

ハイブリッド材料を用いた安価・高安全性の全固体電池開発

(東北大学多元研) 本間 格

All solid state Lithium ion battery employing robust nanohybrid electrolyte materials
(IMRAM, Tohoku University) Itaru HONMA

we developed a new type quasi-solid-state electrolyte (QSE) employing nanohybrid materials consisting of Li ion conducting ionic liquid (LiFSI/EMI-FSI) and 7 nm silica nanoparticles. The interactions of liquid molecules at the nanoscale interfaces allow solidification on oxide surfaces, while a liquid-like mobility prevails even under macro scale solid state matrix. Although made from nanomaterials, the electrolytes are stable, flexible, processable to large size membrane and possess high ionic conductivity of 10.2 mS/cm at room temperature. All solid-state Li ion battery employing QSE demonstrated favorable charge/discharge cycle performances up to 200 cycles as well as high-rate capability over 5C, showing promise for high capacity and high power density LIB devices.

Keywords : All solid state Lithium ion battery; Solid state electrolyte; Hybrid material; Nanoparticle; Ionic liquid

1. 緒言

脱炭素社会のキーテクノロジーとして電気自動車の開発が加速している状況で、車載用リチウムイオン電池 (LIB) の高容量化・安価大型化・高安全性が求められている。本講演ではこの課題解決にナノ材料を応用した例としてイオン液体とナノ粒子のハイブリッド材料を用いた全固体電池開発について報告する。現行の大型高容量 LIB システムでは安全機構や冷却部材がエネルギー密度低下の要因となっているため、高安全性の全固体電池を開発すれば蓄電エネルギー密度を高めることが出来る。我々は可燃性有機電解液と比較して安全性に優れる難燃性イオン液体に着目し、酸化物粒子のナノ界面での疑似固体化現象を利用した新奇電解質開発を行ってきた¹⁾。ナノスケールではイオン液体分子は酸化物表面との相互作用によりヘテロ界面で疑似的に固体化したゲル状態となるが、その液体的イオン伝導特性がマクロスケールでも発現するバルク固体電解質材料を作製した²⁻⁶⁾ (図 1)。ナノ粒子とイオン液体のレンガ構造連続体である固体電解質膜は柔軟性であり、電極活物質粒子との良好な界面接合が得られる。

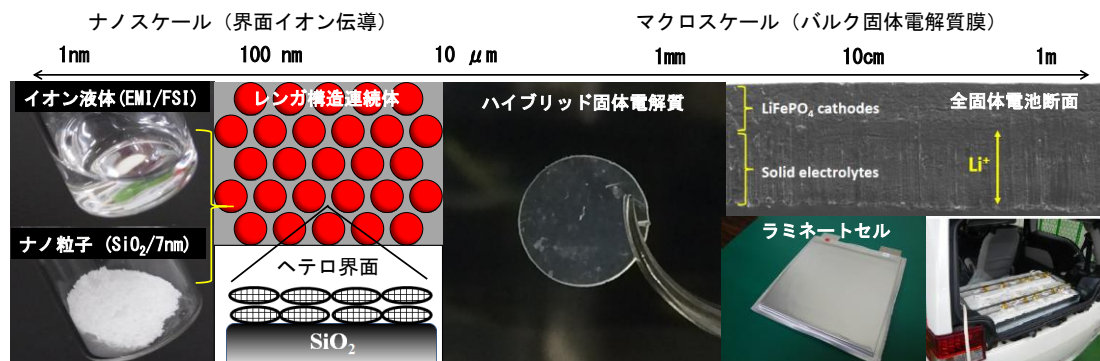


図1 ナノ界面イオン伝導型のハイブリッド電解質材料を用いた全固体電池開発

2. 実験方法

リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)を[EMI][FSI]に濃度 1 M で溶解したイオン液体とシリカナノ粒子(粒径 7nm)をメタノール中で攪拌混合し、60℃、2 時間の乾燥処理によって固体粉末(イオン液体含有率 75~85 vol.%)を作製した。この固体粉末と結着剤ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を 95:5 の重量比で混練して厚さ 200 μm の疑似固体電解質シートを作製した。正極に LiFePO_4 (2wt%カーボン担持)と固体電解質の混合体、負極にリチウム金属を用いて全固体電池の試作・評価を行った。

3. 結果と考察

高伝導性のイオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド(EMI/FSI)を体積比率 85 vol.%で含有した疑似固体電解質のイオン伝導度は 10.2 mS/cm (25℃)であった(図2)。この電解質から作製した全固体電池の 35℃、0.1C 充電後の放電特性を図3(a)に示す。放電レート 0.1C において理論容量(LiFePO_4 :170mAh/g)近くの 160mAh/g が得られ、また 0.1C~1C においても容量利用率 90%以上と高い値を示した。放電レート 2C で 130mAh/g、5C でも 65mAh/g の容量が得られ、全固体電池の高出力特性を確認できた。図3(b)に 35℃、1C (0.6mA/cm²)での充放電サイクル特性を示したが 200 回後でも容量劣化は見られず安定な電池特性が得られた。安価・高安全性のナノ材料から作製したハイブリッド固体電解質材料を用いて高出力特性の全固体電池を開発した。

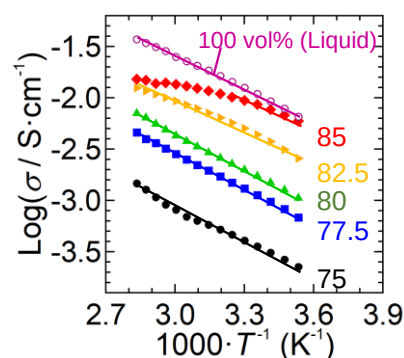


図2 疑似固体電解質のイオン伝導特性(図中数字はイオン液体体積含有率)

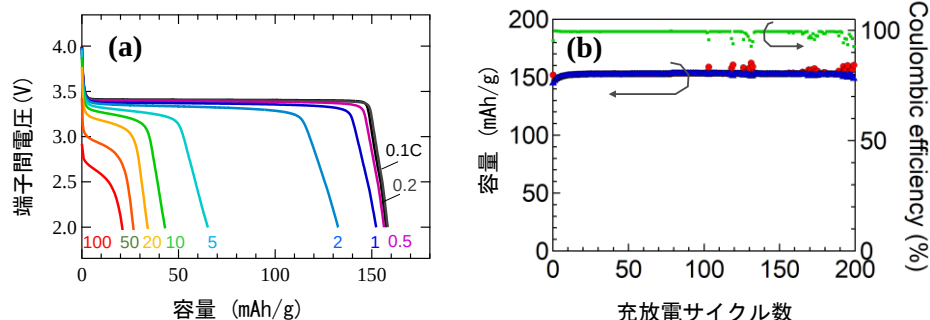


図3 (a) 全固体電池の放電レート特性(充電 0.1C /放電 0.1C -100C, 35℃)と (b) 全固体電池の充放電サイクル特性(1C, 35℃)

- 1) S. Shimano et al., *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 5216.
- 2) M. Mezger et al., *Science*, **2008**, 322, 424
- 3) K. Ueno et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 4066
- 4) S. Ito et al., *J. Power Sources*, **2012**, 208, 271
- 5) A. Unemoto et al., *Electrochemistry*, **2019**, 87, 100
- 6) K. Nishio et al., *J. Electrochemical Society*, **2020**, 167, 040511