

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, ² 豊橋技術科学大学 総合教育院

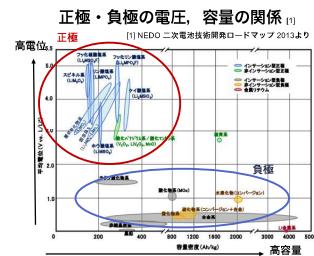
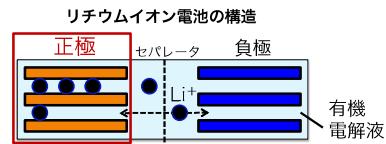
問い合わせ先 : hikima.kazuhiro.ou@tut.jp

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

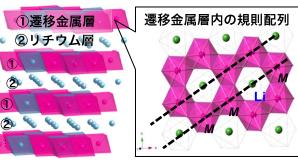


低い容量が課題 (LiCoO₂: 120 mAh g⁻¹)
→高容量正極材料の開発が必要

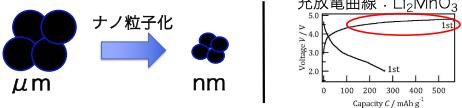
●リチウム過剰マンガン酸化物(Li₂Mn⁴⁺O₃)の特徴

本研究で注目しているLi₂Mn⁴⁺O₃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. 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]



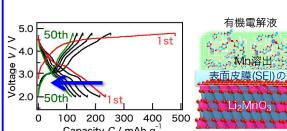
課題: 放電容量、平均反応電位の低下^[3]

→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)

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

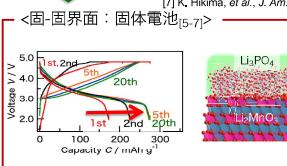
●モデル薄膜を用いた先行研究

<固-液界面: 液系電池^[4]>



- ・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

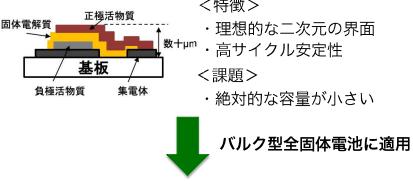
<固-固界面: 固体電池^[5-7]>



Li₂MnO₃: 全固体電池用正極材料として有望

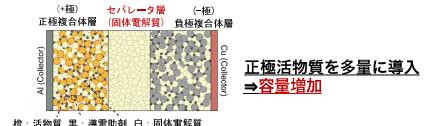
研究目的と研究計画

●全固体薄膜電池の特徴



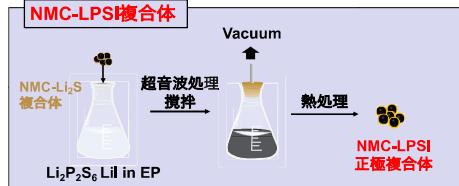
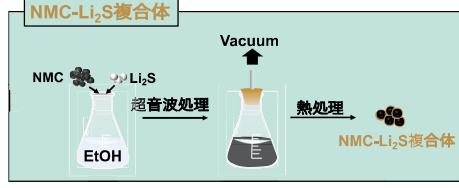
↓
バルク型全固体電池に適用

●バルク型全固体電池の特徴

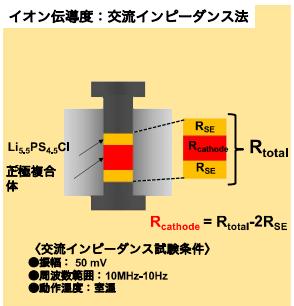
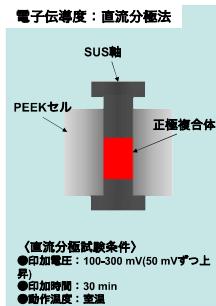


研究目的
①正極複合体の作製プロセスの検討
②全固体電池の構築と評価

●核成長法(SEED法)による複合体作製

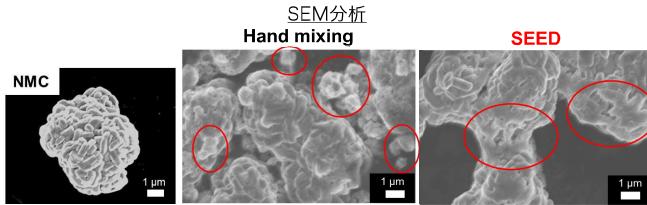


●電気化学特性評価



結果と考察

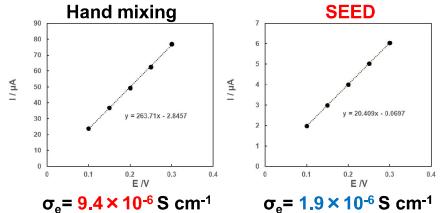
●作製した正極複合体の微構造評価



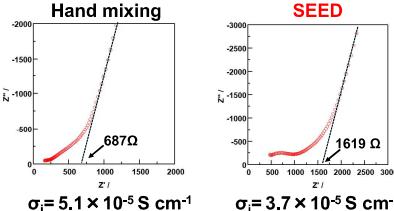
- Hand mixing: 粒子径の大きい孤立した固体電解質が存在
→イオン伝導バスの形成が困難
- SEED: 活物質の表面に固体電解質が付着→効果的なイオン伝導バス形成の可能性

●作製した正極複合体の電気化学特性評価

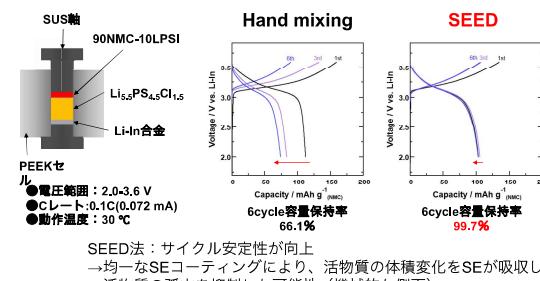
電子伝導性評価 (直流分極試験)



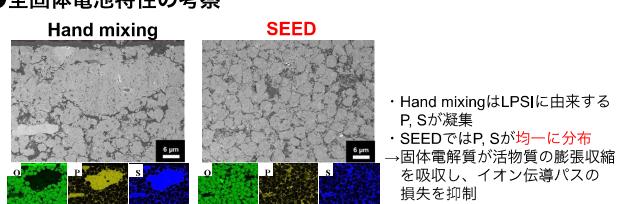
イオン伝導性評価 (交流インピーダンス試験)



●全固体電池特性の比較



●全固体電池特性の考察



結言

- ・高活物質充填率のLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂正極複合体を作製
- ・SEED法で作製した正極複合体は、均一に固体電解質が分布
- ・SEED法で作製したLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂正極複合体では、サイクル安定性が向上

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)、
EIRIS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