

| | |
|---------|------------------------------------|
| 1. 氏名 | 大石 昌嗣 |
| 2. 所属機関 | 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 機械科学系 |
| 3. 研究題目 | リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化に向けた非晶質相電極の開発 |

4. 研究の目的:

2019年のノーベル化学賞はリチウムイオン電池 (Lithium ion battery、LIB) を開発した吉野彰博士、米国の John Goodenough 博士、英国の Stanley Whittingham 博士に授与された。彼らの研究成果によって、リチウムイオン二次電池の原型が作られ、今では携帯電話などの携帯用小型機器から電気自動車などの大型機器にも用いられており、我々の生活に欠かすことができない。LIB は、Li イオンが正極と負極を行き来することで充電と放電が行われる。正極と負極材料はいずれも層状構造を有しており、充電は正極の金属酸化物から脱離した Li イオンが負極のカーボンに挿入される。放電過程はその逆反応となる。正極材料は、金属と酸素で骨格構造が形成されており、その層状に Li イオンが配置している。充放電時には Li イオンのみが脱離挿入するため材料の骨格構造は変化しない。このことにより、LIB は繰り返しの充放電を可能にする二次電池として優れた特性を示す。次世代高容量正極材料として、 Li_2MnO_3 を基幹として層状酸化物 LiMeO_2 (Me=3d 遷移金属) を混合したリチウム過剰系層状酸化物材料が注目されている。この材料系では、初期充電過程における不可逆な構造再配列により Mn などの金属カチオンが移動する。X 線回折(X-ray diffraction、XRD)による長周期平均構造解析より、構造再配列後の回折ピーク強度が低下することから対称性の低い相の生成が示唆されており、この乱れた相の存在が正極材料の高容量発現に寄与していると考えられるが、その詳細な構造は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、全散乱回折測定による Pair distribution function (PDF)解析による構造解析を実施し、高容量を発現する材料機構を明らかにすることを目的とした。

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。):

Li_2MnO_3 は、固相法にて 700°C で 24 時間焼成して作製した。得られた粉末に導電助剤と結着剤を加え合剤正極を作製した。正極および負極と参照極 (リチウム箔)、セパレータ、電解液 (1M LiPF_6 、EC/EMC) からなる電池を作製した。カットオフ電圧を 2.0-4.8 V にて充放電評価した結果を図 1 に示す。リチウム過剰系正極材料に見られる典型的な充放電プロファイルが見られ、初期サイクルに大きな不可逆充電容量を示し、初期放電以降は可逆的な充放電特性を示した。充放電後の電池を Ar 雰囲気グローブボックス内で解体し、試料を構造評価用にキャピラリーに封入して、XRD、及び放射光を用いた全散乱回折測定を行い Pair distribution function (二体分布関数、PDF)解析を行った。また、大気非暴露状態で処理した試料粉末の透過電子顕微鏡 (Transmission electron spectroscopy、TEM) 観察も実施した。

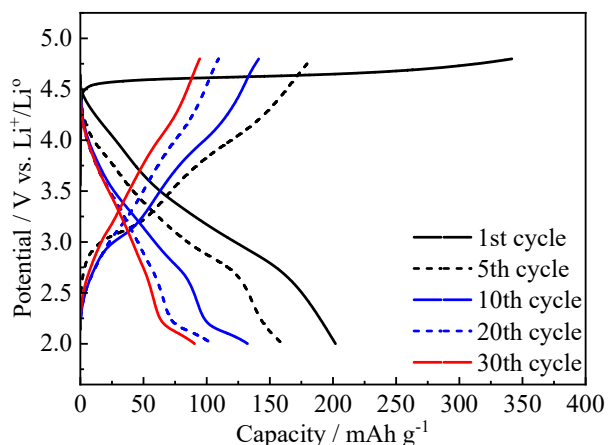


図 1. Li_2MnO_3 電極の充放電特性。

6. 研究の成果と結論、今後の課題：

試料を封入したキャピラリーにて行った XRD の結果を図 2 に示す。合成で得られた試料(pristine)は Monoclinic ($C2/m$)ですべてのピークを同定することができた。初期充電後(1C_4.8 V)にて、回折強度減少及びブロードニングが観察され、低結晶性相の生成を示唆する結果を得た。初期放電後(1D_2.0 V)では、XRD プロファイルは初期充電(1C_4.8 V)よりも強度は強く、ブロードニングも減少したが充電前の状態(pristine)には戻らなかった。このことから、初期サイクルにて不可逆に構造変化することが示された。メインピークの高角度側に観察される超格子ピークは、pristine よりも減少しているが、初期放電後も確認できることから、 Li_2MnO_3 ドメインは結晶再配列後も残存している。初期サイクル以降は可逆的な変化となるが、充電状態と放電状態を比較すると、放電で結晶性が良くなる傾向が可逆的に観察された。TEM 測定による電子回折解析からは、充電後(1C_4.8 V)は不明慮なデバイリングとなっており、Cubic spinel($Fd-3m$)であることが示された。その後の放電(1D_2.0 V)では再び Monoclinic($C2/m$)が電子回折より観察された。このことから、 Li_2MnO_3 は Li 脱離に伴って Mn が Li 層内へ移動し、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ スピネルライクな局所構造を持つ低結晶性相に構造変化し、Li 再挿入時には Mn は Mn 層へ戻り部分的には Li_2MnO_3 構造に戻ることを示唆された。

図 3 に Li_2MnO_3 電極の充電前(pristine)と初期充電、放電後試料の X 線全散乱測定から得られた減衰二体分布関数 $G(r)$ を示す。 $G(r)$ 強度が初期充電後に低下しており、Li 脱離に伴い構造が乱れることが示唆された。充放電によって、3 Å 以下の短距離秩序と、~10 Å 程度までの中距離秩序とで異なる変化を示しており、初期充電後(1C_4.8 V)は MnO_6 八面体構造が維持しつつ、 MnO_6 八面体のネットワーク構造が変化することが示された。一方で、初期放電後(1D_2.0 V)は $G(r)$ 強度がわずかに高くなったが、pristine 状態までは戻らず、初期充電過程における不可逆的な構造変化を反映する結果を示した。

また、充電と放電の $G(r)$ スペクトルの差分解析を試みた結果、Li イオンの脱離反応により生成した構造を選択的に観察することに成功した [図 4]。差分 PDF 解析によって抽出された相は、立方晶系材料と類似の局所構造を有していた。よって、 Li_2MnO_3 電極は、元の菱面晶結晶相と立方晶類似相が混在している状態で Li イオンを脱離挿入していることが明らかになった。

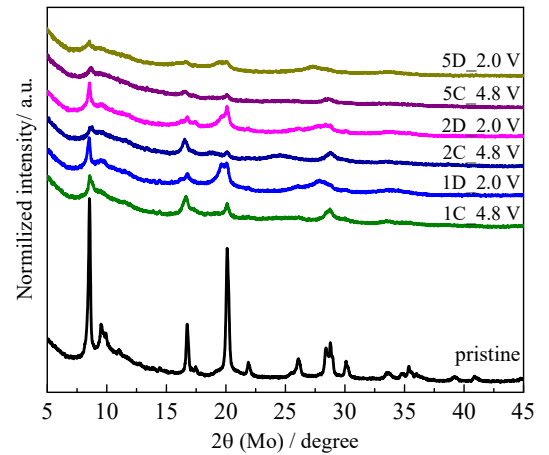


図 2. Li_2MnO_3 電極の XRD 結果。

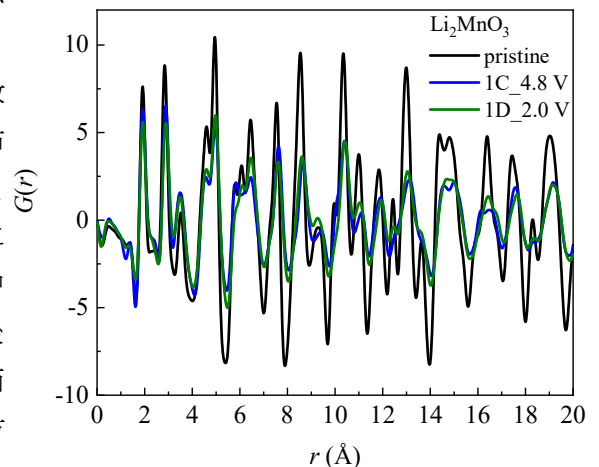


図 3. Li_2MnO_3 の充電前、初期充電、放電後の二体分布関数 $G(r)$ 。

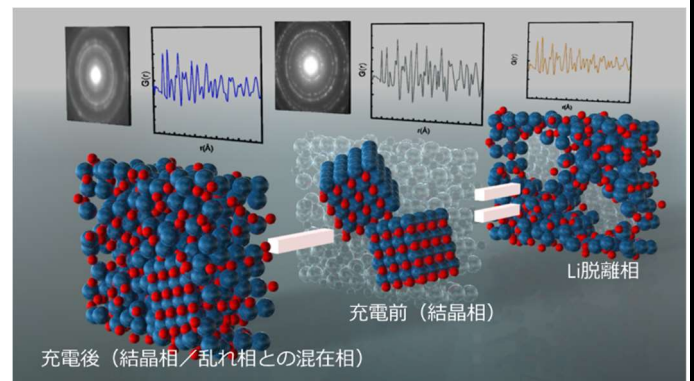


図 4. Li_2MnO_3 の電子線回折と差分 PDF 解析による構造解析。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:1980年に Goodenoughら [Mat. Res. Bull., 15, 783 (1980)] によって報告された正極材料の LiCoO_2 は、結晶性材料の骨格構造を維持したまま Li イオンが脱離挿入することで可逆性の良い正極として LIB を実用化した。しかし、多量の Li イオンの脱離挿入によっては電極の骨格構造を保つことができず、それ故に電池容量が制限されている。本研究対象の Li_2MnO_3 正極では、異なる2相が混在することで可逆的に多量の Li イオンを脱離挿入することが本研究で明らかになった。新たに生成する立方晶相は、乱れた構造であることから、骨格構造を維持した状態で Li イオンの脱離挿入を達成していた従来の材料とは異なる構造メカニズムにて充放電していることが示された。次世代リチウムイオン二次電池の高容量正極材料の新しい設計指針を示す結果であり、その学術的価値は高い。

7.2_社会的価値:今まで内燃機関で作動していた自動車などの大型原動機にも蓄電池が用いられるようになり、蓄電池の高エネルギー密度化がますます求められている。蓄電池として最も高い性能を示す LIB も既存の反応システムを用いる限り、更なる高エネルギー化は困難である。本研究で対象とした Li_2MnO_3 材料が新しい構造メカニズムにて高い容量を示すことが明らかになり、LIB の更なる性能向上に向けた研究開発の道筋が見えてきた。蓄電池技術は、再生可能エネルギー由来の電力を貯蔵することで、クリーンな社会に貢献できる。また、化石燃料の代替エネルギーとして研究が進む水素エネルギーから得られる電力貯蔵としても重要な技術である。本研究成果は SDGs の目標7「エネルギーをみんなに、そしてクリーンに」の達成に貢献するものあり、今の社会が求めている技術革新の基盤となる成果である。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

・[Masatsugu Oishi](#), [Keiji Shimoda](#), [Koji Ohara](#), [Daiki Kabutan](#), [Tomoya Kawaguchi](#), [Yoshiharu Uchimoto](#), Disordered Cubic Spinel Structure in the Delithiated Li_2MnO_3 Revealed by Difference Pair Distribution Function Analysis, The Journal of Physical Chemistry C, 124,24081-24089, 2020.

・[Masatsugu Oishi](#), [Keiji Shimoda](#), [Sojiro Okada](#), [Ryoshi Imura](#), [Keisuke Yamanaka](#), [Hisao Yamashige](#), [Hitoshi Mizuguchi](#), [Iwao Watanabe](#), [Yoshiharu Uchimoto](#), [Toshiaki Ohta](#), Evaluation of oxygen contribution on delithiation process of Li rich layered 3d transition metal oxides, Materials Today Communications, 25, 101673, 2020.

・「国際会議発表」

・[Masatsugu Oishi](#), [Keiji Shimoda](#), [Koji Ohara](#), [Tomoya Kawaguchi](#), [Yoshiharu Uchimoto](#), Disordered cubic spinel structure in the delithiated Li_2MnO_3 revealed by difference pair distribution function analysis, PRiME2020, Hawaii, U.S.A. 2020.10.4-9.

・[Masatsugu Oishi](#), Electronic and crystal structure analysis of metal oxides using synchrotron X-rays, The 2nd International Conference on Nanomaterials and Advanced Composites (nac2019), Taipei, 2019.08.10-11. [招待]

・[Masatsugu Oishi](#), [Ryoshi Imura](#), [Keisuke Yamanaka](#), [Hirona Yamagishi](#), [Iwao Watanabe](#), [Hisao Yamashige](#), [Yoshiharu Uchimoto](#), [Toshiaki Ohta](#), Electronic State Analysis of Metal and Oxygen in Li-rich Positive Electrodes for Lithium Ion Secondary Battery, 22nd International Conference on Solid State Ionics, Pyeong Chang, Korea, 2019.06.16-21.