

粉体Materials Genomeプロセスによる 全固体電池用固体電解質の探索

東京理科大学・株式会社デンソー

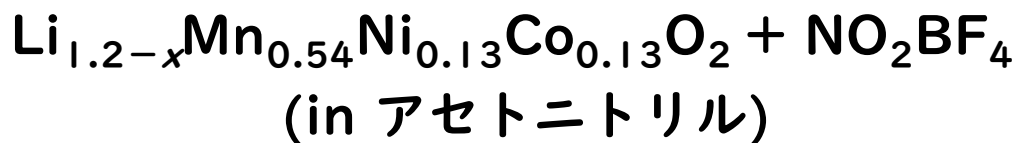
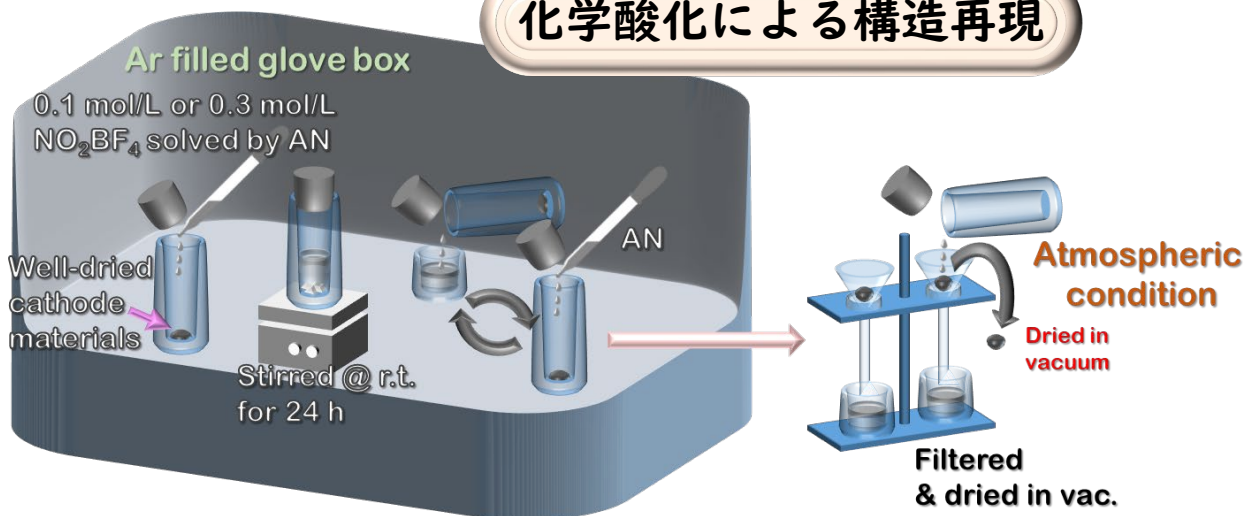
藤本憲次郎・相見晃久・内保創太・下西裕太・小野寺仁志・滝沢和哉・吉田周平

2021年度あいちシンクロトロン光センター成果公開無償利用事業（2021P0110）

研究背景（これまでの取り組み）

充放電に伴う構造評価方法の研究

化学酸化による構造再現



化学的に4.5 Vまで充電
物質の再現に成功¹⁾

反応量を細かく制御できる
酸化剤 と その条件
の探索

取り扱いやすい酸
(HNO₃, H₂SO₄, HCl)
による化学酸化の調査

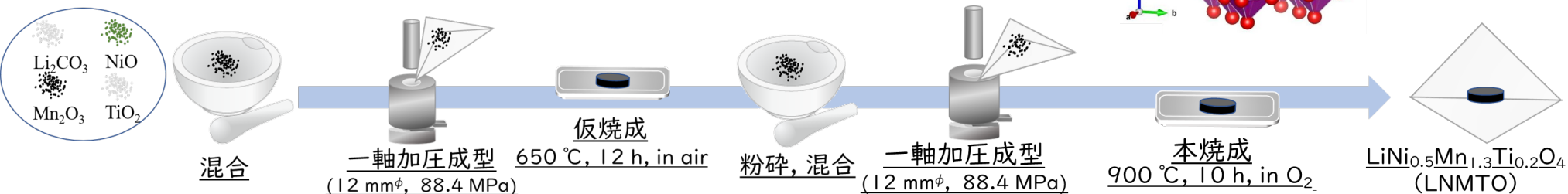
放射光実験による構造評価

将来目標として
結晶学データ
&

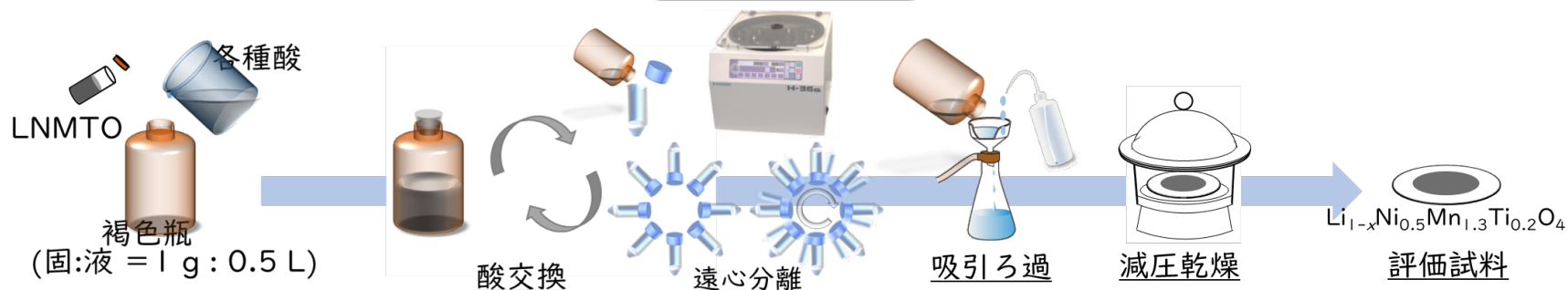
電池の充放電時のデータから
劣化挙動の仕組みを調査

研究背景（これまでの取り組み）

LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O₄の合成



酸処理法



酸処理条件

酸溶液: HNO₃, HCl, H₂SO₄
 酸濃度: 0.5 or 2 mol / L
 酸浸漬時間: 10~40 hour (2 hour毎酸交換)
 or 1~10 day (24 hour毎酸交換)

評価方法

相同定
 実験室系粉末X線回折
 (PANalytical, Empyrean)

構造精密化
 放射光粉末X線回折
 (AichiSR BL5S2)

組成分析
 ICP-AES (ICPE-9000)
 原子価数評価
 XANES (AichiSR BL5S1)
 微細構造観察
 FE-SEM (JSM-7600F)

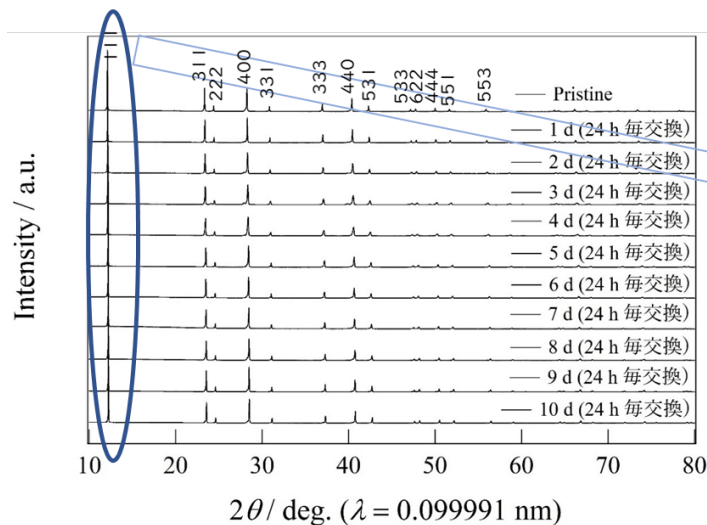


図1. Pristine + 2 mol/L HNO₃酸処理後
放射光粉末XRDパターン

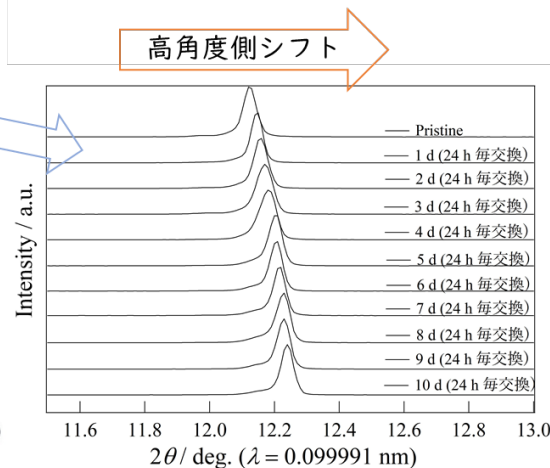


図2. 拡大図

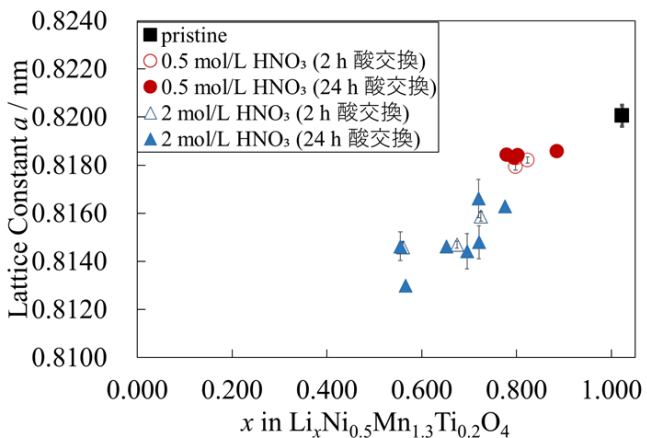


図3. HNO₃濃度差による
Li組成量と格子定数の関係

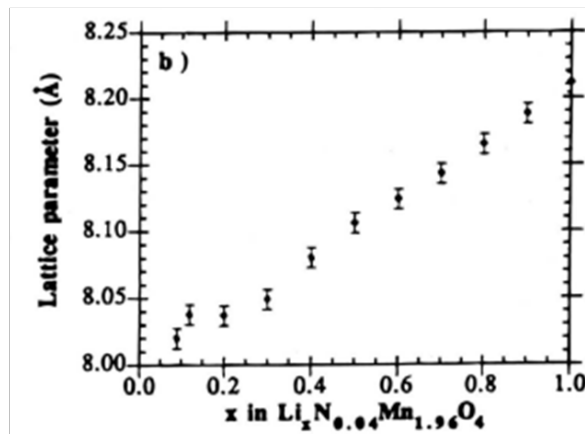


図4. LiMn₂O₄に2 % Niドーピング組成、
1回目の充電プロセス時の格子定数変化²⁾

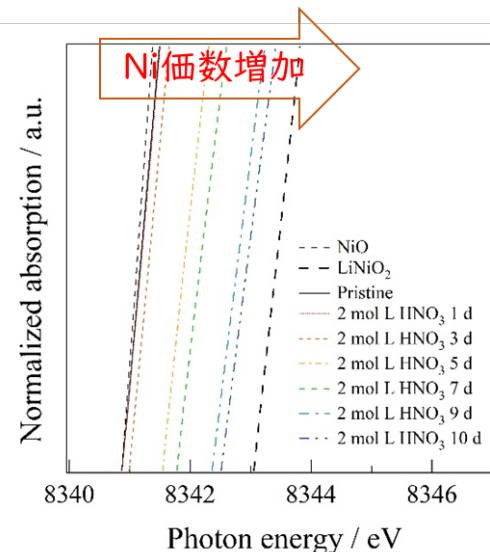
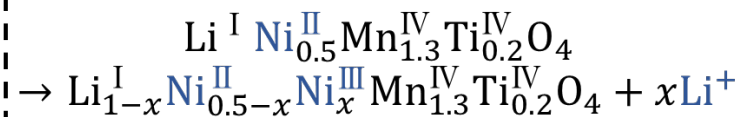


図5 2 mol/L HNO₃酸処理試料の
Ni K吸収端 XANESスペクトル



△Li⁺⇌H⁺のイオン交換反応
○Li⁺の脱離した電荷補償に
Ni²⁺の酸化反応が生じている

酸処理によるLi脱離

電気化学的なLi脱離

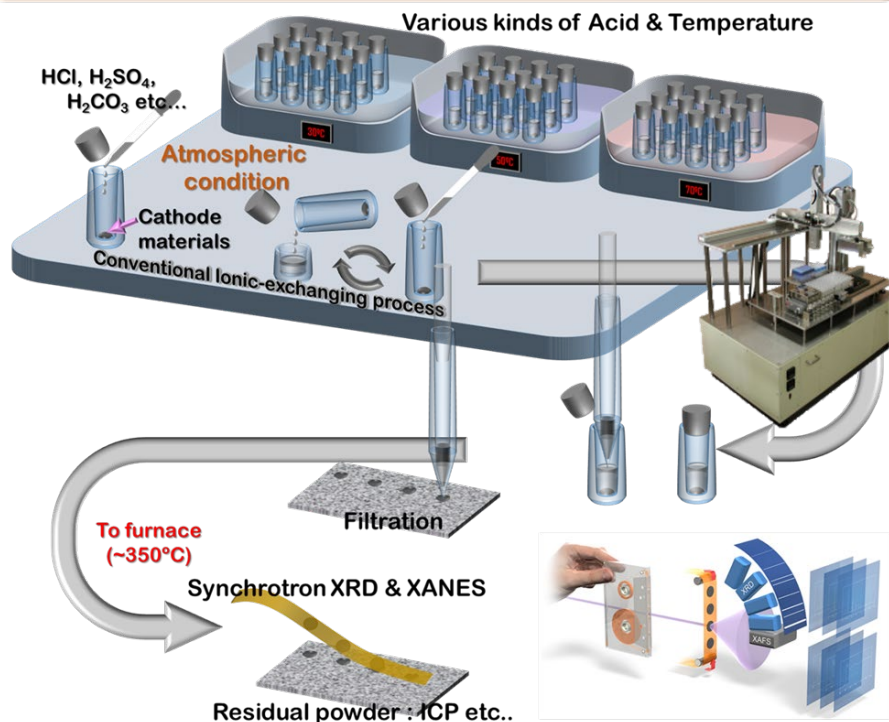
類似したLi脱離量と格子定数の減少量を確認
(もとの母体組成が異なるため、格子定数に若干の違いあり)

2) W. Liu, et al., *Journal of the Electrochemical Society* 145(2) (1998) 459-465.

研究背景（本課題の狙い）

これまでの知見とノウハウを踏まえて・・・

化学酸化による構造再現方法(イメージ図)



放射光ハイスループット測定治具

K. Fujimoto, A. Aimi, S. Maruyama,
ACS Combi. Sci. 22(12) (2020) 734-737.

自動リートベルト解析プログラム

A. Aimi, K. Fujimoto
ACS Combi. Sci. 22(1) (2019) 35-41.

電池の構成 正極材/電解液/負極材

各部材で充放電に対する耐久性
&
セル構成の安全性
が検討

電解液を含めてオール酸化物の構成による
全固体電池の実用化は長年の課題

固体電解質の材料探索

- ・ ガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ や元素置換体
- ・ 酸化物ガラス など

ヤング率の高さや不安定性などの問題が障壁



研究背景（本課題の狙い）

酸素酸系リチウムイオン伝導体

- Li_2CO_3 - Li_3BO_2 系
- Li_4SiO_4 - Li_3PO_4 系

メリット

- 活物質と反応しない
- 接触抵抗が小さい

デメリット

- 導電率が低い

例) Li_2CO_3 - Li_3BO_2 系

$6.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1} @ 303 \text{ K}^{3)}$



Perovskite-type

$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO)

$3 \sim 5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1} \text{ at } 300 \text{ K}^{4)}$

本研究

導電率の向上を目指した
液相法による

Li_2CO_3 - Li_3PO_4 系材料の探索
(合成最適化や組成制御)

3) K. Nagao *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 915-919.

4) Y. Inaguma *et al.*, *J. Power Sources*. 228 (2013) 250-255.

Li₂CO₃-Li₃PO₄系材料の合成

液相プロセス
の詳細は割愛

原料液体混合

5min攪拌後5min静置

吸引ろ過

100℃で乾燥

粉碎

XRD (BL5S2)
Li & P 組成分析 (ICP)

一軸加圧

焼結 (600℃, 12h)

Intensity / a.u.

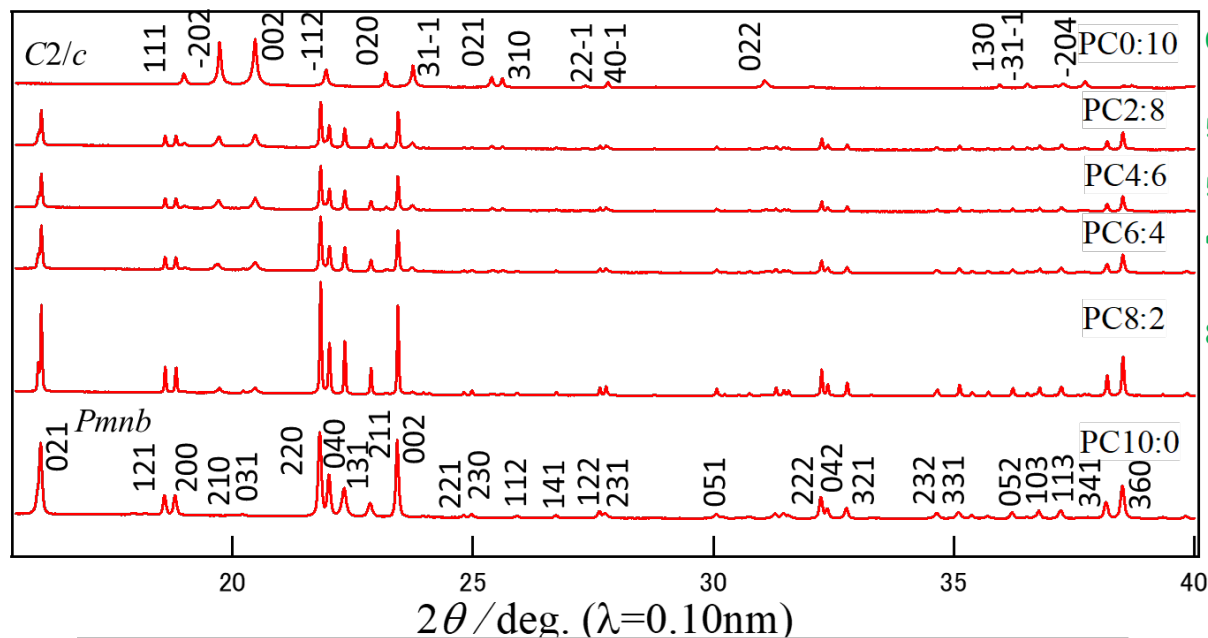


図6. リン酸対炭酸混合比a:b(PCa:b)で得られた粉体の放射光XRDパターン
<図枠外右の実組成はリートベルト解析から算出>

端成分

- 共沈法のプロセスとして合成を確立

混合系

- 回折ピークのシフトをほとんど確認できず
- 両成分の回折を確認 (混合物沈殿)

焼結後の相対密度

粉碎と熱処理の繰り返しにより50%から80%
近くまで上昇

Li₂CO₃-Li₃PO₄系材料の導電率評価

表1. 350℃における導電率(σ)と活性化エネルギー(E_a)

Li ₃ PO ₄ : Li ₂ CO ₃ 仕込組成比率	Li ₃ PO ₄ : Li ₂ CO ₃ 実組成比率	導電率 σ @350℃ S cm ⁻¹	活性化エネルギー eV
0 : 100	0 : 100	3.8×10^{-7}	1.2
20 : 80	58 : 42	2.6×10^{-7}	1.0
40 : 60	58 : 42	8.2×10^{-6}	0.9
60 : 40	70 : 30	1.0×10^{-5}	0.9
80 : 20	85 : 15	6.4×10^{-6}	0.9
100 : 0	100 : 0	4.5×10^{-5}	0.9

導電率 : Li₂CO₃成分が多いほど高い

活性化エネルギー : Li₃PO₄成分が多いほど高い

100 : 0の導電率(最大) : 4.5×10^{-5} S / cm

0 : 100の活性化エネルギー(最大) : 1.2eV

組成制御に課題を残す

β -Li₃PO₄の導電率@300℃

1×10^{-9} S / cm 程度⁵⁾

本実験でのLi₃PO₄の導電率@300℃

6.3×10^{-8} S / cm

5) Y.W. Hu et al.,
J. Electrochem.Soc. 124 (1977) 1240.
および
M. Touboul et al., Solid State Ionics
38(1990) 225.