

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：82626	
研究種目：若手研究（B）	
研究期間：2011～2012	
課題番号：23750249	
研究課題名（和文）	リチウム電池用電極材料の二相共存反応における核発生と相境界移動メカニズムの解明
研究課題名（英文）	Nucleation and domain boundary migration during the two-phase state of electrode materials for Li-ion batteries
研究代表者	
	大久保 将史（OKUBO MASASHI）
	独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・主任研究員
	研究者番号：20453673

研究成果の概要（和文）：本研究では、研究テーマとして「リチウム電池用電極材料の二相共存反応における核発生と相境界移動メカニズムの解明」を設定し、界面が核発生・成長メカニズムに与える影響を明らかにすることにより、高速 Li 脱挿入を可能とする材料設計の指針を確立することを目指して研究活動を行った。核発生、相成長のメカニズムを電気化学的に探るためにモデルの構築を行い、2 相共存状態におけるリチウムイオン挿入は核発生・成長に支配されるというモデルの下で、電気化学応答関数を導出することに成功した。代表的な 2 相共存の電極材料である LiFePO_4 について様々な粒子形態、過電圧印可条件下での過渡電流応答を測定しモデルによる解析を行ったところ、実験結果を再現することができた。解析の結果、初期の核発生頻度は過電圧に大きく依存し、過渡電流の振る舞いに大きな影響を及ぼすことが明らかになった。一方、大きな過電圧化においては、速度論効果によるモデルからの逸脱が生じ、更なるモデルの最適化が必要であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：This work studied the two-phase state of the electrode materials in Li-ion batteries, because the kinetics of the two phase reaction is of particular importance for the realization of superior electrode materials for rechargeable batteries. Under the assumption that nucleation and domain boundary migration dominate the kinetics of the electrode reaction, a novel model was developed to give the transient current as a function of time after the potential step. The model was applied to the analysis of the transient current of LiFePO_4 electrode material after the potential step. The detailed analyses showed that the reaction kinetics is largely dominated by the nucleation and domain boundary migration.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー社会の構築に向けた高性能リチウムイオン二次電池の開発を目指し、近年では二相共存状態で Li 脱挿入が進行する材料にも研究対象は広がっている。しかしながら、2 相共存反応による反応が進行する電極材料を定量的・系統的に解析する方法論が確立しておらず、どのようなメカニズムにより反応が進行しているのか、また、反応速度を高速化するためにどのような方策が考えられるのか、といった電極特性の改善に必要な不可欠な基盤的知見を得ることが困難な状況である。また、2 相共存反応と固溶体反応を制御することが可能な電極材料系も存在せず、系統的な解析を行うことが困難である。更に、ナノ電極材料を開発することが電極反応の高速化、高容量化に重要であることが知られているが、Li 脱挿入プロセスにおける核発生・核成長メカニズムに電極材料のナノ化が与える影響は未だ解明されていない。

2. 研究の目的

本研究では、研究テーマとして「リチウム電池用電極材料の二相共存反応における核発生と相境界移動メカニズムの解明」を設定し、界面が核発生・成長メカニズムに与える影響を明らかにすることにより、高速 Li 脱挿入を可能とする材料設計の指針を確立することを研究目的とする。具体的には、電気化学的手法による定量的な 2 相共存反応の解析手法を確立することで、様々な電極材料における反応解析を可能とする。また、確立した電気化学測定方法を 2 相共存反応系に適用することで、系統的な 2 相共存反応の反応機構解明を行い、基盤的知見の構築を行う。得られた知見を用いて、優れた電極材料の開発に繋げる。

3. 研究の方法

研究テーマ「リチウム電池用電極材料の二相共存反応における核発生と相境界移動メカニズムの解明」を遂行するために、研究項目 (i) では、粒子サイズ・界面を制御したナノ電極材料の合成を行い、研究項目 (ii) において得られた電極材料の電気化学特性、界面電子状態の解析を行う。これにより、電極材料において界面が電気化学特性に与える影響を、電子状態に立脚して理解を行う。更に、

核発生・核成長のメカニズムを明らかにするために、申請者が確立した Fick の拡散方程式と Scharifker-Hills の核発生・成長理論を複合した解析手法により、核発生・成長の動力学的パラメータを求め、界面が核発生・成長に与える影響を定量的に評価する。これにより、2 相共存を示す電極材料における Li 脱挿入プロセスの完全な理解を行い、高速 Li 脱挿入反応（高出力化）が可能な材料設計の指針とする。

4. 研究成果

平成 23 年度は、粒子サイズ・界面を制御したナノ電極材料の合成を行い、得られた電極材料の電気化学特性、界面電子状態の解析を行った。特に、プルシアンブルー類似体電極材料について合成の検討を行い、2 相共存領域を示す電極材料を得ることに成功した。また、実用材料に近い充放電容量を持つナノ電極材料の合成にも成功した。一方、核発生、相成長のメカニズムを電気化学的に探るためにモデルの構築を行い、2 相共存状態におけるリチウムイオン挿入は、Li-poor 相へのイオン拡散と Li-rich 相の核発生・成長に支配されるというモデルの下で、Fick の拡散方程式（イオン拡散）と Scharifker-Hills モデル（核発生・核成長）を複合した電気化学応答関数を求め、ポテンシャルステップを印加した際の電流応答を導出することに成功した。また、水熱法で合成を行ったナノ粒子 LiMn_2O_4 について、電極特性の詳細な解析を行い、ナノ化が進行するに従って低電圧領域における 2 相共存反応がスムーズに進行することが分かった。このことは、ナノ化による表面エネルギー増大に伴う熱力学的不安定層の準安定化、また、表面積の増大による不均一反応の抑制、が原因であることが分かった。更に、Avrami の式を用いることで 2 相共存反応における反応速度論の知見を、特に、粒子サイズの低減により相境界移動の活性化エネルギーが低下することが分かった。

平成 24 年度は、得られたモデルの実際の系への適用を行った。具体的には、代表的な 2 相共存の電極材料である LiFePO_4 について焼結条件を変えることで粒子サイズを 50nm 程度から 200nm 程度まで制御したナノ粒子を合成することに成功した。得られたナノ粒子を用いて、電気化学特性の解析を行ったところ、粒子サイズの低減により固溶限、反応エントロピー、等が大きく異なることが分かった。例えば、開回路電圧の温度依存性を測定

したところ、粒子サイズが大きな粒子では 2 相共存反応を反映して温度依存しない一方で、粒子サイズが 100nm よりも小さい試料においては、温度に対する顕著な依存性を示し、また、開回路電圧の温度依存性から得られる反応エントロピーも 2 相共存反応において期待される一定値ではないことが分かった。このことは、粒子内部において相境界を有する粒子が、単一組成の粒子に緩和することが原因であると考えられ、モデルを構築して反応エントロピーの理論式を計算した結果、実際の挙動を精密に再現することができた。また、様々な粒子形態、過電圧印可条件下での過渡電流応答を測定したところ、ポテンシャルステップが小さい領域においては、2 相共存反応に典型的なインキューベーションタイムが見られ、核発生が 2 相共存に大きな役割を果たしていることが示唆された。一方、大きなポテンシャルステップを印可した際は過渡電流の極小値は観測されず、核発生でなくイオン拡散が律速となっていることが示唆された。また、モデルによる過渡電流の時間依存性についての解析を行ったところ、実験結果を再現することができ、モデルが適切に物理現象をモデル化できていることが証明された。また、解析の結果、初期の核発生頻度は過電圧に大きく依存し、過渡電流の振る舞いに大きな影響を及ぼすことが明らかになった。一方、大きな過電圧化においては、速度論効果によるモデルからの逸脱が生じ、更なるモデルの最適化が必要であることが分かった。

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 7 件)

① ” Temperature dependent local structure of LiCoO₂ nanoparticles determined by Co K-edge x-ray absorption fine structure.” , L. Maugeri, L. Simonelli, A. Iadecola, B. Joseph, M. Okubo, I. Honma, H. Wadati, T. Mizokawa, N. L. Saini, J. Power Sources, (2013) 229, 272-276.
dx. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.127

② ” Configuration interaction full multiplet calculation to analyze the electronic structure of a cyano-bridged coordination polymer electrode.” , Y. Nanba, D. Asakura, M. Okubo, Y. Mizuno, T. Kudo, H. S. Zhou, K. Amemiya, J. Guo, K. Okada, J. Phys. Chem. C, (2012) 116, 24896-24901.
dx. doi.org/10.1021/jp310328q

③ ” High power Na-ion rechargeable battery with single crystalline Na_{0.44}MnO₂ nanowire electrode.” , E. Hosono, T. Saito, J. Hoshino, M. Okubo, Y. Saito, D. Nishio-Hamane, T. Kudo, H. S. Zhou, J. Power Sources, (2012) 217, 43-46.
dx. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.100

④ ” Impedance Spectroscopic Study on Interfacial Ion Transfer in Cyanide-Bridged Coordination Polymer Electrode with Organic Electrolyte.” , Y. Mizuno, M. Okubo, D. Asakura, T. Saito, E. Hosono, Y. Saito, K. Oh-ishi, T. Kudo, H. S. Zhou, Electrochimica Acta, (2012) 63, 139-145.
10.1016/j.electacta.2011.12.068

⑤ ” Electron delocalization in cyanide-bridged coordination polymer electrodes for Li-ion batteries studied by soft x-ray absorption spectroscopy.” , D. Asakura, M. Okubo, Y. Mizuno, T. Kudo, H. S. Zhou, J.-L. Chen, W.-C. Wang, P.-A. Glans, J.-H. Guo, F. M. F. de Groot, I. Honma, Phys. Rev. B, (2011) 84, 045117.
10.1103/PhysRevB.84.045117

⑥ ” Ion-induced transformation of magnetism in a bimetallic CuFe Prussian blue analogue.” , M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, T. Kudo, H. S. Zhou, A. Okazawa, N. Kojima, K. Ikeda, T. Mizokawa, I. Honma, Angew. Chem. Int. Ed., (2011) 50, 6269-6273.
10.1002/anie.201102048

⑦ 「プルシアンブルー類似体を用いた Li イオン 2 次電池用電極材料の開発」、大久保将史、本間格、ケミカルエンジニアリング、vol. 56, No. 10, 791-797 (2011).
DOI : 無し

〔学会発表〕(計 5 件)

① “ナトリウムイオン電池用正極材料 P2-Na_x(Mn_yCo_{1-y})O₂ の電極特性および電子状態解析”、王憲芬、田丸奏、大久保将史、山田淳夫、電気化学会年会、2013 年 3 月 31 日、東北大学 (宮城県)

② “電位制御条件下の二相分離電極反応における初期核発生メカニズム解析”、大山剛輔、大久保将史、西村真一、山田裕貴、周豪慎、山田淳夫、第 53 回電池討論会、2012 年 11 月 15 日、ヒルトン福岡シーホーク (福岡)

県)

③ “リチウムイオン2次電池の高性能化を目指した電極材料開発”、大久保將史、第2回つくばイノベーションフォーラム、11月18日、筑波大学(茨城県)、招待講演

④ “インターカレーション材料の固体物性と電極特性の相関”、大久保將史、固体イオニクス研究会、10月21日、東京大学(東京都)、招待講演

⑤ “Development of cyanide-bridged perovskite framework for electrode materials in Li-ion batteries.”, M. Okubo, D. Asakura, T. Kudo, H. S. Zhou, Solid State Ionics-18, Mariott Warsaw (ポーランド)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 將史 (OKUBO MASASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・主任研究員

研究者番号：20453673