

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25249141

研究課題名(和文)非平衡挙動解析に基づく蓄電池マルチスケール相界面反応の最適化

研究課題名(英文) Hierarchical Spatiotemporal Analyses of Nonequilibrium Reactions and the Design of Batteries

研究代表者

内本 喜晴 (Uchimoto, Yoshiharu)

京都大学・人間・環境学研究科・教授

研究者番号：50193909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 29,200,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池は大型エネルギー貯蔵媒体として持続可能な社会の実現に向けて活発に研究開発が進められている。入出力特性のさらなる向上が不可欠であり、高速に反応が進行する電池材料設計・探索が研究機関の責務となる。動的な電気化学反応進行下ではイオンや電子が絶えず移動し、電極活物質の電子構造や結晶構造が連続的に変化する。系は非平衡状態にあり、非平衡時の構造変化に関する現象解明が必要である。二相系電極材料の格子体積変化を抑制すると、熱力学的には不安定だが速度論的には安定な別の反応経路を経由し高速充放電特性が向上することを、実際の電池作動下における時間分解X線回折法の適用により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Understanding of the reaction hierarchies of lithium-ion batteries (LiB) is essential background knowledge to improve their performance. Because the reactions in these devices are complicated and proceed in a nonequilibrium state, the kinetic factors and degradation mechanisms that govern them are not yet fully characterized. Phase transitions in active materials are accompanied by lithium insertion and extraction. The crystal structure during charge-discharge has generally been investigated through static measurements, in which thermodynamically stable states are characterized. In addition, the diffusion path of lithium ions has also been analyzed. Under real battery operating conditions, however, the crystal phase dynamically changes during lithium extraction/insertion. The dynamic phase transition is one of the critical parameters determining rate capability because the charge-discharge process of LiBs proceeds under nonequilibrium conditions.

研究分野：電気化学

キーワード：電気化学 蓄電池 リチウムイオン二次電池 放射光 非平衡挙動

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、スマートグリッド社会の実現、電気自動車の本格普及へ向けて大きな期待を受けている。しかしながら、現状の引き出しているその性能は理論値に遠く及ばない。これは、活物質の性能を最大限引き出せていないためである。

理論性能を引き出すためには、蓄電デバイスを構成している相界面での反応をデバイス作動条件下で正確に把握し、かつそれを最適化する必要がある。しかしながら、蓄電デバイスではマルチスケールな複数の現象が絡み合っており、なおかつ作動条件下では非平衡状態変化を伴い反応が進行するため、反応の支配因子を的確に把握することさえできていないのが現状である。今後、蓄電デバイスのブレークスルーを支えるためには、上記課題を早急に取り組むべきである。

### 2. 研究の目的

リチウムイオン二次電池電極には、黒鉛、 $\text{LiFePO}_4$  を代表とする二相共存状態で反応が進行する活物質が多く用いられている。つまり、活物質内に二相の界面(相境界)が存在し、デバイス作動条件下では継続的なイオン・電子のやりとりにより、非平衡な挙動を示す。この相境界は nm オーダーの領域であると予測され、高速充放電では、秒単位という早い反応である。しかしながら、従来は平衡状態での相状態、電子状態の解析を主として行われてきており、デバイスの性能に直接関わる非平衡な構造変化の情報すら得られていない。マクロな反応分布に対して、ミクロな相変化挙動は物質固有の性質を有していることから、本質的な電池性能を支配する因子である。この因子の本質的解明を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

蓄電デバイスの充放電中の活物質中での相変化、電子構造変化の過程を捉えるために、時間分解 X 線回折および時間分解 X 線吸収分光を適用させ、二相反応系の活物質内の動的挙動解明を試みる。測定には時間あたりの高輝度な X 線が必要であるため、大型放射光施設でのみ測定することが可能である。新規な点は、1) 高速でデータ取り込み可能なピラタス二次元検出器を組み込んでいること、2) 高速で分光が可能なコンパクト分光器を用いていること、3) 入射光と計測器を高速同期させるためのアルゴリズムを組んでいること、そして、4) これらの解析に耐える均一性を有する合材電極を組み込んだ in situ セルである。これにより、活物質内の動的挙動を 100 ミリ秒オーダーで十分な分解能を保ちつつ測定することが可能である。

### 4. 研究成果

Fe-K 端の XANES スペクトルは Fe の平均価数を反映する。 $\text{LiFePO}_4$  系に in situ XANES 測定

を適用する事で、 $\text{LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) から  $\text{FePO}_4$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) への変化を観測する事ができる。粒径 1000 nm の  $\text{LiFePO}_4$  の 1C 充電中 in situ XANES 測定結果を図 1(a) に示す。充電反応に伴う吸収端の高エネルギー側へのシフトが観測された。7127 eV 付近には等吸収点が観察された。等吸収点が現れるのは二相反応系の特徴であり、反応が  $\text{LiFePO}_4$  相 (LFP 相) と  $\text{FePO}_4$  相 (FP 相) の二相共存状態で進行していることを示唆する。すなわち、各スペクトルは LFP 相と FP 相のスペクトルの足し合わせで表すことができる。算出した各スペクトルにおける二相の割合を図 1 (b) に示す。XANES から算出した値(プロット)と電流量からの値(点線)は非常に良い一致を示した。電流量と電荷移動量が対応していることから、リチウム脱離に伴い、電荷の移動、Fe の酸化が即時に進行していることが明らかとなった。

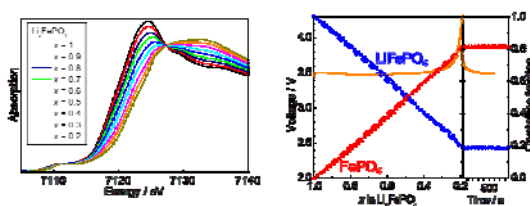


図 1 (a)  $\text{LiFePO}_4$  における時間分解 X 線吸収スペクトル (b) X 線吸収スペクトルから算出した  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{FePO}_4$  相の割合 (プロット) と電流量から推定される相変化量 (点線)

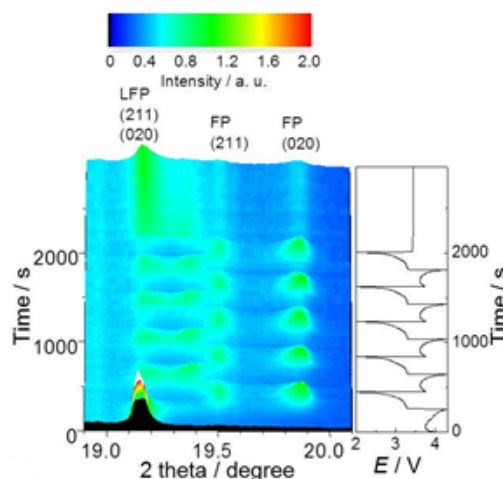


図 2 レート 10C において充放電サイクル中の時間分解 XRD パターンおよび充放電曲線

一方で結晶相の変化は電荷移動量に対応していない。レート 10 C で充放電を 5 サイクル重ねた後、15 min 緩和させた間の in situ XRD 測定結果およびそのときの充放電曲線を図 2 に示す。充放電に伴う二相の変化が確認されたが、高速充放電特有の現象として LFP 相と FP 相のピークの間にも二相と異なる新相のピークが出現した。新相ピークは最初の充

電過程では出現しないが放電過程において姿を現す。放電進行に伴い 19.35° 付近の新相が成長し、充電に切り替わっても相が残存する。充放電反応終了後の緩和過程では新相が消失することから、新相は熱力学的に安定な相ではなく、非平衡状態において速度論的に生成し得る準安定相 (以降  $L_xFP$  相と表記) であるといえる。 $LiFePO_4$  系における準安定相の出現は過去に報告例が無いものである。

$L_xFP$  相の出現傾向確認のためレート 1 C、5 C において同様の測定を行った結果、10 C の方がより明確にピークが出現していることが確認された。つまり反応速度増加に伴い  $L_xFP$  相の割合が大きくなることが確認され、 $L_xFP$  相の生成は反応速度に依存し、反応速度が早いほど  $L_xFP$  相が多く生成する事が判明した。

10 C 充放電中、他の角度範囲においても in situ XRD 測定を行った。(200)、(301) 回折線について測定した、反応開始から 2nd 充電終了までの in situ XRD を図 3 に示す。(200)、(301) においても放電時に同様の  $L_xFP$  相生成が確認できた。 $L_xFP$  相は放電反応時に生成し、その傾向は (211) (020) と同様になった。(020)、(200)、(301) 面の  $L_xFP$  相のピークから格子定数を算出したところ、 $a = 10.21 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.945 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.750 \text{ \AA}$  となり、 $L_xFP$  相は LFP 相、FP 相の間の格子定数をとることが分かる。

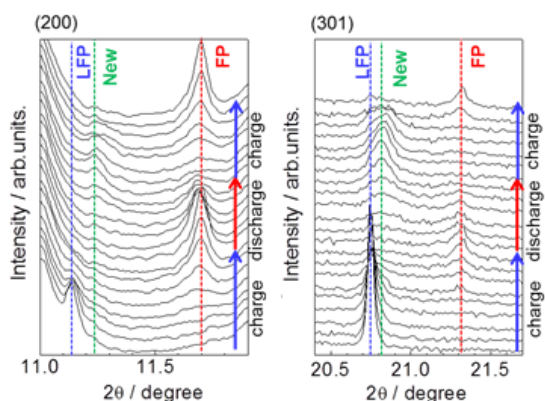


図 3  $LiFePO_4$  の 10C 充放電サイクル中における (200)、(301) の XRD パターン

$L_xFP$  相のような固溶相は、過去に温度制御 XRD 測定において報告されている。昇温しながら XRD 測定を行うと、LFP 相と FP 相のピークが徐々に消失し、中間に新相のピークが生成する。本研究で発見された  $L_xFP$  相の格子定数は、固溶相  $Li_xFePO_4$  ( $x = 0.6 \sim 0.75$ ) の値に極めて近くなった。したがって、高温において安定に見られる固溶相  $Li_xFePO_4$  ( $x = 0.6 \sim 0.75$ ) が電気化学反応中非平衡状態においても生成すると考えられる。

実験結果をもとに高速放電中相転移挙動モデルを図 4 に整理する。反応電位が  $FePO_4 / LiFePO_4$  の平衡電位を下回るとき、 $FePO_4$  から  $LiFePO_4$  への転移が起こる (図 4、Point A)。 $LiFePO_4$  系の反応の律速過程は核生成である

ことが示唆されている。二相の格子定数ギャップは b 軸で 3.6%、c 軸で 1.8% と大きいため、核生成に伴う界面エネルギーが大きくなる。したがって  $FePO_4$  から  $LiFePO_4$  に直接転移する反応では大きな電流は流れない。そこで準安定相  $Li_xFePO_4$  の存在が有意となる。 $Li_xFePO_4$  は熱力学的に準安定であるため、 $FePO_4 / Li_xFePO_4$  の反応電位は  $FePO_4 / LiFePO_4$  の反応電位よりも低くなる。 $FePO_4$  と  $Li_xFePO_4$  の格子ミスマッチは b 軸で 2.5%、c 軸で 0.66% と  $LiFePO_4$  より小さいため、 $Li_xFePO_4$  相の核生成が起こりやすくなる。核生成律速である  $LiFePO_4$  において、中間相  $Li_xFePO_4$  を経由した核生成が起こることで反応が滞りなく進行することが、 $LiFePO_4$  が優れた高速充放電特性を示す理由であることが分かった。

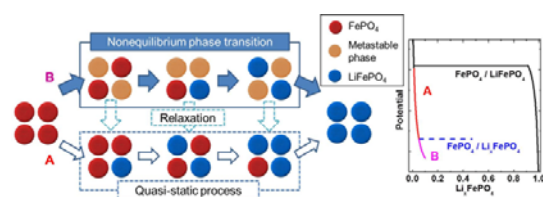


図 4 (a) 高速充放電中の相変化メカニズムのモデル図 (b) 相変化とエネルギーの関係<sup>5)</sup>

高容量リチウムイオン二次電池正極の候補材料である  $Li_2FeSiO_4$  は 2 電子分のリチウムを有するために高容量化が期待できる。<sup>1, 2</sup> しかしながら、2 電子分のリチウムを可逆的に脱離・挿入されることはこれまで実現していない。本研究では粒子径制御・炭素被覆を行い、可逆な 2 電子反応を実現する  $Li_2FeSiO_4$  を作製することに成功した。2 電子分のリチウム挿入脱離過程での  $Li_{2-x}FeSiO_4$  について X 線吸収分光測定、X 線回折測定を行い、その反応機構解明を明らかにした。

$Li_2FeSiO_4$  は固相法で合成し、焼成時に導電助剤としてカーボンを混合することでカーボンコートを行った。得られた活物質、導電助剤、結着剤を重量比 50:40:10 で混合した合剤電極を集電体の Al メッシュではさみプレスして作用極とし、対極に Li 金属箔、電解液に 1 M  $LiClO_4 / EC : DEC$  (体積比 1 : 1) を用い、測定温度は 50°C で行った。XRD および XAS 測定は SPring-8 と立命館大学にて行った。

XANES の結果から、 $Li_2FeSiO_4-LiFeSiO_4$  の領域は陽イオン Fe の 3d がリチウム挿入脱離反応に伴って主に变化する (Fig. a) のに対し、 $LiFeSiO_4-FeSiO_4$  の反応領域では陰イオン O の 2p 軌道の寄与が大いに関与していること (Fig. b) が本系のようなポリアニオン化合物において初めて示された。さらに XRD 解析より、 $Li_2FeSiO_4-LiFeSiO_4$  の領域は明確な結晶構造変化が見られたのに対し、 $LiFeSiO_4-FeSiO_4$  の反応領域においては  $LiFeSiO_4$  母相が維持されていることが分かった。つまり、1 リチウム以上の可逆的な挿入

脱離は安定な  $\text{LiFeSiO}_4$  結晶相であるため可能となったことが示された。

前述のように、格子ミスマッチが大きいにもかかわらず高入出力特性を発現する  $\text{LiFePO}_4$  の相転移メカニズムを解析し、準安定中間相が出現することで相間の歪みが緩和されることを明らかにした。次に、その知見を生かしサイクル特性の向上が報告されている二相間の格子体積差の小さい材料  $\text{LiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$  を用いることでさらなる高入出力化を目指した。さらにそのメカニズムを TR-XRD 測定と中温領域における電気化学計測により解析した。

$\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$  は固相法により合成した。室温 (25°C) における電気化学特性は金属リチウムを対極とした二極式アルミラミネートセルにより評価した。レート特性試験は 0.2C から 50C (1C = 170 mA/g) の範囲で行った。TR-XRD 測定は波長を  $\lambda = 0.619862(2) \text{ \AA}$  ( $\sim 20 \text{ keV}$ ) とし、一次元半導体検出器を固定して  $2\theta = 9.79 \sim 13.41^\circ$  の角度範囲で実施した。露光時間は 1 s とし、1C レートでは 60 s ごと、10C レートでは 10 s ごとにシャッターを開閉して X 線をセルへ照射した。また中温域 (140  $\sim$  170°C) における電気化学測定は溶融塩電解質  $\text{LiTFSA} : \text{CsTFSA} = 20 : 80$  (mol%) を用いて行った。

$\text{LiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$  置換体と  $\text{LiFePO}_4$  未置換体のレート特性試験の結果から、低レート ( $\sim 1\text{C}$ ) ではいずれもほぼ同じ充放電容量であったが、高レート (10C $\sim$ ) ではその差が開き置換体の方が大きい充放電容量を示し、入出力特性が向上していた。置換体は 1.5 倍の電流量で未置換体と同じ充放電容量を得られる。レートの大小による相転移メカニズムの違いを調べるため、TR-XRD 測定を行った。1C レートではいずれも充放電反応中の Li-rich 相 (LFP 相) と Li-poor 相 (FP 相) の格子定数にほぼ変化はなく、二相共存反応が進行していた。10C レートの結果から得られた充放電反応中の格子定数変化より、FP 相の格子定数は  $b = 6.00 \sim 6.01 \text{ \AA}$  とほぼ一定であり、FP 相は  $b = 5.79 \sim 5.83 \text{ \AA}$  と大きく固溶している様子は双方で観察された。一方で高負荷時のみ出現することが報告されている準安定中間相 (LxFP 相) の挙動は大きな差が現れた。未置換体では LxFP 相は放電末期と 2 サイクル目以降の充電最初期においてのみで出現し、LFP 相との二相共存もしくは FP 相も含めた三相共存状態で存在した。格子定数は  $b = 5.94 \sim 5.96 \text{ \AA}$  とほぼ変化せず、そのときの Li 組成は  $x = 0.68 \sim 0.77$  であった。それに対して置換体では LxFP 相は初期充電時から出現し、LFP 相/FP 相と二相共存・三相共存状態で存在しただけでなく、単相としても存在していた。格子定数は  $b = 5.93 \sim 5.98 \text{ \AA}$  と大きく変化し、その Li 組成は  $x = 0.63 \sim 0.86$  の範囲で固溶していた。このように LxFP 相が大きく固溶することで二相の界面における歪みを緩和しスムーズな相転移反応が実現することで

高速充放電が可能になったと考えられる。

## 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 8 件)

1. Yukinori Koyama, Takeshi Uyama, Yuki Orikasa, Takahiro Naka, Hideyuki Komatsu, Keiji Shimoda, Haruno Murayama, Katsutoshi Fukuda, Hajime Arai, Eiichiro Matsubara, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi, Hidden Two-Step Phase Transition and Competing Reaction Pathways in  $\text{LiFePO}_4$ , Chem. Mater., 査読有, 2017, 29 (7), 2855–2863  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05000
2. Hajime Tanida, Hisao Yamashige, Yuki Orikasa, Yuma Gogyo, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi, Elucidating the Driving Force of Relaxation of Reaction Distribution in  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiFePO}_4$  Electrodes Using X-ray Absorption Spectroscopy, J. Phys. Chem. C, 査読有, 2016, 120, 9, 4739 – 4743  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10210
3. Ikuma Takahashi, Takuya Mori, Takahiro Yoshinari, Yuki Orikasa, Yukinori Koyama, Haruno Murayama, Katsutoshi Fukuda, Masaharu Hatano, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Takayuki Terai, Irreversible Phase Transition between  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$  during High-rate Charge-discharge Reaction by operando X-ray Diffraction, J. Power Sources, 査読有, 2016, 309, 122 – 126
4. Ikuma Takahashi, Hajime Arai, Haruno Murayama, Kenji Sato, Hideyuki Komatsu, Hajime Tanida, Yukinori Koyama, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi, Phase transition kinetics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  analyzed by temperature-controlled operando X-ray absorption spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 2016, 18, 1897 – 1904  
DOI: 10.1039/C5CP05535K
5. Yuki Orikasa, Hierarchical Spatiotemporal Analyses of Reactions Using Synchrotron Radiation and the Design of Next-Generation Energy Conversion Devices, Electrochemistry, 査読有, 2015, 83, 9, 695 – 700  
DOI: 10.5796/electrochemistry.83.6951
6. Hideyuki Komatsu, Hajime Arai, Yukinori Koyama, Kenji Sato,

Takeharu Kato, Ryoji Yoshida, Haruno Murayama, Ikuma Takahashi, Yuki Orikasa, Katsutoshi Fukuda, Tsukasa Hirayama, Yuichi Ikuhara, Yoshio Ukyo, Yoshiharu Uchimoto and Zempachi Ogumi, Solid Solution Domains at Phase Transition Front of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , Adv. Energy Mater., 査読有, 2015, 5, 1500638

DOI: 10.1002/aenm.201500638

7. Titus Masese, Cedric Tassel, Yuki Orikasa, Yukinori Koyama, Hajime Arai, Naoaki Hayashi, Jungeun Kim, Takuya Mori, Kentaro Yamamoto, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Zempachi Ogumi and Yoshiharu Uchimoto, Crystal Structural Changes and Charge Compensation Mechanism during Two Lithium Extraction / Insertion between  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  and  $\text{FeSiO}_4$ , J. Phys. Chem. C, 査読有, 2015, 119, 19, 10206 – 10211

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00362

8. Titus Masese, Yuki Orikasa, Cedric Tassel, Jungeun Kim, Taketoshi Minato, Hajime Arai, Takuya Mori, Kentaro Yamamoto, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Zempachi Ogumi, Yoshiharu Uchimoto, Relationship between Phase Transition Involving Cationic Exchange and Charge-discharge Rate in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , Chem. Mater., 査読有, 2014, 26, 3, 1380 – 1384

DOI: 10.1021/cm403134q

[その他]

ホームページ等

<http://www.uchimoto.jinkan.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内本 喜晴 (UCHIMOTO, Yoshiharu)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授

研究者番号：50193909

### (2) 研究分担者

折笠 有基 (ORIKASA, Yuki)

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号：20589733