

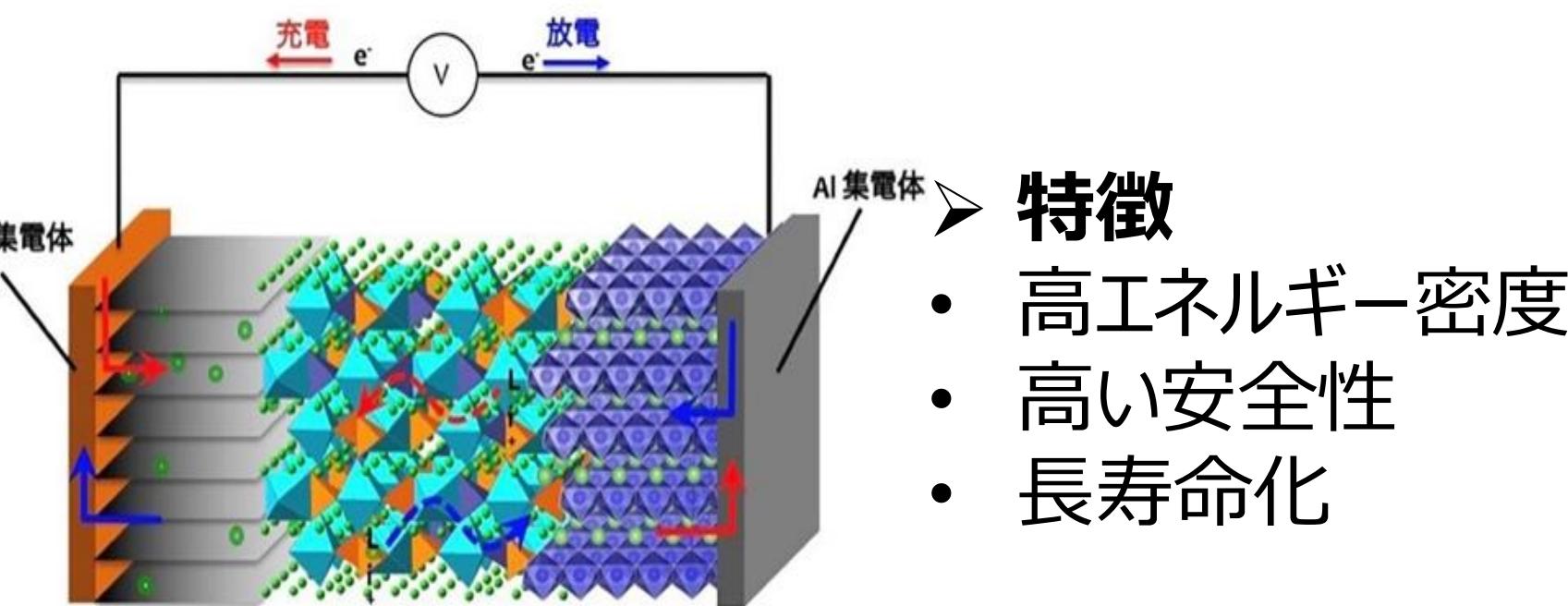
エキシマレーザーを用いた全固体リチウムイオン電池の電極活物質作製

出口宇宙¹・高橋伊久磨¹・鵜澤裕子²・土屋哲男² (千葉工業大学¹・産業技術総合研究所²)

1. 研究背景

酸化物系全固体リチウムイオン電池

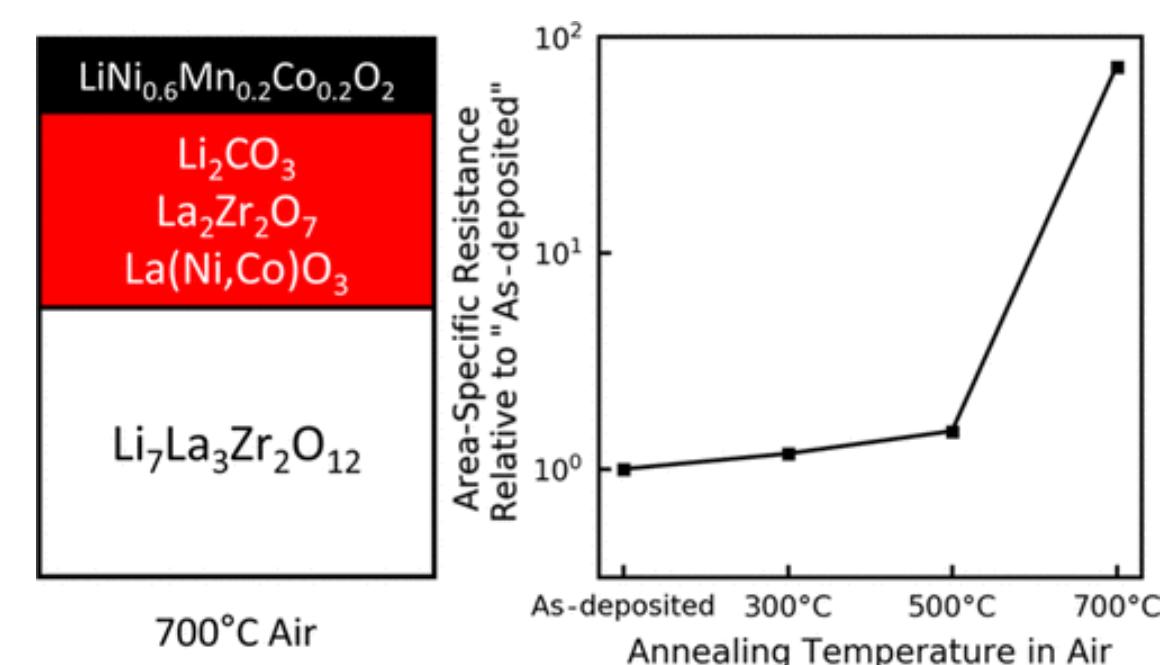
従来のリチウムイオン電池の有機電解液を固体電解質に代替した電池⁽¹⁾



特徴
電極・固体電解質とともに硬いセラミックス粒子

熱処理を用いた緻密化接合プロセスが一般的

課題



熱処理を用いた場合 (1) (2)

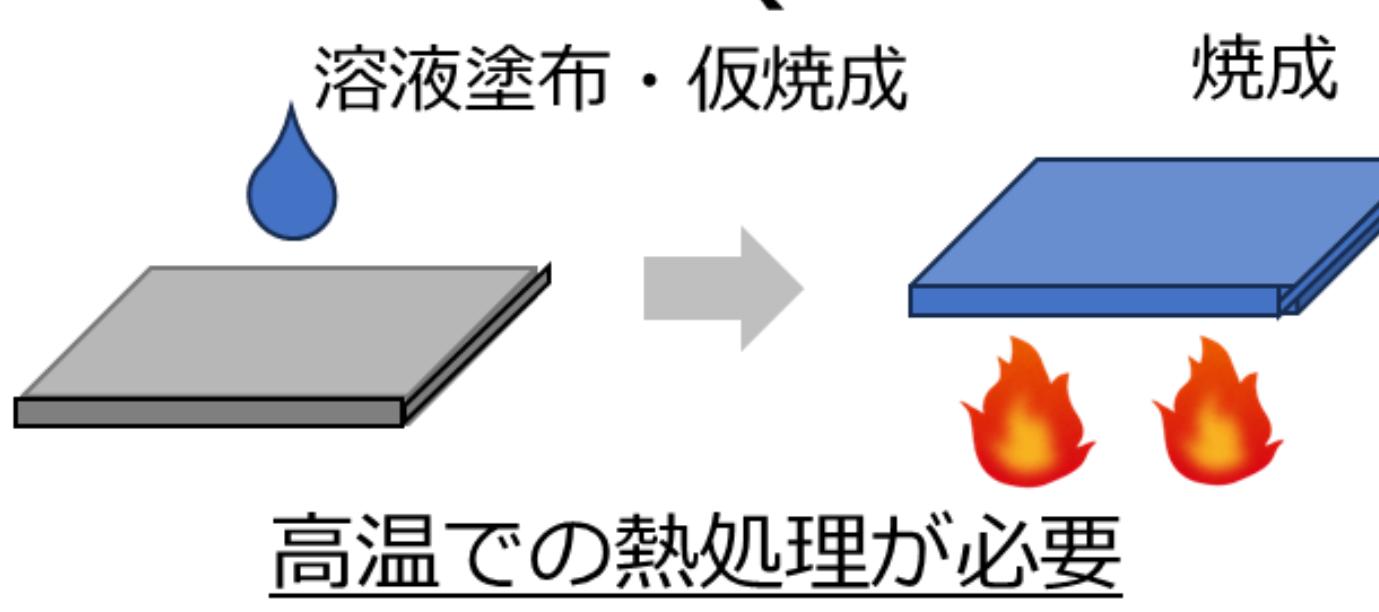
高温での焼成で活物質/固体電解質間で相互拡散が起き、不純物層が生成される。

➤ 500°C以下の温度で焼成した場合、界面の接着性が悪く電気化学特性が低下すると報告されている。

光MODの特徴

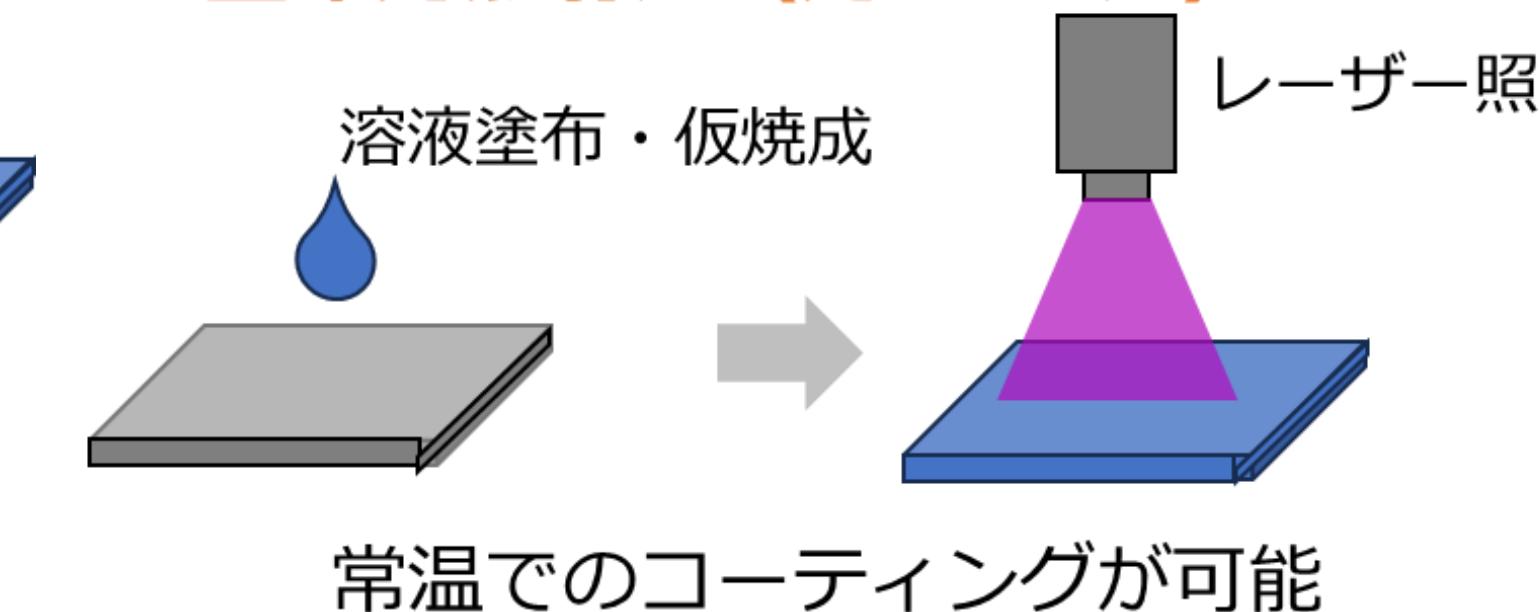
エキシマレーザーを用いることによって、大気中で従来の高温による加熱工程なしにセラミックス膜を作製できる。⁽³⁾

■ 塗布熱分解法 (MOD法)



高温での熱処理が必要

■ 塗布光照射法 (光MOD法)



常温でのコーティングが可能

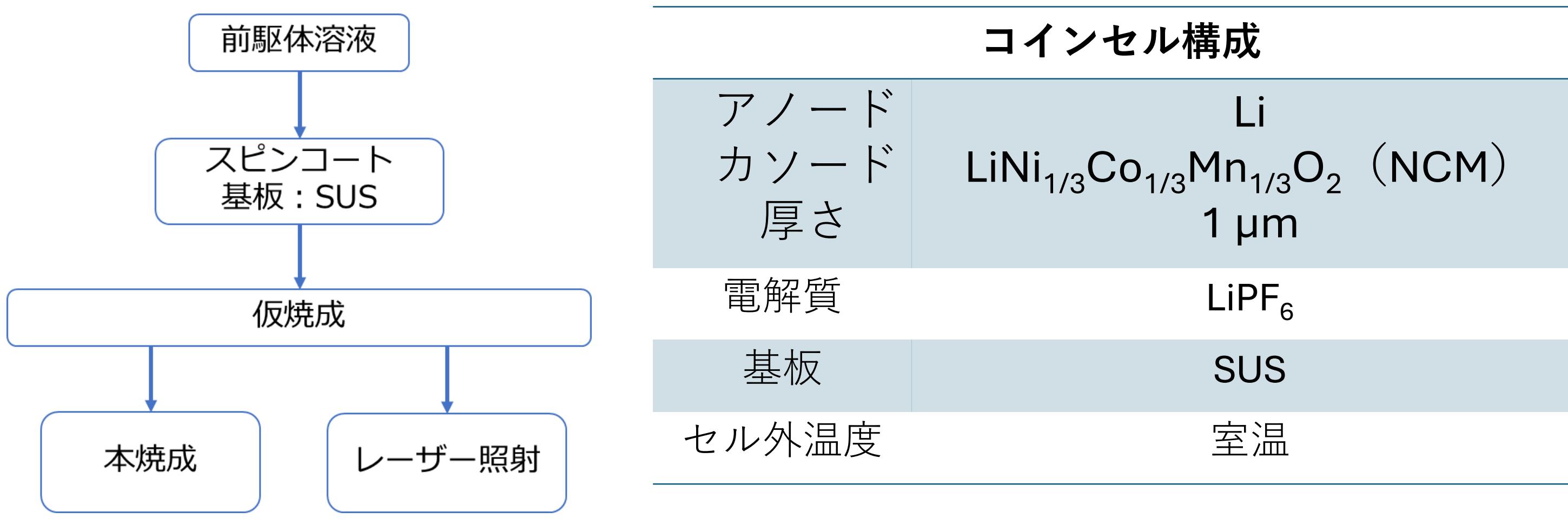
目的

- 塗布熱分解法と光MODで作製した正極が電解液中で充放電可能か調査
- 塗布熱分解法と光MODで作製した全固体電池の界面状態と充放電特性を比較し優位性を検証

2. 実験方法及び結果・考察

2-1. 電解液を使用した充放電特性

実験方法

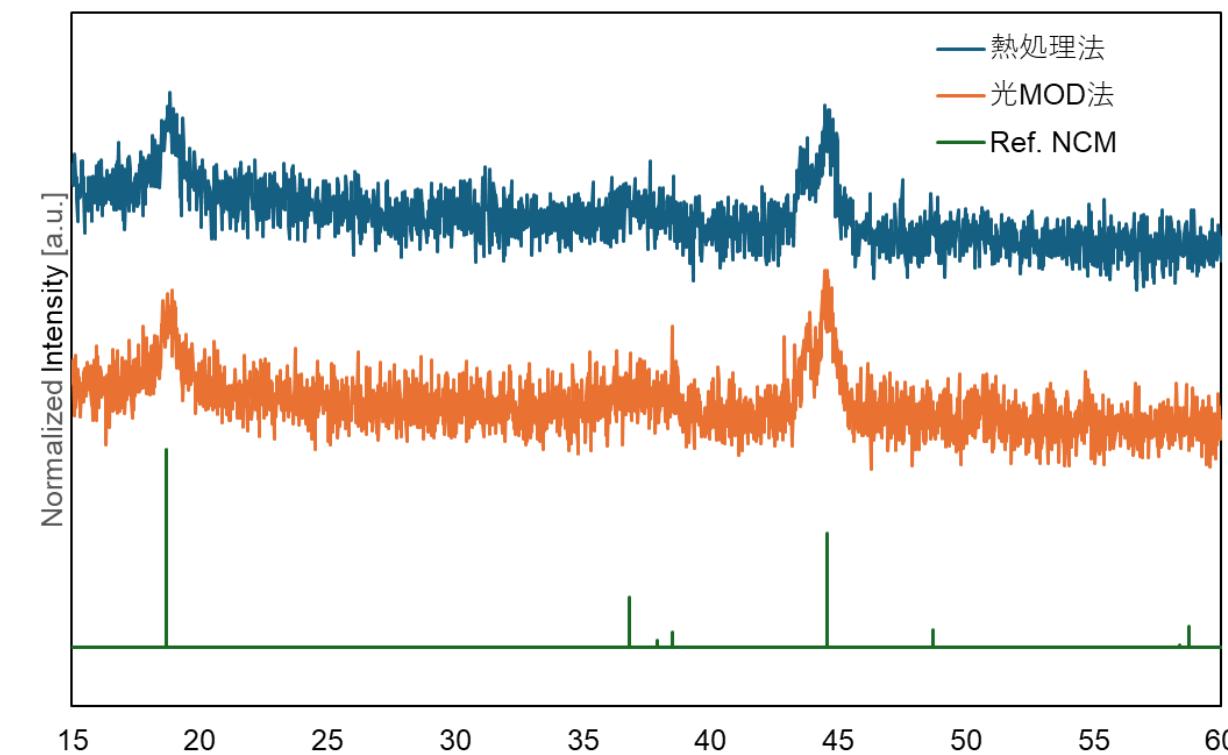


■本焼成条件
焼成温度 (600 °C)

検討項目
➤ X線回折法(XRD)による結晶構造評価
➤ 充放電評価

結果・考察

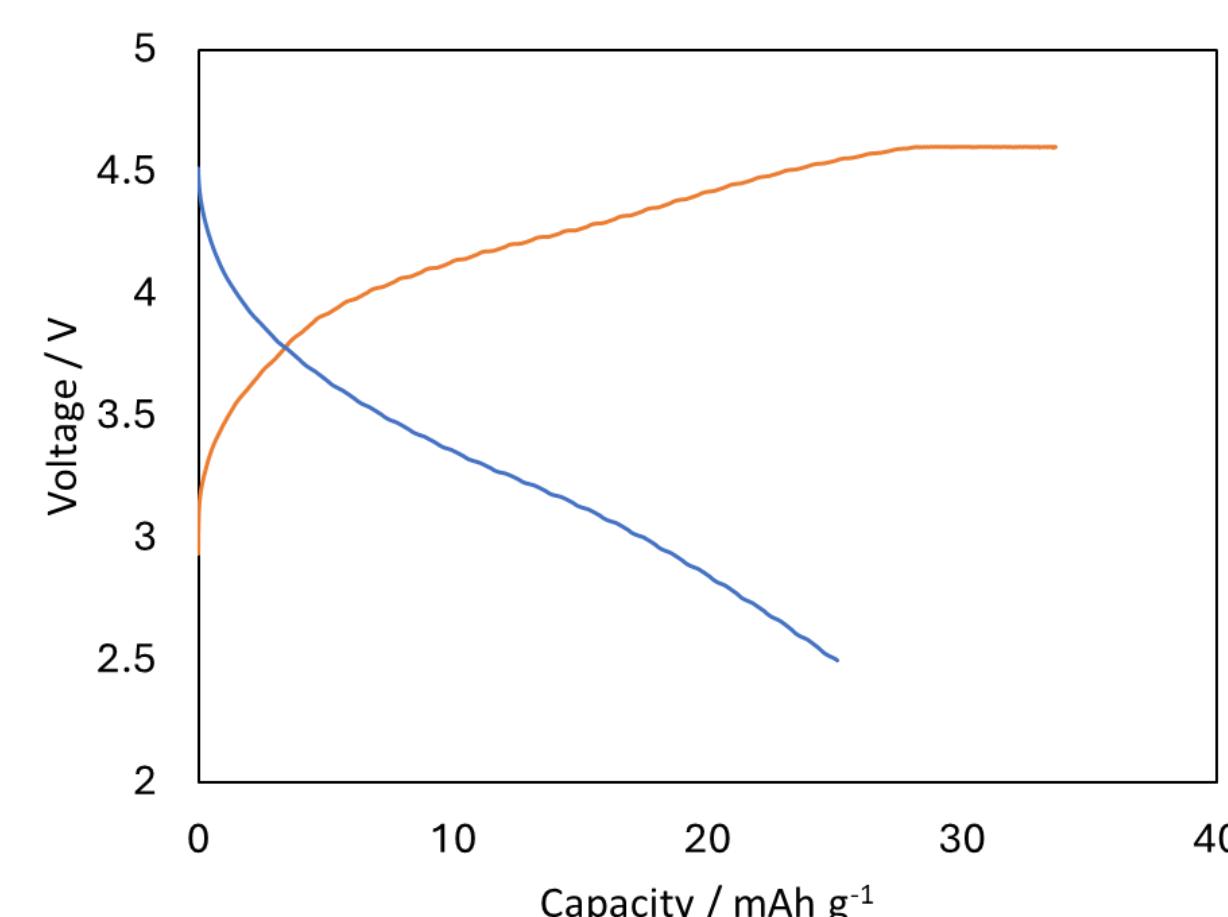
XRD



✓ 塗布熱分解法および光MODのいずれにおいても単相の NCM が得られた。

充放電評価

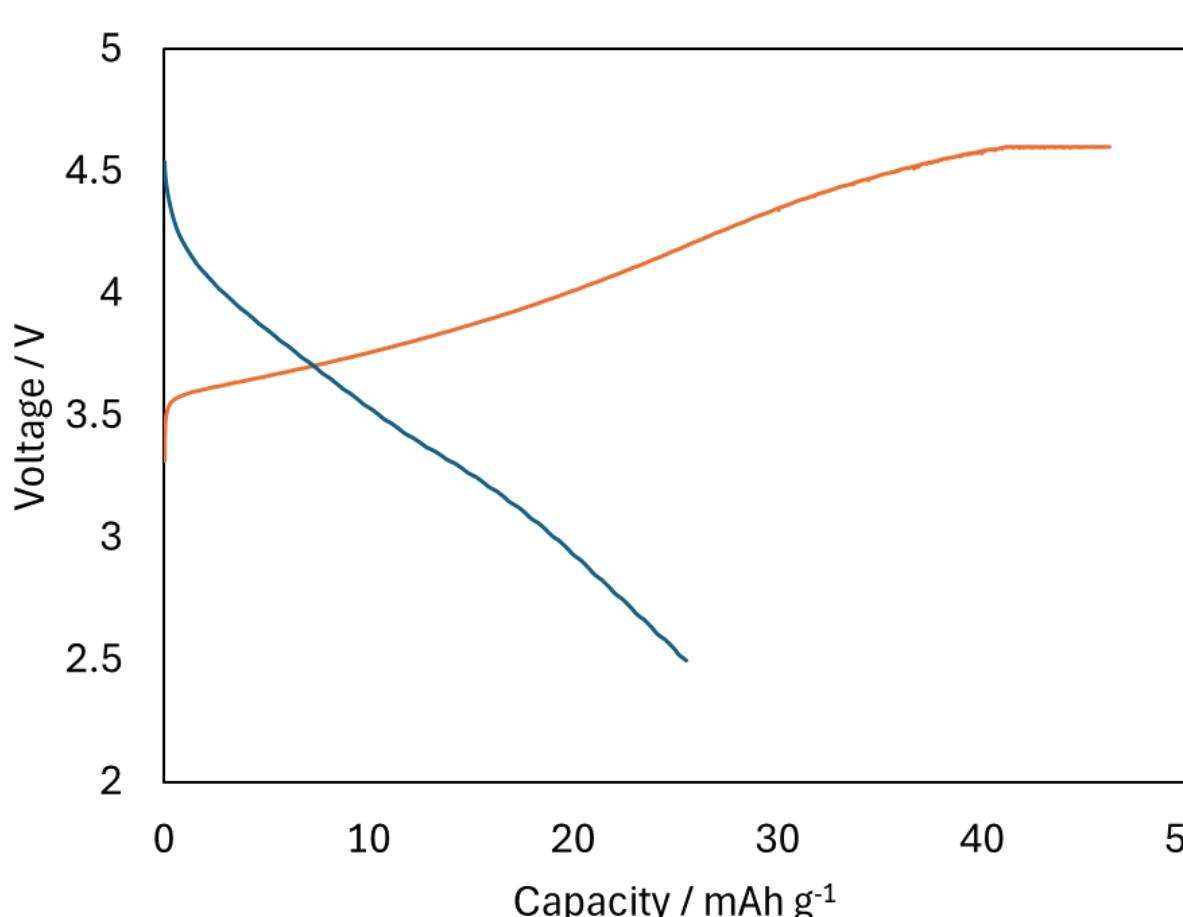
■ 塗布熱分解法



✓ 両条件で作製したNCM正極は、電解液を用いた条件下では作動可能であることを確認できた。

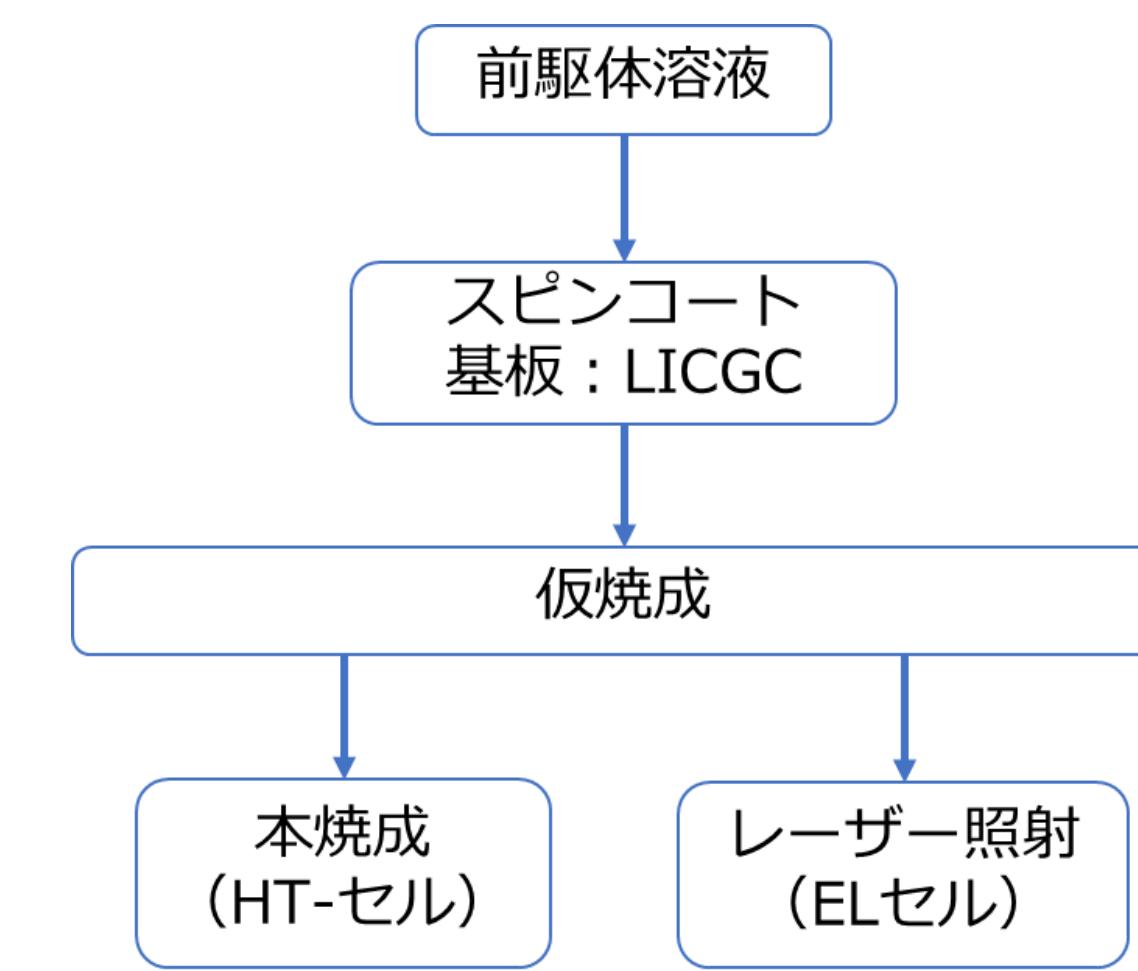
✓ 充放電充電曲線は従来のNCMとは異なる挙動を示した。

■ 光MOD



2-2. 固体電解質を使用した充放電特性

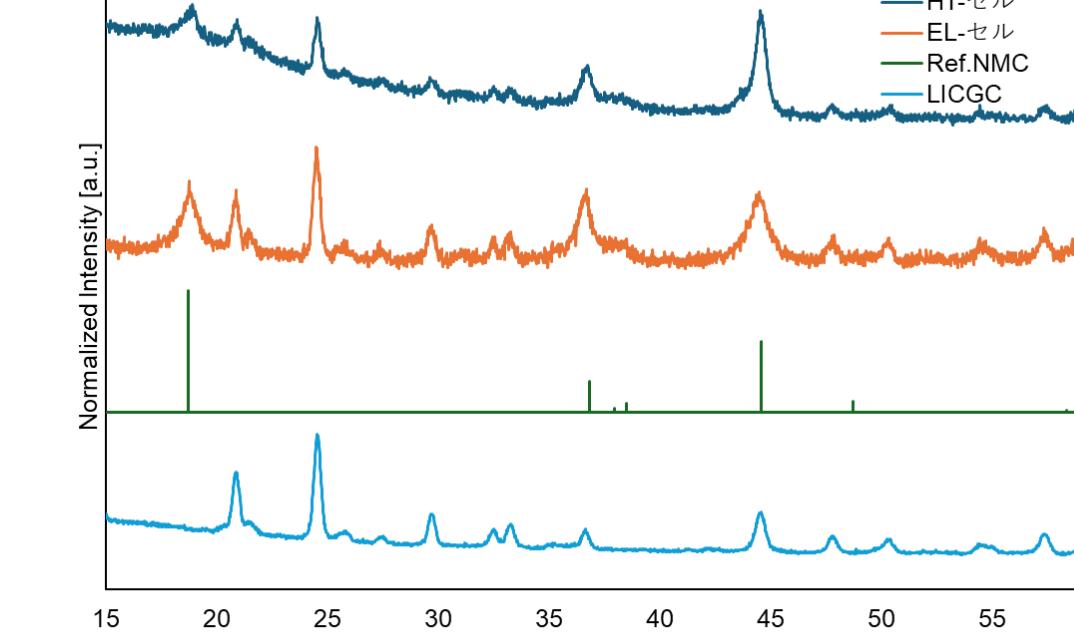
実験方法



■本焼成条件
焼成温度 (600 °C)

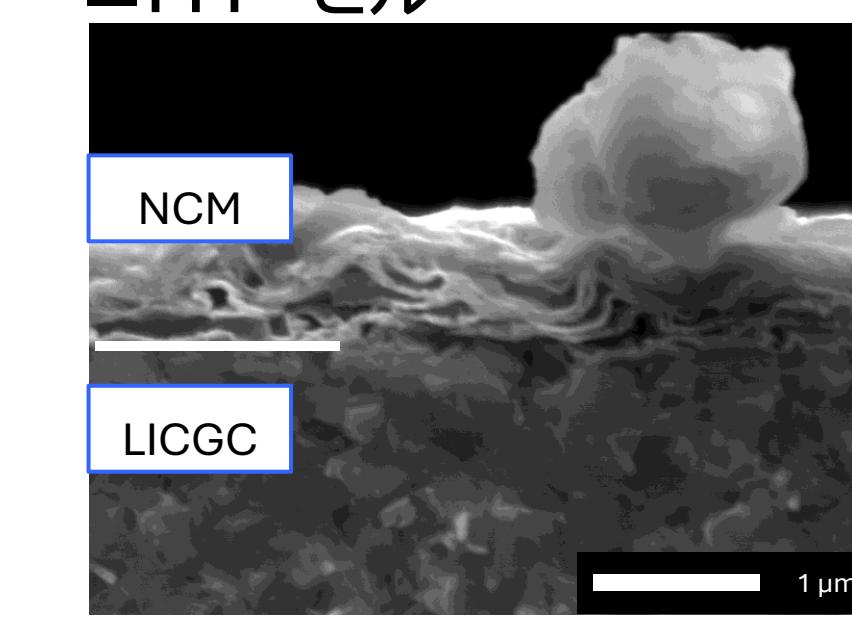
結果・考察

XRD



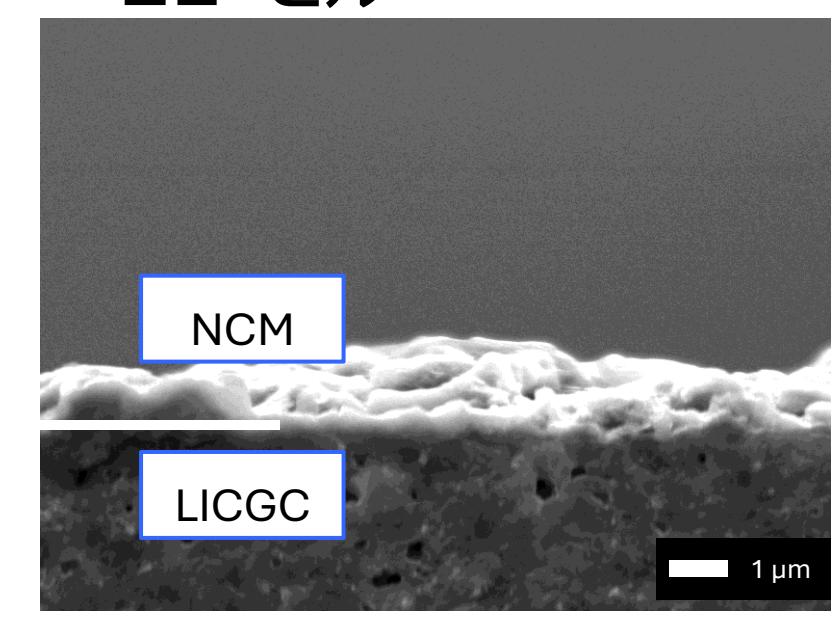
单相の NCM が得られた。

SEM



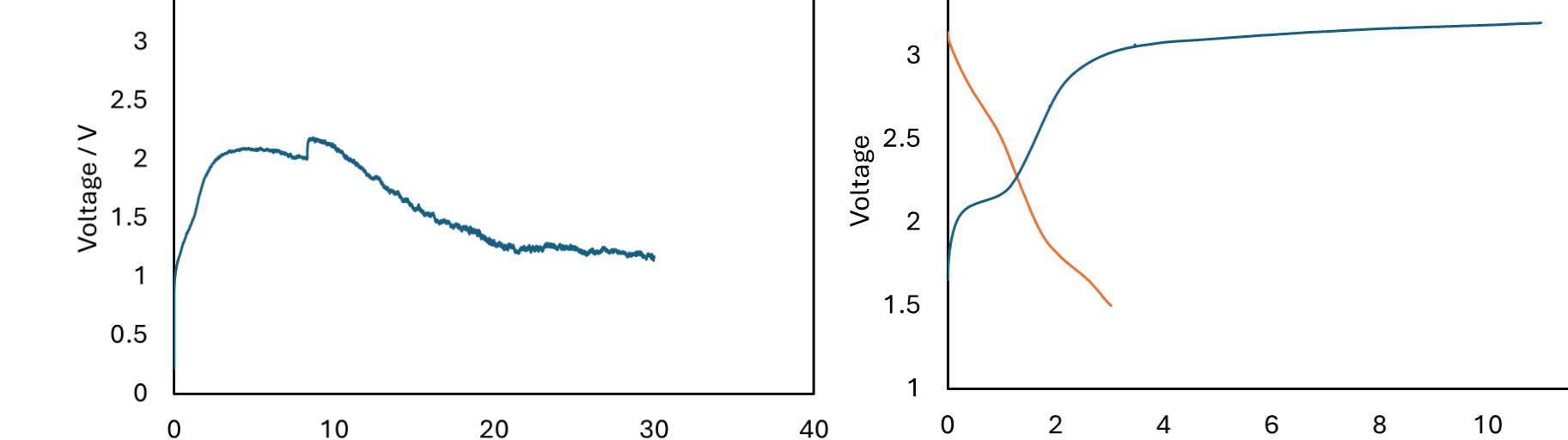
✓ EL-セルは固体電解質基板上に活物質が密着した状態だった。
✓ HT-セルは、活物質/固体電解質界面に空隙ができた。

■ EL-セル



充放電評価

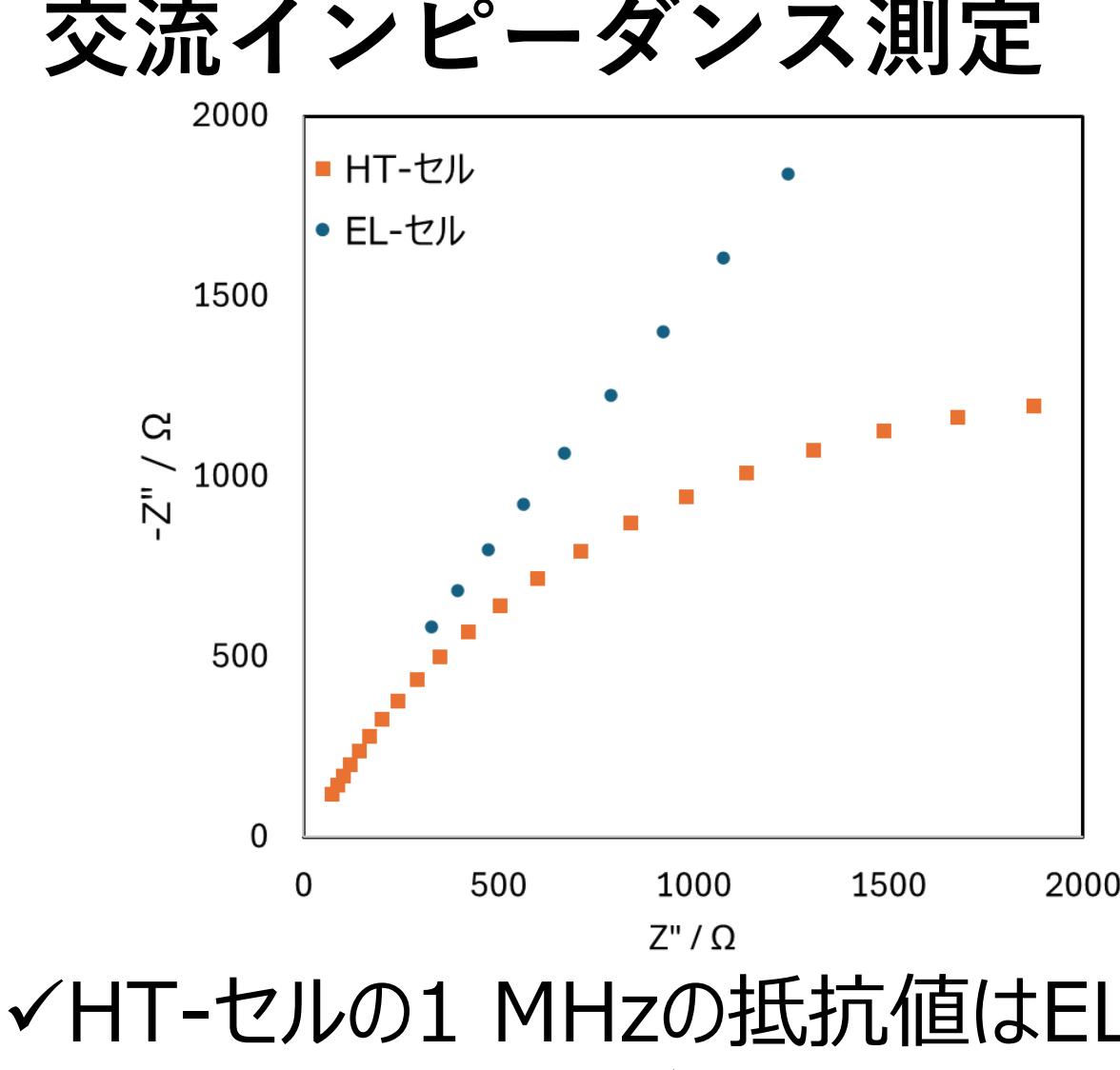
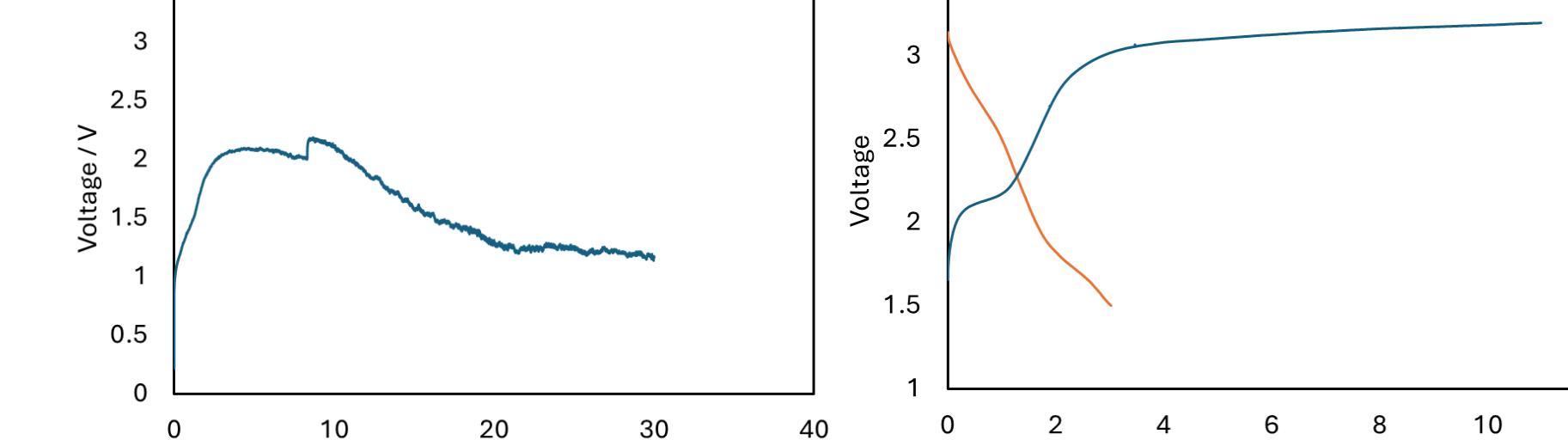
■ HT-セル



✓ 热処理法により作製したNCMを用いたNCM/LICGC/Li-Inセルは作動しなかった。

✓ 光MOD法により作製したNCMを用いたセルでは、HT-セルの1 MHzの抵抗値はEL-セルと充放電挙動が確認された。

■ EL-セル



✓ HT-セルの1 MHzの抵抗値はEL-セルと比較して4.5倍ほど大きい値を示した。

この挙動の差異は、NCM/LICGC界面構造の違いに起因すると考えられる。HT-セルでは界面に空隙が存在し、正極活物質と固体電解質の実効接触面積が低下することでリチウムイオン輸送が阻害され、界面抵抗が増大した結果、電気化学反応が十分に進行しなかったと考えられる。

3.まとめ

- 光MOD法と塗布熱分解法で作製したNCM/SUSおよびLICGCの電気化学特性を評価した。
- 塗布熱分解法と光MODで作製したNCMは電解液中では充放電が確認できた。
- EL-セルの正極活物質/固体電解質界面は空隙がなく密着した状態だった。
- 光MOD法によって作製したEL-セルは充放電挙動を示した。

4.参考文献

- 高田・菅野・鈴木 (2019)「全固体電池入門」, 日刊工業新聞社
- Younggyu Kim et al, Chem. Mater. 32, 22 (2020).
- Kyusung Park et al, Chem. Mater. 28, 21 (2016).
- 土屋哲男, 表面技術, 63, 345 (2012).

謝辞

本研究は国立研究開発法人産業技術総合研究所産業技術研究部門で行われたものである。関係各位に感謝いたします。