

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二相共存系電極材料の充放電時における律速段階の検討
Title(English)	
著者(和文)	山本智妃呂
Author(English)	Chihiro Yamamoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12765号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:荒井 創,平山 雅章,稲木 信介,和田 裕之,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12765号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

二相共存系電極材料の充放電時における律速段階の検討

2024年2月

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系エネルギーコース 山本智妃呂

本研究は、二相共存系電極材料の充放電時における相転移挙動、特にその律速過程に与える要素を検討することを目的とし、次の内容から構成した。

第1章では、近年のカーボンニュートラルの観点から LIB の需要が高まっていることを示した。特に車載用蓄電池の需要も多く、そのためには高入出力特性の LIB が必要となる。低コスト、レアメタルフリーであり出力特性が比較的よい二相共存系 LiFePO_4 に着目した。この LiFePO_4 の相転移挙動においては正確に詳細が分かっておらず、微視的な解析の報告事例はあるが、実際の電池挙動を扱う巨視的な解析はあまり行われていない。巨視的な解析を行う方法として、電位ステップ測定を用いることで相転移時の速度定数 k を求めることができる。さらに、温度変化を行うことでアレニウスプロットを算出することができる。相転移の律速を検討するにあたって、相転移時の電極/電解液界面の影響や格子リアレンジを伴う体積変化の影響の検討を試みた。 LiFePO_4 の相転移時の律速段階を検討するにあたって、電位ステップ測定を用いて反応速度定数を求め、その活性化エネルギーを算出し、複数の系で比較する方法を選択した。特に LiFePO_4 の相転移挙動への電極/電解質界面の影響の検討には、非水系電解液と水系電解液での比較を実施し、相転移時の格子リアレンジの影響の検討には、Li イオンと Li イオンよりもイオン半径の大きい Na イオンの挿入脱離時の比較を行うこととした。

第2章では、電極作成からセル組みなどの実験手法、マテリアル、充放電セル、四極式セル、キャラクターゼーションに関して記載した。

第3章では、実験条件の最適化、特に電位ステップ測定における電位ステップ幅を検討した。そして、既報に準じて電位ステップ実験を行うための電極作製と実験環境を整えるため、電極や電位ステップ幅の検討を行った。まず、電極材料内の反応に不均一性をできるだけ無くすため、薄くて多孔質の電極を作製した。次に電位ステップ測定において理想的な実験条件で行うための電位ステップ幅の最適化を行った結果、0.2 および 0.5 V ステップのプロファイルは単調であったが、1.0 V ステップのプロファイルは 2500 秒後に非理想的になり、反応の不均一性の影響が示唆された。そこで反応の不均一性を最小限に抑え、また水系電解液の実験で起こり得る水の分解反応を抑えるために、電位ステップ幅を 0.3 V に設定した。次に、電位ステップ測定における Avrami プロットから求めた速度定数 k の値のばらつきを、異なるロットの電極で検討した結果、やや誤差が生じることが分かった。要因として考えら

れるのは、電極への濡れ性が悪く、電気化学表面積が制御できていない可能性がある。従って、同一電極を用いて活性化エネルギーを評価して比較することが望ましいことが判明した。

第4章では、水系電解液と非水系電解液において、同一の LiFePO_4 電極を用いて、相転移挙動を調査した。既報の通り、相境界の再配列がプロセス全体の速度を決定するのであれば、電極/電解質界面における電荷移動の条件が異なっても、相転移速度に影響を与えないと予想される。水系電解液と非水系電解液とでは、溶媒和/脱溶媒和の状況が異なると予想し、水系電解液と非水系電解液を用いて電位ステップ測定を行うことで、 LiFePO_4 の相転移に及ぼす電極/電解質界面における電荷移動の効果を検討した。非水系電解液と水系電解液それぞれにおいて、電位ステップ測定を各々の温度で行い、そこから各々の Avrami プロットを算出した。そして、各々の Avrami プロットから速度定数 k の値を求め、この速度定数 k の値を用いて求めたアレニウスプロットを描いた。そして、このアレニウスプロットから活性化エネルギーを求めた。水系電解液と非水系電解液の活性化エネルギーは、それぞれ $2.2 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $12 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、誤差はやや大きいものの、水系電解液の活性化エネルギーは非水系電解液の活性化エネルギーよりも低いことが示された。このことから、相転移が反応速度を支配するとしても、相境界 ($\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$) の再配列が反応速度を決定する唯一の要因ではなく、電極/電解質界面での電荷移動も反応速度全体に影響を与えることが示唆された。水系電解液の活性化エネルギーが低いのは、非水系よりも水系の方が電極/電解質界面での電荷移動が速いことが影響していると考えられる。一方で、活性化エネルギーの値が水系と非水系であまり大きく違わないため、2桁も大きな水系の反応速度に関しては、水系における電極の濡れ性が高いことに由来する可能性があることが示唆された。

非水系における電荷移動の活性化エネルギーは、固体電解質を含む4極式セルを用いて評価されており、溶媒和-脱溶媒和過程の影響が大きいことが分かっている。このことから、同様の手法によって水系における電荷移動過程を評価し、非水系の結果と比較することにより、電位ステップで得られた相転移における差異が、電荷移動による可能性を検証することができるかと予想し、4極式セル実験を実施した。水系リチウムイオン電池系では、これまで適切な参照極・対極材料が提案されておらず、実施例がなかったため、今回新たにリン酸鉄リチウムを部分酸化した O-LFP 参照極を考案し、参照極・対極材料に用いることで、水系での4極式セルの構築・実験に初めて成功した。非水系電解液と水系電解液それぞれを用いた4極式セルにおいて、交流インピーダンス測定を実施し、また温度変化を $10 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で行った。そして、交流インピーダンス測定のナイキストプロットから求めたインピーダンススペクトルを等価回路にて解析し、電極に見立てた固体電解質と電解液間の界面電荷移動抵抗に関するインピーダンス成分を抽出し、アレニウスプロットに描いた。非水系電解液の結果は 25°C において電荷移動抵抗は約 $21 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 、活性化エネルギーは $45 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。水系電解液の結果は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で約 $140 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ の抵抗値、活性化エネルギーは約 $41 \pm 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。抵抗値を比較すると、非水系電解液の値に比べて、水系電解液は約2桁

小さい。活性化エネルギーを比較すると、非水電解液中の値よりも水系電解液は若干であるが低かった。この傾向は、相転移実験で得られた結果と同様であり、相転移で示された活性化エネルギーの違いは、4 極式セルで示された界面電荷移動の違いを反映していると推察された。従って、この章では水系電解液の相転移時の活性化エネルギーが非水系電解液よりも小さいことがわかり、相転移時の相境界における格子のリアレンジは速く、界面電荷移動などの相転移速度全体を支配する他の要素があることが示唆された。

第 5 章では、4 章の結果である界面電荷移動などの相転移速度全体を支配する他の要素があることを受けて、相転移時の相境界における格子リアレンジが一般論として本当に速いのかを、イオン半径の異なるイオン種を用いて比較検討を行った。FePO₄ ホストへのリチウム挿入では 7.0%、ナトリウム挿入では 13.5% の体積膨張がある。従って、同じ FePO₄ ホストから異なる体積膨張率の相への二相共存反応を比較検討する。LiFePO₄ は Li を脱離して合成した FePO₄ ホストに、Na を可逆的に挿入脱離できることが分かっている。そこで、Li₂SO₄ 水溶液系電解液を用いて LiFePO₄ から Li を脱離し、FePO₄ を得た。次に Na₂SO₄ 水溶液系電解液を用いて、Na を挿入した。この過程で合成された NaFePO₄ は、結晶構造的にも電子構造的にも母体である LiFePO₄ に極めて類似している。すなわち、相境界における格子のリアレンジが相転移速度に大きく影響するとすれば、Li 挿入脱離より Na 挿入脱離の方が、活性化エネルギーが大きくなると予想される。そこで、この NaFePO₄ から Na イオンを脱離する方向に電位ステップ測定を行い、LiFePO₄ から Li イオンを脱離した 4 章の結果との比較を試みた。電位ステップ測定は 10–35 °C の温度で測定し、電位ステップ測定より Avrami プロットを求め、さらに、アレニウスプロットから活性化エネルギーを求めた。その結果、Na 系の活性化エネルギーはほぼゼロであり、水性 Li 系の活性化エネルギーと同等かそれよりも低いことが判明した。もし、相境界における格子の再配列が相転移挙動の転移速度を支配するとすれば、格子体積変化が Li 系に比べて約 2 倍の Na 系で、Li 系より低い活性化エネルギーを示すことは考えにくい。このことから FePO₄ をホストとする二相共存系においては、相境界における格子の再配列は十分に速く、相転移速度は他の要素によって支配されると推察される。Li 系と Na 系における界面電荷移動過程を比較考察すると、イオン半径の大きな Na カチオンは、溶媒（この場合は水）との相互作用が Li カチオンよりも低く、溶媒和・脱溶媒和障壁は、対応する Li 系の溶媒和・脱溶媒和障壁よりも低いと考えられる。このことは、電位ステップ実験において Na 系の活性化エネルギーが Li 系よりも低かったことを説明する、有力な因子である。すなわち、第 5 章の結果により、相転移挙動における電荷移動過程の影響があることを、より確実に説明できる

これらの結果から、高出力用途の電池として、水系 Na イオン電池が有望であることが示唆された。水系では、イオン伝導度の高さがよく言われるが、実は界面電荷移動が速いことも、利点だと言える。水系ナトリウムイオン電池が特に出力特性が期待できる。

第6章では相転移時の相境界における格子のリアレンジは速く、界面電荷移動などの相転移速度全体を支配する他の要素があるという第4章・第5章の結果を受けて、全固体電池における LiFePO_4 電極の相転移挙動の解明を目指した。一般に、固体/液体界面は溶媒和/脱溶媒和過程があるが、しかし固体/固体界面では溶媒和/脱溶媒和過程が伴わない。そこで、溶媒和/脱溶媒和過程を伴わない全固体電池と電解液との活性化エネルギーを比較することで、溶媒和/脱溶媒和過程がどの程度の影響を持つかの検討を試みた。また、電極/電解液界面の電荷移動においては、溶媒和/脱溶媒和過程に大きなエネルギー障壁があることが報告されており、この影響を見ることができる。全固体電池に対して、電位ステップ測定を行い、電位ステップ幅は電解液の測定時と同様に行った。25°Cで電位ステップ測定を行い、求めたAvramiプロットから相転移が反応速度論全体を支配し、全固体電池における相転移は、電解液系と同様に1次の反応速度論で表されることが分かった。現状のところ、温度を変化させた実験による活性化エネルギーの導出には至っていないが、実験結果を電解液系と比較することで、相転移挙動における界面の影響をより明らかにできることが期待される。

以上を総括すると、二相共存反応系に属するリン酸鉄リチウム LiFePO_4 電極の相転移挙動の検討から、相境界における格子リアレンジは速く、相転移に伴うリチウム挿入脱離反応の中に含まれる、電極/電解質界面における電荷移動抵抗が、相転移挙動全体に影響することが示された。またその結果から、高出力用途の電池として、水系Naイオン電池が有望であることが示唆された。他に二相共存系電極の反応速度に影響を与える因子としては、活物質粒子の大きさや電極全体のイオン/電子輸送等が考えられることから、これらを包括的に検討することで、より高出力の電池設計に資することができると考えられる。

本研究の主な成果としては、二相共存系をはじめとする他の系を含めた、電極反応の律速段階に、界面が効いてくることを提言した。水系では、イオン伝導度の高さがよく言われるが、実は界面電荷移動が速いことも、利点だと言える。水系ナトリウムイオン電池が特に出力特性が期待できる。