

令和4年11月30日

微生物合成したバイオマス由来化合物の添加による リチウムイオン2次電池用正極の安定化

ポイント

○ リチウムイオン2次電池の正極材料としての活用が活発に検討されているLiNMC系正極は、その安定化のために、有効な添加剤を活用するアプローチが重要である。

○ 微生物合成により得られたバイオマス由来のピラジニアミン化合物（2,5-ジメチル-3,6-ビス（4-アミノベンジル）ピラジン（DMBAP））がリチウムイオン2次電池の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極の安定化に有効な添加剤であることを見出した。

○ 微生物合成を採用することにより、比較的複雑な構造を有する添加剤を簡易かつ低コストに、また低環境負荷な手法で合成することが可能となる。

○ DMBAPは汎用の電解液よりも最高被占軌道(HOMO)が高く酸化されやすいため、電解液に先立ち正極表面で酸化され、好ましい界面を形成しつつ、電解液の過度な分解を抑制した。その結果、界面抵抗を顕著に低下させるに至った。SEM（走査型電子顕微鏡）像においてもDMBAPが $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極の形態の変性を抑制することが示された。

○ カソード型ハーフセル（3.0 V-4.5 V）において、DMBAP 2 mg/ml を電解液（EC/DEC/LiPF₆）に添加した系においては、1Cの電流密度における100サイクル後の放電容量は83.3 mAhg⁻¹であり、DMBAP非添加系における放電容量の42.6 mAhg⁻¹を大幅に上回った。さらにDMBAPによる電池系の安定化効果はフルセルにおいても顕著であった。

北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）（学長・寺野稔、石川県能美市）の物質化学フロンティア研究領域松見紀佳教授、ラージャシェーカル バダム元講師、アグマン グプタ研究員、高森紀行大学院生（博士後期課程2年）、筑波大学生命環境系高谷直樹教授、梶尾俊介助教、皆川一元大学院生は、微生物合成したピラジニアミン化合物（2,5-ジメチル-3,6-ビス（4-アミノベンジル）ピラジン（DMBAP））がリチウムイオン2次電池の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極の安定化に有効な添加剤であることを見出した。

<研究の内容と背景>

近年、リチウムイオン 2 次電池^[用語解説 1] 開発において、高電圧化に有効な LiNMC 系正極(LiNi_xMn_yCo_zO₂; x+y+z = 1)の活用が活発に検討されている。一方、正極材料としては比較的不安定な LiNMC 系正極を安定化するためには有効な添加剤を活用するなどのアプローチが重要である。北陸先端科学技術大学院大学の松見教授らの研究グループでは、この添加剤の活用について、正極添加剤 BIANODA の合理的な設計法^[参考文献 1,2]について報告したが、有機合成化学的な添加剤の合成においては材料の精製等がやや煩雑であった。

そこで今回は微生物合成によってピラジニアミン化合物(2,5-ジメチル-3,6-ビス(4-アミノベンジル)ピラジン(DMBAP))を合成し、LiNMC 系正極用添加剤として検討した。本化合物も BIANODA と同様に HOMO が高く、重合性官能基を持つこと、正極活物質の劣化因子であるフッ化水素(HF)をトラップ可能な構造であること、遷移金属への配位子構造等を併せ持つなど、LiNMC 系正極の安定化剤として理想的な構造を有している(図 1)。この微生物合成を採用することにより、比較的複雑な構造を有する添加剤を簡易かつ低コストに、また低環境負荷な手法で合成することが可能となる。

また、筑波大学の高谷教授らのグループでは、*Pseudomonas fluorescens* SBW25 の遺伝子クラスターが DMBAP の微生物合成に有用であることを見出しており^[参考文献 3]、さらにグルコースを原料として DMBAP を発酵生産する組換え細菌も見出している^[参考文献 3]。

このような系の積極的活用は、新たなカテゴリーの電池用添加剤ライブラリーを見出すとともに電池材料のバイオマス代替を促進する上で大変魅力的である。

本研究では、まず LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/電解液(エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DEC)/ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆))/Li 型ハーフセルにおいて、電解液に 2 mg/ml の DMBAP を添加し、正極安定化剤としての性能を評価した。カソード型ハーフセルのサイクリックボルタモグラム(3.0 V-4.5 V)の第一サイクルにおいては、DMBAP 添加系においては非添加系には見られない酸化ピークが観測され、添加剤に基づいた被膜形成挙動が示唆された。

添加剤 DMBAP の量を変化させつつ充放電特性評価を行うと、電解液への添加量が 2 mg/ml の系において最善の性能が観測された。DMBAP 2 mg/ml を電解液(EC/DEC/LiPF₆)に添加した系においては 1C の電流密度における 100 サイクル後の放電容量は 83.3 mAhg⁻¹であり、DMBAP 非添加系における放電容量の 42.6 mAhg⁻¹を大幅に上回った(図 2 (b))。また、DMBAP 添加系においては、リチウム挿入・脱離反応のオーバーポテンシャルの低下も観測された(図 2 (d))。さらに DMBAP による電池系の安定化効果はフルセルにおいても顕著であった。

次に、カソード型ハーフセル^[用語解説 2]における界面形成挙動の解析のため動的インピーダンス(DEIS)測定を行った。各電圧下におけるそれぞれのインピーダンススペクトルに

関する等価回路フィッティングを行い、カソード側の界面抵抗(CEI)を算出したところ、DMBAP 添加系においてはすべての測定条件下において非添加系よりも抵抗が低く、DMBAP の界面抵抗低減効果が顕著であることが明らかとなった。

また、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極を電解液 (EC/DEC/ LiPF_6) 中で保管した系においては、SEM (走査型電子顕微鏡) 像において形態の変性が観測されるが、DMBAP を共存させた系においては形態変化は抑制され (図 3)、DMBAP による安定化効果が再び示された。

本成果は、ネイチャー・リサーチ社刊行の Scientific Report のオンライン版に 11 月 25 日に掲載された。

本研究は、内閣府の戦略的イノベーション創出プログラム (スマートバイオ産業・農業基盤技術) の支援のもとに行われた。

今後の展開：

リチウムイオン 2 次電池の開発においては、作用機構が異なる他の添加剤との併用により、さらなる相乗効果につながることを期待される。

さらに、遷移金属組成の異なる様々な LiNMC 系正極 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$; $x+y+z = 1$) を効果的に安定化することが期待できる。

既に国内において特許出願済みであり、今後は、企業との共同研究を通して将来的な社会実装を目指す。特に、電池セルの高電圧化技術の普及と電池材料のバイオマス代替を促進することを通して社会の低炭素化に寄与する技術への展開が期待される。

論文情報：

雑誌名：Scientific Reports (Springer-Nature)

題目：Microbial pyrazine diamine is a novel electrolyte additive that shields high-voltage $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes

著者：Agman Gupta, Rajashekar Badam, Noriyuki Takamori, Hajime Minakawa, Shunsuke Masuo, Naoki Takaya and Noriyoshi Matsumi*

WEB 掲載日：2022 年 11 月 25 日 (英国時間)

DOI：10.1038/s41598-022-22018-1

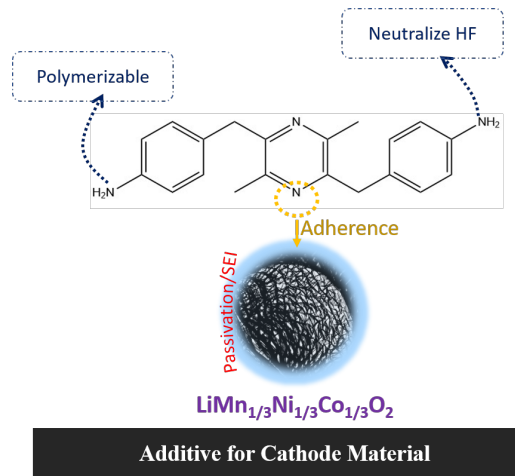


図1. DMBAP による LiNMC 系正極安定化の概念図

重合性官能基 (-NH₂) を持つこと、フッ化水素 (HF) をトラップ可能な構造であること、遷移金属への配位子構造 (C₄H₄N₂) 等を併せ持つことなど、安定化剤として理想的な構造を有する。

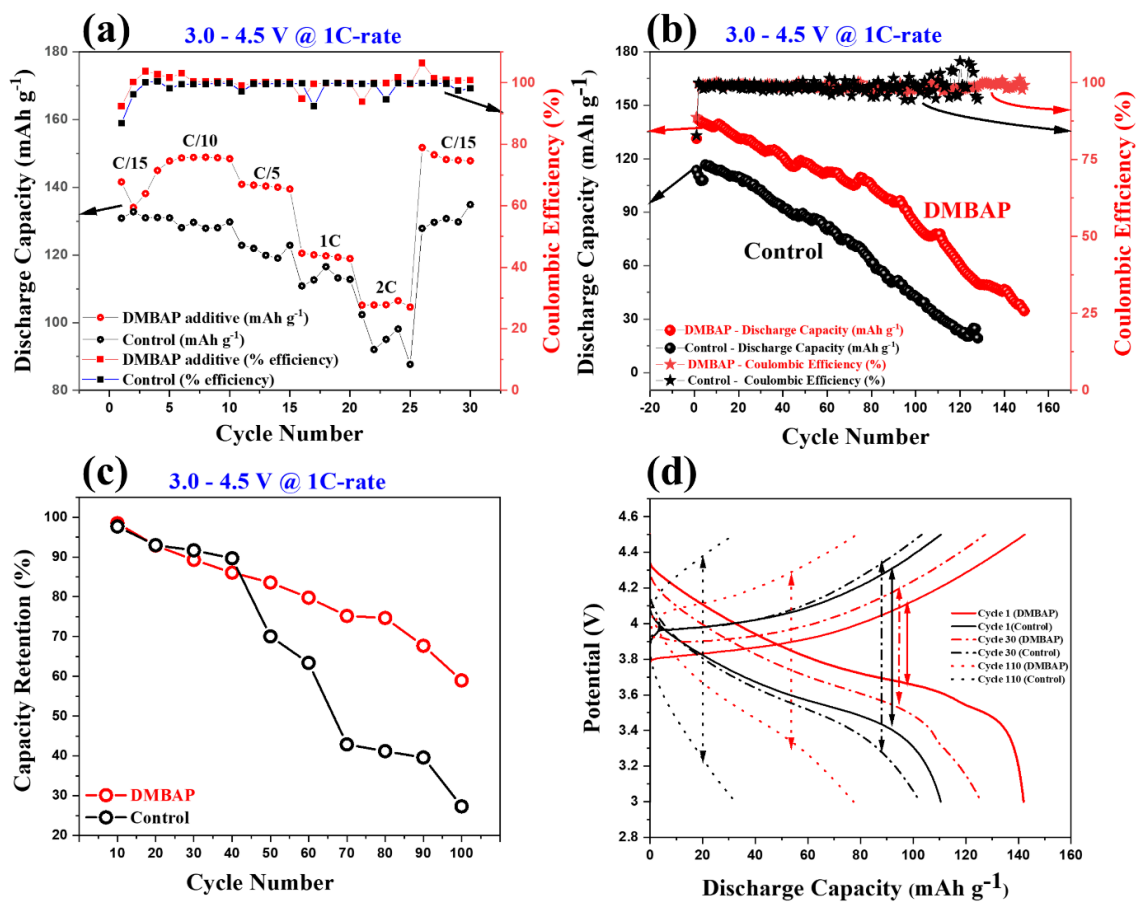


図 2. (a)様々な電流密度におけるカソード型ハーフセル (DMBAP 添加物存在下及び非添加系) の充放電挙動
 (b) 1C におけるカソード型ハーフセル (DMBAP 添加物存在下及び非添加系) の充放電挙動
 (c) DMBAP 添加物存在下及び非添加系の容量維持率の比較
 (d) 1C における DMBAP 添加物存在下及び非添加系のオーバーポテンシャルの比較

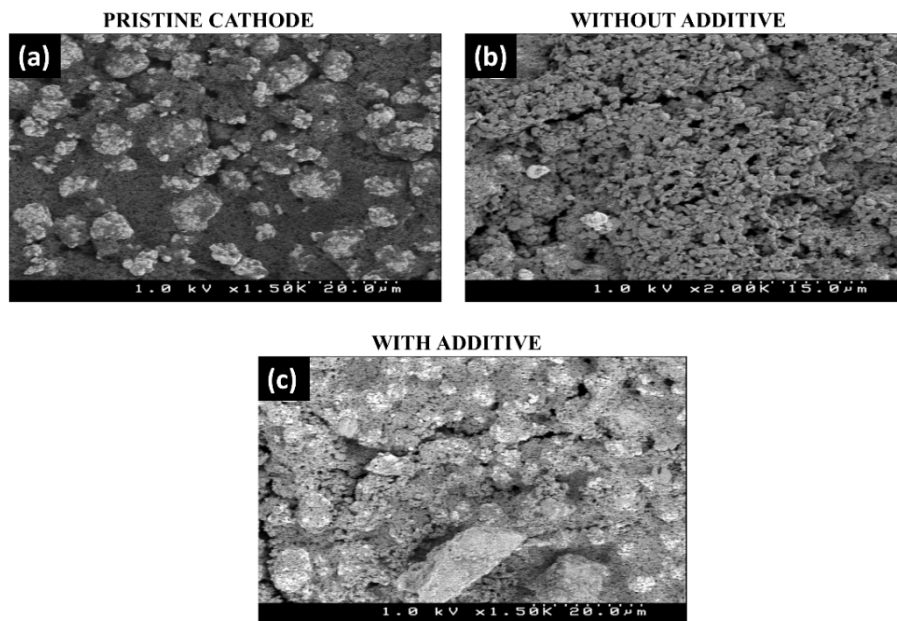


図3. (a) LiNMC 系正極
 (b) 電解液（エチレンカーボネート（EC）/ジエチレンカーボネート（DEC）/
 ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆））処理後の LiNMC 系正極
 (c) DMBAP を添加した電解液で処理後の LiNMC 系正極の SEM 像

<参考文献>

1. S. G. Patnaik, R. Vedarajan, N. Matsumi. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2019**, *4*, 939-950.
2. 松見紀佳、高分子、第 70 巻、2021 年 5 月号、P242-P246（高分子学会）
3. S. Masuo, Y. Tsuda, T. Namai, H. Minakawa, R. Shigemoto, N. Takaya, *ChemBioChem*, **2020**, *21*, 353-359.

<用語説明>

1. リチウムイオン 2 次電池：

電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担う 2 次電池。従来型のニッケル水素型 2 次電池と比較して高電圧、高密度であり、各種ポータブルデバイスや環境対応自動車に適用されている。

2. カソード型ハーフセル：

リチウムイオン 2 次電池の場合には、カソード極/電解質/Li の構成からなる半電池を意味する。

<お問い合わせ先>

<研究内容に関すること>

松見 紀佳 (まつみ のりよし)
北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科
物質化学フロンティア研究領域 教授
〒923-1292 石川県能美市旭台 1 - 1
Tel : 0761-51-1600
E-mail : matsumi@jaist.ac.jp

高谷 直樹 (たかや なおき)
筑波大学 生命環境系 教授
〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1
Tel: 029-853-4937
E-mail: takaya.naoki.ge@u.tsukuba.ac.jp

<戦略的イノベーション創出プログラム (SIP) 事業に関すること>

生物系特定産業技術研究支援センター(生研支援センター)
事業推進部 戦略的研究開発課
担当者 : 八木、笹嶺
Tel: 044-276-8942
FAX : 044-276-9143
E-mail: brainSIP@ml.affrc.go.jp

<取材のお問い合わせ先>

北陸先端科学技術大学院大学 広報室 井村
〒923-1292 石川県能美市旭台 1 - 1
Tel : 0761-51-1031 E-mail:kouhou@ml.jaist.ac.jp

筑波大学 広報局
〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1
Tel : 029-853-2040 E-mail:kohositu@un.tsukuba.ac.jp