

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02076

研究課題名（和文）準安定相試料に立脚したリチウム・ナトリウムイオン蓄電池材料の革新

研究課題名（英文）Material Innovation for Li/Na Batteries with Metastable Phases

研究代表者

藪内 直明（Yabuuchi, Naoaki）

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80529488

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：低炭素社会の実現には、電気自動車の性能向上を実現する高エネルギー密度のリチウムイオン電池が求められている。本研究課題ではそのためのコア技術となるリチウムイオン電池用電極材料について、学術的な観点から”準安定化合物”をキーワードとした蓄電池材料設計指針の革新を実現し、その結果を元に新材料の創製を実現する。実際にリチウム過剰型の新規準安定相化合物の材料合成に成功し、従来材料と比較して高エネルギー密度が得られることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池を搭載した電気自動車の市場が世界中で拡大を続けている。また、再生可能エネルギーとしての太陽光発電の低コスト化が進んでおり、自然エネルギーのさらなる活用と脱炭素社会の構築が求められている。そのためには蓄電池の高性能化が求められており、本研究課題では、蓄電池の高性能化に繋がる準安定相材料の研究が得られており、これは、将来的な電気自動車の高機能化と脱炭素社会の実現に大きく貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Toward sustainable energy society, advanced electrode materials are necessary for Li-ion batteries with higher energy density. In this subject, innovative and metastable materials have been synthesized and evaluated as potential high capacity electrode materials. Metastable materials found in this subject deliver large reversible capacities as electrode materials, leading to the development of advanced Li-ion batteries in the future.

研究分野：固体化学

キーワード：蓄電池

### 1. 研究開始当初の背景

世界的な気候変動への対策を目指した二酸化炭素排出の削減、また、ディーゼルエンジンの不祥事と公害問題などをきっかけとして、自動車の脱内燃機関の動きと電動化が全世界で加速している。実際に、2016年度は世界中で50万台の電気自動車が発売され、今後も電気自動車市場のさらなる拡大が期待できる。電気自動車用途のリチウムイオン電池に着目すると、当初はスピネルマンガン型酸化物が使われていたが、現在ではより高エネルギー密度化が実現可能なニッケル・コバルト・マンガン三元系層状酸化物へと置き換わりつつある。三元系酸化物材料は2000年初頭に日本で誕生した層状酸化物材料であるが、理論的制約のため現行技術以上のエネルギー密度向上は不可能である。電気自動車のさらなる高性能化の実現のためには、この三元系層状酸化物を越えるエネルギー密度を持った材料の創製が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、学術的観点から“準安定化合物”をキーワードとして、リチウム・ナトリウムイオン電池用電極材料の設計指針の革新と材料創製を目的とする。これまで、世界中で多くの研究者が材料開発を行ってきた結果、新規材料発見の可能性は下がってきている。しかし、熱力学的準安定相試料は材料の合成が困難であることから、イオン交換法や高压合成などの一部の例外を除けば、その研究例は殆ど存在しない。申請者は過去3年に渡り、メカニカルミリングを用いた新規酸化物材料合成に取り組んできた。メカニカルミリングは一般的に各種合金や硫化物系材料など、機械的応力に対して変形し易い材料合成での適用例が一般的であった。しかし、申請者らは酸化物などの材料合成にもメカニカルミリングは非常に有用であることを見出し、これまでに多くの準安定相化合物の合成に成功してきた。実際に、電池性能として三元系酸化物材料を大きく上回る材料も見つかっており、今後のさらなる研究の進展により、電気自動車用のリチウムイオン蓄電池の高性能化だけでなく、ナトリウムイオン電池の高性能化と実用化にも繋がる事が期待できる。

### 3. 研究の方法

熱力学安定相、また、準安定相試料として $\text{LiMnO}_2$ と $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ や $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の固溶体となる組成の材料が合成可能かどうかについて、詳細な検討を行った。熱力学安定相は焼製法を用いて、準安定相試料はメカニカルミリング処理により合成を行った。X線回折測定を用いてこれらの試料の結晶構造を確認した。合成した試料を正極活物質として用い、導電材にアセチレンブラック、バインダーにPVdF、集電体にはアルミ箔を用いて合材電極を作製した。電気化学特性は二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験により評価した。電解液には1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 30:70$  vol%を用いた。

### 4. 研究成果

これまで、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ と $\text{LiMnO}_2$ の固溶体材料が合成可能かどうか検討を行ってきた。[1]しかし、当該材料は高容量化を実現するためには温度を上げた条件で充放電することが必要であった。このような問題点の解決を実現するため、粒子のナノサイズ化を行った。その結果、Fig. 1 に示すように室温でも非常に大きな可逆容量が得られることが確認された。さらに、 $\text{Ti}^{4+}$ を $\text{Mn}^{4+}$ で置換した準安定相試料も比較として合成したところ、可逆性が大きく低下し、イオン結合性の高いTiの存在が構造安定性と反応の可逆性に大きく影響していることが確認された。これら現象の詳細については文献 [2] において公表している。

次に、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ と $\text{LiMnO}_2$ をメカニカルミリング処理することで得られた試料( $\text{Li}_{7/6}\text{Mn}_{3/2}\text{P}_{1/6}\text{O}_2$ )は低結晶性の岩塩型構造となることが確認された。また、同試料は熱処理により、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ と $\text{LiMnO}_2$ に偏析することから準安定相試料であることが確認された。同試料について、各種の実験的な測定法と理論的な計算手法を組み合わせた解析の結果、リンが岩塩型の $\text{LiMnO}_2$ に実際に固溶していることも確認されている。[3]

Figure 2 には、上限電圧を変更させた $\text{Li}_{7/6}\text{Mn}_{3/2}\text{P}_{1/6}\text{O}_2$ の放電曲線を示す。Fig.1 より、5.2 V まで電圧を上げることで300 mA

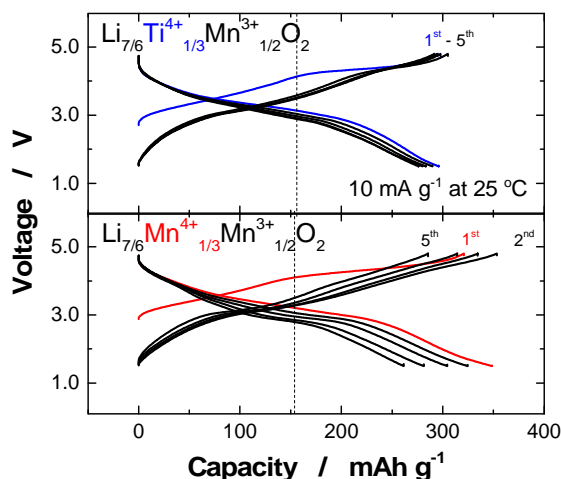


Fig. 1. Electrochemical properties of nanosized  $\text{Li}_{7/6}\text{Ti}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_{7/6}\text{Mn}^{4+}_{1/3}\text{Mn}^{3+}_{1/2}\text{O}_2$ .

$\text{h g}^{-1}$  を超える高容量が得られることが分かった。さらに、上限電圧を下げることで、容量維持率が向上することも確認されている。次に、 $\text{Li}_{7/6}\text{Mn}_{3/2}\text{P}_{1/6}\text{O}_2$  についてマンガンイオンの充放電時における電荷補償機構を調べるために、X線吸収分光法を用いてマンガンイオンの電子状態の変化を測定した。Fig. 3 より、マンガンイオンの K 吸収端スペクトルは充電に伴い、高エネルギー側にシフトしていることが確認され、これはマンガンイオンが 3 価から 4 価に酸化していることを示す結果である。1.5 V まで放電を行うことで K 吸収端スペクトルは低エネルギー側へとシフトし、マンガンが 3 価へと還元されることが確認された。これは、一部の酸素が脱離し、結晶構造の再構築が進行することを示唆する結果である。また、酸素脱離だけではなく、充電時に酸素が電荷補償に寄与することも酸素の K 吸収端のスペクトルの *Operando* 観測結果から確認されている。[3] 一方、第一原理計算の結果、リンと結合している酸素は共有結合性が高いため、酸化されにくい傾向にあることが確認されており、このことにより、酸素が酸化された際の不安定化と酸素二量体の形成を抑制する傾向にあることが確認されている。このような結果は準安定試料特有の現象であるといえ、今後、さらに、詳細なナノ構造と電気化学特性に影響する各種の因子について明確となれば、次世代の高エネルギー密度材料設計の新しい指針になることが期待できる。

これらの研究成果は、Co や Ni といった元素を利用することなく、資源が豊富な Mn をベースとして構成された次世代の高エネルギー密度蓄電池材料の実現に繋がるものであるといえる。これらの結果は下記文献として受理されたものであり、学術的にも高く評価された成果であるといえる。

#### 参考文献

- 1) **N. Yabuuchi**, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi, and T. Ohta, *Nature Communications*, **7**, 13814 (2016).
- 2) Y. Kobayashi, M. Sawamura, S. Kondo, M. Harada, Y. Noda, M. Nakayama, S. Kobayakawa, W. Zhao, A. Nakao, A. Yasui, H. B. Rajendra, K. Yamanaka, T. Ohta, and **N. Yabuuchi**, *Materials Today*, **37**, 43-55, (2020)
- 3) M. Sawamura, S. Kobayakawa, J. Kikkawa, N. Sharma, D. Goonetilleke, A. Rawal, N. Shimada, K. Yamamoto, R. Yamamoto, Y. Zhou, Y. Uchimoto, K. Nakanishi, K. Mitsuhashi, K. Ohara, J. Park, H. R. Byon, H. Koga, M. Okoshi, T. Ohta and **N. Yabuuchi**, *ACS Cent. Sci.*, **6**, 2326 (2020).

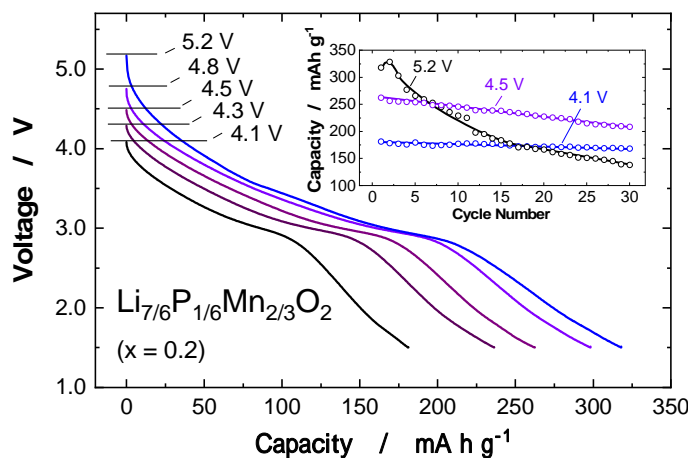


Fig. 2. Electrochemical properties of  $\text{Li}_{7/6}\text{Mn}_{2/3}\text{P}_{1/6}\text{O}_2$  with different cut off voltages in Li cells.

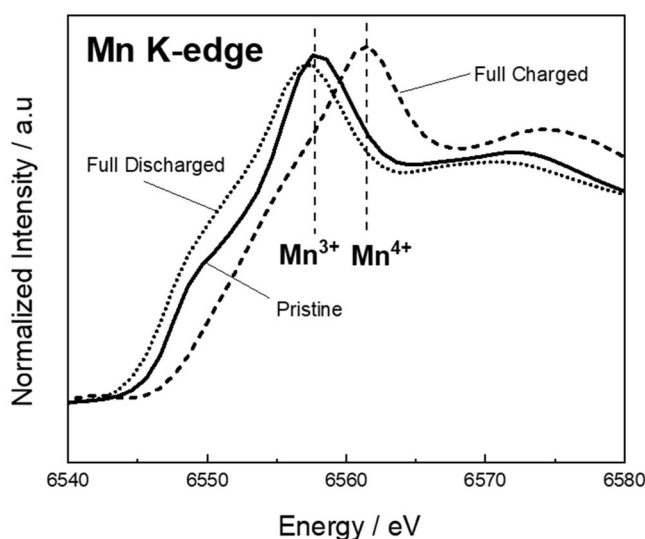


Fig. 3. Change in manganese K-edge XAS spectra of  $\text{Li}_{7/6-y}\text{Mn}_{2/3}\text{P}_{1/6}\text{O}_2$  on the initial charge/discharge process.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sawamura Miho, Kobayakawa Sho, Kikkawa Jun, Sharma Neeraj, Goonetilleke Damian, Rawal Aditya, Shimada Nanaka, Yamamoto Kentaro, Yamamoto Rina, Zhou Yingying, Uchimoto Yoshiharu, Nakanishi Koji, Mitsuhashi Kei, Ohara Koji, Park Jiwon, Byon Hye Ryung, Koga Hiroaki, Okoshi Masaki, Ohta Toshiaki, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 6
2. 論文標題 Nanostructured LiMnO <sub>2</sub> with Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Integrated at the Atomic Scale for High-Energy Electrode Materials with Reversible Anionic Redox	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Central Science	6. 最初と最後の頁 2326 ~ 2338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscentsci.0c01200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kobayashi Tokio, Zhao Wenwen, Rajendra Hongahally Basappa, Yamanaka Keisuke, Ohta Toshiaki, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 16
2. 論文標題 Nanosize Cation Disordered Rocksalt Oxides: Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> -NaMnO <sub>2</sub> Binary System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 1902462 ~ 1902462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.201902462	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Yuki, Sawamura Miho, Kondo Sayaka, Harada Maho, Noda Yusuke, Nakayama Masanobu, Kobayakawa Sho, Zhao Wenwen, Nakao Aiko, Yasui Akira, Rajendra Hongahally Basappa, Yamanaka Keisuke, Ohta Toshiaki, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 37
2. 論文標題 Activation and stabilization mechanisms of anionic redox for Li storage applications: Joint experimental and theoretical study on Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> ?LiMnO <sub>2</sub> binary system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Today	6. 最初と最後の頁 43 ~ 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matmod.2020.03.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 SHIMIZU Soma, RAJENDRA Hongahally Basappa, WATANUKI Ryuta, YABUUCHI Naoaki	4. 巻 87
2. 論文標題 Li/Na Storage Properties of Disordered Carbons Synthesized by Mechanical Milling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 276 ~ 280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.19-00029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Takahito, Sato Kei, Zhao Wenwen, Kajiya Yoshio, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 6
2. 論文標題 Metastable and nanosize cation-disordered rocksalt-type oxides: revisit of stoichiometric LiMnO <sub>2</sub> and NaMnO <sub>2</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 13943 ~ 13951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta03667e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Nanami, Ikeuchi Issei, Natsui Ryuichi, Nakura Kensuke, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 2
2. 論文標題 Improved Electrode Performance of Lithium-Excess Molybdenum Oxyfluoride: Titanium Substitution with Concentrated Electrolyte	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1629 ~ 1633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yabuuchi Naoaki	4. 巻 19
2. 論文標題 Material Design Concept of Lithium Excess Electrode Materials with Rocksalt Related Structures for Rechargeable Non Aqueous Batteries	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 690 ~ 707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.201800089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhao Wenwen, Tsuchiya Yuka, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 3
2. 論文標題 Influence of Synthesis Conditions on Electrochemical Properties of P2 Type Na Fe <sub>2/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> for Rechargeable Na Batteries	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Small Methods	6. 最初と最後の頁 1800032 ~ 1800032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smt.201800032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 14件 / うち国際学会 14件）

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Nanostructured High-capacity Positive Electrode Materials
3. 学会等名 NANO KOREA 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Nanostructured Rocksalt-Based Positive Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries
3. 学会等名 PRIME 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Oxides/oxyfluorides-based Electrode Materials for Na Storage Applications
3. 学会等名 45th International conference and exposition on advanced ceramics and composites (ICACC2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Mn-based electrode materials for high-energy rechargeable Li/Na batteries
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2019 Annual Meeting (APSMR 2019 Annual Meeting) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Factors Affecting Reversibility of Anionic Redox for Li-excess Metal Oxides as Positive Electrode Materials of Lithium Batteries
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Development of New Niobium-based Oxides for High-capacity Positive Electrode Materials
3. 学会等名 Niobium-based Materials for Batteries and Advanced Electrochemical Energy Storage (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Nanostructured Mn-Based High-Capacity Positive Electrode Materials
3. 学会等名 International conference for advanced cathodes in lithium & sodium ion batteries (ICAC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Charge Compensation by Cationic/Anionic Redox for High-Capacity Positive Electrode Materials
3. 学会等名 233rd ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Anionic and Cationic Redox Reaction for Rechargeable Li/Na Batteries
3. 学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Cationic/Anionic Redox with Li-Excess Cation-Disordered Rocksalt Oxides for Non-Aqueous Batteries
3. 学会等名 The International Union of Materials Research Societies; International Conference on Electronic Materials 2018 (IUMRS-ICEM 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 High-capacity positive electrode materials with cationic/anionic redox for non-aqueous batteries
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials, SSDM2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Ligand Hole Creation on Li-Excess Cation-Disordered Rocksalt Oxides for Rechargeable Li/Na Batteries
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials; ICEAN-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Ti-based Negative Electrodes for Sodium Batteries
3. 学会等名 The 5th International Conference on Sodium Batteries (ICNaB2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Lithium-excess electrode materials with cation-disordered rocksalt structure for high-energy rechargeable lithium batteries
3. 学会等名 Hong Kong Symposium of Batteries (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>高エネルギー密度蓄電池材料の発見  <a href="https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/23776/detail.html">https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/23776/detail.html</a></p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------