

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05017

研究課題名（和文）不規則岩塩型構造に潜在する局所秩序の解明に基づく蓄電池用電極材料の設計

研究課題名（英文）Design of electrode materials of rechargeable batteries based on elucidation of local orderings in disordered rocksalt structure

研究代表者

北村 尚斗 (Kitamura, Naoto)

東京理科大学・理工学部先端化学科・准教授

研究者番号：10453812

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池の正極材料として、本研究では高放電容量を示す不規則岩塩型構造のリチウム過剰遷移金属酸化物に注目し、全散乱データを用いた逆モンテカルロモデリングにより、正極材料における原子配列の局所秩序を検討した。その結果、リチウムと遷移金属が局所的なクラスターを形成しており、その局所構造は遷移金属の種類に依存することが明らかになった。このような構造の変化が正極特性に影響を及ぼすと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代のリチウムイオン電池用正極材料として注目されている不規則岩塩型正極材料には、その原子配列（局所構造）に不明な点が多く残されていた。本研究ではその原子配列を可視化する新たな解析方法を確立し、複数の正極材料について系統的な解析を実施したため、学術的意義がある。また、低炭素社会の実現に向けてリチウムイオン電池の用途が拡大しているという社会的背景を考慮すると、得られる成果が持つ波及効果は大きい。

研究成果の概要（英文）： This study focused on lithium-rich transition-metal oxides with a disordered rocksalt structure as positive-electrode materials for lithium ion batteries. By a reverse Monte Carlo modelling using total scattering data, we investigated local atomic ordering in the oxides. As a result, it was found that lithium and transition-metal ions formed local clusters, and the local structure depended on the transition-metal species. Such a change in the structure is considered to have an influence on positive-electrode properties.

研究分野：固体化学

キーワード：リチウムイオン電池 正極材料 原子配列 中性子全散乱 X線全散乱 不規則岩塩

1. 研究開始当初の背景

近年、低炭素社会の実現が国際的な課題となっており、エネルギーの有効利用に対する社会的要請が高まっている。このような背景から、これまで小型ポータブル機器用の電源として用いられてきたリチウムイオン電池の活用による再生可能エネルギーの貯蔵や電気自動車の開発が精力的に進められており、リチウムイオン電池の用途は多様化しつつある。これに伴い、電池の構成部材にも更なる高性能が求められるようになり、正極材料の高エネルギー密度化が重要課題の1つとしてあげられている。この問題を解決するため新規材料の探索が精力的に行われており、次世代の正極材料の候補として Li_2MnO_3 と LiMO_2 (M : 遷移金属) の固溶体である Li_2MnO_3 - LiMO_2 系リチウム過剰層状酸化物が注目されている。この一連の酸化物は 250 mA h g^{-1} 以上という既存の正極材料よりも高い充放電容量を示すため有望視されているが、初回充放電時の低い充放電効率や充放電サイクルに伴う放電電位の低下が問題とされており、実用化に向けた課題も多く存在している。

そこで、他の固溶体も精力的に研究されるようになり、 Li_3NbO_4 や Li_2TiO_3 を母体とする固溶体 [$\text{Li}_{1+x}(\text{Nb}, M)_{1-x}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$ など)、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ と表記可能] が報告され、大きな注目を集めている。これらの物質の中には、上記の層状構造の固溶体に匹敵する放電容量を示すものもあり、新たな正極材料の有望な候補と考えられている。しかし、その正極特性は遷移金属の種類や組成に大きく依存することが明らかになっており、新規材料の設計指針が確立されているとは言い難い。その理由の1つとして、 Li_3NbO_4 や Li_2TiO_3 を母体とする固溶体はカチオンの配列に周期性(並進対称性)がない不規則岩塩型構造を有しており、層状構造の酸化物のように明瞭なリチウムイオンの拡散経路を持たず、原子配列と正極特性(リチウムイオンの脱離・挿入機構)の相関関係が明瞭ではないことがあげられる。したがって、新規正極材料の創製に資する新たな原子配列の解析方法の確立が期待されている。

2. 研究の目的

このような社会的・学術的背景から、本研究ではリチウムイオン電池の正極材料として $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb}, M)_{1-x}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ などの不規則岩塩型構造のリチウム過剰遷移金属酸化物に注目し、その原子配列を解明する新たな解析手法の確立と材料設計へのフィードバックを試みた。既述のとおり、これらの材料におけるカチオン(リチウムイオンと遷移金属イオン)の配列には周期性がないため、一般的な Bragg ピークを用いた結晶構造解析(平均構造解析)ではカチオンの分布や各カチオン周辺の構造(局所構造)は明らかにならない。そこで、本研究では中性子・X線全散乱測定を行い、周期性のない構造の情報を含む2体分布関数(Pair distribution function: PDF)を取得した。さらに、得られた全散乱データの解析に逆モンテカルロ(Reverse Monte Carlo: RMC)モデリングを適用することで原子配列をナノスケールで可視化し、不規則岩塩型構造における局所構造を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

固相反応法により $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ などの不規則岩塩型構造を有する正極材料を合成した。なお、焼成雰囲気は試料に応じて大気中あるいは Ar 雰囲気とした。合成した試料の相の同定は粉末 X 線回折測定により行い、金属成分の組成を ICP 発光分光分析により決定した。また、各金属の価数は X 線吸収微細構造(BL14B2, SPring-8)により評価した。合成した試料と結着材、導電材を混合したものを正極とし、対極を Li 金属として充放電サイクル試験を実施した。

不規則岩塩型構造における局所的な原子配列を決定するのに先立ち、中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)と放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)を行い、リートベルト法により平均構造解析を行った(Z-Rietveld, Rietan-FP)。また、組成と精密化した格子定数から各試料の密度を決定した。さらに、平均構造に潜在する局所的な原子配列を検討するため、放射光 X 線・中性子全散乱測定、つまり広い Q 範囲で低バックグラウンドの回折測定を実施した。放射光 X 線全散乱測定は SPring-8 の BL04B2 で行い、散乱強度から Faber-Ziman 型の構造因子 $S(Q)$ を導出した後、フーリエ変換の關係を用いて簡約2体分布関数 $G(r)$ などの実空間関数を取得した。中性子全散乱データは J-PARC の NOVA で測定し、構造因子 $S(Q)$ と簡約2体分布関数 $G(r)$ を得た。

全散乱データの解析は、RMCProfile を用いて RMC 法により行った。シミュレーションボックスは、精密化した単位格子を拡張することにより作成し、ボックス内で原子を交換することによってカチオンの分布を決定した。また、原子位置の変位により、各原子周辺の局所的な歪みを評価した。このとき、各カチオンに対して結合原子価の総和(Bond valence sum)の制約を適用した。なお、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ における Mn と Ti のように、原子番号が近く、中性子に対する干渉性散乱長が比較的近い元素を区別する場合、全ての原子相関の情報が含まれる全散乱データに加えて、元素選択性のある広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を同時に用いた RMC モデリングを実施した。

4. 研究成果

(1) 不規則岩塩型 $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb}, \text{M})_{1-x}\text{O}_2$ の全散乱測定と RMC モデリング

本研究では、 $M = \text{Fe}$ の試料を合成し、モデル物質として評価を行った。合成した $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ について X 線回折測定を行った結果、すべての Bragg ピークを不規則岩塩型構造（空間群： $Fm\bar{3}m$ ）に帰属できることを確認した。また、ICP 発光分光分析により金属成分の組成を評価したところ、 $\text{Li} : \text{Nb} : \text{Fe} = 1.29 : 0.31 : 0.40$ であり、目的組成に近い組成を有することが明らかになった。さらに、X 線吸収端近傍構造（XANES）の解析から、Nb と Fe はそれぞれ 5 価と 3 価であることを確認できた。この試料について充放電試験を 60°C で行った結果、合成時の状態では 100 mA h g^{-1} の初期放電容量であったが、ボールミル処理により粉砕することで約 250 mA h g^{-1} の容量が得られることが明らかになった。また、充電後の正極について放射光 X 線回折測定を行った結果、リチウムが脱離した後も不規則岩塩型構造に由来する Bragg ピークが観測された。

合成した $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ について原子配列を詳細に検討するため、一般的な平均構造解析では明らかにならない局所的なカチオンの分布と各カチオン周辺の歪みを RMC モデリングにより検討した。一例として、放射光 X 線全散乱測定により得られた $S(Q)$ に対するフィッティングパターンを Fig. 1 (a) に、得られた 3 次元原子配列を Fig. 1 (b) に示す。なお、 $S_{\text{box}}(Q)$ は解析に使用するシミュレーションボックスのサイズを考慮した $S(Q)$ である。また、実際には X 線回折測定により得られた Bragg プロファイルと中性子全散乱データも同時に用いて解析しており、平均的には不規則岩塩型構造を保持した状態で、局所構造の解析を行った。Fig. 1 (a) に示した $S_{\text{box}}(Q)$ に注目すると、 $1.4 \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に緩やかなピークが明瞭に観測されており、このピークが周期性のない局所構造を反映していると考えられる。また、RMC モデリングにより得られた 3 次元原子配列は、この緩やかなピークを含めて再現できていることがわかる。そこで、この原子配列を用いて、局所構造の詳細な検討を行った。

Fig. 1 (c) に Li の周りの各金属の配位数の分布を示す。 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ はリチウム過剰組成を有するため、Li の周りに多くの Li が存在していることがわかる。しかし、この配位数を組成に換算すると、 $\text{Li} : \text{Nb} : \text{Fe} = 1.25 : 0.34 : 0.40$ となり、同試料の組成 ($\text{Li} : \text{Nb} : \text{Fe} = 1.3 : 0.3 : 0.4$) と比較して、Li の周りに Nb が存在しやすく、 LiNb_x クラスタを形成していることが明らかになった。

欠陥化学の観点から、不規則岩塩型構造において Li^+ は実効的に負の電荷を持っていると見せるため、静電的な相互作用により Li^+ の周囲に Nb^{5+} が存在しやすいと考えられる。このことは、充放電の際の Li^+ の脱離・挿入を Nb^{5+} が阻害している可能性を示唆している。さらに、 LiO_6 、 NbO_6 、 FeO_6 の各八面体の歪みを算出した。その結果、 NbO_6 八面体における O-M-O 結合角の分散が他の八面体よりも大きいことが明らかになり、八面体内部での Nb のオフセンターにより歪みが増加していることがわかった。このような傾向は、 M として Fe 以外の遷移金属（例えば Ni や Mn）を有する正極材料にも共通して

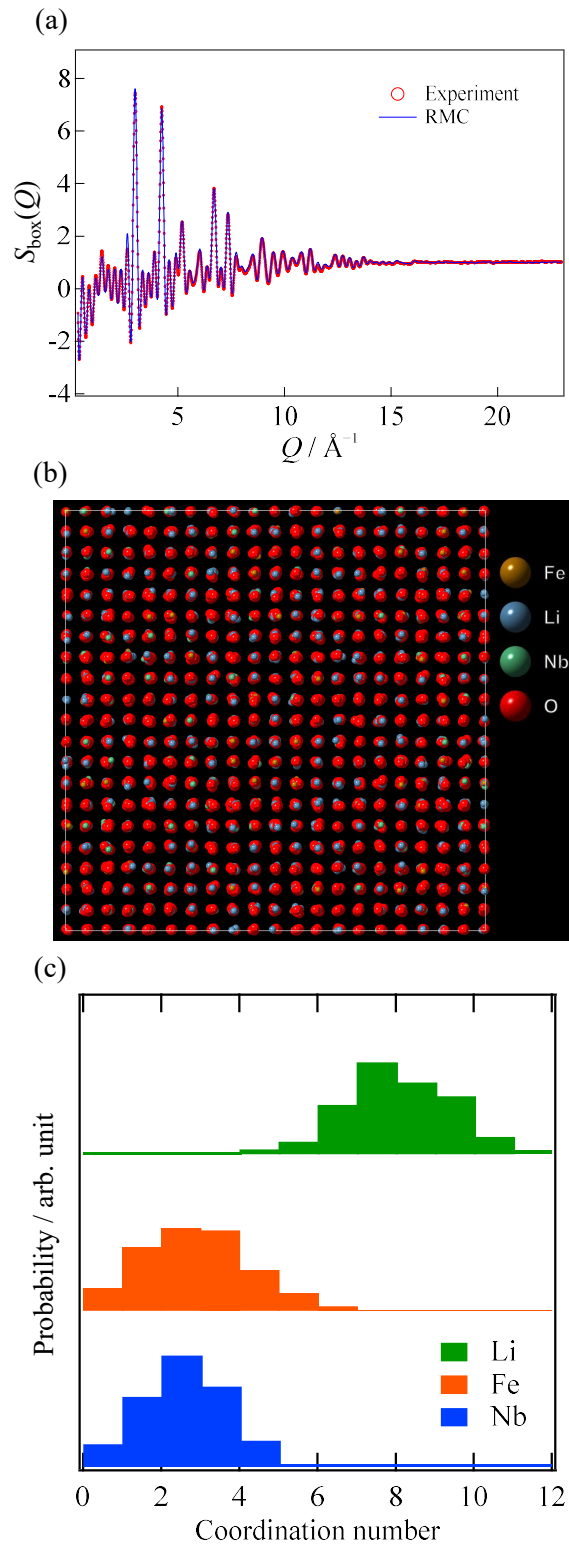


Fig. 1 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ の(a)構造因子 $S_{\text{box}}(Q)$ (X 線)と(b) 3次元原子配列。(c)原子配列より算出した Li の周りの各金属の配位数の分布

見られており、不規則岩塩型構造を有する正極材料において、Nb が特異的な局所構造をもたらしていることが明らかになった。

以上のことから、不規則岩塩型構造の正極材料では、Nb が正極特性に悪影響を及ぼしている可能性が示唆された。また、全散乱データを用いた RMC モデリングが不規則岩塩型構造における局所構造の解明に有効であることを実証できた。

(2) 全散乱データと EXAFS を併用した $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の局所構造解析

本研究では、他の不規則岩塩型構造の正極材料として Nb を含まない $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ にも着目した。粉末 X 線回折測定により、合成した試料は不規則岩塩型構造を有することが明らかになり、XANES スペクトルから Ti は 4 価、Mn は 3 価であることがわかった。また、充放電試験により高容量を発現することを確認した。

$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ についても、先と同様に RMC モデリングによる局所構造解析を行った。ただし、Ti と Mn は原子番号が近いいため X 線全散乱では区別が難しく、また中性子の干渉性散乱長 (Ti が -3.438 fm、Mn が -3.73 fm) も近い値であるため、全散乱データのみでは Ti と Mn を区別することが困難である。そこで $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の解析では、新たに元素選択性のある EXAFS のデータ (Ti と Mn の K 吸収端) の併用を試みた。Fig. 2 に全散乱データと EXAFS、Bragg プロファイルを併用した RMC モデリングの結果を示す。この図からわかるように、すべての実験データを再現できる 3 次元原子配列を得ることに成功した。そこで、得られた原子配列を用いて、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ と同様に構造情報の抽出を行った。

まず、各カチオンについて結合原子価の総和を確認したところ、Li、Ti、Mn においてそれぞれ +1.1、+3.6、+2.8 であった。これらの値は M-O 距離から予想される価数の指標であり、XANES により得られた価数とほぼ一致していることがわかった。つまり、得られた原子配列は価数の情報も反映できていると考えられる。そこで、各カチオン (特に Ti と Mn) の分布を詳細に検討した。その結果、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ における Ti の分布は、 Li_3NbO_4 系材料の Nb の分布に近いことがわかった。このことは、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ において最も価数が高い Ti^{4+} が、 Nb^{5+} と類似した振る舞いをすることを示唆している。しかし、Li 周りの各金属の配位数を検討したところ、Li の周辺に Ti が局在化する傾向があるものの、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ における Nb ほど局在化は顕著ではないことが明らかになった。このことは Ti と Nb の価数の違いを反映していると考えられる。つまり、 Ti^{4+} は Nb^{5+} よりも価数が低いため、 Nb^{5+} に比べて、実効的に負の電荷を持つ Li^+ の周辺に局在化しにくいものと考えられる。

このことを考慮すると、Nb を含む酸化物よりも、Ti を含む酸化物の方が優れた正極特性を発現しやすいことが示唆される。

そこで、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に Ti を置換した $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.15}\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ を合成し、各種キャラクターゼーションと正極特性の評価を行った。X 線回折測定より、新たに合成した $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.15}\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ についても他の正極材料と同様に不規則岩塩型構造の単一相であること

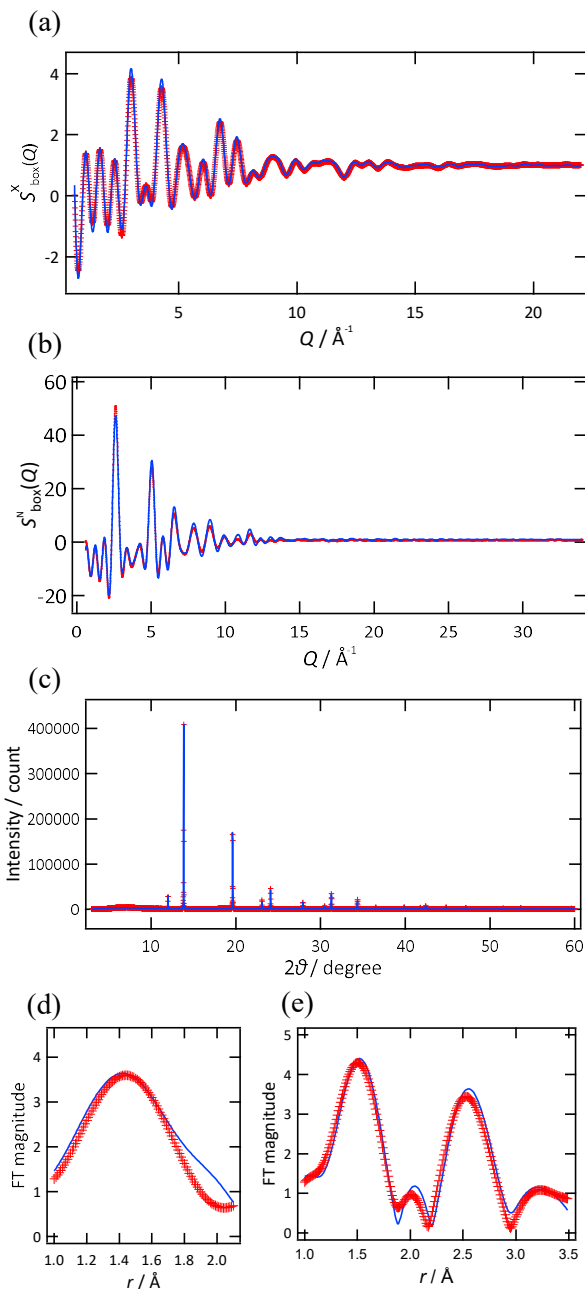


Fig. 2 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の (a) $S_{\text{box}}(Q)$ (X 線), (b) $S_{\text{box}}(Q)$ (中性子), (c) Bragg プロファイル, (d) Ti K 吸収端の EXAFS 振動のフーリエ変換, (e) Mn K 吸収端の EXAFS 振動のフーリエ変換。赤が実験値、青が RMC。

が明らかになった。そこで、合成した試料を用いて充放電試験を行ったところ、Ti を置換した試料では、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に比べて放電容量が増加する傾向が見られた。

以上のように、不規則岩塩型構造のリチウム過剰遷移金属酸化物では、Bragg ピークを生じない局所構造が正極特性に影響を及ぼしていると考えられる。したがって、様々な組成の酸化物について構造情報を蓄積することにより、さらに優れた正極特性を有する材料の創製が可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Naoto Kitamura, Yusuke Araki, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto	4. 巻 257
2. 論文標題 Local Structures in Disordered Rocksalt-Type Li ₃ NbO ₄ -Based Positive Electrode Materials for a Lithium-Ion Battery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi b	6. 最初と最後の頁 2000112-1~7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssb.202000112	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15件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 北村尚斗、長谷川知早、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 不規則岩塩型Li _{1.3} Nb _{0.3} Mo _{0.4} O ₂ の局所構造に及ぼすポールミルの影響
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上真輝、北村尚斗、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 量子ビームを用いた逆モンテカルロ法による不規則岩塩型Li _{1+x} (M, Mn) _{1-x} O ₂ の原子配列モデリングと電極特性評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoto Kitamura, Yusuke Araki, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto
2. 発表標題 Study on local chemical orderings in Li ₃ NbO ₄ -based positive electrode materials with a disordered rock-salt structure by a reverse Monte Carlo modeling
3. 学会等名 PRIME2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上真輝、北村尚斗、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 中性子・放射光X線全散乱を併用した逆モンテカルロ法による不規則岩塩型 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ の局所構造解析
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上真輝、北村尚斗、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 不規則岩塩型 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ の正極特性と逆モンテカルロ法によるカチオン分布の検討
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川知早、北村尚斗、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の正極特性と局所構造に及ぼすポールミルの影響
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 村上真輝、北村尚斗、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 全散乱測定とX線吸収分光法を用いた不規則岩塩型 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ の原子配列モデリング
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 Naoto Kitamura, Yusuke Kubo, Yusuke Araki, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto
2. 発表標題 Local Structure Analysis on Lithium-Rich Transition-Metal Oxide for High Performance Lithium Ion Battery
3. 学会等名 The 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM14) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北村尚斗、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 リチウム過剰遷移金属酸化物の非周期構造に与える合成条件の影響
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北村尚斗、村上真輝、石橋千晶、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 Li-Ti-Mn-O系リチウムイオン電池用正極材料におけるカチオン配列の局所秩序
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川知早、北村尚斗、石橋千晶、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 Li3NbO4系リチウムイオン電池用正極材料の局所構造とボールミル処理が及ぼす影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村尚斗
2. 発表標題 放射光X線・中性子全散乱法によるイオン伝導性無機結晶の局所構造解析
3. 学会等名 「全固体電池実用化に向けた固体電解質の開発」研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川知早、北村尚斗、石橋千晶、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 中性子・放射光X線を用いたLi _{1.3} Nb _{0.3} Mo _{0.4} O ₂ の局所構造解析とポールミルが及ぼす影響
3. 学会等名 日本中性子科学会第21回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内田誉晃、北村尚斗、石橋千晶、井手本康
2. 発表標題 Li _{1.3} (Nb, Fe, Ni, Ta) _{0.7} O ₂ の正極特性の組成依存性と量子ビームを用いた平均・局所構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川知早、北村尚斗、石橋千晶、石田直哉、井手本康
2. 発表標題 不規則岩塩型構造Li _{1+x} (Nb, Ti, Mn) _{1-x} O ₂ の正極特性と局所構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京理科大学工学部先端化学科 北村尚斗ホームページ
<https://www.rs.noda.tus.ac.jp/idemoto1/member/kitamura/index.html>

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