

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02501

研究課題名（和文）全固体リチウム二次電池の電極-電解質接合界面制御の化学工学的アプローチ

研究課題名（英文）Chemical engineering approach to control of electrode-electrolyte junction interface of all solid state lithium battery

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） 14,990,000円

研究成果の概要（和文）：噴霧熱分解法を用いて、硫黄過剰不定比組成硫化銅 ( $\text{CuS}_{x+1.0} \times 1.0$ ) を合成した。また、それらの材料の電気化学測定により、 $\text{CuS}_{1.58}$  の組成の材料が電気化学特性に優れていることを明らかにした。さらに、この材料をアセチレンブラックと複合化することで、極めて大きな放電容量を示すことを見出した。また、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  球状ナノ構造粒子の合成とその表面への  $\text{LiNbO}_3$  および  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  のコーティングも試みた。更にその上、原料溶液にクエン酸塩を添加した噴霧熱分解法により球状多孔質  $\text{LiCoPO}_4$  マイクロ粒子の合成が可能であることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高エネルギー密度を有する正極材料 ( $\text{CuS}_{1.58}$ ) を見出したことは、全固体リチウム二次電池に限らず高エネルギー密度を有する蓄電池の開発にとって重要な成果である。さらに、全固体電池の正極材料として、 $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  をその材料表面にコーティングする際に、良好な接触界面を構築できる多孔質ナノ構造正極材料の新規な合成法を見出した点は学術的にも社会的にも意義のある成果と考えられる。

研究成果の概要（英文）：Using the spray pyrolysis method, we synthesized sulfur-rich nonstoichiometric copper sulfide ( $\text{CuS}_{x+1.0} \times 1.0$ ). Electrochemical measurements of these materials revealed that the material with the composition  $\text{CuS}_{1.58}$  had excellent electrochemical properties. Furthermore, the  $\text{CuS}_{1.58}$ @ acetylene black composite exhibited an extremely large discharge capacity. Synthesis of spherical nanostructured  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  particles and coating their surfaces with  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  were also carried out. Furthermore, we demonstrated that spherical porous  $\text{LiCoPO}_4$  microparticles could be successfully synthesized by spray pyrolysis with citrate additives.

研究分野：粉体工学

キーワード：噴霧熱分解法 球状ナノ構造粒子 正極材料 リチウム二次電池 全固体リチウム二次電池

## 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、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、これまで、この電池は(1)電極・電解質界面での Li イオンの大きな移動抵抗の問題、(2)固体電解質の低い Li イオン導電性の問題、(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た。これに対して、2005 年に Tasumisako et al.<sup>1)</sup>は(2)の問題については、硫化物系の固体電解質(Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)が室温において高いリチウムイオン導電性 (10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> S/cm) を示すことを報告し、その後多くの研究者によりそれが検証<sup>2,3)</sup>された。また、最近、申請者は (3)の問題に対して硫黄過剰不定比組成の硫化銅系正極材料 Cu<sub>x</sub>S<sub>1+y</sub>(1.00 ≤ x ≤ 2.00, -0.38 ≤ y ≤ 0.58)が高容量(1100 mAh g<sup>-1</sup>程度)でサイクル特性に優れ、高いエネルギー密度(1800 Wh kg<sup>-1</sup>)を有することを見出した。したがって、全固体電池の実現に向けて解決しなければならない残った問題は、(1)の電極・電解質界面における界面抵抗の低減である。

### 【参考文献】

- 1) F. Mizuno, A. Hayashi, T. Tadanaga, M. Tasumisako, Adv. Mater., 17, 918 (2005).
- 2) J. C. Bachman, et al, Chemical Reviews, 116, 140-162 (2016).
- 3) 高村仁, あたりあ, 56, 135 (2017).

## 2. 研究の目的

申請者は、負極材料に金属 Li、正極材料に硫黄過剰不定比組成の硫化銅正極 CuS<sub>1+x</sub>、更に LiCoPO<sub>4</sub>、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正極、電解質に硫化物固体電解質(Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)を用いた全固体リチウム硫黄二次電池の開発・実用化を最終目的とし、それを実現するために、まず、前述の正極材料の合成および市販の電解液を用いた性能評価を行う。さらに、その結果を基盤に、全固体電池の正極・固体電解質間の接合界面における Li イオンの移動抵抗を低減させるためのナノレベルでの界面構造制御法を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず、硫黄過剰不定比組成の硫化銅(CuS<sub>1+x</sub>)の合成を、マイクロ空間を用いたセラミックス微粒子の合成法の一つである噴霧熱分解法を用いて、合成温度、および原料溶液中の Cu と S のモル比を変えて行う。これにより、不純物を含まない単一の結晶構造を有する不定比組成硫化銅(CuS<sub>x+1</sub>, 0 ≤ x ≤ 1.0)を合成する。合成した試料を正極活物質として、負極に金属リチウム、電解液としては有機電解液を用い、ハーフセル(コインセル)を作製し、充放電サイクル試験、サイクリックボルタメトリー測定、交流インピーダンス測定を行う。さらに、充放電プロセスにおける電極反応メカニズムを解明する。これらの測定結果を解析することにより、硫黄過剰不定比組成の CuS<sub>x+1</sub> の有機電解液における正極材料の電気化学特性を詳細に把握する。

次に、硫黄過剰不定比組成の硫化銅(CuS<sub>1+x</sub>)微粒子を Li<sub>2</sub>S と P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を 3:1 で溶解させた酢酸エチル或は、炭酸ジメチルに分散させ噴霧乾燥、焼成を行うことで、CuS<sub>1+x</sub> 表面に Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 等のリチウムイオン導電体がナノスケールでコーティングされた CuS<sub>1+x</sub>/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 複合体を作製する。さらに、これを遊星ボールミルにより炭素と湿式混合(溶媒:NMP)し真空乾燥することで、CuS<sub>1+x</sub>/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 等/炭素ナノ構造・ナノ複合体正極を作製し、それを用いた全固体

電池の作製および電気化学特性を評価する。これにより、リチウムイオン導電体でコーティングされた  $\text{CuS}_{1+x}$  と固体電解質の接合界面での  $\text{Li}$  イオンの移動抵抗を明らかにする。

更に、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正極材料についても、それらの表面に  $\text{LiNbO}_3$  の様なリチウムイオン導電体層を作製し、正極-固体電解質間のリチウムイオンの移動抵抗を低減させる合成プロセスをエアロゾルと粉体技術を組み合わせて開発する。

#### 4. 研究成果

##### 硫黄過剰不定比組成の硫化銅( $\text{CuS}_{1+x}$ )の合成とその電気化学特性

硫黄過剰不定比組成の硫化銅 ( $\text{CuS}_{1+x}$ ,  $0.40 \leq x \leq 0.61$ ) の合成には、原料塩として硝酸銅三水和物とチオ尿素を用い、 $\text{Cu}$  と  $\text{S}$  の比が 1:2.5、1:3.0、1:4.0、1:5.0 となるように原料溶液を調製した。これを自作の噴霧熱分解装置を用いてガス流量  $2 \text{ L min}^{-1}$ 、合成温度  $400^\circ\text{C}$ 、 $3\% \text{H}_2$  を含む窒素雰囲気下で目的物質の合成を試みた。図 1 に得られた試料の XRD パターンを示す。合成された試料は空間群  $P6_3/mmc$  の六方晶構造を有する  $\text{CuS}$  であった。しかしながら、各サンプルの組成を ICP 発光分析により測定したところ、原料溶液の  $\text{S}/\text{Cu}=2.5$  で  $\text{CuS}_{1.40}$ 、 $\text{S}/\text{Cu}=3.0$  で  $\text{CuS}_{1.51}$ 、 $\text{S}/\text{Cu}=4.0$  で  $\text{CuS}_{1.58}$ 、 $\text{S}/\text{Cu}=5.0$  で  $\text{CuS}_{1.61}$  であった。以上の結果から、本合成法により硫黄過剰不定比組成の硫化銅 ( $\text{CuS}_{1+x}$ ,  $0.40 \leq x \leq 0.61$ ) を合成できることが明らかとなった。なお、これらの試料の形態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、 $1 \mu\text{m}$  前後の球状粒子の弱い凝集体であった。

次に、これらの試料を正極活物質とし、負極に金属リチウムを用いたセルを、CR2032 コインセルを用いて作製し、充放電サイクル試験を行った。その結果を図 2 に示す。硫黄の含有量が増加するに伴い充放電容量が増加するが、 $x=0.58 \sim 0.61$  で一定値になるようである。いずれの試料におい

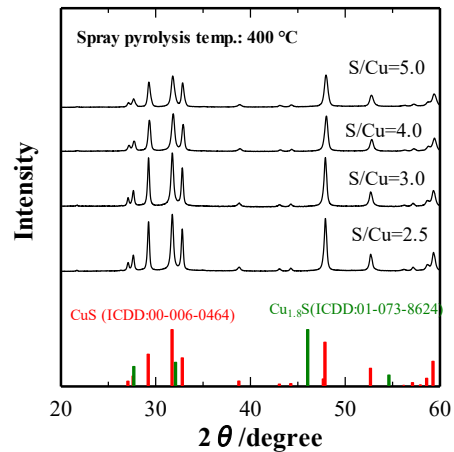


図 1  $\text{CuS}_{1+x}$  の XRD パターン

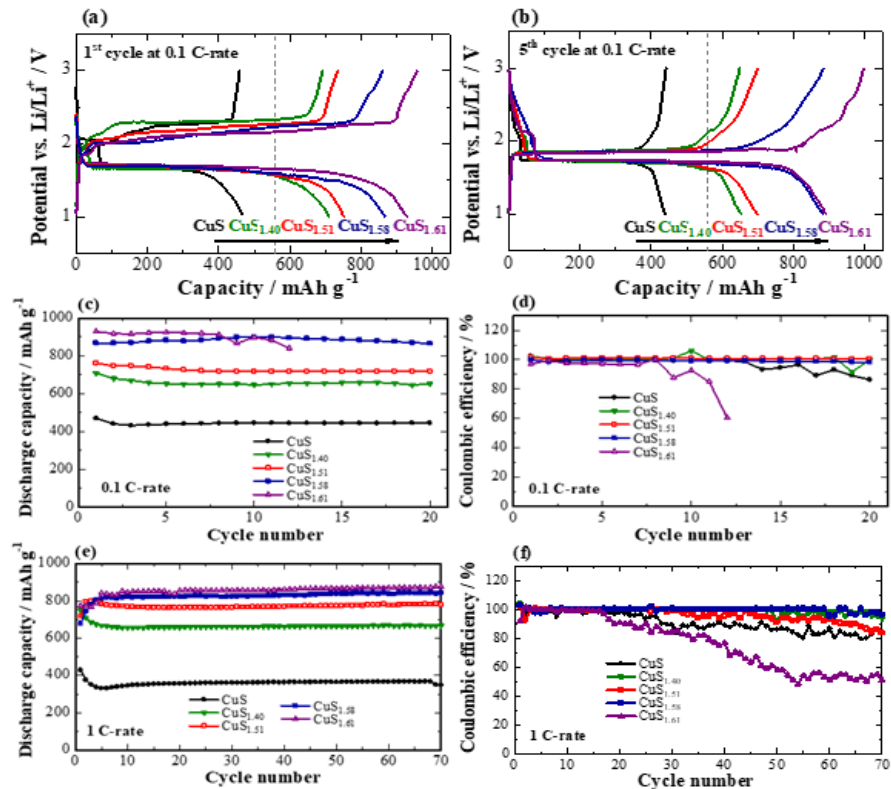


図 2  $\text{CuS}_{1+x}$  の電気化学特性

でもサイクル特性は良好であるが、クーロン効率は  $\text{CuS}_{1.61}$  で大きく低下した。最終的に  $\text{CuS}_{1.58}$  のサンプルが大きな放電容量を示し、70 サイクルまでサイクル特性も良好でクーロン効率もほぼ 100%であった。

更なる電池特性の改善のために、 $\text{CuS}_{1.58}$  のサンプルについて、遊星ボールミルを用い 300 rpm の条件で 3 時間アセチレンブラックと湿式混合し、これを正極活物質として電池特性評価を行った。その結果を図 3 に示す。図から明らかなように、 $\text{CuS}_{1.58}$  のサンプルに 5 wt.% のアセチレンブラックを混ぜることで、1 C の充放電速度において 100 サイクル後の放電容量が  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$  であった。また、レート特性試験では、この試料が 5C で  $620 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示すことが明らかとなった。これらの結果より、硫黄過剰不定比組成の硫化銅

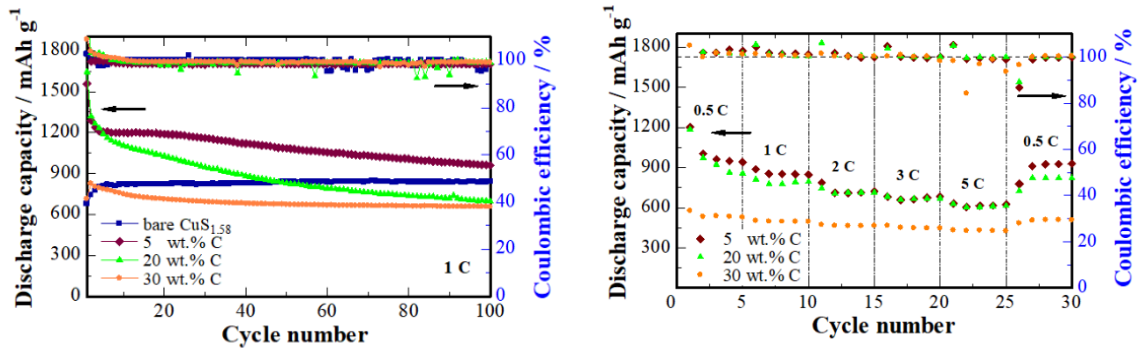


図 3  $\text{CuS}_{1.58}@\text{C}$  複合体正極のサイクル特性とレート特性

#### $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の合成とその表面への $\text{LiNbO}_3$ および $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ のコーティング

合成には Li, Ni, Co, Mn の硝酸塩を用い、これらを目的物質の量論比で蒸留水に溶解させ、総モル数が  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  の原料溶液を調製した。これを自作の噴霧熱分解装置を用いて、 $400^\circ\text{C}$  ~  $600^\circ\text{C}$  の条件で噴霧熱分解し、その後、 $800^\circ\text{C}$  で 6 時間、二次焼成を行った。得られた試料の XRD パターンを図 4 に示す。図から明らかなように、いずれの条件でも目的物質の回折ピークを確認することができた。また、これらの試料の表面形態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、100 nm 程度の一次粒子が凝集した多孔質マイクロ粒子であった。これらの試料を正極活物質として、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し充放電試験を行った。図 5 に 0.1C の条件での初期充放電曲線を示す。噴霧熱分解温度  $500^\circ\text{C}$  で合成した試料をその後、 $800^\circ\text{C}$  で 6 時間焼成することで  $163 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示す  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正極材料を得ることができた。

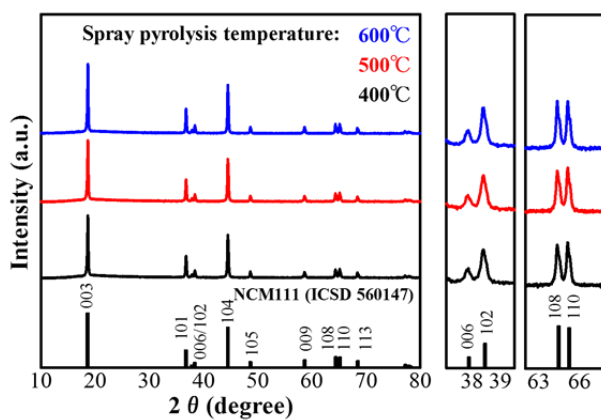


図 4 噴霧熱分解とその後の  $800^\circ\text{C}$  での二次焼成により得られた試料の XRD パターン

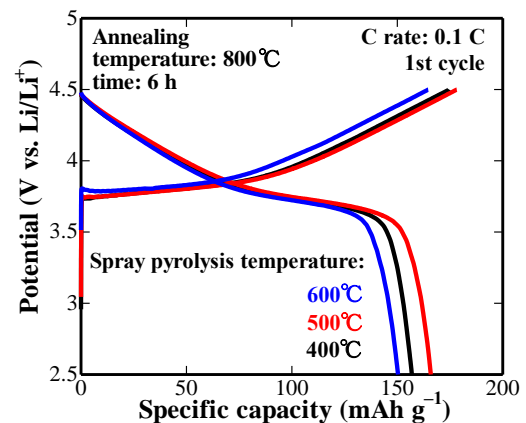


図 5 噴霧熱分解とその後の二次焼成により得られた試料の初期充放電曲線

最近、全固体電池の正極と電解質界面の  $\text{Li}^+$  の移動抵抗を低減させるために、正極材料表面に  $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  をコーティングすることが有効な方法であることが報告されている。そこで、本研究では噴霧熱分解法とその後の焼成で得られた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  多孔質球状マイクロ粒子

の表面およびその内部にゾルゲル法を用いて  $\text{LiNbO}_3$  および  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  のコーティングを行った。その結果、何れの場合でも通常の電解液を用いた電池特性評価では、サイクル特性の改善 (図 6) が見られた。特に  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  をコーティングした場合には、図 7 に示した様にレート特性においてそれが顕著であった。

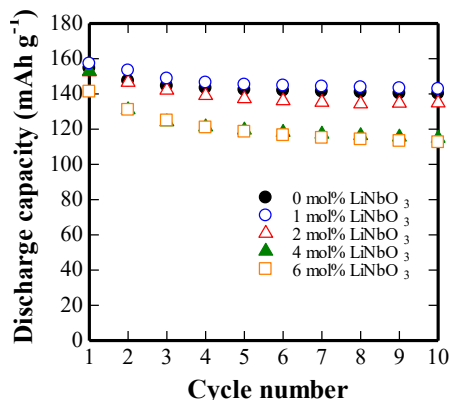


図 6  $\text{LiNbO}_3$  コーティング  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のサイクル特性

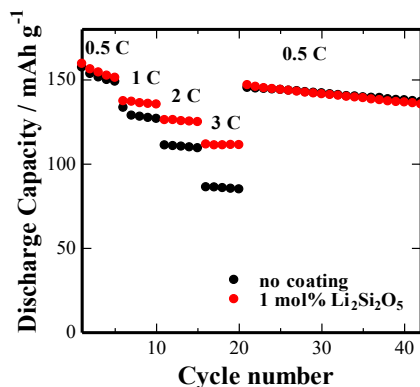


図 7  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  コーティング  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のサイクル特性

### 球状多孔質 $\text{LiCoPO}_4$ マイクロ粒子の合成

リチウムとコバルトの硝酸塩とリン酸を目的物質の量論比で蒸留水に溶解させた原料溶液を用いて、噴霧熱分解法により  $\text{LiCoPO}_4$  の合成を試みた。その結果、空気雰囲気、 $600^\circ\text{C}$  で噴霧熱分解を行うことで目的物質を合成することができた。さらに、原料溶液にクエン酸およびクエン酸アンモニウムを添加することで、得られる粒子の表面・内部構造を制御することができ、より小さな一次粒子の凝集体からなる球状多孔質  $\text{LiCoPO}_4$  マイクロ粒子 (図 8) を合成することができた。この様な粒子形態は、 $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  のコーティングの際に、コーティング材料と正極活物質に対して強固な接合面を提供でき、最終的には正極-固体電解質間の接合界面における  $\text{Li}$  イオンの移動抵抗を低減させることが期待できる。なお、この球状多孔質  $\text{LiCoPO}_4$  マイクロ粒子は、通常の液体の電解液を用いた電池性能評価において、その表面に炭素被覆を行っていないのにも関わらず良好な電気化学特性 (図 9) を示した。今後、前述の正極材料を用いて全固体電池を作製し、電池特性評価を試みる予定である。

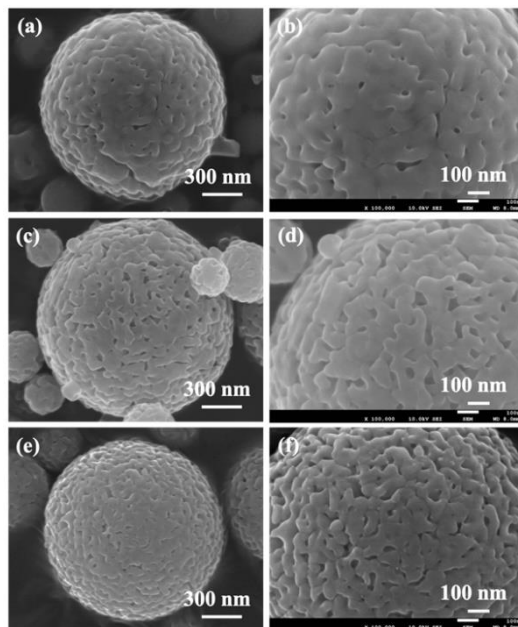


図 8 球状多孔質  $\text{LiCoPO}_4$  マイクロ粒子の SEM 画像 (a,b) 無添加, (c,d) クエン酸添加, (e,f) クエン酸アンモニウム添加

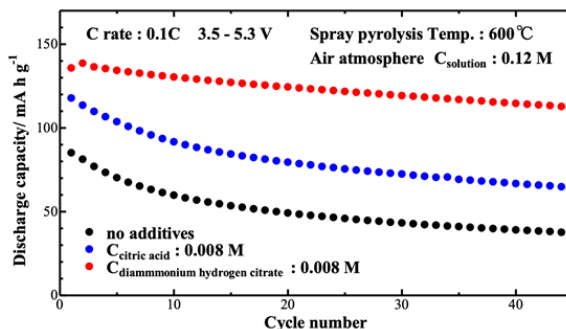
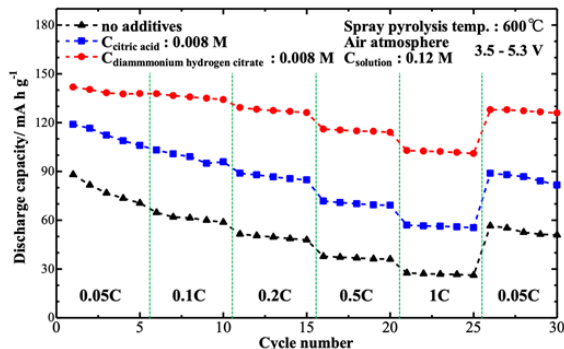


図 9 球状多孔質  $\text{LiCoPO}_4$  マイクロ粒子の電池特性



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Adi Akylbek, Taniguchi Izumi	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis of porous C/Fe3O4 microspheres by spray pyrolysis with NaNO3 additive for lithium-ion battery applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 2127 ~ 2137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-023-05463-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Adi Akylbek, Taniguchi Izumi	4. 巻 37
2. 論文標題 Synthesis of an Advanced Sulfur Cathode with a Porous Graphitic C/Fe3C Electrocatalyst and Three-Dimensional Current Collector for Li2S Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 14324 ~ 14333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.3c02072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ayaulym Belgibayeva, Takeru Nagashima, Izumi Taniguchi	4. 巻 419
2. 論文標題 Synthesis of LiCoPO4/C nanocomposite fiber mats as free-standing cathode materials for lithium-ion batteries with improved electrochemical properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochim Acta	6. 最初と最後の頁 140400
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2022.140400	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ayaulym Belgibayeva, Zenta. Kawate, Izumi Taniguchi	4. 巻 291
2. 論文標題 Free-standing SiO2/C composite nanofiber mats as multi-functional interlayers for high-performance lithium battery with S-rich CuS1+x cathodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 129595-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2021.129595	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ayaulym Belgibayeva, Izumi Taniguchi	4. 巻 484
2. 論文標題 Insights into the improved electrochemical performance of lithium sulfur battery with free-standing SiO <sub>2</sub> /C composite nanofiber mat interlayer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 229308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2020.229308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gulnur Kalimuldina, Izumi Taniguchi	4. 巻 282
2. 論文標題 Sulfur-rich CuS <sub>1+x</sub> cathode for lithium batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 128705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.128705	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 水口博貴、谷口泉
2. 発表標題 噴霧熱分解法を基盤としたピロリン酸コバルトリチウムの合成と そのリチウム二次電池特性
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------