

In-situ XAFS 測定によるカーボン内包型オリビン系リン酸鉄リチウムナノ粒子の高速充放電特性解明

In-situ XAFS Study on the Mechanism of Ultrafast Redox Reaction for LiFePO₄ Nanoparticles Encapsulated within Hollow-Structured Nanocarbon

木須 一彰^a, 宮本 淳一^a, 岩間 悦郎^a, 折笠 有基^b, 森 拓弥^b, 服部 将司^b,
直井 和子^c, 直井 勝彦^{a,c,d}

Kazuaki Kisu^a, Junichi Miyamoto^a, Etsuro Iwama^a, Yuki Oriksa^b, Takuya Mori^b, Masaji Hattori^b,
Wako Naoi^c, Katsuhiko Naoi^{a,c,d}

^a東京農工大学応用化学専攻, ^b京都大学大学院人間・環境学研究科,

^c有限会社ケー・アンド・ダブル, ^d次世代キャパシタ研究センター

^aDepartment of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology

^bGraduate School of Human and Environment Studies, Kyoto University

^cDivision of Art & Innovative Technology, K & W Inc.

^dAdvanced Capacitor Research Center, Tokyo University of Agriculture and Technology

本研究では、中空型ナノカーボン中に内包されたオリビン系正極材料 LiFePO₄ ナノ結晶の高速充放電特性のメカニズム解明に向けて、充放電過程における Fe の価数変化を明らかにする事を目的とし、電池セルを用いた in-situ XAFS 測定を行った。測定の結果、高いリチウムイオン拡散係数を有する反応電位 3.4 V 以下の可逆容量は、非晶質 LiFePO₄ の Fe 価数変化に由来している事が明らかとなった。これにより、高速充放電化に向けて非晶質 LiFePO₄ という新たな可能性が見出された。

キーワード： エネルギーデバイス、高出力型リチウムイオン二次電池、リン酸鉄リチウム、ナノコンポジット、in-situ XAFS 測定

背景と研究目的：

本課題は、化石燃料に依存しない低炭素社会の実現に向けて、安全性とコストの面から注目される LiFePO₄(LFP)ナノ粒子正極材料の高速充放電挙動を解明する事で、リチウムイオン二次電池の高出力化を可能にし、グリーン分野におけるイノベーションを目指した研究である。ポリアニオン型 LiMPO₄(M=Fe,Mn,Co,and Ni)は、P-O 間の強い共有結合(335 kJ mol⁻¹)を有し、数ある正極材料の中でも熱的安定性が高い。中でも LFP は、中心金属に安価な鉄を使用しているためコスト的に低く抑えられる事、作動電位も低いため(3.5 V vs. Li/Li⁺)より安全性が確保された材料である事から、ハイブリッド自動車や電気自動車等の大型用途への利用が期待されている。しかしながら、自動車の加速アシストや減速時のエネルギー回生時には、電池を高速に充放電する必要がある。この要求に対し、LFP は元来リチウムイオン伝導性および電子伝導性が低く、その高速化には難があるとされてきた。一般論として、これら 2 つの伝導性改善のためには、1)活物質内のリチウムイオン拡散距離の短縮、2)比表面積増大による反応面積の増加、3)スムーズな電子パスの構築が有

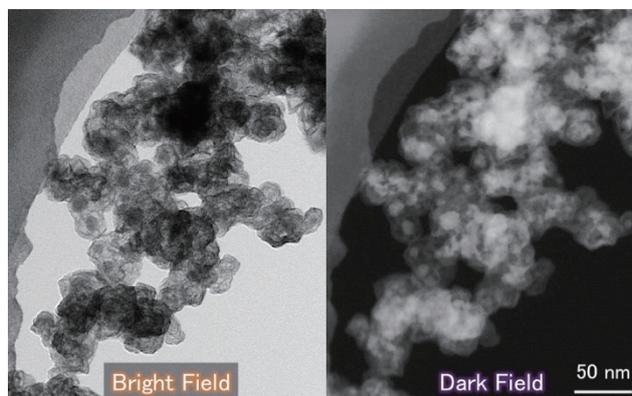


Fig.1. The STEM images of bright field and dark field for the UC-derived LFP/KB composites, representing a unique nanostructure of the two phases whereby each spherical LFP core is encapsulated within the hollow KB shells.

効とされており、これまで多くの研究者により微粒子化または炭素材料との複合化といった手法がとられてきた。申請者らは、超遠心力場におけるゾルゲル反応を利用し、ナノ結晶(20 nm 程度)の LFP 微結晶を、中空状構造を有するカーボンブラック(Ketjen Black®(KB))内に、高分散状態で担持する事に成功している(Fig.1)。電気化学評価より、この KB 内包型 ナノ LFP 複合材料は、100 C(36 秒充放電)という高速充放電条件下においても理論容量の 60%(100 mAh g⁻¹)を発現する事が確認されている。これは従来の報告(最大で 50C 程度)と比較して、驚異的な数値である。一方で、この LFP/KB の高速化は、上に挙げた 3 つの要素のみでは説明がつかず、未だその反応メカニズムは明らかでない。更なる高レート化を目指すには、LFP/KB 複合材料の高速化メカニズムを解明し、そこから今後の材料設計の指針を導き出す必要がある。ここで LFP に関する最新文献を見ると、LFP の反応速度に影響する要素として、リチウムや電子の伝導性以外にも、「LFP 相と FePO₄(FP) 相間における bc 面の歪み」を示唆する結果が数多く報告されている[1]。実際、本複合体中の LFP に対し、XRD 解析を行った所、bc 面の歪みが従来の LFP と比べて緩和されている結果が得られた(2.0% → 1.4%)。この歪みの減少の要因としては、20 nm という LFP 微結晶一つ一つが分散して KB に内包されるといふ特異的な構造形態が挙げられる。LFP 微結晶周囲に存在する炭素壁によって、相変化が物理的に制限された結果、歪みの緩和効果が生じた可能性がある。もう一つの要素としては、「LFP と FP の相界面に存在する固溶領域」の増加が大きく関与していると考えられる。LFP 粒子中の固溶領域の割合は、その充放電カーブ中において電位が直線的に変化するスロー領域の割合、に比例すると言われている[2]。本複合材料中の LFP の充放電カーブを見ると、反応プラトー領域が短くなっているのに対し、このスロー領域が幅広い電位範囲に現れており(Fig.2)、他材料に比べて固溶領域が増加した事が示唆される。以上より、本複合体中の LFP の高速化は、単なる「微粒子化」や「高分散」、「炭素複合化」と言った要素のみならず、「bc 面の歪みの緩和」ひいては「固溶領域の増大」が根本的な要因として考えられる。一方で、これらの仮説の実証は、XRD 測定による結晶構造解析など、巨視的な観点からのアプローチのみにとどまっており、より踏み込んだ検証はなされていないままである。以上の背景を鑑み、申請者らのグループでは充放電過程の in-situ における直接的な電極の化学状態の観察が必要であると考えている。本複合材料に対する仮説を実証するためには、一般的な XRD 測定による巨視的観測だけでなく、価数変化・結合距離・デバイワラー因子などの微視的な観測が不可欠であり、この微視的な観測に最も有効な in-situ XAFS を用いる必要がある。本申請課題においては、in-situ XAFS 測定の結果を用い、より完成度の高いモデル構築を行い、今後の材料設計のアプローチへと繋げる。本研究で用いる in situ セルの電極は、通常の電池セルの設計と同じ厚み、すなわち数 10 μm 程度であるため、検出する蛍光 X 線強度は極めて微弱になってしまう。そのため高強度の光源が必要であり、高輝度 XAFS 測定が可能で SPring-8 が必須である。同様の蛍光 XAFS 測定が極めて有効である事は、我々の研究から既に確認されている。また、この反応メカニズムが明らかになる事で、LFP の高速化のみならず、同様の反応メカニズムを持つ他材料の解析(例えば、我々が既に報告している高速化 LiMn_xFe_{1-x}PO₄ ナノ粒子や、その他の LiMPO₄ 材料)に応用可能であり、高速充放電可能なリチウムイオン電池用正極開発のさらなる広がりが期待できる。更に、これら正極開発の広がりはリチウムイオン二次電池の高パワー密度化へと大きく貢献する事が予想され、産業界へ与える影響は大きいものと考えられる。

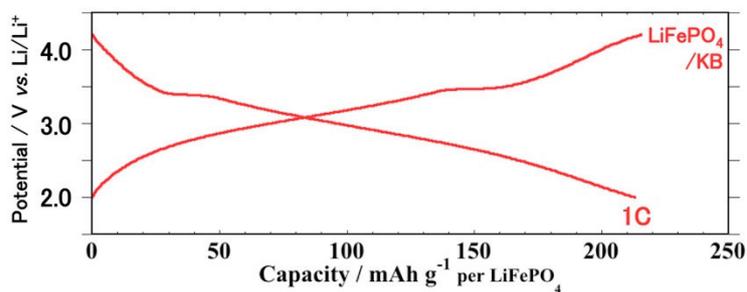


Fig.2. Charge-discharge curves of a half cell consisting of Li/1M LiPF₆ EC/DEC(5/5 vol%)/ LFP/KB composite.

実験：

測定対象としては、リチウムイオン二次電池用正極電極を含むラミネートセルを用いた。セル構成は、アルミラミネートフィルムを外装として用い、電解液に 1M LiPF₆ エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DEC)(5/5 vol%)、対極にリチウムメタル、セパレータにポリプロピレン樹脂、集電体にアルミ箔(10 μm)を用いた。使用する正極電極は、LFP/KB 複合体/ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を 90/10 の割合で混合し、20 μm 程度の厚みで集電体に塗布した電極を

用いた。ビームライン BL14B2 での in-situ XAFS 測定は、結晶面方位を Si(111)にセットした X 線の光路にセルを設置し、研究室から持ち込んだ充放電装置を用いて 0.1C レートにおける充放電反応を進めながら、各電位・充放電深度において、透過法によって Fe K-edge の XAFS 測定を行った。測定結果を用いて、各電位・充放電深度における内殻電子構造の変化を追跡し、電極の電気化学特性との相関を明らかにした。

結果および考察：

LFP/KB の電気化学評価により、充放電カーブにおいて、LFP に特徴的な 3.4 V 付近のプラトー容量に加え、3.4 V 以下のスロープな可逆容量が確認された(Fig.3)。この充放電カーブの各電位における Fe K-edge XANES スペクトルを Fig.3 inset に示す。電位の変化に伴って XANES スペクトルの立ち上がり部分のエネルギーがシフトしていることから、充放電によって構造及び価数の変化が起きていると考えられる。得られたスペクトルのフィッティング結果より算出された各電位における Fe の価数変化、及び電気化学測定で得られた充放電カーブを Fig.3 に示した。Fig.3 より、本複合体中 LFP の Fe 価数変化は主に 2.5 V から 3.5 V で起きている事が分かる。興味深い事に、3.4 V vs. Li/Li⁺のプラトー領域でのみレドックス反応を起こす従来の LFP とは異なり、本複合体中の LFP ナノ結晶は 3.4 V 以下のスロープ領域においても価数変化する事が確認された。一方で、in-situ XRD 測定結果より、3.4 V 以下においてナノ結晶 LFP の結晶構造変化は確認されなかった。これらの in-situ 測定結果より、3.4 V 以下のスロープ領域の発現容量は非晶質 LFP による Fe 価数変化に由来している事が明らかとなった。また、Galvanostatic Intermittent Titration. Technique (GITT) 法により、このスロープ領域におけるリチウムイオン拡散係数の向上が確認されていることから、LFP ナノ結晶/Ketjen Black の高速充放電特性が非晶質 LFP に由来している事が示唆された。

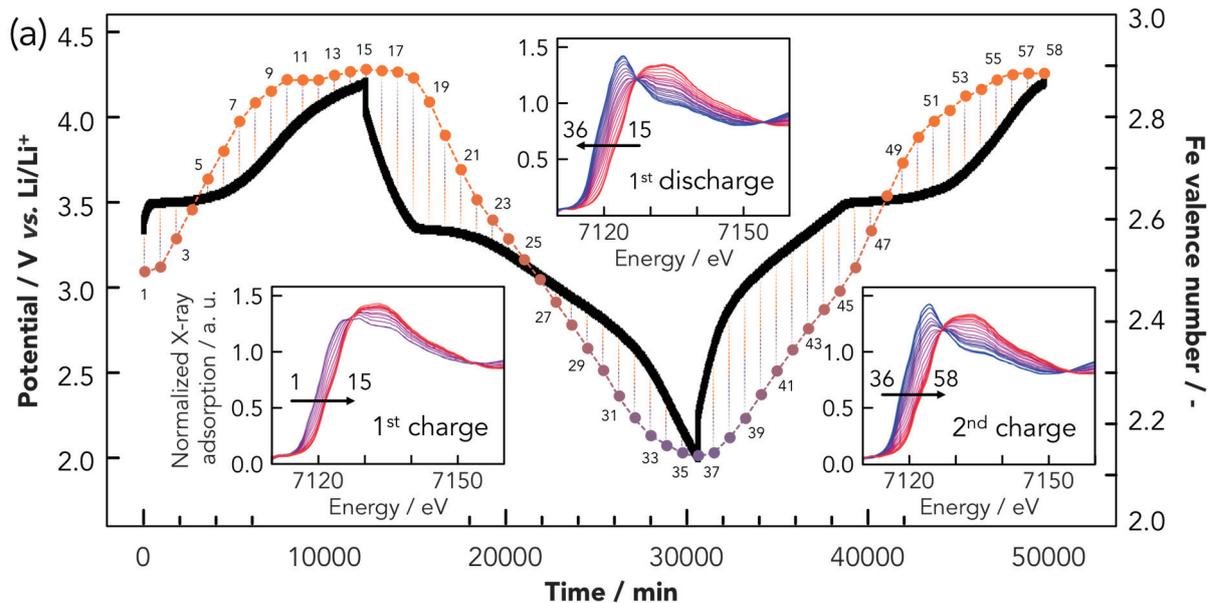


Fig.3. A charge-discharge profile of LFP/KB (solid lines) at 1st and 2nd cycle and the corresponding Fe valence-number profile (dashed lines). Each valence number of Fe was calculated by fitting obtained Fe K-edge spectra (inset) using commercial LFP powder and chemically-oxidized FP.

今後の課題：

今後は、10C や 100C などのより高い速度における充放電中における in-situ XAFS 測定を行う事で、高速充放電メカニズムの詳細を明らかにする予定である。

参考文献：

- [1] N. Meethong et al., *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1115-1123 (2007).
- [2] C. Delacourt et al., *Nature Materials*, **4**, 254 (2005).