

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：平成 19 年 4 月～平成 23 年 3 月

課題番号：19205027

研究課題名（和文） 局在電子系における異常電極活性

研究課題名（英文） Abnormal Electrode Activity in Localized Electron System

研究代表者

山田 淳夫（YAMADA ATSUO）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：30359690

研究代表者の専門分野：

科研費の分科・細目：化学・無機工業材料

キーワード：リチウム電池、正極

1. 研究計画の概要

持続可能、永続可能社会への移行の緊急性に対する問題意識は広く社会に浸透しており、その実現に不可欠な次世代のエネルギー貯蔵変換デバイスの開発が強く望まれている。特に、自動車用途や電力貯蔵用途を中心とした高性能大型蓄電池への期待は極めて大きい。本研究では、リチウム電池における局在電子系電極材料にその活路を見出す。本来不活性と考えられてきた材料群において見出した高い電極機能発現機構を解明・体系化し、得られた指標に基づく材料開発を展開する。

2. 研究の進捗状況

LiFePO₄はリチウムイオン二次電池の電極材料として、実用化が現在急速に進められている。このような電極材料における充放電反応機構の解明は、特性の改善やデバイスの最適化のために重要であり、さらに優れる材料の設計、創成のためにも不可欠である。この充放電機構を議論する上で最重要とも言えるバルク中でのリチウムイオン伝導機構に関して、Li欠陥を大量に導入し、高温に保った状態で中性子回折測定を行い、最大エントロピー法を併用することでLi拡散経路の直接可視化を試みた。その結果として、一次元拡散経路がLiの核密度分布として明瞭に確認された。この成果はリチウムイオン電池の電極材料としては初めてのものであり、J-PARCにおいてハイスルーブットの中性子回折計が稼働した暁には、本系に適用した手法が、広くリチウム伝導機構解明に寄与すると期待される。

LiFePO₄の粒子サイズは、250 nm - 40 nm の範囲で制御した。電気化学測定からは、充

放電曲線における両端リチウム組成($0 < x < \alpha$, $1 - \beta < x < 1$)付近で、一定電位から逸脱した領域の微粒子化による拡大が観測された。さらに、X線回折測定による構造解析では、Li _{α} FePO₄/Li _{$1 - \beta$} FePO₄への二相分離状態である中間組成 ($\alpha < x < 1 - \beta$) における各相の格子定数が、微粒子化に伴い両端組成($x = 0, 1$)の値から大きく逸脱した。また、 $x = 0.9$ においては、40 nmの微粒子の場合のみ固溶相として単離された。高温X線回折測定とDSC測定の結果からは、低温での二相分離状態から高温での固溶状態への相転移挙動において、微粒子化により転移温度の低下と転移エンタルピーの減少が確認された。この際の転移エンタルピーの値は配置エントロピー変化、転移温度、転移率の各因子を考慮した熱力学モデルにより定量的に裏付けられた。

一般に格子ミスマッチが低減した場合、界面の整合性が向上することにより、二相反応における相境界移動速度は促進されると考えられるが、相境界移動と格子ミスマッチとの相間について議論した報告はこれまでにない。そこで、粒子サイズを制御し、充放電時におけるLi₀FePO₄、Li _{$1 - \beta$} FePO₄相の核成長過程に対して、Avramiモデルを適用することで、相境界移動における活性化エネルギーの粒子サイズ依存性の追跡を試みた。

Li _{x} FePO₄の二相平衡電位を通過する電位ステップに対する電流応答は、典型的な核生成・成長過程を示し、Avramiモデルの適用可能性が示された。各粒径の試料に対してAvrami plotを作製したところ、核生成モデルを表わすAvrami指数はいずれも約1となり、これまでに報告されているLiFePO₄の相境界のa軸方向への一次元移動を支持する結

果となった。また、Arrhenius plotへ展開することにより、相境界移動における活性化エネルギーを算出したところ、微粒子化に伴い活性化エネルギーは低減した。導出した活性化エネルギーの低下と、微粒子化による格子ミスマッチの現象は対応した変化を示し、粒子サイズに依存する相境界移動現象の変化を定量的に確認することができた。これは、二相界面整合性の向上による、相境界移動障壁の低減に対応している可能性がある。

LiFePO₄の充放電機構や結晶化学の知見を生かした新規材料群として、ホウ酸塩、ケイ酸塩に着目し、中でも大容量が期待される組成についてピックアップし、合成、電気化学特性、充放電機構の検討を行ってきた。ケイ酸塩については組成がLi₂MSiO₄(M=Fe, Mn, Co)の系について検討を行った。その結果、合成条件の最適化による多形制御、Mn存在下での非晶質化と容量劣化の相関などについて明らかにした。ホウ酸塩については、LiFeBO₃という組成に着目し、粒径を押さえ、カーボンコンポジットとした試料の合成を行い、充放電容量が最低でも理論容量の70%を超える電極の作製に成功し、また、この材料が空気中に曝露されることによる化学的变化について重要な知見を得た。さらに結晶構造決定、多形相関の整理、電極特性と問題点の抽出、および充放電反応機構の実験・理論両面からの解明を行った。

3. 現在までの達成度

局在電子系において電極機能を発現させている特異な反応機構について、電導経路の視覚化、分離・固溶相転移熱力学、金属組織論や結晶成長理論の適用といった、これまでにないアプローチにより明らかにすることができた。定量的な議論をベースに知見を体系化できたと考えており、世界的にもレベルの高い研究を遂行できたと自負している。これらの成果に対して、米国セラミックス協会から、Spriggs Phase Equilibria Awardを受賞する運びとなった。

新規材料群についても、世界に先駆けた結晶構造決定や、電極機能の抽出、反応機構解明にいたるまで、エポックメイキングな話題を継続して提供することができた。

4. 今後の研究の推進方策

さらなる解析の多角化と精緻化を推進し、工業プロセスにおける簡便な指標になるような知見を提供できればと考えている。

さらに様々な新規物質の開拓から、構造決定、機能抽出、機構解明、材料開発へのフィードバックというポジティブスパイラルを軌道に乗せ、蓄電デバイスにおける技術的な選択肢の多様性の拡大と不連続なブレークスルー実現を同時に志向していく。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計9件)

1. Atsuo Yamada, Nobuyuki Iwane, Yu Harada, Shin-ichi Nishimura, Yukinori Koyama, and Isao Tanaka, "Lithium Iron Borates as High Capacity Battery Electrode" *Advanced Materials, in press* (2010)
2. Kyu-Sung Park, Anass Benayad, Min-Sik Park, Atsuo Yamada, and Seok-Gwang Doo, "Tailoring the electrochemical properties of composite electrodes by introducing surface redox-active oxide film: VO_x-impregnated LiFePO₄ electrode" *Chem. Commun.*, 46, pp. 2572-2574 (2010)
3. M.Cuisinier, J.F.Martin, N.Dupré, A. Yamada, R.Kanno, D.Guyomard, "Moisture driven aging mechanism of LiFePO₄ subjected to air exposure" *Electrochemistry Communications*, 12, pp. 238-241 (2010)
4. M. Kopec, A. Yamada, G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, A. Mauger, F. Gendron and C.M. Julien, "Structural and magnetic properties of Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ electrode materials for Li-ion batteries" *Journal of Power Sources*, 189, pp. 1154-1163 (2009)
5. G. Kobayashi, S. Nishimura, M.-S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida, and A. Yamada, "Isolation of Solid-Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO₄ at Room-Temperature", *Advanced Functional Materials*, 18, pp. 395-403 (2009)
6. G. Kobayashi, A. Yamada, S. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, "Shift of Redox Potential and Kinetics in Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄" *J. Power Sources*, 189, pp. 397-401 (2009)
7. S. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama, and A. Yamada, "Structure of Li₂FeSiO₄" *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13212-13213 (2008)
8. S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, and A. Yamada, "Experimental Visualization of Lithium Diffusion in Li_xFePO₄", *Nature Materials*, 7, 707-711 (2008)
9. J. F. Martin, A. Yamada, G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, D. Guyomard, and N. Dupre, "Air Exposure Effect on LiFePO₄" *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, A12-A16 (2008)

〔学会発表〕(計30件)

〔図書〕(計12件)

〔産業財産権〕出願状況(計2件)