

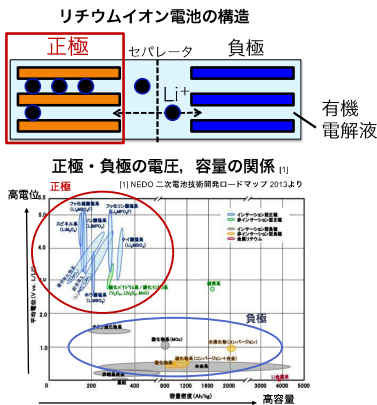
全固体リチウムイオン二次電池用電極複合体の設計指針構築

引間 和造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, 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

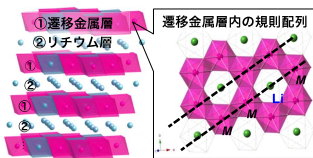
研究背景

●リチウムイオン二次電池の課題

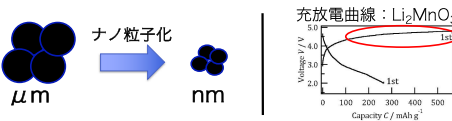


●リチウム過剰マンガン酸化物(Li₂Mn⁴⁺O₃)の特徴

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



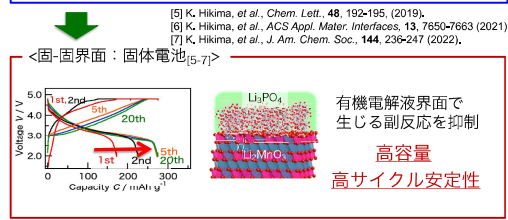
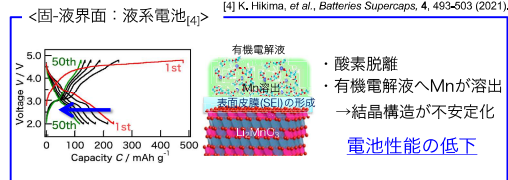
1. ナノ粒子化により高容量発現 (200 mAh g⁻¹) [2]
2. 初期充電時4.5 V付近で、酸素が関与し高容量相へ転移 [3]



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)

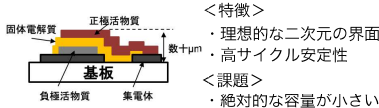
●モデル薄膜を用いた先行研究



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

●全固体薄膜電池の特徴



バルク型全固体電池に適用

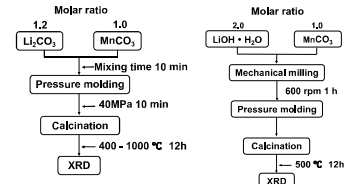
●バルク型全固体電池の特徴



- 研究目的
- ① 正極複合体の作製プロセスの検討
 - ② 全固体電池の構築と評価

1. Li₂MnO₃等の正極活物質の合成 [8]

・合成フロー (左: 乳鉢混合法, 右: ボールミル法)



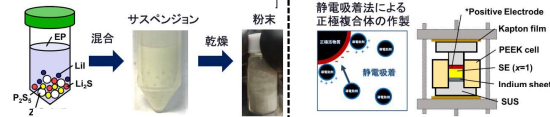
2. 液相法による正極複合体の作製

核成長(SEED)法の概要



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] 正極複合体を用いた全固体電池の作製

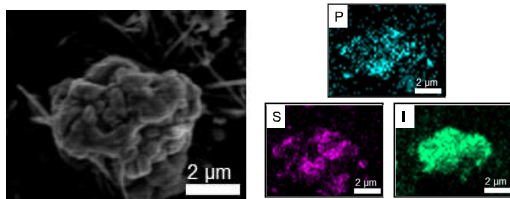


[8] 第5回CSJフェスタ, P2-126, (2015). (Manuscript in preparation.)
 [9] N.H.H. Phuc et al., Inorg. Chem. Front., 23, 2061-2067 (2017).

結果と考察

●SEED法により作製した正極複合体の評価

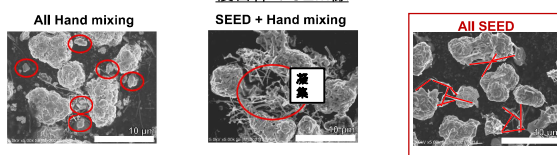
SEM-EDS分析



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

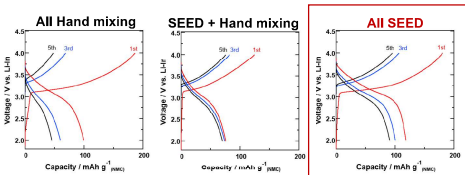
●導電助剤の導入位置の検討

複合体のSEM像



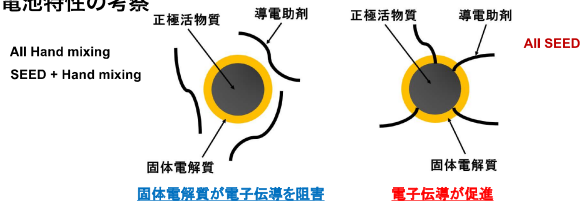
- ・All Hand mixingは粒子径の大きな固体電解質が存在
 →正極活物質との接触面積低下
 →イオン伝導バスの低下
- ・All SEEDでは導電助剤が均一に分散
 →効果的な電子伝導

●全固体電池特性の比較



All SEEDが放電容量、サイクル性の観点から最適な微構造

●全固体電池特性の考察



結言

- ・核成長法により正極複合体を作製
- ・VGCF添加プロセスを検討することで、複合体の微構造制御が可能
- ・前駆体溶液時にVGCFを添加し、電子伝導バ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
 ↓
 Li₂MnO₃へ展開
- ・全固体電池における高容量Li過剰系正極(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
- ・Li₂MnO₃の周辺物質への展開