

## 次世代リチウムイオン電池正極材料における

### 充放電エネルギー効率低下の起源を解明

～電極材料の結晶構造変化に鍵があった～

配布日時：2023年12月15日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下「NIMS」）は、ソフトバンク株式会社（以下「ソフトバンク」）、と共同で、高エネルギー密度蓄電池用電極材料（モデル材料として  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ ）において、放電電圧が充電電圧よりも著しく低くなる（電圧ヒステリシス）原因が、充放電時における結晶構造変化の経路が充電時と放電時で異なるためであることを明らかにしました。本研究成果は、従来の定説とは異なった機構の存在を明らかにしたものです。

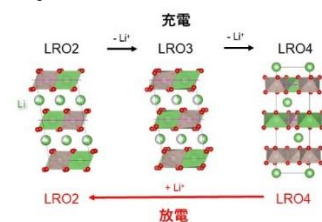
2. 次世代の高容量正極材料として、 $\text{LiCoO}_2$ などの従来型正極材料よりも多量のリチウムイオンを含有し、かつ、安定して脱離挿入できるリチウム過剰系電極材料が注目されています。リチウムイオン過剰系電極材料は、従来型正極材料の2倍に相当する  $300\text{mAh/g}$  以上の高い容量を発現するため、リチウムイオン電池を高エネルギー密度化できる有望な正極材料候補として研究されていますが、充放電時の電圧ヒステリシスが大きく充放電時のエネルギー効率が低いという課題があります。

3. 研究チームは、リチウム過剰系電極材料のモデル材料として  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  を用いて、その充電前後の結晶構造を精査したところ、放電後の結晶構造が充電前の構造に戻っているにもかかわらず、電圧ヒステリシスが観測されることを見出しました。従来、リチウム過剰系電極材料における電圧ヒステリシスの起源は、充放電で結晶構造が不可逆に変化することに起因するとして学説が提唱されており、今回の結果はその学説で説明できない現象です。そこで研究チームは、各種先端分析技術を駆使して、充放電時の電極の構造変化を詳細に解析したところ、結晶構造が変化する【経路】が充電時と放電時とで異なることを明らかにしました。すなわち、リチウム過剰系電極材料における電圧ヒステリシスの起源が、結晶構造の不可逆変化ではなく、結晶構造が変化する【経路】に起因することを明らかにしました。

4. 今後は、今回得られた知見を利用し、充放電における電圧ヒステリシスの有無に着目するだけでなく、結晶構造の変化に着目した材料評価を行うことで、高容量と高い充放電エネルギー効率を両立するリチウム過剰系電極材料の開発加速が期待されます。

5. 本研究は、主に、NIMS-SoftBank 先端技術開発センターの研究開発の一環として、マルセラ カルパ 研究員、久保田 圭主任研究員、松田 翔一チームリーダー、高田 和典フェロー（NIMS-SoftBank 先端技術開発センター、センター長）らの研究チームによって実施されました。

6. 本研究成果は、日本時間の2023年11月6日に、Energy Storage Materials 誌にオンライン掲載されました。



\* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

## 研究の背景

NIMS は、2018 年にソフトバンクと共同で「NIMS-SoftBank 先端技術開発センター」を設立し、携帯電話基地局や IoT、HAPS\*などに向けて、高いエネルギー密度を有する蓄電池に関する研究開発を行ってきました。リチウム過剰系電極材料\*は、遷移金属の酸化還元由来する容量に加えて、結晶格子酸素の酸化還元起因する容量をも利用できるため、その容量は 300 mAh/g 以上に達します。この容量は、LiCoO<sub>2</sub> などの従来型正極材料の 2 倍の値であり、高エネルギー密度蓄電池の実現に向けて有望な材料候補です。しかしながら、放電電圧が充電電圧よりも著しく低くなる、電圧ヒステリシス\*と呼ばれる現象が起こることに起因する充放電エネルギー効率の低さが実用化の妨げとなっています。従来、リチウム過剰系電極材料の電圧ヒステリシスの起源については、不可逆な結晶構造変化由来するモデルが提唱されてきました。今回、研究チームは、従来のモデルでは説明できない現象を観測したことを契機に、本現象の詳細な機構解明を目的として研究に取り組みました。

## 研究内容と成果

今回、研究チームは、リチウム過剰系電極材料のモデル材料として Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> を選択し、その場発生ガス分析 (on-line MS)、その場 X 線回折 (in situ XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いることで、充電・放電反応における電極の構造変化を詳細に解析しました。特に、高精度な in situ XRD 測定に適した独自の電池評価測定セルを構築することで、結晶構造変化の詳細な検討が可能となりました。充電終止電圧を 4.5V に設定した充電反応では Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> から 1.9Li 量の Li を電気化学的に脱離し、Li<sub>0.1</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> まで充電することができました。また、この充電反応中に Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> からの Li 脱離量が 1.5Li を超える辺り (Li<sub>0.5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) から、酸素ガスの放出と、Ru の再配置を伴う不可逆的な結晶構造変化が起こることが分かりました。この充電の後に放電した場合、放電電圧は充電電圧よりも 0.5V 以上低く、電圧ヒステリシスが観測されました (図 1a)。図 1b には、充放電反応時の結晶構造変化の様子を示します。充電反応の進行に伴い、結晶構造は LRO1 から LRO2、LRO3 を経て LRO4 に変化し、充電終了時のタイミング (Li<sub>0.1</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) では明瞭な回折線が消失しており、結晶性が大きく低下していることが分かります。さらに、放電時においても、明瞭な回折線は観測されませんでした。以上の結果は、Li<sub>0.1</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の状態まで Li を脱離した際に観測される電圧ヒステリシスは、従来の研究で示されたように不可逆な結晶構造変化由来であることを示しています。

次に充電終止電圧を 4.2V に変更し、Li 脱離量を Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> から酸素ガスが発生しない領域である 1.5Li に抑えた条件で充電を行いました。このように Li 脱離量を抑えた充電条件で充放電を行った場合においても、図 1c に示したように電圧ヒステリシスが観測されました。本充放電条件では、充電時に酸素ガスの発生や Ru の再配置を伴う不可逆的な結晶構造変化は進行おらず、1.9Li 量の Li を電気化学的に脱離した場合は異なった機構により電圧ヒステリシスが発現しているものと考えられます。すなわち、放電後の結晶構造が充電前の構造に戻っているにもかかわらず、電圧ヒステリシスが観測される系を見出しました。この現象は既存の学説では説明が付きません。そこで、in situ XRD 測定を駆使して、充電・放電反応における電極の構造変化を詳細に解析しました。図 1d には、充電終止電圧を 4.2V に設定した条件における、充放電反応時の結晶構造変化の様子を示します。Ru の酸化反応由来する 1.5Li 量の Li を電気化学的に脱離する (Li<sub>0.5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 過程においては、結晶構造は LRO1 から LRO2、LRO3 を経て LRO4 に変化します。Li<sub>0.5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の状態では、明瞭な回折線が現れており、高い結晶性が維持されていることが分かります。その後放電反応を進行させた場合には、LRO3 を経ずに、LRO2 に構造変化し、LRO1 に戻っていることが分かります。すなわち、Li<sub>0.5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> まで充電した場合においては、放電後の結晶構造は充電前の構造に可逆的に戻っている一方で、結晶構造変化の経路が充電時と放電時で異なることが分かります (図 1e)。この際に、LRO2 から LRO4 に充電するには高い電圧が必要であるにもかかわらず、LRO4 から LRO2 への放電では低い電圧しか発生することができません。以上の結果は、このような充放電反応における反応経路の非対称性が、リチウム過剰系電極材料における電圧ヒステリシスの主要因の一つであることを示しています。

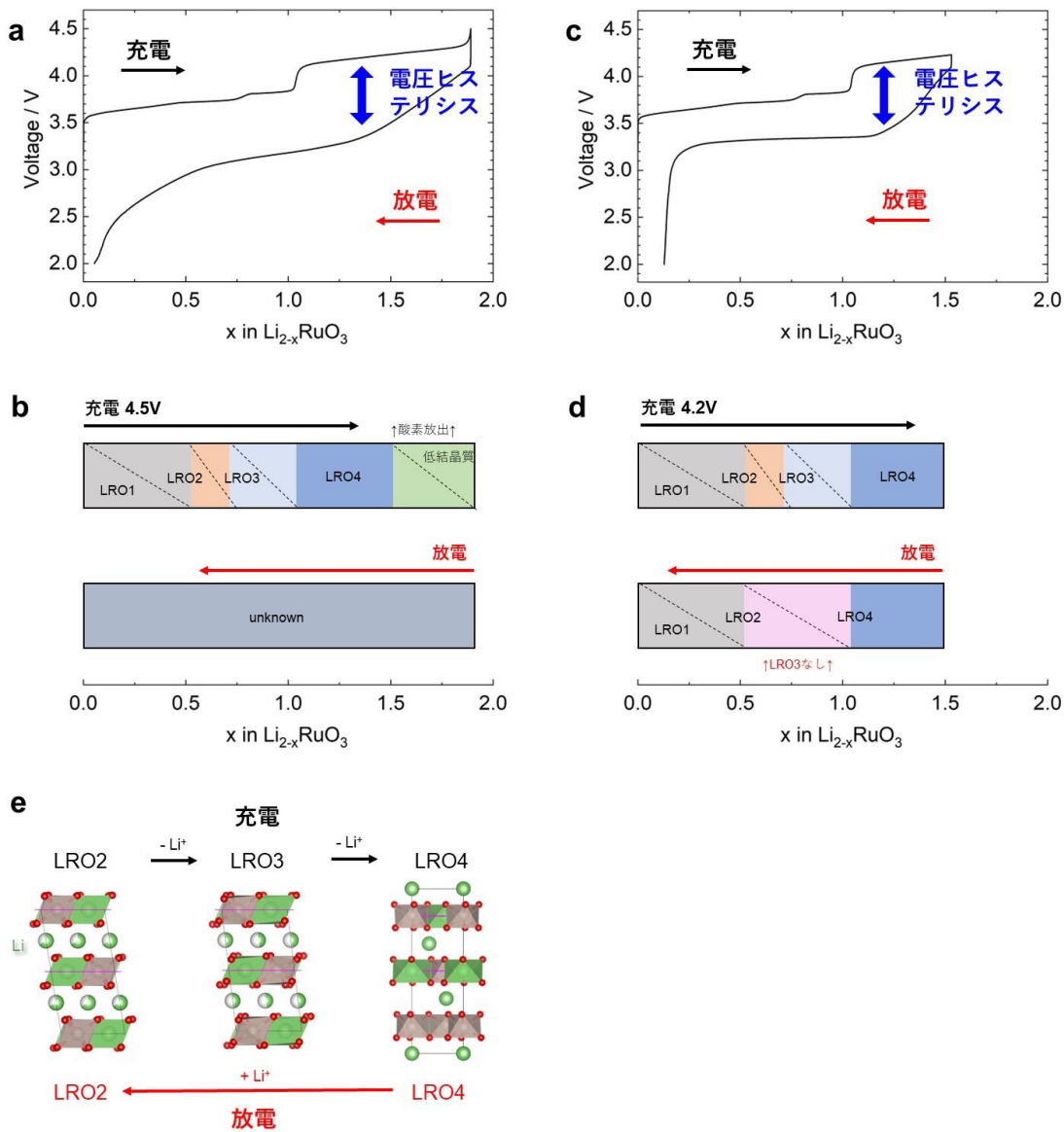


図1：(a)充電 cutoff voltage 4.5Vにおける充放電特性 (b)充電 cutoff voltage 4.5Vにおける結晶構造変化 (c)充電 cutoff voltage 4.2Vにおける充放電特性 (d)充電 cutoff voltage 4.2Vにおける結晶構造変化 (e)充放電反応における非対称な結晶構造変化経路

### 今後の展開

本研究では、高エネルギー密度蓄電池の実現に向けて有望な材料として期待されるリチウム過剰系電極材料に着目し、その電圧ヒステリシスが反応経路の非対称性に由来することを明らかにしました。従来、リチウム過剰系電極材料の電圧ヒステリシスの起源については、不可逆な結晶構造変化に由来するモデルが提唱されてきましたが、本研究における結果は、従来の定説とは異なった機構の存在を明らかにしたものです。一方で、LRO3を経由しないと何故ヒステリシスが生じるか、その理由については未解明であり、さらなる詳細な検討が必要です。今後は、今回得られた知見を利用し、充放電における電圧ヒステリシスの有無に着目するだけでなく、結晶構造の変化に着目した材料評価を行うことで、高容量と高エネルギー効率を両立するリチウム過剰系電極材料の開発加速が期待されます。

## 掲載論文

題目：Voltage hysteresis hidden in an asymmetric reaction pathway

著者：マルセラ カルパ、久保田 圭、小野 愛生、水木 恵美子、松田 翔一、高田 和典

雑誌：Energy Storage Materials

掲載日時：日本時間 2023 年 11 月 6 日

## 用語解説

### ※1 HAPS (High Altitude Platform Station)

成層圏に飛行させた航空機などの無人機体を通信基地局のように運用し、広域エリアに通信サービスを提供する次世代通信システムです。山岳部や離島・発展途上国など通信ネットワークが整っていない場所や地域に、安定したインターネット接続環境を構築することが期待されます。

### ※2 リチウム過剰系電極材料

従来型の電極材料は、 $\text{LiCoO}_2$ のようにリチウムと遷移金属を1対1の比で含むのに対し、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ のように遷移金属 (Ru) に比べてリチウムを多く含むものをリチウム過剰系電極材料と呼びます。従来型の電極材料における充放電反応が、材料中へのリチウムの出入りと遷移金属への電子の出入り(酸化・還元)であるのに対して、リチウム量に比べて遷移金属量が少ないリチウム過剰系電極材料では、酸素にも電子が出入りすることになります。

### ※3 電圧ヒステリシス

充電時と放電時で異なった電圧を示す現象を電圧ヒステリシスと呼びます。充電する際には高い電圧が必要であるにもかかわらず、放電電圧が低いものとなることから、充電するために必要なエネルギーと放電時に取り出すことのできるエネルギーに差が生じることとなります。

- SoftBank およびソフトバンクの名称、ロゴは、日本国およびその他の国におけるソフトバンクグループ株式会社の登録商標または商標です。
- このプレスリリースに記載されている会社名および製品・サービス名は各社の登録商標または商標です。

## 本件に関するお問い合わせ

(研究内容に関すること)

NIMS エネルギー・環境材料研究センター

フェロー 高田 和典 (NIMS-SoftBank 先端技術開発センター、センター長)

TEL: 029-860-4317

E-mail: TAKADA.Kazunori@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp