

令和元年6月4日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14920

研究課題名(和文) 結晶化度・欠陥制御されたリン酸塩系正極材料の高速充放電反応メカニズム解明

研究課題名(英文) Study of charge-discharge mechanism in phosphate-type cathode material with defect control

研究代表者

木須 一彰 (Kisu, Kazuaki)

東北大学・材料科学高等研究所・助教

研究者番号：80755645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リン酸塩系正極材料に着目し、欠陥および結晶化度が電気化学特性に与える影響を明らかにすることで、電極材料の充放電サイクル寿命向上および充放電速度向上への新たな指針を得ることを目的とした。高反応電位を有するリン酸塩系正極材料において、結晶内欠陥の付与および表面Fe-rich層コーティングの有効性を明らかにし、熱処理条件の検討によって欠陥量およびコーティング厚さを制御する手法を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気自動車や小型モバイルなど幅広い分野における需要の高まりを背景として、蓄電デバイスの安全性、エネルギー密度、高速充放電、サイクル特性などさまざまな観点からの高性能化が要求されている。こうした高い要求の実現に向けて、現行のリチウムイオン電池の性能を凌駕する革新的な蓄電デバイスが強く望まれており、その達成に向けた新規の正極・負極電極材料や電解液などの創出が必須となっている。本研究では、電極材料における結晶内欠陥および粒子表面コーティング層が電池寿命や充放電速度に与える影響を明らかにすることで、電極材料の高性能化および新規創出に向けて指針を提案した。

研究成果の概要(英文)：This study aims at elucidation the influence of vacancies and crystallinity on phosphate type cathode electrode to obtain the guideline for improvement the cycleability and power density of cathode material operating high voltage. The vacancies in M2 sites in phosphate type cathode material are responsible for the Li+ diffusivity enhancement within the crystals and thus for the improvements of rate capability. The findings may offer new approaches to stabilize the structure of phosphate type cathode material and other high-voltage positive electrodes for use in Li-ion batteries operating high voltage.

研究分野：電気化学、無機化学

キーワード：リチウムイオン二次電池 リン酸鉄リチウム リン酸鉄コバルトリチウム 欠陥・結晶化度

1. 研究開始当初の背景

電気自動車や小型モバイル、太陽光・風力発電など幅広い分野における需要の高まりを背景として、安全性、エネルギー密度、高速充放電、サイクル特性などさまざまな観点からの蓄電デバイスの高性能化が要求されている。こうした高い要求の実現に向けて、現行のリチウムイオン電池の性能を凌駕する革新的な蓄電デバイスが強く望まれており、その達成に向けた新規の正極・負極電極材料や電解液などの創出が必須となっている。ポリアニオン型 LiMPO_4 (M=Fe, Mn, and Co) は、P-O 間の強い共有結合 (335 kJ mol^{-1}) を有し、数ある正極材料の中でも熱的安定性が高いため、安全性低下のリスクを負うことなく、高速充放電化が可能であると考えられる。さらに、 LiCoPO_4 (LCP) は他のポリアニオン系正極材料の中でも高い反応電位 (LiFePO_4 : $3.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$, LiMnPO_4 : 4.1 vs. Li/Li^+ , LiCoPO_4 : 4.8 vs. Li/Li^+) を持つことから、従来のリチウムイオン二次電池から大幅な高エネルギー密度化を達成することができるため、高速充放電化と高エネルギー密度化の両立が可能で期待が持たれている。しかしながら、LCP は充放電サイクルに伴う容量劣化が大きく、さらにその低い電気伝導性 (10^{-9} to $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) やリチウムイオン拡散性 ($10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) から、サイクル安定性や高速充放電化が難しいと考えられてきた。これらの課題解決に向けて、活物質内の微粒子化によるリチウムイオン拡散距離の短縮および反応面積の増加、カーボン材料等の導電材料を用いた電子パスの構築などの一般的なアプローチに加えて、LCP と同じオリビン型結晶構造を有する LFP との固溶化、空気雰囲気下における焼成 (Air annealing) などのアプローチが効果的であることが示されてきた。LFP 固溶化では、オリビン型結晶構造内において Co が占有している M2 サイトへ Fe が置換されるが、空気化焼成によって Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化反応が起こることで、M1 サイトへの欠陥が生じると考えられている。一方、LFP 固溶化や空気化焼成などのアプローチによる性能向上の要因や、 Fe^{3+} や結晶内欠陥が電気化学特性に与える影響に関しては、これまで十分に理解されていない。これらの効果を理解し、充放電速度およびサイクル特性をさらに向上させた電極設計が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、高速充放電およびサイクル安定性を両立する LCP 正極材料の作製に向けて、上記のアプローチを取り入れた LCFP (LCP と LFP の固溶体) と多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 複合体を超音速ナノハイブリッド技術 (UC 処理) によって作製した。LFP 固溶および空気雰囲気下における焼成 (欠陥付与) の効果を検討するために、LCFP/MWCNT 複合体、LCFP/MWCNT 複合体、空気雰囲気下焼成 LCFP/MWCNT 複合体 (Air annealed LCFP/MWCNT) の 3 サンプルを作製し性能評価を行うことで、高速充放電特性およびサイクル安定性賦与を目指しつつ、その特性向上要因について原因究明を行った。

3. 研究の方法

MWCNT をリン酸水溶液に混合させた後、UC 処理を行った。続いて、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 LiCH_2COO 、クエン酸を加え、乾燥・焼成をすることで LCP/MWCNT、LCFP/MWCNT、Air annealed LCFP/MWCNT の各複合体を得た。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 $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC} (1:1, \text{ vol.} \%)$ を用いて、ハーフセルによる電気化学評価を行った。

4. 研究成果

作製された LCFP/MWCNT 複合体の XRD パターンが LCP の JCPDS カード (No. 85-0002) と概ね一致する事から、不純物相のないオリビン型結晶構造を有する LCFP が得られたことが確認された (図 1a)。LCFP/MWCNT および Air annealed LCFP/MWCNT においても同様に XRD パターンが確認された。図 1(b, c) に作製された LCFP/MWCNT 複合体の HRTEM 像を示した。LCFP/MWCNT 複合体は、100 nm 程度の LCFP ナノ粒子が MWCNT マトリックス中に高分散に担持されている構造であることが観察された。

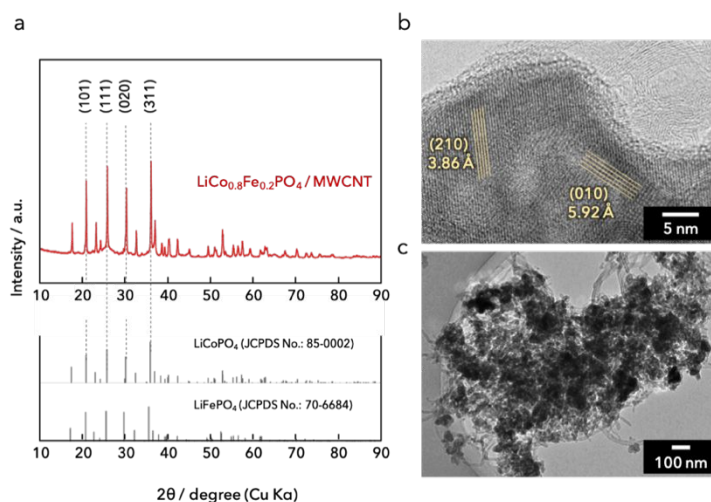


図 1. (a) LCFP/MWCNT 複合体の XRD パターン、(b, c) LCFP/MWCNT 複合体の HRTEM 像

図 2(a)に各複合体の放電レート試験結果を示す。Air annealed LCFP/MWCNT は放電 100C において、 45mAh g^{-1} 容量を示しており、LCP/MWCNT および LCFP/MWCNT よりも高いレート特性を有していることが確認された。GIT 法によって算出された Air annealed LCFP/MWCNT の拡散係数は、LCFP/MWCNT に比べて高い値を示しており、レート特性の結果と矛盾しないことがわかった。レート特性向上の要因として、空気雰囲気下焼成によって生成した結晶内欠陥がリチウムイオンの拡散性を向上させたためであると考察した。図 2(b)に、各複合体の 0.2C ($1\text{C}=167\text{ mA g}^{-1}$) 電圧範囲 2.5-5.0V におけるサイクル試験結果を示す。Air annealed LCFP/MWCNT は 50 サイクル後において 86%の容量維持率を示しており、LCP/MWCNT および LCFP/MWCNT と比較しても高いサイクル安定性を有している。さらに $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元反応を使用しない電圧範囲である 4.3-5.0V の電圧範囲におけるサイクル試験を行った結果、1000 サイクル後において 99%の容量維持率という高いサイクル安定性が得られることが示された。

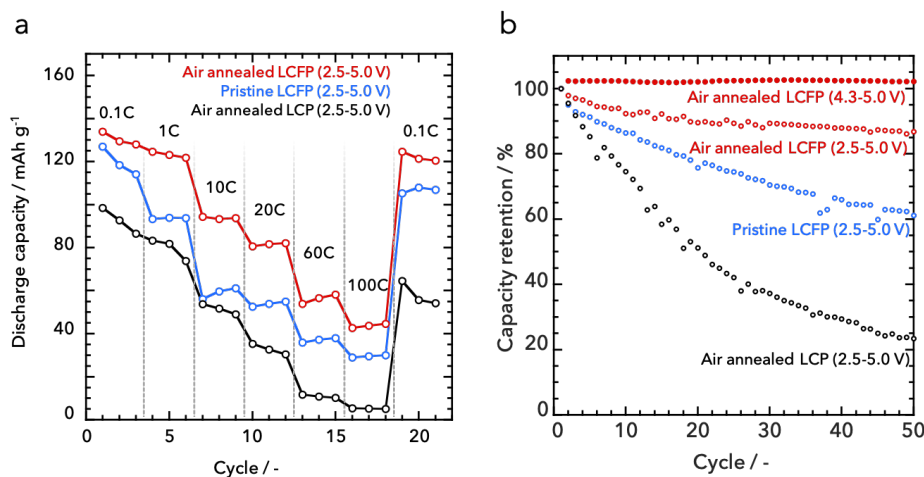


図 2. (a) LCP/MWCNT 複合体、LCFP/MWCNT 複合体、Air annealed LCFP/MWCNT のレート特性、(b) LCP/MWCNT 複合体、LCFP/MWCNT 複合体、Air annealed LCFP/MWCNT のサイクル特性

レート特性向上およびサイクル特性向上の要因を考察するために、空気焼成前後における Mössbauer 分光測定を行なった (図 3(a))。Air annealed LCFP/MWCNT および LCFP/MWCNT のスペクトル結果において、それぞれ Fe^{2+} (M2 サイト) および Fe^{3+} (M2 サイト) に由来する 2 つのダブルレットのピークとして帰属することができる。フィッティングの結果、空気雰囲気下焼成を行うことで、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の組成比が 88/12 から 6/94 へ変化していることがわかった。さらに、中性子回折パターンおよび X 線回折パターンを用いたリートベルト解析の結果、 Fe^{2+} から Fe^{3+} の価数変化によって齎される電荷補償は M2 サイトにおける欠陥の生成に由来することが示された。

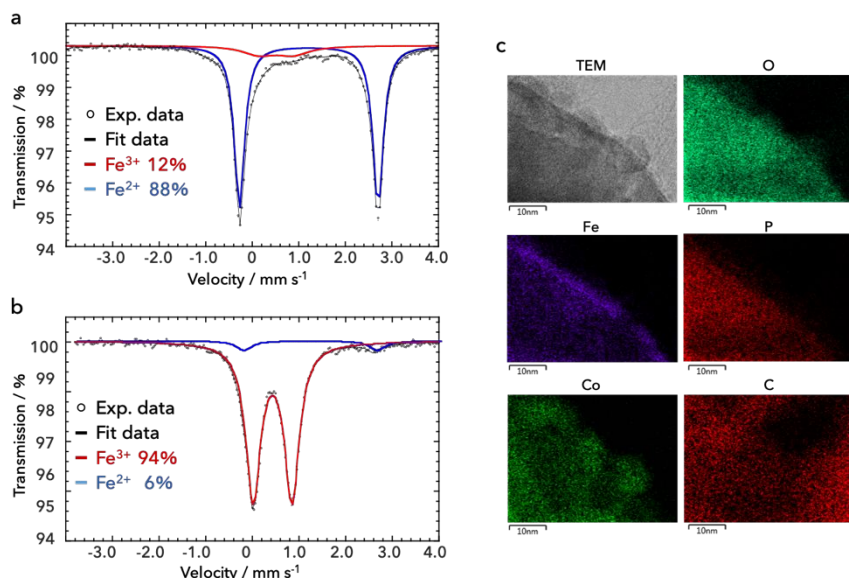


図 3. (a) LCFP/MWCNT 複合体、Air annealed LCFP/MWCNT の Mössbauer 測定結果、(b) Air annealed LCFP/MWCNT の TEM 像および EELS 測定結

Air annealed LCFP/MWCNT 複合体の TEM 観察および EELS 分析から、LCFP 粒子の表面における Fe の組成割合が粒子内部と比較して濃くなっていることがわかった。この結果より、M2 サイトにおける欠陥生成の結果として、Fe が表面近傍まで拡散し、Fe-rich 層を形成していることが示された。以上の結果より、LCFP/MWCNT 複合体の空気焼成に伴う LCFP 結晶内における Fe の価数変化によって、結晶内部における M2 サイトの欠陥生成および粒子表面における Fe-rich 層の生成が起こることがわかった。この欠陥によって、結晶内部におけるリチウム拡散性を向上させ、レート特性が向上したと考えられる。さらに、表面 Fe-rich 層の生成によって、充放電過程で生成する電解液分解物反応が抑制される、もしくは安定な SEI を生成することでサイクル安定性が向上したと考察した。

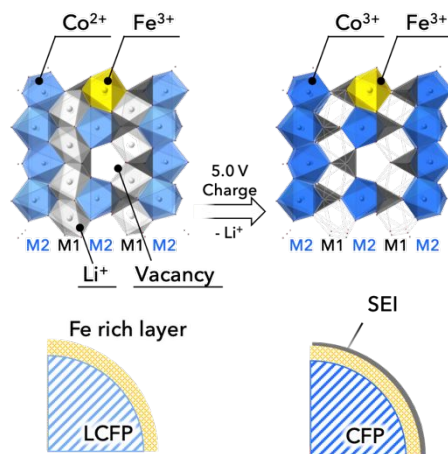


図 4. LCFP/MWCNT 複合体および Air annealed LCFP/MWCNT の構造変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- N. Okita, K. Kisu, E. Iwama, Y. Sakai, Y. Lim, Y. Takami, M.T. Sougrati, T. Brousse, P. Rozier, P. Simon, W. Naoi, K. Naoi, “Stabilizing the Structure of LiCoPO₄ Nanocrystals via Addition of Fe³⁺: Formation of Fe³⁺ Surface Layer, Creation of Diffusion-Enhancing Vacancies, and Enabling High-Voltage Battery Operation”, *Chemistry of Materials*, **30**, 6675-6683 (2018), 査読有り, DOI:10.1021/acs.chemmater.8b01965.
- K. Kisu, S. Aoyagi, H. Nagatomo, E. Iwama, M.T.H. Reid, W. Naoi, K. Naoi, “Internal resistance mapping preparation to optimize electrode thickness and density using symmetric cell for high-performance lithium-ion batteries and capacitors”, *Journal of Power Sources*, **396**, 207-212 (2018), 査読有り, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.083>

〔学会発表〕(計 5 件)

- K. Kisu, E. Iwama, Y. Orikasa, W. Naoi, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, P. Simon, and K. Naoi, “Lithium-ion Insertion/Deinsertion Reaction Kinetics in a Carbon-Nested Ultrafast Nano-LiFePO₄”, The 58th Battery Symposium Japan (International Session), 2017 年 11 月 14 日, 福岡 (日本).
- N. Okita, K. Kisu, Y. Sakai, Y. Lim, Y. Takami, T. Brousse, P. Rozier, P. Simon, W. Naoi, K. Naoi, “LiCo_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites for 5-Volts Class Lithium Ion Batteries”, The 58th Battery Symposium Japan (International Session), 2017 年 11 月 14 日, 福岡 (日本).
- K. Kisu, E. Iwama, Y. Orikasa, W. Naoi, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, P. Simon, and K. Naoi, “Pseudo-Capacitive Behavior of Nanostructure LiFePO₄/Graphitic Carbon Composite for Hybrid Capacitor”, 232nd ECS MEETING(招待講演)(国際学会), 2017 年 10 月 1 日, Washington DC (米国).
- N. Okita, K. Kisu, Y. Sakai, Y. Lim, Y. Takami, T. Brousse, P. Rozier, P. Simon, W. Naoi, K. Naoi, “Nanocrystalline LiCo_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/Multi-Walled Carbon Nanotubes Positive Electrode for 5-Volts Class Lithium Ion Batteries”, 232nd ECS MEETING(国際学会), 2017 年 10 月 1 日, Washington DC (米国).
- K. Kisu, E. Iwama, Y. Orikasa, W. Naoi, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, P. Simon, and K. Naoi, “Ultrafast Carbon-Nested LiFePO₄ Core-Shell Structured Nanomaterial for Hybrid EES”, 5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors(国際学会), 2017 年 7 月 12 日, JENA (ドイツ).

〔図書〕(計 1 件)

- 木須一彰, 岩間悦郎, 直井勝彦, 電気化学・インピーダンス測定の実験手法と事例集, 第 5 節 高エネルギー・高パワー密度化に向けたリチウムイオン二次電池/キャパシタ用多孔質電極の内部抵抗解析, 技術情報協会, (2018).

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、研究者個人に帰属されます。