

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15313

研究課題名（和文）固体電池で発現するポリアニオン系正極材料の高電位レドックスに関する研究

研究課題名（英文）Study on the redox reaction of high-potential positive electrode generated in the solid-state batteries

研究代表者

猪石 篤（Inoishi, Atsushi）

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：10713448

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）：Li₃Fe₂(PO₄)₃(LFP)の電極電解質一体型電池の充放電を行ったところ、160 nmにおいて優れた繰り返し安定性を示した。非水電解液を用いてLFPのハーフセルの充放電を行い、充放電前後のメスbauer分光測定を行ったところ、充電後にFe⁴⁺の生成が観測されたことから、主にFe⁴⁺のレドックスが寄与していると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウム電池の高エネルギー密度化のための方策の一つとして、高電位化が挙げられる。有機電解液を用いる従来型のリチウム電池では電解液の分解が併発するため高電位正極の適用が難しい。本研究では、正極、負極、固体電解質の3つの役割を単一の酸化物系材料が担う「電極電解質一体型電池」を利用して酸化物の全固体電池を作製し、高電位正極反応の開発を検討した。Li₃Fe₂(PO₄)₃を全固体電池として用い、その充放電サイクルが優れているとともに、正極反応としてFe⁴⁺が生成していることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Li₃Fe₂(PO₄)₃ (LFP) was used to make a battery with a single material. It showed excellent cyclability as an all-solid-state battery. The half cell of LFP was charged and discharged using a non-aqueous electrolyte and redox reaction was analyzed. The formation of Fe⁴⁺ was observed after charging. Therefore, the redox of Fe³⁺/Fe⁴⁺ mainly contributed to the charge-discharge reaction.

研究分野：固体電気化学

キーワード：ナシコン 全固体電池 正極 ポリアニオン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウム電池の高エネルギー密度化のための方策の一つとして、高電位化が挙げられる。有機電解液を用いる従来型のリチウム電池において、5 V 近い高電位正極を使用する場合、充電でリチウムイオンを正極から脱離させる際に電解液の分解が併発する問題がある。これを解決し得る方法として、全固体電池の利用が考えられる。しかし、研究開発が先行している硫化物系材料の電位窓は本質的に狭いため、高電位正極の適用が困難であった。申請者は、これまで正極、負極、固体電解質の3つの役割を単一の酸化物系材料が担う「電極電解質一体型電池」を報告している。この新型の全固体電池では、電池作成時に、電極と電解質の間で副反応が起こらないため、理想的な界面を構築可能で、酸化物系全固体電池における最大の課題である、「電極と電解質の間の副反応によって引き起こされる大きな界面抵抗」を解決し得る。これは酸化物であるため、分解電位自体は硫化物系に比べて高いことが予想され、高電位正極反応を実現し得る。 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (LFP) の「電極電解質一体型電池」を作製したところ、電池として繰り返し充放電ができることが分かった。この材料中での Fe の価数は当初 3 価であり、充電時の負極反応としてはリチウムイオンの挿入による $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元対であることは明白である。一方で、充電時にリチウムイオンを脱離させる正極反応は、鉄系材料でありながら 4 V 以上と考えられ、レドックス対としては鉄や酸化物イオンが可能性として考えられた。

2. 研究の目的

酸化物系全固体電池は広い電位窓を有し、電池電圧を引き上げる可能性がある。本研究では、酸化物系全固体電池を比較的容易に作製可能な LFP を用いた「電極電解質一体型電池」を作製し、高電位正極反応の利用及びその反応機構解析を行った。また、全固体電池への適用を見据えた新しい高電位正極材料の探索も行った。

3. 研究の方法

高電位正極反応を持つ電極電解質一体型電池として LFP を検討した。LFP の焼結体ペレットを作製し、これの両側に集電体として白金を取り付け、「電極電解質一体型電池」を作製した。ここに直流電流を印加することで電極を生成させ、充放電を行った。電極電解質一体型電池(全固体電池)としての評価に加え、非水電解液と Li 金属を使ったハーフセルの評価を行うとともに、XAFS 及びメスバウアー分光を用いた充放電後の価数評価を行った。XAFS 測定は九州シンクロトロン光研究センターの BL12 を用いて行った。一方、高電位を示すポリアニオン系の正極材料として、 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ を固相法により作製し、Na 金属と非水電解液を用いてハーフセルの充放電評価を行った。

4. 研究成果

LFP のイオン導電率は 160°C でようやく 10^{-5} Scm^{-1} の導電率を示したが、 40°C まで温度を下げると 10^{-8} Scm^{-1} まで低下した。ペレットがかなり焼結しているので粒界抵抗は小さく、バルクの導電率自体が非常に小さいと考えられる。 $\text{Pt}/\text{LFP}/\text{Pt}$ の電極電解質一体型電池の充放電を行ったところ、 160°C において電流密度 $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 、 $10 \mu\text{Ah}$ の充電容量規制のもとサイクルすると、300 サイクルを超える繰り返し安定性を示した。これは、ペレットの焼結体の緻密性によるところが大きいと考えられた。非水電解液を用いて LFP のハーフセルの充放電を行った。ハーフセルの充放電曲線を図 1 に示す。LFP から脱離スタートで充放電を行うと、放電で $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ に相当する理論容量を超える容量が得られたことから、最初の充電で LFP が酸化されていることが分かる。XAFS を用いて充放電前後における酸素の K 吸収端測定を行ったところ酸素の吸収端の変化は認められたものの、充放電前後のメスバウアー分光測定を行ったところ、充電後に Fe^{4+} の生成が観測され

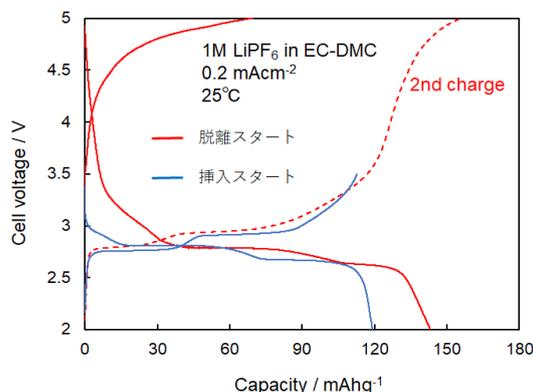


図 1 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ のハーフセルの充放電曲線 (電解液使用)

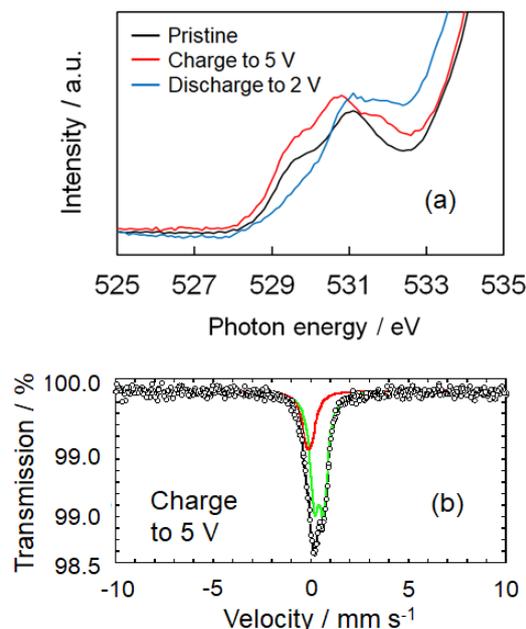


図 2 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ハーフセルの正極の (a) 充放電前後の 0 K-edge XAS スペクトルと (b) 充電後の Fe メスバウアースペクトル

たことから、主に Fe^{4+} のレドックスが寄与していると考えられた。

一方、新規正極材料として $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ を検討し、約 4.7 V の高電位を示すことを見出した。しかし、可逆容量が 50 mAh/g と小さく、十分な容量が得られない要因として電解液の分解が影響している可能性が考えられた。今後、分解の影響が小さい全固体電池への適用が求められる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 NISHIO Akira, SHIRAI Nobuaki, MINAMI Hironari, IZUMI Hiroaki, INOISHI Atsushi, OKADA Shigeto	4. 巻 89
2. 論文標題 Effect of Na ₃ B ₃ Addition into Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ Single-Phase All-Solid-State Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 244 ~ 249
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.21-00023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Akira Nishio, Ryo Sakamoto, Yuji Ishado, Kosuke Nakamoto, Hironari Minami, Hiroaki Izumi, Atsushi Inoishi, Shigeto Okada
2. 発表標題 High-Voltage Cathode Properties of Cr-Containing Fluorophosphate Materials for Sodium-Ion Batteries
3. 学会等名 PRiME2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西尾陽、坂本遼、伊舎堂 雄二、中本康介、南浩成、泉博章、猪石篤、岡田重人
2. 発表標題 Naイオン電池用フルオロフォスフェート系高電位正極材料の充放電特性
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ 正極活物質	発明者 南浩成、泉博章、猪石篤、岡田重人、西尾陽、中本康介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-013853	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

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