

現状リチウム電池を超える次世代高容量リチウム電池の
充電過程を初めて原子レベルで解明
～電池の劣化機構の解明と長寿命へ向けた展開へ～

1. 発表者

幾原 雄一（東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構 教授）
柴田 直哉（東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構 教授）
石川 亮（東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構 特任准教授）
仲山 啓（東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構 特任研究員）

2. 発表のポイント

- ◆原子分解能を有する最先端走査透過型電子顕微鏡（STEM）（注1）と集束イオンビーム（注2）により、次世代の高容量リチウムイオン電池（注3）の正極材料として注目されている Li_2MnO_3 における充電過程を原子レベルで初めて明らかにしました。
- ◆電池の性能や寿命を支配するリチウムイオンの脱離（充電）は、正極材料での酸素放出による格子膨張およびナノ界面に導入された原子配列の乱れである転位（注4）により進行することが明らかになりました。
- ◆今回提案の電池の充放電過程を原子レベルで解明する手法は、さまざまな材料系への応用が可能であり、高容量かつ長寿命な電池材料の開発に向けた展開が期待されます。

3. 発表概要

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構の幾原雄一教授、柴田直哉教授、石川亮特任准教授および仲山啓特任研究員のグループは、原子分解能を有する最先端の走査透過型電子顕微鏡（STEM）を用い、高容量リチウムイオン電池の正極材料である Li_2MnO_3 の充電過程における原子レベルでの劣化機構を初めて明らかにしました。 Li_2MnO_3 に代表される「リチウム過剰系」は次世代の高容量正極材料として大きく期待されていますが、充放電の繰り返しに伴う容量や電位の低下が大きな課題となっています。今回のSTEMによる原子レベルでの直接観察により、材料中の酸素が分解し放出される過程、および原子配列の乱れである転位の形成が主な劣化原因であることを初めて明らかにしました。今回、この劣化過程が解明されたことにより、例えば、Mnの一部を酸素との結合性が高いCoやNiなどの遷移金属で置換することにより、酸素放出および局所構造の乱れを抑制し、長寿命かつ高容量なリチウムイオン電池の創成が期待できます。本研究成果は、日本時間9月8日（火）午後6時（英国夏時間：8日（火）午前10時）に英国科学誌「Nature Communications」で公開されます。

本研究成果は一般財団法人ファインセラミックセンターとの共同研究による成果であり、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」の一環として実施されました。また、科学研究費補助金である特別

推進研究「原子・イオンダイナミックスの超高分解能直接観察に基づく新材料創成」の助成を受けて実施されました。

4. 発表内容

<研究の背景と経緯>

リチウムイオン電池はパソコンや携帯電話などになくてはならない必需品ですが、そのインパクトの大きさから、この電池の基本構造を開発した吉野博士らが2019年にノーベル化学賞を受賞しました。リチウムイオン電池は正負の電極におけるリチウムイオンの脱離・挿入を介して充放電を行いますが、近年のモバイル機器等への大きな社会的需要から、さらなる電池の高容量化および長寿命化が必要不可欠であり、世界各国で新たな正極材料の開発が求められています。

正極材料の中でも特に Li_2MnO_3 に代表されるリチウム過剰系は、現在広く普及している材料 (LiCoO_2 等) と比較しておよそ1.6倍 (単位重量比) ものリチウムイオンを含むため、高容量正極材料として最も注目されている材料系の一つです。また、従来の LiCoO_2 系積層材料 (2次元) とは異なり、3次元的にリチウムの脱挿入が可能のため、安全性の高い次世代の全固体電池材料 (注5) としても期待されている材料系です。

しかし、この材料系は、充放電サイクルに伴う急激な性能劣化が大きな課題となっており、まだ実用化には至っていません。また、その劣化メカニズムは未だ不明であり、材料劣化を支配する因子も明らかにされておらず、材料開発のための糸口が見えない状況でした。

<研究の内容>

今回、幾原教授の研究チームはリチウム過剰系である Li_2MnO_3 の単結晶表面から化学溶液脱離法によりリチウムイオンを段階的に脱離 (充電) させた試料を作製しました。これら試料の中にはリチウム脱離領域と未脱離領域からなるナノ界面が存在します (図1)。各試料から、集束イオンビーム (ガリウムイオン) によりナノ界面を精密に切り出すことによって、STEMに供する観察用試料を作製し、界面の原子レベルでの原子・電子構造解析を行いました。その結果、リチウムイオンが脱離した領域では、(1) 正極中の酸素が分解して放出されること、(2) 酸素放出に伴い充電された領域のみが格子膨張を示すこと、(3) 金属元素である Mn がリチウムイオンと原子レベルで混合することが明らかになりました。このように、充電によって形成される特異な原子構造はサイクル特性の急激な劣化に関係していることが見出されました。

また、リチウムイオン脱離・未脱離のナノ界面には、Mn が部分的に規則配列した新たな構造 (図2) の形成も観察されました。この界面領域には、酸素放出に伴う格子の膨張を補償するために、原子レベルの欠陥である転位の形成が観察されました (図3)。 Li_2MnO_3 の充電は、形成されたナノ界面の移動により進行するため、酸素放出および転位の運動が協調する特異な過程であることが初めて明らかになりました。

今回明らかになった原子レベルでの劣化機構を克服する新たな材料設計指針を構築することにより、高容量かつ長寿命な新たな正極材料の開発が今後期待されます。

<社会的意義・今後の展望>

一般に、リチウムイオン電池の充放電は、正極材料に含まれる遷移金属の酸化・還元により進行します。しかし、 Li_2MnO_3 では、従来の電池材料系とは大きく異なり、酸素の放出や金属元素であるMnの還元により充電が進行することが明らかになりました。その際に、Mn金属原子の再配列や、局所的な格子膨張を補償するための転位や格子歪みが導入されることも明らかになりました。今回の観察により、単純な電子の授受ではなく、原子配列などの局所構造変化がリチウム過剰系における充放電過程の本質的な理解に必要不可欠であることが明らかになりました。したがって、充放電に伴う酸化還元反応を担っているMnの一部を酸素との結合性が高いCoやNiなどの遷移金属に置換することにより、酸素放出や付随する局所構造変化を最小限に抑え、高性能な正極材料の開発が期待できます。

このように、新たな「構造制御」の視点からの材料設計により、これまでに類を見ない高性能なリチウムイオン電池の創成とともに、持続可能な社会の形成に大きく貢献することが期待されます。

5. 発表雑誌

雑誌名：*Nature Communications*

論文タイトル：Dislocation and oxygen-release driven delithiation in Li_2MnO_3

著者：Kei Nakayama, Ryo Ishikawa, Shunsuke Kobayashi, Naoya Shibata, and Yuichi Ikuhara

6. 問い合わせ先

東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構

教授 幾原 雄一 (イクハラ ユウイチ)

東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構

教授 柴田 直哉 (シバタ ナオヤ)

東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構

特任准教授 石川 亮 (イシカワ リョウ)

東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構

特任研究員 仲山 啓 (ナカヤマ ケイ)

<報道担当>

東京大学大学院工学系研究科 広報室

7. 用語解説

注1：走査透過型電子顕微鏡法（STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy）

0.1 nm 以下に細く絞った電子線を試料上で走査し、試料により散乱、もしくは試料を透過した電子線の強度分布を解析し、試料中の原子配列を直接観察する手法。今世紀に入り収差補正技術が開発され、現在の空間分解能は0.04 nm にまで達している。

注2：集束イオンビーム（FIB: Focused Ion Beam）

ガリウムイオン等のイオンビームを数 nm 程度に細く絞り、試料にビームを当てることで表面の原子を弾き飛ばし、試料を削ることができる。試料の所望の領域から、STEM 観察用の薄片を切り出すことが可能（図1を参照）。

注3：リチウムイオン電池

正負の電極におけるリチウムイオンの脱離・挿入を介して充放電を行う電池。正極、負極、およびリチウムイオンを伝導する電解質で構成される（図1を参照）。

注4：転位

結晶は原子が周期的に配列しているが、欠陥を有する領域では配列の規則性に乱れが生じる。このような領域を格子欠陥と呼ぶが、特に1次元の線状欠陥を転位と呼ぶ。余分な半原子面が挿入された刃状転位が例（図3を参照）として挙げられる。

注5：全固体電池

従来リチウムイオン電池の電解質には可燃性の有機溶媒液が使用されてきた。有機溶媒液の液漏れや発火等の危険を回避するため、電解質として難燃性の固体リチウムイオン伝導体を使用した電池。

8. 添付資料

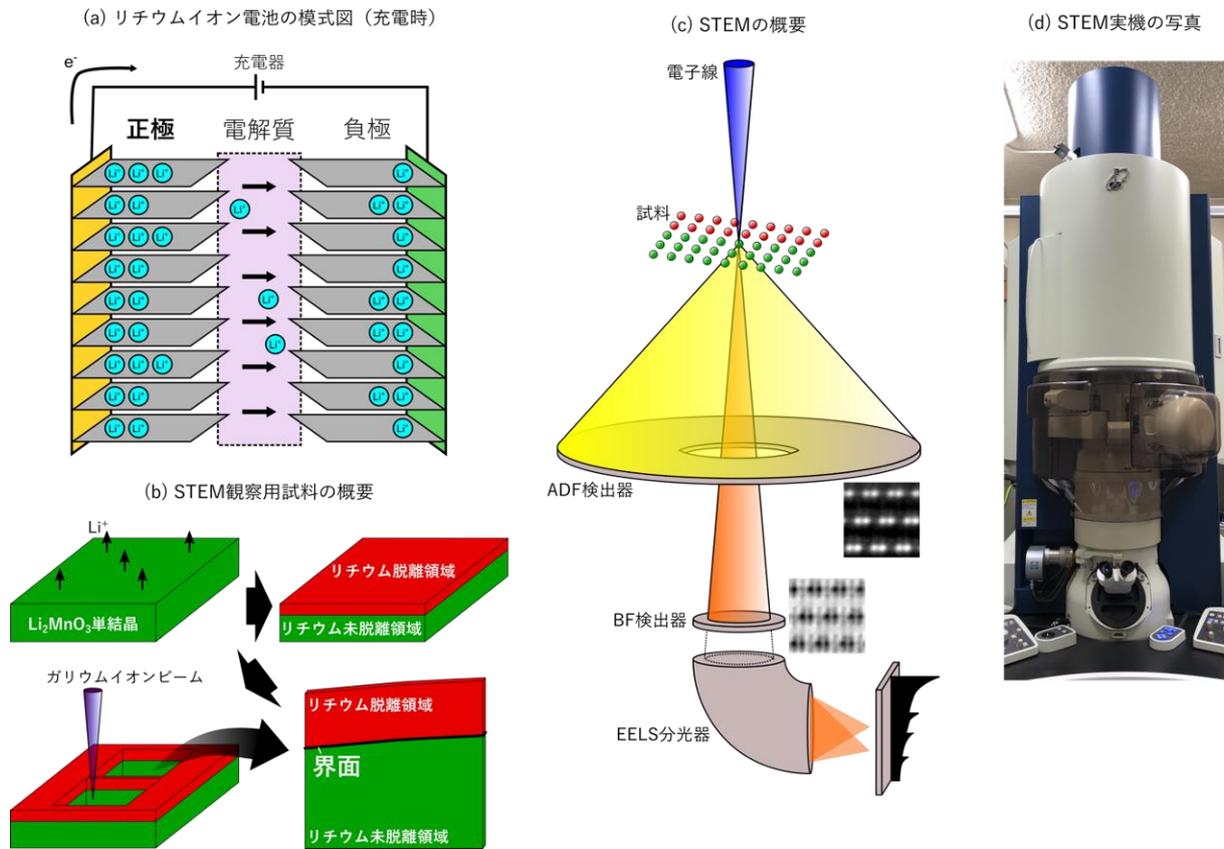


図1 実験方法の概要

(a) リチウムイオン電池の模式図。充電時には正極でリチウムイオンの脱離反応が進行する。(b) 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察試料の概要。Li₂MnO₃の単結晶表面からリチウムイオンを脱離させ、リチウム脱離・未脱離領域に形成されるナノ界面を集束イオンビームにより切り出した。(c) STEM の概要。収束した電子線を試料上で走査し、散乱もしくは透過した電子を検出することにより原子構造解析を行った。加えて、電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた化学組成分析・電子状態解析も行った。(d) 原子分解能 STEM 実機 (ARM200CF、JEOL 社) の写真。

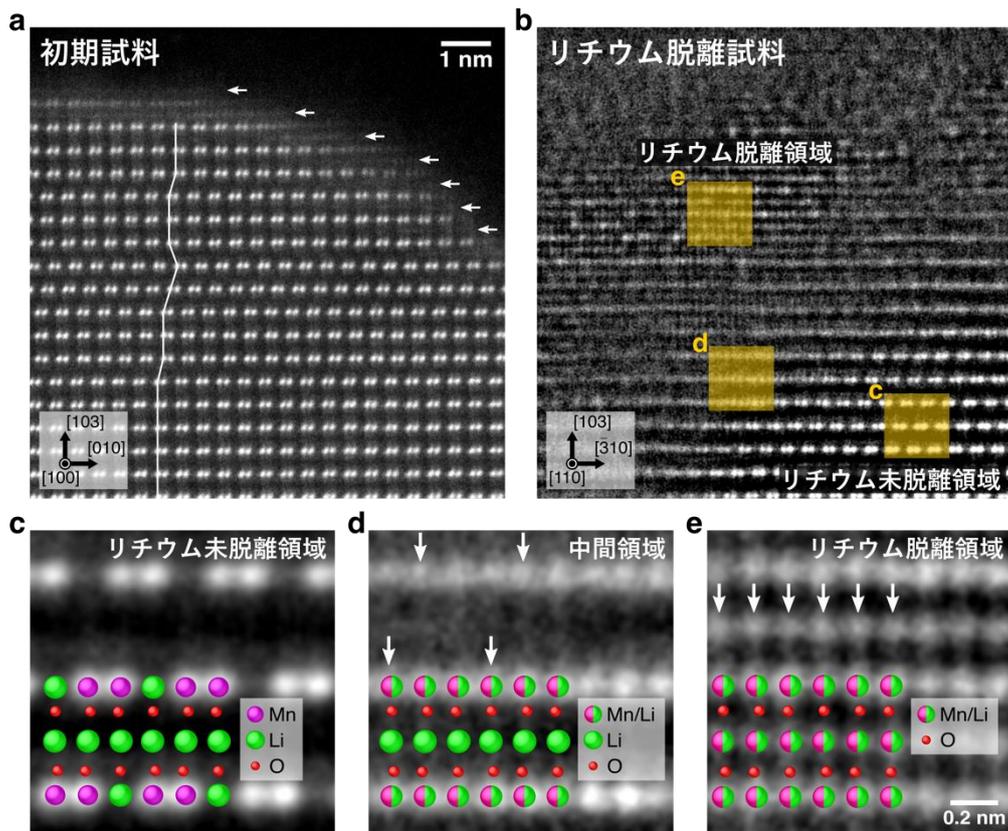


図2 初期試料とリチウム脱離試料の原子構造解析

(a) 初期試料の環状暗視野 STEM 像。輝点は Mn 原子の配列を表す。(b) リチウム脱離試料の環状暗視野 STEM 像。(c) - (e): (b) の像における (c) リチウム未脱離領域、(d) 中間領域、および (e) リチウム脱離領域の拡大像 (挿入図は原子構造モデル)。リチウム脱離に伴って (c)、(d)、(e) の順に構造が変化する。(d) の原子配列は新たに見つかった中間構造である。

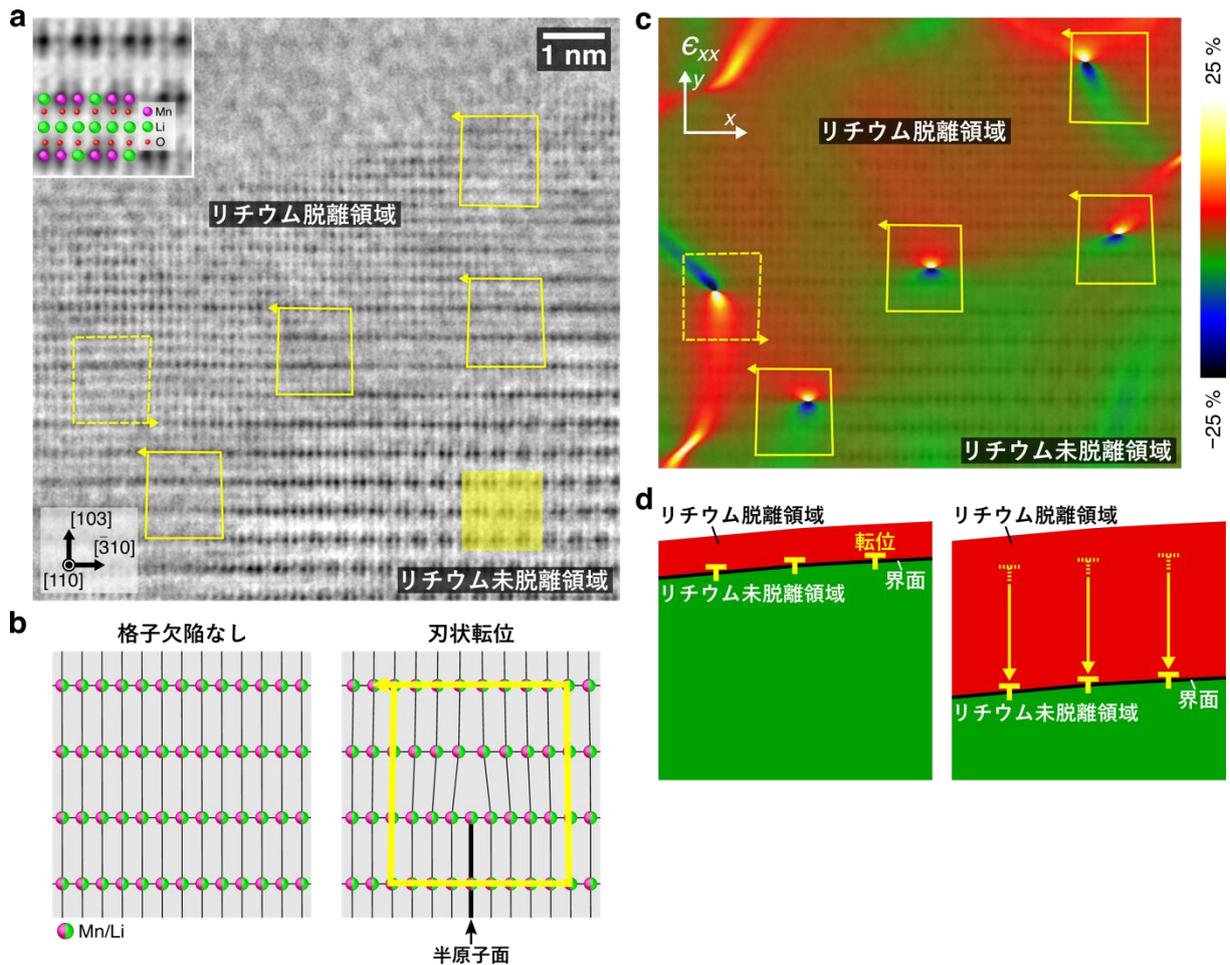


図3 リチウム脱離試料に導入される転位

(a) リチウム脱離試料から得られた環状明視野像。リチウム脱離領域、およびリチウム脱離・未脱離領域の界面において、黄矢印で示された位置に転位が導入されたことが分かった。(b) 転位の模式図。格子欠陥のない結晶では原子が周期的に配列するのに対し、刃状転位が導入されると半原子面が現れる。バーガース回路(黄矢印)を書くことにより同定することができる。(c) (a)の像から得られた歪みマップ。左上の領域が赤いのはリチウム脱離領域の格子膨張を示している。黄矢印で囲まれた局所歪みは転位の存在を反映している。(d) リチウム脱離過程の模式図。転位の運動を伴ってリチウム脱離領域が成長する。