

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22229

研究課題名（和文）ナノ構造制御による相変化抑制を実現する革新的インサージョン材料の創製

研究課題名（英文）Suppression of structural phase transitions in nanostructured electrode materials

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）：本研究課題ではマクロ・ミクロ的要因におけるインサージョン材料の劣化機構の抑制の実現するため、学術的な観点からこれら複雑な相変化に影響する各種因子の解明を系統的に進めた。そのために、高度にナノ構造制御を実現する材料合成手法を確立することを目的として研究を行ってきた。これまでに、ナノ構造を制御した種々の新しい材料の合成に成功しており、実際に、高性能・高寿命を実現する材料が得られることも確認された。これらの成果は将来的な自然エネルギーに立脚したグリーンエネルギー社会の実現に繋がると期待でき、さらに、インサージョン材料科学の革新の実現に繋がる成果であるといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池を搭載した電気自動車の市場が世界中で拡大を続けている。また、再生可能エネルギーとしての太陽光発電の低コスト化が進んでおり、自然エネルギーのさらなる活用と脱炭素社会の構築が求められている。そのためには蓄電池の高性能化・低コスト化が必要不可欠である。本研究課題では、蓄電池の長寿命化と低コスト化に繋がる研究成果が得られており、これは、将来的な脱炭素社会の実現に大きく貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Degradation mechanisms of insertion materials with different scales have been systematically studied to develop long-cycle-life and high-energy batteries. From these findings, we have newly designed insertion materials with new functionality as electrode materials. The nanostructured electrode material found in this study shows no volumetric change on electrochemical cycles, and this finding opens the new way to develop green and sustainable energy society with high-performance and long-life batteries.

研究分野：固体化学

キーワード：蓄電池

### 1. 研究開始当初の背景

2017年の一年間でリチウムイオン電池を搭載した電気自動車が世界中で100万台以上販売された。一方、再生可能エネルギーとしての太陽光発電の低コスト化が進んでおり、中東地域では太陽エネルギーの発電コストは1 kWh 当たりでわずか3円へと下がっている。これは火力・原子力発電と比較しても安価であり、現在、自然エネルギーは経済的観点からも合理的になりつつある。しかし、自然エネルギーは不安定なエネルギー資源でもあるため、得られた電力を一時的に蓄える定置用大型蓄電池が必要である。このような用途向けに、スマートグリッドシステムの構築を通じた、電気自動車の電池のさらなる活用が求められている。しかし、日本においては電気自動車の普及の速度は上がっておらず、電気自動車の普及を加速するためには、電池の高性能化と低コスト化の両立を実現する長寿命なりチウムイオン蓄電池用の電極材料の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究課題ではこのような電池材料の実現を目的として、マクロ・ミクロ的要因における劣化機構について、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。そのために、高度にナノ構造を制御した材料合成手法を確立、さらに、材料の固体・固体界面をミクロ・ナノスケールで制御することで、材料の寿命に影響する相変換挙動を調べることが可能となり、相変換を誘発する各種因子の解明に繋がることを期待できる。結晶構造、結晶子サイズ、結晶粒界濃度をナノスケールで高度に制御したモデル材料を合成し、その充放電反応機構を比較検討することで、電池材料の相変化に与える因子を解明する。さらに、その学術的な知見をもとに、体積変化が大きな相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

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{V}_2\text{O}_5$  を化学両論比で秤量し、湿式ボールミルで混合および乾燥後、ペレット成形しアルゴン雰囲気下で900°C, 12時間焼成することで試料を得た。また、ナノサイズ化および電気伝導性の向上を目的としメカニカルミル処理と炭素複合化を行った。得られた試料は、大気曝露を避けるため、アルゴン雰囲気下で保存を行った。得られた試料の結晶構造はX線回折測定により解析し、粒子形態は走査型電子顕微鏡により観察、電気化学特性は定電流充放電試験により評価した。

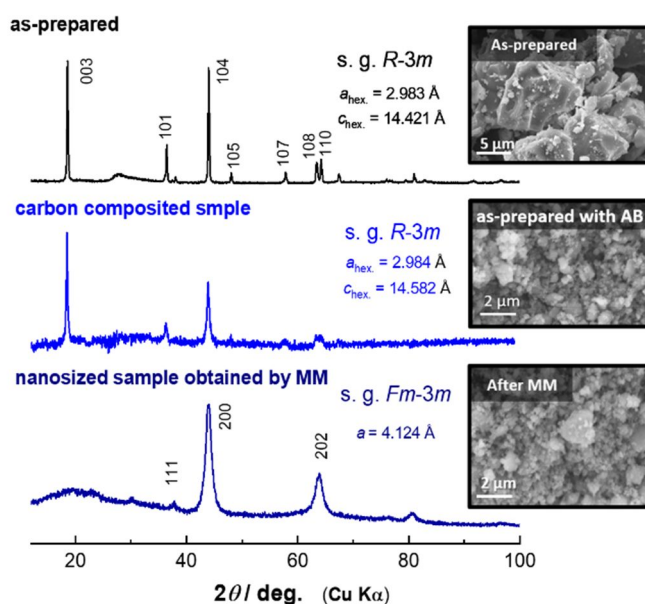
### 4. 研究成果

本課題ではTi-V系Li過剰材料において詳細な検討を行った。焼成後に得られた試料は一部のカチオンが不規則配列した層状岩塩型構造 ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型, s.g.  $R\text{-}3m$ ) であることが確認された。

一方、高エネルギーのメカニカルミル処理を行うことで低結晶の準安定相であるカチオン不規則配列岩塩型構造 (s.g.  $Fm\text{-}3m$ ) へ相変化し、ナノサイズ粒子となり界面濃度がかかなり増加していることが確認できた。

#### (Fig. 1)

合成した各試料において電気化学特性を比較するため定電流充放電試験を行ったところ、as-preparedの試料ではほとんど容量を得ることができなかったが、炭素複合化を行うことにより、 $270\text{ mAh g}^{-1}$  程度の高容量が得られることを確認した。さらに、メカニカルミルにより得られたナノサイズの試料では、 $300\text{ mAh g}^{-1}$  以上の高容量を示すことを確認した。(Fig. 2) しかし、ナノサイズの試料は、充放電中における電解液へのバナジウムの溶出が原因として考えられる電極特性の急速な劣化が確認された。これは、ナノサイズ化による比表面積の増加により引き起こされたものであると考えられる。



**Fig. 1.** XRD patterns and SEM images of Li-Ti-V system; as-prepared sample, carbon composited sample, and nanosized sample obtained by mechanical milling.

バナジウムの溶出を抑制することを目的とし、溶媒和していない溶媒が少ない濃厚系電解液を用いて電気化学特性評価を行った。その結果、通常の電解液を用いた場合と同等の放電容量を示し、100 サイクル以上劣化なしで充放電が可能であることを確認した。本試料の良好なサイクル特性の起源を確認するため、*ex-situ* XRD 測定により充放電前後の結晶構造変化を確認した。その結果、充放電前後で回折線の位置が全く変化していないことから体積変化無しでリチウムの脱挿入が進行していることが分かった。こういった現象は、他の高容量材料に見られない特異的な現象であり、良好なサイクル特性の起源であると考えられる。現在、このような特性の起源となる現象について詳細な解析を進めているところである。

また、電池材料において、熱的な安定性も重要な因子の一つとなる。そこで、充電状態の試料について熱的安定性の評価も行った。その結果、Fig. 3 に示すように、電気自動車用途で使われるような Ni 系材料と比較すると、発熱量が少なく、非常に安定な電極材料であることが確認された。このような高い熱安定性は電気自動車などの大型電池では特に重要であり、高寿命だけでなく、安全な電池系の実現に繋がる成果であるともいえる。

本研究では、高容量コバルトフリー材料として結晶構造、結晶子サイズ、結晶粒界濃度をナノスケールで高度に制御した Ti-V 系 Li 過剰系材料の合成および各種評価を行った。中でもナノ構造を制御した試料では、 $300 \text{ mA h g}^{-1}$  以上の高容量が得られるだけでなく、無体積変化で充放電を行うという特異的な性質を有していることが確認された。これら成果は、本材料は液系電池での実用化だけでなく、良好な界面維持が必要な全固体電池への適用も期待でき、脱炭素社会構築に貢献する蓄電池の長寿命化と低コスト化に寄与する波及効果の大きい研究成果であるといえる。

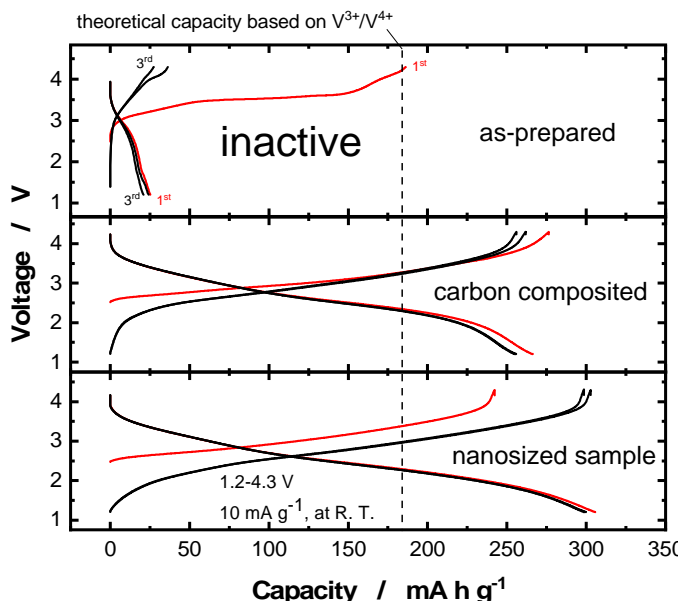


Fig. 2. Galvanostatic charge and discharge curves of Li-Ti-V system with different particle sizes shown in Fig. 1.

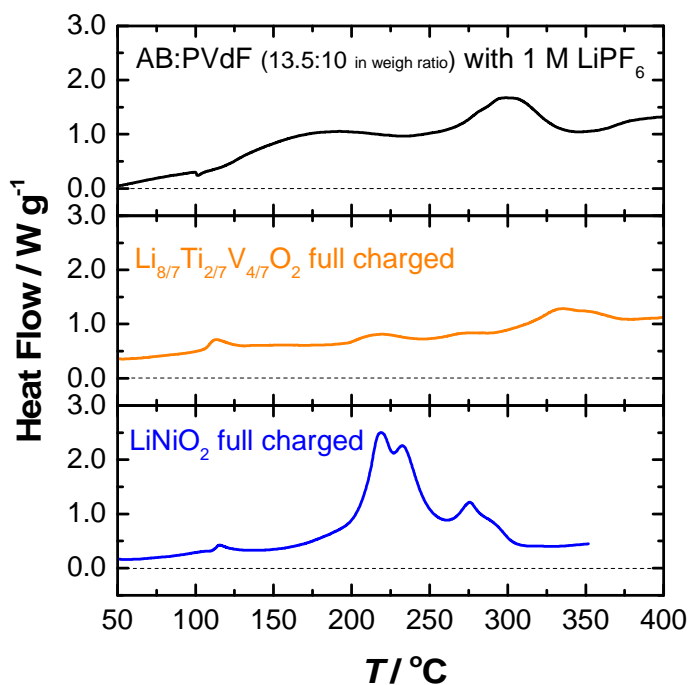


Fig. 3. DSC curves of Li-Ti-V system and NiO<sub>2</sub>. The data of AB/PVdF used in a composite electrode is also shown for comparison.

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 Umezawa Raizo, Tsuchiya Yuka, Ishigaki Toru, Rajendra Hongahally Basappa, Yabuuchi Naoaki	4. 巻 57
2. 論文標題 P2-type layered Na <sub>0.67</sub> Cr <sub>0.33</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ti <sub>0.502</sub> for Na storage applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2756 ~ 2759
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1cc00304f	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5件（うち招待講演 5件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Nanostructured High-capacity Positive Electrode Materials
3. 学会等名 NANO KOREA 2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Nanostructured Rocksalt-Based Positive Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries
3. 学会等名 PRiME 2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoaki Yabuuchi
2. 発表標題 Oxides/oxyfluorides-based Electrode Materials for Na Storage Applications
3. 学会等名 45th International conference and exposition on advanced ceramics and composites (ICACC2021)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Oxide-based negative electrodes for sodium batteries
3. 学会等名 SPIE Defense + Commercial Sensing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Yabuuchi
2. 発表標題 Ti-based Layered Oxides for Sodium Storage Applications
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

〔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