

令和4年4月8日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

**特定のレアメタルだけには依存しない  
リチウム蓄電池正極材料の合成に成功**  
酸化物におけるハイエントロピー化の効果を浮き彫りに

【発表のポイント】

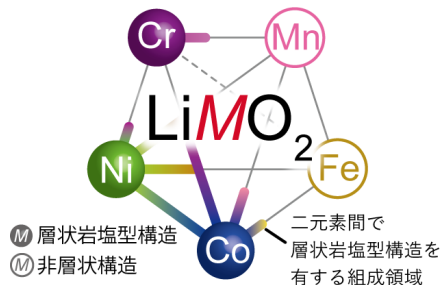
- 層状岩塩型構造を単独では形成しない遷移金属\*<sup>1</sup> 元素が多数含まれるリチウム遷移金属複合酸化物の合成に成功しました。
- コバルトやニッケルといった特定のレアメタル\*<sup>2</sup> に依存しない柔軟な材料設計の可能性を示唆するものです。
- ハイエントロピー\*<sup>3</sup> 化によって材料を安定にすることで、高充電時の分解を抑制し、安全性向上に役立ちます。

【概要】

電気自動車などに使用されるリチウム蓄電池の正極材料には、コバルトやニッケルを始めとする特定のレアメタルを多く含む材料が用いられてきました。その理由は、正極材料に適した結晶構造を有する元素がこれらの元素に限られていたためであり、他の安価な元素を混合しようとしても、一定の濃度を超えるといわば水と油のように「相分離」してしまうためでした。

東北大学金属材料研究所の河口智也 助教、卞篠 (Bian, Xiao) 氏 (東北大学大学院工学研究科修士課程学生) および市坪哲 教授らは、従来のように少数の元素種を混合するのではなく、発想を逆転させ、多数の元素を同時に混合してエネルギー利得 (配置エントロピー) を高めることで、層状酸化物構造で構成される単一の相からなる正極材料の合成に成功しました。これにより、これまで利用が困難であった元素が利用可能になるだけでなく、新たな物性の発現や、分解抑制による安全性の向上、特定元素への依存による商業的リスクを低減した、新規な材料開発が可能になると期待されます。また、本研究ではそのようにして得られた正極材料の充放電時における劣化機構の詳細を明らかにすることで、新規高性能材料の開発に指針を示しました。本成果は2022年4月11日 10:00 (米国東部時間) に、米化学会が発行する ACS Applied Energy Materials 誌にオンラインで公開されます。

ハイエントロピー化により実現した  
擬四元・五元系酸化物電極材料



## 【詳細な説明】

### ○研究背景

電気自動車の普及や再生可能エネルギーの利用に必要な次世代電力網の構築には、蓄電池の高性能化が喫緊の課題です。また、蓄電池の性能向上には、電極材料の比容量の増加が不可欠です。リチウムイオン電池の正極材料には、 $\text{LiMO}_2$  ( $M$ : 遷移金属)で表される層状岩塩型構造を有する材料が一般に用いられます。この結晶構造を一種類の  $M$  で構成する遷移金属元素としては Ni、Co、Cr の三元素のみが知られており、広範囲な材料探索を行うための元素の選択肢が限定されていました。一方、金属材料工学の分野では優れた物性を有する新たな材料系としてハイエントロピー合金が着目されており、この材料では五種類以上の金属元素をほぼ等量混合し混合エントロピーの利得を高めることで、本来混ざり合わない元素を混合した新たな合金が開発されてきました。そこで本研究では、資源多様化や材料探索の選択肢拡大を目指し、合金で知られるハイエントロピー化の概念を酸化物に用いることで、ハイエントロピー酸化物正極材料の実現可能性を検証しました。

### ○成果の内容

混合エントロピーによる層状岩塩型構造の合成可能性や電極性能を比較検討するため、確立された系である  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  (MCN、擬三元系)を化学組成の基礎として、さらに Cr や Fe を添加した  $\text{LiCr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}_2$  (CMCN、擬四元系)および  $\text{LiCr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{O}_2$  (CMFCN、擬五元系)を合成することに成功し、それらの正極特性を評価しました。これらの物質は、もともと層状岩塩型構造を有さない元素を大量に(遷移金属のみの比率で 40%も)含むにも関わらず、CMCN、CMFCN 両方の組成において層状岩塩型構造を有する物質が得られました。また、充放電試験を行った結果、これらの物質への可逆的な Li の挿入・脱離を確認し、正極材料として利用可能であることが明らかとなりました。一方で、繰り返し充放電をした際に、これらの材料では既存のリチウムイオン電池材料である  $\text{LiCoO}_2$  で見られた酸素ガス放出を伴うのは異なる二種類の劣化挙動を示すことが明らかになりました。

この原因を解明するために、本研究ではさらに充放電後の電極の X 線回折測定による結晶構造解析や、X 線吸収分光測定による遷移金属の価数・局所構造解析などの詳細な解析を実施しました。その結果、本系で見られたサイクル劣化は遷移金属の移動による Li の再挿入の障害に起因することが明らかとなり、その様式はサイクル数に応じて二種類存在することが示唆されました。Rapid degradation と呼ぶ急速な容量劣化は最初の数サイクルで進行し、これは Mn を始めとする遷移金属カチ

オン(陽イオン)が酸素配位八面体の Li カチオンサイトへ移動するいわゆる「カチオンミキシング」に起因するものと考えられます。Slow degradation と呼ぶ、数十サイクルに及ぶ緩慢な劣化は、Cr や Fe が元の八面体から Li 層内の四面体サイト間への移動が蓄積することで Li の再挿入が阻害された結果として生じたと考えられます。

このように、多くの種類の遷移金属元素を混合させることにより、本来単独では形成することができない元素を用いて層状岩塩構造を形成させることはできたものの、電池サイクルに伴って起こる劣化の抑制をすることは難しく、また各々の遷移金属が有する特徴が出現することにより劣化が進行することが判明しました。

しかし、この系をハイエントロピー化することにより、還元分解の抑制という点において優れた特徴を示すことが示唆されました。本研究で合成した CMCN、CMFCN の昇温時の結晶構造を高温 X 線回折測定で解析したところ、前者は 1000 °C、後者は 850 °Cにおいて、Li と遷移金属が層状に規則化した層状岩塩型構造から、全ての金属元素が同一の結晶学的位置を占有する不規則岩塩構造へと相変態する、規則・不規則変態<sup>\*4</sup>が観測されました。既存の LiCoO<sub>2</sub> ではおよそ 900 °Cで熱分解してしまうため、このような規則・不規則変態は観測されていません。したがって、上記のように CMCN、CMFCN において規則・不規則変態が観測された事実は、これらの材料においてハイエントロピー化により高温における相の安定性が向上したことが示唆されます。

#### ○意義・課題・展望

今後は、本研究で示された化学組成設計の柔軟性と高い熱的安定性を活かし、劣化の原因となる元素の移動を抑制する元素の添加や組成の調整により、さらに高性能で安全、コストパフォーマンスに優れた正極材料の開発が実現することが期待されます。

#### ○発表論文

雑誌名: ACS Applied Energy Materials

英文タイトル: Influences of Enhanced Entropy in Layered Rocksalt Oxide Cathodes for Lithium-ion Batteries

全著者: Tomoya Kawaguchi, \* Xiao Bian, Takuya Hatakeyama, Hongyi Li, and Tetsu Ichitsubo\* (\*責任著者)

DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03968>

#### ○専門用語解説

\*1 遷移金属

遷移元素とも呼ぶ周期表の 3 族～11 族の金属元素。典型元素では、同じ周期の中で族番号が大きくなるごとに、最外殻電子が 1 つずつ増えていくのとは対照的に、遷移元素では族番号の増加と共に電子は内側の電子殻に電子が入る。そのため、遷移元素では原子番号の隣り合う原子どうしで性質が似ている。また、さまざまな酸化数の化合物を作ることができるため、これらの元素を用いた化合物が蓄電池の電極材料に用いられる。

#### \*2 レアメタル

地球上での存在量が少ない、または技術的・経済的な理由で精錬・抽出が困難な 47 種類の金属元素。希少金属とも呼ぶ。

#### \*3 エントロピー

系の「乱雑さ」を表す状態量。多数の元素が混在した物質は、それぞれの原子の配置パターン数が非常に大きくなるため、原子配列に由来する「配置エントロピー」の絶対値も大きな値とるため、そのような物質はハイエントロピー物質(または材料)と呼ばれる。

#### \*4 規則・不規則変態

等価な結晶学的位置を複数の元素がランダムに占有している状態が不規則状態であるのに対して、特定の元素がある周期的な規則に従ってその結晶学的位置を占有する事により、もともと等価であった結晶学的な位置の等価性が失われた状態が、規則状態である。これらの2つの状態が外場や温度に応じて変化するような相変態を、規則・不規則変態と呼ぶ。

#### ○助成

本研究は、日本学術振興会 科研費(19K15307、21H01646、18H05249)からの支援を受けて実施されました。

**【問い合わせ先】**

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所

構造制御機能材料学研究部門

助教 河口 智也 (tkawaguchi@imr.tohoku.ac.jp)

教授 市坪 哲 (tichi@imr.tohoku.ac.jp)

TEL:022-215-2372

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

E-mail:press.imr@grp.tohoku.ac.jp