

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01646

研究課題名（和文）多元素固溶効果を用いた微細組織制御による高容量蓄電池正極材料の創成

研究課題名（英文）Development of high-capacity cathodes for rechargeable batteries by controlling microstructure of oxides

研究代表者

河口 智也（Kawaguchi, Tomoya）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00768103

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、蓄電池に用いられる酸化物電極材料に対して、多数の元素を固溶した際に現れるハイエントロピー効果の利用法、並びに電極性能に対する影響を調査した。本研究では特に資源に限りがあるリチウム元素を使用するリチウム蓄電池の代替となることが期待される、資源として豊富なマグネシウム元素を用いたマグネシウム蓄電池の酸化物正極材料を中心に上記の課題に取り組んだ。ハイエントロピー効果を利用することで、マグネシウムイオンの挿入脱離が期待できる組成で、狙いの構造を有する材料の合成に成功し、その作動を実証した。また、その動作機構を明らかにすることで、高性能のマグネシウム蓄電池正極材料の開発指針を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの研究より、マグネシウム蓄電池の酸化物正極材料はマグネシウムを挿入できるものの、初期の構造から岩塩型構造に相転移することが知られていた。岩塩型構造は陽イオンが密に詰まった構造であるため、もともと酸素副格子との相互作用の強い二価のマグネシウムの脱離は非常に困難であり、繰り返し充放電特性の悪化の原因となっていた。本研究ではそのような岩塩型構造を有する正極材料をあえて合成し、その活性化機構を明らかにした。この活性化機構は材料科学的に有意義であるだけでなく、ポストリチウムイオン電池として期待されるマグネシウム蓄電池の実現に貢献し、ひいては持続可能社会実現に資する結果であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the high-entropy effects on capabilities in oxide electrode materials used for rechargeable batteries. Mixing many elements in a single phase leads to a high configurational entropy state in the materials. In the present study, we focused on oxide cathode materials for rechargeable magnesium batteries, which utilize abundant magnesium instead of lithium used for current lithium-ion batteries. The high-entropy effects enable the synthesis of a material with a targeted structure and a composition, in which insertion and extraction of magnesium were demonstrated. The activation mechanism also revealed in the present study paves the path to developing more promising materials for practical rechargeable magnesium batteries.

研究分野：固体化学，固体物理，電気化学，結晶構造解析

キーワード：マグネシウム蓄電池 ハイエントロピー酸化物 岩塩型構造 蓄電池 拡散 パーコレーション 酸化物電極材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池(LIB)を始めとする蓄電池では、充放電時にキャリアイオン(LIBではLi)が電極材料に可逆的に脱離・挿入され動作するインターカレーション材料が主に用いられる。特に、LIB正極材料には、 $\text{LiCoO}_2$ に代表されるLiを含む遷移金属酸化物が利用される。これらの酸化物ではLi脱離に伴い、電荷補償反応として遷移金属だけでなく酸化物イオンも酸化され、物質が不安定化する。したがって、過度な物質の不安定化を避けるために、可逆的に利用可能なLi脱離・挿入量つまり電極容量は、 $\text{LiCoO}_2$ の例では理論容量の半分程度に制限される。そのような不安定性を解消し電極容量を向上させるために、Li過剰系と呼ばれる $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $M=3d$  遷移金属)擬二元系材料がこれまで利用されてきた。

これまでの研究により、これらの材料はX線回折測定では一見単相に見える構造を有するが、実際には整合界面を有する微細な $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ドメインと $\text{LiMO}_2$ ドメインの二相から構成されるナノドメイン微細組織を有することが明らかとなった[1]。このような材料のさらなる性能向上を図るためには、微細組織や固溶状態を制御する必要がある。しかし、電荷補償に有利な構成元素の選択と固溶・相分離挙動を同時に制御することは非常に挑戦的である。これは、二相間の分離と固溶を支配する、異なる遷移金属元素間の混合エンタルピー利得が元素固有であることに起因する。

一方で近年、5元素以上の金属元素を混合したハイエントロピー合金に着想を得て、本研究の予備検討において多種の遷移金属元素を固溶した「ハイエントロピー酸化物正極」を開発した。ハイエントロピー酸化物では配置エンタルピーによるエネルギー利得により、本来それぞれの組み合わせでは分離するカチオンを強制的に混合できる可能性がある。その結果、もともと単独では層状岩塩型構造が不安定、あるいはLiの挿入脱離が困難であったCrやFe、Mnといった元素も、酸化物正極材料の構成元素として利用できるようになった[2]。このことは同時に、配置エンタルピーの効果により遷移金属間の相互作用を変化させ、相の分離・固溶が制御可能であることを示唆する。そこで本研究ではそのような効果を積極的に利用した、酸化物正極材料の開拓並びに充放電機構解明を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では、酸化物電極材料におけるハイエントロピー効果の微細組織形成・電極性能に対する影響とその機構について詳細な知見を得ることを目的として、多元素混合時の固溶体・微細組織形成挙動、多元素の電荷補償反応と電子状態などを実験的・計算的に解明することを目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では、資源や安全性等の観点で優位性があるマグネシウム蓄電池に着目し、その酸化物正極材料に対して、ハイエントロピー酸化物材料の利用可能性を検討するために、合成及び評価を行った。目的試料はペッチーニ法を用いて合成した。試料の電気化学特性評価は、三極式ビーカーセルを用いて、Mgイオンのみを含む電解液中で昇温下で行った。また、合成まま材や充放電後の試料の結晶構造や元素分布、化学状態分析は、粉末X線回折法(XRPD)、走査透過電子顕微鏡(STEM)、エネルギー分散型X線分光法(EDS)、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)、X線吸収分光法(XAS)等により評価した。また構造中の空孔の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を第一原理計算を用いて評

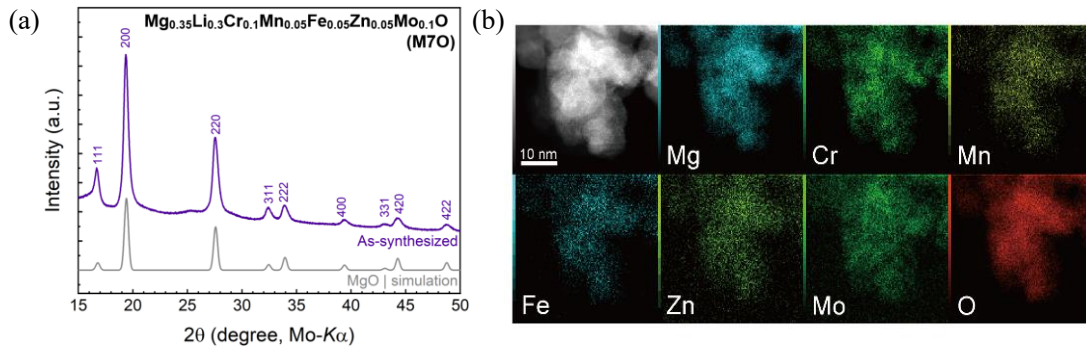


図 1. M7O 合成まま材の(a)X 線粉末回折パターンと(b)走査透過電子顕微鏡像とエネルギー分散型 X 線分光法により得られた元素分布. [5]

価するとともに、拡散に優位な Mg 移動パスが活物質粒子全体に接続される組成領域をパーコレーション理論を基に議論した。

#### 4. 研究成果

マグネシウム蓄電池に用いる酸化物正極材料の多くは、Mg の挿入により岩塩型構造に相転移することが報告されている [3]. 岩塩型構造はカチオンが密に詰まった構造であるため、一旦 Mg が放電により挿入されると、その後の充電での Mg 脱離が困難である。その結果、酸化物正極材料のサイクル特性の悪化を引き起こしていた。したがって、これまでは岩塩型構造への相転移を抑制する方針で材料を設計してきた [4]. しかし、発想を転換し、そもそも岩塩型構造で Mg の可逆的な挿入脱離が実現し、その機構が解明できれば、上記のような消極的な材料設計を行う必要はなくなり、むしろ利用できる結晶構造の枠組みが広がる可能性もある。そのような観点で、本研究では Mg の可逆的な挿入・脱離を実現しうる多数の元素を含みつつも、ハイエントロピーの効果を利用して単相の岩塩型構造を構成する材料の合成・評価を実施した [5].

組成は遷移金属の価数変化範囲と配置のエントロピー、合成の実現可能性を総合的に評価し  $\text{Mg}_{0.35}\text{Li}_{0.3}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Mo}_{0.1}\text{O}$  とした。この材料は金属元素が 7 種類含まれるため、以降この材料を M7O と略して呼称する。

合成時の M7O は、カチオンが均一に分布した不規則岩塩型構造であった(図 1)。定電流充放電試験では、 $10.4 \text{ mA g}^{-1}$  の電流密度でおよそ  $90 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量が 20 サイクル以上安定して得られた(図 2)。ICP-OES からは、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示唆された。従って、初回充電で Li が脱離したサイトが空孔となり、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る。実際、充放電試験より得られた比容量と、ICP-OES による Mg の組成変化から見積もられる比容量は良い一致を示した。また、充放電後の電極試料の XRPD, XAS 測定から、充放電に伴う格子定数変化並びに、材料中の遷移金

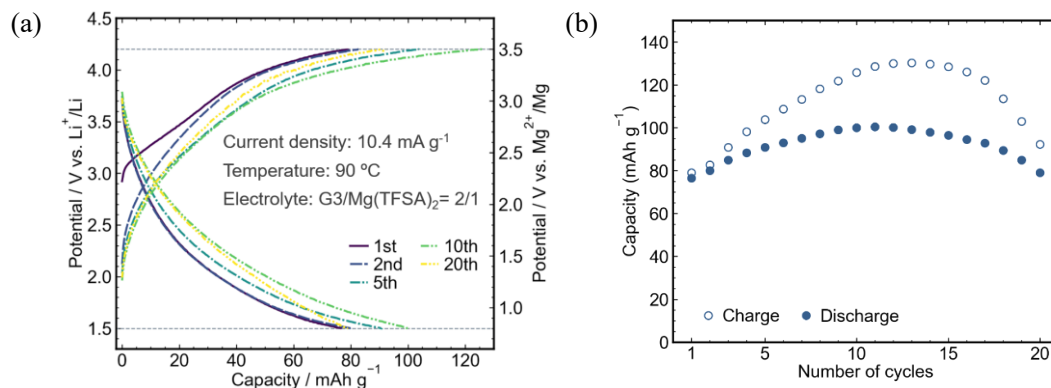


図 2. (a)M7O の充放電曲線. (b)充放電サイクル特性. [5]

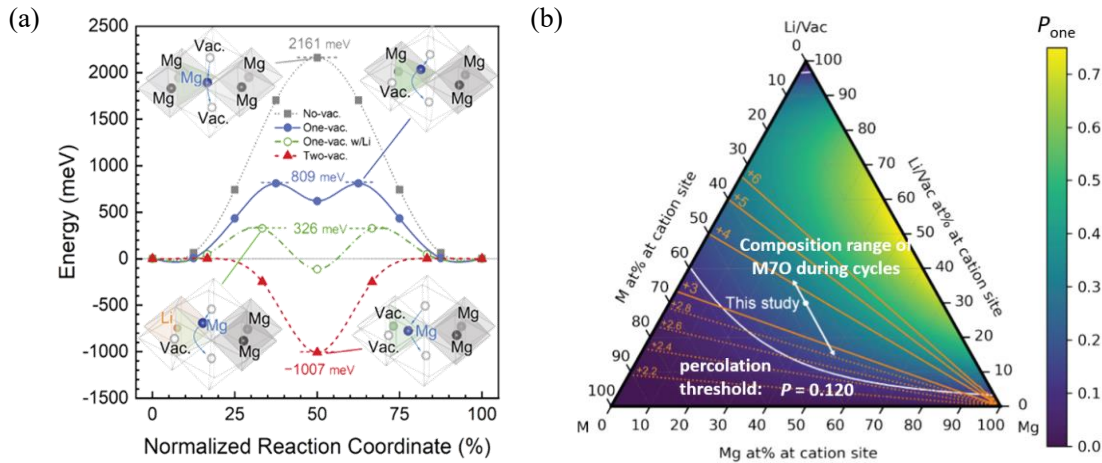


図 3. (a)第一原理計算から見積もった、各 Mg 移動パスの活性化エネルギー. (b)パーコレーション理論から見積もった、Mg 拡散が比較的容易な One-vacancy path が粒子全体に広がるための組成領域. [5]

属の合理的な価数変化が確認された。

Li 脱離により導入された空孔の 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を第一原理計算を用いて評価した(図 3(a)). Mg は酸素が作る四面体位置を経由して拡散すると考えられ、そのような四面体位置と面共有した八面体位置は 4 つ存在する. 拡散パスの始点・終点以外の 2 つの八面体 (干渉八面体) において、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  $E_a$  は 2161 meV であった. 一方、干渉八面体の一つに空孔が存在する拡散パス(One-vacancy path)では  $E_a$  が 809 meV まで低下し、Mg の拡散は空孔の導入により顕著に促進されることが示唆された. 充電状態に依らず M7O 粒子全体で One-vacancy path が接続される条件は、構成遷移金属元素の最低価数とパーコレーション理論の観点で議論した(図 3(b)). 本系ではこの条件を満たしているため、可逆的な Mg 挿入・脱離が実現できたと考えられる.

以上より、本研究で提案した岩塩型酸化物正極材料では、Mg は電気化学的に可逆的な挿入脱離が実現しており、Mg 蓄電池正極材料として利用可能であることが明らかとなった. また、本研究により、ハイエントロピー酸化物を用いた Mg 蓄電池正極材料の新たな材料設計指針が示された.

## 参考文献

- [1] T. Kawaguchi, M. Sakaida, M. Oishi, T. Ichitsubo, K. Fukuda, S. Toyoda, and E. Matsubara, Strain-Induced Stabilization of Charged State in Li-Rich Layered Transition-Metal Oxide for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* 122, 19298 (2018).
- [2] T. Kawaguchi, X. Bian, T. Hatakeyama, H. Li, and T. Ichitsubo, Influences of Enhanced Entropy in Layered Rocksalt Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 4369 (2022).
- [3] T. Hatakeyama, H. Li, N. L. Okamoto, K. Shimokawa, T. Kawaguchi, H. Tanimura, S. Imashuku, M. Fichtner, and T. Ichitsubo, Accelerated Kinetics Revealing Metastable Pathways of Magnesium-Induced Transformations in MnO<sub>2</sub> Polymorphs, *Chem. Mater.* 33, 6983 (2021).
- [4] K. Shimokawa, T. Atsumi, N. L. Okamoto, T. Kawaguchi, S. Imashuku, K. Wagatsuma, M. Nakayama, K. Kanamura, and T. Ichitsubo, Structure Design of Long-Life Spinel-Oxide Cathode Materials for Magnesium Rechargeable Batteries, *Advanced Materials* 33, 2007539 (2021).
- [5] T. Kawaguchi, M. Yasuda, N. Nemoto, K. Shimokawa, H. Li, N. L. Okamoto, and T. Ichitsubo, Securing Cation Vacancies to Enable Reversible Mg Insertion/Extraction in Rocksalt Oxides, *J. Mater. Chem. A* 12, 9088 (2024).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kawaguchi Tomoya, Bian Xiao, Hatakeyama Takuya, Li Hongyi, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 5
2. 論文標題 Influences of Enhanced Entropy in Layered Rocksalt Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4369 ~ 4381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03968	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imashuku Susumu, Kamimura Takumi, Kawaguchi Tomoya, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 20
2. 論文標題 Evaluating the Validity of a Hydrogen Mapping Method Based on Laser-induced Breakdown Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 7 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2022-007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sheyfer Dina, Mariano Ruperto G., Kawaguchi Tomoya, Cha Wonsuk, Harder Ross J., Kanan Matthew W., Hruszkewycz Stephan O., You Hoydoo, Highland Matthew J.	4. 巻 23
2. 論文標題 Operando Nanoscale Imaging of Electrochemically Induced Strain in a Locally Polarized Pt Grain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c01015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kawaguchi Tomoya, Komanicky Vladimir, Latyshev Vitalii, Cha Wonsuk, Maxey Evan R., Harder Ross, Ichitsubo Tetsu, You Hoydoo	4. 巻 21
2. 論文標題 Electrochemically Induced Strain Evolution in Pt-Ni Alloy Nanoparticles Observed by Bragg Coherent Diffraction Imaging	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 5945 ~ 5951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c00778	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Rao Reshma R., Huang Botao, Katayama Yu, Hwang Jonathan, Kawaguchi Tomoya, Lunger Jaclyn R., Peng Jiayu, Zhang Yirui, Morinaga Asuka, Zhou Hua, You Hoydoo, Shao-Horn Yang	4. 巻 125
2. 論文標題 pH- and Cation-Dependent Water Oxidation on Rutile RuO <sub>2</sub> (110)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8195 ~ 8207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c00413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kawaguchi Tomoya, Yasuda Masaya, Nemoto Natsumi, Shimokawa Kohei, Li Hongyi, Okamoto Norihiko L., Ichitsubo Tetsu	4. 巻 12
2. 論文標題 Securing cation vacancies to enable reversible Mg insertion/extraction in rocksalt oxides	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9088 ~ 9101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TA07942B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Tomoya Kawaguchi, Vladimir Komanicky, Vitalii Latyshev, Wonsuk Cha, Evan R. Maxey, Ross Harder, Tetsu Ichitsubo, and Hoydoo You
2. 発表標題 Strain Evolution in Pt-Ni Alloy Nanoparticles During Electrochemical Ni Leaching Revealed by Bragg Coherent Diffraction Imaging
3. 学会等名 241st ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoya Kawaguchi
2. 発表標題 Bragg Coherent Diffraction Imaging Studies of Catalytic Alloy Nanoparticles
3. 学会等名 MIRA12.0 Research & Innovation Week 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河口智也, 卞篠, 安田優哉, 畠山拓也, 李弘毅, 市坪哲
2. 発表標題 リチウムイオン電池用酸化物正極材料におけるハイエントロピー化効果
3. 学会等名 第48回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoya Kawaguchi, Thomas F. Keller, Henning Runge, Luca Gelisio, Christoph Seitz, Young Y. Kim, Wonsuk Cha, Stephan O. Hruszkewycz, Ross Harder, Ivan A. Vartanyants, Andreas Stierle and Hoydoo You
2. 発表標題 Reaction-driven restructuring of Pt-Rh nanoparticles: Bragg coherent diffraction imaging (BCDI) during gas-surface reactions
3. 学会等名 APS March Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河口智也, 安田優哉, 根本菜摘, 下川航平, 李弘毅, 岡本範彦, 市坪哲
2. 発表標題 ハイエントロピー酸化物を用いた蓄電池正極材料
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 卞篠, 河口智也, 李弘毅, 市坪哲
2. 発表標題 混合エントロピー効果を利用した多元素酸化物正極材料
3. 学会等名 金研講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 X. Bian, T. Kawaguchi, T. Hatakeyama, H. Li, T. Ichitsubo
2. 発表標題 Effects of Enhanced-Entropy in Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries
3. 学会等名 材料科学拠点シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河口 智也
2. 発表標題 ブラッグコヒーレント回折イメージングを用いた触媒合金ナノ粒子の組成分布とひずみの可視化
3. 学会等名 第37回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 河口智也, 市坪哲
2. 発表標題 ハイエントロピー酸化物を用いた蓄電池電極材料
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河口智也
2. 発表標題 放射光 X 線散乱・分光手法を用いた電気化学系の解析
3. 学会等名 第6回MIRCフォーラム ナノマテリアルの計測技術（招待講演）
4. 発表年 2023年



〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 正極活物質、マグネシウム蓄電池の製造方法	発明者 市坪哲，河口智也， 安田優哉	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、P20220261	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 正極活物質、マグネシウム蓄電池の製造方法	発明者 市坪哲，河口智也， 安田優哉	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2024/003922	出願年 2024年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	市坪 哲  (Ichitsubo Tetsu)  (40324826)	東北大学・金属材料研究所・教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------