

# ハロゲン化リチウムを用いた 全固体リチウムイオン二次電池の試作

日大生産工（院） 松山 翔二 日大生産工 山根 庸平  
日大生産工 山田 康治

## 1 まえがき

今日、普及しているリチウムイオン二次電池は、使用されている電解質が液体であることからさまざまな弊害が起こっている。例えば電池の膨張や破裂であり、原因としては充電時に形成される dendrite による電池内部の短絡であると言われている。そのため dendrite 形成を起こさない固体電解質の開発が求められている。

そこで、本研究では固体電解質を用いたリチウム二次電池の開発を目的とし固体電解質およびそれに適した電極の開発を含め、全固体電池システムの構築及び試作を行った。本発表では以下の測定結果について報告する。

## 2 実験方法および測定方法

試料の合成には固相反応を用いた。本研究では  $\text{LiX}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) と  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}; X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) もしくは  $\text{MX}_3$  ( $M = \text{In}, \text{Al}; X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) を乳鉢で混合し、石英管に封管後、電気炉で三日間焼成した。また、調和融点が存在する系ではブリッジマン法により単結晶を育成させた。試料の同定には粉末 X 線回折と Rietveld 解析、イオンのミクロな動的挙動は広幅核磁気共鳴、熱異常の測定に示差熱分析、電気伝導度の測定には複素インピーダンス法を用いた。

また電池評価用のセルを Fig. 1 のように組み、4.5V の電圧をかけて充電した後、起電力を測定した。この際、正極材料には固体電解質と電子導電材(ケッチェンブラック)を添加し、イオン伝導性のほかに電子伝導性を付加した。さらに電池の各構成要素を評価するため、カソード材としてリチウム二次電池に用いられている  $\text{LiCoO}_2$  をもちいて電池を作製した。

また、負極に用いた金属及びカーボンペーストは充電状態でセルを分解、回収、 $^7\text{Li}$  NMR を測定し、リチウムのインターカレーションの程度を確認した。

本研究において取り扱った原料、試料はすべて吸湿性をもつため、合成及びセルの組み立ては窒素置換したグローブボックス中で行った。

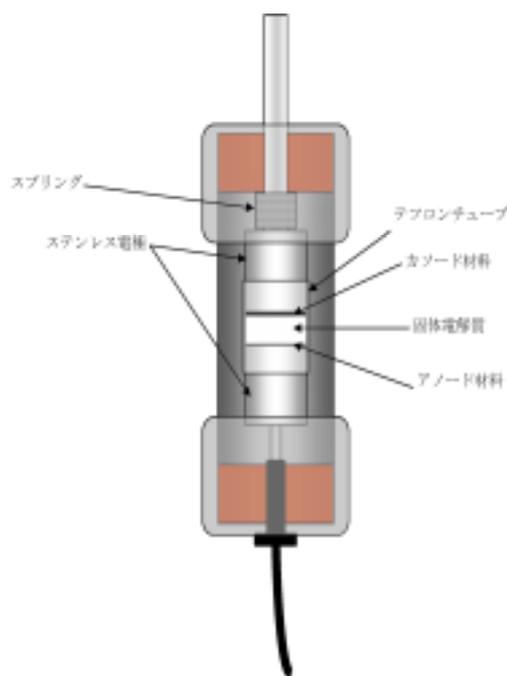


Fig. 1. 電池セルの模式図

All solid state lithium ion rechargeable battery based on lithium halide

Shoji MATSUYAMA, Yohei YAMANE and Koji YAMADA

## 4 実験結果および検討

### 3.1. 新規カソード材料の評価

はじめにカソード材料としてスピネル構造をもつ  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  を合成した。XRD 及び Rietveld 解析から Fig. 2 のような結晶構造をもつと推測される。

また、複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定の結果を Fig. 3 に示す。

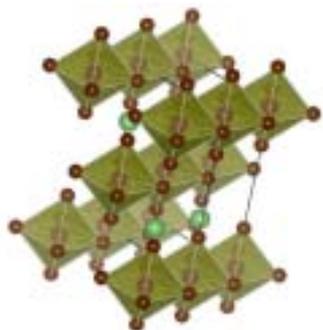


Fig. 2.  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  の結晶構造

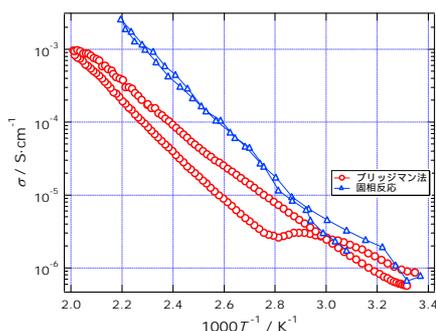
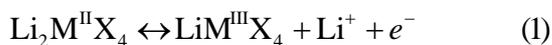


Fig. 3.  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  のイオン伝導度

カソードに用いられる材料としては反応式(1)を満たす事が要求される。



充電過程では式(1)に示すようにカソードである  $\text{Li}_2\text{MX}_4$  から  $\text{Li}^+$  と  $\text{e}^-$  が放出され、 $\text{Li}^+$  が電池の電解質を通過しアノードにインターカレートする事が要求される。この反応において必要とされることは  $\text{Li}^+$  がデインターカレートした  $\text{LiMnX}_4$  が元の構造を維持する事が必要となる。スピネル構造である  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  や  $\text{LiMnBr}_4$  はカチオンの分布に柔軟性があり、カソード材料として使用できる可能性が高い。しかし、カソード材料としては一般に電子伝導性も同時に要求されるため、カソードとして使用する場合には導電材を混合する必要があると判断した。

### 3.2. 電池セルの評価

Fig. 1 に示す電池セルを評価するために、市販されているリチウム二次電池に用いられている  $\text{LiCoO}_2$  を正極に、負極にカーボンペースト、固体電解質には  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の組み合わせで全固体二次電池を試作した。起電力を測定したところ約 1V の起電力の発生が確認できたが、内部抵抗が高く、また自己放電を起こしている可能性も示唆された。

## 4 まとめ

スピネル構造を持つ  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  を合成した。導電材を混合する事でカソード材料として使用できる可能性がある事を確認した。

また試作した全固体電池では電池の高い内部抵抗や自己放電の可能性があり、今後、各要素のより詳細な検討が必要である。

### [参考文献]

- 1) Y. Tomita, H. Matsushima, K. Kobayashi, Y. Maeda, K. Yamada, "Substitution effect of ionic conductivity in lithium ion conductor,  $\text{Li}_3\text{InBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ " Solid State Ionics. 179 (2008) p.867~870.
- 2) R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto, C. Cros, W. Gang, P. Hagenmuller "Ionic Conductivity and Phase Transition of the Bromide spinels,  $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{Br}_4$  (M=Mg, Mn)" J. Electrochem. Soc. 133 (1986) p.1052~1056.
- 3) Y. Tomita, H. Ohki, K. Yamada, T. Okuda, "Ionic conductivity and structure of halocomplex salts of group 13 elements" Solid State Ionics. 136 (2000) p.351~355.
- 4) 辰巳砂昌弘, 町田信也 "ナノ・IT時代の分子機能材料と素子開発", (株)エヌ・ティエー・エス (2004) p.319~330.
- 5) 大塚秀昭, 正代尊久, 山木準一, "全固体リチウム二次電池の研究" 電気情報通信学会会報 (1994) p.17~24.