

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

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） Peculiar 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

研究成果の概要（和文）：従来電池の電極としては機能しないとされてきた絶縁性物質に焦点をあて、良好な特性を示す複数の新規材料を提示し、その構造決定を行った。原子レベルでの異方的なイオンの振る舞いやその凝集の様子、さらにはその速度について実験的に明らかにした。これらを粒子サイズに依存する熱力学現象と捉え、解釈を行った。

研究成果の概要（英文）：We have focused on the electrode function of insulating materials which had been believed inactive. Some compounds with high activity were discovered during the project, of which structure was also determined. Atomic-scale anisotropic lithium diffusion and subsequent clustering, together with their kinetics, were experimentally elucidated. Thermodynamic approach was made to understand the size-dependency of these phenomena.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	20,900,000	6,270,000	27,170,000
2008年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
総計	39,100,000	11,730,000	50,830,000

研究分野：機能材料化学、固体電気化学

科研費の分科・細目：材料化学、無機工業材料

キーワード：リチウム電池、正極、拡散、相分離

1. 研究開始当初の背景

種々の蓄電池システムの中で、突出した高いエネルギー密度と繰り返し使用耐性を有しているのはリチウムイオン電池であるが、現在その用途の殆どは小型携帯機器に限定されている。大型用途に要求される大幅な低コスト化や高度な安全性、高信頼性が現状技術では実現できていないことに起因するが、その原因の多くは正極材料の高コストと低い化学的安定性に帰着する。

アメリカ、ヨーロッパ、アジア諸国それぞ

れにおいて、小型リチウム電池開発で日本に先行を許した経緯から、大型リチウム電池開発に特化して主導権を確保しようという動きが活発である。しかし、上記のような材料固有の問題を克服できずに頓挫しており、本格的な実用展開には至っていない。将来における大型リチウム電池の重要性を考えると、日本においても十分な基礎知識体系の構築に則った競争力の維持が不可欠である。

遷移金属の酸化還元反応を伴うインターカレーション反応により可逆性を実現して

いる。スムーズな酸化還元が要求されるために良好な電子伝導特性が必要とされ、このような前提のもとで35年以上にわたって精力的に研究がなされてきた。候補材料についてはすでに出尽くした感が強いが、それでも実用化されたものはわずか4種類程度であり、限界容量も1電子反応に規定されている。さらに、残念ながらそれらの中に大型用途における要求を満たすものは存在しない。

2. 研究の目的

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機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。

3. 研究の方法

局在電子系における異常電極活性”という統一テーマのもと、具体的検討事項は大きく(a)粉末試料精密合成、(b)精密構造解析、(c)形態・界面構造直接観察、(d)電気化学特性評価、(e)動的・静的エントロピー評価、(f)分光学的評価の六つに添った形で明確に整理・集約する。さらに、第1原理計算を適宜活用する。あくまでも局在電子系における固体内相変態に対する視点を中心におき、これを影響因子として劇的に変化する電気化学特性とを関連づけることにより、現象の深化と最適化・材料探査による応用展開とを同時に志向する。

4. 研究成果

Li_xFePO_4 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、さらに優れた材料の設計、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ことであり、J-PARCにおいてハイスループ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。

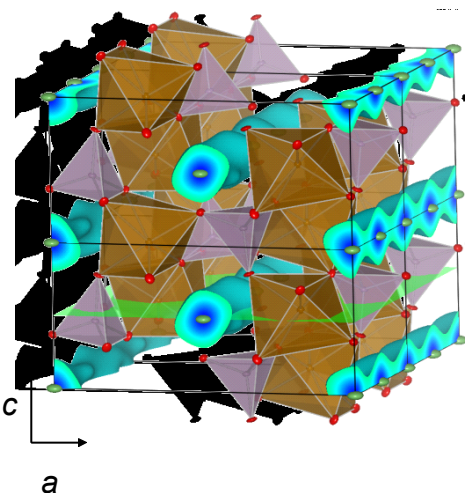


図1 可視された Li_xFePO_4 中の1次元リチウム拡散経路

Li_xFePO_4 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 LiFePO_4 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。

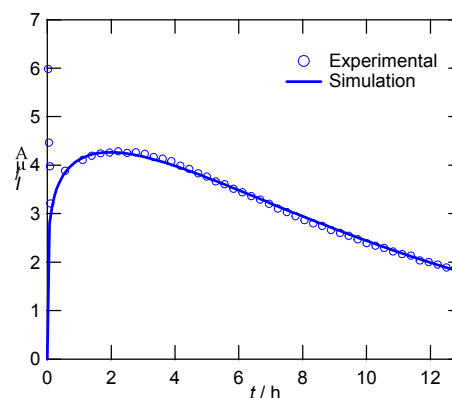


図2 Li_xFePO_4 の平衡電位を通過する電圧ステップに対する電流応答と、1次元核生成成長モデルに基づく理論曲線によるフィッティング

また、 Li_xFePO_4 ($x=0.6$)は、高温において混合原子価状態となることが知られている。これを急冷処理することにより、高温での固溶状態を室温で準安定に実現することができることが報告されている。また、この準安定固溶相 $\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ は暗緑色に呈色し、電子状態が変化していることが示唆されている。この呈色現象に着目し、室温での熱力学的安定相である相分離状態の Li_xFePO_4 に対する拡散反射スペクトルにより、呈色現象の粒子サイズ依存性を追跡したところ、微粒子化により緑色域に極小値を有する可視光領域の吸収がより顕著となり、我々が別途提示した、微粒子化に伴う固溶領域の拡大を支持する結果となった。この呈色現象は、 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ の固溶に伴うバンドギャップ内の準位形成とこれに関わる励起現象によると考えられることから、呈色現象が粒子サイズに依存する相図の変化への新たな指標となる可能性が示唆された。

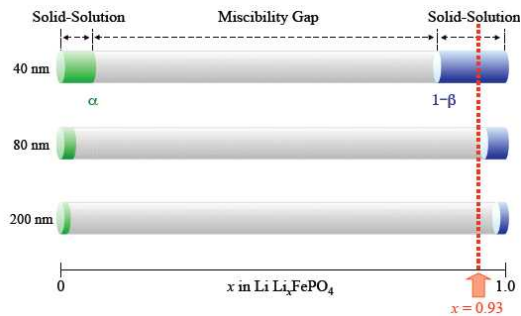


図3 室温における Li_xFePO_4 の相図の粒子サイズ依存性

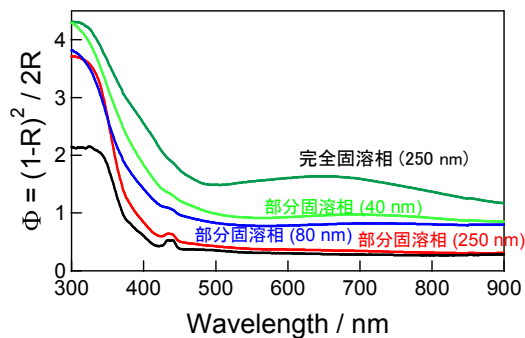


図4 混合原子価状態の導入に伴い現れる Li_xFePO_4 の着色現象と対応する吸収スペクトル

LiFePO_4 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 Li_2MSiO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) 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、 LiFeBO_3 という組成に着目し、粒径を押さえ、カーボンコン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、この材料が空气中に曝露されることによる化学的変化について重要な知見を得た。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。

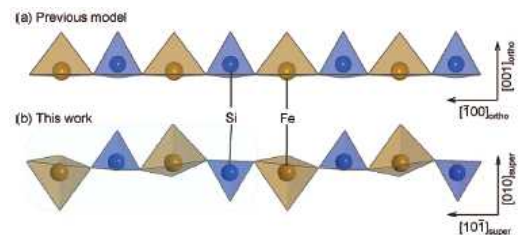


図5 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の結晶構造に対する従来モデル (上) および本研究決定した正しいモデル (下) に基づく 4 面体ネットワークの違い

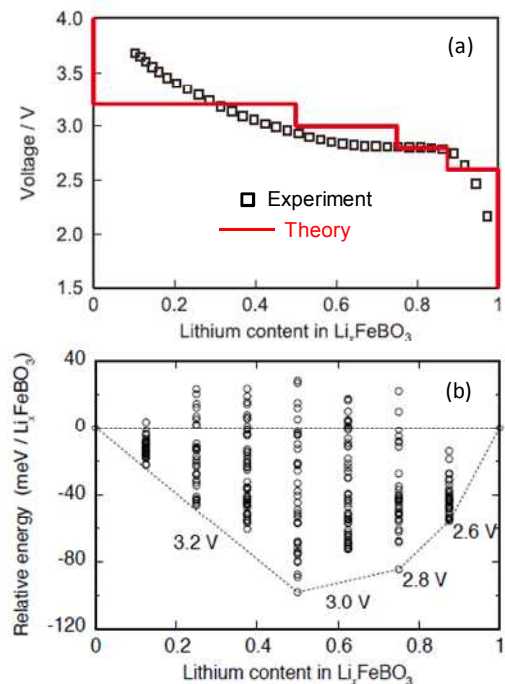


図6 Li_xFeBO_3 の開回路曲線の実験値と理論値の比較 (上)、および様々なリチウム配置におけるエネルギーの相分離状態との相対関係 (下)

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 41 件)

- ① Jean-Frédéric Martin, Marine Cuisinier, Nicolas Dupré, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, and Dominique Guyomard, "More on the reactivity of olivine LiFePO₄ nano-particles with atmosphere at moderate temperature", Journal of Power Sources, 196, 2155-2163 (2011) 査読あり.
- ② Miki Nagao, Michiko Otani, Hiroki Tomita, Sho Kanzaki, Atsuo Yamada, and Ryoji Kanno, "New three-dimensional electrode structure for the lithium battery: Nano-sized gamma-Fe₂O₃ in a mesoporous carbon matrix", Journal of Power Sources, 196, 4741-4746 (2011) 査読あり.
- ③ Nicolas Dupré, Jean-Frédéric Martin, Julie Oliveri, Patrick Soudan, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, and Dominique Guyomard, "Relationship between surface chemistry and electrochemical behavior of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ positive electrode in a lithium-ion battery", Journal of Power Sources, 196, 4791-4800 (2011) 査読あり.
- ④ Atsuo Yamada, Nobuyuki Iwane, Yu Harada, Shin-ichi Nishimura, Yukinori Koyama, and Isao Tanaka, "Lithium iron borates as high capacity battery electrodes", Advanced Materials, 22, 3583-3587 (2010) 査読あり.
- ⑤ Balaya Palani, Jiang San Ping, Yamada Atsuo, Chowdari B. V. R., "Special issue to ICMAT 2009, Symposium F: nanostructured materials for electrochemical energy systems: lithium batteries, supercapacitors and fuel cells, June 28-July 3, 2009, Singapore", Journal of Solid State Electrochemistry, 14(10), 1741-1742 (2010) 査読あり.
- ⑥ 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, 238-241 (2010) 査読あり.
- ⑦ Kyu-Sung Park, Anass Benayad, Min-Sik Park, Atsuo Yamada, Seok-Gwang Doo, "Tailoring the electrochemical properties of composite electrodes by introducing surface redox-active oxide film: VO_x-impregnated LiFePO₄ electrode", Chemical Communications, 46, pp. 2572-2574 (2010) 査読あり.
- ⑧ Won Il Jung, Miki Nagao, Cedric Pitteloud, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, "Synthesis of Li_xMnO₂ by chemical lithiation in an aqueous media", Journal of Power Sources, 195, pp. 3328-3332 (2010) 査読あり.
- ⑨ Atsuo Yamada, "Structure and electrode properties of new polyanion-based cathodes", Battery Technology, 22, 37-47 (2010) 査読あり.
- ⑩ Taro Inada, Takeshi Kobayashi, Noriyuki Sonoyama, Atsuo Yamada, Shigeo Kondo, Miki Nagao and Ryoji Kanno, "All solid-state sheet battery using lithium inorganic solid electrolyte, thio-LISICON", Journal of Power Sources, 194(2), pp. 1085-1088 (2009) 査読あり.
- ⑪ K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, "Surface Structure of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂: a New Experimental Technique Using in Situ X-ray Diffraction and Two-Dimensional Epitaxial Film Electrodes", Chemistry of Materials, 21(13), 2632-2640 (2009) 査読あり.
- ⑫ Genki Kobayashi, Atsuo Yamada, Shin-ichi Nishimura, Ryoji Kanno, Yo Kobayashi, Shiro Seki, Yasutaka Ohno, Hajime Miyashiro, "Shift of Redox Potential and Kinetics in Li_x(MnyFe_{1-y})PO₄", Journal of Power Sources, 189, 397-401 (2009) 査読あり.
- ⑬ Genki Kobayashi, Shin-ichi Nishimura, Ryoji Kanno, Masatomo Yamashita, Takashi Ida, Atsuo Yamada, "Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO₄ at Room Temperature", Advanced Functional Materials, 18(3), 395-403 (2009) 査読あり.
- ⑭ Nicolas Dupré, Jean-Frédéric Martin, Julie Oliveri, Patrick Soudan, Dominique Guyomard, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, "Aging of the LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ Positive Electrode Interface in Electrolyte", Journal of The Electrochemical Society, 156(5), C180-C185 (2009) 査読あり.
- ⑮ Masaaki Hirayama, Noriyuki Sonoyama, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno,

- "Structural investigation of Eu²⁺ emissions from alkaline earth zirconium phosphate", *Journal of Power Sources*, 189(2), 1154-1163 (2009) 査読あり.
- ⑩ M. Kopec, A. Yamada, G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, A. Mauger, F. Gendron and C.M. Julien, "Structural and magnetic properties of $\text{Li}_x(\text{MnyFe}_{1-y})\text{PO}_4$ electrode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 189(2), 1154-1163 (2009) 査読あり.
- ⑪ Nicolas Dupré, Jean-Frédéric Martin, Dominique Guyomard, Atsuo Yamada and Ryoji Kanno, "Characterization of interphases appearing on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ using ^7Li MAS NMR", *Journal of Power Sources*, 189(1), 557-560 (2009) 査読あり.
- ⑫ Won Il Jung, Miki Nagao, Cédric Pitteloud, Keiji Itoh, Atsuo Yamada and Ryoji Kanno, "Chemically oxidized $\gamma\text{-MnO}_2$ for lithium secondary batteries: structure and intercalation/deintercalation properties", *J. Mater. Chem.*, 19, 800-806 (2009) 査読あり.
- ⑬ Shin-ichi Nishimura, Shogo Hayase, Ryoji Kanno, Masatomo Yashima, Noriaki Nakayama, Atsuo Yamada, "Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ", *Journal of the American Chemical Society*, 130(40), 13212-13213 (2008) 査読あり.
- ⑭ Shin-ichi Nishimura, Genki Kobayashi, Kenji Ohoyama, Ryoji Kanno, Masatomo Yashima, Atsuo Yamada, "Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 ", *Nature Materials*, 7, 707-711 (2008) 査読あり.
- 21 Masaaki Hirayama, Noriyuki Sonoyama, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, "Relationship between structural characteristics and photoluminescent properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M=Zr, Hf, Sn) pyrochlores", *Journal of luminescence*, 128(11), 1819-1825 (2008) 査読あり.
- 22 Noriyuki Sonoyama, ken Kawamura, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, "Electrochemical luminescence of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}$ electrodes", *Journal of Luminescence*, 128(10), 1679-1683 (2008) 査読あり.
- 23 Takeshi Kobayashi, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno, "Interfacial reactions at electrode/electrolyte boundary in all solid-state lithium battery using inorganic solid electrolyte, thio-LISICON", *Electrochimica Acta*, 53(15), 5045-5050 (2008) 査読あり.
- 24 Jean Frederic Martin, Atsuo Yamada, Genki Kobayashi, Shin-ichi Nishimura, Ryoji Kanno, Dominique Guyomard, and Nicolas Dupre, "Air Exposure Effect on LiFePO_4 ", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(1), A12-A16 (2008) 査読あり.
- 25 N. Dupre, J-F. Martin, J. Oliveri, P. Soudan, D. Guyomard, A. Yamada, R. Kanno, "Detection of surface layers using ^7Li MAS NMR", *J. Mater. Chem.*, 18, 4266-4273 (2008) 査読あり.
- 26 N. Dupre, J-F. Martin, J. Oliveri, D. Guyomard, A. Yamada, and R. Kanno, "Unique control of bulk reactivity by surface phenomena in a positive electrode of lithium battery", *Electrochem. Comm.*, 10(12), 1897-1900 (2008) 査読あり.
- 27 N. Dupre, J-F. Martin, J. Oliveri, D. Guyomard, A. Yamada, and R. Kanno, "Characterization of Interfaces Appearing on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Using ^7Li MAS NMR", *J. Power Sources.*, 189(1), 557-560 (2008) 査読あり.
- [学会発表] (計 118 件)
- ① A. Yamada, N. Iwane, Y. Harada, S. Nishimura, Y. Koyama, and I. Tanaka, "Synthesis and Electrochemistry of Monoclinic $\text{Li}(\text{MnxFe}_{1-x})\text{BO}_3$: A Combined Experimental and Computational Study", 2011 MRS Spring Meeting, L4.3, 4/27 (2011).
- ② 古月翔, 夏井竜一, 西村真一, 工藤友佑, 山下晃一, 山田淳夫, "Li_xFePO₄における相図の指標としての着色現象", 電気化学会第 78 回大会, 2L07, 3/30, (2011).
- ③ A. Yamada, "Cathode Materials for Large-Scale Lithium-Ion Batteries" International Congress on Materials and Technologies, 12th International Ceramics Congress, Montecatini Terme, Italy (2010).
- ④ N. Iwane, Y. Harada, S. Nishimura, Y. Koyama, I. Tanaka, and A. Yamada, "Borates as High-Capacity Cathodes", International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2010), Abs. 650, 7/1 (2010).
- ⑤ S. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, N.

Nakayama, and A. Yamada, "Polymorphism and Structural Defect in Lithium Transition Metal Silicate $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ", International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2010), Abs. 500, 6/29 (2010).

- ⑥ 西村真一, 早瀬章吾, 菅野了次, 八島正知, 中山則昭, 山田淳夫, "Li₂MSiO₄ (M = Fe, Mn)の結晶構造", 電気化学会第76回大会, 1M24, 3/29 (2009).
- ⑦ 夏井竜一, 小林玄器, 西村真一, 山田淳夫, 菅野了次, "Avrami モデルに基づく粒径制御された Li_xFePO_4 における相境界移動現象の解析", 電気化学会第76回大会, 1026, 3/29 (2009).
- ⑧ A. Yamada, "Three Experimental Verifications on Li_xFePO_4 : (i) Bulk Miscibility Gap, (ii) Air Exposure Effect, and (iii) Lithium Diffusion " 1st International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications, Argonne, USA (2008).
- ⑨ 西村真一, 早瀬章吾, 山田淳夫, 菅野了次, 八島正知, 中山則昭, "Li₂FeSiO₄ の結晶構造決定", 第49回電池討論会, 1F14, 11/5 (2008).
- ⑩ 小林玄器, 西村真一, 山田淳夫, 菅野了次, 八島正知, 井田隆, "室温での Li_xFePO_4 固溶相 ($0.9 < x < 1$) の単離", 電気化学第75回大会, 1A35, 3/29 (2008).
- ⑪ A. Yamada, "Combined Structural, Electrochemical, and Thermodynamic Studies on Various Li_xMPO_4 Olivine Compounds" International Symposium on Novel Materials and Synthesis, Shanghai, China (2007)

[図書] (計3件)

- ① 山田淳夫, "電池ハンドブック -3 編 15章 回折法" 山木準一監修, オーム社, 126-131 (2010) .
- ② 山田淳夫, "電池ハンドブック -8 編 3章 11節 オリビン型 LiFePO_4 正極" 山木準一監修, オーム社, 480-484 (2010).
- ③ 山田淳夫, "電池ハンドブック -8 編 3章 12節 LiFePO_4 類縁化合物正極" 山木準一監修, 485-490 (2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: ピロリン酸塩化合物およびその製造方法

発明者: 山田淳夫、西村真一、夏井竜一
権利者: 山田淳夫、西村真一、夏井竜一
種類: 特願
番号: 2009-276513
出願年月日: 2010.12.3
国内外の別: 国際

名称: 2次電池正極材料の製造方法
発明者: 山田淳夫、早瀬章吾、藤田善岐、西村真一、立川守、日野賢一
権利者: 山田淳夫、早瀬章吾、藤田善岐、西村真一、立川守、日野賢一
種類: 特願
番号: 2007-315091
出願年月日: 2008.3.26
国内外の別: 国際

[その他]

ホームページ等

<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

西村 真一 (NISHIMURA SHINICHI)
東京大学・大学院工学系研究科・主任研究員
研究者番号: 00549264

(3) 連携研究者

関 志朗 (SHIRO SEKI)
電力中央研究所・材料化学研究所・主任研究員
研究者番号: 70371325

八島正知 (YASHIMA MASATOMO)
大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00239740

菅野了次 (KANNO RYOJI)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号: 90135416