

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：12605

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06193

研究課題名(和文)リン酸塩系カーボン複合電極材料における高速電極反応の解明と高性能化

研究課題名(英文) Investigation of electrochemical kinetics for phosphate type cathode composited with nano carbon material

研究代表者

木須 一彰 (Kisu, Kazuaki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80755645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：高出力密度を有する新規リチウムイオン二次電池の作製に向け、安全性・安定性に優れたリン酸鉄リチウム正極材料に高速充放電特性を与える要因を明らかにし、さらなる高速充放電化を目指した。本研究ではモデル材料として、グラファイト結晶子/非結晶性LFP/結晶性LFPの三層コアシェル構造を有するLFP/カーボン複合体を作製し、LFPの結晶化度が高速充放電特性に与える影響等について検討した。in-situ XAFS・XRD解析、電流休止法を用いた解析から、非結晶性LFPのリチウムイオン拡散係数が結晶性LFPに比べて大幅に向上していることが確認され、これが高速充放電反応の一因であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：To fabricate high power lithium ion battery, the electrochemical reaction mechanism during high rate charge and discharge process of lithium iron phosphate cathode material with high stability and reliability was evaluated using LFP/KB composite. The structure has double cores that contain a crystalline LFP (core 1) covered by an amorphous LFP (core 2), which are encapsulated by KB (shell). In the crystalline and amorphous LFP phase, different reaction mechanisms were observed and characterized by in-situ XAFS, in-situ XRD and GITT measurement. The diffusion coefficient of diffusivity of the amorphous LFP phase has up to 2 orders of magnitude higher than that of the crystalline LFP phase. These features explain the ultrafast performance of the material which offers interesting opportunities as a positive electrode for assembling high power and high energy hybrid supercapacitors.

研究分野：化学、電気化学

キーワード：リチウムイオン二次電池 高出力エネルギーデバイス リン酸鉄リチウム ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に向けて、安全性・信頼性を担保しつつ、リチウムイオン二次電池 (LIB) 並のエネルギー密度 (120 Wh kg^{-1}) とキャパシタ並のパワー密度 (1000 W kg^{-1})、両特性を併せ持つ次世代蓄電デバイスが求められている。リチウムイオン二次電池の高出力化という観点からこの次世代蓄電デバイス構築を考えると、高速充放電可能な電極材料の創成が必須となっている。LiFePO₄ (LFP) 正極材料は強固な PO 結合により酸素が安定化されているため、酸素放出のリスクが小さく、安全性に優れている。そのため、安全性低下のリスクを負うことなく、高速充放電が可能であると考えられる。一方、その低い電気伝導性 (10^{-9} to $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) とリチウムイオン拡散性 ($10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) から高出力化に難があると考えられてきた。この課題に対して、(1)電極材料内のイオン拡散距離の短縮、(2)比表面積増大による反応面積の増加、(3)スムーズな電子パスの構築が有効とされており、これまで多くの研究者によって、微粒子化および炭素材料との複合化などといったアプローチがとられてきた。一方、近年では、上記以外にも「bc面の歪み因子」や「結晶相と非結晶相」、「導電材料との接合」という新しい観点と充放電速度との間に相関があることを予想され、その可能性について報告されている。本研究では、キャパシタ並の充放電速度を有する LFP 正極材料の作製に向けて、上記の新しい観点を取り入れた構造の LFP と中空構造カーボン材料との複合体を作製した。高速充放電特性賦与を目指しつつ、その充放電速度向上の要因について、原因究明を行った。

2. 研究の目的

本研究では高出力密度型 LIB 構築に向け、安全性・安定性に優れるリン酸鉄リチウム正極材料の高速充放電特性の反応メカニズム機構を明らかにし、高速充放電化することを目的とした。具体的な研究項目として、「粒径制御」、「炭素材料との複合化」などの一般的な手法に加えて、「結晶相と非結晶相」、「導電材料との接合」が充放電速度に与える影響の解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) ナノ三層コアシェル型 LFP/KB 複合体の作製: H₃PO₄, Fe(CH₃COO)₂, LiCH₃COO, クエン酸を蒸留水に溶解させ、中空構造カーボンブラック Ketjenblack® EC-600JD (KB) 共存下における超遠心力場での液相反応後、乾燥・焼成を経て LFP/KB 複合体を得た。

(2) 複合体材料の物性及び電気化学評価: XRD, XPS, Mössbauer 分光などの分析に加え、電気顕微鏡観察を行うことで、得られた複合体の結晶構造および複合体構造の分析を行った。得られた複合体と PVDF を重量比 90/10 で混合したスラリーをアルミ箔上に塗布し、

試験電極とした。対極に Li 金属、電解液に 1M LiPF₆/EC:DEC(1:1, vol.%) を用いて、ハーフセルによる電気化学評価を行った。

(3) 複合体材料の充放電メカニズム評価: 充放電過程における LFP の結晶構造変化を観察するために、*in-situ* XRD を用いた。さらに価数変化に関しては SPring-8 BL14B2 における *in-situ* XAFS 測定によって決定した。充放電過程における速度論的挙動の解析に関しては、定電流間欠滴定法 (GITT 法) によって、活物質構造内のリチウム拡散係数を算出した。さらに詳細な速度論的挙動を観察するために、Cavity Microelectrode を用いた CV 測定を行い、電気化学挙動変化の解析を行った。

4. 研究成果

(1) LFP/KB 複合体の結晶構造、複合体構造分析および電気化学評価

HRTEM を用いた電子顕微鏡観察から、作製された LFP と中空構造を有するナノカーボン材料 (KB) との複合体は、10-20 nm の LFP ナノ粒子が中空炭素内 (30 nm) に内包担持された特異的なコアシェル構造を有することが明らかとなった (図 1)。

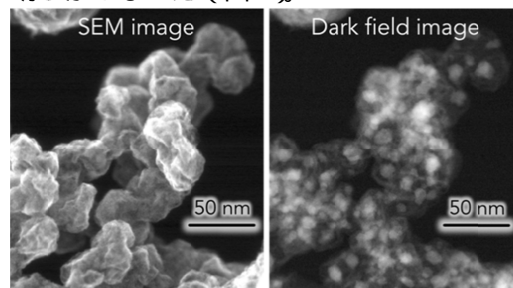


図 1. LFP/KB 複合体の電気顕微鏡観察

加えて、Mössbauer 分光法による Fe の価数分析により、LFP/KB 複合体内には 50%の Fe²⁺ と 50%の Fe³⁺ が存在していることが確認された。また、XAFS 測定により得られた XANES スペクトルが結晶性 LFP および FP によって分離可能であったことから、Fe²⁺ および Fe³⁺ どちらにおいても、Fe 原子の周辺環境はオリビン型 LiFePO₄ に近い構造を有していることがわかった。一方、XRD による結晶構造解析からは、Fe²⁺ を有する LiFePO₄ の結晶構造のみが検出されており、複合体内には結晶構造を持たない Fe³⁺ が存在していることがわかった。さらに XPS の深さ分析より、この複合体が三層のコアシェル構造 (最外殻層: グラファイト結晶子、中間層: 非結晶性 LFP、中心核: 結晶性 LFP) を有していることが明らかになった。

リチウムメタルを対極に用いた二極式ハーフセルを用いて、LFP/KB 複合体の電気化学評価を行なった。充電速度を 1C に固定したレート試験結果より、300C (12 秒充放電) という非常に高速放電時においても、1C 充放電時の 55% という高い容量維持率を示しており、LFP/KB 複合体が高速充放電可能であることがわかった (図 2)。

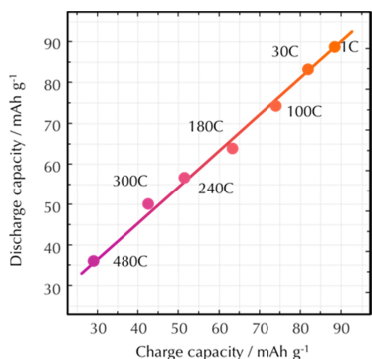


図 2. LFP/KB 複合体のレート試験結果

この高速充放電挙動の要因について考えるために、*in-situ*XRD 測定および *in-situ*XAFS 測定を行い、LFP/KB 複合体の充放電反応メカニズム解明を検討した。*in-situ*XAFS 測定から、2.5V から 3.5V における広い電圧範囲において、Fe の価数変化を伴う可逆容量が確認された (図 3)。

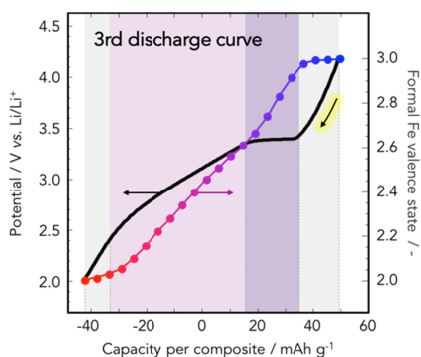


図 3. LFP/KB 複合体の放電カーブおよび XAFS 測定より算出された Fe の価数変化

一方、*in-situ*XRD 測定から、2.5V から 3.3V までの電位範囲において、LFP の結晶構造に変化が起きていないことが分かった。以上の結果より、3.4V 付近のプラトー容量は結晶性 LFP/FP に由来する容量であり、2.5V から 3.3V におけるスローな容量は非結晶性 LFP/FP に由来しており、充放電過程の各電位において REDOX 反応を起こす物質が異なることが明らかとなった。(図 4)

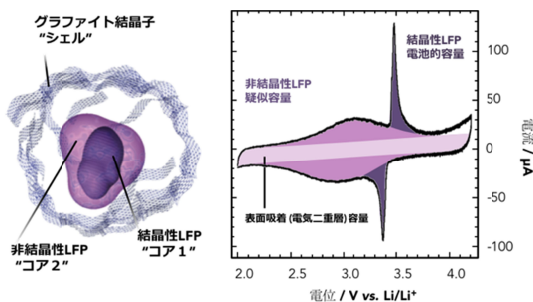


図 4. (左)複合体のモデル構造、(右)サイクリックボルタモグラムと各電位における可逆容量成分の違い

(2) LFP の結晶性が充放電速度に与える影響について速度論的手法による電気化学評価

結晶性および非結晶性 LFP の充放電速度に注目するために、定電流間欠滴定法 (GITT 法) によって得られた放電カーブから、各 SOC におけるリチウムイオン拡散係数を算出した。非結晶性 LFP に由来する 3.4V 以下のスローな可逆容量の拡散係数は、結晶性 LFP に由来する 3.4V 付近にプラトー容量に比べて、最大 100 倍の値を有することがわかった (図 5)。

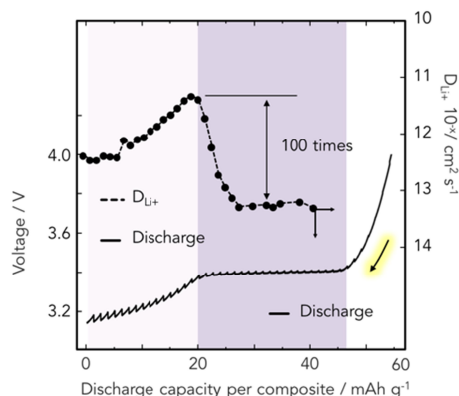


図 5. 放電カーブと各放電深度におけるリチウムイオン拡散係数

この速度論的な変化の要因を明らかにするために、Cavity Microelectrode (CME) を用いた速度論的電気化学解析を行った。図 6 に 0.1 mV sec⁻¹ から 1000 mV sec⁻¹ のサイクリックボルタモグラムを示した。このカーブの中で、3.5V 付近のピークを結晶性 LFP、3.0V 付近のプロードな容量を非結晶性 LFP と考えて、ピーク分離を行い、式から変形した式を用いて k-plot を作成した (図 7 a and b)。

$$I_p = k_1 v + k_2 v^{1/2} \dots$$

$$I_p / v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \dots$$

(k_1 : Non-diffusion-limited contribution fast surface process, k_2 : Diffusion-limited faradic reaction process)

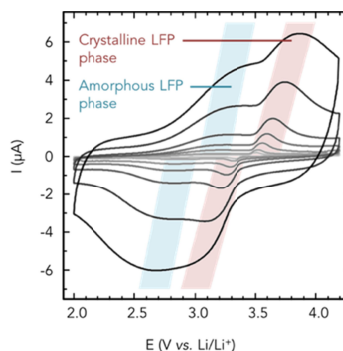


図 6. Cavity Microelectrode を用いて測定されたサイクリックボルタモグラム

k-plot から、各 Scan rate における容量成分の分離を行なった。容量成分は、走引速度の1条に比例する表面反応、走引速度の1/2条に比例する拡散律速のファラディックな反応に分離が可能となる。例えば、結晶性 LFP は 120 mv sec^{-1} 以上の走引速度においては拡散律速となる反応的挙動を有していることがわかる。一方、非結晶性 LFP に関しては、 500 mv sec^{-1} という高速領域においても、表面反応的挙動を維持していることが明らかとなった。この Cavity Microelectrode および k-plot を用いた解析より、非結晶性 LFP がキャパシタ的な表面反応挙動を有しており、速度論的に優位な充放電が可能ということがわかった。

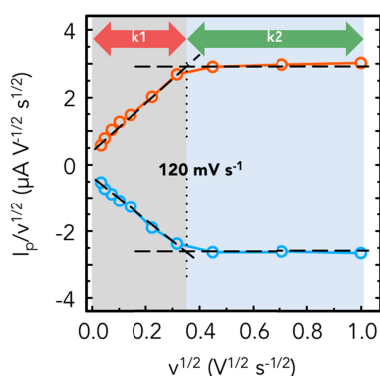


図 7a 結晶性 LFP の k-plot

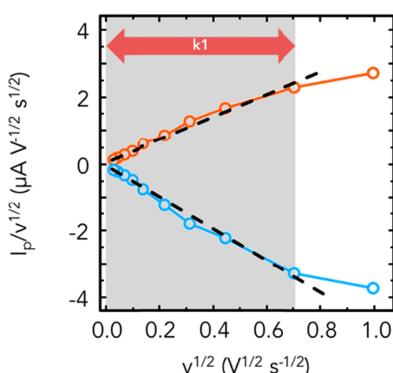


図 7b 非結晶性 LFP の k-plot

(3) LFP 粒子と導電材料との接合性が充放電速度に与える影響について

カーボン共存下においてビルドアップ合成させた LFP/KB 複合体の熱重量分析の結果、カーボンの燃焼温度が単体の KB に比べて 200°C 程度低下していることが確認された。この結果から、LFP 粒子が KB に対して直接的に担持されていることによって、カーボンの燃焼を促進させる触媒的な作用を起こしていることが示唆された。活物質とカーボン材料との接合と充放電速度の關係に注目するために、各種接合状態の異なるサンプルを作製し、 100°C における電気化学特性を調べた (図 8)。その結果、カーボンとの直接的な接合を有する LFP/KB 複合体 (図 8 a) に比べて、接合を失われた LFP 粒子 (図 8 b および c)

は、容量維持率が著しく低下していることが明らかとなった。これより、カーボンなどの導電材料との接合性を与えることによって、LFP の充放電速度が大幅に向上することが示された。

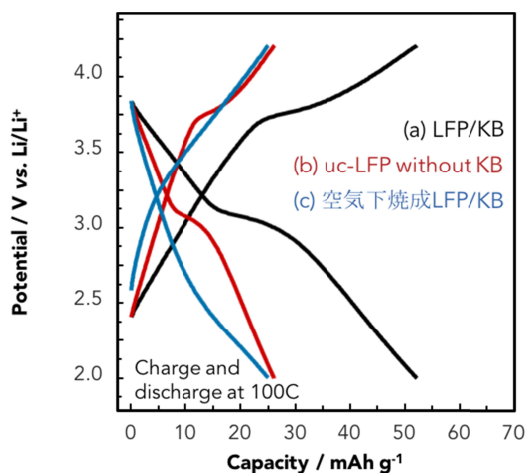


図 8 100°C における放電カーブ (a: LFP/KB 複合体, b: KB 複合化させず作製した LiFePO_4 , c: 空気下焼成によってカーボンを消失させた LFP/KB 複合体)

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)

[雑誌論文] (計 2 件)

K. Kisu, E. Iwama, W. Naoi, P. Simon and K. Naoi. Electrochemical kinetics of nanostructure LiFePO_4 /graphitic carbon electrodes. *Electrochemistry Communications*, **72**, 10-14, (2016), 査読有り, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elec.2016.08.013>

K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, W. Naoi and P. Simon. Ultrafast charge-discharge characteristics of a nanosized core-shell structured LiFePO_4 material for hybrid supercapacitor applications. *Energy & Environmental Science*, **9**(6), 2143-2151 (2016), 査読有り, doi: [10.1039/C6EE00829A](https://doi.org/10.1039/C6EE00829A)

〔学会発表〕(計5件)

木須一彰, 岩間悦郎, 酒井祐輝, 折笠有基, 直井和子, Thierry Brousse, Patrick Rozier, Patrice Simon, 直井勝彦, “ハイブリッドキャパシタ用正極材料に向けたナノ LiFePO₄/カーボン三層コアシェル複合体の作製と電気化学評価”, 電気化学会第84回大会, 2017年3月25日, 首都大学東京(東京)

K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, W. Naoi, P. Simon, and K. Naoi, “Electrochemical Kinetics of Carbon-Nested Ultrafast nano-LiFePO₄ for Hybrid EES” Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, 2016年10月6日, Hawaii Convention Center (米国)

K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, W. Naoi, P. Simon and K. Naoi, “Ultrafast Carbon-Nested LiFePO₄ Core-Shell Structured Nanomaterial Prepared by Ultracentrifugation”, The 2016 International Conference on Advanced Capacitor, 2016年5月26日, Otsu Prince Hotel Convention Hall (滋賀県)

木須一彰, 岩間悦郎, 中島翔太, 酒井祐輝, 折笠有基, 直井和子, P. Leone, N. Dupre, Thierry Brousse, Patrick Rozier, Patrice Simon, 直井勝彦, “Detailed Analysis on Carbon-Nested Ultrafast nano-LiFePO₄ Prepared by Ultracentrifugation for Hybrid EES”, 第56回電池討論会, 2015年11月13日, 愛知県産業労働センター ウィンクあいち(愛知県)

K. Kisu, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Rozier, P. Simon, E. Iwama, W. Naoi, and K. Naoi, “Detailed Analysis on Carbon-Nested Ultrafast nano-LiFePO₄ Prepared by Means of Ultracentrifugation for Hybrid EES”, 66th annual meeting of International Electrochemical Society, 2015年10月6日, Taipei International Convention Center (台湾)

〔図書〕(計1件)

Iwama E., Kisu K., Naoi W., Simon P., and Naoi K. Metal Oxides in Supercapacitors 1st Edition, Chapter 10: Enhanced Hybrid Supercapacitors Utilizing Nano-Structured Metal Oxide, Metal Oxides in Supercapacitors, Elsevier, in press.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木須一彰(Kisu, Kazuaki)

東京農工大学・大学院工学研究院・特任助教
研究者番号: 80755645