導電助剤や固体電解質を均一に分散させた正極複体の作製  
高容量を可逆的に得られる全固体電池の創製  
↓  
Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>へ展開
- ・全固体電池における高容量Li過剰系正極(Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>)の反応解析  
- 結晶構造変化のその場観察  
- 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