

1. 氏名	Bekarevich Raman
2. 所属機関	物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点
3. 研究題目	Development of nanostructured anode for lithium ion batteries

4. 研究の目的:

本研究は、リチウムイオン電池 (LIBs) に用いられる次世代ナノ構造負極の開発を目的としている。リチウムイオン電池用の負極として、垂直方向に配列された酸化タングステンナノロッドの合成を試みた。このような構成は、負極特性を大幅改善する大きな可能性を秘めていると考えられる。例えば、垂直配列のナノロッドはアスペクト比が高いことから、表面と体積の比率が高くなり、リチウムのストレージ活性部位の存在が増大する。さらに、表面積が大きいということは、電解質との接触面積が大きいことを意味するため、電極/電解質の界面全体でリチウムイオンの流動が活発になる。また、ナノ構造負極の使用は、経路長が短くなることでリチウムの拡散が改善されるため、電池の出力向上も期待することができる。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

高傾斜角蒸着法 (GLAD) によるマグネトロンスパッタリングプロセスによって、集電単上に直接、垂直配列の酸化タングステンナノロッド ($\text{WO}_3\text{-NRs}$) を作製し、ナノ構造負極とした。(Pihosh et al., Small, 2014, 3692) ナノ構造負極の物理的パラメーター(形状、寸法、密度、構造)は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び X 線回折 (XRD) を用いて分析している。酸化タングステンナノロッドの電気化学的特性を分析するため、精製アルゴンガスを充填したグローブボックス内において CR2032 規格のコイ

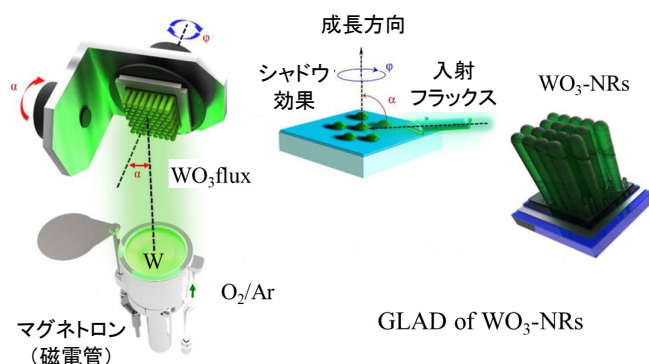


図 1. GLAD 法の基本原理

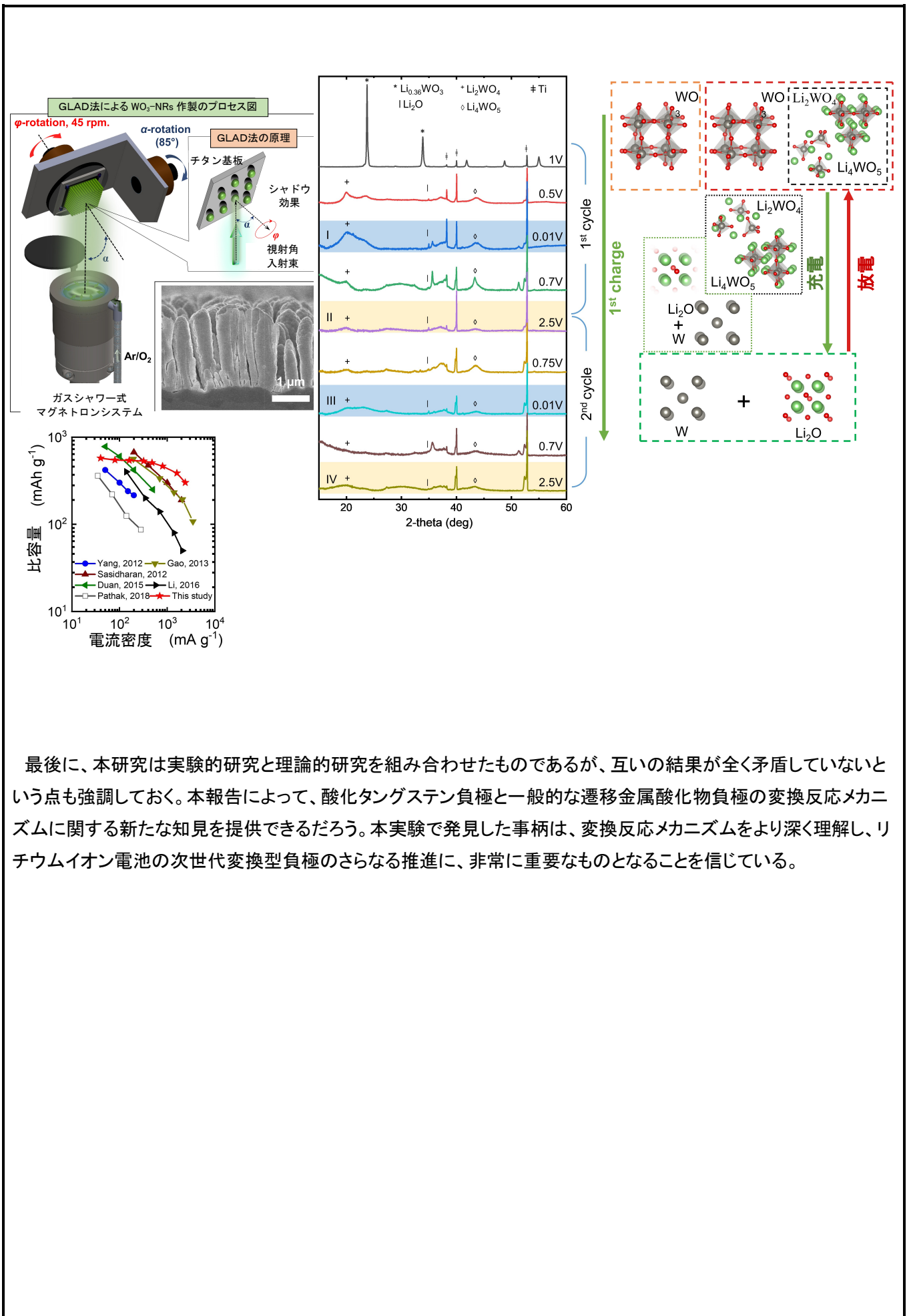
ン電池を組み立てた。 $\text{WO}_3\text{-NRs}$ をベースとした負極のサイクリック・ボルタンメトリー、サイクル及びレートのパフォーマンステストは、2 電極配置で行った。半電池サイクル中の相変態と表面効果の研究は、ex-situ の XRD、SEM 及び TEM によって実施した。In-situ/ex-situ 環境下の TEM 観察研究は、酸化タングステンナノロッドからリチウムが挿入/抽出される際に発生するプロセスをより深く理解するために行った。実験結果を明確にしつつ $\text{WO}_3\text{-NR}$ 循環メカニズムを説明するため、第一原理計算も行った。セルの電圧 (vs. Li/Li^+) は、リチウムイオン電子一つあたりの反応正味エネルギーバランスに基づいて、リチウムの化学ポテンシャルとして推定している。このような実験データと計算から、充放電メカニズムを取得した。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

本研究によって、急速に発展している高密度エネルギーストレージの分野、特に急速充電リチウムイオン電池(LIBs)の発展に貢献できると考える。現在のエネルギーストレージデバイス市場は、リチウムイオン電池が独占しているが、着実に増加するパフォーマンス需要を維持するには、よりエネルギー密度が高く、改良された安全性を兼ね備えた新世代バッテリーの発展が不可欠である。エネルギー密度と安全性はどちらも、負極材料の電気化学的特性と力学特性とに強く依存しているため、高性能のリチウムイオン電池を実現させるには、負極構造と特性を最適化することが必須である。このことを目的とし、現在報告されている他のあらゆる酸化タングステン負極よりもレート性能が高い、集電体一体型の酸化タングステンナノロッド負極を開発した。

研究成果の主な点を以下にまとめる。

1. バインダーフリーの負極と集電体の一体化に関する新たなコンセプトの提案と、その原理を実証した。
高傾斜角蒸着法(GLAD)を用いて、垂直配列の酸化タングステンナノロッド($\text{WO}_3\text{-NR}_s$)を集電体上に直接合成した。このような負極構成によって、 $\text{WO}_3\text{-NR}_s$ 同士に間隔があることから、高力学的ひずみの緩和が生じ、それは充放電プロセス中にも繰り返し現れた。個々の $\text{WO}_3\text{-NR}_s$ と集電体がしっかりと密着することで、高電流密度(急速充電状態)下でも、高い電子収集率が保証される。その結果、作製した $\text{WO}_3\text{-NR}_s$ ベースの負極は、これまでに報告されているあらゆる純酸化タングステン構造(e.g. M. Sasidharan, et al. Nano Energy 1, 503–508, 2012; L.Gao, et al. J. Mater. Chem. A 1, 7167, 2013; R. Pathak, et al. Nanoscale 10, 15956–15966, 2018)の中でも、最高のレート反応を示した。
2. これまで酸化タングステンをベース材料としたリチウムイオン電池の研究では、主に、負極材料の形態変化や複合材料作製による性能改善に焦点が当てられており、リチウムが挿入/抽出されるメカニズムは、ほとんどの研究であまり注目されていなかった。このギャップを埋めるため、 $\text{WO}_3\text{-NR}_s$ 負極における電気化学反応メカニズムの実験的証拠を系統的に集めることに焦点を当てた。一連の詳細実験(In-situ/ex-situ 環境下における XRD、SEM、TEM 計測)によって、充放電サイクル中の相変態力学の研究を行い、変換反応についてこれまで報告されたことのない、リチウム化中の新たな中間層形成を実験的に検出することができた。
3. 最後のステップとして、得られた実験結果と理論計算に基づき、2 段階変換反応の新しいモデルを作成し、充放電サイクル中のレドックス反応の可逆性を示す、一連の ex-situ 環境下 XPS 計測によって検証した。



最後に、本研究は実験的研究と理論的研究を組み合わせたものであるが、互いの結果が全く矛盾していないという点も強調しておく。本報告によって、酸化タングステン負極と一般的な遷移金属酸化物負極の変換反応メカニズムに関する新たな知見を提供できるだろう。本実験で発見した事柄は、変換反応メカニズムをより深く理解し、リチウムイオン電池の次世代変換型負極のさらなる推進に、非常に重要なものとなることを信じている。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

最初の2サイクル中の充放電プロセスを系統的に研究した結果、新しい中間層の形成が確認された。この研究結果と理論計算に基づいて、2段階変換反応の新しいメカニズムを提案することが出来た。

7.2_社会的価値:

今回提案した負極は、すでに報告されているあらゆる純酸化タングステン(非改良、非混合)ベースの負極と比べても、最高のレート反応を示した。サイクルパフォーマンスを安定化すれば、リチウムイオン電池に活用でき、力学的に安定した高速充電負極を製造する道が開かれることになる。

7.3_研究成果:

●「研究論文」

1. **R. Bekarevich**, Y. Pihosh, Y. Tanaka, K. Nishikawa, Y. Matsushita, T. Hiroto, H. Ohata, T. Ohno, T. Minegishi, M. Sugiyama, T. Kitamori, K. Mitsuishi, K. Takada, Conversion reaction in the WO₃-nanorods-based anode for fast-charging Li-ion batteries, *ACS Applied Energy Materials* doi:10.1021/acsaem.0c00844.
2. **R. Bekarevich**, K. Mitsuishi, T. Ohnishi, F. Uesugi, M. Takeguchi, Novel electron microscopy method for accurate measurements of the lattice constant changes in layered structures, *Journal of Surface Analysis*, Vol. 26, 2019, 190-191.

●「国際会議発表」

1. **R. Bekarevich**, Y. Pihosh, K. Nishikawa, T. Hiroto, Y. Matsushita, Y. Tanaka, T. Ohno, K. Mitsuishi, Phase transformations in the WO₃ based anode for lithium-ion batteries, MRS Fall Meeting 2019, Boston, USA, 2019.12.1-6 (poster).
2. **R. Bekarevich**, Y. Pihosh, K. Nishikawa, Y. Tanaka, Y. Matsushita, T. Hiroto, T. Ohno, K. Mitsuishi, Cycling Mechanism in WO₃-Based Anodes for Lithium Ion Batteries, The 60th Battery Symposium in Japan – The 23rd International Symposium on Batteries, Kyoto, Japan, 2019.11.13-15 (oral).
3. **R. Bekarevich**, K. Mitsuishi, T. Ohnishi, F. Uesugi, M. Takeguchi, 8th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-19), Sapporo, Japan, 2019.11.3-8 (mini-oral & poster).
4. **R. Bekarevich**, Y. Pihosh, K. Nishikawa, T. Hiroto, Y. Matsushita, Y. Tanaka, T. Ohno, K. Mitsuishi, Fast-charging anode for lithium-ion batteries based on vertically aligned tungsten oxide nanorods, The European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting 2019, Warsaw, Poland, 2019.09.16-19 (oral).