

高性能マグネシウム蓄電池に道を拓く スピネル型正極の設計技術

東北大学 学際科学フロンティア研究所
新領域創成研究部
助教 下川 航平

2021年 7月 27日

次世代蓄電池の必要性

安全・安価・高エネルギー密度の蓄電池開発が急務



スマートフォン



ノートパソコン

高エネルギー密度化

利便性の向上

リチウムイオン電池の実用化 (1991)

ポストリチウムイオン電池の開発 (現在)

安価で豊富な
元素の使用

エネルギー
密度の向上

高い
安全性

持続可能社会の実現



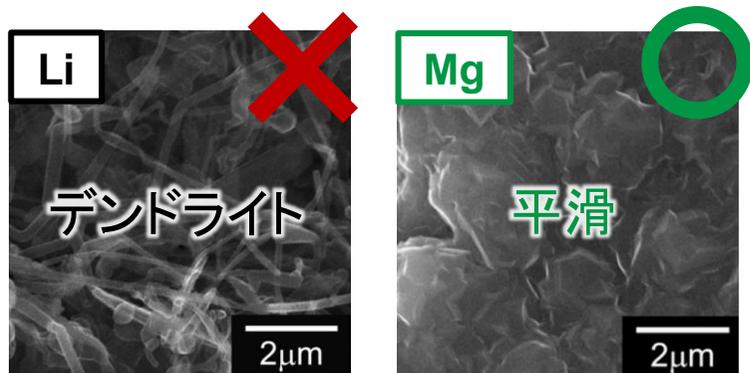
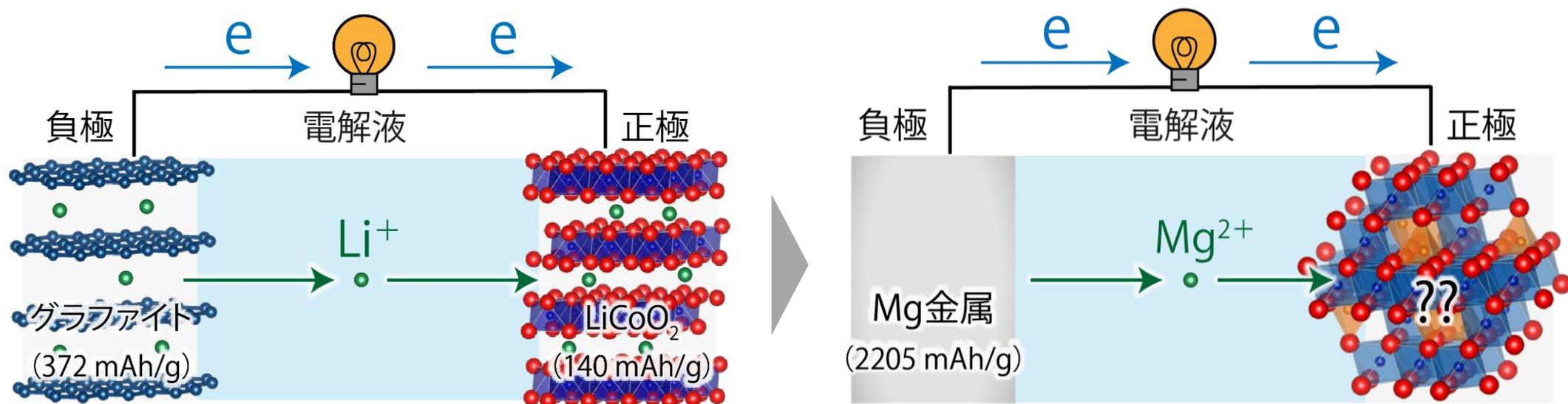
定置用蓄電池



電気自動車

マグネシウム蓄電池とは？

負極に高容量のMg金属を用いる次世代蓄電池



M. Matsui, *J. Power Sources*, **196**, 7048 (2011).

電池のショートの原因となり危険

負極	容量 (mAh/g)	電位 (V vs. SHE)
C	372	-
Li	3862	-3.05
Mg	2205	-2.38

6倍

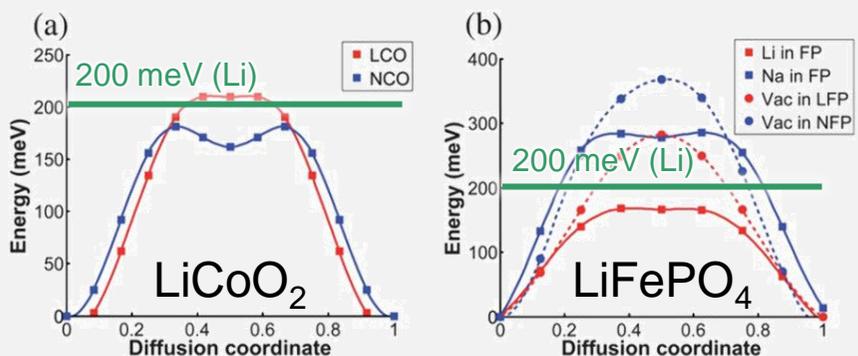
高容量のMg金属負極を利用可能

しかし、室温作動が可能な正極材料は1 V級の硫化物系に限られている。

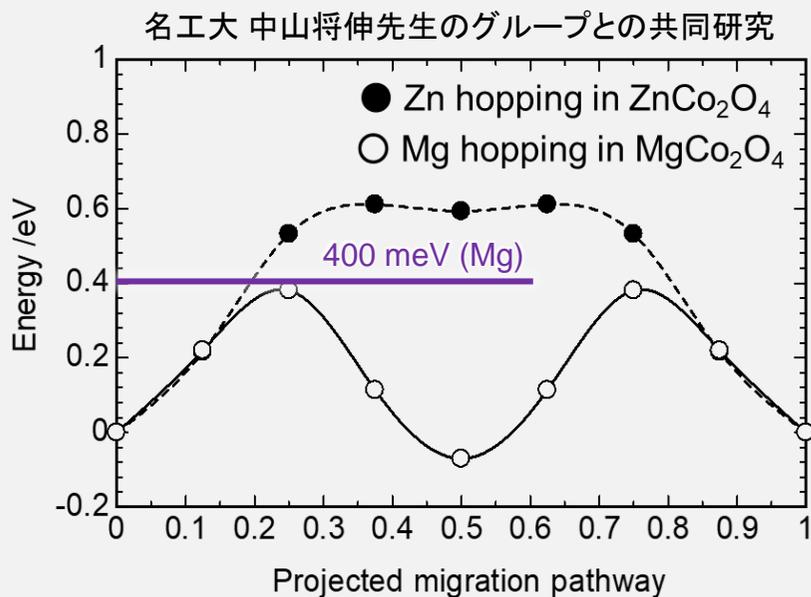
高電位の酸化物系正極材料の開拓

酸化物系正極の課題

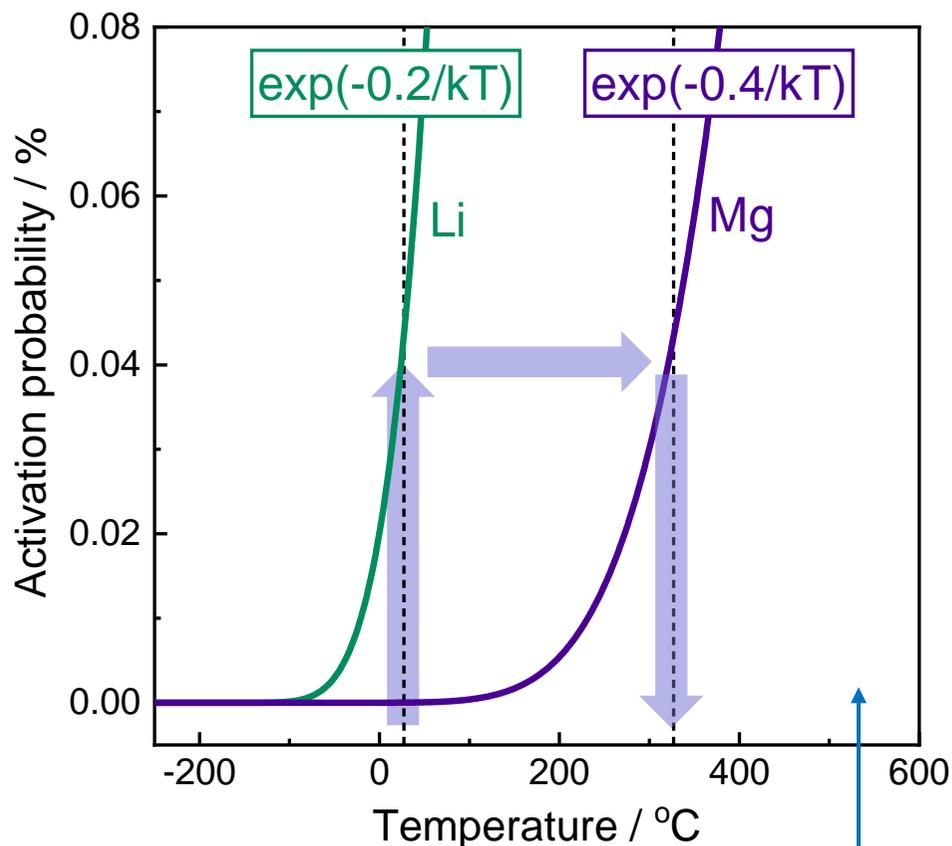
二価のマグネシウムイオンは酸化物内での拡散が遅い



S. P. Ong et al., *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3680 (2011).



K. Shimokawa et al., *J. Mater. Chem. A*, **7**, 12225 (2019).



Liイオン(200 meV)と同様の活性化確率を得るためには、Mgイオン(400 meV)では絶対温度で約2倍の高温が必要。

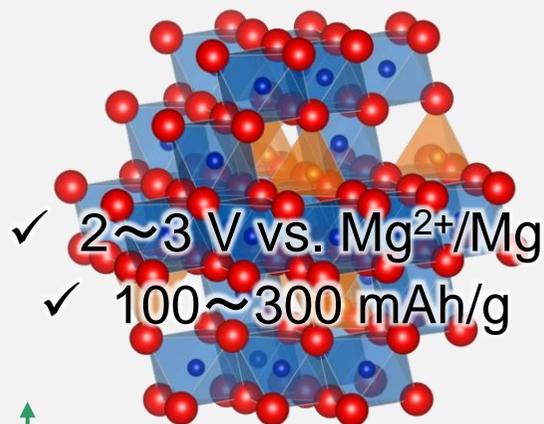
中温作動の提案

150°Cのイオン液体を電解液に用いた材料探査

- Mo_6S_8 D. Aurbach et al., Nature, 407, 724 (2000).

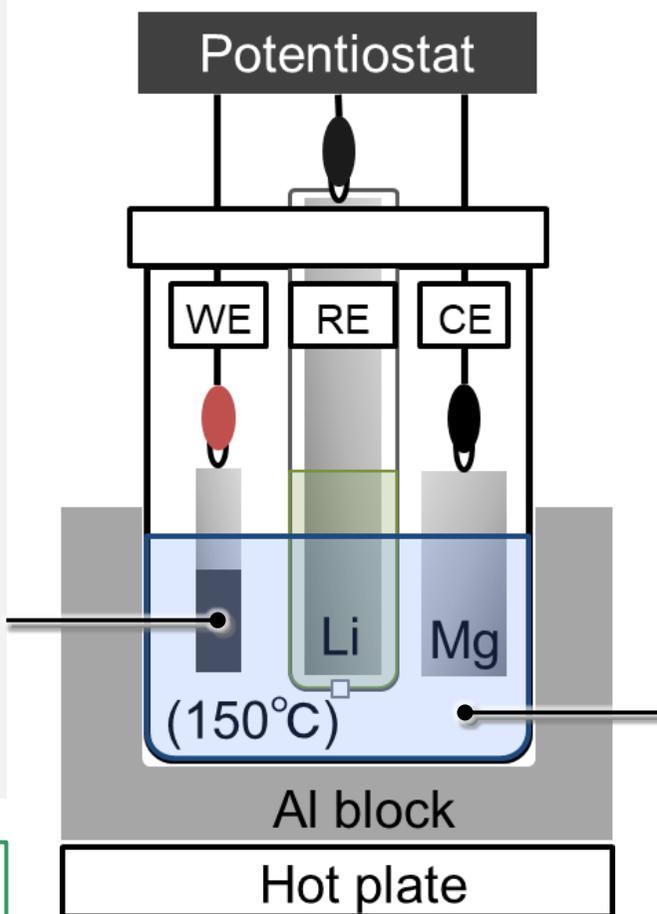
- ✓ 1.1 V vs. Mg^{2+}/Mg
- ✓ 70~120 mAh/g

- スピネル型酸化物

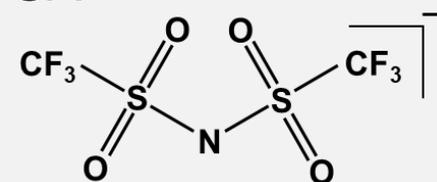


- ✓ 2~3 V vs. Mg^{2+}/Mg
- ✓ 100~300 mAh/g

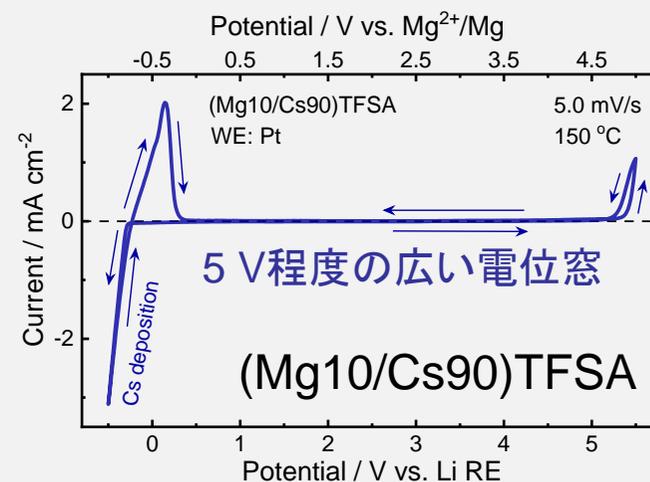
高電位のスピネル型正極に着目



- TFSA



- ✓ 高耐熱性
- ✓ 高耐酸化性

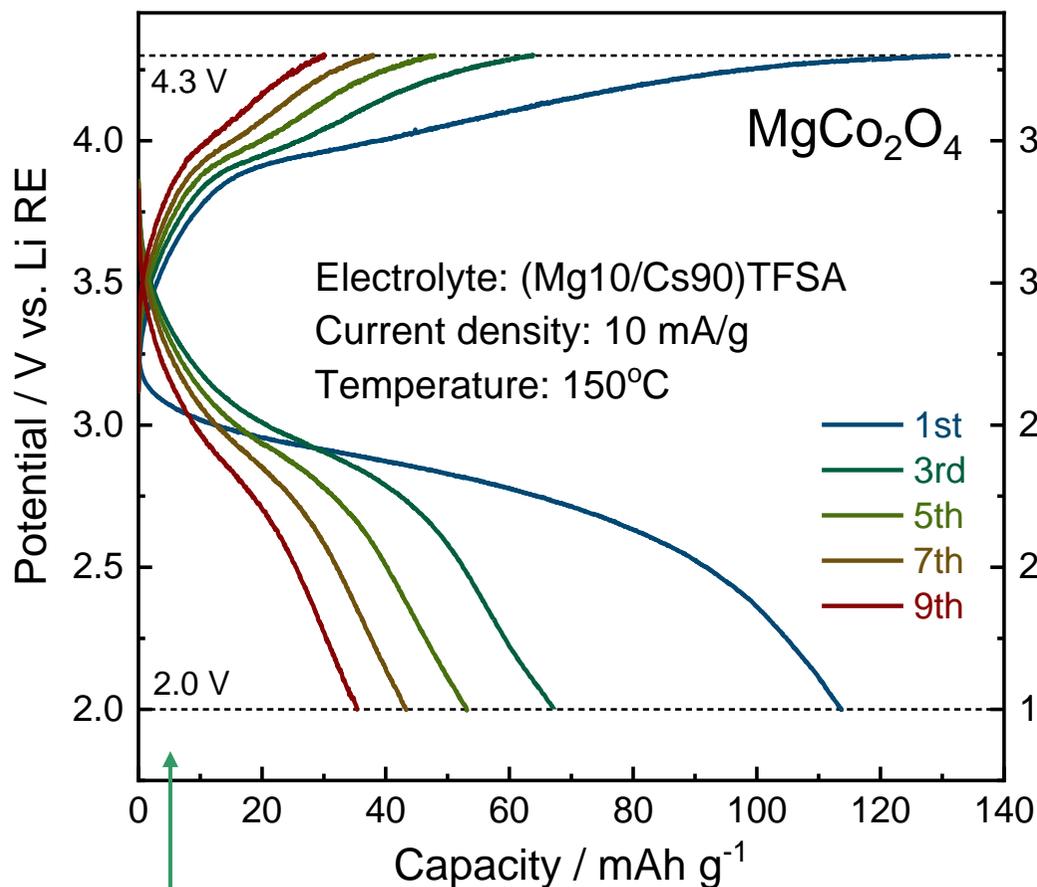


TFSA系のイオン液体を使用

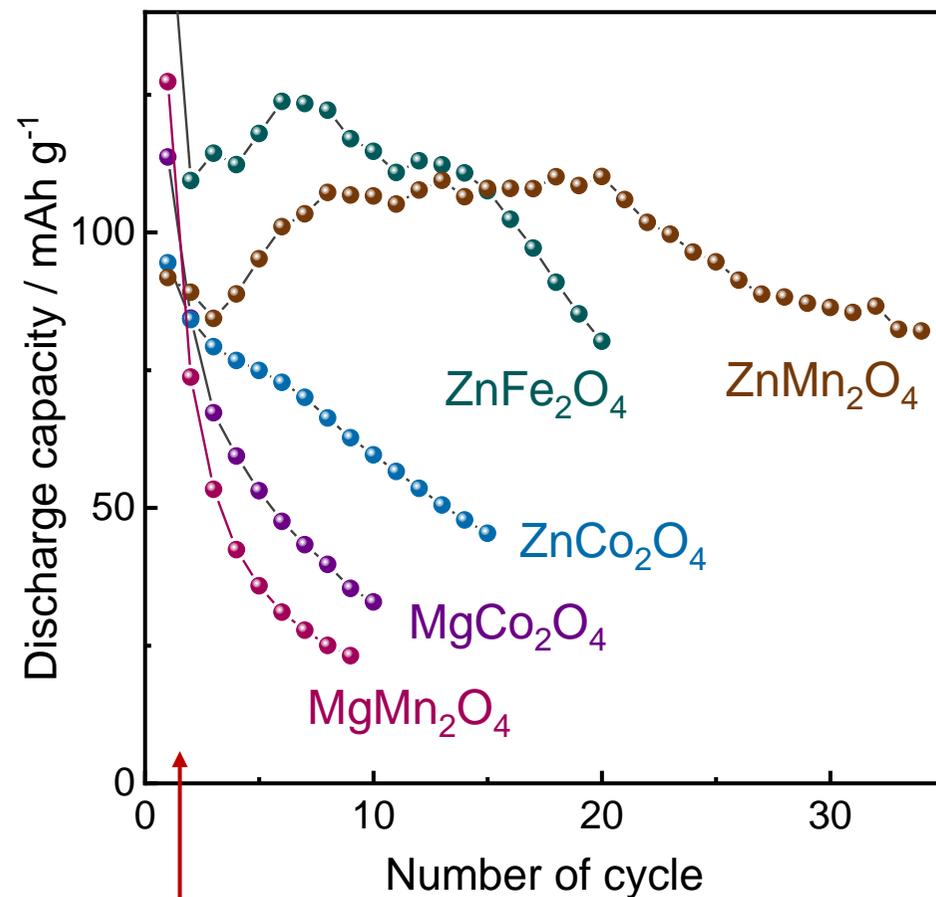
MgCo_2O_4 などの一連のスピネル型正極材料を開発(従来技術)

従来材料の問題点

充放電サイクルにより顕著な容量低下が生じる



電位・容量は魅力的な特性を有するものの、
実用化に向けてはサイクル特性の向上が必須。

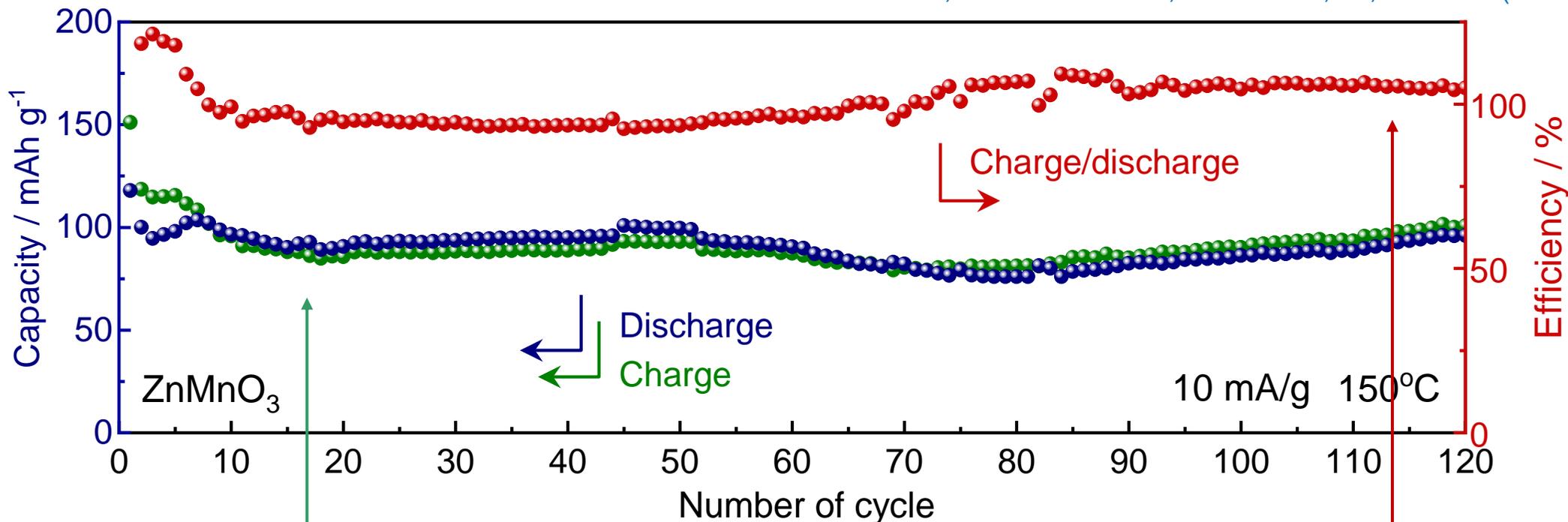


様々な組成を検討したが、
容量低下を完全に抑制することは困難。

本技術による進展

充放電サイクル特性の飛躍的な向上に成功

K. Shimokawa, T. Ichitsubo *et al.*, *Adv. Mater.*, **33**, 2007539 (2021).



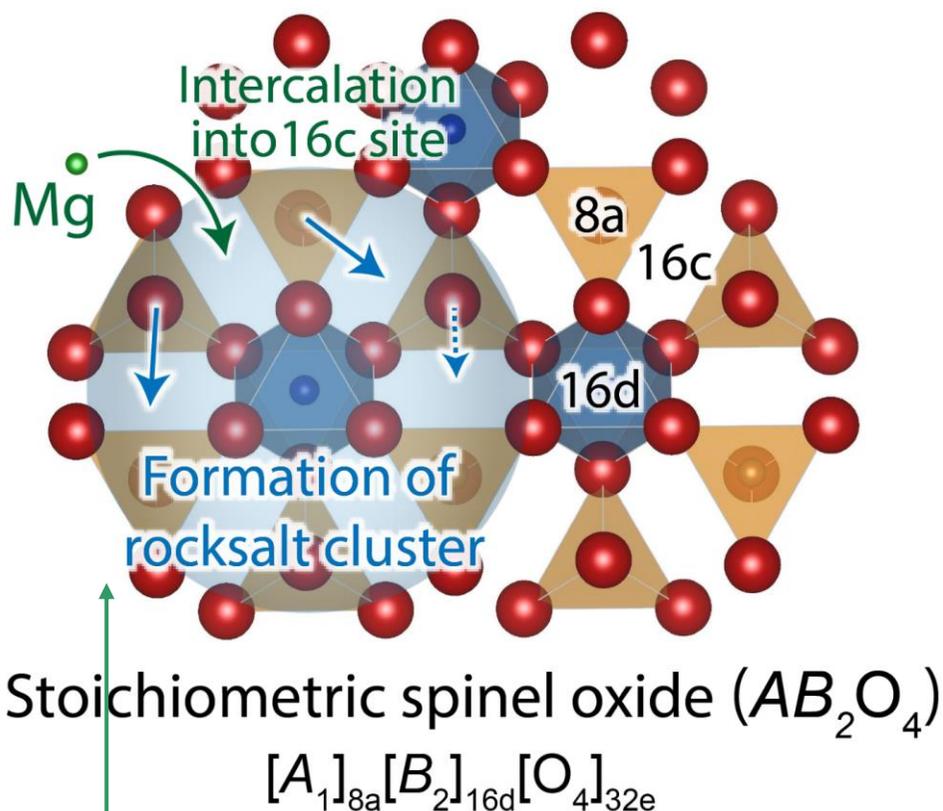
100日超の長期運転においても容量は安定しており、高いサイクル特性を実証。
(1日あたり約1サイクルの充放電速度)

クーロン効率も100%に近い値を維持
(しかし、充放電時に電解液分解を伴っていると
考えられるため、その点は改善が必要)

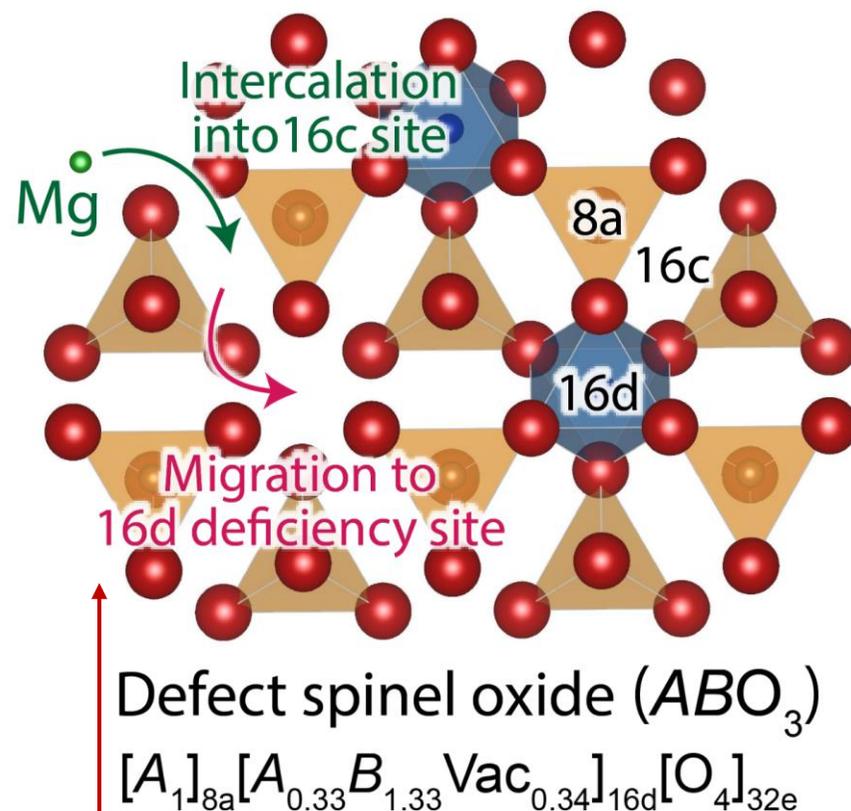
本技術: 欠陥スピネル型構造を有する新規Mg蓄電池正極材料

従来技術と何が違うのか？

結晶構造の設計思想が根本的に異なる



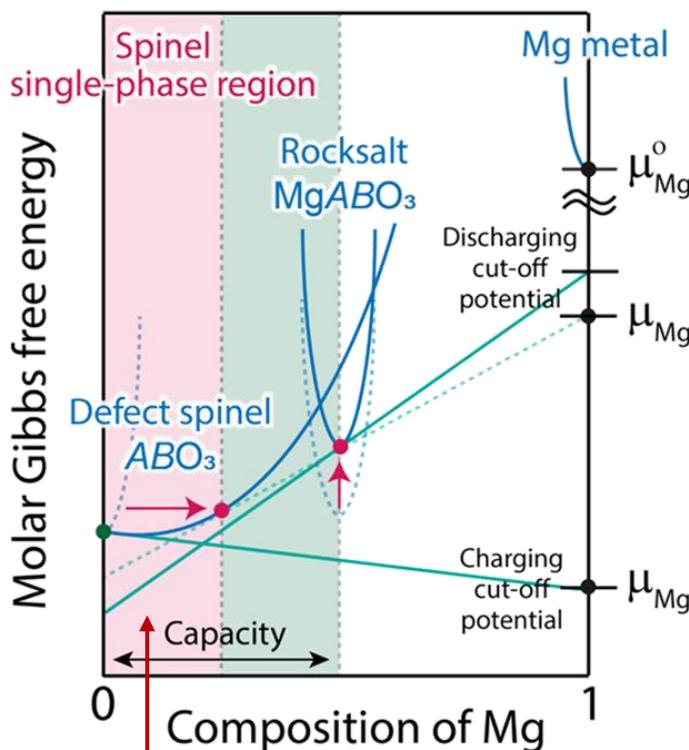
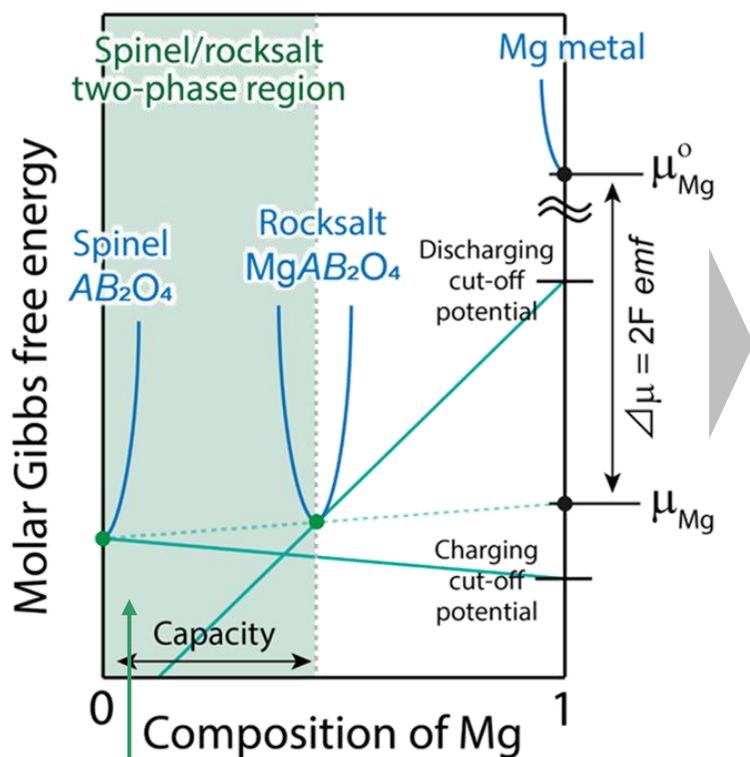
従来の化学量論組成のスピネル型酸化物では、Mg挿入に伴い岩塩型構造への相転移を生じ、サイクル劣化の要因になっていたと考えられる。



八面体サイト(16d)にカチオン欠損を有する欠陥スピネル型構造を利用することで、岩塩相の生成を抑制するコンセプトを提案。

理論的予測

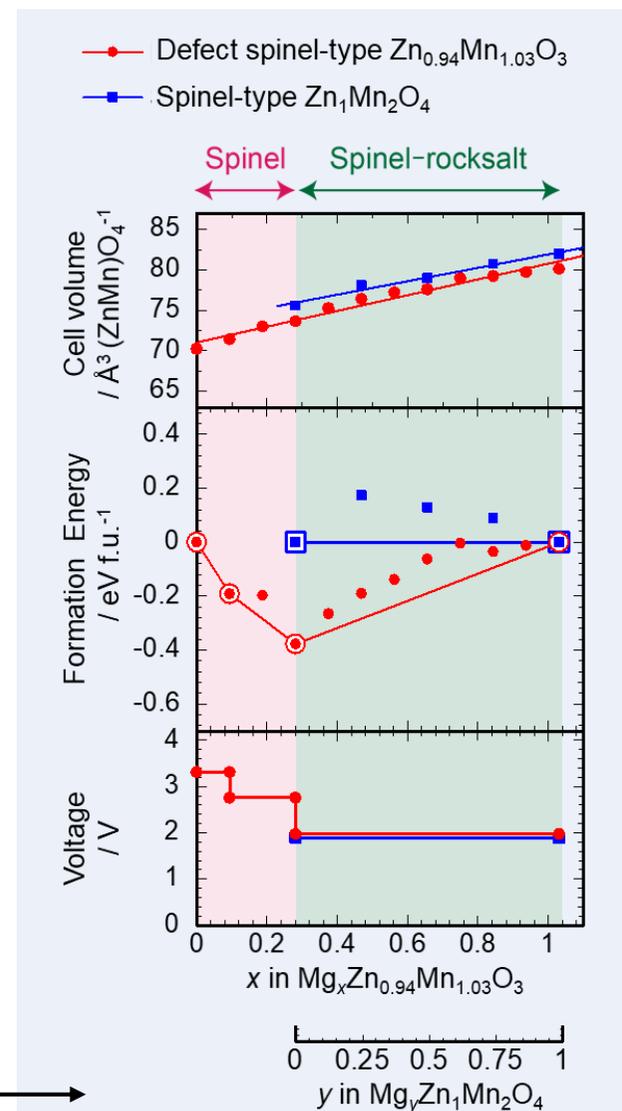
第一原理計算の結果も本コンセプトの妥当性を支持



従来のスピネル型正極では、スピネル相と岩塩相の二相共存反応が進行。

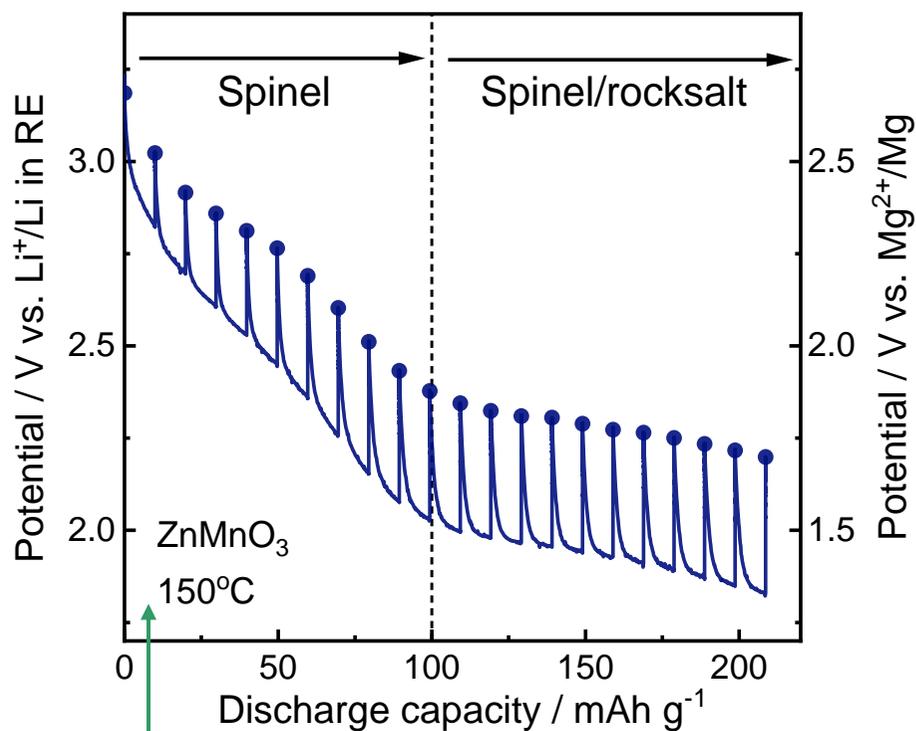
欠陥スピネル型構造を利用することで、スピネル単相域が出現すると予測。

第一原理計算(名工大 中山将伸先生との共同研究)による検証。

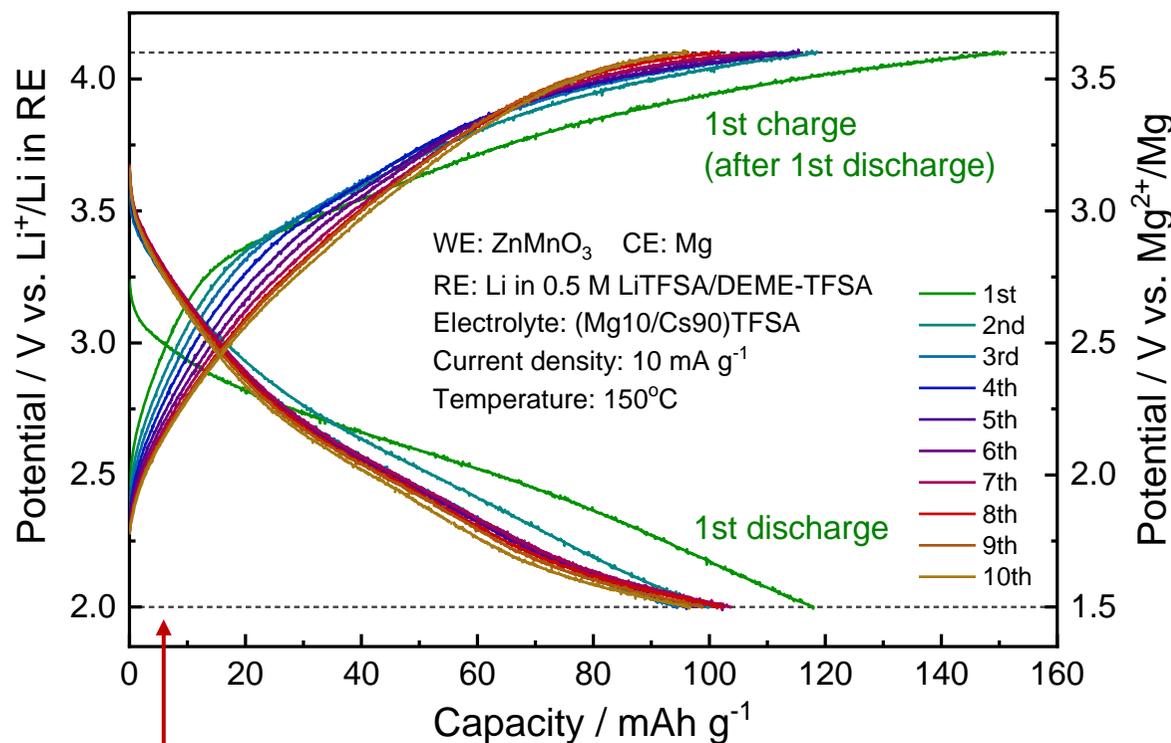


新規材料の充放電特性

高電位 (2~3 V)・高容量 (100 mAh/g) の可逆的な充放電



前ページの予測と合致して、
単相反応を示唆する領域が
放電初期 (~100 mAh/g) に出現。

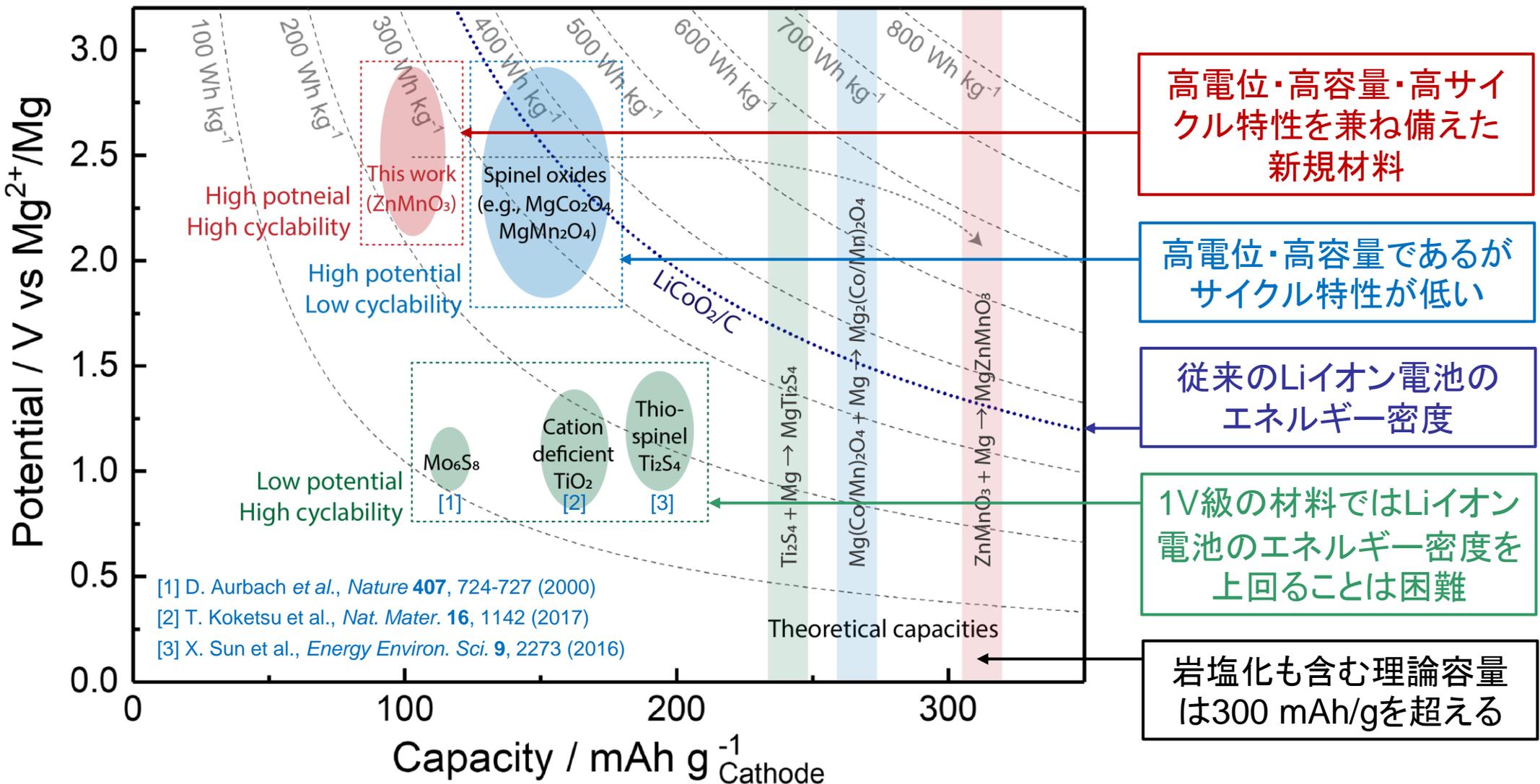


約100 mAh/gの容量範囲において
Mg基準で2~3 Vの高電位を維持しながら、
可逆性の高い充放電サイクルを実現。

(欠陥スピネル型酸化物ZnMnO₃は、比較的簡便な逆共沈法で合成可能である点も魅力である。)

正極開発の俯瞰図

Liイオン電池のエネルギー密度を凌駕し得るポテンシャル



従来技術とその問題点

- 従来のスピネル型酸化物正極では、サイクル特性が乏しく、充放電サイクルによる顕著な容量低下が生じることが問題点であった。
- スピネル型酸化物へのMg挿入時に高電位が実現できる材料は、これまで希少なCoを使用する化合物におおむね限られており、特に中・大型の蓄電池を目指すためには、より安価で豊富な元素の利用が求められていた。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来は数回～十数回程度で顕著な容量低下が生じていたが、本技術により100回を超える高サイクル特性を初めて実証した。
- 比較的安価で豊富な元素 (Zn, Mn)を用いて高電位・高容量の充放電が可能。
- 上記特性は、欠陥スピネル型構造を利用する独自の材料設計コンセプト(本技術)によって達成されたものである。

想定される用途

- スピネル型酸化物を利用したMg蓄電池は、安全・安価・高エネルギー密度が実現できる一方で、現状では昇温下の作動が必要である。そのため、ポータブルデバイス用の小型電池ではなく、中・大型の蓄電池として有望である。
- 例えば、定置用電源が想定される用途の1つであるが、電池特性のさらなる向上に成功すれば車載用等の用途も期待される。

実用化に向けた課題

- Mg蓄電池を実現するためには、正極および負極の両者と適合性のある電解液の探査が必要である。
- 現状の作動温度は150°Cであり、室温作動を目指す上ではさらなる材料設計が求められる。
- サイクル特性は良好であるものの、充放電時に電解液分解(副反応)を伴うため、その抑制も重要な課題である。

企業への期待

- 蓄電池の開発では、電池反応に直接関与する活物質だけでなく、他の構成要素（集電体・電解液・セパレータ・パッケージなど）の最適化も必要になる。それらの技術を有する企業との共同研究を期待する。
- 中温域で作動する蓄電池を作製する際には、昇温機能を有する電池セルを構築する必要がある。その設計にも連携を期待する。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 非水電解質二次電池および非水電解質二次電池用の正極活物質
- 公開番号 : 特開2021-034311
- 国際公開番号 : WO2021/039780
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 市坪哲、下川航平

問い合わせ先

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

Website <https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/>

TEL 022-795-5274

FAX 022-795-5286

E-mail souren@grp.tohoku.ac.jp