

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18815

研究課題名（和文）格子の膨張収縮を生じない高濃度電荷蓄積を実現する高耐久性電極材料の創製

研究課題名（英文）Development of high capacity and durable electrode materials with less strain on electrochemical cycling

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムの挿入・脱離に伴う格子の膨張収縮に影響する因子について知見を深め、体積変化の抑制を実現する材料科学的方法論確立を目的として研究を遂行した。層状材料は固体中からリチウムを脱離させると、層間距離が減少し、結果として大きな体積変化を生じる。そこで、ホスト構造として立方晶系材料を利用した。Nb<sup>5+</sup> やTi<sup>4+</sup> といった、d<sup>0</sup> イオンを構造中に導入することで岩塩型構造を安定化させることに成功した。多電子レドックスを担うV、またCoなどを用い材料設計を行った。これらの異なる特徴因子を持った材料の反応機構を比較検討することで、インサレーション材料の膨張・収縮を制御するための因子の抽出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果はインサレーション材料の膨張・収縮を制御するための学術的方法論の確立を行った。これらの知見は次世代の長寿命蓄電池用材料開発の実現に繋がることが期待できる。これらの技術を活用することで、将来における脱炭素社会実現を目指す上で非常に重要な技術となる次世代高性能蓄電池の実現に繋がることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the factors affecting lattice volume changes on lithium extraction/insertion are systematically studied. This study possibly contributes the development of durable insertion materials without deterioration of electrode performance. Layered materials show non-isotropic volume change on delithiation, but isotropic volume change is expected for materials with a disordered rocksalt structure. To stabilize the disordered rocksalt structure, Nb<sup>5+</sup> and Ti<sup>4+</sup> ions are used host structure coupled with different transition metal ions, V and Co ions. By comparing the reaction mechanisms of these electrode materials, the migration of transition metal ions is found to be an important parameter, which influences the volume change on electrochemical cycles. This finding contributes the further development of lithium insertion materials with excellent durability in the future.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：蓄電池

### 1. 研究開始当初の背景

近年、脱炭素社会実現のためリチウムイオン電池を搭載した電気自動車の市場が急速に拡大している。一方で脱炭素社会実現には自然エネルギーである風力発電や太陽光発電の積極利用が必要である。電気自動車が搭載する蓄電池は電力貯蔵用途にも利用可能であり、電気自動車の心臓といえる蓄電池の高性能化・低コスト化が必要である。しかし、その実現のためにはより長寿命な電池材料の実現が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では電池材料の長寿命化実現を目的として、学術的な観点から劣化に影響する各種因子の解明を系統的に進める。電池材料として結晶構造の制御と非層状材料の検討を行った。非層状材料として岩塩型の材料に着目し、 $Nb^{5+}$ といった  $d^0$  配置のイオンを利用してその安定化を図った。さらに、その学術的な知見をもとに、体積変化を抑制する方法論を確立し、電池の長寿命化へと繋げることを目的としている。

### 3. 研究の方法

Nb系材料として  $Li_3NbO_4-LiVO_2$  系材料と  $Li_3NbO_4-CoO$  系材料の合成を行った。硫化物系材料として  $LiMn_{1/2}Ti_{1/2}S_2$  を合成した。これらの試料は各種原料を用いて固相焼成法、及び、メカニカルミリング法を用いて材料合成を行った。結晶構造は X 線回折法にて評価を行い、電子状態変化は X 線吸収分光法などを用いて行った。試料の電池特性は電気化学的な各種手法を用いて評価を行った。

### 4. 研究成果

$Li_3NbO_4-LiVO_2$  系材料と  $Li_3NbO_4-CoO$  系材料について構造解析を行った結果、共に結晶構造は岩塩型構造を基本とした構造であることが確認された。バナジウム系材料は高容量材料となることが確認され、また、体積変化も小さいことが確認された。一方で、同じ岩塩型構造のコバルト系材料は充放電時に不可逆な相変化を示すことが確認された。これらの違いは電荷補償機構に起因しており、バナジウムが 2 電子固相酸化還元反応を示すのに対して、コバルトの場合は岩塩型構造において特有な反応である酸化物のアニオンレドックスが進行することに起因していることが確認された。

バナジウム系材料の詳細な反応機構を確認したところ、非常に体積変化が小さな材料であることが確認された。これは三次元骨格材料である岩塩型構造の材料では、層状構造とは異なり異方的な体積変化を生じないことに加え、充電時にバナジウムイオンが元々の 6 配位サイトから 4 配位サイトに移動することに起因することが確認された。リチウムの構造中からの脱離は格子体積を減少させることになるが、このようなバナジウムイオンの移動により、静電反発を生じ、結果として格子体積が膨張することになり、結果として収縮と膨張のバランスにより体積変化が非常に小さくなることが確認された。

このような体積変化の小さな材料を合成することが出来たが、一方でサイクル特性に問題が確認された (図 1)。そこで、材料の特性の向上を目指し、熱処理により表面の欠陥の除去、さら

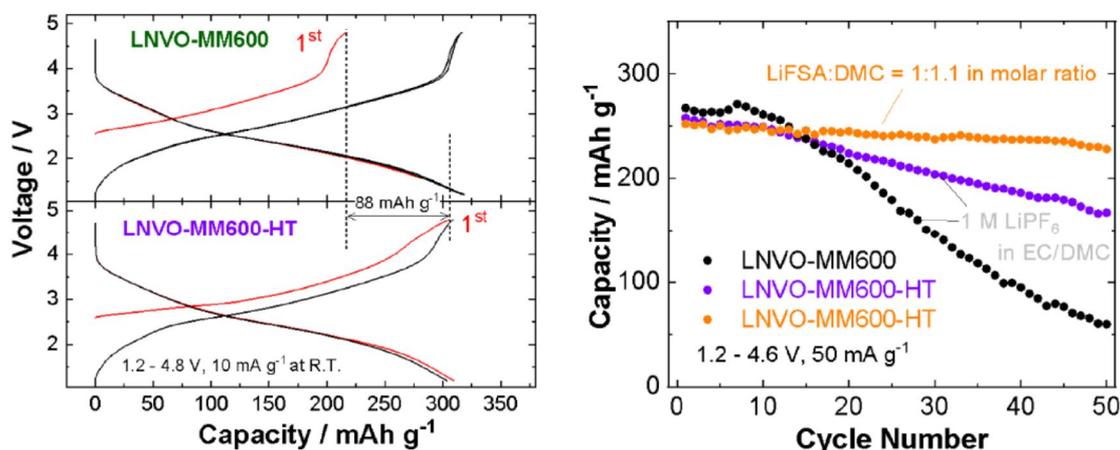


図 1 (左) メカニカルミリング処理 (600 rpm) と熱処理 (HT) を組み合わせ合成したナノサイズ  $Li_{1.2}V_{0.6}Nb_{0.2}O_2$  の定電流充放電曲線、及び、(右) 放電容量の推移

に、バナジウムイオンの溶解性の高さを克服するため、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (LiFSA) 系濃厚電解液を利用することでフリーなジメチルカーボネート (DMC) 溶媒を排除することができ、体積変化の少なさと相まって非常に優れたサイクル特性を実現することが立証された。

また、酸化物系ではない材料として  $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$  などの岩塩型材料の合成と評価を行った。その結果、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$  の結晶構造は酸化物系材料と同様に岩塩型の材料となることが確認されている。また、図 2 に示すように充放電時の体積変化が非常に小さいことが確認され、その電荷補償は完全にアニオンレドックスが進行することがわかった。硫化物系のアニオンレドックスと比較して非常に可逆性が高く、また、硫化物系材料はイオン半径が酸化物と比較して非常に大きいことから、リチウム脱離時の体積変化が緩和される結果として、体積変化が小さいと考えられる。

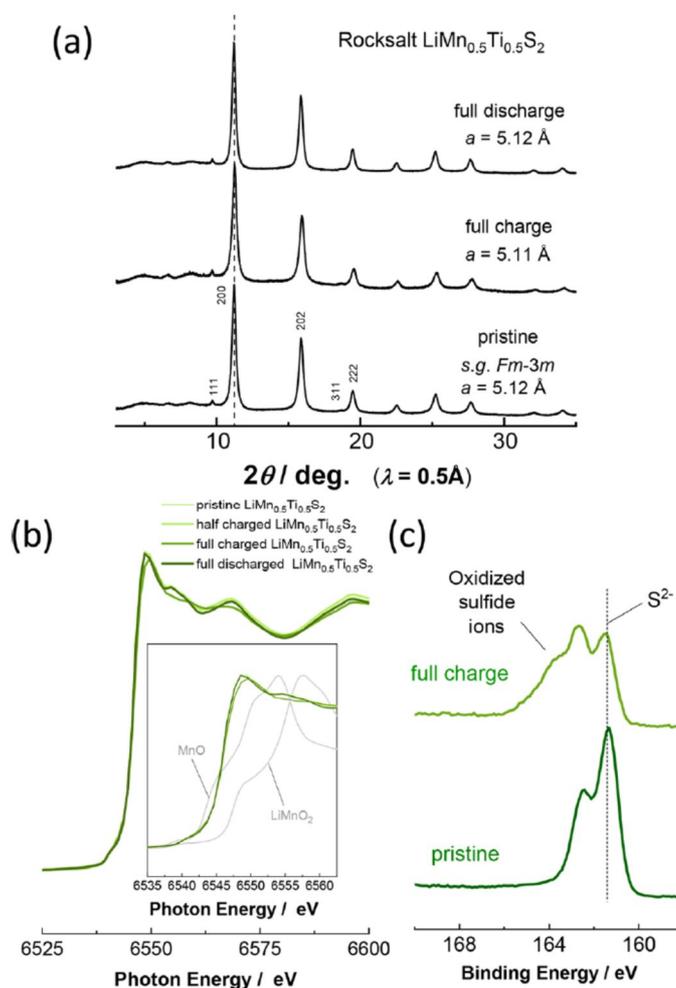


図 2  $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$  の充放電時の体積変化と電荷補償機構

これらの異なる材料系において体積変化が非常に小さい材料が合成可能であることが確認された。このような体積変化に影響する知見がより深まることで今後の材料開発設計指針にも影響し、今後の電池寿命の向上と電池低コスト化、さらに、それら電池を活用した脱炭素社会実現に繋がるものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 0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 Shinoda Miyuki, Rajendra Hongahally Basappa, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 5
2. 論文標題 Rocksalt and Layered Metal Sulfides for Li Storage Applications: LiMe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> S <sub>2</sub> (Me = Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , and	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2642 ~ 2646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c04044	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 Zhang Yanjia, Sawamura Miho, Harada Maho, Noda Yusuke, Nakayama Masanobu, Goto Masato, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi, Louis Camp?on Beno?t Denis, Shibata Daisuke, Ohta Toshiaki, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 127
2. 論文標題 Partially Reversible Anionic Redox for Lithium-Excess Cobalt Oxides with Cation-Disordered Rocksalt Structure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2194 ~ 2203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c08005	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 Shimada Nanaka, Ugata Yosuke, Nishikawa Satoshi, Shibata Daisuke, Ohta Toshiaki, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 2
2. 論文標題 Improved electrode reversibility of anionic redox with highly concentrated electrolyte solution and aramid-coated polyolefin separator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Energy Advances	6. 最初と最後の頁 508 ~ 512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ya00066d	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 QI Ruijie, CAMP?ON Beno?t D. L., KONUMA Itsuki, SATO Yoshihiko, KANEDA Yuko, KONDO Masashi, YABUUCHI Naoaki	4. 巻 90
2. 論文標題 Metastable and Nanosized Li <sub>1.2</sub> Nb <sub>0.2</sub> V <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 037005 ~ 037005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-00005	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 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Metastable and Nanosized Materials for High-Capacity Positive Electrode Materials
3. 学会等名 6th International Conference on Advanced Eelectromaterials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Materials design of Li-excess rocksalt oxides for Li storage applications
3. 学会等名 IBA 2021 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Cation Disordered Rocksalt Electrode Materials for Li-ion Battery Applications
3. 学会等名 The 7th International Conference on Electronic Materials and Nanotechnology for Green Environment (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 “Li-excess High-capacity Electrode Materials with Cation Disordered Rocksalt Structures
3. 学会等名 Asian Conference on Electrochemical Power Sources 11 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------