

2024年3月14日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

堅固で低温でも充放電可能な岩塩型構造の正極材料の提案 資源豊富なマグネシウムを使用する蓄電池の実現に貢献

【発表のポイント】

- マグネシウム (Mg) が移動しにくかった岩塩型構造を改良し、低温でも Mg を挿入・脱離しやすいマグネシウム蓄電池^(注1)に用いる酸化物の正極材料としての作動を実証しました。
- 原子が密に配置した岩塩型構造は、劣化した酸化物正極材料の「成れの果て」の構造として、Mgの移動が困難であると考えられていましたが、多種の金属元素を混合した組成を設計することで、Mgの移動を促す空間（カチオン空孔）を安定かつ大量に含む結晶構造を実現できます。
- 安価・安全・高容量を実現する次々世代蓄電池として、マグネシウム蓄電池の実現が期待されます。

【概要】

資源として豊富なマグネシウム (Mg) を用いるマグネシウム蓄電池 (Rechargeable Magnesium Battery: RMB) は、安価で安全・高容量な次々世代蓄電池として期待されています。RMBの実現には、Mgを円滑に挿入・脱離できる正極材料が必要ですが、Mgは固体中を移動しにくいことが高性能な正極材料の開発を阻んでいました。例えば、これまでに提案されてきたスピネル型構造^(注2)の正極材料では、Mgの移動を促進するために150℃まで加熱する必要がありました。またMgを挿入することで、スピネル型構造からMgの移動がより困難な岩塩型構造^(注3)に変化し、実質的に利用可能な容量が目減りした結果、電極が劣化することが問題でした。

東北大学金属材料研究所の河口智也 助教と市坪哲 教授らは、Mg以外に6種類の金属元素を混合することで、Mgの移動を促す空間を安定かつ大量に含む岩塩型構造の新たな正極材料を開発しました。岩塩型構造はMgの挿入・脱離が困難とされていましたが、90℃とこれまでよりも低い温度で挿入・脱離が実現できることを実証しました。広範囲にわたり容易に入手可能なMgを用いた蓄電池が実現すれば、資源を巡る国際的競争の緩和など、持続可能な社会の実現への貢献が期待されます。本成果は2024年3月15日10:00(英国時間)に、エネルギーに関する専門誌 Journal of Materials Chemistry A にオンラインで公開されます。

【詳細な説明】

研究の背景

安価・高エネルギー密度の蓄電池としてマグネシウム蓄電池（Rechargeable Magnesium Battery: RMB, 図 1）が注目されています。次世代蓄電池として実用化されつつある全固体リチウムイオン電池に対して、RMB はレアメタルである Li を使用しないことから、次々世代の蓄電池の一つとして位置づけられます。RMB の正極材料としては、高電圧で高容量を有する酸化物材料が有望です。これまでに報告されてきた、スピネル型酸化物や多形^(注 4)構造を有する MnO_2 などの多くの酸化物正極材料では、放電による Mg 挿入に伴い、岩塩型構造へ結晶構造が変化します。岩塩型構造中では、陽イオン（カチオン）が密に詰まっているため、Mg が移動するために必要な空間が狭く、Mg の移動（拡散）が非常に遅い問題がありました。またこれにより、スピネル型酸化物等の正極材料で見られる岩塩型構造への結晶構造の変化は、繰り返し充放電特性（サイクル特性）^(注 5)を悪化させる原因となっていました。このことから、岩塩型構造は劣化した酸化物正極材料の「成れの果て」の構造とも考えられていました。したがって、サイクル特性の向上には、岩塩型構造中で Mg 移動を促進し、本構造を利用可能にする新たな材料設計指針の確立が必要でした。

今回の取り組み

岩塩型構造中に、十分な量のカチオン空孔を導入・保持できれば、Mg 拡散が促進できる可能性があります。そこで本研究では、初期組成に意図的に Li を導入した岩塩型酸化物を合成し、その Li を初回充電時に電気化学的に脱離し空孔を生成することで、その後の充放電で Mg の可逆的な挿入・脱離を実現する欠陥岩塩型酸化物電極材料の開発を行いました（図 2）。

望ましい多数の元素から構成される单相を得る材料設計法として、配置エントロピー^(注 6)に由来する自由エネルギー利得を積極的に利用した「ハイエントロピー化（多元素化）」があります。本研究ではこの概念を酸化物に拡張し、 $\text{Mg}_{0.35}\text{Li}_{0.3}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Mo}_{0.1}\text{O}$ (M7O) という 7 種類の金属元素を含む酸化物組成を設計し合成・評価を行いました。ハイエントロピー化によるエネルギー利得により、少数では混ざりにくい元素の組み合わせであっても、多数の元素が存在することで、これらを混合することができます。この効果を利用することで、単独の結晶構造の物質を安定化し、本材料のような複雑な組成の物質を比較的簡便に合成できます。また、ハイエントロピー化によるエネルギー利得により、生成したカチオン空孔の安定化効果も期待されます。さらに、組成の選択肢が広がりますので、将来的には安価で豊富な元素を優先的に使用した材料設計も可能になります。

合成時の試料は、上記のハイエントロピー化による元素混合効果により、岩塩型構造中のカチオン位置に元素が均一に分布した不規則岩塩型構造でした。

定電流充放電試験では、 10.4 mA g^{-1} の電流密度でおよそ 90 mAh g^{-1} の可逆容量が 20 サイクル以上安定して得られました (図 3)。この正極容量は、現行のリチウムイオン電池の典型的な正極材料と比較して、約半分に相当します。また、組成分析から、M7O 中の Li は初回充電で脱離し、後の充放電における再挿入は極微量である一方、Mg は充放電に応じた組成変化が確認できました。つまり、初回充電で Li が脱離した原子位置が空孔となり、以後の充放電では、その空孔を介して Mg が可逆的に挿入・脱離していると考えられます。

結晶構造中に導入された空孔の Mg 拡散に対する影響を検討するために、Mg 拡散の活性化エネルギーについて第一原理計算を用いて評価しました。その結果、空孔が存在しない岩塩型構造中における Mg 拡散の活性化エネルギーは $2,161 \text{ meV}$ であるのに対して、2 つの空孔 (Mg の移動先と、移動途中における最近接カチオン位置) の存在下では活性化エネルギーが半分以下の 809 meV まで減少することが明らかとなりました。つまり、Mg の拡散は空孔の導入により顕著に促進されることが理論的にも確認されました。

さらに、Mg がこのような拡散しやすい経路のみを通り、電極粒子全体を移動できるための条件についてパーコレーション理論^(注 7) を基に検討することで、同材料系における適切な組成範囲を定量的に示しました (図 4)。これは、今後の同構造の組成設計や最適化において、道標になるものと期待されます。

今後の展開

本研究は、積極的な空孔導入により不規則岩塩型構造が RMB の正極材料として有望であることを示した初めての実験例と言えます。ただし、元素組成はまだ最適化の余地が大きく残されています。特に多数の元素を混ぜ合わせることを可能にするハイエントロピー化により、これまで利用が困難であった様々な元素が利用可能になる一方、最適化のために探索すべき組成の組み合わせは大きく拡張されました。したがって、今後は計算科学的手法等も積極的に活用しながら、さらなる高性能化を実現する正極材料の開拓を行う必要があります。さらに、今回の材料の初期組成では Li が多く含まれています。この Li は容量に直接寄与はせず、初回充電時に脱離され、材料中にカチオン空孔を生成する役割を担っています。したがって、Li 脱離を蓄電池組み立て前に行い、脱離した Li を回収するような化学プロセスの利用や、Li を別の元素に置き換えるような組成設計も検討する必要があります。

今回の研究は RMB 開発の「かなめ」とも言える正極材料の研究です。しかし、実用的な RMB の実現には電解液や負極、さらにはこれらの構成部材との相性の問題など、電気化学デバイス全体の関係を考慮しながら、設計・最適化していく必要があります。今後はそのような観点でも使用に堪える、汎用性が高い正極材料の開発、実電池の実現を目指した研究を進めていきます。

これらの研究を通じて、レアメタルであるリチウムに依存しない、安価・安

全・高容量の実用的なRMBが実現すれば、社会における蓄電池の役割は一層重要になってくるだけでなく、資源を巡る国際的競争や摩擦を緩和する可能性もあります。例えば、出力が不安定な自然エネルギーを有効活用するために必要な、大規模エネルギー貯蔵システムの社会実装や、電気自動車用電源、さらにはポータブルデバイスにおけるリチウムイオン電池の代替など、RMBは様々な場面での利用が期待されます。また、リチウム元素の埋蔵量はマグネシウム元素と比べると非常に限られており、偏在もしています。一方、マグネシウム元素は豆腐の製造で用いられる「にがり」の主成分元素として知られるように、海水などから比較的簡便に確保できる元素です。このような広範囲にわたり容易に入手可能なマグネシウムを用いたRMBが普及することで、様々な社会問題を緩和し、持続可能な社会に貢献すると期待されます。

マグネシウム蓄電池 (RMB)

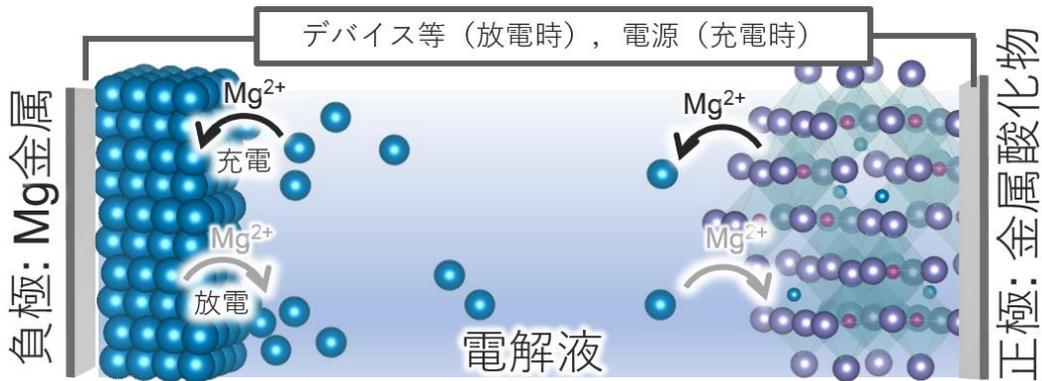


図 1. マグネシウム蓄電池の概念図。リチウムイオン電池と同様に、Mg が正極と負極間を電解液を介して移動することで、蓄電池として作動する。従来型のリチウムイオン電池と大きく異なるのは、リチウムイオン電池では黒鉛が使用されていた負極材料に、容量が大きいマグネシウム金属を用いる点である。

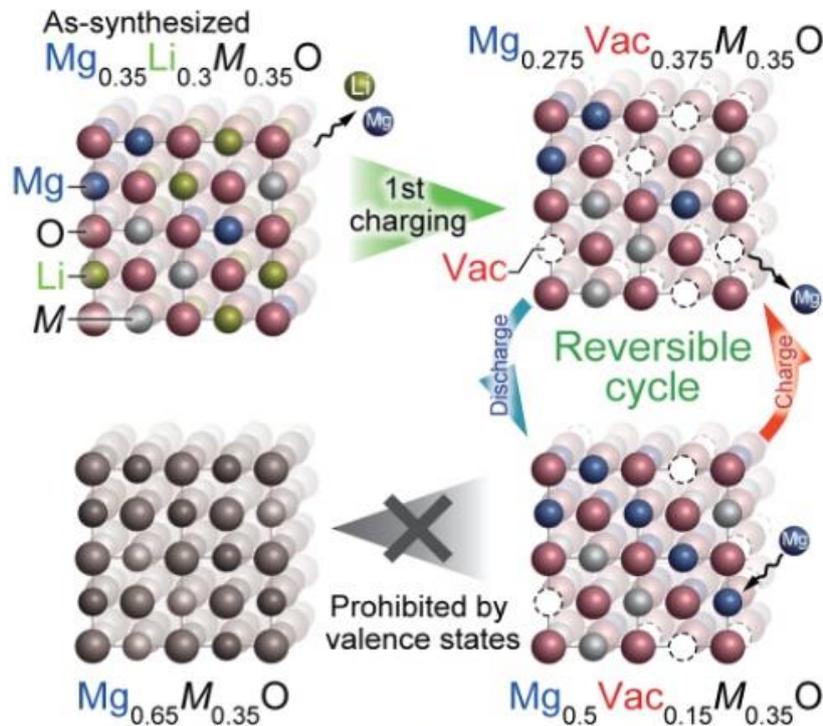


図 2. 本研究で開発した不規則岩塩型構造を有するマグネシウム蓄電池正極材料の動作機構。初回充電時に Li が脱離し空孔ができる（左上⇒右上）。生成した空孔を利用することで、その後の充放電時には Mg が可逆的に挿入・脱離する（右上⇔右下）。なお、Mg 以外の元素(M)の最低平均価数を制御することで、すべての空孔に Mg が入り電極が不活性になることを回避する（左下）。

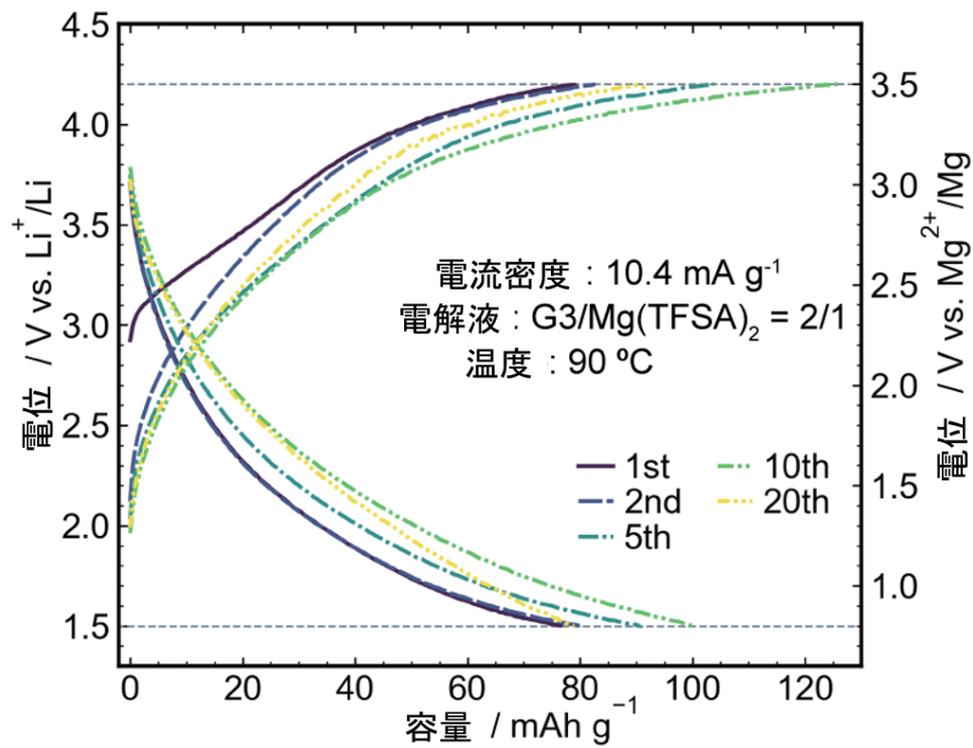


図 3. Mg_{0.35}Li_{0.3}Cr_{0.1}Mn_{0.05}Fe_{0.05}Zn_{0.05}Mo_{0.1}O 正極材料の充放電曲線。マグネシウム蓄電池用酸化物正極材料としては比較的低温である 90 °C で約 90 mAh/g の容量を実証。

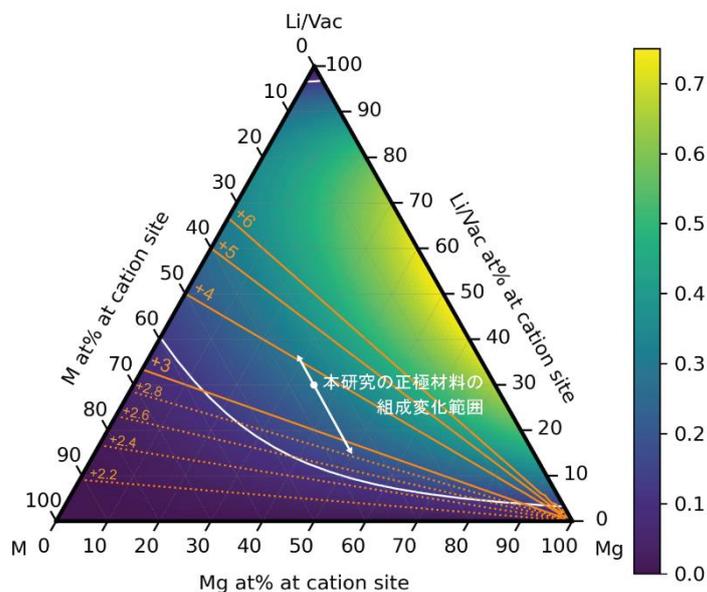


図 4. 不規則岩塩型構造中で 2 つの隣接した空孔により Mg が容易に移動できる拡散経路が存在する確率の組成依存性。白線より内側（薄い色）の組成領域では、Mg の拡散が容易な経路が電極粒子全体に広がり、可逆的な Mg 挿入・脱離が実現する。白色の点と矢印で表した組成は、本研究で提案した M7O の初期組成と Mg 挿入・脱離に伴い変化する組成範囲を表す。だいたい色の直線は Mg 以外のカチオンの平均価数を表し、これらのカチオンの最低価数を制限することで、組成変化の範囲を白線の内側に留める組成設計が可能となる。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会 科研費（JP18H05249, JP21H01646, JP22KK0068, JP23H05452）からの支援を受けて実施されました。ICP-OES 分析は、東北大学金属材料研究所・材料分析研究コアに協力いただきました。また、材料科学計算は東北大学金属材料研究所 計算材料科学研究センター、MASAMUNE-IMR (プロジェクト番号 2012SC0401, 2112SC0401)を利用させていただきました。なお、結晶構造描画には Vesta を用いました。

【用語説明】

注1. マグネシウム蓄電池：負極に金属マグネシウム、正極に酸化物や硫化物を用いて繰り返し放電と充電ができる二次電池（蓄電池）。放電時は Mg 金属負極から電解液に溶解したマグネシウムイオンが、正極材料に挿入されることで作動します。マグネシウム電池は一度しか使用できない一次電池であるのに対して、マグネシウム蓄電池は充電することで、繰り返し

返し使用できます。

- 注2. スピネル型構造：鉱物などでもみられる結晶構造の一種で、スピネル型構造の酸化物は一般に M_3O_4 の組成式で表されます。この構造では、酸素が構成する面心立方格子の中で、カチオンが四面体位置の一部と、八面体位置の一部に一定の規則に従い占有します。酸素の数に対してカチオンの数は4分の3と少ないため、間隙が多くカチオンの移動に有利な構造です。実際、このことに由来して、初期のマグネシウム蓄電池の酸化物正極材料で、Mgの可逆的な挿入・脱離が確認されたのはスピネル型構造を有する材料でした。
- 注3. 岩塩型構造：食塩（NaCl）に由来する結晶構造で、岩塩型構造の酸化物は一般に MO の組成式で表されます。この結晶構造では、原則的には酸素の面心立方格子内の八面体位置全てにカチオンが占有します。その結果、スピネル型構造とは異なり、酸素の数とカチオンの数が同数であるため、カチオンが動く隙間がほとんどない「密な」構造です。本研究では、カチオンの占有位置に意図的に空孔を導入することで、この結晶構造を有する正極材料の動作を実現しました。
- 注4. 多形：同じ化学組成を持ちながらも異なる結晶構造を示す物質です。組成が同じでも、結晶構造の違いにより物理的・化学的性質が大きく異なるため、材料開発では狙いの結晶構造を作り分けることが一般に行われます。例えば日焼け止めの主成分として知られる二酸化チタンにも、ルチル型構造、アナターゼ型構造などの結晶多形があり、様々な物性が異なることが知られています。
- 注5. 繰り返し充放電特性（サイクル特性）：これらは、蓄電池を繰り返し使用した際の「寿命」を表す性能指標です。蓄電池の充放電を繰り返して行くと、様々な要因により利用可能な蓄電池の容量が少しずつ減少していきます。繰り返し充放電特性（サイクル特性）が良い蓄電池では、そのような容量の減少が少ないため、多くの繰り返しの使用に耐えることができ、長寿命であると言えます。
- 注6. 配置エントロピー：分子や原子が取り得る位置の多様性に由来するエントロピー（無秩序さや乱雑さの尺度）です。粒子の等価な配置の数が多くなれば、配置エントロピーも大きくなります。
- 注7. パーコレーション理論：ランダムに分布した物体が形成するネットワーク内での連結性を記述する理論です。特定のしきい値を超えると、局所的な連結が大規模なネットワークを形成し、全体としての連結性が急激に増加します。この理論は、森林火災の拡大、疫病の伝ば、材料の電気伝導性など、多様な現象の理解に応用されます。本研究では、Mgの拡散パスにおけるネットワークの解析に利用しました。

【論文情報】

タイトル : Securing cation vacancies to enable reversible Mg insertion/extraction in rocksalt oxides

著者 : Tomoya Kawaguchi,* Masaya Yasuda, Natsumi Nemoto, Kohei Shimokawa, Hongyi Li, Norihiko L. Okamoto, and Tetsu Ichitsubo*

*責任著者 : 東北大学金属材料研究所 助教 河口智也、教授 市坪哲

掲載誌 : Journal of Materials Chemistry A

DOI : 10.1039/D3TA07942B

URL : <https://pubs.rsc.org/doi/D3TA07942B>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

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

TEL : 022-215-2372

Email : tomoya.kawaguchi.b3@tohoku.ac.jp

教授 市坪 哲

Email : tichi@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

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

Email : press.imr@grp.tohoku.ac.jp