

**リチウムイオンと多価イオンが奏でる
デュアルイオン蓄電池に向けた新学理の構築**

Construction of new mechanism for dual-ion storage
batteries concerted by lithium and multivalent ions

課題番号：18H05249

市坪 哲（ICHITSUBO, TETSU）

東北大学・金属材料研究所・教授



研究の概要（4行以内）

リチウムイオン電池などの一価キャリアイオンを使う蓄電池の物理化学機構はよく理解されているが、多価イオンをキャリアとする蓄電池系の基礎科学は殆ど未解明である。本研究では、多価イオンをキャリアとして利用する蓄電池のための材料科学を確立し、一価および多価イオンが奏でるデュアルキャリアの協奏効果の学理を構築することを目指す。

研究分野：次世代蓄電池研究分野（材料工学およびその関連分野）

キーワード：多価カチオン伝導、協奏効果、デンドライトフリー、合金負極蓄電池

1. 研究開始当初の背景

蓄電デバイス技術の構築・向上はサステナブル環境エネルギー科学の観点から必須であり、SDGs 中の重要な課題の一つである。高効率にエネルギーを利用するには、エネルギー貯蔵とエネルギー消費とをバランスさせながら使用することが要求され、発電・蓄電・IT・AIなどを駆使したスマートグリッドシステムの開発が進められている。そこで重要な役割を演じる蓄電デバイスにおいて、現状で主役を担っているのはリチウムイオン電池（LIB）であるが、その高エネルギー密度化は限界にきている。また安全性の面においても、充電時のデンドライト形成（ショート）による発火などの危険性の完全なる克服も命題になっている。よって、安全・安心に利用でき、かつ高エネルギー密度を兼ね備えた新たな蓄電デバイス系を確立していく必要があると考えている。

リチウムイオン電池などの一価キャリアイオンを使う蓄電池の物理化学機構はよく理解されているが、マグネシウムなどの多価イオンをキャリアとする蓄電池系の基礎科学は殆ど未解明である。我々は、国内でいち早く二価キャリアを利用するマグネシウム蓄電池用正極材料開発に努めてきており、マグネシウム蓄電池用正極材料として、可能性のあるいくつかの候補群の提案に成功してきた。また、それとは別に、我々はこれまでに一価イオンと二価イオンを同時に利用するデュアルキャリア蓄電池の概念を先駆け

て提案し、本分野でその潮流を作ってきた。現在、デュアルイオン電池の分野は盛大になっており、発展が期待できる分野でもある。

2. 研究の目的

本研究では、多価イオンをキャリアとして利用する蓄電池のための材料科学を確立し、一価および多価イオンが奏でるデュアルキャリアの協奏的相互作用の学理を構築することを目指す。一価イオンとしては、研究題目にあるように基本的にはリチウムイオンであるが、それに限ることなく、資源として豊富なナトリウムイオンなどを選択することも考慮に入れて研究を推進する。ここでいう協奏効果とは、正極においては、拡散速度の向上であり、また負極においては、デンドライト形成の抑制、というのが想定している具体的な効果である。

3. 研究の方法

本研究において解決すべき学術的な問題は下記の通りである。

【課題1】相転移による整合歪場効果：キャリアイオンの脱挿入に伴い、活物質の構造が異なる相へ整合相転移するが、格子整合するために生じる整合歪場が電極特性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。その歪場の定量的な評価を走査・透過電子顕微鏡や軟X線分光法、放射光やX線回折解析などで行い、また歪エネルギーを第一原理計算やマイクロメカニクス計算などにより評価する。そ

して相分離系であっても高サイクル性を示すため指針を確立することを目指す。

【課題2】デュアルイオン間の協奏的効果の解明：一価イオンと多価イオンとの協奏的相互作用を、実験や第一原理計算などを用いて解明し、図1に示すように拡散バスの決定や多価イオンの活性化エネルギーを低減させる学理を構築する。一価イオンとしてリチウムイオンを用い、その存在下で、多価イオンが室温でも可動できる機構を見出す。

【課題3】デンドライト抑制機構の提案：充電時におけるデンドライト形成を理解することは、極めて重要な問題である。我々は、リチウムイオン以外のマグネシウムイオンの存在下において、デンドライト形成が抑制される傾向があることを見出してきた。この現象を熱力学や速度論に基づいて解明し、デンドライト形成機構・抑制機構を相転移ダイナミクスの観点から明らかにする。

4. これまでの成果

【課題1】EXAFSやXANESなどのX線吸収分光などで行われている電子状態変化測定と同様に、軟X線発光分光を用いた（ゲストイオン脱・挿入に伴う）価数変化状態評価を試みている。まずはLi-TM酸化物（TM：遷移金属）を用いて、リチウム脱離・挿入に伴う軟X線分光による発光スペクトルの解析を開始した。リチウム・マグネシウムの両者を含む化合物の解析にまでは到達していないが、今後、発光分光と吸収分光などを組み合わせることにより、シングルカチオンのデュアルカチオンの電子状態解析を試みる。また第一原理計算を組み合わせることにより、遷移金属あるいは酸素の酸化状態の違いを定量的に解析していく予定である。

【課題2】研究申請当初は、シェブレル化合物を用いてLiおよびMgのイオン移動度の活性化エネルギーが、両者が存在するときに低下することを第一原理計算とNEB法を用いた計算機シミュレーションおよび電気化学実験により明らかにしてきた。シェブレル化合物以外には、スピネル化合物を用いた実験で協奏効果によりLiがある程度挿入されている状況においては、その後にMgイオンが挿入しやすくなることを実験的に明らかにした。これについては、現状第一原理計算などを用いて検討する予定である。また、実験的には、交流インピーダンス法を用いてイオン移動度の活性化エネルギーなどを測定することを開始した。

【課題3】ショートによる発火を防止した安全安心な大規模蓄電デバイスの開発を目指すための基礎研究として、充電時のデンドライト形成を抑制することが、この研究課題の第一義的な目標となる。当初提案しているLi-Mg系のほか、Naを用いた系においても、多価イオンとの同時析出により、デンドライ

ト成長が抑制されることを発見した。これらに関しては、ラマン分光法による溶媒和構造の変化に着目して、解析を進めているところである。また、充電電析をする場合には、必ず集電体が必要となるが、例えば、リチウム電池の場合には、リチウム金属のみでは現状では電極としては成立せず、銅箔集電体などが必要である。このように、電極の構成において活物質以外に必ず集電体が必要となるが、本研究では、当初に予見していなかった新たな展開として、金属負極用の集電体材料に関する調査において、リチウム合金反応に伴う巨大体積ひずみを回避できるメカニズムを発見し、集電体一体型の合金負極の実行可能性を示した。これは、デンドライト形成を抑制する技術として非常に注目すべきものであり、今後の研究においてもより発展させていく予定である。

5. 今後の計画

Li、NaおよびMg、Ca、Znなどのデュアルカチオンを含んだ状態の活性化過程を、実験および計算により種々の系において、調査していく予定である。また、両カチオンが存在する状況下におけるカチオン周囲の電子状態を、軟X線分光法および低温X線回折とMEMを用いて明らかにし、第一原理計算およびNEBを用いた解析と比較する。

また、デュアルイオン浴からの電析過程において、デンドライト形成を抑制する機構を熱力学的・拡散速度論的に明らかにする。また、負極集電体をより一層考察することにより、デンドライト形成を完全に抑制するメカニズムを構築する。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

1. H. Li, N. L. Okamoto, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, F. Oba, T. Ichitsubo, *Advanced Energy Materials* **8**, 1801475(2018). (IF: 24.9)
2. H. Li, T. Yamaguchi, S. Matsumoto, H. Hoshikawa, T. Kumagai, N. L. Okamoto, T. Ichitsubo, *Nature Communications*, in press (2020). (IF: 11.9)
3. H. Li, T. Ichitsubo, E. Matsubara, "CHAPTER 11. Mg-Li Dual-cation Batteries" in *Magnesium Batteries: Research and Applications*, edited by Maximilian Fichtner, Royal Society of Chemistry, 2019.

7. ホームページ等

研究室 HP: <http://ilab.imr.tohoku.ac.jp/>

Email: tichi@imr.tohoku.ac.jp

プレスリリース：協奏的動きがもたらす多価イオン拡散の促進現象を発見

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/results/detail--id-1035.html/>