

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K05288

研究課題名（和文）酸素脱離が誘起するリチウムイオン電池正極高容量化の起源解明と超高容量正極への展開

研究課題名（英文）Investigation of oxygen release and its influence on electrochemical properties of cathode active materials for lithium ion battery

研究代表者

中村 崇司 (Nakamura, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：20643232

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）：本研究では、熱重量天秤とクーロン滴定セルを併用することで、次世代リチウムイオン電池正極として期待されているLi過剰系正極材料の酸素脱離現象を実験的に評価することに成功した。これは電池の安全性に関わる重要な知見である。さらにクーロン滴定法を活用することで任意量の酸素欠損を導入した正極材料を合成し、酸素欠陥種が電極特性に与える影響を明らかにした。Li過剰系正極では、酸素欠損を導入することで容量維持率が大きく向上することを見出した。一連の成果は電池材料の欠陥エンジニアリングを大きく発展させる学術的指針となるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、固体イオニクス手法を電池材料に適用することで、これまで明らかにされてこなかった酸化物系正極材料からの酸素脱離現象を定量的に評価し、そのメカニズムに迫ることに成功した。これは学術的に極めて重要な知見である。また酸化物イオン伝導体を使った電気化学セルを活用することで、任意量の酸素空孔を含有した酸素欠損正極を合成することに成功し、酸素欠損導入により容量維持率が大きく改善することを見出した。以上の成果はクリーンエネルギー技術の開発に資するものであり、将来的には持続可能な社会の発展に貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this work, we investigated the oxygen release behavior of Li-rich cathode materials for lithium ion batteries by combining thermogravimetry and coulometric titration techniques, and succeeded to reveal the mechanism of the oxygen release. Oxygen-deficient Li-rich cathodes was prepared by using the electrochemical cell for the coulometric titration, and influences of oxygen defects on electrochemical performance was studied. From these attempts, it was revealed that the introduction of oxygen vacancy improved capacity retention. Findings of this work greatly contribute to the development of advanced battery materials.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：リチウムイオン電池 リチウム過剰系正極 酸素脱離

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、高エネルギー密度でエネルギーを貯蔵できるシステムは必要不可欠である。次世代型リチウムイオン電池は、移動体用電源や再生可能エネルギー平準化への応用が検討されており、社会的ニーズは極めて大きい。その実現に向けて高容量正極の開発は特に重要な技術課題である。Li 過剰系正極は現行正極材料の 2 倍に匹敵する 250 mAh g^{-1} もの高容量特性を示す正極材料であるが、含有する Li の 60%程度しか充放電に活用できておらず、さらなる高容量化の余地が残されている(図 1 参照)。高容量化の鍵として、代表者は本材料系で起こる「酸素脱離現象」に注目している。例えば *Nat. Chem.*, 2016, 8, 684 では、 Li_2MnO_3 系正極の初回充電時に酸化物イオンが結晶格子から不可逆的に脱離すること、そして酸素脱離により材料が活性化して高容量特性が発現することが報告されている。 Li_2MnO_3 系正極の高容量化に酸素脱離を活用する試みは、既にいくつか報告がある。例えば還元性ガスや水素化物を利用した還元熱処理 [B. Qiu, *Nat. Commun.*, 2016, 7, 12108. や K. Kubota, *J. Power Sources*, 2012, 216, 249. など] や、高圧合成 [Y. Matsuda, *SSI* 2014, 262, 88] によって、予め酸素欠損を導入することで、高容量化やサイクル特性の改善が可能であることが実証されている。以上の結果を踏まえると、酸素脱離は Li 過剰系正極の動作特性を決定づける、重要な現象であることは疑いない。しかし、酸素脱離を高容量化に活用する研究は散発的にしか行われておらず、酸素脱離が正極材料にどのような影響を与えて高容量化に繋がるのか、その起源はいまだに明らかにされていない。これは既存の実験手法では、材料の酸素脱離量を任意に制御することができないため、結晶相や結晶構造、電気化学特性に対する酸素脱離の影響を適切に評価できていないことが原因である。酸素脱離が誘起する正極高容量化は、重要な知見であるにも関わらず、未解明のまま残されている。

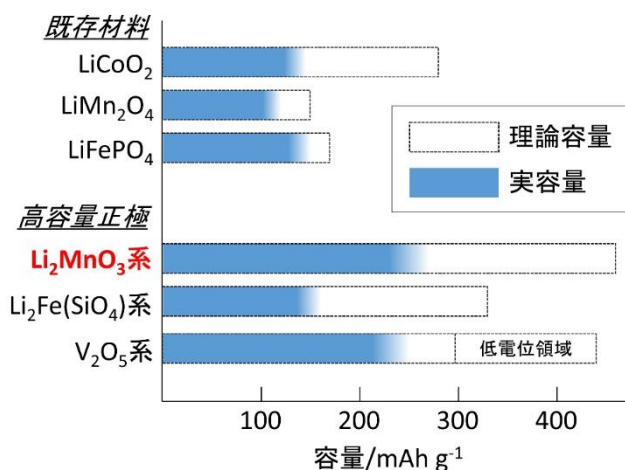


図 1. 各種正極材料の容量比較

2. 研究の目的

以上の研究背景を踏まえ、本研究では以下 3 点を目標として設定する。

- (1) リチウムイオン電池酸化物正極における酸素脱離現象の解明
- (2) 酸素欠陥導入による電池特性向上の起源解明
- (3) 酸素欠陥導入による高性能正極開発の実証

3. 研究の方法

本研究では、従来の電池研究では用いられてこなかった、酸化物イオン伝導体を利用したクーロン滴定法を活用することで、酸化物系正極の酸素脱離挙動を評価するとともに、酸素欠損量を定量的に制御した、酸素欠陥正極の合成を実施した。実験で使用した電気化学セルの模式図を図 2 に示す。純粋な酸化物イオン伝導体である YSZ を介して電流を流すと、セルを流れた電流量 C に応じてサンプルの酸素量 ($\Delta\delta$) を制御することができる。

$$\Delta\delta = \frac{C}{2Fn} \quad (2)$$

F はファラデー定数、 n はサンプルのモル量である。さらに緩和後の開回路電圧 (E) より、サンプルの酸素量に合わせた平衡酸素分圧 (P_{O_2}) が以下のように得られる。

$$P_{O_2} = P_{O_{2,air}} \exp\left(\frac{4FE}{RT}\right) \quad (3)$$

$P_{O_{2,air}}$ 、 R および T は対極の酸素分圧 (今回は大気 = 0.21 bar O_2) とガス定数、温度である。どちらの手法とも、取得できる結果は酸素量変動の「相対値」であるため、ヨウ素滴定や還元分解などの手法により、酸素量の絶対値を決める必要がある。

また図 2 の電気化学セルをリアクターとして活用することで、任意の酸素空孔を導入した酸素欠損正極を合成することが可能である。本研究では酸素欠損正極を合成し、その電池特性を評価し、酸素欠損が電極特性に与える影響を評価した。充放電測定は 2.0-4.8 V の電圧範囲において 20-500 mA g^{-1} の電流レートで実施した。

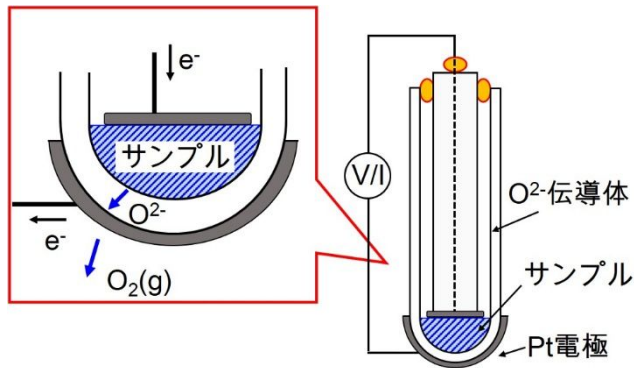


図 2. 酸化物イオン伝導体を用いた固体電解質リアクター模式図。酸化物イオン伝導体を介してセルに電流を流すことで、サンプルから任意量の酸素を引き抜くことができる。

4. 研究成果

(1) Li 過剰系正極における酸素脱離メカニズムの解明

図 3 に 673-873 K における $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ の酸素脱離挙動を示す。図 3-a では縦軸を酸素と金属のモル比 (O/M)、横軸を各温度における平衡酸素分圧として表示する。 $O/M = 1$ は定比組成を意味しており、 O/M が 1 より小さいことは酸素欠損組成であることを示している。ヨウ素滴定により酸素量の絶対値を決定したが、図中では滴定の誤差は省略している。各点の相対的位置は変化せず、全ての点が上下に移動するような形で誤差を有していることになる。ヨウ素滴定の結果に合わせて、不定比性化合物の熱力学特性（不定比性化合物では定比組成で組成 vs. 化学ポテンシャル曲線の変曲点が現れる）を考慮すると、結果の解釈がもう少し容易になる。つまり、図 3 の高 $P(\text{O}_2)$ で見られるプラトー的挙動は定比組成近傍であることを示唆している。以下では、 $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ での測定点がほぼ定比組成 ($O/M = 1$) であると仮定して結果を表示する。図 3-a に示す通り、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ は酸素量によって酸素脱離挙動が変化する。 $O/M \approx 0.979$ までは酸素量の変動に合わせて平衡酸素分圧も変化しているが、それよりも酸素欠損の度合いを大きくすると ($O/M < 0.979$)、酸素量の変動に関わらず平衡酸素分圧が一定値を取るようになる。以下では、それぞれの領域を領域 I ($0.979 < O/M < 1$) および領域 II ($O/M < 0.979$) と呼称する。図 3 に示した酸素量変動は酸素不定比性を示す酸化物では一般的な挙動である。つまりサンプルが単相を維持したまま酸素空孔が導入される場合、酸素量と平衡酸素分圧は 1:1 の関係を示すが、還元分解が起こるとサンプルと還元分解相の二相平衡状態が維持されるため、見かけの酸素量によらず平衡酸素分圧が一定値に固定されてしまう。この結果は Gibbs の相律とも合致する結果である。ここでカチオン欠損が無い、サイトミキシングが無いと仮定すると、 O/M は $2-\delta$ に変換することが可能となる。 $2-\delta$ 表示のグラフを図 3-b に示す。領域 I での値は正しいと考えられるが、還元分解が進行する領域 II での値は正しくは $2-\delta$ の値ではないことに注意が必要である。

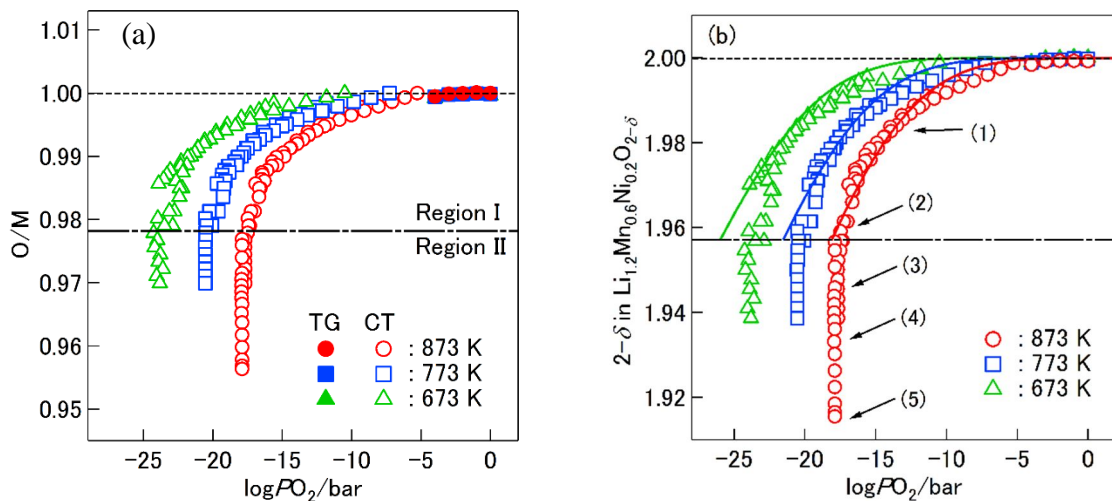


図 3. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ の酸素脱離挙動。(a) 酸素量変動のモル比 O/M での表記および (b) 格子中の酸素欠損 $2-\delta$ での表記。実線は欠陥平衡モデルによる計算値。

以上の仮説を検証するため、酸素量を制御したサンプル (1 - 5) を領域 I および領域 II より準備し、XRD にて結晶相を評価した (図 4)。Pristine およびサンプル (1, 2) では不純物ピークは確認されなかったが、領域 II から回収したサンプル (3, 4, 5) では不純物として MnNi_6O_8 のピークが確認された。また酸素脱離量を増やすほど MnNi_6O_8 由来のピーク強度が強くなっていることから、酸素脱離に伴い還元分解相の量が増加していることが分かる。以上を鑑みると、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ の酸素脱離は以下のように進行すると考えられる。

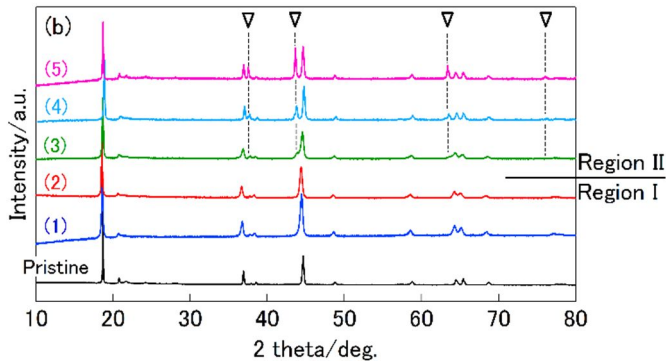
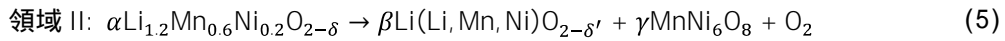
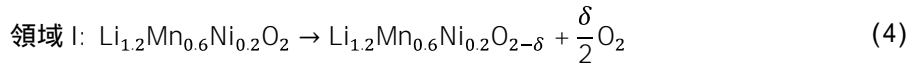


図4. 任意酸素量におけるX線回折パターン。は MnNi_6O_8 由来するピーク。領域 I では $C2/m$ 単相、領域 II では還元分解相と共存している様子が確認できる。

また欠陥化学的解析により酸素欠損挙動が上手く説明できることを確認した（解析に用いた欠陥平衡モデルによる計算値を図 3-b に示す）。さらにこの解析により、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ における酸素空孔生成エネルギーを算出することに成功し、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ の酸素空孔生成エネルギーが 2.03 eV であることを明らかにした。酸素空孔生成エネルギーは材料の本質的な安定性、酸素脱離の起こりやすさを示す重要な指標であり、本研究ではリチウムイオン電池正極材料の酸素空孔生成エネルギーが実験的に取得可能であることを実証した例である。

(2) 酸素欠損導入による電極特性改善効果の確認

本研究では Li 過剰系正極を対象材料として、酸素欠損が電池特性に与える影響を評価した。一連の検討により、Li 過剰系正極 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ は酸素空孔導入により容量維持率が大きく向上することが確認された。事前の酸素脱離挙動の評価により、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ は相変化することなく 3.5 mol% の酸素欠損を受け入れることを明らかにした。そこで電池特性の評価には、酸素定比 ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$) 1 mol% 酸素欠損サンプル ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{1.98}$)、3 mol% 酸素欠損サンプル ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{1.94}$) を合成し、その電極特性を評価した。図 5 に充放電測定の結果を示す。初回充放電に関しては酸素欠損を導入することで充放電容量が低下する傾向になった。Li 過剰系正極特有のアニオンレドックスによる電位平坦部が 4.5V に形成される様子が確認できるが、酸素欠損導入サンプルではすぐに電位が上昇し、カットオフ電圧 (4.8 V) に到達してしまっ。初回充電容量が減少したことに伴い、初回放電容量も低下した。これは酸素空孔が存在することで格子酸素が動きやすくなり、充電後期で酸素脱離が誘発されたためであると考えられる。また初回放電では、充電容量が小さい分だけ、酸素欠損導入サンプルの放電容量が低下してしまっと考えられる。しかし、充放電を繰り返すとこの序列が入れ替わることが分かった。図 5-b に 90 サイクルの充放電曲線を、5-c に初回放電容量に対する容量維持率を示す。図に示す通り、酸素欠損が入っていない通常サンプルの 90 サイクルにおける容量維持率は 77% だが、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{1.94}$ では 94% もの高い容量維持率を示すことが分かった。また 90 サイクルにおける放電容量は $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{1.94}$ が最も高く、 191 mAh g^{-1} となった。酸素欠損を導入することで、安定的な高エネルギー密度運転を実現できることを示唆している。これは、酸素欠損導入により Ni および Co が還元されるため、その後の充放電において Ni および Co の酸化還元を有効に活用することができたためであると考えられる。

以上、研究目標である (1) リチウムイオン電池酸化物正極における酸素脱離現象の解明、(2) 酸素欠陥導入による電池特性向上の起源解明、(3) 酸素欠陥導入による高性能正極開発の実証の 3 点を完遂することができた。さらに本研究の成果は欠陥制御による機能性材料開発につながる知見であり、本研究で開発した技術、得られた知見を基にした発展研究を企画している。

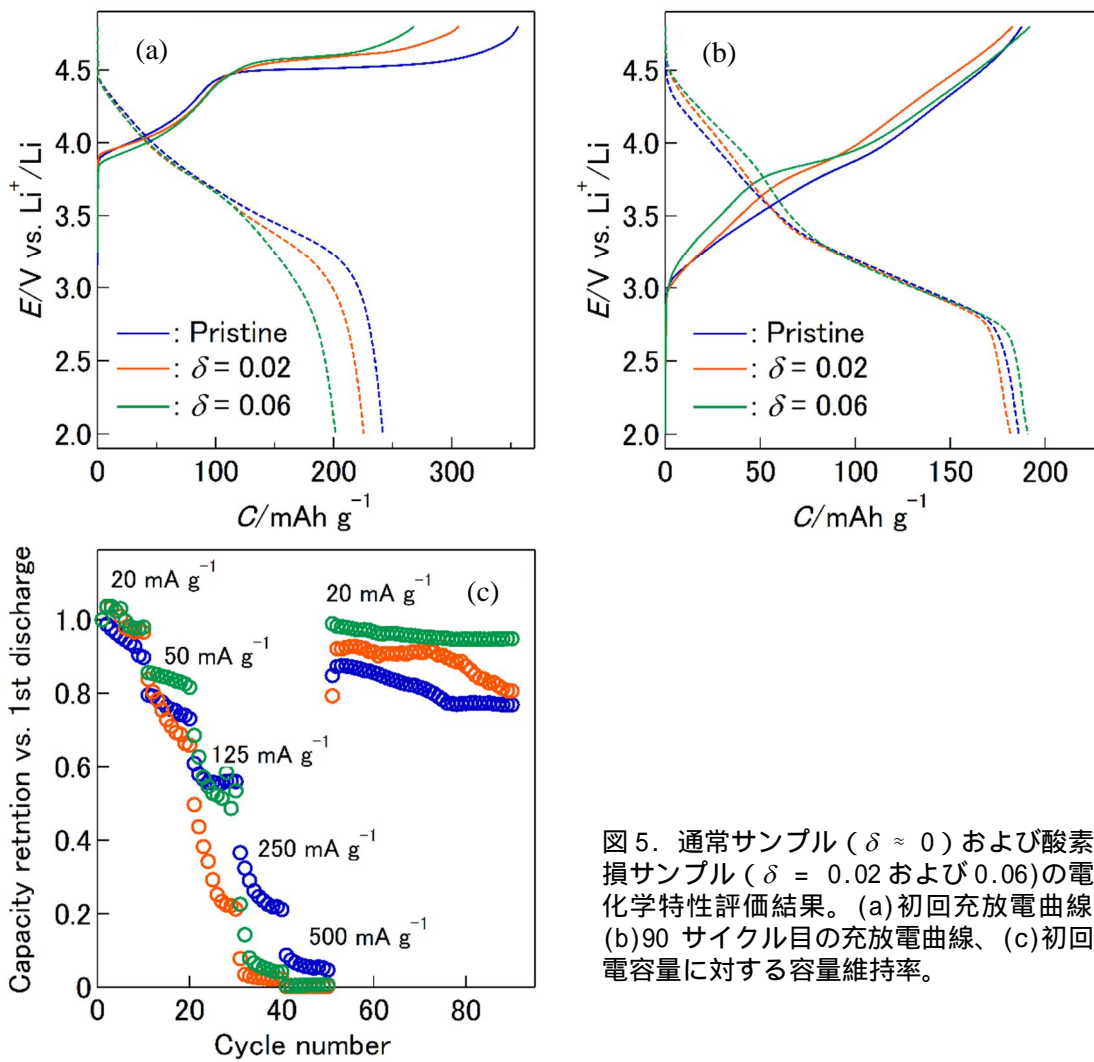


図5. 通常サンプル ($\delta \approx 0$) および酸素欠損サンプル ($\delta = 0.02$ および 0.06) の電気化学特性評価結果。(a) 初回充放電曲線、(b) 90 サイクル目の充放電曲線、(c) 初回放電容量に対する容量維持率。

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Nakamura Takashi, Gao Hongze, Ohta Kento, Kimura Yuta, Tamenori Yusuke, Nitta Kiyofumi, Ina Toshiaki, Oishi Masatsugu, Amezawa Koji | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Defect chemical studies on oxygen release from the Li-rich cathode material Li _{1.2} Mn _{0.6} Ni _{0.2} O ₂ -d | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 5009 ~ 5019 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta12484a | 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 Nakamura Takashi, Amezawa Koji, Kulisch Joern, Zeier Wolfgang G., Janek Juergen | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Guidelines for All-Solid-State Battery Design and Electrode Buffer Layers Based on Chemical Potential Profile Calculation | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces | 6. 最初と最後の頁 19968 ~ 19976 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b03053 | 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 |

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Nakamura, H. Gao, K. Ohta, Y. Kimura, Y. Tamenori, K. Amezawa |
| 2. 発表標題 Mechanism of oxygen release from Li-rich cathode material for lithium ion batteries |
| 3. 学会等名 ECI Conference: Non-Stoichiometric Compounds VII (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中村崇司、Hongze Gao、太田健斗、木村勇太、鶴田一樹、為則雄祐、雨澤浩史 |
| 2. 発表標題 欠陥化学に基づいたリチウムイオン電池酸化物正極における酸素脱離メカニズムの解明 |
| 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 太田健斗、Hongze Gao、中村崇司、木村勇太、為則雄祐、鶴田一樹、雨澤浩史 |
| 2. 発表標題 酸素脱離によるリチウム過剰系正極材料Li _{1.2} Mn _{0.6} Ni _{0.2} O ₂ の電極特性変化 |
| 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 太田 健斗、Hongze Gao、中村 崇司、木村 勇太、雨澤 浩史 |
| 2. 発表標題 酸素脱離によるリチウム過剰系正極材料Li _{1.2} Mn _{0.6} Ni _{0.2} O ₂ の電子状態および結晶構造変化 |
| 3. 学会等名 2018年電気化学会秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 太田健斗、Hongze Gao、中村崇司、木村勇太、為則雄祐、鶴田一樹、雨澤浩史 |
| 2. 発表標題 Li過剰系正極材料Li _{1.2} Mn _{0.6} Ni _{0.2} O ₂ の酸素脱離に伴う電気化学的特性変化 |
| 3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中村崇司 |
| 2. 発表標題 エネルギー変換・貯蔵材料の欠陥化学と電気化学機能に関する研究 |
| 3. 学会等名 電気化学会第87回大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 T. Nakamura |
| 2. 発表標題 Oxygen release from Li-rich cathode material for lithium ion batteries |
| 3. 学会等名 International Conference on Energy, Resources, Environment and Sustainable Development (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi Nakamura, Hongze Gao, Kento Ohta, Yuta Kimura, Yusuke Tamenori, Kiyofumi Nitta, Toshiaki Ina, Masatsugu Oishi, Koji Amezawa |
| 2. 発表標題 Defect chemical studies on oxygen release of Li-rich cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ |
| 3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kento Ohta, Takashi Nakamura, Yuta Kimura, Kazuki Tsuruta, Yusuke Tamenori, Koji Amezawa |
| 2. 発表標題 Influence of oxygen deficiency on electrochemical properties of Li-rich positive electrode material $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ |
| 3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中村崇司、太田健斗、木村勇太、鶴田一樹、為則雄祐、雨澤浩史 |
| 2. 発表標題 固体電解質リアクターにより合成した酸素欠損Li過剰系正極の電極特性 |
| 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 太田健斗、中村崇司、木村勇太、鶴田一樹、為則雄祐、雨澤浩史 |
| 2. 発表標題 Li過剰系正極材料の酸素不定比性とそれが材料特性に与える影響 |
| 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 中村崇司、太田健斗、木村勇太、鶴田一樹、為則雄祐、雨澤浩史 |
| 2. 発表標題 リチウム過剰系正極に対するアニオン欠陥導入と電気化学特性 |
| 3. 学会等名 電気化学会第87回大会 |
| 4. 発表年 2020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 |
|-----------|---|--|----|
| 研究 分担者 | 木村 勇太 (Yuta Kimura) (60774081) | 東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301) | |
| 連携 研究者 | 伊奈 稔哲 (Ina Toshiaki) (90771759) | 公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員 (84502) | |