

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K13999

研究課題名（和文）高出力化に対応できる全固体Li電池用負極材の開発

研究課題名（英文）Development of high-output negative electrode active material for all-solid-state lithium batteries

研究代表者

園村 浩介（Sonomura, Hirotsuke）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：60712015

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：全固体リチウム電池において、急速充放電の実現、ひいては電池性能の劣化防止のためには、界面抵抗の低減が不可欠である。負極側は、黒鉛を用いた場合、界面抵抗が正極に比べて1桁低い10⁻¹程度であるため、被覆による界面抵抗の低減は殆ど検討されておらず、理論計算もされていなかった。そこで第一原理計算を用いてLiC6と-Li3PS4の界面について検討し、正極で報告されているような界面付近でのリチウムイオン分布の乱れは見られなかったことを明らかにした。また黒鉛へのLiGaO₂の被覆により初期クーロン効率およびサイクル安定性の向上について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化に伴う異常気象により、年々、台風や洪水等の災害が増え、私たちの生活に大きな影響を与えており、災害の規模や頻度が益々高くなることが懸念されている。脱炭素化社会の実現により、地球温暖化を抑制することが必要不可欠になっている。今回得られた成果により、全固体リチウム電池の性能向上が期待される。蓄電池の性能向上により、発電したエネルギーを無駄なく、十分に蓄えることができるため、脱炭素化社会実現のための一助となる。

研究成果の概要（英文）：It is essential to reduce the interfacial resistance for realization of rapid charging-discharging and prevention of deterioration of battery performance in all-solid-state lithium batteries. Experimental and calculated study for reduction of the interfacial resistance by coating of graphite has not been carried out because the interfacial resistance of graphite on the negative electrode is about 10⁻¹, which is an order of magnitude lower than that of positive electrode. Thus, the interface between LiC6 and -Li3PS4 was studied by first-principles calculations. It was clarified that the lithium ion distribution was not been disturbed near the interface as reported at the positive electrode. It was also clarified that the initial coulomb efficiency and cycle stability of the all-solid state battery were improved by coating graphite with LiGaO₂.

研究分野：セラミックス

キーワード：黒鉛 全固体リチウム電池 硫化物固体電解質 被覆

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 全固体 Li 電池では、電極活物質と固体電解質が粉末であり、電極活物質と固体電解質界面の抵抗は極めて大きくなる。そのため、硫化物系固体電解質を用いた全固体 Li 電池において、比較的界面抵抗が大きい正極側は、 LiCoO_2 等の正極活物質の周りに LiNbO_3 等を被覆することにより界面抵抗の低減が図られている。また、第一原理計算より、界面近傍における遷移金属の溶出による抵抗増加のメカニズムおよび正極活物質への酸化物の被覆による界面近傍における Li イオンの欠乏及び過剰領域の濃度分極の抑制について報告されている。

(2) 負極側は、負極材に黒鉛を用いた場合、正極材と比べ、界面抵抗が 1 桁低い 10^2 程度(室温, 10 サイクル目の充電後のインピーダンス測定結果)であるため、負極側の界面抵抗の低減は検討されてこなかった。

2. 研究の目的

(1) 負極側の界面抵抗の低減を目的に、第一原理計算より黒鉛化合物 LiC_6 と硫化物電解質 Li_3PS_4 の界面構造モデルを構造緩和させ、正極側のような界面反応によって生じる界面構造の乱れの発生の有無について調査する。

(2) 黒鉛の表面を低電位にて電気化学的安定性が高い Li 化合物を用いた被覆により、電池性能に得る向上の可否について調査する。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、平面波基底 projector-augmented wave (PAW) 法に基づく第一原理計算コードである VASP を使用した。交換相関相互作用には Generalized Gradient Approximation (GGA) を用いて、ファンデルワールス力を考慮して計算を行った。なおスピン分極は考慮していない。カットオフエネルギーは 500 eV とし、各原子に作用する力の許容範囲を 10^{-2} eV/Å とした。計算は点のみ行った。また、界面構造モデルは Materials studio を用いて事前に構造緩和した LiC_6 の (100) 面と Li_3PS_4 の (010) 面を突き合わせ、真空層を 3 nm を挿入して作成した。横方向の界面のズレを系統的に評価するため、16 個のモデルを作成した。

(2) 黒鉛(固定炭素分 99.3%, 平均粒子径 8.9 μm) はリグナイト株式会社から提供されたものを用いた。黒鉛粒子の被覆は、ソルボサーマル法にて実施した。被覆のための出発原料として、トリ-イソ-プロポキシガリウム(純度 99.9%, 高純度化学研究所), アセト酢酸エチル(純度 98.0%, 東京化成工業), 超純水(富士フィルム和光純薬), ならびにイソプロピルアルコール(純度 99.7%, 富士フィルム和光純薬)を用いた。これらが 1:1:5:200 (mol%) になるように秤量し、アルゴン雰囲気下にてテフロン製容器に秤量した原料を入れ、攪拌子にて混合した。目的の化学組成になるようにリチウムメトキシド(純度 98%, シグマアルドリッチ)を秤量し容器に加え、引き続き混合した。さらに、黒鉛を加え 30 分間混合した。得られた混合物をステンレス鋼製高圧反応容器に入れ、150 $^\circ\text{C}$ で 15 時間加熱した。その後、得られた混合物を真空乾燥機にて 80 $^\circ\text{C}$ で乾燥後、800 $^\circ\text{C}$, 1 時間、アルゴンガス気流中(100 ml/min)にて焼成したところ、黒鉛粒子への被覆量が 0.125 mol% の試料が得られた。得られた粒子の観察は、走査電子顕微鏡にて行った。アルゴン雰囲気下で得られた試料と硫化物固体電解質 Li_3PS_4 ガラスについて重量比が 60:40 になるように秤量し、乳鉢にて混合し、負極合材を得た。固体電解質にも Li_3PS_4 ガラスを使用し、対極には In-Li 合金を使用した。成形時に負荷された最大一軸荷重は 360 MPa であった。成形したペレットを一定の圧力で拘束し、ピーカーセルに入れ、25 $^\circ\text{C}$ の恒温槽内に保管した。10 サイクル毎に電流密度(64, 127, 255, 510, および 1019 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)を変化させて充放電測定を行った。

4. 研究成果

(1) 16 個の界面構造モデルを緩和させ、最もエネルギーが低かったものを図 1 に示す。界面付近の LiC_6 内の Li イオンが Li_3PS_4 に引き寄せられているが、図 2 のように正極側の界面のような顕著な Li イオン分布の乱れは見られなかった。また界面の付着エネルギー

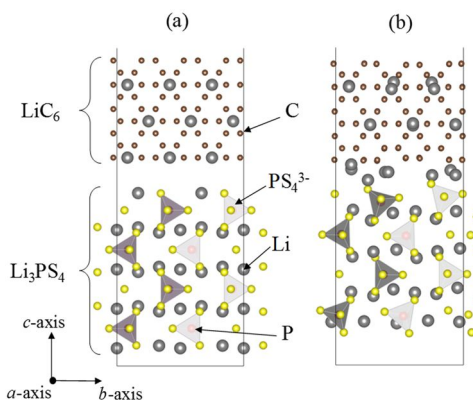


図 1 界面構造の計算結果例,

(a)初期位置, (b)構造緩和後

は 4.8 eV/nm^2 であり、正極側における界面と同程度で接合されていることが分かった。従って、 $\text{LiC}_6(100)$ 面と $-\text{Li}_3\text{PS}_4(010)$ 面とは良好な界面が形成されていることが支持される。即ち、正極側のように界面構造の乱れを抑制するための被覆は必要ないと考えられる。但し、被覆により粒子の機械的性質が改善される等で電池性能が向上する可能性はある。

(2) 図 3 に $0.125 \text{ mol}\% \text{LiGaO}_2$ 被覆黒鉛の SEM 画像を示す。黒鉛粒子の表面に微粒子が均一に分散することが分かる。図 4 及び図 5 に走査透過電子顕微鏡による元素分析の結果ならびに X 線回折測定の結果をそれぞれ示す。図 4 より Ga と O が微粒子上に存在していることが分かり、図 5 より黒鉛に加え、 LiGaO_2 [orthorhombic, Pna21 (33), ICDD card no. 00-023-0359] 及び LiGa_5O_8 [cubic, P4332 (212), ICDD card no. 01-076-0199] が存在していることが分かった。これらのことから微粒子は LiGaO_2 及び LiGa_5O_8 であり、単相ではないものの、目的の化合物に被覆されていることを確認した。



図 3 $0.125 \text{ mol}\% \text{LiGaO}_2$ 被覆黒鉛粒子の SEM 像

初期充放電測定結果を図 6 に示す。放電プロセスにおいて 0.2 V 付近のショルダーは被覆有りの方が小さかった。また充電プロセスは約 -4.6 V 付近で挙動に違いが見られ、プラトー面積は被覆有りの方が広がった。充電比容量は、被覆の有無でそれぞれ 269.9 mAh/g , 253.2 mAh/g であった。初期クーロン効率は、同じく被覆の有無でそれぞれ 85.2% , 82.3% であった。即ち、充電比容量並びにクーロン効率は、被覆有りの方が、被覆無しに比べて高かった。

10 サイクル毎に電流密度を変化させて充放電測定を行った結果を図 7 に示す。被覆の有無にかかわらず、電流密度を増加させた場合、比容量の低下が見られた。高い電流密度ほど、二つの試料に容量差が見られなくなっており、これは電流密度が高くなる程、活物質と固体電解質との界面以外の内部抵抗が支配的になるためだと考えられる。電流密度増加に伴う容量維持率については、11 サイクル目 ($127 \mu\text{A/cm}^2$) と 10 サイクル目 ($64 \mu\text{A/cm}^2$) の比で評価した。被覆有りは 85.2% であり、被覆無しは 83.6% であった。また 1 サイクル目充電比容量に対して 60 サイクル目の容量維持率は、被覆有りは 98.1% であり、被覆無しは 93.0% であった。これらのことから、被覆により電池特性が向上することが明らかとなった。このメカニズムは、既報告と同様に LiGaO_2 により黒鉛のリチウムイオン伝導性が向上した可能性はあるが、今後、さらなる調査が必要である。

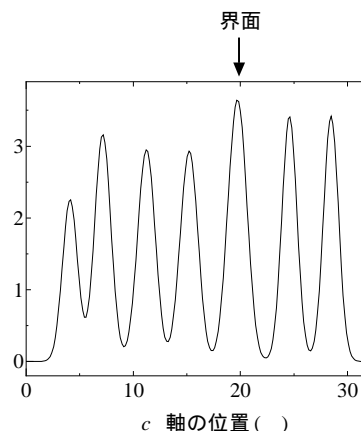


図 2 ガウス関数の足し合わせにより表した Li イオン分布

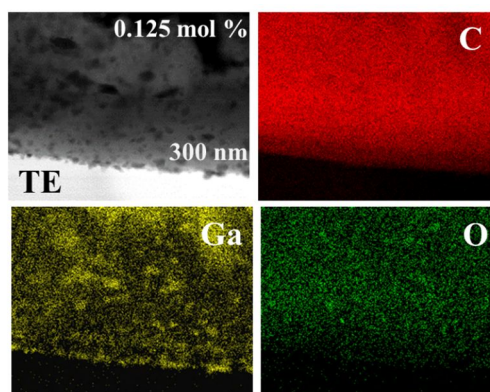


図 4 走査透過電子顕微鏡による元素分布マッピング分析

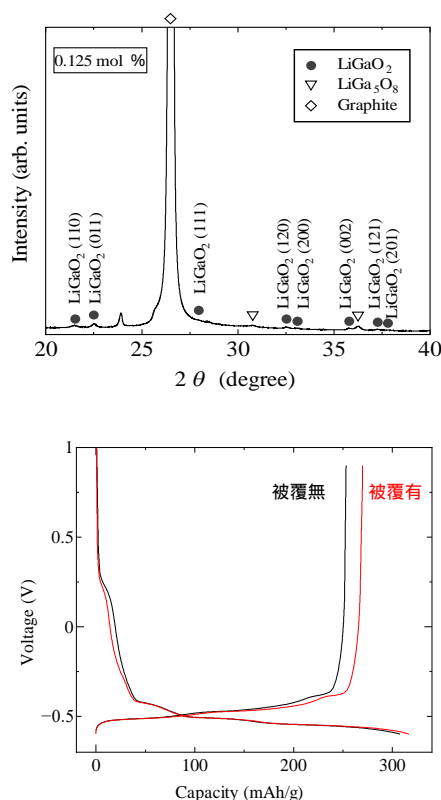


図 6 初期充放電挙動

<引用文献>

園村浩介, 第一原理計算による LiC_6 と $-\text{Li}_3\text{PS}_4$ との界面構造の調査, 日本セラミックス協会, 第33回秋季シンポジウム講演予稿集, 2020, 1PB082

園村浩介, 酸化物被覆黒鉛の作製と電池特性の評価, 日本セラミックス協会, 第34回秋季シンポジウム講演予稿集, 2021, 1PF08

H. Sonomura, Investigation of the stability of the interface structure between LiC_6 and $-\text{Li}_3\text{PS}_4$ by first-principles calculations, J. Ceram. Soc. JAPAN, 129, 2021, 478-480

Y. Wu, YF. Li, LY. Wang, YJ. Bai, ZY. Zhao, LW. Yin, H. Li, Enhancing the Li-ion storage performance of graphite anode material modified by LiAlO_2 , Electrochimica Acta, 235, 2017, 463-470

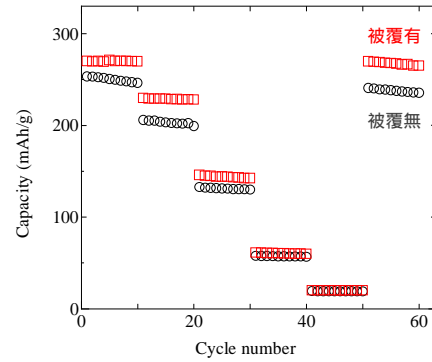


図7 レート特性評価

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 園村浩介
2. 発表標題 第一原理計算による黒鉛と硫化物固体電解質との界面構造の調査
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 園村浩介
2. 発表標題 第一原理計算によるLiC ₆ と -Li ₃ PS ₄ との界面構造の調査
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 園村浩介
2. 発表標題 全固体リチウム電池における黒鉛の被覆材選定のための取り組み
3. 学会等名 大阪産業技術研究所 ORIST技術シーズ・成果発表会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 園村浩介
2. 発表標題 全固体リチウム電池用炭素材料の作製とその特性評価
3. 学会等名 第32回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 園村 浩介
2. 発表標題 黒鉛とリチウム化合物との界面における構造モデルの検討
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------