

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 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22655067

研究課題名（和文）複数電荷応答を許容する固体マトリクス of 探索

研究課題名（英文）Exploring solid matrix allowing multi-valence redox reaction

研究代表者

山田 淳夫（YAMADA ATSUO）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：30359690

研究成果の概要（和文）：3 価の鉄原料と還元剤かつカーボン源としての有機物との燃焼反応時の自己発熱により、2 価鉄からなる均一性の極めて高い前駆体を生成させ、これを比較的低温で短時間処理することでカーボンコートされた最終生成物を得る方法を開発し、効率的な材料スクリーニングを可能にした。 $A_2M P_2O_7$ 系材料において複数の新規化合物や新規多形を見だし、高電圧特性と高安全性を高度に両立可能な材料群であることを提示した。その他、シュウ酸塩系材料の電極機能も新たに提示した。

研究成果の概要（英文）：Pursuing eco-efficient sustainable synthesis, we have designed a two-step ‘splash combustion synthesis (CS)’ method to obtain Fe(II)-based positive-electrodes starting with cheap Fe(III) precursors. As a proof-of-concept test, we can produce phase-pure nanoscale, carbon-coated $Li_2FeP_2O_7$ in just 1 minute, delivering excellent electrochemical performance. CS forms a novel economical and energy-savvy route to form excellent Fe-based polyanionic positive-electrode compounds. Using this method, we have efficiently screened the related compounds and establish the materials group can provide both of high voltage and high safety, which are usually in trade-off. Activity of some oxalate compounds are also discovered.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,300,000	0	1,300,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	540,000	3,640,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：無機工業材料 5403

キーワード：複数電荷応答、酸化還元電位、インターカレーション、ピロリン酸

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオンとの電気化学反応において、既存材料のほとんどは遷移金属あたり 1 電子以下の可逆反応しか許容せず、革新的蓄電デバイス開発の障壁となっている。

一方で、これまでリチウムイオン電池の実用電極材料として供されてきた材料には準安定相が多く、既知のデータベースや計算によるスクリーニングによる探索アプローチのみでは不十分であることを示している。

2. 研究の目的

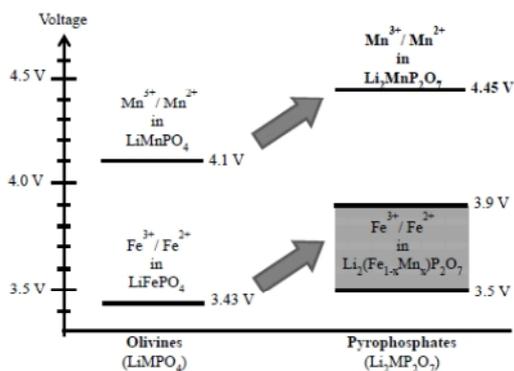
2電子以上が関わる高速可逆酸化還元反応を許容する新規無機固体材料を探索する。データベース上に存在しないが、複数電荷応答と高電位動作を許容する理想的な化学組成の物質の合成を集中的に行い、革新的な電極材料の発見を目指す。これにより、低炭素社会の実現に資すると同時に、新たな材料開発プラットフォームを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

従来のデータベースや計算によるスクリーニングといった常道からあえて離れ、むしろその隙間と盲点を実験的に追究する。

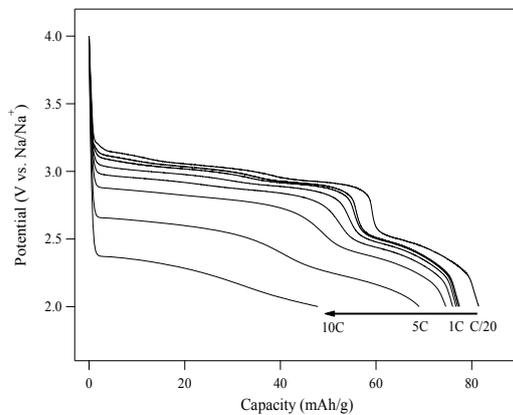
4. 研究成果

我々が新規に見いだした $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ について、詳細な充放電機構解析を進めた。初回充電曲線は2回目以降のそれとはわずかに異なった形状となっており、何らかの相転移後に安定化した後、高度に可逆的な充放電反応が起こっていると考察した。この初期相転移は、Feを他の元素で置換修飾することで抑制することが可能であり、これにより4V付近で可逆的な $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元反応が観測されるようになる。F⁻や SO_4^{2-} といった強い電子親和性のアニオンが存在しない、潮解性の問題が回避された酸素酸塩系材料でこれだけの高電圧が観測されたのは初めてのことであり、予期されなかったことである。これは、稜共有を通じて近接するFeイオンが、充電状態において $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ の強いクーロン相互作用によって不安定化し、発生電位の熱力学的定義式、 $\text{Voltage} = E(\text{Li}) + E(\text{charged}) - E(\text{discharged})$ に従って、特異的な高電位発生を誘引しているためと考えられる。このように、今回見いだされた新規縮合リン酸塩の結晶骨格は、潜在的にはオリビン型化合物よりも約0.5V以上高い電圧を発生する能力を有する。鉄のみならず、 $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ や $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ においても、それぞれ、4.5V、4.9Vの最高電圧発生を確認した。



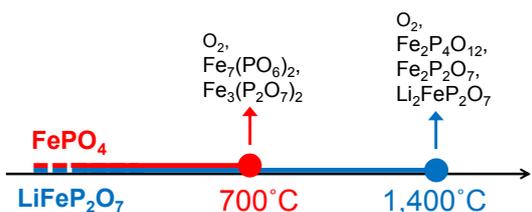
ナトリウム系縮合リン酸塩 $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$

の正極材料としてのスクリーニング検討を集中的に行った。その過程で、新たな多形の存在を見だしつつ、充放電特性を包括的に評価した。当初最も期待していたのは、Na層とCo,P層がきれいに積層する構造をもつ斜方晶 $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ であったが、期待とは裏腹に電位が1.5-4.5Vに広く連続的に分布する電極特性を観測した。 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ については、実験に先行する形で第1原理計算を行い、これまで知られていない三斜晶新規多形構造が最安定相であり、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ が3.65Vの電位を示すことが予測された。この新規相は、固相法や液相燃焼法により比較的容易に合成することが可能で、得られた結晶構造に基づくBond Valence Sum解析からは3次元のNa拡散経路の存在が示唆された。第1原理計算の予測と合致する3.6Vの発生電位と1電子理論容量の80%以上に相当する可逆容量を観測したが、他のMn系酸素酸塩の合と同様に、活性が極めて低く充放電特性は大きな分極を伴う。最も良好な電極特性が得られたのは $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ であった(合成条件によらず、上述の $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ と同じ三斜晶相が容易に得られ、3V付近に近接する4つの明確な平坦部を有し、分極が極めて小さく、優れた可逆性と負荷特性を発揮する電極材料であることがわかった。



上述のように正極材料として様々な鉄の2価化合物が有望である。鉄は豊富な元素であり低コスト化の可能性も秘めるが、2価鉄の原料は高価であり化合物の生成には高温での長時間熱処理が必要である。また、電極特性を高めるには粒子サイズを抑制する必要があるが、これは長時間熱処理とは相反する方向である。これらの技術的障壁により、鉄系電極材料はその低コスト化可能性が議論され高い電極性能についての実証もされているものの、実際には工業化段階での様々な追加措置の必要性があり、十分にその潜在

能力が社会還元されていない状況である。これを打開する手法として、3価の鉄原料と還元剤かつカーボン源としての有機物との燃焼反応時の自己発熱により、2価鉄からなる均一性の極めて高い前駆体を生成させ、これを比較的低温で短時間処理することでカーボンコートされた最終生成物を得る方法を開発し、効率的な材料スクリーニングを可能にした。これにより、 $A_2MP_2O_7$ 系材料において複数の新規化合物や新規多形を見だし、高電圧特性と高安全性を高度に両立可能な材料群であることを提示した。その他、シュウ酸塩系材料の電極機能も新たに提示した。



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 6 件)

- ① Naoya Furuta, Shin-ichi Nishimura, Prabeer Barpanda, Atsuo Yamada, Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple Approaching 4 V in Li_{2-x}(Fe_{1-y}Mn_y)P₂O₇ Pyrophosphate Cathodes, Chem. Mater., 査読有, Vol. 24, 1055-1061 (2012)
DOI : 10.1021/cm2032465
- ② Prabeer Barpanda, Tian Ye, Sai-Cheong Chung, Yuki Yamada, Shin-ichi Nishimura, Atsuo Yamada, Eco-efficient splash combustion synthesis of nanoscale pyrophosphate (Li₂FeP₂O₇) positive-electrode using Fe(III) precursors, J. Mater. Chem., 査読有, Vol. 22, 13455-13459 (2012)
DOI : 10.1039/C2JM32566G
- ③ Daisuke Shimizu, Shin-ichi Nishimura, Prabeer Barpanda, Atsuo Yamada, Electrochemical Redox Mechanism in 3.5V Li_{2-x}FeP₂O₇ (0 < x < 1) Pyrophosphate Cathode, Chem. Mater., 査読有, Vol. 24, 2598-2603, (2012)
DOI : 10.1021/cm301337z
- ④ Prabeer Barpanda, Shin-ichi Nishimura, Atsuo Yamada, High-Voltage Pyrophosphate Cathodes, Energy Mater., 査読有, Vol. 2, 841-859, (2012),
DOI : 10.1002/aenm.201100772
- ⑤ Mao Tamaru, Prabeer Barpanda, Yuki

Yamada, Shin-ichi Nishimura, Atsuo Yamada, Observation of the highest Mn³⁺/Mn²⁺ redox potential of 4.45 V in a Li₂MnP₂O₇ pyrophosphate cathode, Mater. Chem., 査読有, Vol. 24526-24529, (2012),
DOI : 10.1039/C2JM35260E

- ⑥ John M. Clark, Shin-ichi Nishimura, Atsuo Yamada, and M. Saiful Islam, High-Voltage Pyrophosphate Cathode: Insights into Local Structure and Lithium-Diffusion Pathways, Angw. Chem. Int. Ed., 査読有, Vol. 51, 13149-13153, (2012)
DOI : 10.1002/anie.201205997

[学会発表] (計 7 件)

- ① Prabeer Barpanda, Sai Cheong Chung, Jiechen Lu, Tian Ye, Shin-ichi Nishimura, Yuki Yamada, Atsuo Yamada, Flash combustion synthesis and characterization of alkali metal pyrophosphate family of cathodes, The 53rd Battery Symposium of Japan, 2012年11月14日~2012年11月16日、福岡県福岡市
- ② 西村真一、古田直也、田丸 奏、Tian Ye, Prabeer Barpanda, 山田裕貴、山田淳夫, Li₂MP₂O₇の高電位反応、第53回電池討論会、2012年11月14日~2012年11月16日、福岡県福岡市
- ③ Shin-ichi Nishimura, Naoya Furuta, Daisuke Shimizu, Prabeer Barpanda, Yuki Yamada, Atsuo Yamada, Reaction Mechanism of Pyrophosphate Cathode Material Li₂(Mn_yFe_{1-y})P₂O₇, 222nd Meeting of ECS (PRIME 2012), 2012年10月07日~2012年10月12日、ハワイ ホノルル
- ④ Prabeer Barpanda, Tian Ye, Jiechen Lu, Yuki Yamada, Sai-Cheong Chung, Shin-ichi Nishimura, Atsuo Yamada, Splash Combustion Synthesis and Exploration of Lithium Metal Pyrophosphate (Li_{1±y}MP₂O₇) Cathodes, 222nd Meeting of ECS (PRIME 2012), 2012年10月07日~2012年10月12日、ハワイ ホノルル
- ⑤ Prabeer Barpanda, Tian Ye, Naoya Furuta, Sai Cheong Chung, Shin-ichi Nishimura, Yuki Yamada, Atsuo Yamada, Observation of the Highest Fe^{2+/3+} Redox Potential Approaching 4.0 V in Fluorosulphates and Pyrophosphates Polyanionic Cathodes, The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2012年08月19

- 日～2012年08月24日、チェコ プラハ
- ⑥ Prabeer Barpanda、Sai Cheong Chung、Jiechen Lu、Tian Ye、Shin-ichi Nishimura、Yuki Yamada、Atsuo Yamada、Exploring the Alkali Metal Pyrophosphates ($A_{2-y}MP_2O_7$; A = Na, Li) Family to Design Novel Polyanionic Cathode Materials for Rechargeable Batteries、16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012)、2012年06月17日～2012年06月22日、韓国 濟州島
- ⑦ Tian Ye、Prabeer Barpanda、Naoya Furuta、Yuki Yamada、Sai-Cheong Chung、Shin-ichi Nishimura、Atsuo Yamada、One-minute Synthesis and Redox Potential Tunability in Lithium Metal Pyrophosphate ($Li_{2-y}MP_2O_7$) Cathode Materials、16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012)、2012年06月17日～2012年06月22日、韓国 濟州島

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：リチウム含有酸素酸塩化合物の製造方法

発明者：山田 淳夫、プラビール パルパンダ

権利者：同上

種類：特許

番号：特 2011-193073

出願年月日：2011年9月5日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 淳夫 (YAMADA ATSUO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：30359690