

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14716

研究課題名（和文）液相複合化による全固体Li二次電池での高容量正極反応の制御

研究課題名（英文）Control of High-Capacity Cathode Reaction in All-Solid-State Li Secondary Batteries by Liquid Phase Method

研究代表者

引間 和浩（Hikima, Kazuhiro）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：50845617

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：安全性向上のため、有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン二次電池の実現が期待されている。本研究では全固体電池の高エネルギー密度化に向けて、高容量型Li過剰遷移金属酸化物の適用を目指した。そこで、正極活物質粒子表面に均一に固体電解質コーティング可能な核成長法による正極複合体の作製を行ったところ、全固体電池における高容量型新規正極活物質の容量発現を確認した。以上より、SEED法を活用することで、全固体電池への新規正極活物質の適用見通しを立てることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安全性向上のため、有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体LIBの実現が期待されている。本研究では、正極活物質粒子表面に均一に固体電解質コーティング可能な核成長法による正極複合体の作製をし、全固体電池における放電容量を改善し、安定性も向上させることに成功した。蓄電池分野は今後市場拡大が予想される研究分野であり、未開拓である新規高容量正極活物質の全固体電池への応用に向けた道筋を示した本研究は、学術的・社会的に大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：All-solid-state lithium-ion batteries, which replace the organic electrolyte with the solid electrolyte, are expected to be realized to improve safety. In this study, we aimed to apply the Li-rich transition metal oxides with high capacity to achieve high energy density at all-solid-state batteries. We fabricated cathode composites using the nucleation growth (SEED) method, which enables the uniform coating of the solid electrolytes on the surface of cathode active material particles. This study confirmed the improved capacity of new high-capacity type cathode active materials in all-solid-state batteries. Therefore, the SEED method is expected to be applied to prepare the cathode composites at all-solid-state batteries.

研究分野：無機材料科学

キーワード：液相複合化 硫化物固体電解質 電気化学的解析 断面微構造観察 全固体電池

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

蓄電池の中でエネルギー密度の高いLi二次電池(LIB)は既に電気自動車に用いられているが、更なる高エネルギー密度化、安全性の向上等が求められている。特に安全性の面では、LIBは可燃性有機電解液を用いているため、発火、破裂の危険性がある。安全性向上のため、有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体LIBの実現が期待されている(Y. Kato, *et al.*, *Nat. Energy*, 2016)。しかし、電気自動車でガソリン車の航続距離を実現するためには、重量・体積を維持して数倍以上の電気量を貯めることが求められ、本質的な解決のためには電極活物質の開発が必要である。負極と比較し正極活物質は半分以上の容量(約 150 mAh g⁻¹)であるため、新規正極活物質の検討が必須となる(J.M. Tarascon, *et al.*, *Nature*, 2001)。

層状岩塩型Li過剰遷移金属酸化物(例: Li₂RuO₃, Li₂MnO₃など)正極は、2電子反応系で高い理論容量(460 mAh g⁻¹)を有しており、エネルギー密度の飛躍的向上が期待できる。しかし、全固体電池での動作例がなく、Liイオン・電子伝導性に乏しい正極活物質を全固体電池へ適用するためには、正極活物質、Liイオン伝導性の硫化物系固体電解質(例: Li₃PS₄など)、カーボン系導電助剤(例: アセチレンブラック)の3種類を組み合わせた正極複合体を作製し、Liイオン・電子伝導性を向上させる必要がある。申請者はLi₂MnO₃薄膜をLi₃PO₄固体電解質と組み合わせて全固体薄膜電池を構築し、固固界面での電気化学特性を調べた。その結果、270 mAh g⁻¹以上の高容量が得られることを見出した(K. Hikima *et al.*, *Chem. Lett.*, 2019)。固体電解質との界面で電気化学活性を示すことを明らかにし、Li₂MnO₃の全固体電池への適用可能性を明らかにした。一方で、先行研究において正極複合体の電子・イオン伝導性を制御し複合体を能動的に設計した例はなく、全固体電池への展開には至っていない。一般的に用いられている乾式複合化では均質分散に限界があり、微構造制御が困難なことが主な原因である(H. Kamiya, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000)。

2. 研究の目的

申請者の所属研究室では液相複合化の一つとして、活物質表面に核となる物質(Li₂S)を析出させ、これを足場として硫化物固体電解質(Li₃PS₄やLi₇P₂S₈I等)を成長させる核成長(SEED)法を提案している(R. Matsuda, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2018)。核成長法では、活物質粒子表面に均一にコーティングすることができ、乾式複合化と比較し優れた電池特性を示す。以上を踏まえ申請者は、核成長法を用いた正極複合体の微構造制御のアプローチを発想した。核成長法により均一性を維持した上で、正極複合体のイオン・電子伝導性を制御することが初めて可能となる。よって、本研究では、核成長法を正極活物質へと適用し、全固体電池において複数当量のLi⁺の脱挿入を明示することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、能動的に複合体の微構造制御が可能な核成長法を用いて、全固体電池での高容量発現を目標とする。具体的には次の順に研究を進めた。

LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂正極複合体の作製

以前、申請者の所属研究室が報告済の正極複合体(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li₇P₂S₈I固体電解質/導電助剤)について、系統的に固体電解質、導電助剤の割合を変えて、核成長法により複合体を作製した。

作製した正極複合体の電気化学的解析

交流インピーダンス測定により、正極複合体のLiイオン、電子伝導性を評価した。高いLiイオン、電子伝導性を示す複合体で全固体電池を作製し、充放電試験にて電池特性を評価した。最大放電容量(約 150 mAh g⁻¹)が得られるLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂正極複合体のLiイオン・電子伝導性の値を明らかにした。

Li₂RuO₃正極活物質の複合化プロセス最適化

既存正極材料の複合化プロセスを基に、高容量Li₂RuO₃正極活物質での攪拌速度や日数、熱処理温度などの条件を明らかにした。ここでの複合化割合は一般的な正極活物質:固体電解質=70:30、導電助剤3%添加(重量比)に固定した。X線回折(XRD)測定により複合体の結晶構造や不純物相の有無を調べ、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散X線分光(EDX)等により、複合化の状態(被覆層の膜厚、均一性)を評価し、均一かつ不純物層を形成しない複合化プロセスを探索した。

4. 研究成果

本研究では核成長(SEED)法などの液相法により正極複合体を作製し、全固体電池での高容量の発現を目指した。まず、SEED 法による $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2\text{-Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 正極複合体を作製した。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ に、 Li_2S のエタノール(EtOH)溶液を滴下し、超音波処理、減圧乾燥を施し、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 上に足場となる Li_2S を析出させた。得られた NMC- Li_2S を、 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-LiI}$ プロピオン酸エチル(EP)溶液に添加した。その後、超音波処理、攪拌、減圧乾燥を施すことで $90\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2\text{-}10\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}(\text{wt}\%)$ 正極複合体を作製した。加えて、乳鉢混合のみでの正極複合体を作製した。SEED 法で作製した $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極複合体のイオン伝導性・電子伝導性などの電気化学的解析や断面微構造観察を行った。乳鉢混合で作製した $90\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2\text{-}10\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}(\text{wt}\%)$ 正極複合体は、6 サイクル後の放電容量維持率が 66.1%であったのに対し、SEED 法では 99.7%を示した。乳鉢混合では不可逆容量が大きく、放電容量の減少が顕著に表れた一方で、SEED 法ではサイクル安定性が向上した(図 1)。このような差が見られた正極複合体について、断面 SEM-EDX 観察を行ったところ、SEED 法で作製した正極複合体では、乳鉢混合の正極複合体よりも固体電解質が均一に分布していることが分かった(図 2)。

また、SEED 法で作製した固体電解質単体のイオン伝導性は、乳鉢混合で使用した固体電解質に比べ一桁以上低いものの、それぞれの正極複合体のイオン伝導性は同等の値を示した。以上のことから、液相内で複合化させることで均一なイオン伝導パスが形成され、活物質利用率が向上したとともに、正極活物質の膨張・収縮を緩和して安定性が向上したと考えられる。以上より、SEED 法で作製した正極複合体が持つユニークな断面微構造を明らかにした。

さらに、SEED 法を次世代型の高容量 Li_2RuO_3 正極活物質に展開した。 Li_2RuO_3 正極活物質を使用した複合体では、SEED 法で複合化することで初回放電容量の大幅な向上(100 mAh g^{-1})が見られた(図 3)。これは複体内で均一にイオン伝導経路を構築することで、イオン伝導性の低い Li_2RuO_3 正極活物質を効果的に電池反応に活用できたためと考えられる。このことから、新規正極活物質への SEED 法適用の見通しを立てることができた。

ただし、新規正極活物質 Li_2RuO_3 での充放電容量は実用レベルには程遠く、さらなる研究・検討が必要である。

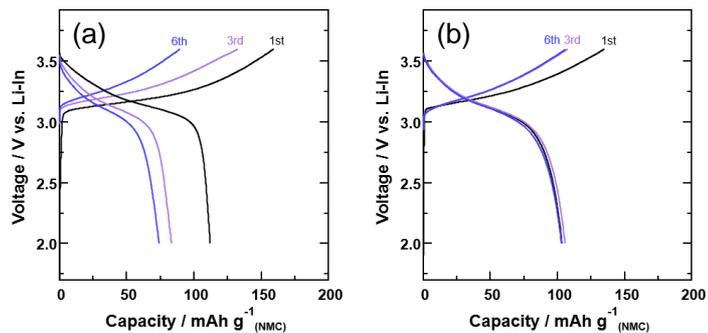


図 1. $90\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2\text{-}10\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}(\text{wt}\%)$ 正極複合体を用いた全固体電池の充放電曲線 ((a)乳鉢混合, (b)SEED 法で作製)

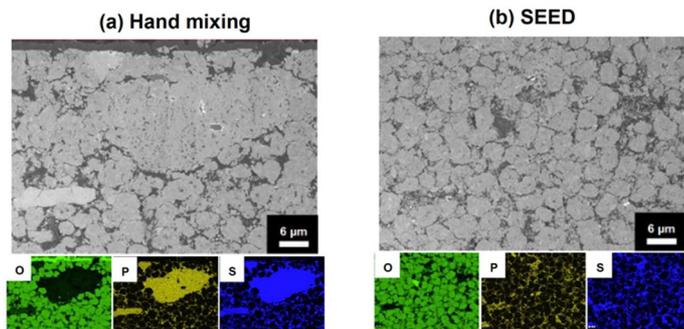


図 2. $90\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2\text{-}10\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}(\text{wt}\%)$ 正極複合体の断面 SEM-EDX 像 ((a)乳鉢混合, (b)SEED 法で作製)

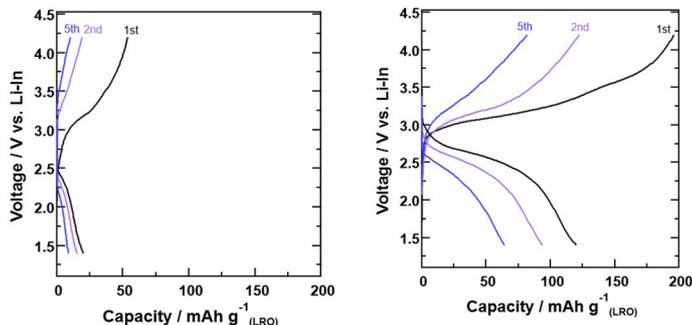


図 3. Li_2RuO_3 正極複合体を用いた全固体電池の充放電曲線 ((左図)乳鉢混合, (右図)SEED 法で作製)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miura Masaya, Hikima Kazuhiro, Matsuda Atsunori	4. 巻 -
2. 論文標題 Fabrication and Electrochemical Characterization of an All-Solid-State Battery with an Anti-Perovskite Electrode Material (Li ₂ Fe)SO	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220123	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 Kazuhiro Hikima, Yosuke Hamasaki, Masayo Takahashi, Reiko Matsuda, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrochemical and Microstructural Analysis of LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ Cathode Composites Prepared using SEED Method	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4CC02113D	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17件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kazuhiro Hikima, Masaya Miura, Hirotada Gamo, Atsunori Matsuda
2. 発表標題 Synthesis and Electrochemical Properties of (Li ₂ TM)SO (TM=Co, Fe, Mn) Cathode with Anti-Perovskite Structure in an All-Solid-State Battery
3. 学会等名 IMLB2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuhiro Hikima, Masaya Miura, Hirotada Gamo, Atsunori Matsuda
2. 発表標題 Synthesis and Electrochemical Properties of (Li ₂ TM)SO (TM=Co, Fe, Mn) Electrodes with Anti-Perovskite Structure in an All-Solid-State Battery
3. 学会等名 17th Asian Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀨崎陽介, 引間和浩, 松田麗子, 武藤浩行, 松田厚範
2. 発表標題 液相法による正極複合体の作製と全固体リチウム電池特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 引間 和浩, 三浦 雅也, 蒲生 浩忠, 松田 厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ TM)SO(TM = Fe, Co, Mn)電極活物質の合成と全固体電池特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 引間 和浩, 松田 厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ Fe)SO正極活物質の電気化学特性と構造評価
3. 学会等名 第53回中部化学関係協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 引間 和浩, 西本 麻呂, 三浦 雅也, 蒲生 浩忠, 松田 厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ TM)SO(TM = Fe, Co, Mn)正極活物質の電気化学特性と全固体電池の構築
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 引間 和浩, 西本 麻呂, 三浦 雅也, 蒲生 浩忠, 松田 厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ TM)SO(TM=Fe,Co,Mn)正極活物質の電気化学特性と構造解析
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 引間 和浩, 西本 麻呂, 三浦 雅也, 蒲生 浩忠, 松田 厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型Li ₂ FeSO正極活物質の電気化学特性および構造評価
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱崎陽介・三浦雅也・引間和浩・松田厚範
2. 発表標題 核成長法による正極複合体の作製と全固体リチウム電池特性
3. 学会等名 2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦雅也・引間和浩・松田厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ TM)SO (TM=Fe,Co,Mn)正極活物質の合成と全固体電池特性評価
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦雅也・引間和浩・松田厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ TM)SO(TM=Fe,Co,Mn)正極活物質の合成と全固体電池特性評価
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 引間 和浩・三浦 雅也・蒲生 浩忠・松田 厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ TM)SO(TM=Fe,Co,Mn)正極活物質の合成と電気化学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦雅也・引間和浩・蒲生浩忠・松田厚範
2. 発表標題 Anti-perovskite型(Li ₂ Fe)SO正極活物質の合成と電気化学特性評価
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀧崎 陽介・引間 和浩・松田 麗子・金森 雄三・森 大輔・松田 厚範
2. 発表標題 液相複合化による正極複合体の作製と全固体リチウム電池特性
3. 学会等名 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱崎陽介・引間和浩・松田麗子・武藤浩行・松田厚範
2. 発表標題 液相複合化における極微量長尺CNT添加と全固体リチウム電池特性
3. 学会等名 第64回東海若手セラミスト懇話会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱崎 陽介,引間 和浩,松田 麗子,金森 雄三,森 大輔,松田 厚範
2. 発表標題 核成長法による電極複合体の作製と全固体リチウム電池特性
3. 学会等名 第62回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金森 雄三、森 大輔、田港 聡、今西 誠之、濱崎 陽介、引間 和浩
2. 発表標題 ルテニウム系正極材料/固体電解質複合体への界面層導入による副反応の抑制
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap https://researchmap.jp/kazuh2911 松田・武藤・河村研究室ホームページ http://ion.ee.tut.ac.jp/ 豊橋技術科学大学 教員紹介（引間和浩） https://www.tut.ac.jp/university/faculty/ee/post_61.html 松田・武藤・河村研究室ホームページ http://ion.ee.tut.ac.jp/researchmap https://researchmap.jp/kazuh2911 豊橋技術科学大学 教員紹介（引間和浩） https://www.tut.ac.jp/university/faculty/ee/post_61.html

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