

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月7日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360479

研究課題名（和文）階層的イオン伝導チャンネルを用いたハイパワー高エネルギー密度電極の構築

研究課題名（英文）Development of high power density electrode system on the basis of construction of ionic conduction channel of hierarchic structure.

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

研究成果の概要（和文）：

マグヘマイト（ガンマ相三酸化二鉄、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）中のリチウムイオンの拡散係数を電気化学的手法で決定した。マグヘマイトのナノサイズ粒子を用いて、導電性炭素材料のケッチェンブラックと複合化することで、ナノおよびメソスケールのイオン伝導チャンネル複合体を構築した。リチウム-空気電池の正極として適用し、可逆性、サイクル性いずれにおいても良好な性能を示すことを明らかにした。

鉄系層状構造酸化物の  $\text{CaFeO}_2$  や  $\text{SrFeO}_2$  が、リチウムイオン電池のコンバージョン反応系負極として機能し、特に、 $\text{CaFeO}_2$  においては、より高いエネルギー密度電極となることを見出した。この高容量はカルシウムとリチウムの合金化反応に起因すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Lithium diffusion coefficient in maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) was first and electrochemically determined. A composite material of the maghemite nanoparticles and ketjenblack, which was a structural and electrically conducting medium, was fabricated as hierarchically structural material possessing nano- and meso-scale ionic conduction channel. It was examined as cathode of lithium-air battery and exhibited good performance in terms of both reversibility and cyclability.

Iron-based layer compounds  $\text{CaFeO}_2$  and  $\text{SrFeO}_2$  were found to serve as anodes of lithium ion battery through conversion reactions. In particular,  $\text{CaFeO}_2$  showed higher specific capacity than expected on the basis on the conversion reaction, which was probably attributed to alloying reaction of calcium and lithium.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

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：エネルギー全般、複合材料・物性、固体イオニクス、リチウムイオン電池、空気電池、拡散係数

## 1. 研究開始当初の背景

電気自動車の加速用補助電源や分散型発電用不可変動対策のために高出力型電池が望まれている。現在最も期待されている燃料電池やリチウムイオン電池などの電気化学エネルギーデバイスでは、これらの目的のために高出力、すなわち大電流作動が必要となる。したがって材料には高速イオン伝導性が要求される。しかし、電池の類似デバイスであり従来から高出力用途に使用されている電気二重層キャパシタは本質的に容量が不足しているため、短時間の放電しかできず、これら高容量が必要な用途では使用できない。しかも原理的に高容量化が期待できない。したがって、リチウムイオン電池のように、もともと高容量の電池の高出力化が、高出力かつ高容量の電池の実現の最も有力な手法と考えた。本研究の申請時の背景として、ナノスケールの電極活物質材料の研究が盛んであり、本研究の分担者も若手研究(A) (平成18年度-19年度)「高効率イオン輸送のための酸化物複合体微粒子のソノケミカル作成」において実施し、高出力化を実現した。したがって、微粒子化の重要性も十分認識していたが、一般に導電性の低い活物質を用いるため、電気化学反応に必要な電子を供給する導電助剤と混合する必要があった。結局、電極内での粒子の配置が電極性能において重要であった。ここでの微粒子化は、表面を利用するという発想に基づいており、固体の結晶構造や二次粒子の構造・形態は直接には考えなかった。一方で、我々は、高速イオン伝導性を現状から飛躍させるため、異なったスケールの構造を組み合わせること、すなわち階層構造の重要性に着目し、既に基盤研究(B) (平成19年度-20年度)、「階層的イオン伝導チャンネル設計とハイパワー電池材料への適用」(研究代表者 八尾 健)により研究を開始していた。本研究の申請時までに基礎的なモデル物質として二次元性物質や径の大きなトンネルを結晶構造内にもつ化合物についてリチウムとの反応性、インターカレーション特性と構造変化の相関を詳細に調べており、本研究開始当初には各スケールでのイオン移動に有利なチャンネルの大きさを調べていた。

## 2. 研究の目的

一次元イオン伝導チャンネルをもつ結晶内や、二次元層状物質内でのイオン移動についての理解を進め、その上で、異なったスケールのイオン伝導機構の特徴を利用して、高速イオン伝導を可能とする構造やサイズ、あるいは複数の構造やサイズの組み合わせを見出すことは重要である。トンネル構造体におけるイオン伝導は、トンネルサイズ(結晶

構造中のサブナノからメソ構造体における数十ナノスケールまで)により本質的に異なることが予想、期待されるが、これまで明らかにされておらず、系統的理解もない。(本報告書では、IUPACにしたがってメソ=2-50nmスケールとする。)結晶中のトンネルでは、イオン電荷の遮蔽原子が存在せず、イオン同士の静電反発効果が大きいいため、イオン数とイオン伝導との相関が強く現れることが期待される。電位規制によってトンネル内のイオン数を制御できる電気化学的手法は、こうした効果とイオン伝導との相関を調べるための強力な手段である。同時に電極、電解質などへの応用や適性も調べることができるため、電気化学デバイスや電池の材料としての適性も評価することができる。数ナノ~数十ナノメートルの径のイオンチャンネルを持つメソ構造体では、イオン伝導は原子位置に制限のある固体内よりも自由空間の方が有利であるため、チャンネル内を電解質溶液で満たせば、短時間でより遠くまでイオンを運ぶことができる。このとき、イオン伝導は、通常の液相とは異なりチャンネル径、溶媒と相互作用するため、適切な径、溶媒種を選ぶことで高速移動が可能となる。本研究ではナノとメソとの組み合わせた複合体を実際に合成し、材料全体にわたる高速イオン輸送が可能な複合材料を作製する。この複合材料をリチウムイオン電池などの電気化学デバイスにおいて電極材料として使用し、充放電特性を評価し、種々の条件を最適化することによって新しい充放電用電極材料などの構築を目指した。

## 3. 研究の方法

サブナノイオン移動経路物質およびナノ-メソイオン移動経路物質の設計、構築を行った。以下それぞれについて記載する。

(1) サブナノイオン移動経路をもつ物質の合成と構造解析及び物性評価

① 結晶構造に結晶構造内の微細なイオン移動パスを有する物質を合成し、構造とイオン伝導性との相関を詳細に調べる。様々なイオン移動経路物質のうち、スピネル構造ではあるが鉄原子位置に欠陥のあるマグヘマイト(ガンマ相の三酸化二鉄、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )において、構造とリチウムイオン拡散などの固体内輸送特性との相関を調べるため、拡散係数を調べた。

② 最近知られるようになった $\text{CaFeO}_2$ や $\text{SrFeO}_2$ などの鉄系レイヤー構造酸化物を合成して、リチウムのインターカレーション特性を調べた。これらの化合物は、 $\text{Li}_3\text{N}$ や $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 構造のような二次元平面のイオン伝導空間を持つため、高速なイオン伝導が期待できる。

ただし、外部からのイオン挿入が可能かどうか不明であるため電気化学的インターカレーション実験から始める必要があった。試料合成は固相法で行った

#### (2) ナノメソイオン移動経路をもつ物質の合成及びイオン伝導チャネル複合体の構築

ナノイオン移動系をもつ物質として上記(1)にてリチウムの拡散について詳細に調べたマグヘマイトを用い、メソスケールでの構造は炭素材料を用いた。炭素材料は電子伝導性を確保する物質も兼ねさせるため導電助剤として利用されるケッチェンブラックを選択した。両者を複合化することでナノメソ構造複合体を合成した。この複合体について、電子伝導率、イオン拡散係数や液相の諸条件など考慮して、高速な電極反応に適した形状、また必要な特性の賦与を検討した。そこで、階層構造をもったナノメソスケール構造によって界面面積が向上した複合材料の対象として、これまでの電解液-電極-集電体から、さらに気相を加えた系についても検討を行ったところ、空気電池の電極系と同様であることがわかった。そこで、リチウム-空気電池の正極として評価を行った。リチウム-空気二次電池は大きな理論容量を有し、ポストリチウムイオン二次電池の候補である。しかし、放電生成物が充電過程で十分に分解できず、充放電が可逆に進行しないという問題があり、その解決のために遷移金属酸化物を触媒として添加する研究が盛んに行われてきた。本研究の複合材料は電気化学反応場を与えると同時にマグヘマイトという触媒のナノ粒子も含んでいるため、可逆性、サイクル性の向上が期待された。

#### 4. 研究成果

##### (1) サブナノイオン移動経路を持つ物質の合成と構造解析及び物性評価

① 我々の以前の研究から、水溶液法で超微粒子のマグヘマイトを合成するためには、合成時に、高比表面積炭素の表面を反応場とすることで、核成長律速となったときの安定相であるヘマタイト ( $\alpha$ 相三酸化二鉄) の生成を抑えることが重要であることがわかっていった。しかし、マグヘマイト単独の電気化学特性を調べるためには、電気化学的にリチウムと反応してしまう炭素との複合体は不都合となった。そこで、pH、酸素バブリング、反応時間など様々な条件を調節したところ、炭素材料の表面を利用しなくても、ほぼ単相

の $\gamma$ 相を得ることができた。拡散係数は電気化学的な GITT 法 (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) で測定した。測定結果からリチウムイオンの化学拡散係数を求め、更に熱力学的因子を除いて自己拡散係数 (図1) を求めた。リチウム挿入量と拡散係数の関係はこれまでに得られておらず、本研究によって初めて報告された。

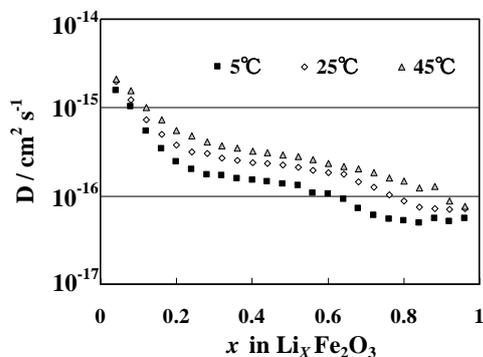


図1 マグヘマイト中のリチウムの自己拡散係数

自己拡散係数は  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  として、 $x = 0.2$  まで急激に減少した後、 $x = 0.6$  まで緩やかに減少し、その後再び大きく減少した。自己拡散係数の温度依存性から活性化エネルギーのリチウム挿入量に対する関係も求めることができた (図2)。活性化エネルギーは  $x = 0.2$  まで増加した後、 $x = 0.6$  までほぼ一定値をとり、 $x = 0.7$  にて極大 ( $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) となった。これらの挙動は、リチウム挿入量の増加とともに異なるサイトへリチウムが挿入されることや異なる拡散パスとなることを示唆する。また、活性化エネルギーの値が他の材料でしばしばみられる  $30 \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$  と比べて小さいことも明らかとなった。

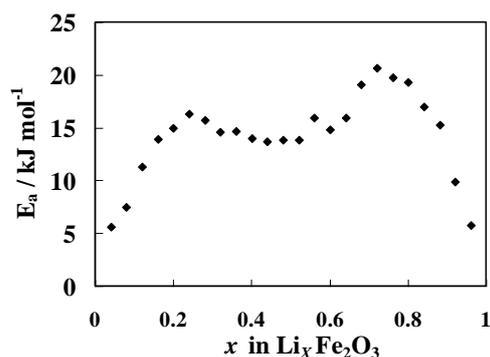


図2 マグヘマイト中でのリチウム拡散の活性化エネルギー

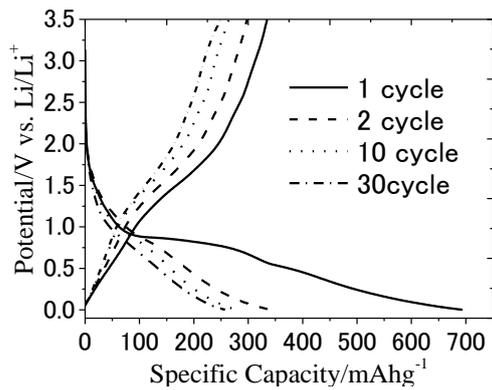


図3 SrFeO<sub>2</sub>の充放電曲線

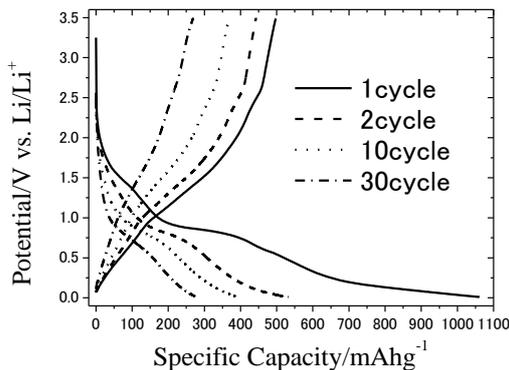


図4 CaFeO<sub>2</sub>の充放電曲線

② 図3および4に SrFeO<sub>2</sub> および CaFeO<sub>2</sub> について、リチウムを対極として、0.01 A g<sup>-1</sup>の電流密度で行った充放電測定結果を示した。いずれも 0.9 V 付近での平坦領域が見られた。この電位は、鉄系酸化物が分解し、Li<sub>2</sub>O および鉄が生成する典型的な電位であり、コンバージョン反応が起こったと考えられる。しかし、図3および4の第一サイクルの還元過程からわかるように、このコンバージョン反応よりも高い電位での還元過程においても、SrFeO<sub>2</sub> で 70 mA h g<sup>-1</sup>、CaFeO<sub>2</sub> では 200 mA h g<sup>-1</sup>ほどの電気化学反応が起こっていることがわかった。したがって、リチウムのインターカレーションの可能性があることから、X線回折によって構造の変化を調べた。しかし、いずれの試料においても格子定数に変化は見られなかった。したがって、もともとリチウムの拡散挙動を調べるための測定であったが、リチウムのインターカレーション反応は起こらなかったと考えられる。ところが、リチウムイオン電池の負極活物質として考えると、広く実用化している黒鉛の容量 360 mA h g<sup>-1</sup> との比較からわかるように、高い容量の電極としてはたらくことがわかった。また、いずれの電極も、2 サイクル目以降も繰り返し充放電が可能であった。1 サイクル目の SrFeO<sub>2</sub> 還元過程では 2 段階の反応(約 0.7 V 付近および 0.3 V 付近)が見られた。これは、次の反応(1)及び(2)のようなコンバージョ

ン反応が続いて起こったと考えられる。反応(1)、(2)の理論容量はそれぞれ 306 および 304 mA h g<sup>-1</sup>であり、それぞれの領域がほぼ理論容量と一致していた。

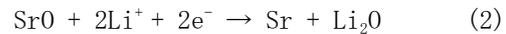
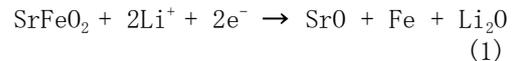
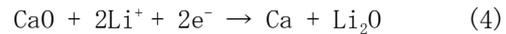
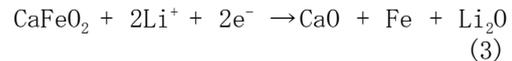


図4の CaFeO<sub>2</sub> 試料の充放電測定結果からは、1 サイクル目で約 1050 mA h g<sup>-1</sup>の大きな還元容量が見られた。SrFeO<sub>2</sub>と同様に、次のような反応(3)及び(4)



のようなコンバージョン反応を考えたときには、理論容量はいずれも約 418 mA h g<sup>-1</sup>であり、両者が続いて起きると、約 836 mA h g<sup>-1</sup>となる。したがって、1 サイクル目の還元容量は、理論容量よりも 210 mA h g<sup>-1</sup>以上も大きな値となっていることがわかった。ここで、Ca は Li と合金化することが知られているため、低電位まで還元が進むと、Ca + 2Li<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → CaLi<sub>2</sub>のような合金化反応が起こったと考えられる。このとき、コンバージョン反応を合わせると容量は約 1336 mA h g<sup>-1</sup>となるため、分極を抑えることで実際にこのような高い容量が得られることが期待される。ただし、体積変化も一層大きくなるため、サイクル性能を両立することが課題となることも予想される。以上のように、コンバージョン反応と合金反応を組み合わせることで、一層高い容量が期待できるため、あらたな物質探索の方針を示す結果が得られた。

#### (2) ナノメソイオン移動経路をもつ物質の合成及びイオン伝導チャネル複合体の構築

我々が作製したナノメソ構造複合体のマグヘマイト/ケッチェンブラック複合体を作用極、対極には Li 金属を用いた二極式セルを作製した。電流密度 0.1 A g<sup>-1</sup>で行った充放電曲線およびサイクル特性をそれぞれ図5および6に示した。電流密度および充放電容量は複合体重量当たりで示した。KBのみでは、1 サイクル目のクーロン効率 は 46 % と低く、2 サイクル目以降に急激な容量低下が見られた。一方、マグヘマイト/ケッチェンブラック複合体では放電生成物の分解が促進され、1 サイクル目のクーロン効率は 94 %に向上しており、放電生成物 (Li<sub>2</sub>O あるいは Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) が酸化的に分解できたことを示す結果であった。15 サイクル以降の急激な容量低下は、僅かに残留した放電生成物により反応サイトが塞がれることに起因すると考えられるが、急激な低下が起こる前では、ほぼ一定の容量が維持できており、可逆なサイクルが可能となったことを示している。以上のようなリチウム-空気電池の性能向上は、ナ

ノサイズ粒子がメソサイズ構造体上で高度に分散し、反応に必要な三相界面が多く形成されているためと考えられる。以上から、階層構造を構築して高速電気化学反応を実現するという本研究を基に、セル形状、電解液を工夫することで、リチウム-空気電池においても今後さらなる性能向上が期待できることがわかった。

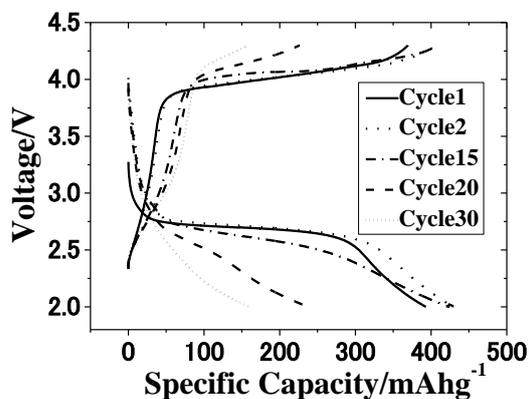


図5  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体空気電池正極の充放電曲線

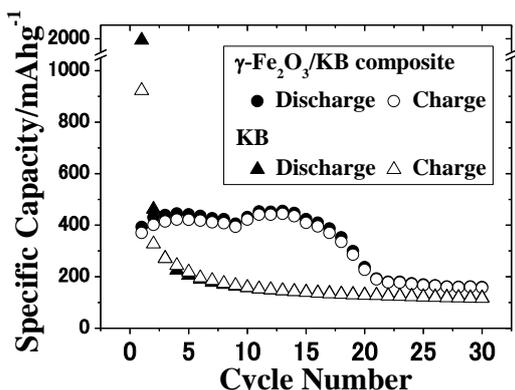


図6  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体空気電池正極の充放電サイクル特性

## 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2件)

- ① Satoshi Yamauchi, Mitsuhiro Hibino and Takeshi Yao, "Structure change analysis in  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /carbon composite in the process of electrochemical lithium insertion", Solid State Ionics, 191, 45-48 (2011)
- ② 八尾 健、日比野光宏「欠陥ペロブスカイト構造酸化物  $\text{BaLaIn}_2\text{O}_{5.5}$  を電解質として用いた一室式燃料電池の開発」、燃料電池 第10巻(2010夏号) pp140-144, 2010

[学会発表] (計10件)

- ① 端野 優、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体のリチウム-空気二次電池触媒特性」、第36回固体イオニクス討論会、2010.11.24、仙台
- ② 小笠原圭佑、日比野光宏、八尾 健、「層状構造鉄系酸化物  $\text{AeFeO}_2$  (Ae=Ca, Sr) のリチウムイオン電池電極としての反応特性」第36回固体イオニクス討論会、2010.11.26、仙台
- ③ 深見賢太、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /キャパシタカーボン複合材料の電気化学キャパシタ特性」第36回固体イオニクス討論会、2010.11.26、仙台
- ④ 八尾 健、日比野光宏「一室式燃料電池の開発」環境ビジネスシーズ発表会(おおさか ATC グリーンエコプラザ主催)、2010.9.17、大阪
- ⑤ 亀山恭平、端野 優、日比野光宏、八尾 健、今井義博、「リチウムイオン二次電池高容量負極としての  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体の開発」、電気化学会第77回大会、2010.3.30、富山
- ⑥ 端野 優、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体を電極触媒として用いたリチウム-空気二次電池の充放電挙動」、電気化学会第77回大会、2010.3.31、富山
- ⑦ 日比野光宏、川田浩史、島 大祐、藪塚武史、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体へのリチウムイオン挿入における速度論的反応解析」、第35回固体イオニクス討論会、2009.12.07、大阪
- ⑧ 端野 優、日比野光宏、今井義博、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体のリチウムイオン二次電池負極特性」、2009年電気化学秋季大会、2009.9.10、東京
- ⑨ 川田浩史、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体リチウムイオン二次電池正極の充放電と速度論的反応解析」、2009年電気化学秋季大会、2009.9.10、東京
- ⑩ 島 大祐、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  へのリチウムインターカレーションと拡散特性」、2009年電気化学秋季大会、2009.9.10、東京

[図書] (計2件)

- ① 八尾 健「リチウム二次電池部材 写真集-表面形状、分散状態、内部構造、組成分布、劣化状態の観察-」、第2章負極、第六節  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体の高分解能観察-導電助剤との混合・接触状況-技術情報協会、2011.1
- ② 工藤徹一、日比野光宏、本間 格「リチウムイオン電池の科学-ホスト・ゲスト

系電極の物理化学からナノテク材料まで」内田老鶴圃 2010.7

〔その他〕

ホームページ等

<http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/index.htm>

## 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

日比野 光宏 (HIBINO MITSUHIRO)

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：20270910

(平成 21 年～22 年のみ)