

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620185

研究課題名(和文)液相法によるリン酸鉄リチウム-炭素系共連続複合体の作製

研究課題名(英文)Preparation of porous lithium iron phosphate - carbon monolith via liquid-phase route

研究代表者

中西 和樹 (Nakanishi, Kazuki)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00188989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：塩化鉄(III)六水和物、正リン酸、塩化リチウムを出発物質とするリン酸鉄リチウム組成のマクロ多孔性ゲルを相分離を伴うゾル-ゲル法により作製した。数種の金属と鉄を、オキソ酸成分の一部をケイ酸に、それぞれ置き換えた組成で多孔体を作製したところ、電極容量等の物性の変化は小さかった。そこで、同手法によるチタニア多孔体にヘテロ原子をドーブした材料の合成を行い、非水系ゾル-ゲル法によって得られた窒素ドーブマクロ多孔性チタニアのリチウムイオン電池負極としての特性を評価したところ、窒素ドーブと共に電極容量が増加することが分かった。また、チタニア多孔体のアンモニア処理による窒素ドーブ法も開拓した。

研究成果の概要(英文)：Macroporous monolithic lithium iron phosphate has been synthesized from iron chloride hexahydrate, orthophosphoric acid and lithium chloride, via a sol-gel process accompanied by phase separation. For materials synthesized by substituting a part of starting compositions, the variation in the electrode capacity was relatively small. As an alternative materials, macroporous monolithic titanium oxides were adopted. Using non-aqueous sol-gel method, macroporous titanium oxide monoliths containing a high concentration of nitrogen were synthesized, followed by appropriate heat-treatment to obtain nitrogen-doped titanium oxide. In the setup of lithium ion battery, the capacity as cathode of the material increased with the doped concentration of nitrogen. In addition, direct nitridation of macroporous titanium oxide using the gas phase reaction with ammonia has also been established.

研究分野：無機材料化学

キーワード：階層的多孔構造 リン酸鉄リチウム 酸化チタン多孔体 液相合成 窒素 電極材料

1. 研究開始当初の背景

リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)は、高価なレアメタルを含まない上、リチウムイオンの挿入・脱離過程における体積変化が少なく、優れたサイクル特性を示すため、リチウムイオン電池の正極材料として有用である。しかし、リン酸鉄リチウムは、電気伝導性に乏しく、イオン伝導性も低いことから、炭素被覆による導電性の向上と粒子のナノサイズ化による固体内イオン伝導経路の短縮が必要である。これまでの研究では、粒子状のリン酸鉄リチウムに対し、炭素被覆の効果や、結晶サイズが電気化学特性に与える影響について調べられてきたが、モノリスなど粒子以外の形状をもつ電極材料については、ほとんど報告がなかった。

2. 研究の目的

マイクロメートルおよびナノメートル領域の細孔を有するモノリス状リン酸鉄リチウム/炭素複合体を作製し、その細孔構造の制御を目指す。さらに、異なる細孔構造を有する電極の電気化学特性を比較することで、細孔サイズのリチウム電池電極特性に与える影響についての知見を得ることを目的とする。また、炭素含有量の制御も併せて行い、電池容量およびレート特性に与える影響について調べる。また、同じ鉄系のリチウムイオン電池電極であるケイ酸鉄リチウム(Li₂FeSiO₄)についても同様の検討を行う。

3. 研究の方法

塩化物を始めとする鉄(III)塩、リン酸、およびリチウム塩を出発物質とし、熱還元処理によって炭素を生成しやすい高分子系相分離誘起成分を共存させて、リン酸鉄組成ゲルを骨格構造とし、有機高分子成分がこのゲル骨格とメソスケールで複合したマクロ多孔性共連続複合体を作製する。次に還元雰囲気下での熱処理により、鉄(II)への還元を伴うリン酸鉄リチウム多結晶体への転化と、メソスケールで複合した高分子相の炭素への転化とを行う。マクロ孔の大きさ、リン酸鉄リチウム相と炭素相の複合の空間スケール、および同置換イオンの固溶濃度を、系統的に変化させた複合体部材を作製し、充放電測定やサイクリックボルタンメトリー等の電気化学測定を行う。電極粉末と導電助剤、結着剤からなるスラリーをアルミニウム箔に塗布することで得られる、従来型の合剤電極としての電極性能評価に加え、作製したモノリス材料をそのまま用いたバインダーフリー電極としての評価も行い、電極材料そのものの特性について知見を得る。

4. 研究成果

塩化鉄(III)・リン酸・炭酸リチウムを出発物質とし、相分離誘起剤としてポリエチレングリコール(PEG)、炭素源としてポリビニルピロリドン(PVP)を添加し、プロピレンオキ

シド(PO)の開環反応を利用することで溶液pHを上昇させ、共連続骨格を有するマクロ多孔性前駆体ゲルを作製した。不活性雰囲気下における焼成により、有機成分の分解に伴う鉄(III)の還元が起こり、リン酸鉄リチウム/炭素複合体が作製できた。また、PEG量およびPVP量を変化させることで、マクロ孔サイズと炭素含有量の制御に成功した。しかし、メソ孔特性の制御を独立して行うことができず、マクロ孔径が電極特性に与える影響について検討することはできなかった。

そこで、次に細孔特性のより良い制御を目指し、ケイ酸鉄リチウム/炭素複合体の作製を行った。リン酸鉄リチウムの場合と同様に相分離を伴うゾル-ゲル法により、前駆体ゲルの作製およびマクロ孔の制御に成功し、さらに不活性雰囲気下における焼成を経て、ケイ酸鉄リチウム/炭素複合体を作製した。得られた複合体は、ナノメートル領域の細孔を含んでおらず、それによりマクロ孔径の電極特性に与える影響についての知見を得ることに成功した。その結果、図1に示すように、マクロ孔径の減少とともに容量が増加することが確認できた。これは、マクロ孔径の減少により、細孔構造を形成する骨格が細くなることで、固体内の電気伝導およびイオン伝導距離が短くなったためだと考えられる。

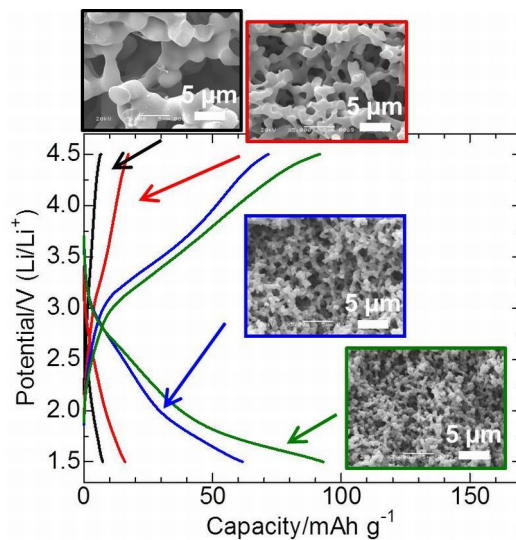


図1 多孔性ケイ酸鉄リチウム/炭素複合体電極におけるマクロ孔径と充放電特性との関係

鉄系のリチウムイオン電池正極材料の他、負極材料であるチタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)においても、多孔質化の検討を行った。チタニア多孔体を前駆体とし、水酸化リチウム水溶液中で水熱処理を行った後に、空气中で焼成することで、マクロ多孔構造に加え、花弁状ナノ構造が導入されたチタン酸リチウムを作製した。焼成温度の上昇により、ナノ構造がなくなったチタン酸リチウムと比較することで、ナノメートル領域の構造が電極特

性に大きく影響を与えることを確認した。また、ナノ構造を有するマクロ多孔性チタン酸リチウムをナトリウムイオン電池電極として用い、その電極性能評価を行った。その結果、リチウムイオン電池負極として用いた場合に比べ、レート特性が著しく低下することが分かった。これは、チタン酸リチウムへのリチウムイオンの挿入脱離過程はトポロジカルな反応であるのに対し、ナトリウムイオンの挿入脱離は、体積変化を伴う結晶転移を経て進行するためであると考えられる。さらに、作動温度を上昇させることにより、レート特性を大きく改善させることができることを見出した(図2)。

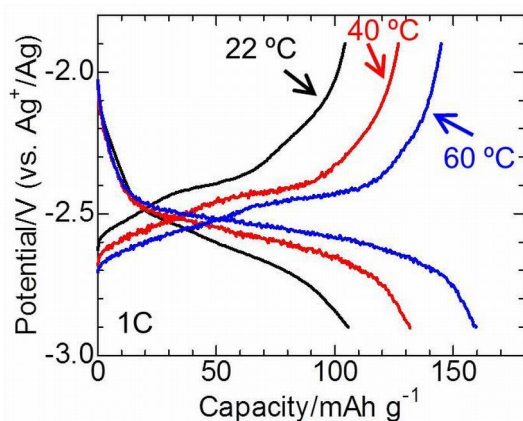


図2 チタン酸リチウム電極のナトリウム電解液中における充放電曲線の温度依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

George Hasegawa, Mai Sannohe, Yuya Ishihara, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe, New $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -carbon monoliths with controlled macropores: effects of pore properties on electrode performance, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, Vol. 15, 2013, 8736-8743, DOI: 10.1039/C3CP50352F

Yasuki Kido, Kazuki Nakanishi, Nao Okumura, Kazuyoshi Kanamori, Hierarchically porous nickel/carbon composite monoliths prepared by sol-gel method from an ionic precursor, *Microporous Mesoporous Materials*, 査読有, Vol. 176, 2013, 64-70, DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.03.042

Yasuki Kido, Kazuki Nakanishi, Kazuyoshi Kanamori, Sol-gel synthesis of zinc ferrite-based xerogel monoliths with well-defined macropores, *RSC Advances*, 査読有, Vol. 3, 2013, 3661-3666, DOI: 10.1039/C3RA22481C

George Hasegawa, Tatsuya Sato, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe, Synthesis and electrochemical performance of hierarchically porous N-doped TiO_2 for

Li-ion batteries, *New Journal of Chemistry*, 査読有, Vol. 38, 2014, 1380-1384, DOI: 10.1039/C3NJ01332D

George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Tsutomu Kiyomura, Hiroki Kurata, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe, Hierarchically porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for Li- and Na-ion batteries: effects of nano-architectural design and temperature dependence of rate capability, *Advanced Energy Materials*, 査読有, Vol. 5, 2015, 1400730, DOI: 10.1002/aenm.201400730

George Hasegawa, Atsushi Kitada, Shota Kawasaki, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Takeshi Abe, Impact of electrolyte on pseudocapacitance and stability of porous titanium nitride (TiN) monolithic electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, 査読有, Vol. 162, 2015, A77-A85, DOI: 10.1149/2.0491501jes

George Hasegawa, Tatsuya Sato, Kazuyoshi Kanamori, Cheng-Jun Sun, Yang Ren, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Takeshi Abe, Kazuki Nakanishi, Effects of calcination condition on porous reduced titanium oxides and oxynitrides via preceramic polymer route, *Inorganic Chemistry*, 査読有, Vol. 54, 2015, 2802-2808, DOI: 10.1021/ic502972v

[学会発表](計 8 件)

Kazuki Nakanishi, Hierarchically porous ceramic monolith via sol-gel with phase separation in aqueous systems, 12th International Conference on Ceramic Processing Science, 2013年8月4日~7日, ポートランド(オレゴン州・アメリカ合衆国)

George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe, Hierarchically porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ monoliths with flower-like surface modification for lithium-ion secondary batteries, The 17th International Sol-Gel Conference, 2013年8月25日~30日, マドリード(スペイン)

Kazuki Nakanishi, Hierarchically porous monoliths in transition metal oxides from metal salt precursors, The 17th International Sol-Gel Conference, 2013年8月25日~30日, マドリード(スペイン)

長谷川 丈二, 金森 主祥, 清村 勤, 倉田 博基, 中西 和樹, 安部 武志, 階層的な多孔構造を有するチタン酸リチウムの作製と二次電池電極への応用, 第12回ブルーゲル討論会, 2014年8月7日, つくば(茨城県)

George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Tsutomu Kiyomura, Hiroki Kurata, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe, Nano-structured porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high-performance

anode for Li-ion and Na-ion batteries, The 17th International Sol-Gel Conference, 2014年9月2日、ローザンヌ(スイス)

長谷川 丈二、金森 主祥、中西 和樹、小林 洋治、陰山 洋、安部 武志、多孔性カーボンモノリスへのヘテロ原子の導入、第41回炭素材料学会年会、2014年12月10日、大野城(福岡県)

George Hasegawa, Xiao Yang, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Toshiyuki Nohira, Takeshi Abe, Synthesis and electrochemical application of porous Si/C nanocomposites from poly(silsesquioxane) networks, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015年3月10日、シッチェス(スペイン)

長谷川 丈二、小林 洋治、陰山 洋、安部 武志、金森 主祥、中西 和樹、窒素含有チタン系有機-無機ハイブリッド多孔体の結晶化挙動、日本セラミックス協会2015年年会、2015年3月20日、岡山(岡山県)

〔図書〕(計 1 件)

中西 和樹、長谷川 丈二、シーエムシー出版、ゾル-ゲル法の最新応用と展望、2014、320

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mukibutsu/index.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 和樹 (NAKANISHI, Kazuki)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00188989