

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05687

研究課題名（和文）リチウムインサージョン電極の反応速度に関する基礎研究

研究課題名（英文）Study on Electrode Kinetics of Lithium Insertion Electrodes

研究代表者

有吉 欽吾（Ariyoshi, Kingo）

大阪公立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80381979

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、希薄電極法を適用することでリチウムインサージョン材料の反応速度について定量的評価を行うとともに、反応機構、粒子サイズ、結晶構造の異なる材料の反応速度を比較することで、反応速度に影響を与える因子を明らかにすることを目的として行った。希薄電極法により固相内物質輸送反応の速度が測定可能であることを明らかにした。また、活物質の電荷移動抵抗を算出することにも成功し、電荷移動抵抗は活物質粒子の表面積のみに依存することを明らかにした。さらに、固相内物質輸送反応は、粒子サイズや反応機構に大きく左右されることを見出すとともに、酸化と還元反応では反応速度が非対称であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では希薄電極法を用いることで、固体内におけるリチウムイオンの移動速度について定量的に評価することが可能になったことで、リチウムインサージョン反応の律速過程を特定できるようになるとともに、その速度論的パラメーターを用いることで種々のリチウムインサージョン材料の反応速度について、定量的な比較を可能にするという点で学術的に意義がある。また反応機構と反応速度との関係を見出したことは、従来では電池材料の高出力化を達成するには「粒子サイズ制御」もしくは「物性制御」という工学的手法に限られていたものが、新たに「反応機構制御」によっても高出力化が可能であることを明らかにした点で、工学的に重要である。

研究成果の概要（英文）：In this research, we quantitatively evaluate the reaction rate of lithium insertion materials by applying the dilute electrode method, and also compare the reaction rates of materials with different reaction mechanisms, particle sizes, and crystal structures. The purpose of this study was to clarify the influencing factors.

We have demonstrated that the rate of solid-state Li-ion transportation can be measured using the dilute electrode method. We also succeeded in evaluating the charge transfer resistance of the active material, and found that the charge transfer resistance depends only on the surface area of the active material particles.

Furthermore, we found that rate of solid-state Li-ion transportation is greatly influenced by particle size and reaction mechanism, and also found that the reaction rates are asymmetric between oxidation and reduction reactions.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムインサージョン材料は、固体中に可逆的にリチウムイオンが脱離・挿入される電極材料であり、リチウムイオン電池の電極として用いられている。これまでリチウムイオンが脱離・挿入するリチウムインサージョン反応については、その反応速度が電池の出力特性と関連することから精力的に検討がなされてきた。従来、リチウムインサージョン反応においては固体中のリチウムイオンの輸送が律速と考えられてきており、その研究の中心は結晶構造内におけるリチウムイオンの拡散現象を解明することに主眼が置かれてきた。

しかしながら近年、電極構造を工夫することで電極の入出特性が飛躍的に向上することが報告されており、リチウムインサージョン反応の律速過程について従来の考えを改めるべきであるとの議論がなされている。つまり、従来遅いプロセスと考えられてきた固体内リチウムイオン輸送が、実際には極めて速い反応であるとの考えが提唱されている。これは従来の測定法では、電極の特性のみを評価しているに留まり、材料本来の反応速度を測定できてはいなかったと考えるべきであることを意味している。

## 2. 研究の目的

本研究では、リチウムインサージョン材料に関して「リチウムインサージョン材料の反応速度を定量的に評価すること」を学術的に検討する。この学術課題は高速リチウムイオン輸送を達成するなどの工学的にも重要な課題であるにも関わらず、従来の研究が電池特性に着目した工学的検討が中心であったことに加え、材料そのものの反応速度を求めることが難しいためにほとんど検討がなされていなかった。

本研究では、「希薄電極法」を適用することでリチウムインサージョン材料の反応速度について定量的評価を行うとともに、「反応機構」「粒子サイズ」「結晶構造」の異なるリチウムインサージョン材料の反応速度を比較することで、反応速度に影響を与える因子を明らかにすることを目指す。

## 3. 研究の方法

これまでにリチウムインサージョン材料の反応速度論を検討するために、活物質の比率を任意に変化させることのできる「希薄電極法」を新たに考案し、これにより電極の入出力特性を調べたところ、活物質の比率が低下するほど入出力特性が飛躍的に向上するという結果が得られた。この電極の入出力特性が活物質の比率に依存するという結果から、従来の測定手法では材料の反応速度の限界を測定できていないことが判明しており、さらに、この希薄電極法において限界まで活物質の比率を下げる(もしくは活物質の比率がゼロになる点を補外により求める)ことで、リチウムインサージョン材料の本質的な反応速度を測定することが可能である。

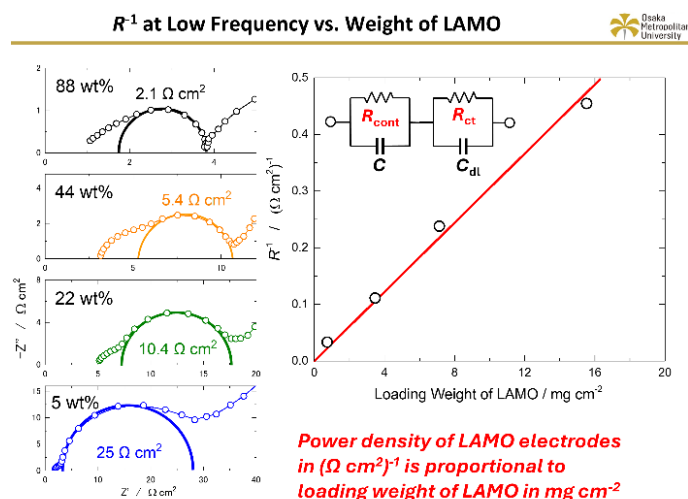
そこで本研究ではリチウムインサージョン反応の速度を計測するには「希薄電極法」を用いた。具体的には、活物質の割合を連続的に少なくしていったときの電気化学特性を調べることで、疑似的に単粒子の反応速度を計測した。この測定法の優れた点として、単粒子では困難であった粒子サイズの小さな材料でも計測が可能であること、集合体として計測することから簡便かつ再現性が高いこと、活物質の割合を系統的に変化させることで、測定結果を無限小まで補外することができ、反応速度の極限值を見積もることが可能であることである。

## 4. 研究成果

**リチウムインサージョン電極の抵抗解析** K. Ariyoshi et al., *Electrochim. Acta*, **364**, 137292 (2020).

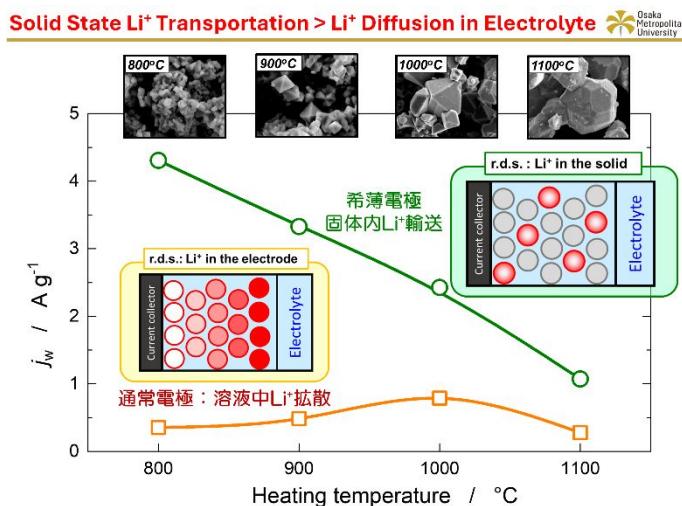
希薄電極法を用いることで、多孔体電極であるリチウムインサージョン電極の抵抗成分の分離ならびに帰属を行った。種々の活物質含有量の希薄電極について電気化学インピーダンス測定を行い、低周波円弧を構成する抵抗が活物質含有量に比例して変化するのに対し、高周波円弧を構成する抵抗は含有量に無関係に一定であることを見出した。この結果は希薄電極法により電極を構成する2種類の抵抗成分が分離可能であることを意味している。また、活物質含有量に比例して変化する抵抗を電荷移動抵抗とし、含有量に無関係に一定である抵抗を電子移動に関

わる接触抵抗として帰属することが出来た。さらに、それぞれの抵抗の粒子サイズ依存性についても検討し、電荷移動抵抗は活物質粒子の全表面積に比例することを明らかにした。これらの結果をもとに、高出力電池に最適な粒子サイズならびに電極構造について議論した。



**活物質の粒子サイズとレート特性の相関** K. Ariyoshi et al., *J. Power Sources*, **509**, 230349 (2021).

粒子サイズの異なる電極材料 ( $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ ; LNMO) を用いて、電極中の活物質含有量を種々変化させてレート測定を行った。LNMO の合成は、二段階固相焼成法によって行い、その粒子サイズは一段階目の結晶化プロセスである焼成温度を変えることによって制御した。レート特性の粒子サイズ依存性から、電極中の活物質含有量の違いによりレート特性に 2 種類の異なる傾向が現れ、レート特性には電極条件により異なる 2 つの律速過程が影響することが分かった。つまり、活物質含有量の高い集合体電極では、電極の空隙に含浸している電解液中の Li イオンの拡散が律速過程となり、電極内部の Li イオン伝導経路がレート特性に影響することを明らかにした。他方、活物質含有量の低い希薄電極では電極活物質の固体内における Li イオン輸送が律速過程となり、活物質の粒子サイズがレート特性に顕著に影響することを見出した。このことから、LNMO では集合体電極では粒子サイズが大きいほど優れたレート特性を示すのに対し、希薄電極では粒子サイズが小さいほど優れたレート特性を示すという、対照的な結果が得られた。

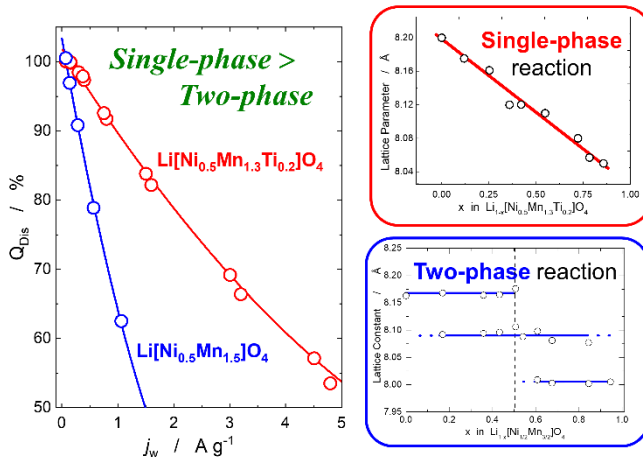


**電極材料の反応機構制御による高出力化** K. Ariyoshi et al., *Electrochim. Acta*, **455**, 142425 (2023).

これまで電極材料の高出力化を目指して、活物質粒子のサイズや表面物性の制御などが精力的に検討されてきたが、反応機構制御による検討の例はほとんどなかった。そこで、材料改質によって  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$  (LNMO) の反応機構が制御可能か検討し、それによる高出力化について検討した。具体的には LNMO の Mn の一部を Ti で置換した  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_4$  (Ti-LNMO) を合成し、この材料が全領域均一相反応で進行することを XRD 測定ならび電極電位の熱力学的解析に

より確認した。さらに、希薄電極による反応機構のみが異なる2種類の材料(LNMOとTi-LNMO)のレート測定により、均一相反応のほうが二相共存反応よりも高いレート特性を示すことを明らかにした。

### Two-Types of LiNiMO<sub>2</sub> with or without Ti

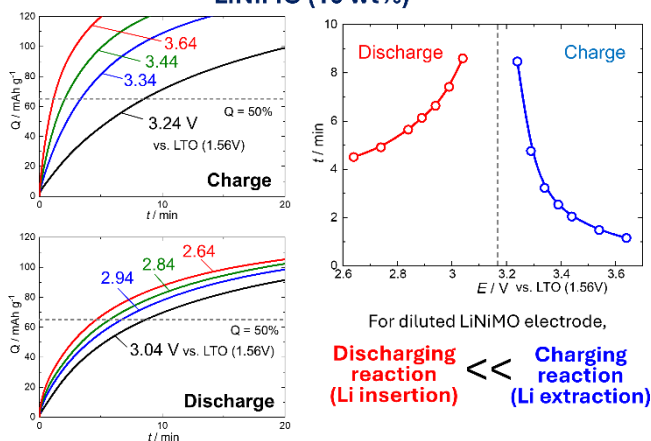


### 電極反応速度の非対称性の解析 K. Ariyoshi et al., *Electrochim. Acta*, **487**, 144192 (2024).

電極材料の出力特性を調べるには通常定電流によるレート試験(クロノポテンショメトリー)が用いられる。しかしながら高電位材料である  $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$  (LNMO)では、電解液の電位窓の制約により充電反応のレート試験が出来ない。そこで本研究では定電位充放電測定(クロノアンペロメトリー)により、充電(Li脱離)反応と放電(Li挿入)反応について速度論的解析を行った。速度論的解析は、LNMOが半分の容量に到達するまでの時間を  $t_{1/2}$  とし、これが動作温度および過電圧に対してどのように変化するかを調べた。その結果、充電と放電では反応速度は非対称性を示し、充電(Li脱離)反応のほうが放電(Li挿入)反応よりも速度が速いことを見出した。さらに、 $t_{1/2}$ の過電圧および動作温度依存性から、反応速度を表す現象論的方程式を導出することに成功し、反応時間を予測することが可能となった。

### Electrode Kinetics on Charge & Discharge

#### LiNiMO (10 wt%)



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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<br>Ariyoshi Kingo, Hiroshima Shinya  | 4. 巻<br>487                   |
| 2. 論文標題<br>Chronoamperometric analyses of lithium insertion/extraction kinetics of lithium nickel manganese oxide using the diluted electrode method  | 5. 発行年<br>2024年               |
| 3. 雑誌名<br>Electrochimica Acta   | 6. 最初と最後の頁<br>144192 ~ 144192 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.electacta.2024.144192   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Ariyoshi Kingo, Sugawa Jun  | 4. 巻<br>455                   |
| 2. 論文標題<br>Improving the rate capability of LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.3</sub> Ti <sub>0.204</sub> by modifying the lithium insertion mechanism  | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Electrochimica Acta   | 6. 最初と最後の頁<br>142425 ~ 142425 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.electacta.2023.142425   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Kingo Ariyoshi, Jun Sugawa, Shumpei Masuda  | 4. 巻<br>509                   |
| 2. 論文標題<br>Clarification of particle size dependence on the rate capabilities of Li[Ni <sub>1/2</sub> Mn <sub>3/2</sub> ]O <sub>4</sub> materials and electrodes by the dilute electrode method | 5. 発行年<br>2021年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Power Sources  | 6. 最初と最後の頁<br>230349          |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.jpowsour.2021.230349  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Ariyoshi Kingo, Tanimoto Masumi, Yamada Yusuke  | 4. 巻<br>364                   |
| 2. 論文標題<br>Impact of particle size of lithium manganese oxide on charge transfer resistance and contact resistance evaluated by electrochemical impedance analysis                              | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Electrochimica Acta   | 6. 最初と最後の頁<br>137292 ~ 137292 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.electacta.2020.137292   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>廣嶋 伸哉、有吉 欽吾   |
| 2. 発表標題<br>Ti置換LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> の希薄電極法を用いたクロノアンペロメトリーによる反応速度解析 |
| 3. 学会等名<br>第63回電池討論会   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>田中 利幸、有吉 欽吾   |
| 2. 発表標題<br>フラックス法で合成したLiCo <sub>1/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> 正極の粒子サイズおよび形態がレート特性に及ぼす影響 |
| 3. 学会等名<br>第63回電池討論会   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|