

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13300

研究課題名(和文)全固体リチウム二次電池の実現に向けた高電位正極材料の創製と電極界面のナノ構造制御

研究課題名(英文) Synthesis of high working voltage cathodes and control of interface structure between electrode and solid electrolyte for all solid state batteries.

研究代表者

谷口 泉 (Taniguchi, Izumi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：00217126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、オリビン系高電位正極材料リン(LiMP<sub>04</sub>, M=Co, Ni)に注目し、噴霧熱分解法とボールミル粉砕法を組み合わせた合成法により、LiMP<sub>04</sub>と炭素のナノ複合体材料の合成を試みた。その結果、LiCoP<sub>04</sub>/Cナノ構造・ナノ複合体正極は、理論容量量の約80%の放電容量を示した。これに対してLiNiP<sub>04</sub>/Cナノ構造・ナノ複合体正極では、約10 mAh g<sup>-1</sup>の放電容量しか得られなかった。そこで、正極にLiCoP<sub>04</sub>/Cナノ構造・ナノ複合体、固体電解質にLi<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>(Ti,Ge)<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>、負極に金属リチウムを用いた全固体電池を作製し、その評価を行った。

研究成果の概要(英文)：LiMP<sub>04</sub>/C (M=Co and Ni) were synthesized by a combination of spray pyrolysis and wet ball milling followed by heat treatment. They were nanostructure and nanocomposite materials, which were confirmed by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES). The electrochemical properties of synthesized materials were first measured by CR2032 coin-type cells containing conventional electrolyte. The LiCoP<sub>04</sub>/C electrode exhibited a first discharge capacity of 130 mAh g<sup>-1</sup> at 0.1C, which corresponded to 80 % of its theoretical capacity, while the LiNiP<sub>04</sub> electrode did not work as cathode materials for lithium rechargeable batteries. Finally, all solid state cell containing LiCoP<sub>04</sub>/C cathode and Li<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>(Ti,Ge)<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub> solid electrolyte was assembled and electrochemically tested.

研究分野：化学工学

キーワード：高電位正極材料 リチウム二次電池 全固体二次電池 噴霧熱分解法 ナノ構造材料 ナノ接合界面  
 磷酸コバルトリチウム 磷酸ニッケルリチウム

1. 研究開始当初の背景

我が国におけるエネルギー供給の安定化・高効率化、地球温暖化問題(CO<sub>2</sub>)の解決、さらには低炭素社会の構築において、高性能な蓄電池の開発は最重要課題である。しかしながら、現状のリチウムイオン二次電池のセル当たりのエネルギー密度は100 Wh/kg程度と小さいため、安全でより高容量な革新的蓄電池の開発が求められている。この要求に答える究極の二次電池として、全固体リチウム二次電池が挙げられる。しかしながら、この電池は(1)電極-電解質界面でのリチウムイオンの大きな移動抵抗の問題<sup>1)</sup>、(2)電解質の低いイオン導電性の問題<sup>1)</sup>、(3)電池の高エネルギー密度化のための高いエネルギー密度を有する新規正極材料の開発の問題を抱えている。そこで研究代表者は、正極材料にLiMPO<sub>4</sub>(M=Co,Ni)<sup>2,3)</sup>、負極に金属リチウム、電解質に固体電解質(ナシコン型リチウムイオン導電体、例えばLi<sub>1.07</sub>Al<sub>0.69</sub>Ti<sub>1.46</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)<sup>1)</sup>を用いた全固体リチウム二次電池(Fig. 1 参照)に注目した。この電池系では、最終的にセル当たりのエネルギー密度が従来のその5倍以上になると予想され、さらに、今回用いる固体電解質は室温で溶液に近い導電率(10<sup>-3</sup>S/cm)<sup>1)</sup>を示すことが知られている。従って、今回提案する全固体電池を実現するには、前述の(1)の問題を解決すれば良いことになるが、用いる高電位正極材料の電子・イオン導電性が低い点についても対策を講じなければならない。

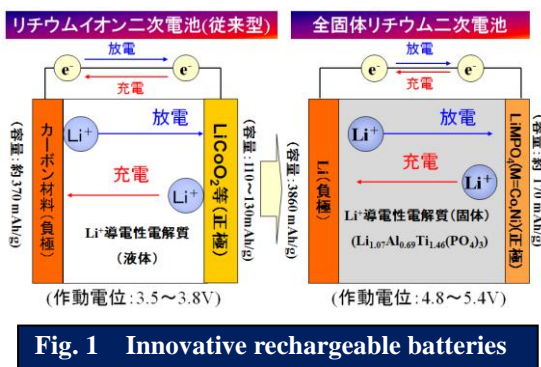


Fig. 1 Innovative rechargeable batteries

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者がこれまでに開発してきた合成手法<sup>4-6)</sup>を基盤にLiMPO<sub>4</sub>(M=Co,Ni)のナノ構造多孔質粒子を合成し、電極-固体電解質界面のイオンの移動抵抗の問題、さらにはLiMPO<sub>4</sub>(M=Co,Ni)の電子・イオン導電性の問題を解決し、提案する電池システムの実現の可能性を明らかにする。

<参考文献>

- 1) 辰巳砂昌弘&林晃敏, 化学,67(2012)19
- 2) J. Wolfenstine, *J. Power Sources*, 158 (2006) 1431.
- 3) I. Komev et al., *Phys. Rev. B*, 62(2000)12247.
- 4) Z. Bakenov & **I. Taniguchi**, *Electrochem. Commun.*, 12(2010)75.
- 5) M. Konarova & **I. Taniguchi**, *J. Power Sources*, 195(2010)3661.
- 6) Z. Bakenov & **I. Taniguchi**, *J. Power Sources*, 195(2010)7445.

3. 研究の方法

Li、P、Co 或いは Ni の原料塩が溶解している原料溶液を高温空气中に噴霧することにより数十ナノメートルの LiMPO<sub>4</sub>(M=Co,Ni)一次粒子が凝集したナノ構造多孔質粒子を合成する。これを、遊星ボールミルを用いて湿式粉碎およびカーボンとの複合化を行い、その後、3%H<sub>2</sub>を含むN<sub>2</sub>雰囲気中で焼成することで、LiMPO<sub>4</sub>(M=Co,Ni)/C ナノ構造ナノ複合体正極を合成する。これにより、LiMPO<sub>4</sub>(M=Co,Ni)の電子・イオン導電性の問題の解決を試みる。さらに、これを正極とし、電解質にLi<sub>1+x+y</sub>Al<sub>k</sub>(Ti,Ge)<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>、負極に金属リチウムを用いた全固体電池を作製し電気化学測定を行うことにより、合成した電極材料の電気化学特性に対するナノ構造およびイオン導電性物質のコーティングの効果を明らかにする。

4. 研究成果

4. 1 LiCoPO<sub>4</sub>の噴霧熱分解合成

まず、熱重量・示差熱分析(TG-DTA)によって原料塩の熱的変化を測定することにより、最適な合成温度を推測した。測定試料として、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O および LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用いた。Fig. 2 に TG-DTA の測定結果を示す。Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O では加熱開始直後から緩やかに重量減少が始まっており、これに伴うように30~270°Cの間に複数の吸熱ピークが存在している。これは硝酸塩の水和水、および潮解によって吸収された水分の脱水によるものと考えられる。一方、LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>では加熱開始からしばらく重量に変化はないが、240°C付近のDTAに大きな吸熱ピークがあり、ここから重量減少に転じている。

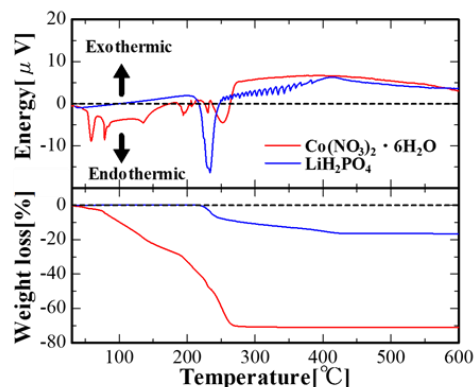


Fig. 2 TG-DTA curves of Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O and LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

次に、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O および LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を1:1のモル比で秤量し、乳鉢の中で均一になるまで混合したものを測定試料に用いた。Fig. 3 にこのTG-DTAの測定結果を示す。Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O のみの場合と同様に、複数の吸熱ピークを伴いつつ加熱開始直後から緩やかに重量減少が起きている。310°C付近に見られる吸熱ピークを伴って、310~350°Cでやや大きな重量減少が生じた後は、重量減少速度は急

激に小さくなり、450°C 以上で測定試料の重量はほぼ一定となった。以上の結果より、原料塩の熱分解が開始するのは 200~300°C の間であり、500°C 以上で熱分解が概ね完了すると予測できる。そこで、噴霧熱分解の温度は 300°C, 400°C, 500°C, 600°C に設定して合成を行うことにした。

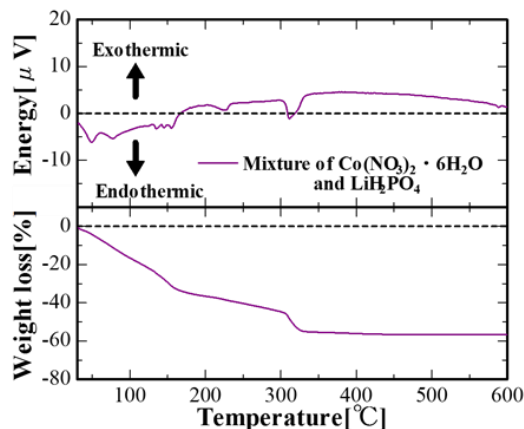


Fig. 3 TG-DTA curve of the mixture of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ .

Fig. 4 に噴霧熱分解によって得られた試料の XRD 測定結果を示す。300°C, 400°C ではアモルファスな XRD パターンが観測されたが、500°C, 600°C では目的物質である  $\text{LiCoPO}_4$  の XRD パターンが得られた。ただし、500°C では 22°付近に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の回折ピークも検出された。

ここで、本研究では次節においてボールミルによる粒子の粉碎を予定しており、この際完全に結晶化した粒子よりもアモルファスな粒子のほうが粉碎は容易であると考えられる。さらに、試料の結晶性はボールミル処理によって低下するため、ボールミル後には結晶性向上のための焼成が必要となる。よって、ここでは完全に結晶化した噴霧熱分解温度 600°C の試料を除き、300°C, 400°C, 500°C で合成した試料について追加の焼成を行うことで純粋な  $\text{LiCoPO}_4$  の合成を試みた。なお、噴霧熱分解温度 300~500°C で合成した試料の TG-DTA 分析の結果から、焼成温

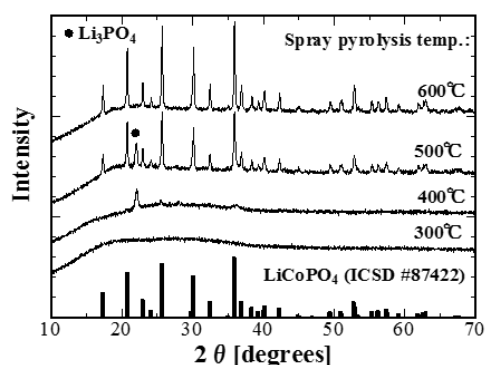


Fig. 4 XRD patterns of the samples prepared by spray pyrolysis at 300, 400, 500, and 600 °C, respectively.

度を 400~700°C で行うことにした。

Fig. 5 に噴霧熱分解温度 300°C で合成した試料を、400~700°C で 4 時間焼成した試料の XRD パターンを示す。焼成温度 400°C では不純物  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の回折ピークを含む  $\text{LiCoPO}_4$  の弱い XRD パターンが得られたのに対し、500°C, 600°C, 700°C では  $\text{LiCoPO}_4$  の強い XRD パターンが得られた。しかし、600°C, 700°C では不純物として  $\text{Co}_2\text{P}$  の回折ピークも検出されたため、最適な焼成温度は 500°C と結論付けた。

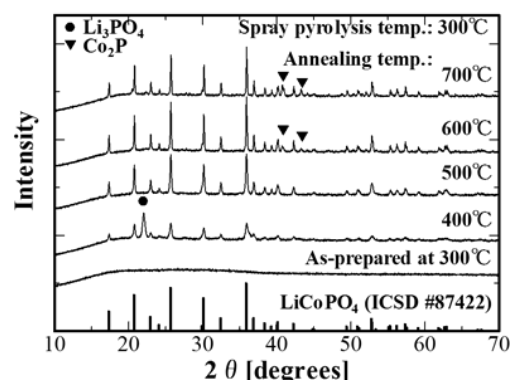


Fig. 5 XRD patterns of the samples prepared by spray pyrolysis at 300°C followed by annealing at 400, 500, 600 and 700°C, respectively.

念のため、焼成温度を 500°C として、噴霧熱分解温度 300°C, 400°C, 500°C で得られ各試料について焼成を行った。Fig. 6 に得られた試料の XRD 測定結果を示す。いずれの試料も不純物を含まないオリビン構造を有する  $\text{LiCoPO}_4$  であることを確認できた。なお、これらの材料を正極材料とし、負極に金属リチウム、電解質として市販の有機電解液(1.0M  $\text{LiPF}_6$  in EC+DMC)を用いて CR2032 コインタイプセルを組み立て、充放電速度 0.1C の条件で充放電試験を行ったところ、最大でも理論容量の 41%の放電容量しか得られなかった。これは、 $\text{LiCoPO}_4$  の電子およびイオン導電性が低いことによるものと考えられる。そこで、次節ではこの問題解決を試みた。

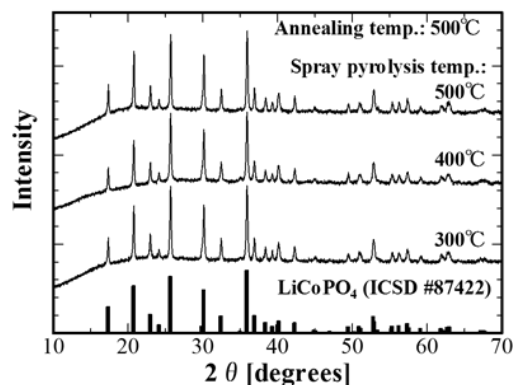


Fig. 6 XRD patterns of the samples prepared by spray pyrolysis at 300, 400 and 500°C followed by annealing at 500°C, respectively.

#### 4. 2 LiCoPO<sub>4</sub>/C ナノ構造ナノ複合体の合成とそのリチウム二次電池特性

LiCoPO<sub>4</sub>/C ナノ構造ナノ複合体は、噴霧熱分解温度 300°C で得られた前駆体とアセチレンブラックを、遊星ボールミルを用いて湿式粉碎・混合し、その後 3% H<sub>2</sub> を含む N<sub>2</sub> 雰囲気のもと 500°C で 4 時間焼成することで合成した。この際、ボールミルの回転速度を 200~800 rpm の範囲で変化させた。

Fig. 7 に、得られて試料の XRD パターンを示す。何れの場合も不純物を含まない LiCoPO<sub>4</sub> が得られたことを確認できる。また、これらの試料の SEM 画像を Fig. 8 に示す。噴霧熱分解法で得られた試料は、約 1 μm 程度の球状粒子であったが、最終試料にはその様な形態の粒子は観察されず、数十ナノメートルの微小粒子が凝集体を形成していることが確認できた。また、これらの試料の比表面積を測定したところ、200 rpm で 28 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、400 rpm で 29 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、600 rpm で 44 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、800 rpm で 45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> であった。さらに、回転速度 800 rpm で処理時間を 4、6、8 時間と変化させたが、それぞれの試料の比表面積は、45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、51 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> であった。

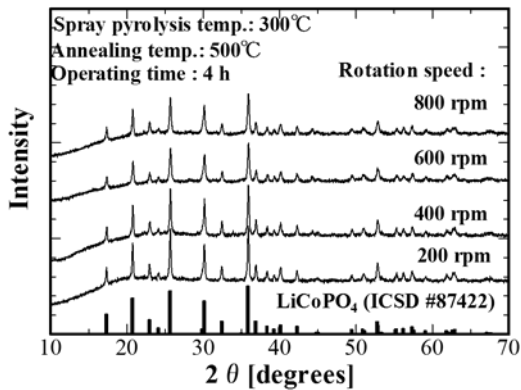


Fig. 7 XRD patterns of the samples prepared by the combination of spray pyrolysis at 300°C and wet-ball-milling 200, 400, 600, and 800 rpm for 4 h, followed by annealing at 500°C, respectively.

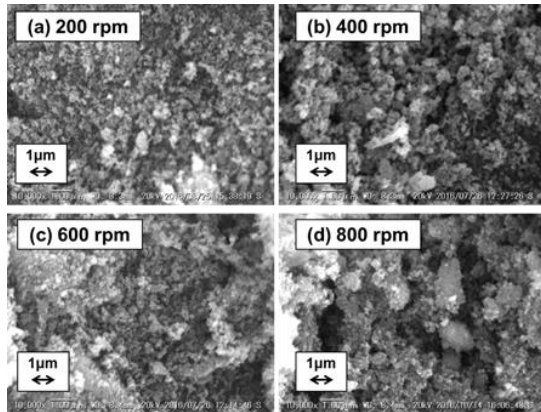


Fig. 8 SEM images of the samples prepared by the combination of spray pyrolysis at 300°C and wet-ball-milling at (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm, and (d) 800 rpm for 4 h, respectively, followed by annealing at 500°C.

Fig. 9 に 800 rpm で 6 時間処理した試料の SEM 像を、Fig. 10 に TEM 像と EDS スペクトルを示す。図から明らかなように、合成した試料は、数十から 100 ナノメートル程度の一次粒子の凝集体からなっており、それらの表面や一次粒子同士の間にはカーボンが被覆されている。要するに、噴霧熱分解法と湿式ボールミル粉碎法を組み合わせ合わせた合成法により、LiCoPO<sub>4</sub>/C ナノ構造ナノ複合体が合成できていることが明らかとなった。

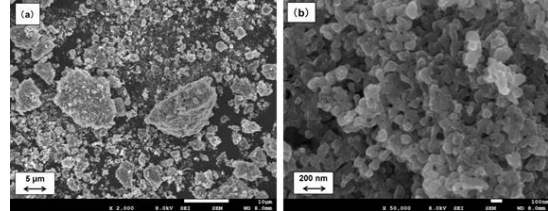


Fig. 9 FE-SEM image of the samples prepared by the combination of spray pyrolysis at 300°C and wet-ball-milling 800 rpm for 6 h, followed by annealing at 500 °C.

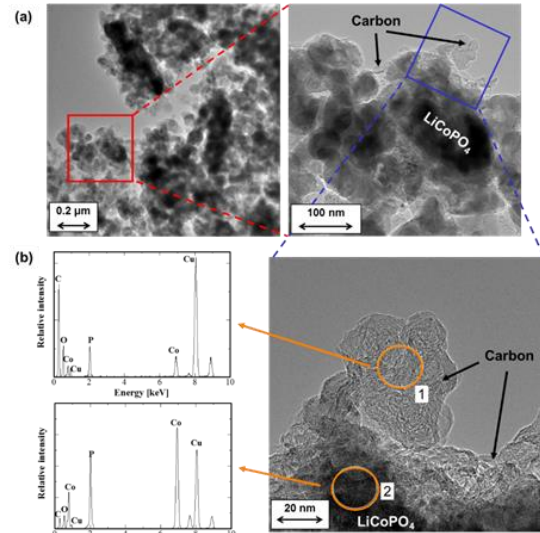
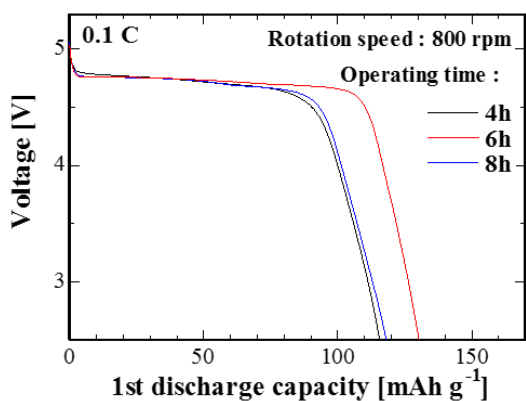


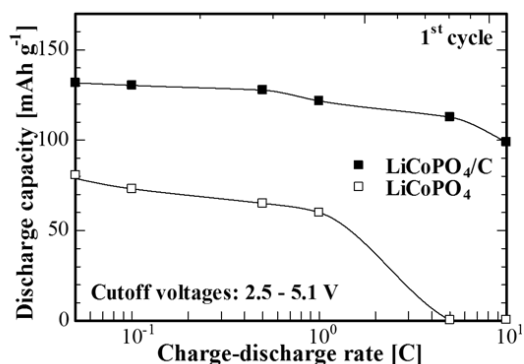
Fig. 10 (a) TEM image of the samples prepared by the combination of spray pyrolysis at 300°C and wet-ball-milling at 800 rpm for 6 h, followed by annealing at 500°C and (b) EDS spectrum of it.

回転速度 800 rpm で 4、6、8 時間処理したサンプルを正極活物質として使い、CR2032 コインセルを作製し、0.1C の充放電速度で充放電試験を行った。Fig. 11 に初期放電曲線を示す。LiCoPO<sub>4</sub> 特有の 4.8 V 付近に Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> に起因する電圧プラトーが観察される。初期放電容量は、処理時間が 6 時間の時に最大となり、130 mAh g<sup>-1</sup> (理論容量の 78%) であった。

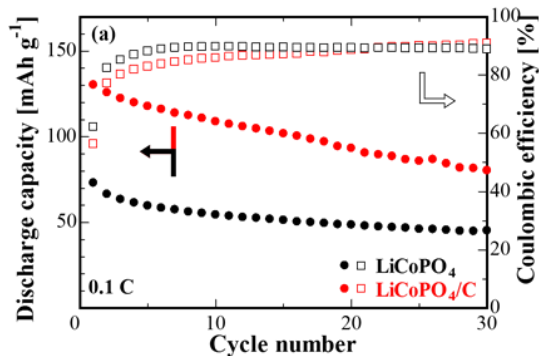
処理時間 6 時間のサンプルのレート特性およびサイクル特性をそれぞれ、Fig. 12 および 13 に示す。これらの図から明らかなように、LiCoPO<sub>4</sub> 粒子を微細化しカーボンと複合化することで、電極のレート特性および放電容量が大きく改善されていることがわかる。



**Fig. 11** 1st discharge profiles of the cells containing the samples prepared by the combination of spray pyrolysis at 300°C and wet-ball-milling 800 rpm for 4, 6 and 8 h followed by annealing at 500°C, respectively.



**Fig. 12** Rate capability of the cells containing LiCoPO<sub>4</sub> and LiCoPO<sub>4</sub>/C nanocomposite.



**Fig. 13** Cycle performance of the cells containing LiCoPO<sub>4</sub> and LiCoPO<sub>4</sub>/C nanocomposite.

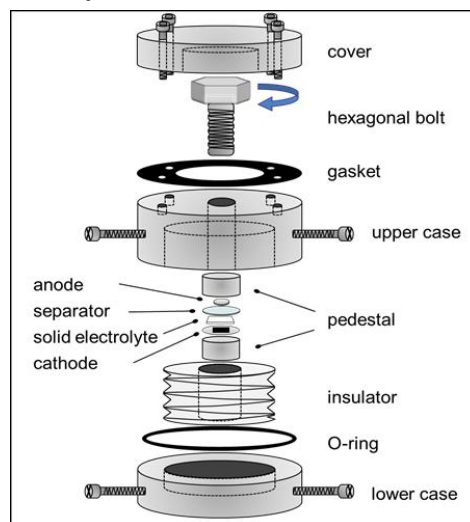
#### 4. 3 LiNiPO<sub>4</sub>/C ナノ構造ナノ複合体の合成とそのリチウム二次電池特性

LiNiPO<sub>4</sub>の合成は、原料塩として Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O と LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> を用いて、噴霧熱分解温度を 400°C~700°C、その後の焼成温度を 600°C~800°C の範囲で行った。その結果、結晶性に優れ、不純物を含まない単相のオリビン構造を有する LiNiPO<sub>4</sub> は、噴霧熱分解温度 600°C、焼成温度 700°C で合成できることが明らかと

なった。しかしながら、この試料を正極活物質としてコインタイプセルを作製し、リチウム二次電池特性を調べたが、このセルは二次電池として作動しなかった。この原因は、LiNiPO<sub>4</sub> の低い電子・イオン導電性にあると考え、LiCoPO<sub>4</sub>/C ナノ構造・ナノ複合体の場合と同様な合成プロセスを適用して、LiNiPO<sub>4</sub>/C ナノ構造・ナノ複合体の合成を試みた。その結果、噴霧熱分解温度 600°C で合成した試料に、アセチレンブラックを 10 wt.% 加え、500 rpm で湿式ボールミルを行い、その後、700°C で 4 時間、アルゴン雰囲気下で焼成することにより、結晶性に優れた LiNiPO<sub>4</sub> と炭素のナノ構造・ナノ複合体を合成することが出来た。そこで、試料の電池特性を評価したところ、0.1C の充放電速度において、初期充電容量は、約 75mAh g<sup>-1</sup> であったのに対して、初期放電容量は 10 mAh g<sup>-1</sup> という極めて低い値を示した。

#### 4. 4 全固体電池の作製とその電池評価

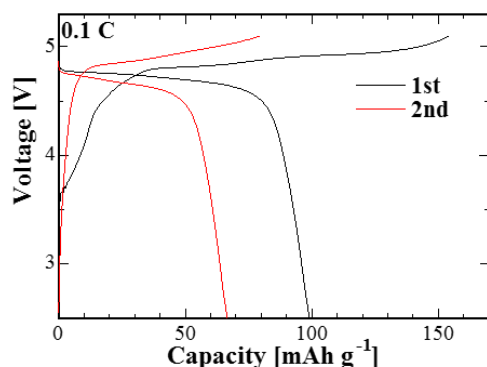
前節の結果から、高電位作動の正極材料として期待された LiNiPO<sub>4</sub> は、二次電池の電極活物質として機能しなかったため、LiCoPO<sub>4</sub> について、全固体電池を作製し、その評価を行った。なお、全固体電池は、Fig. 14 に示した自作のセルを用いた。また、固体電解質には株式会社オハラ製のリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス(LICGC™)を用い、この電解質と金属リチウムの間には電解液(1M LiPF<sub>6</sub> in EC+DMC) を含浸させたセパレータ挿入した。



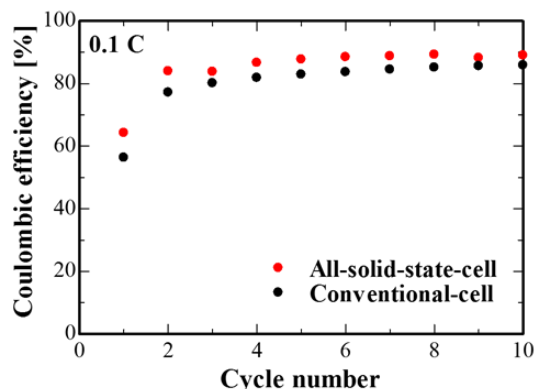
**Fig. 14** Schematic representation of the structure of the cell for all-solid-state battery.

Fig. 15 にセルの充放電曲線を、Fig. 16 にクーロン効率を示す。0.1C の充放電速度において、1st サイクルの放電容量は 99 mAh g<sup>-1</sup> であり、これは電解液系のコインセルで評価した値 (130 mAh g<sup>-1</sup>) よりも 24% 程度小さい値である。この原因として、有機電解液のリチウムイオン導電性 (7×10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>) に比べて固体

電解質のリチウムイオン導電性 ( $\sim 10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) が低く、正極-固体電解質界面が固体同士の点接触であるため、界面におけるリチウムイオンの移動抵抗が大きいことが考えられる。一方で、有機電解液を用いたセルと、全固体セルのサイクルごとのクーロン効率を比較すると、各サイクルにおいて、クーロン効率は全固体セルのほうが僅かに高いという結果となった。これは、電解液自身の分解や、電解液による正極活物質  $\text{LiCoPO}_4$  への不可逆的なダメージが低減されているためであると考えられる。



**Fig. 15** 1st and 2nd charge/discharge curves of the all-solid-state-cell containing  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  nanocomposite.



**Fig. 16** Coulombic efficiency versus cycle number for all-solid-state-cell and conventional-cell containing  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  nanocomposite.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 8 件)

- 1) 田口智文, 谷口泉, 噴霧熱分解法による磷酸コバルトリチウムの合成とその形態制御, 化学工学会第47回秋季大会研究発表講演要旨集, S120(2015)
- 2) 田口智文, 谷口泉,  $\text{LiCoPO}_4/\text{Carbon}$  ナノ複合体材料の合成とそのリチウム二次電池特性, 粉体工学会2016年度秋期研究発表会講演要旨集, pp. 110-111(2016).

- 3) 李暉, 谷口泉,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ナノ複合体正極材料の合成とそのリチウム二次電池特性, 粉体工学会2017年春期研究発表会講演要旨集, pp.162-163(2017).
- 4) 李暉, 谷口泉, エアロゾルと粉体技術を用いた  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  ナノ複合体の合成とそのリチウム二次電池特性, 第59回電池討論会, 2A19(2017).
- 5) 李暉, 谷口泉,  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  ナノ複合体の合成とそのリチウム二次電池特性, 2017年電気化学会秋季大会, 1J28(2017).
- 6) 李暉, 谷口泉, 異なる炭素源を用いた磷酸コバルトリチウム/炭素複合体の合成, 化学工学会第83年会, O306(2018)
- 7) Li Ye and L. Taniguchi, "Synthesis and Characterization of Carbon Coated  $\text{LiCoPO}_4$  as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," Abstract No. 510, The 233<sup>rd</sup> Electrochemical Society Meeting, Seattle, Washington, USA, May 14-18, 2018.
- 8) Li Ye, and L. Taniguchi, "Synthesis of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$  Nanocomposites by Aerosol Process and Powder Technology and Their Cell Performance for Lithium Ion Battery," Abstract No. 2586, The 233<sup>rd</sup> Electrochemical Society Meeting, Seattle, Washington, USA, May 14-18, 2018.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷口 泉 (Taniguchi Izumi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：00217126