



令和3年8月23日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

### ポスト・リチウム蓄電池の開発に前進 マグネシウム蓄電池正極材料開発に向けて $\text{MnO}_2$ を使いこなす

#### 【発表のポイント】

- 昇温下での電気化学的 Mg イオン挿入により、拡散律速により室温では明瞭に見えなかった  $\text{MnO}_2$  多形の相変態挙動を新たに浮き彫りにしました。
- Mg イオンの挿入・脱離を許容しつつも、構造的頑強さを維持するいくつかの構造体を発見しました。
- 第一原理計算の援用により、構造不安定ではあるが理想的なトポタクティック挿入が可能と予想される構造体を同定しました。
- $\text{MnO}_2$  をベースとする活物質を正極とするマグネシウム蓄電池の開発加速が期待されます。

#### 【概要】

二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) はアルカリ乾電池やリチウム電池の正極に用いられる身近な材料です。 $\text{MnO}_2$  の結晶構造には、電池材料として広く使われてきた  $\gamma$  型以外にも、結晶多形と呼ばれる  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\lambda$  型など、同組成の異なる構造が存在します。

東北大学金属材料研究所の畠山拓也氏 (東北大学大学院工学研究科 博士課程学生) および市坪哲教授らの研究グループは、ヘルムホルツ研究所ウルム・カールスルーエ工科大学の Maximilian Fichtner 教授との共同研究により、拡散律速のために室温では十分に見られなかった反応を、中温域での電気化学反応により浮き彫りにしました。そして、いくつかの  $\text{MnO}_2$  の多形構造は、マグネシウムイオンの挿入が可能であり、挿入後も母構造を堅持できる (トポタクティック反応) という、 $\text{MnO}_2$  の新たな側面を発見しました。この発見により、 $\text{MnO}_2$  をベースとする活物質を正極とするマグネシウム蓄電池の開発が加速するものと期待されます。

本成果は 2021 年 8 月 18 日に、Chemistry of Materials 誌にオンラインで公開されました。

## 【詳細な説明】

### ○研究背景

最近、ポストリチウムイオン電池として多価イオンを使った蓄電池の研究開発が盛んになされており、多価イオン蓄電池開発を目指す理由は、リチウム以外の蓄電池システムを開発できれば資源的に豊富で安価な元素を使って蓄電デバイスを構築することができるからです。しかし、多価イオンは正極固体内部でのイオンの移動が一価イオンに比べて非常に遅いことから、酸化物正極開発は難航している状況と言えます。

二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )は、四価マンガンの価数変化によって良好な酸化還元反応特性を示すことから、アルカリ乾電池やリチウム電池の正極材料として広く用いられています。既によく知られありふれた物質であることから、マグネシウム蓄電池<sup>\*1</sup>の研究初期段階において、 $\text{MnO}_2$ を正極活物質として適用しようとする試みがありました。リチウムイオン電池の場合と同様に、マグネシウム蓄電池の正極材料においても、マグネシウムイオンを母構造<sup>\*2</sup>中にその構造を壊さずに可逆的に挿入脱離できる特性(トポタクティック反応<sup>\*3</sup>とよぶ)が求められます。

しかし上述のように、マグネシウムイオンの挿入反応はマグネシウムイオンの拡散律速<sup>\*4</sup>のために、室温におけるマグネシウム挿入実験では、マグネシウムイオンが正極粒子表面で局所的に濃化しやすく、結果的に粒子表面上で熱力学的最安定相である $\text{MgO}$ 岩塩相が不均一に形成されるなどが起こり、 $\text{Mg}$ イオンが本当に挿入可能なかどうか、という $\text{MnO}_2$ 本来のマグネシウムイオンの挿入脱離特性は明確ではありませんでした。さらに、マグネシウムイオン挿入は、構造変化を誘起する可能性があるため、たとえマグネシウムイオンが挿入されたとしても母構造を維持できるのかどうか、などの問題は未解決でした。

一般に、可逆的なマグネシウム挿入脱離の実現可能性は、母構造の構造安定性に依存します。 $\text{MnO}_2$ では $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\lambda$ 、 $\delta$ 型構造と呼ばれる結晶多形<sup>\*5</sup>が存在することから、マグネシウムイオン挿入による多形の相変態挙動を把握することは、マグネシウムイオンに適した母構造情報を探求する上で重要となります。

### ○成果の内容

本研究では、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\lambda$ 型構造を有する $\text{MnO}_2$ の5種類の結晶多形を準備しました。昇温下(150°C)での電気化学的マグネシウムイオン挿入により、固体内拡散を促進させることによって、二酸化マンガン粒子全体にできる限り均一にマグネシウムイオンを浸透させることが可能となります。それによって室温の拡散律速下では見えなかった二酸化マンガン多形の相変態挙動を新たに浮き彫りにしました。マグネシウムが挿入された二酸化マンガン多形は母構造によらず、すべての多形においてスピネル型構造や岩塩型構造に相変態する傾向が確認されました。第一原理計算<sup>\*6</sup>による検討の結果、図1に示すように、マグネシウム挿入に伴ってスピネル構造そして岩塩構造が安定構造であることが示されましたので、この実験結果は理論計算結果と合致しております。 $\lambda$ 型 $\text{MnO}_2$ は非常に安定な $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ スピネル化合物から、 $\text{Mg}$ 原子がすべて

取り除かれた構造であり、エネルギーの観点からは非常に不安定となります。よって、150℃においてはその構造は安定に維持することはできませんでした。とはいえ、λ型構造は、マグネシウム挿入前は構造的な不安定性が高いものの、理想的なトポタクティック挿入によって高容量にマグネシウムを収容できる唯一の構造体であることが判明しました。我々の最近の研究において、

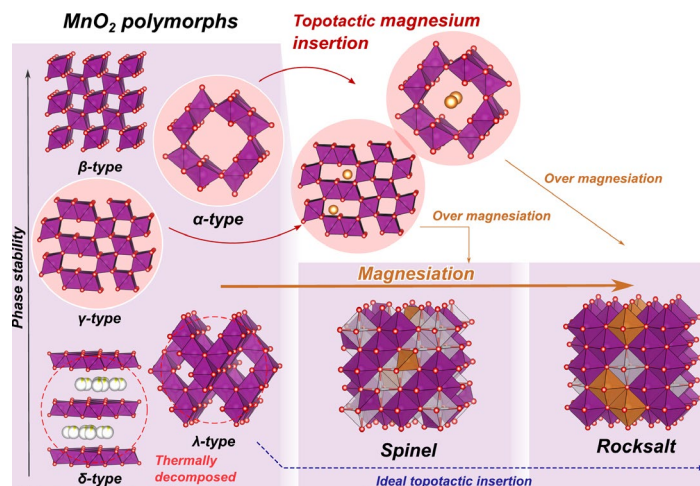


図1 MnO<sub>2</sub>の各多形の元々の構造安定性およびMg挿入に伴う各型の構造変化

、λ型と同型のZnMnO<sub>3</sub>という化合物のサイクル性が非常に高いことが示されていますが、このことは本研究とも非常によく整合します。

そして本研究における特に重要な点は、マグネシウムイオンの脱離・挿入を許容しつつも、構造的な頑強さを維持する構造体が存在するという事を見出したことです。これらのMnO<sub>2</sub>の構造体は、α型およびγ型構造となりますが、α型MnO<sub>2</sub>においては200 mAh/g、γ型MnO<sub>2</sub>においては100 mAh/g程度のマグネシウムイオン挿入がなされたとしても、それらの初期構造が維持されることが判明しました。これは、これらの構造体が、マグネシウムイオン挿入によりMgOやMnOなどの岩塩構造への相変態が誘起される傾向に対して、準安定的<sup>\*7</sup>に耐性があることを意味しており、構造安定性が比較的高いことを意味しております。このような安定相へ構造変化する化学的な力(変態の駆動力)に対抗する準安定的な構造耐性があるα型MnO<sub>2</sub>は、100mAh/g程度であればサイクル的にマグネシウムイオンの脱挿入を可能にすることが示されました。

### ○意義・課題・展望

リチウムイオン電池では、通常リチウムイオンを含んだ複合酸化物を正極に用いて、負極には現状炭素系材料を用います。そして充電を行うと、正極からリチウムイオンが脱離し、炭素系負極に挿入されますが、その際には脱リチウム化した後の正極の準安定性が重要になります。一方、マグネシウム蓄電池の場合には、負極にマグネシウム金属を使うことが想定されているため、正極には必ずしもマグネシウムを含んでいる必要はありません。よって、この研究で示すようなMnO<sub>2</sub>のように初期構造として比較的安定な化合物を使うことも可能です。この際に、マグネシウムが挿入されたときに実現する可能性が高い準安定な構造体が使用温度で維持されるかどうか？という問題は非常に重要です。

二酸化マンガン多形のマグネシウム蓄電池正極としての適用可能性を実証した本

成果は、今後のマグネシウム蓄電池正極開発を飛躍的に推進することが期待されます。正極への適用のため更に取り組むべき課題として、スピネル構造や岩塩構造の生成抑制や、不安定性の高い母構造の安定化が挙げられます。今回の研究は、このような問題点を指摘し、そして正極開発に向けて重要な指針を与えるものとなります。

○発表論文

雑誌名: Chemistry of Materials

英文タイトル: Accelerated kinetics revealing metastable pathways of magnesian-induced transformations in MnO<sub>2</sub> polymorphs

全著者: Takuya Hatakeyama, Hongyi Li, Norihiko L. Okamoto, Kohei Shimokawa, Tomoya Kawaguchi, Hiroshi Tanimura, Susumu Imashuku, Maximilian Fichtner, and Tetsu Ichitsubo

DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02011

○専門用語解説

※1 マグネシウム蓄電池

マグネシウム金属を負極とする充電可能な電池。リチウムイオン電池を超える高いエネルギー密度を実現する次世代蓄電池として研究開発が進められている。

※2 母構造

イオン挿入を受ける結晶の骨格構造のことで、イオンをゲストと呼ぶ場合、母構造をホストと呼ぶこともある。

※3 トポタクティック反応

物質の母構造(基本骨格)が保持されたまま、キャリアイオンが挿入あるいは脱離する反応。

※4 拡散律速

化学反応の全体の速さが、イオンや分子の拡散あるいは輸送速度によって制限を受けること、あるいは支配されている状態のこと。

※5 結晶多形

同組成の物質が示す複数の異なる結晶構造。MnO<sub>2</sub>以外にもTiO<sub>2</sub>など複数の物質においてこのような多形を示すことが知られている。

※6 第一原理計算

実験結果に基づくパラメータ調整を行わない電子状態計算のこと。

## ※7 準安定的

熱平衡状態よりも高エネルギー状態の原子配置が保持された状態が維持されること。一般的には、最安定状態あるいは熱力学平衡状態に移行する際に、速度論的に大きな熱活性化過程を経る必要がある場合に、準安定状態が実現される。

## ○共同研究機関および助成

本成果は、東北大学金属材料研究所の市坪哲教授らと、ヘルムホルツ研究所ウルム・カールスルーエ工科大学の Maximilian Fichtner 教授の共同研究によるものです。本研究は、科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)(JPMJAL1301)の支援を受けて実施されました。筆頭著者は東北大学材料科学国際共同大学院プログラムの支援を受けて研究を行いました。

本件に関するお問い合わせ先

◆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  
教授 市坪 哲

TEL: 022-215-2547

Email: tichi@imr.tohoku.ac.jp

◆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

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