

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15307

研究課題名（和文）酸化物の微細組織構造制御による高容量蓄電池正極材料の開拓

研究課題名（英文）Development of high-capacity cathodes for rechargeable batteries by controlling microstructure of oxides

研究代表者

河口 智也（Kawaguchi, Tomoya）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00768103

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：高容量の蓄電池酸化物電極材料の開発を行うために、酸化物電極材料内部に自発的に形成される微細組織構造に着目し、それらの電気化学特性への影響の評価や、制御法の確立、微細組織構造により誘起される弾性歪の解析手法の開発を実施した。その結果、微細組織は酸化物材料焼成時の熱履歴に依存するだけでなく、多元素を混合することで制御できる配置のエントロピーにより柔軟に制御できる可能性が示唆された。また材料内部に誘起される歪の解析手法として、電気化学試験下におけるブラッグコヒーレント回折イメージングを実施し、その実現可能性を検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電池の電極材料開発では、重量やコスト、環境負荷の観点から限られた元素種で材料の開発が行われており、電極特性の向上は頭打ちになりつつある。しかし、本研究が提案する酸化物の組織制御という新たな自由度により材料開発の柔軟性が高まり、軽さと容量を両立した材料の開発や、環境負荷の低く安価な元素で構成された高容量の材料の開発など、これまでになかった新たな電極材料の開発が期待できるとい点で、高い学術的意義を有する研究である。これらの電極材料の高性能化は、電気自動車などの高性能化に直結するため、社会的にも非常に重要である。

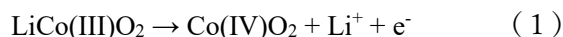
研究成果の概要（英文）：Developing high-capacity electrode materials for rechargeable batteries is of great importance because of a wide range of applications such as electric vehicles, smart grids, etc. In this study, we investigated the role of microstructure that spontaneously forms in the oxide electrode materials and its effect on the electrode properties. Furthermore, we developed methods to control the formation of the microstructure and to evaluate elastic strain induced by the microstructures in the electrode materials. The results suggest that the microstructure is not only dependent on the thermal history of the oxide material during heat treatment, but can also be flexibly controlled by the configurational entropy, which can be controlled by mixing multiple elements. In addition, we also developed Bragg coherent diffraction imaging under electrochemical conditions, which enable us to analyze the strain induced in the material.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 酸化物正極材料

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池(LIB)を始めとする蓄電池では、充放電時にキャリアイオン (LIB では Li) が電極材料に可逆的に脱離・挿入され動作するインターカレーション材料が主に用いられる。特に、LIB 正極材料には、コバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>) に代表される Li を含む遷移金属(TM)酸化物が利用される。これらの材料では、次式のような Li と電子の脱離に伴う遷移金属イオンの酸化による電荷補償反応を想定した材料設計が行われてきた。



しかし実際には、遷移金属の d 軌道と酸素の p 軌道のエネルギー準位は近いこと、充電時には遷移金属イオンからだけでなく酸化物イオンからも電子が脱離することで、酸化物イオンも酸化されることが知られている。そこで通常の電極材料では、酸化物イオンの過度な酸化による材料の不安定化を避けるため、式(1)の進行は半分程度で行われ、電極材料の容量も式(1)で表される理論容量の半分程度に限られる。より多くの Li の挿入脱離反応を利用し、電気自動車などの応用で求められる正極材料の高比容量化の実現には、酸化物イオンの安定化を図り、遷移金属のみの電荷補償反応だけでなく、酸化物イオンによる反応も積極的に利用する必要がある。そのためには、酸化物イオンが酸化後も固体電極中に緊縛されるよう、遷移金属の d 軌道と酸素の p 軌道が強く軌道混成し共有結合性の強い結合を有することが必要である。軽量の第四周期遷移金属元素を用いた材料は、第五周期以降の元素に比べ重量の点で優位であるが、軌道混成が弱いため、酸化物イオンによる電荷補償の安定的な利用は非常に限定的である。したがって、この軽量の第四周期遷移金属元素を用いた電極材料において軌道混成を制御し、酸化物イオンによる反応も積極的に利用できる材料設計指針の確立が求められていた。

### 2. 研究の目的

これまでに、酸化物イオンによる積極的な電荷補償反応が報告されたのは、Li 過剰系として知られている Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiMO<sub>2</sub> (M = 3d 遷移金属元素)擬二元系材料のみであった。この材料はナノドメイン微細組織構造を有し、充電時において組織構造内に誘起される弾性歪が遷移金属-酸素間の軌道混成を促進し材料が安定化することで、高い容量が実現している可能性が高い。そこで本研究では、ナノドメイン微細組織構造の制御法の確立並びに、それらを評価できる高度 X 線解析・分光法の開発を通じて、微細組織形成機構や電極特性への影響機構について詳細な知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では層状岩塩型構造 LiMO<sub>2</sub>、Li 過剰系材料 Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub>(M = 3d or 4d 遷移金属元素)を対象に、試料の合成並びに、電気化学測定や X 線回折測定 (XRD)、電子顕微鏡観察などの実験室で行える基礎的な試料評価を行い、試料の組成や焼成条件に対する電極特性への影響を明らかにした。さらに、これらの試料に対して蓄電池電極を作成し、サイクリックボルタンメトリーや充放電試験などの電気化学測定を行い、電極特性を評価した。また、得られた試料の XRD 測定、走査型電子顕微鏡観察を実施し、試料の組成や構造に関して基礎的な知見を得た。加えて、これらの試料の組織構造や弾性歪みの可視化が行える先駆的な X 線解析手法としてブラッグコヒーレント回折イメージング(BCDI)を用いた、電気化学系での測定システムの構築を実施した。

#### 4. 研究成果

ナノドメイン微細組織構造の充放電特性に対する影響を詳細に調査するために、主にモデル系として適切な系の探索・合成を実施した。合成には、合成時の雰囲気と焼成温度、更には降温速度を高精度で制御する必要がある。そこでまずは、炉の温度とガス流量を外部PCから統合的に制御し温度履歴を記録する、雰囲気制御管状炉システムの作製を行った。

次に、ナノドメイン微細組織構造を有するモデル系としてLi-Ti-Mn-Ni-Oから構成される正極材料 ( $0.3\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-}0.7\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ ) の合成を行った。合成は異なる降温速度で行い、それぞれについて充放電試験を行った。その結果、降温速度の違いに応じて、比容量・サイクル特性の違いが見られた (図1)。次に、充放電後の試料に対して、遷移金属元素と酸素を対象に軟X線発光分光測定を行った。酸素のK $\alpha$ 線、遷移金属のL $\alpha$ 線スペクトルは、それぞれの元素の価電子帯における状態密度を反映すると考えられる。測定の結果、充放電状態に応じて、それぞれの元素のスペクトル形状の変化が見られるだけでなく、降温速度の違いに応じて変化様式にも違いが見られた (図2)。これらの結果は、それぞれの合成条件での材料中の微細構造の違いが、電子状態の変化として現れた結果であると推察される。

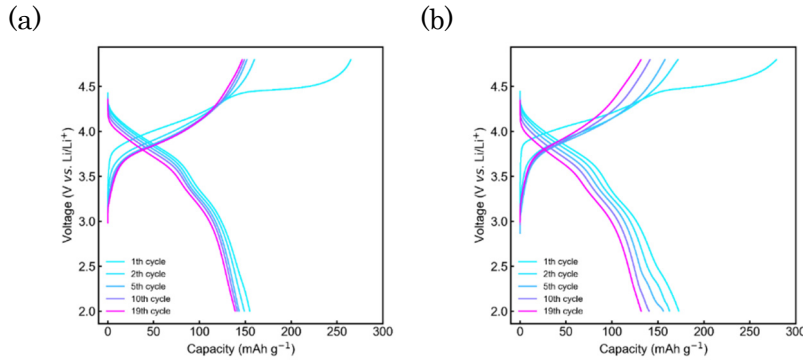


図1.  $0.3\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-}0.7\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ における定電流充放電試験の熱処理依存性. (a) 急冷材. (b) 炉冷材.

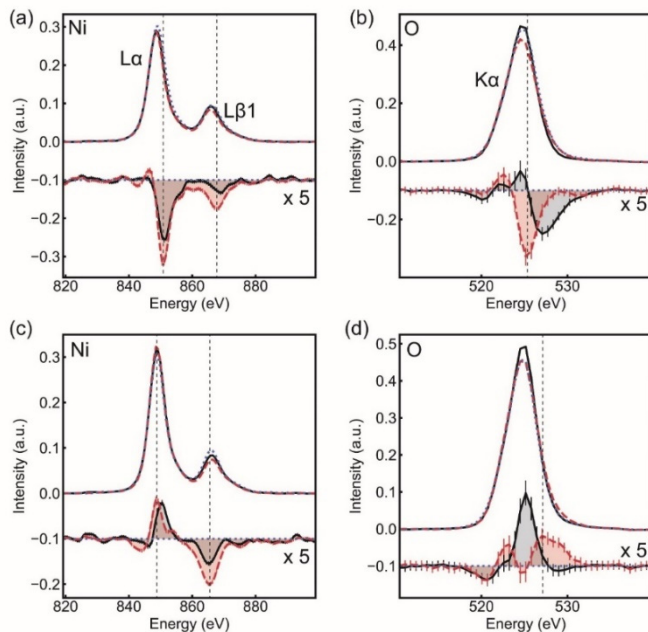


図2.  $0.3\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-}0.7\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$  合材電極の軟X線発光分光スペクトル. (a, b) 急冷材 (c, d) 炉冷材. 黒実線, 赤破線, 青点線はそれぞれ, 合成まま材, 2サイクル目の充電状態, 放電状態に対応. それぞれの状態間の差分スペクトルは各パネルの下部に表示. 黒実線は, 合成まま材と放電状態との差分. 赤破線は2サイクル目における充電状態と放電状態の差分スペクトル. 差分スペクトルは視認性を担保するために, もとのスペクトルに対して強度を5倍し-0.1のオフセットを設定.

さらに、微細組織構造をより柔軟に制御する方法として多元素を混合した際に顕在化する、混合エンタルピー効果に関して検証した。多数の遷移金属元素を有する酸化物正極材料として、 $\text{LiCr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{O}_2$  (CMFCN) と  $\text{LiCr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}_2$  (CMCN) を合成した結果、本来は相分離するような元素の組み合わせであっても、均一に遷移金属元素が混合した単相の物質が得られた (図3)。またこれらの材料の充放電試験を行ったところ、初期ではこれまでの電極材料に比肩する高い充放電容量が得られた (図4)。この混合エンタルピーの効果は用いる元素数や温度により制御が行えることから、このことを用いて相の分離・固溶挙動を制御し、ひいては微細組織構造が制御できることが示唆された。

本内容は、米国電気化学会が発行する以下の雑誌に掲載された (下線は研究代表者)。

T. Kawaguchi, X. Bian, T. Hatakeyama, H. Li, and T. Ichitsubo, ACS Appl. Energy Mater. 5, 4369 (2022).

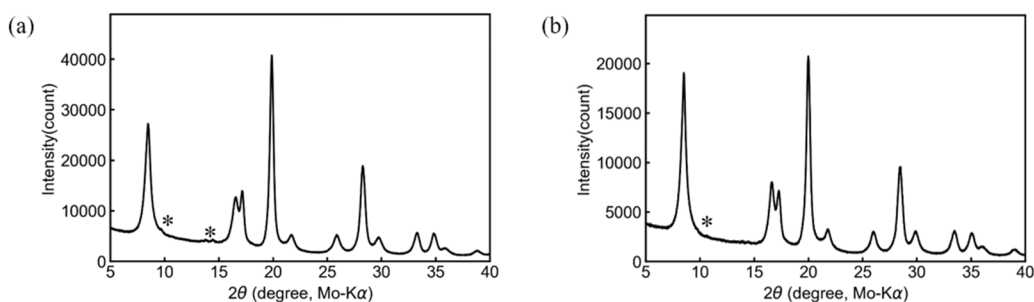


図3. 合成まま材の X 線回折(XRD) プロファイル. (a) CMFCN, (b) CMCN. アスタリスクは微量の不純物として含まれる過剰量であった  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

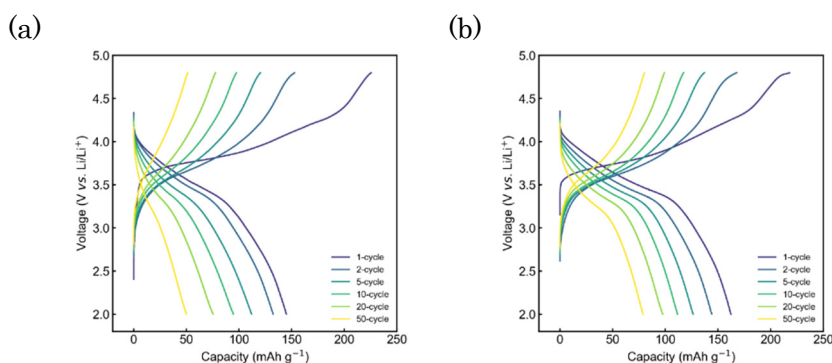


図4. (a) CMFCN と (b) CMCN の定電流充放電試験結果.

さらに、これらの電極材料中に誘起される歪を評価する手法として、電気化学系におけるBCDI測定を実施した。試料には手法の妥当性が確認できるように、標準的な合金ナノ粒子(Pt-Ni)を用いて、電気化学試験を実施した際に誘起される歪の発展過程の解析手法を開発した (図5)。その結果、様々な元素が混在する合金粒子であっても粒子の三次元像が得られるだけでなく、BCDIで得られる複素数で表される電子密度の位相情報を解析することで、内部の初期の組成分布やサイクリックボルタンメトリー (CV) 後に粒子内部に誘起される弾性歪の可視化に成功した。また本手法を用いることで、蓄電池電極材料粒子内部に誘起される歪についても可視化できる可能性が示唆された。

本内容は、米国電気化学会が発行する以下の雑誌に掲載された (下線は研究代表者)。

T. Kawaguchi, V. Komanicky, V. Latyshev, W. Cha, E. R. Maxey, R. Harder, T. Ichitsubo, and H. You, Nano Lett. 21, 5945 (2021).

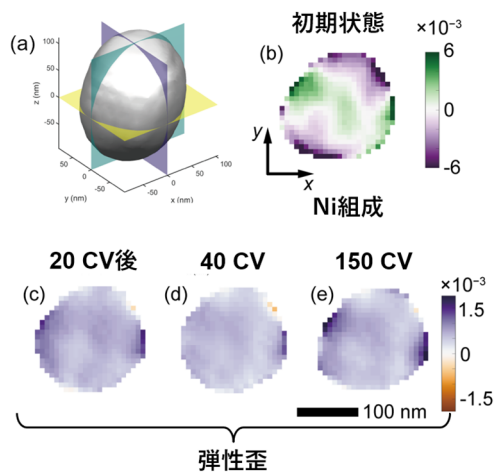


図5. ブラッグコヒーレント回折イメージングにより観察された Pt-Ni 合金粒子. (a)合金粒子の三次元形状. (b)xy 平面の断面における, 初期の Ni 組成分布. (c-e)サイクリックボルタムメトリーを実施した後に粒子内部に誘起された弾性ひずみの断面における分布.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Choi Sungwook, Chung Myungwoo, Kim Dongjin, Kim Sungwon, Yun Kyuseok, Cha Wonsuk, Harder Ross, Kawaguchi Tomoya, Liu Yihua, Ulvestad Andrew, You Hoydoo, Song Mee Kyung, Kim Hyunjung	4. 巻 20
2. 論文標題 In Situ Strain Evolution on Pt Nanoparticles during Hydrogen Peroxide Decomposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 8541 ~ 8548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c03005	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 該当する
1. 著者名 Kawaguchi Tomoya, Liu Yihua, Karapetrova Evguenia A., Komanicky Vladimir, You Hoydoo	4. 巻 875
2. 論文標題 In-situ to ex-situ in-plane structure evolution of stern layers on Pt(111) surface: Surface X-ray scattering studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 114495 ~ 114495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2020.114495	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 該当する
1. 著者名 Kawaguchi Tomoya, Rao Reshma R., Lunger Jaclyn R., Liu Yihua, Walko Donald, Karapetrova Evguenia A., Komanicky Vladimir, Shao-Horn Yang, You Hoydoo	4. 巻 875
2. 論文標題 Stern layers on RuO <sub>2</sub> (100) and (110) in electrolyte: Surface X-ray scattering studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 114228 ~ 114228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2020.114228	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 該当する
1. 著者名 Chung Dong Young, Lopes Pietro P., Farinazzo Bergamo Dias Martins Pedro, He Haiying, Kawaguchi Tomoya, Zapol Peter, You Hoydoo, Tripkovic Dusan, Strmcnik Dusan, Zhu Yisi, Seifert Soenke, Lee Sungsik, Stamenkovic Vojislav R., Markovic Nenad M.	4. 巻 5
2. 論文標題 Dynamic stability of active sites in hydr(oxy)oxides for the oxygen evolution reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Energy	6. 最初と最後の頁 222 ~ 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41560-020-0576-y	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 該当する

1. 著者名 Kawaguchi Tomoya, Bian Xiao, Hatakeyama Takuya, Li Hongyi, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 5
2. 論文標題 Influences of Enhanced Entropy in Layered Rocksalt Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4369 ~ 4381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03968	査読の有無 無
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 Kawaguchi Tomoya, Komanicky Vladimir, Latyshev Vitalii, Cha Wonsuk, Maxey Evan R., Harder Ross, Ichitsubo Tetsu, You Hoydoo	4. 巻 21
2. 論文標題 Electrochemically Induced Strain Evolution in Pt-Ni Alloy Nanoparticles Observed by Bragg Coherent Diffraction Imaging	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 5945 ~ 5951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c00778	査読の有無 無
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4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 河口智也
2. 発表標題 放射光X線回折・分光法を用いたエネルギー材料の解析
3. 学会等名 「放射光を利用する原子レベルの構造解析と材料特性の解明」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 卞篠, 河口智也, 李弘毅, 市坪哲
2. 発表標題 混合エントロピー効果を利用した多元素酸化物正極材料
3. 学会等名 第140回金研講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河口智也, 市坪哲, 松原英一郎
2. 発表標題 Li過剰系正極材料における微細組織構造と歪の電極性能に対する影響
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河口智也
2. 発表標題 Site-Selective Analyses of Electronic and Local Structures Using Resonant X-ray Diffraction Spectroscopy
3. 学会等名 Summit of Materials Science (SMS) 2019 and GIMRT User Meeting
4. 発表年 2019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		
米国	アルゴンヌ国立研究所		