

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656581

研究課題名(和文)電極材料の緩和解析

研究課題名(英文)Relaxation Analysis of Electrode Material

研究代表者

八尾 健(Yao, Takeshi)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：50115953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム挿入あるいは脱離後の開回路状態において、経時的に電極材料の解析を行うことにより、速度論的過程から熱力学的平衡に至る材料の状態変化を明らかにすることができることを、申請者は世界に先駆け発見し、この解析を「緩和解析」と名付けた。緩和解析は電極材料の動的状態変化を明らかにすることができる画期的手法であり、電極材料の研究に重要な知見を与える。緩和解析を多くの電極材料に適用した結果、電極材料は、リチウムの拡散に関し、ダイナミックにその状態を変化させていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have found, first in the world, that we can make the transition process from kinetic state to equilibrium state of electrode material clear by analyzing it just after the Li insertion or extraction with time and we named this "Relaxation analysis". The Relaxation analysis is a revolutionary method to make the dynamic change of state clear for the electrode material and is important for research of electrode material. We have applied the Relaxation analysis to many kind of electrode material and it was revealed that every electrode material changes dynamically in its structures and/or phases according to the condition of Li transfer. The Relaxation analysis will develop as the powerful method for analyzing electrode materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：緩和解析 リチウムイオン二次電池 リチウム 電極材料 リートベルト解析 拡散 結晶構造 平衡状態

1. 研究開始当初の背景

(1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に、電気化学的にリチウムを挿入したとき、挿入停止後に図 1 の様に長時間にわたって電位が緩やかに上昇することは、研究者の間でよく知られていたが、今までその機構について詳しく解析されることはなかった。申請者は、この現象について、リチウム挿入停止後も、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造が変化することを示すのではないかと考えた。そこで、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にリチウム挿入し、挿入停止後の種々の時間における X 線回折パターンを測定し、リートベルト法を用いて構造解析を行い、その経時変化を明らかにした。

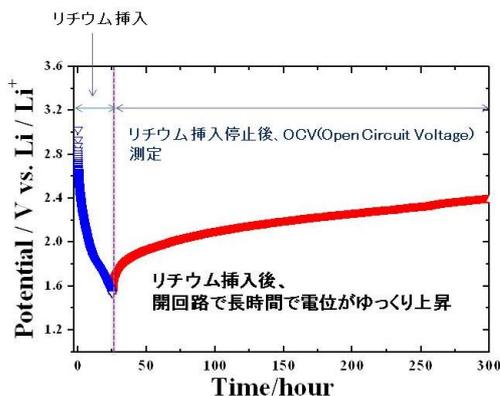


図1 リチウム挿入停止後の電位変化

(2) 従来の研究成果より、電極材料の平衡論的状态はよく知られており、また速度論的状态も in situ 測定により明らかにされている。しかし、速度論的状态と平衡論的状态の関連については、十分な知見が得られていない。本緩和解析は、電極材料における速度論が支配する状態から平衡論が支配する状態への緩和過程を解析するものである。

2. 研究の目的

リチウムイオン 2 次電池において、充放電停止後の開回路状態での、電極材料の結晶構造等の状態を経過時間の関数として解析することにより、電極材料の動的な状態に対する重要な知見を得ることができることを、申請者は発見し、この解析を、緩和解析と名付けた。緩和解析は、電極材料における速度論が支配する状態から平衡論が支配する状態への緩和過程を解析する。実際に電極材料が使用されている状況では、速度論的状态(リチウムの拡散)に常に平衡論的状态に戻す駆動力が働いている。この駆動力に抵抗しながらリチウムの拡散が起こっている。緩和解析はこの駆動力を評価することができる画期的手法であり、電極材料の研究に学術的に重要な知見を与える。研究期間において、種々のリチウムイオン 2 次電池電極材料に対して緩和解析を行い、充放電過程における電極材料の動的挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

種々のリチウムイオン 2 次電池電極材料を試料とし、リチウム電池セルを組み、充放電を行う。充放電停止後、直ちに回路を遮断し、開回路にしたときに起こる電極材料と導電助材あるいは電極支持金属メッシュの間の局部電池反応を避けるため、速やかにセルを解体して電極材を取りだし、気密試料台を用いて Ar 雰囲気下で X 線回折測定を行う。種々の緩和時間における精密な X 線回折パターンを得、リートベルト法による結晶構造解析を行う。それぞれの電極材料の緩和過程の挙動を、結晶学的に明らかにする。第一原理コンピュータシミュレーションを行い、理論的裏付けを行う。以上の結果をもとに、速度論的状态と平衡論的状态の関連について明らかにする。

4. 研究成果

(1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にリチウム挿入し、挿入停止後の種々の時間における X 線回折パターンを測定し、リートベルト法を用いて構造解析を行い、その経時変化を明らかにした。構造解析の結果は、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ において、 $x = 1.5$ までリチウムを挿入し、挿入停止後の結晶構造変化は図 2 のようになった。リチウム挿入に伴い、 $8a$ サイトの鉄は減少し、 $16d$ サイトの鉄に大きな変化はなく、 $16c$ サイトの鉄は増加した。リチウム挿入停止後では、 $8a$ サイトの鉄は時間経過に伴い増加、逆に $16c$ サイトの鉄は減少した。解析結果を総合すると、リチウムが $8a$ サイトに電気化学的挿入され、鉄が $16c$ サイトに移動し、その後、リチウムが $16c$ サイトに移ることにより、鉄が $16c$ サイトから $8a$ サイトに戻ったと説明される。ここから、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ においてリチウムが速度論的には $8a$ サイトを優先するのに対し、平衡論的に安定なサイトは $16c$ サイトであると考えられる。更に第一原理コンピュータシミュレーションを行い、リチウム安定サイトを理論的にもとめ、実験との一致を見た。

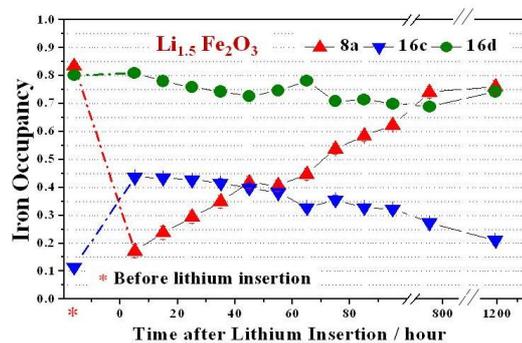


図2 リチウム挿入停止後の鉄のサイト占有率変化

(2) LiMn_2O_4 のリチウム挿入後の相変化を求めた。図 3 に示すように、Li-rich 相と Li-lean 相が共存し、緩和時間経過に従い、Li-lean 相が減少し、Li-rich 相が増加した。Li-lean 相は

Li-rich 相よりも多くの欠陥を有しており、Li-lean 相が速度論的にリチウムの拡散に有利であるため、リチウム挿入過程ではリチウムを含みながらも Li-lean 相の構造が優先的に保持され、多く存在したのに対し、リチウム挿入後の緩和時間に伴って Li-lean 相は減少し、Li-rich 相が増加したと考えられる。LiCoO₂ において、Li 脱離停止後に、Li-lean 相が減少した。Li の拡散を促進するため、Li を含みながらも Li-lean 相の構造が優先的に保持され、Li 脱離停止後、この相が Li-rich 相と過剰の Li を含まない Li-lean 相に分かれたと考えられる。

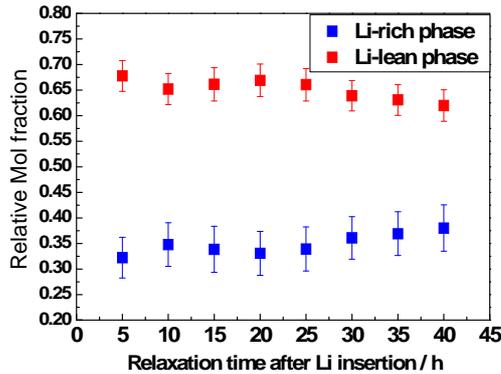


Fig. 3 Relative mol fraction change as a function of elapsed time after lithium insertion

(3) LiFePO₄ のリチウム挿入後の緩和解析を、X 線回折測定並びにリートベルト解析により行った。図 4 に示すように、Li 挿入停止後に、LiFePO₄ 相のモル分率が減少した。リチウム挿入時には、リチウムの拡散を促進するために、欠陥を持つ LiFePO₄ が多く生成するが、挿入停止後にそれが欠陥のない LiFePO₄ と FePO₄ に変化するためと考えられる。

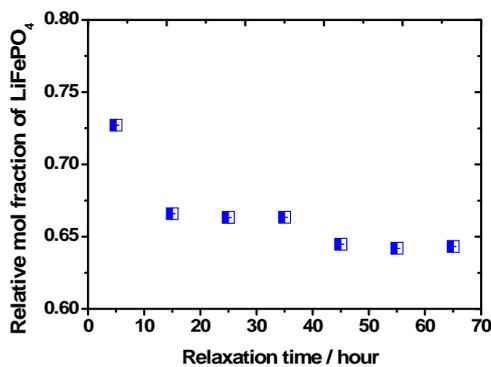


Fig. 4 The relative mol fraction changes of LiFePO₄ phase as a function of relaxation time after the lithium insertion.

(4) LiCoO₂ のリチウム脱離後の緩和解析を、X 線回折測定並びにリートベルト解析により行った。Li 脱離停止後の Li-lean 相のモル分率の時間変化を図 5 に示す。Li 脱離試料においては、Li 脱離停止後に、Li-lean 相は減少していることが示された。これは、Li 脱離中に Li の拡散を促進するために、Li を含みな

がらも Li-lean 相の構造が優先的に保持され、Li 脱離停止後、この相が Li-rich 相と過剰の Li を含まない Li-lean 相に分かれたと考えられる。また、同じ Li 脱離量 $x = 0.85$ において、Li 脱離速度を変えた (0.1C、1C、3C) 場合の Li-lean 相のモル分率の時間変化を比較すると、Li 脱離速度が速い程 Li 脱離停止直後の Li-lean 相のモル分率が大きく、その後の時間経過に伴う減少量も大きくなった。Li 脱離速度が速いほど、Li 拡散促進効果が大きくなり、Li-lean 相のモル分率の減少が大きいと考えられる。

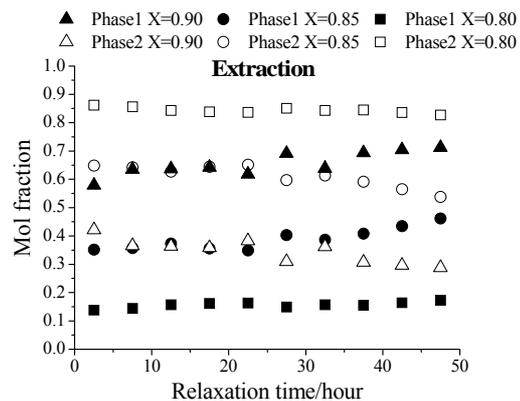


Fig.5 Mol fraction changes of Phase1 and Phase2 with relaxation time for Li extracted sample.

(5) Li-Ni-Co-Al-O 系酸化物の Li 脱離停止後の Li-rich 相のモル分率の時間変化を図 6 に示す。Li 脱離停止後に、Li-rich 相は減少していることが示された。これは、Li 脱離中に Li の拡散を促進するために欠陥を持つ Li-rich 相が多く生成するが、脱離停止後にそれが欠陥のない Li-rich 相と Li-lean 相に変化するためと考えられる。また、Li 脱離量を変えた ($x = 0.4$ 、 $x = 0.5$) 場合の Li-rich 相のモル分率の時間変化を比較すると、Li 脱離量が大きい程、その後の時間経過に伴う減少量が大きくなった。Li 脱離量が大きい程、Li 拡散促進効果が大きくなり、Li-rich 相のモル分率の減少が大きいと考えられる。

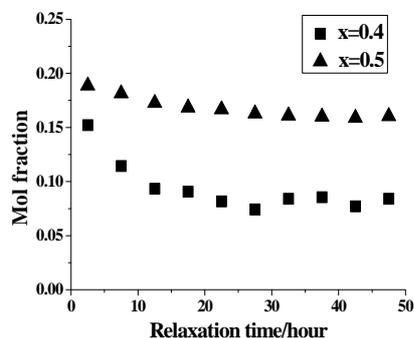


Fig.6 Mole fraction changes of Li-rich Phase with relaxation time for Li extracted sample.

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 10 件)

1. Yoshinori Satou, Shigeki Komine, Seungwon Park, Takeshi Yao, “Relaxation analysis of LiMnPO₄-based olivine-type material”, *Solid State Ionics*, in press. (査読有)
DOI: 10.1016/j.ssi.2013.09.013
2. 八尾 健, 「進展するリチウムイオン二次電池電極材料の構造解析」, *繊維機械学会誌*, vol.66(7), pp.1-7 (2013). (査読無)
3. Takeshi Yao, “Relaxation Analysis of Electrode Crystal Materials for Secondary Lithium Ion Batteries”, *Energy Procedia*, vol.34, pp.9-12 (2013). (査読有)
DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.728
4. Im Sul Seo, Shota Nagashima, Shigeomi Takai, Takeshi Yao, “Relaxation Analysis of Li-Co-O Cathode Material for Li Ion Secondary Batteries”, *ECS Electrochemistry Letters*, vol.2 (7), pp.A72-A74 (2013). (査読有) DOI: 10.1149/2.001308eel
5. Seungwon Park, Kaoru Takasu, Takeshi Yao, “Relaxation Analysis of Li inserted γ -Fe₂O₃ at Variuos Rates”, *Zero-Carbon Energy Kyoto 2012*, Green Energy and Technology, Edited by T. Yao, Springer, pp.161-166(2013). (査読有)
6. Im Sul Seo, Seungwon Park, Takeshi Yao, “Relaxation Phase Analysis of Li Inserted Li-Mn-O Cathode for Secondary Li Ion Batteries”, *ECS Electrochemistry Letters*, vol.2(1), pp.A6-A9 (2013). (査読有)
DOI: 10.1149/2.007301eel
7. Seungwon Park, Shota Ito, Kaoru Takasu, Takeshi Yao, “Multistage Li Insertion and Extraction Relaxation Analysis of γ -Fe₂O₃”, *Electrochemistry*, vol.80[10], pp.804-807 (2012). (査読有) DOI:
<http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.80.804>
8. 八尾 健, 「リチウムイオン二次電池電極材料における緩和解析」, *ケミカルエンジニアリング*, vol.57(8), pp.593-597 (2012) (査読無)
9. Seungwon Park, Kyohei Kameyama, Takeshi Yao, “Relaxation Crystal Analysis of LiFePO₄ Cathode for Li-ion Secondary Battery”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol.15 (4), pp.A49-A52 (2012). (査読有) DOI: 10.1149/2.012204esl
10. ImSul Seo, Seungwon Park, Takeshi Yao, “Relaxation Phase Analysis of LiMn₂O₄ Cathode for Secondary Li Ion Battery”, *Zero-Carbon Energy Kyoto 2011*, Green Energy and Technology, Edited by T. Yao, Springer, 165-170 (2012). (査読有)

[学会発表](計 27 件)

1. 永嶋将太, 朴陸原, 高井茂臣, 八尾健, 「Li-Ni-O 系リチウムイオン二次電池材料の緩和解析(2)」, 電気化学会第 81 回大会, 大阪 (2014)
2. 北村高嗣, 高井茂臣, 八尾健, 「リチウム挿入グラファイト物質の一次元リートベルト緩和とステージ解析」, 電気化学会第 81 回大会, 大阪 (2014)
3. Shota Nagashima, Seungwon Park, Im Sul Seo, Shigeomi Takai, Takeshi Yao, “Relaxation Phase Analysis of Li-Ni-O Cathode for Secondary Lithium-Ion Battery”, 224th ECS meeting, San Francisco (2013).
4. Takashi Kitamura, Seungwon Park, Shigeomi Takai, Takeshi Yao, “Relaxation Stage Analysis of Li Inserted Graphite”, 224th ECS meeting, San Francisco (2013).
5. 徐任述, 朴陸原, 高井茂臣, 八尾健, 「リチウム挿入/脱離時 Li-Mn-O 正極材料の緩和と相解析」, 第 54 回電池討論会, 大阪 (2013).
6. 永嶋将太, 朴陸原, 高井茂臣, 八尾健, 「Li-Ni-O 系リチウムイオン二次電池正極材料の緩和解析」, 第 54 回電池討論会, 大阪 (2013).
7. 徐任述, 朴陸原, 高井茂臣, 八尾健, 「Li-Mn-O 系リチウムイオン二次電池正極材料における結晶相緩和解析」, 2013 年電気化学会秋秋季大会, 東京 (2013).
8. 北村高嗣, 朴陸原, 高井茂臣, 八尾健, 「リチウム挿入グラファイト物質の緩和とステージ解析」, 2013 年電気化学会秋秋季大会, 東京 (2013).
9. 北村高嗣, 朴陸原, 高井茂臣, 八尾健, 「リチウム挿入グラファイト負極物質の緩和とステージ解析」, 第 15 回化学電池材料研究会ミーティング, 東京 (2013).
10. Im Sul Seo, Seungwon Park, Takeshi Yao, “Relaxation Phase Analysis for Li Extracted Li-Mn-O Cathode Material”, The 19th International Conference on Solid State

- Ionics, Kyoto (2013).
11. 永嶋将太, 朴陞原, 徐任述, 八尾健, 「リチウムイオン二次電池正極材料ニッケル酸リチウムの緩和解析」, 電気化学会第80回大会, 仙台 (2013).
 12. 徐任述, 朴陞原, 八尾健, 「Li-Mn-O系リチウムイオン二次電池正極材料におけるリチウム脱離時緩和構造解析」, 電気化学会第80回大会, 仙台 (2013).
 13. Takeshi Yao, "Relaxation Analysis of Electrode Crystal Materials for Secondary Lithium Ion Batteries", The 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2012), Ubon Ratchathani, (2012).
 14. 永嶋将太, 朴陞原, 岩井太一, 八尾健, 「Li-Co-O系リチウムイオン二次電池正極材料の緩和解析」, 第53回電池討論会, 福岡, (2012).
 15. 朴陞原, 亀山恭平, 八尾健, 「リチウム挿入脱離 LiFePO₄ リチウムイオン二次電池正極の緩和解析」, 第53回電池討論会, 福岡, (2012).
 16. Kaoru Takasu, Seungwon Park, Takeshi Yao, "Relaxation Structure Analysis for Li Inserted α -Fe₂O₃", The Joint International Meeting of 222nd ECS Meeting and The Electrochemical Society of Japan, Honoruru (2012).
 17. Shota Nagashima, Seungwon Park, Taichi Iwai, Takeshi Yao, "Relaxation Phase Analysis of Li-Co-O Cathode for Secondary Lithium-ion Battery", The Joint International Meeting of 222nd ECS Meeting and The Electrochemical Society of Japan, Honoruru (2012).
 18. Im Sul Seo, Seungwon Park, Takeshi Yao, "Relaxation Structure Analysis for Li Inserted LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cathode Material", The Joint International Meeting of 222nd ECS Meeting and The Electrochemical Society of Japan, Honoruru (2012).
 19. Seungwon Park, Kyohei Kameyama, Takeshi Yao, "Effect of Particle Size on the Relaxation of LiFePO₄ Cathode", The Joint International Meeting of 222nd ECS Meeting and The Electrochemical Society of Japan, Honoruru (2012).
 20. Im Sul Seo, Seungwon Park, Takeshi Yao, "Relaxation Phase Analysis for Li inserted Li-Mn-O Cathode Material", The Joint International Meeting of 222nd ECS Meeting and The Electrochemical Society of Japan, Honoruru (2012).
 21. Seungwon Park, Shota Uraki, Takeshi Yao, "Relaxation Behavior of Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ Electrode for Li-ion Secondary Battery", The Joint International Meeting of 222nd ECS Meeting and The Electrochemical Society of Japan, Honoruru (2012).
 22. 永嶋将太, 朴 陞原, 岩井太一, 八尾健, 「Li脱離 Li-Co-O系正極材料の緩和解析」, 第14回化学電池材料研究会ミーティング, 東京 (2012).
 23. Seungwon Park, Kaoru Takasu, Takeshi Yao, "Relaxation Analysis of Li Inserted γ -Fe₂O₃ at Various Rates", The 4th International Symposium of Kyoto University Global COE Program "Zero-Carbon Energy 2012" Bangkok (2012).
 24. Im Sul Seo, Seungwon Park, Takeshi Yao, "Change of Oxygen Parameter at the Relaxation Process of LiMn₂O₄ Cathod for Secondary Li Ion Battery", The 4th International Symposium of Kyoto University Global COE Program "Zero-Carbon Energy 2012", Bangkok (2012).
 25. Seungwon Park, Shota Uraki, Takeshi Yao, "Relaxation Structure Analysis of Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ Electrode for Li-ion Secondary Battery", 221st ECS Meeting, Seattle (2012).
 26. Seungwon Park, Kyohei Kameyama, Takeshi Yao, "Relaxation Phase Analysis of Olivine-Type LiFePO₄ Cathode for Secondary Lithium-ion Battery", 221st ECS Meeting, Seattle (2012).
 27. Kaoru Takasu, Seungwon Park, Takeshi Yao, "Relaxation Structure Analysis for γ -Fe₂O₃ with Various Li Insertion Rates", 221st ECS Meeting, Seattle (2012).
- 〔その他〕
研究室ホームページ:
<http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八尾 健 (YAO Takeshi)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
教授

研究者番号: 50115953

(2) 研究分担者

高井 茂臣 (TAKAI Shigeomi)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
准教授

研究者番号: 10260655

(3) 連携研究者

藪塚 武史 (YABUTSUKA Takeshi)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
助教

研究者番号: 20574015