

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05302

研究課題名（和文）金属欠損を利用した層状酸化物の新たな高容量発現機構の解明

研究課題名（英文）Investigation of a new high-capacity mechanism of layered oxides using deficiency in metal site

研究代表者

石田 直哉（Ishida, Naoya）

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・准教授

研究者番号：60712239

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池の高容量化を目的に、その正極材料に関して研究を行った。これまで正極材料には層状岩塩型構造の物質がしばしば用いられてきており、その特性に限界の兆しがあった。本研究は、層状構造を構成する各層の中に、部分的に欠損を導入することで特性の限界を高めることに挑戦した。欠損を持つNa化合物に着目して、その量を調整することで欠損量を制御した。加速器施設を用いた高度解析技術により、欠損量をおおよそ制御できることが確かめられた。電池を試作して容量を計測すると、欠損量と容量に正の相関があることを確かめられた。本成果を利用することで、リチウムイオン電池の容量をさらに拡大できることが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義はリチウムイオン電池の容量を高めるための新しい機構を検証することである。特に正極材料は希少金属を用いるため高価であり、わずかな工夫によって容量を高めることが求められる。本研究によって明らかになった金属欠損の導入方法は極めて簡便であり、これまでの電池容量を容易に高めることができる。電池容量が高まればEV化の普及が促進され、CO2排出量の抑制につながる。カーボンニュートラルの達成に向けて、世界的に必要とされる技術が開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：For the purpose of increasing the capacity of lithium-ion batteries, this study conducted research on their positive electrode materials. So far, a material having a layered rock salt structure has often been used as a positive electrode material, and there are signs that its characteristics are limited. In this study, we tried to raise the limit of the characteristics by introducing a partial defect in each layer constituting the layered structure. Focusing on the Na compound having a defect, the amount of the defect was controlled by adjusting the amount. It was confirmed that the amount of defects can be roughly controlled by advanced analysis technology using an accelerator facility. When the battery was prototyped and the capacity was measured, it was confirmed that there was a positive correlation between the amount of defects and the capacity. By utilizing this result, it is expected that the capacity of the lithium-ion battery can be further expanded.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 正極材料 結晶構造 局所構造 放射光X線 中性子

1. 研究開始当初の背景

まず、リチウムイオン電池はいくつかの部材から構成され、その一つが正極である。1991年に日本の企業によって初めて実用化されたリチウムイオン電池では、 LiCoO_2 が正極材料として利用された。 LiCoO_2 は、一般式 ABX_2 で表されて、塩化ナトリウム(岩塩)型構造の一般式AXと関連する。層状岩塩型の結晶学的特徴は、岩塩型のAサイトが秩序化してAサイトとBサイトに分離した、秩序岩塩相と位置付けられる。秩序配列によりLiイオンとCoイオン、そして酸化物イオンがいずれも層状に配列して、Liイオンは層内から系の外部へ脱離と挿入を可逆的に行うことが出来る。Liイオンの脱離と挿入は、Coイオンの酸化還元が駆動力であるため、電子の貯蔵と放出を繰り返せることを含意する。これが蓄電池としての作動原理である。

正極材料の研究は、 LiCoO_2 のCoの一部をNiやMnに元素置換して特性を向上する試みがなされてきた。Coは希少元素であるため、資源的に豊富なMnを主体とした LiMnO_2 が考案されたが安定相として合成されないことが課題であった。Armstrongら(Nature, 1996)は安定相である NaMnO_2 を合成した後に、 150°C 程度の低温下でNaとLiをイオン交換することで、準安定な LiMnO_2 の合成に成功した。しかしこの物質は充放電に伴い、部分的にスピネル型構造に転移するため、いまだ実用的なMn系層状岩塩型正極材料は見つかっていない。

このような背景より、本課題の研究開始までにあらかじめMnにNiとTiを種々の組成で置換することを検討して、極めて安定な $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_2$ の合成に着手した。イオン交換法によって合成するとLiの組成が0.6 pfu程度と1.0よりも顕著に低いことが問題であったが、化学的Liイオン挿入法を新たに開発することで $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ という新規正極材料の開発に成功した(Ishida *et al*, Chem. Lett., 2012; J. Power Sources, 2013)。この物質は、放電容量が理論容量よりも高く組成によっては300 mAh/gを超える大容量を示した。実用的な多くの正極材料が200 mAh/g以下で作動することから、低コストかつ大容量な正極材料として有望であることが明らかにされた。実容量が理論容量より大きい、ということは化学式に誤りがあるか、想定と異なる電気化学反応が生じていることを示唆する。本課題の研究開始時点では、金属元素の酸化数をXAFSや酸化還元滴定によって精密に分析することで、遷移金属サイト(Bサイト)に欠損があることを突き止めた。これにより理論容量が修正され、実容量と適合する化学式の決定に成功した。遷移金属欠損の起源は、イオン交換前の $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 成分にあると考えられる。 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ は $\text{Na}_{4/7}\text{Mn}_{6/7}\square_{1/7}\text{O}_2$ (\square : 空孔, Fig. 1)と変換表記され、空孔を有することがわかる。ここで合成時に $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 成分の量を調整することで空孔量を制御して、マンガン系正極材料の特性を改善する可能性が期待される

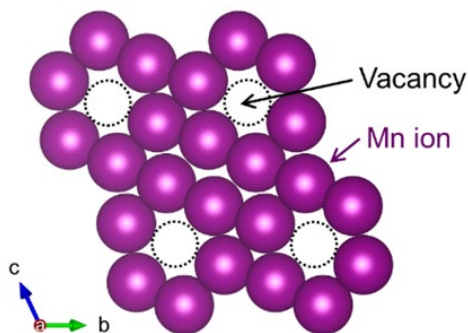


Fig. 1 $\text{Na}_{4/7}\text{Mn}_{6/7}\square_{1/7}\text{O}_2$ のbc面における原子配列 (\square : Vacancy)

2. 研究の目的

以上の背景に基づき、本研究は $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_2$ 系正極材料において、金属欠損濃度と欠損分布が電池特性に及ぼす影響を解明することを目的とした。さらに、その過程で金属欠損濃度とその分布を制御する技術を検討することを目的とした。以上の検討から、リチウムイオン電池正極特性に優れた金属組成を明らかにし、層状岩塩型正極材料に金属欠損を導入することで、従来よりも優れた正極材料を開発する知見を得ることを最終目標とした。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成と電池特性の評価

目的物質の前駆体は化学式を $x\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7 - (1-x)\text{Na}_{2/3}\text{MeO}_2$ (Me: Mn, Ni, Ti)で表現し、その組成において $x = 0$ から1.0まで0.1刻みで合成する。前駆体の合成は、(Mn, Ni, Ti)複合水酸化物を共沈法によって調整し、その後Na塩と混合した後に大気中 500°C で焼成した。目的物質は、Na前駆体に対して大過剰のLiBrを溶かしたエタノール中でNa/Liイオン交換することによって合成された。Mn, Ni, Tiの組成比は8:1:1の比率を中心に合成した。合成フロー及び試料の略称をFig. 2に示す。

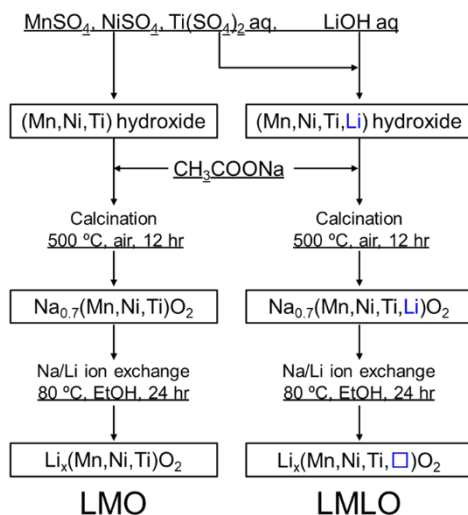


Fig. 2 $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_2$ 系正極材料の合成

電池特性はリチウム金属負極を用いたハーフセルにおいて評価した。多くの正極材料と同様の条件で評価して、特性の高い試料の金属組成を調査した。

(2) 化学式の決定と金属欠損濃度の評価

合成された Na 前駆体とイオン交換体は、いずれも X 線粉末回折 (XRD)、ICP-AES、酸化還元滴定を行い、結晶構造の確認と電気的中性条件を用いた酸素組成の算出を行った。一方、ICP-AES では、目的物質に含まれる金属元素の組成比が測定できるため、陽イオンの組成を決定できる。さらに、酸化還元滴定を行うことで、遷移金属元素 (Mn, Ni, Ti) の平均価数を評価する。以上より、陽イオンの電荷の総和が見積もられるため、その正電荷を中和するような酸化物イオンの濃度を決定できる。このようにして、金属欠損濃度を含めた精密な化学式を決定した。また、遷移金属の価数は、XAFS によっても評価しており、酸化還元滴定の結果と矛盾がないことを確かめた。

(3) 結晶構造解析と局所構造解析

Li や酸素は軽元素であるため、電子によって散乱される X 線の回折強度は低い。また Mn と Ni と Ti は周期律表から明らかのように、総電子数が近い X 線の散乱能がほぼ同じである。このことから、X 線よりも原子核あるいは核磁気によって散乱される中性子の方が構造解析に適す。そこで中性子回折および全散乱実験も行った。得られた中性子回折図形にリートベルト法を適用して結晶構造解析を行うことで、金属欠損の妥当性を検討する。また、リートベルト法は、周期性を持たないと解析できないため、中性子全散乱によって得られたデータを二体分布関数へとフーリエ変換することで、金属欠損の配列を含めた局所構造解析を実施した。解析には、PDF 解析 (PDFgui) を用いた。

4. 研究成果

$x\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7-(1-x)\text{Na}_{2/3}\text{MeO}_2$ (Me: Mn, Ni, Ti) 組成において、本研究は $x = 0.6, 0.7, 0.8$ を合成した。さらに、遷移金属欠損を制御することを目的に遷移金属 Me に Li を加えた組成も調整した。以上 6 試料は XRD と ICP-AES によって所定の Na 前駆体であることが確かめられた。特に、Li を事前に仕込んだ試料は目的組成通りであることが確かめられた。これらの試料を Na/Li イオン交換することで、目的の物質を合成した。

ICP-AES によって各試料の金属組成を評価して、さらにモル塩を用いた酸化還元滴定を実施することで、陽イオンに由来するすべての正電荷を定量した (Table 1)。酸化物イオン濃度は電気的中性を満たすことを仮定して決定した。その結果、Li を事前に仕込むことによってあらかじめ遷移金属層内に Li が導入された物質が合成され、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ のような Li 過剰型の正極材料と類似の層状配列を形成できる可能性を示唆した。そこで Spring-8 の放射光 X 線回折実験と J-PARC の中性子回折実験を実施して、得られた回折図形についてリートベルト法によって結晶構造を評価した。その結果、いずれの試料も遷移金属欠損による構造モデルを用いて解析することでより良い解析精度が得られたことから、遷移金属欠損が存在することが確認された。さらに Li を事前に仕込んだ試料では事前に仕込んだ Li が遷移金属層内に配置されることで解析精度が高まったことから共沈法において Li を導入することで遷移金属層へ Li が導入されることを支持した (Fig. 3)。

したがって、Li 過剰相と類似の結晶構造がイオン交換法によっても得ることができ、Li 過剰ではなくても同様の物質が合成できることが判明した。このことは、Li 過剰相が 1 サイクルの充放電を経た後に生じる可逆的な正極材料を直接合成できる可能性を示唆する。

各試料について充放電試験を実施した。一部の組成

Table 1 Li(Mn,Ni,Ti)O₂系正極材料の金属組成と遷移金属価数

	Li	Na	Mn	Ni	Ti	Valence
LMO06	0.63	0.04	0.79	0.12	0.09	3.5
LMLO06	0.68	0.03	0.79	0.12	0.09	3.7
LMO07	0.63	0.04	0.84	0.09	0.06	3.4
LMLO07	0.67	0.03	0.84	0.09	0.07	3.8
LMO08	0.59	0.03	0.90	0.06	0.04	3.4
LMLO08	0.61	0.04	0.90	0.06	0.05	3.7

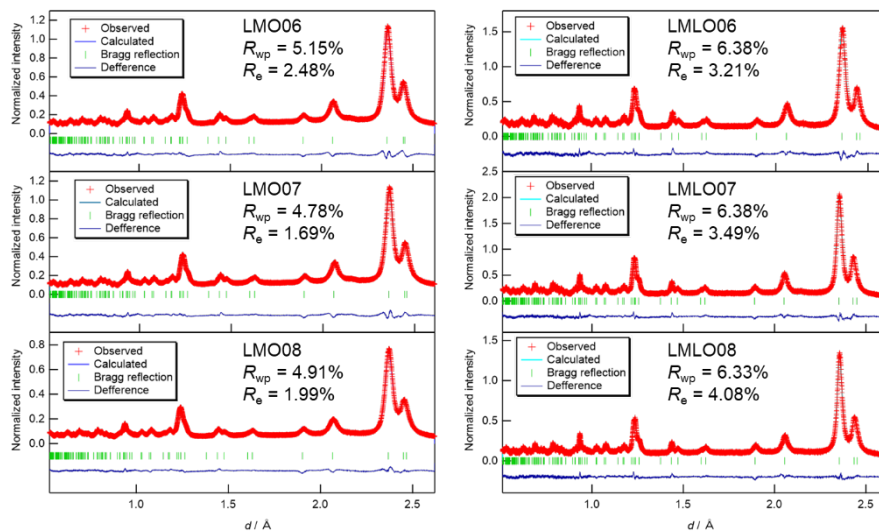


Fig. 3 Li(Mn,Ni,Ti)O₂系正極材料の中性子回折図形に対するリートベルト解析

は Ishida et al., J. Solid State Electrochem., 25, 1319-1326 (2021)で紙上発表しており、放電容量が約 250 mAh/gを示す。さらに、本課題の最終成果として遷移金属に Li を導入した LMO 系試料においては、放電電圧と容量が向上することが明らかとなり、正極材料のエネルギー密度を向上させる機能があることが判明した (Fig. 4)。

特に Mn 量が多い組成の場合、電圧の向上が大きいことから、局所的に Li_2MnO_3 型構造に類似した構造と考えられる。そこで放射光 X 線全散乱を測定して、二体

分布関数 $G(r)$ を導出して PDF 解析を実施することで結晶構造とは異なり、周期性に束縛されない原子配列を検討した。リートベルト解析の結果に基づく構造情報から局所構造モデルを作成して解析したが、実験値に対して十分な解析精度 ($R_w < 10\%$) は得られなかったが遷移金属層内に Li を導入することで解析精度が高まることは確かめられた (Fig. 5)。

PDF 解析によって得られた局所構造において、 MnO_6 八面体をはじめとした MeO_6 八面体それぞれについて、正八面体からのずれ、すなわち歪を調べた結果、 NiO_6 八面体と TiO_6 八面体は正八面体に近く、構造を維持する役割が予測された。一方、 MnO_6 八面体は歪が顕著に大きく、 Mn^{3+} のヤーンテラー効果によると考えられる。また、電圧が高い組成ほど MnO_6 八面体の歪は小さく、規則配列的な局所構造を示した。以上の解析によって、Ni は構造を維持する機能を持ち、Ti は四価であることから構造を維持すると同時に遷移金属欠損を保つ機能を有し、Mn は放電電圧を決める元素であると結論づけられる。 Li_2MnO_3 系正極材料では Mn-Ni-Co を用いた組成が多々報告されているが、各元素の機能が不明瞭であることから、本研究によって達せられた研究手法を適用することで、同様に解釈が可能になり次世代におけるリチウムイオン電池の発展に貢献されることが考えられる。

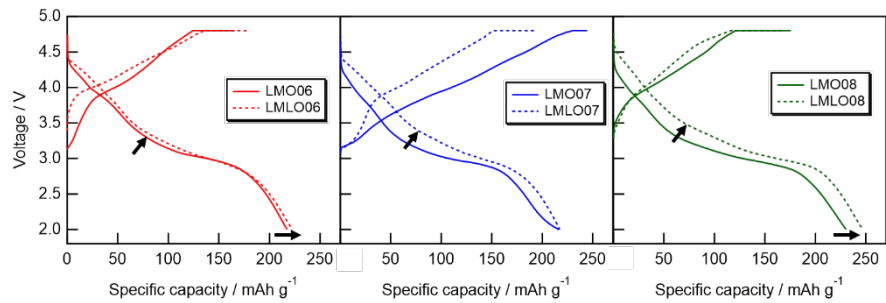


Fig. 4 Li(Mn,Ni,Ti)O₂系正極材料の初回サイクルの充放電曲線

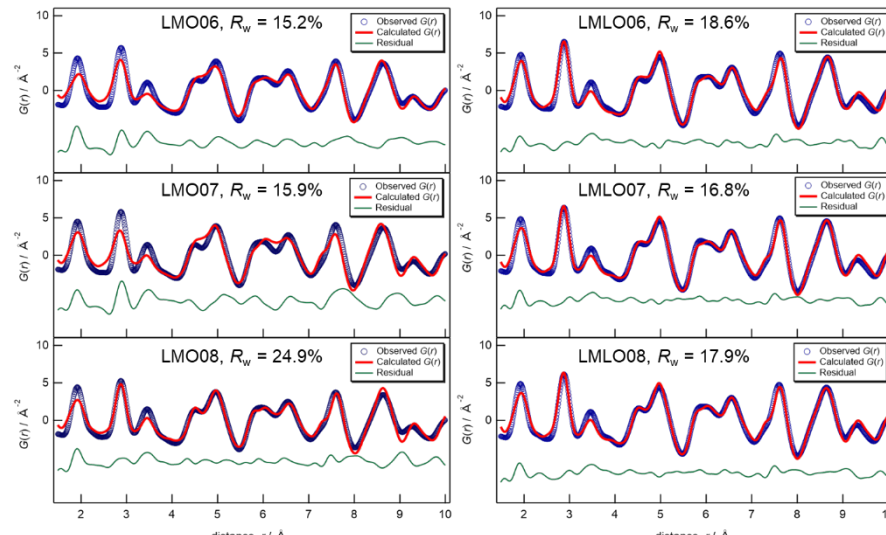


Fig. 5 Li(Mn,Ni,Ti)O₂系正極材料の二体分布関数に対するPDF解析

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naoya Ishida, Kotaro Kawagoe, Naoto Kitamura, Junji Akimoto, Yasushi Idemoto	4. 巻 25
2. 論文標題 Average and local structure analysis of Na/Li ion-exchanged $\text{Li}_x(\text{Mn,Ni,Ti})\text{O}_2$ using synchrotron X-ray and neutron sources	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 1319-1326
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10008-021-04909-x	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 Ishida Naoya, Miyazawa Kazuki, Kitamura Naoto, Akimoto Junji, Idemoto Yasushi	4. 巻 325
2. 論文標題 Average and local structure analysis of metastable $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ by synchrotron X-ray and neutron sources	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 209 ~ 213
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ssi.2018.08.015	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12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 淵 智洸, 石田 直哉, 北村 尚斗, 秋本 順二, 井手本 康
2. 発表標題 Liイオン電池正極材料 $\text{Li}_x(\text{Mn,Ni,Ti})_{1-x}\text{O}_2$ の遷移金属欠陥の制御と 平均・局所構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 淵 智洸, 石田 直哉, 北村 尚斗, 秋本 順二, 井手本 康
2. 発表標題 Liイオン電池正極材料 $\text{Li}_x(\text{Mn,Ni,Ti})_{1-x}\text{O}_2$ と $\text{Li}_x(\text{Mn,Ni,Ti,Li})\text{O}_2$ の合成及び 正極特性と平均・局所構造解析
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 淵 智洸, 石田 直哉, 北村 尚斗, 秋本 順二, 井手本 康
2. 発表標題 Li二次電池正極材料 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Li})\text{O}_2$ の合成と正極特性及び平均・局所構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ISHIDA Naoya; KITAMURA Naoto; IDEMOTO Yasushi; AKIMOTO Junji
2. 発表標題 Average and Local Structure and Chemical Analysis of $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Ti})_x\text{O}_2$ Prepared by Na/Li Ion Exchange
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 石田 直哉, 淵 智洸, 北村 尚斗, 井手本 康
2. 発表標題 イオン交換によって合成された $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})_{1-x}\text{O}_2$ の金属欠損と結晶構造解析及び正極特性
3. 学会等名 第21回 化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 淵 智洸, 石田 直哉, 北村 尚斗, 秋本 順二, 井手本 康
2. 発表標題 イオン交換体 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})_{1-x}\text{O}_2$ の結晶構造解析による金属欠損の検討と正極特性
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 淵 智洸、石田 直哉、北村 尚斗、秋本 順二、井手本 康
2. 発表標題 イオン交換された $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})_{1-02}$ の正極特性と局所構造解析
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川越 康太郎、石田 直哉、北村 尚斗、秋本 順二、井手本 康
2. 発表標題 Na/Liイオン交換による $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})_{02}$ の平均・局所構造解析とそのイオン挿入体の合成法及び充放電特性の検討
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川越 康太郎、石田 直哉、北村 尚斗、秋本 順二、井手本 康
2. 発表標題 Na/Liイオン交換による $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})_{02}$ の化学組成の検討と平均・局所構造解析
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川越 康太郎、石田 直哉、北村 尚斗、秋本 順二、井手本 康
2. 発表標題 放射光X線と中性子線を併用した準安定 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})_{02}$ の平均・局所構造解析
3. 学会等名 日本中性子科学会 第18回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川越 康太郎, 石田 直哉, 北村 尚斗, 秋本 順二, 井手本 康
2. 発表標題 放射光X線と中性子線を併用した準安定 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_2$ の金属欠損及びLi配位環境の解明
3. 学会等名 電気化学会 第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ISHIDA Naoya, FUCHI Tomohiro, AKIMOTO Junji, KITAMURA Naoto, TERASHIMA Chiaki, IDEMOTO Yasushi
2. 発表標題 Electrochemical Performance and Average and Local Structure Analysis for $\text{Na}_2/3\text{MnO}_7/3\text{-Na}_2/3\text{Mn}_1/2\text{Ni}_1/4\text{Ti}_1/4\text{O}_2$ solid solution
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------