

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420694

研究課題名(和文)次世代二次電池を目指す新規Mgイオン伝導体の理論計算

研究課題名(英文)Theoretical modeling of Mg ion conductors for next-generation secondary batteries

研究代表者

フィッシャー クレイグ (Fisher, Craig)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：80524925

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：原子スケールのシミュレーションを用いて、様々なMgイオン二次電池用正極・固体電解質の候補材料を対象に、結晶構造やイオン伝導特性の解析を実施した。リチウムイオンおよびナトリウムイオン電池用の開発において関心が高まっている多価陰イオン系材料に注目し、リン酸塩系化合物 MgMnPO_4F 、 $\text{MgM}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$)および $\text{MgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に加え、ケイ酸塩系化合物 MgFeSiO_4 についての計算を実施し、イオン伝導性やMgイオン拡散機構を明らかにすることができた。また、未だ合成されていない新しいMgイオン含有化合物についても構造と特性を調べ、二次電池候補材料となり得ることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Advanced theoretical methods were used to examine a wide range of materials with potential use as cathodes and solid electrolytes in Mg-ion secondary batteries. Paralleling the growing interest in polyanion-containing materials for Li-ion and Na-ion batteries, particular attention was directed at phosphate-type Mg-containing compounds such as MgMnPO_4F , $\text{MgM}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$), and $\text{MgZr}_2(\text{PO}_4)_3$, as well as silicate MgFeSiO_4 . In addition to these known materials at the atomic/electronic level using theoretical techniques, the structures and properties of a number of new materials that have not yet been synthesized were also examined and found to exhibit good Mg-ion conductivity.

研究分野：計算材料科学

キーワード：カチオン伝導体 二次電池 電極材料 固体電解質 理論計算 第一原理計算 分子動力学法

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギー（太陽電池、風力発電、水力発電など）による発電は間欠的であるため、低コスト・高安全性・高重量エネルギー密度の蓄電池を利用する必要がある。現在、Li イオン電池用材料の研究開発が活発に行われているが、Li 資源埋蔵量の減少とそれに伴う生産コスト上昇が懸念されており、他の電池技術に対するニーズが高まっている。特に、Na イオン電池に使用される Na⁺イオン伝導体の研究が急激に増えている。2 価イオンである Mg は、Li イオン電池よりも重量エネルギー密度が高いことに加え、地球上で 5 番目に多い金属元素 (1.93%) である。そのため、Mg イオン二次電池も次世代二次電池として注目されている。また、Mg 金属は dendrite を発生しないため、電極付近における安全性は高い。しかし、Mg²⁺イオン伝導体の研究はまだ少なく、電池セルに適した材料を見つけ出す必要がある。このため、本研究では理論計算を用いて、Mg イオンを含む酸化物およびリン酸塩 Mg 伝導特性や原子構造、電子構造を検討し、多くの先行研究がある Li や Na イオン伝導体の特性と比較した。計算手法としては第一原理計算および分子動力学法を用いた。様々な材料系において計算を実施し、イオン伝導性の優劣を決める因子を原子レベルで明らかにすることで、優れた Mg イオン二次電池材料の設計指針を得ることができると期待される。

2. 研究の目的

Mg イオン二次電池用材料の開発に貢献するため、本研究では、新規 Mg イオン伝導体の分子シミュレーションを実施し、イオン伝導特性に関する原子レベルの理解を深めることを目的とした。理論計算手法としては、第一原理計算および古典分子動力学 (MD) シミュレーションを使用した。材料系としては Mg を含む酸化物およびリン酸塩に注目し、結晶構造・イオン伝導特性などを調べた。また、Mg イオン伝導体について得られた結果は、先行研究が豊富にある Li イオン・Na イオン伝導体と比較した。これらの理論研究を通じて、新たな Mg²⁺イオン伝導体の材料設計方針や材料開発の高効率化について検討する。

3. 研究の方法

本研究では、Mg イオン二次電池用候補材料の結晶構造およびイオン伝導特性を評価するため、第一原理計算や古典 MD 計算による原子レベルのシミュレーションを実施した。電極材料の電位は Mg⁺/Mg 金属を参照負極として評価した。電解質材料における Mg イオン伝導度やイオン拡散機構を検討するため、温度や Mg イオン分布構造に関して系統的な MD シミュレーションを行った。以上の計算より得られた結果を元にマクロな材料特性との関連を考察することで、Mg イオ

ン伝導体の設計指針を検討した。

4. 研究成果

はじめに、結晶構造データベース International Crystal Structure Database (ICSD) を用いて、Mg と遷移金属元素を含む化合物を正極候補材料としてリストアップした。また同様に、Mg と酸化還元しない金属元素を含む化合物を Mg イオン電解質の候補材料として ICSD から抽出した。その中で最も単純な組成・結晶構造を持つ MgM(PO₄)₂ (M=Mn, Fe) について第一原理計算を行った結果、MgMn(PO₄)₂ と MgFe(PO₄)₂ の電位は 3V 以上となることがわかった。しかし、Mg を脱離すると体積は約 20% 小さくなるため充放電中の劣化が激しくなり、正極材料として使えないことを確認した。図 1 に Mg 脱離前の MgMn(PO₄)₂ と Mg 脱離後の Mn(PO₄)₂ の構造を示す。

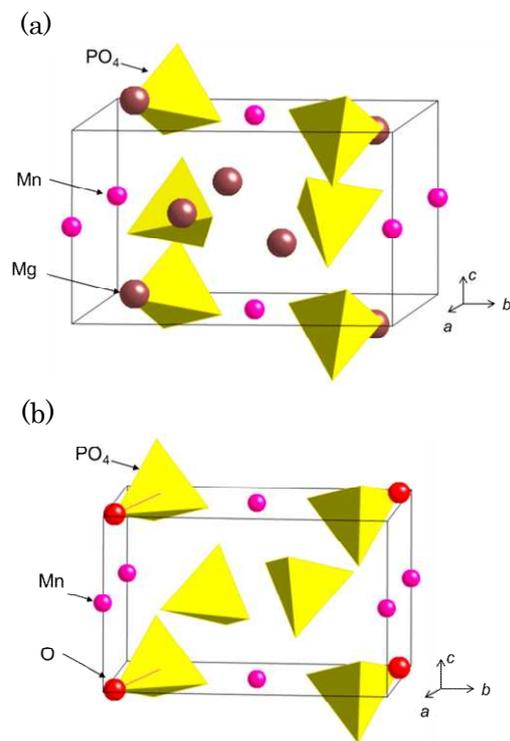


図 1 (a)MgMn(PO₄)₂ と (b)Mn(PO₄)₂ の単位セル。

一方、MgMnPO₄F の計算を実施したところ、Mg 脱離による体積変化が約 8%、理論電位が約 3V という結果が得られ、MgFe(PO₄)₂ よりも正極材料に適した材料といえる。図 2 に Mg 脱離前の MgMnPO₄F と Mg 脱離後の MnPO₄F の構造を示す。Mg-Mn のサイト交換 (アンチサイト) 欠陥の生成エネルギーを調べたところ、アンチサイト欠陥はエネルギー的に低く、生成されやすいことがわかった。そのため、優れたサイクル特性を得るためには欠陥濃度を最小化するなどの対策が必要と考えられる。

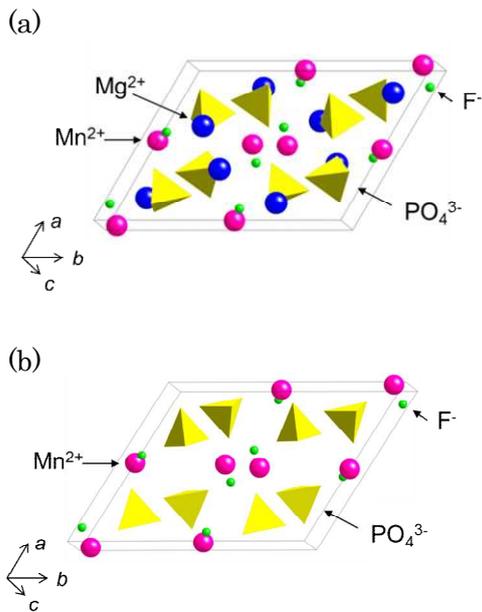


図 2 (a)Wagnerite 型 MgFePO_4F と (b) FePO_4F の単位セル.

図 3 に示す結晶構造をもつオリビン型 MgFeSiO_4 について第一原理計算を行った結果、理論電位が 2.7V 以上となることがわかった。また、Mg イオンの拡散経路が一次元的であり、約 0.7eV 程度の拡散障壁エネルギーをもつことがわかった。この材料の室温付近における Mg イオン伝導率は、Li イオン・Na イオン伝導体と比べて数桁小さくなるため実用化に向かないが、高温用途を考えた場合、十分な Mg 伝導が得られる可能性がある。オリビン型 MgFeSiO_4 においても、 MgMnPO_4F の場合と同様に、Mg/Fe アンチサイト欠陥が生成しやすいことがわかった。このようなアンチサイト欠陥の影響は、 LiFePO_4 で報告されているように合成条件を調整して結晶粒が十分小さな組織の試料を作製することで、ある程度抑えられると考えられる。

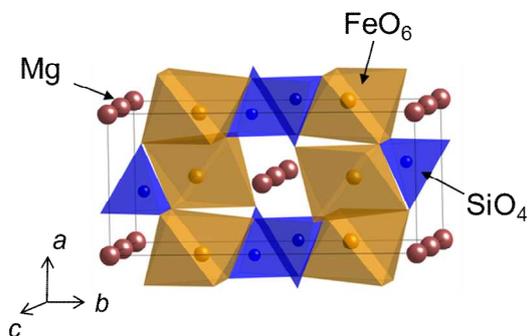


図 3 一次元 Mg 伝導経路をもつオリビン型 MgFeSiO_4 の結晶構造 ($Pbnm$ 空間群).

NASICON 型の結晶構造を持つ Mg イオン電解質 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ は、Mg 空孔がランダムに分布した状態であることが実験により報

告されている (図 4). そのため、第一原理計算を用いて結晶構造の安定性と Mg イオン分布の影響を検討した。また、MD 計算により Mg^{2+} の拡散経路と拡散障壁エネルギーを調べた。NASICON 型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ と異なり、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ではイオンが主に一次元的に拡散することが明らかになった (図 4). 結果として、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の Mg イオン拡散係数は $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ における Na イオン拡散係数と比べて低いことが分かったが、Mg サイトの占有率が低いため、材料の組成を調整して Mg イオン濃度を増やすことで、イオン拡散係数を向上できると考えられる。 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 系 Mg イオン伝導体における Mg イオン伝導度の最適化は今後取り組むべき課題である。

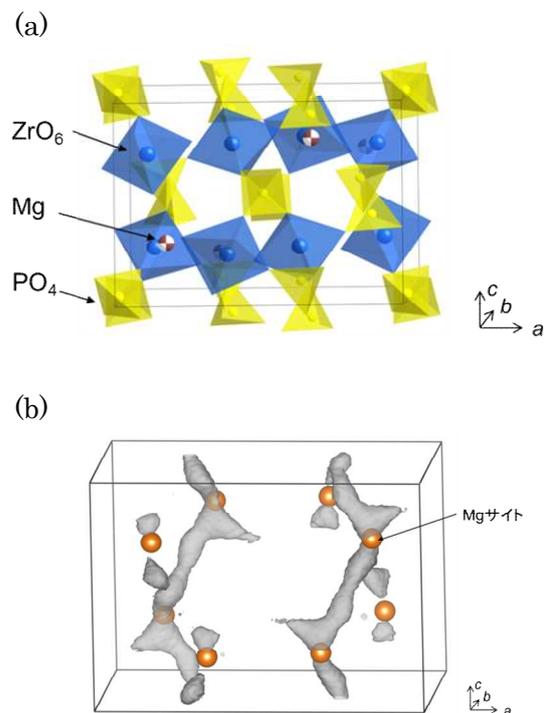


図 4 (a) $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の単位セル. (b)MD 計算によって得られた単位セル中の Mg イオンの拡散経路.

ICSD に載っている化合物だけではなく、まだ合成されていない新規化合物についても検討した。具体的には、全固体リチウムイオン二次電池の優れた固体電解質としてよく研究されているガーネット型 $\text{Li}_7\text{Zr}_2\text{La}_3\text{O}_7$ をもとに Li を Mg に置換することで、ガーネット型 Mg イオン伝導体 $\text{Mg}_{3.5}\text{La}_2\text{Zr}_3\text{O}_7$ を作成し、この材料における Mg イオン伝導の古典 MD シミュレーションを実施した。図 5 にはガーネット型 $\text{Mg}_{3.5}\text{La}_2\text{Zr}_3\text{O}_7$ における Mg イオン拡散の温度依存性のプロットを示している。その結果、高温では $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ と同様に、比較的高い Mg イオン拡散性をもつことが分かった。また、 Mg^{2+} と La^{3+} イオンはサイト交換しやすく、このような欠陥が

Mg イオン伝導性や構造安定性に影響を与えているものと考えられる。組成の最適化により、更に優れた Mg イオン伝導性が得られると期待される。

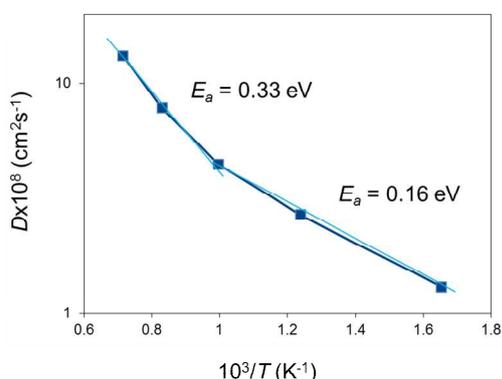


図5 ガーネット型 Mg_{3.5}La₂Zr₃O₇における Mg イオン拡散係数の温度依存性。

本研究において様々な Mg イオン伝導材料を理論的に調べた結果、特に多価陰イオン系材料において、Li イオン・Na イオン伝導体と同等の高い Mg イオン伝導度をもつ可能性が示された。以上の成果から、原子レベルの解析ツールである第一原理計算や古典 MD 計算を活用した相補的な理論研究は、正極材料・固体電解質材料に関わらず、Mg イオン二次電池用材料の特性を評価する有効な手法であることが示された。本研究で優れたイオン伝導体としての可能性が示された材料については、組成の最適化による更なる電池特性の向上が期待される。また、材料合成や伝導性評価の実験を行う研究者と協力することで、Mg 電池研究が飛躍的に進むと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

C. A. J. Fisher, T. Ogawa, A. Kuwabara, H. Moriwake and M. S. Islam, "Atomic-Scale Modeling of Sodium Ion Battery Cathode Materials", *European Materials Research Society Fall Meeting 2016* (E-MRS Fall Meeting 2016), Warsaw, Poland, September 2016. (国際学会) (招待講演)

C. A. J. Fisher, C. Masquelier and M. S. Islam, "Atomic-Level Insights into Sodium-Ion Battery Material Na_{3+x}V₂(PO₄)₃", *3rd EPSRC Energy Materials Symposium*, Bath, UK, September 2016. (国際学会)

C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, S. Kobayashi, H. Moriwake and Y. Ikuhara, "Atomic Level Characterization of Alternative Lithium-Ion Battery Cathode Materials", *International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM)*, Suntec, Singapore, July 2016. (国際学会) (招待講演)

クレイグ・フィッシャー, 小川貴史、桑原彰秀、森分博紀 「層状酸化物ポリタイプ的第一原理計算」第25回日本MRS年次大会(2015年)(横浜)

クレイグ・フィッシャー 「第一原理計算および古典分子動力学法による材料解析」ニューガラスフォーラム第一回ガラス科学技術研究会「構造とシミュレーション」(2015年)(東京)(招待講演)

C. A. J. Fisher, J. M. Clark and M. S. Islam, "Atomic-Level Insights into Sodium-Ion Battery Cathode Material Na_{3+x}V₂(PO₄)₃", *11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 11)*, Jeju, South Korea, September 2015. (国際学会)

C. A. J. Fisher, Y. Sugawara, T. Kato, T. Ogawa, A. Kuwabara and H. Moriwake, "Atomistic Simulations of Oxide Heterointerfaces", *11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 11)*, Jeju, South Korea, September 2015. (国際学会) (招待講演)

C. A. J. Fisher, C. Masquelier and M. S. Islam, "Na-Ion Conductivity in Cathode Material Na₃V₂(PO₄)₃", *14th International Conference of the European Ceramic Society (ECERS-14)*, Toledo, Spain, June 2015. (国際学会)

C. A. J. Fisher, T. Ogawa, A. Kuwabara and H. Moriwake, "Structures and Properties of LiCoO₂ Polytypes", *3rd Thomas Young Centre Energy Materials Workshop*, London, UK, September 2014. (国際学会)

C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, X. Gao, S. Zheng, M. S. Islam, H. Oki, K. Kohama and Y. Ikuhara, "Probing Interfaces in Lithium Ion Conductors at the Atomic Level", *14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2014)*, University Town, Singapore, June 2014. (国際学会) (招待講演)

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

学会委員会

シンポジウム D-4 「計算機シミュレーション
による先端材料の解析・機能創成」第26回
日本MRS年次大会,横浜市,2016年.

シンポジウム E-2 「計算機シミュレーション
による先端材料の解析・機能創成」第25回
日本MRS年次大会,横浜市,2015年.

6. 研究組織

フィッシャー・クレイク[®] (FISHER, Craig)
一般財団法人ファインセラミックスセンタ
ー・ナノ構造研究所・主任研究員
研究者番号：80524925