

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06491

研究課題名(和文) リチウムインサージョン材料の電位に関する基礎研究

研究課題名(英文) Electrode Potentials of Lithium Insertion Materials

研究代表者

有吉 欽吾 (Ariyoshi, Kingo)

大阪市立大学・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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムインサージョン材料とは、リチウムイオン蓄電池の電極に用いられる材料のことで、近年の急速な携帯電子機器の普及に大きな役割を果たしてきた。本研究は、リチウムインサージョン材料における固相酸化・還元反応の電位に関する因子を明らかにすることを目的として行った。理論計算および電気化学測定による検討から、リチウムインサージョン材料の電極電位は、結晶構造の違いよりも、酸化・還元反応を担う遷移元素の種類に依存することを明らかにした。

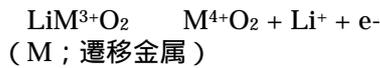
研究成果の概要(英文)：Lithium insertion materials are electrode materials in lithium-ion batteries, which have been widely used as power sources for portable electronic devices. Objective of this research is to find structural and electronic factors affecting electrode potentials of solid-state redox reactions in the materials. Theoretical and experimental approaches revealed that electrode potentials of lithium insertion materials depends on transition metal ions as a solid-state redox couple rather than crystal structure.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 リチウムインサージョン材料

1. 研究開始当初の背景

リチウムインサージョン材料とは、リチウムイオン蓄電池の電極に用いられる材料のことで、近年の急速な携帯電子機器の普及に大きな役割を果たしてきた。リチウムインサージョン材料の電気化学反応では、「酸化・還元反応を担うイオンが固体中に存在する」という点で、溶液中に存在するイオンが酸化・還元反応を起こす従来の電気化学反応と比べて大きく異なっている。一般的なインサージョン材料の反応式は、以下の式のようにあらわされる。



電気化学反応にともなって、固体中からリチウムイオンが脱離し、同時に遷移金属イオンが酸化される。このようなリチウムインサージョン材料の起こす反応を、酸化・還元を担うイオンが固体中に存在することを強調して「固相酸化・還元反応」と呼ぶ。リチウムインサージョン材料の電気化学を展開する際に、最も重要となるのが「材料の電位」である。材料の電位は電気化学反応の熱力学および速度論的解析を行う際に必ず必要となる。

リチウムインサージョン材料の電位については、これまで経験則手法[1]や計算的手法[2]により予測することが試みられてきたが、適用可能な材料が限定されていたり、また定性的な予測にとどまるなど、現在に至るまで正確に予測可能な理論は確立されていない。未知の材料にまで適用可能な普遍的な理論を構築するためには、様々なリチウムインサージョン材料について網羅的に解析をおこない、材料の電位を決定する因子を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、リチウムインサージョン材料の固相酸化・還元反応における電位曲線の定式化を目的として研究を行う。具体的には、「材料の平均電位とイオンの種類との相関関係を見出す」とことと、「電位曲線の形状と結晶構造との関連を明らかにすること」である。そこから「材料の電位曲線の予測」、つまり材料の組成と構造を仮定すれば、その電位曲線が計算できるような理論式を構築することを最終的な目標とする。

研究は電位計測に関する実験的アプローチと電子状態の可視化・定量化に関する計算からのアプローチという2つの観点から行う。実験的アプローチとしては、「イオンの種類」と「結晶構造」という電位を決定する2つの因子について検討する。この2つの因子を抽出することが可能な材料を合成し、その電位について精密な計測を行う。計算から

のアプローチとしては、材料に含まれるイオンの固相酸化・還元反応にともなう電子状態変化を可視化する。さらに電子状態変化について量子化学パラメータに基づく定量化を試みる。計算は、実験により電位測定が可能な材料を中心に検討を行うことで、実験結果と計算結果とを容易に、かつ詳細に対比することができる。最終的には、実験により得られた電位と計算によって得られた量子化学パラメータとの相関関係を見出すことで、実験に頼ることなくリチウムインサージョン材料の電位曲線の予測を目指す。

3. 研究の方法

(1) 計算手法

リチウムインサージョン材料の電位計算を行うにあたって、実験値が良く知られている材料群として、 LiMO_2 組成の層構造を有する材料、 LiM_2O_4 組成のスピネル型構造を有する材料、さらに MO_2 組成のルチル型構造を有する材料について検討した。これらの材料の結晶構造を Fig. 1 に示す。これら材料群において、3d 遷移金属をもつ材料について系統的にリチウムインサージョン反応の電位を計算した。

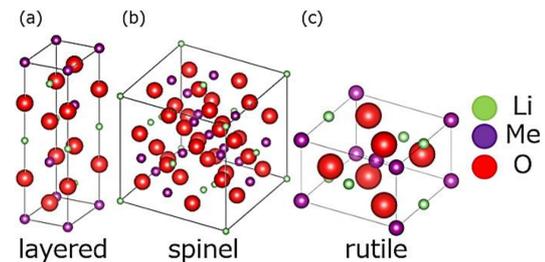


Fig. 1 Crystal structure of LiMO_2 . (a) layered, (b) spinel, and (c) rutile structures.

電位の計算は、金属 Li を負極、任意の Li 遷移金属酸化物 LiMO_2 を正極とするリチウムイオン電池を構成した場合を想定して以下の式により見積もった。

$$V = \{(E_{\text{MO}_2} + E_{\text{Li}}) - E_{\text{LiMO}_2}\} / e$$

この式で、 V は動作電圧を、Li、 MO_2 、 LiMO_2 のエネルギーをそれぞれ E_{Li} 、 E_{MO_2} 、 E_{LiMO_2} としている。また e は電気素量である。この仮想的な電池の動作電圧は、金属 Li を基準とした時の正極材料の電位と等価である。また計算を行った組成は Li 量を x (Li_xMO_2) として、 $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 、さらに 1.0 の 5 つの化学組成において行った。理論計算は、第一原理バンド計算 (VASP コード) を使用し、計算条件のうちで誤差に大きな影響を与えるものについて (打ち切りエネルギーおよび k -メッシュなど) は、最も計算条件が

厳しい時に得られるエネルギーを最良推定値とし、それに対して 0.01 eV 以下の誤差が見込まれる条件を設定した。

(2) 実験手法

本研究では、層構造を有する LiCoO_2 とほぼ同一組成でありながらスピネル型構造の基本骨格を有する $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_4$ の合成に成功した。 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_4$ の合成は、原料に炭酸リチウムおよび塩基性炭酸コバルトを用い、電気炉中にて 400 で 16 時間焼成することにより得た。得られた材料の結晶構造は粉末 X 線回折測定により同定し、電気化学挙動は、対極に Li 金属を、電解液に Li 塩を溶解させた有機電解液を使用した電気化学セルを作成し、定電流充放電試験により検討した。また高容量正極として期待されており、電位形状が既存の層構造材料とは異なる $\text{Li}[\text{Li}_{1/5}\text{Co}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}]\text{O}_2$ 組成であらわされるリチウム過剰材料についても合成を試み、同様の検討を行った。またこのリチウム過剰材料では、反応電位ならびに過電圧を全反応領域にわたって簡便に計測するために、あらたに “Backstitch” 充放電測定法を開発した。この方法は、Fig. 2 に示すように少しの容量だけ充電し、それよりも少ない容量で放電する操作を繰り返すもので、連続的に組成変動させながら分極測定を行う手法である。

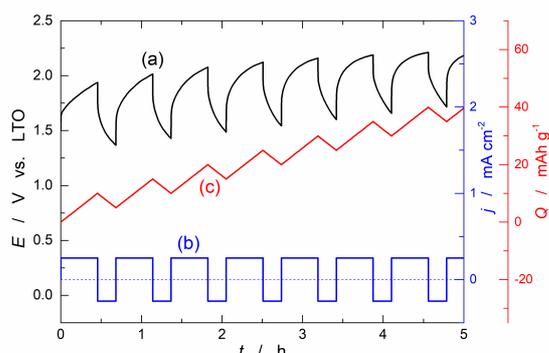


Fig. 2 A diagram of backstitch charge and discharge method; (a) cell voltage, (b) applied current in which positive and negative values corresponds oxidation (anodic) and reduction (cathodic) current, respectively, and (c) specific capacity based on active material.

4. 研究成果

(1) 計算的アプローチにおける研究成果

理論計算による研究では 3 種類の結晶構造 (層状構造、スピネル層状構造、ルチル型構造) および組成に含まれる 8 種類の遷移元素 M ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) を組み合わせせた合計 24 種類の結晶

Li_xMO_2 ($0 < x < 1$) に対し、構造最適化計算を用いてリチウムインサージョン反応に伴う物質のエネルギー変化および Li 基準の電極電位を求め比較を行った。Fig. 3 には、理論計算によって得られた材料の電位について領域ごとに分けて示している。これら材料の電位を結晶構造の観点から比較すると、スピネル型構造をもつものが最も高く、層状構造をもつものではスピネル型構造をもつものよりも若干低く、ルチル型構造を持つ材料では最も低い値となった。しかしながらリチウム脱離量が少ない領域 ($0.5 < x < 1$) では、結晶構造のちがいによらず電位はほぼ同じであった。一方、材料の電位を遷移元素の種類と比較すると、すべての結晶構造において Ti から Cu へと原子番号が増大するにしたがって電位が上昇する傾向が見られた。最も電位の低かった Ti と最も高かった Cu では 3V 近い差が見られた。以上の結果から、リチウムインサージョン材料の電極電位は、結晶構造の違いよりも、酸化・還元反応を担う遷移元素の種類によって大きく左右されることが明らかとなった。このことは、リチウムインサージョン材料の作動電圧を設計するうえで、遷移元素の種類を変えることによる平均電圧の制御と、結晶構造を変えることによる電位形状の制御とに分けて設計しうることを示唆している。

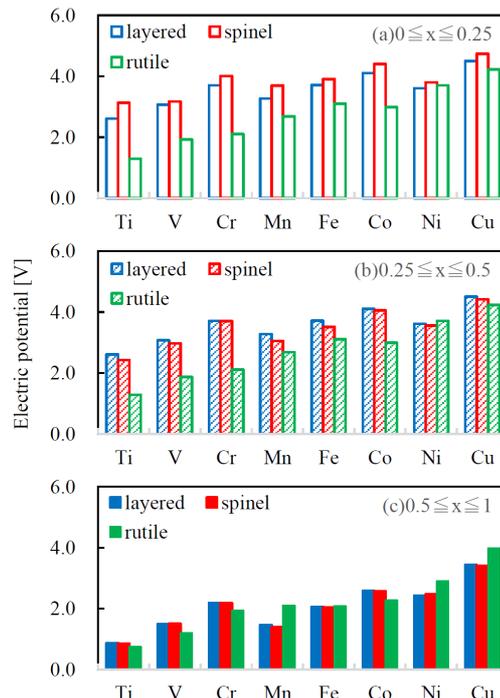


Fig. 3 Theoretical electrode potentials vs. Li/Li^+ of lithium transition metal oxides for composition regions (a) $0 < x < 0.25$, (b) $0.25 < x < 0.5$, and (c) $0.5 < x < 1$.

(2) 実験的アプローチにおける研究成果

実験化学による研究では、新たに層構造を有する LiCoO_2 とほぼ同一組成でありながらスピネル型構造の基本骨格を有する $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_4$ の合成を行い、その電位について層状構造をもつものと比較した (Fig. 4)。図には、これら2つの材料と同じ $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の固相酸化・還元種であり、かつスピネル型構造をもつ LiCoMnO_4 の作動電圧も併せて示した。これら3つの材料では固相酸化・還元種が同じであるにもかかわらず、作動電圧に1V以上もの大きさ差が見られた。反応の化学組成変動を考慮してこれら3種類の材料を比較すると、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の平均作動電圧は層状構造をもつものとスピネル型構造をもつものとはほぼ等しく凡そ4Vの値を示した。この結果は理論計算の結果(電位が遷移元素に依存し、結晶構造の影響を受けにくい)とよく一致しており、計算的アプローチによって得られた結論を支持するものであった。

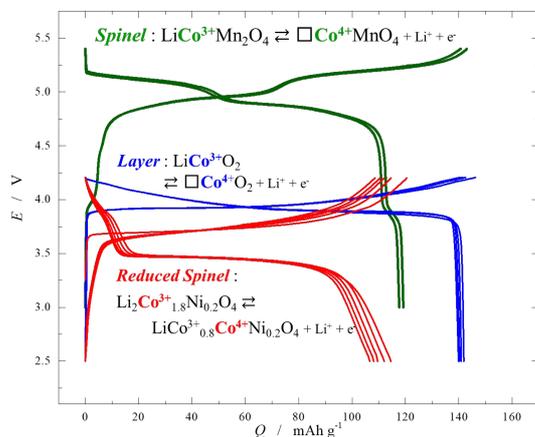


Fig. 4 Charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_4$, LiCoO_2 , and LiCoMnO_4 examined in lithium cells operated at a constant current density.

また高容量正極として期待されており、電位形状が既存の層構造材料とは異なる $\text{Li}[\text{Li}_{1/5}\text{Co}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}]\text{O}_2$ 組成であらわされるリチウム過剰材料についても合成を行い、“Backstitch”充放電測定により電位ならびに過電圧の測定を行った。その結果を Fig. 5 に示す。“Backstitch”充放電測定の結果から、 Li 過剰材料では充電時と放電時で全く異なる反応が進行しており、これが電位履歴現象の原因となっていることを明らかにした。また充電方向における反応の過電圧よりも、放電方向における反応の過電圧が大きいことも図から読み取れる。この結果は、リチウム過剰材料の電位履歴を抑制するには、従来の過電圧を抑制する検討よりも、充電方向と放電方向とで同じ反応が進行するような材料設計が重要であることを意味している。

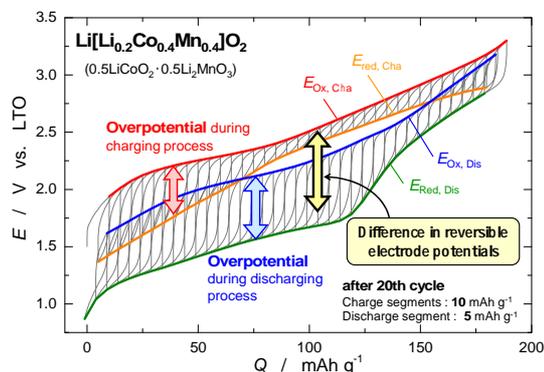


Fig. 5 “Backstitch” charge and discharge curves obtained by “Backstitch” charge and discharge test of an LTO / $\text{Li}[\text{Li}_{1/5}\text{Co}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}]\text{O}_2$ cell. The cell was preliminary cycled for 20 cycles.

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1件)

Ippei Kishida, Shota Koyama, Yoshiyuki Yokogawa, First-Principles Calculations of Ionic Conduction in Olivine-Type Li_xFePO_4 , Materials Transactions, in press(2018).

[学会発表](計6件)

岸田逸平、オリビン型構造 Li_xFePO_4 のイオン伝導機構の第一原理計算、日本金属学会 2018 年春期講演大会、2018

Kingo Ariyoshi, Takayuki Inoue, and Yusuke Yamada, Voltage Hysteresis in Li-Rich Materials Examined by Backstitch Charge-Discharge Methods、58th Battery Symposium in Japan、2017

岸田 逸平、クラスター展開とグラフ理論によるオン伝導の最安定経路探索、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017

山内 惇平, 岸田逸平, 横川善之、Li 遷移金属酸化物の結晶構造と電極電位の第一原理計算、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017

井上貴之, 山田裕介, 有吉欽吾、リチウム過剰系正極 LiCoO_2 - Li_2MnO_3 の結晶構造および電気化学挙動、第 57 回電池討論会、2017

有吉欽吾, 井上貴之, 山田裕介、Backstitch

法を用いたリチウム過剰正極の電位ヒステリシスに関する検討、電気化学会第 84 回大会、2017

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有吉 欽吾 (ARIYOSHI, Kingo)
大阪市立大学大学院工学系研究科
准教授
研究者番号：80381979

(2) 研究分担者

岸田 逸平 (KISHIDA, Ippei)
大阪市立大学大学院工学系研究科
助教
研究者番号：30419676