

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2018～2022

課題番号：18H05249

研究課題名（和文）リチウムイオンと多価イオンが奏するデュアルイオン蓄電池に向けた新学理の構築

研究課題名（英文）Construction of new mechanism for dual-ion storage batteries concerted by lithium and multivalent ions

研究代表者

市坪 哲（ICHITSUBO, Tetsu）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40324826

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 152,800,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムやナトリウムなどの一価イオンを用いる蓄電池の物理化学的機構はよく理解されている一方で、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解明されていない。本研究は、一価イオンと多価イオンを併用したデュアルイオン蓄電池系の概念を世界に先駆けて提案し、正極材料における多価イオンの固体内拡散の促進や、金属負極における一価のアルカリ元素の析出形態の制御などの協奏的效果を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続的なエネルギーシステムを実現するため、新規蓄電池技術の開発は不可欠である。本研究は、一価イオンと多価イオンの協奏的效果に着眼し、反応機構の解明から電極材料設計指針の確立、デバイスの構築まで、デュアルイオン蓄電池系に関わる学理基盤を築いた。本研究で得られた知見は、デュアルイオン蓄電池だけでなく、リチウムイオン蓄電池やマグネシウム蓄電池などを含む単一イオンをキャリアとする蓄電池系の材料開発にも適用でき、安全・安心かつ低コスト・高エネルギー密度を兼備した蓄電池技術の実現に貢献する。

研究成果の概要（英文）：While the physicochemical mechanisms of storage batteries using monovalent ions such as lithium and sodium are well understood, the basic science of storage battery systems using multivalent ions such as magnesium as carriers remains largely unexplored. In this study, we proposed the concept of a dual-ion battery system using both monovalent and multivalent ions, and clarified the concerted effects of promoting the diffusion of multivalent ions in the cathode material and controlling the deposition of monovalent alkaline elements in the metal anode.

研究分野：物性物理，材料組織，電極材料・電気化学，熱力学・統計熱力学

キーワード：デュアルキャリア 多価イオン 蓄電池 デントライト

1. 研究開始当初の背景

蓄電技術の構築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る。現状、リチウムやナトリウムなどの一価キャリアを用いる蓄電池の物理化学的機構はよく理解されている一方で、マグネシウム、カルシウム、亜鉛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の状態である。本研究では、新しい蓄エネルギーデバイス開発を見据えた上で、一価イオンを併用した多価イオンを用いた革新蓄電池の材料科学を構築することを目指すことにした。

充電時の安全性を担保しながら蓄電池の高エネルギー密度化を目指すことは蓄電池デバイスの研究開発分野における至上命題である。リチウムイオン蓄電池(LIB)の場合、炭素系負極(インターカレーション反応)が用いられているが、もしリチウム金属を負極として利用することができれば、リチウムの標準電極電位は 3.05 V vs SHE (標準水素電極電位) と非常に低く、かつ軽元素であるので、蓄電池自体の重量エネルギー密度の大幅な向上が期待できる。しかし、リチウム金属を用いる蓄電池には致命的な欠点があり、それは、

【リチウム蓄電池の欠点】充電時にリチウム金属がデンドライト(針)状に電析し、両極間を短絡してしまうことが発火の原因となり、安全性の上で重大な懸念になっている、ということである。そのため現在のところ、リチウム金属を用いた一次電池は使用されているものの、充電式のリチウム金属蓄電池は実用化されていない。そこで近年では、国内では本研究グループを筆頭として、リチウム以外のキャリアイオンを使う蓄電池として、特に二価以上の価数を有する金属カチオンをキャリアとして用いる蓄電池の研究が行われるようになってきた。蓄電池の高エネルギー密度化を目指す最近の取り組みにおいて、リチウムイオン電池に代わる新たな蓄電池としてマグネシウム蓄電池が注目されている。しかし、一見、マグネシウム蓄電池は、リチウムイオン電池の電荷キャリアをリチウムからマグネシウムに「単に置き換えるだけ」のように見えるのであるが、これをいざ蓄電池として実際に構築しようとすると、いくつかの困難に直面する。その代表的なものは、

【多価イオン蓄電池の困難な問題】一般に、二価イオンのクーロン束縛により結晶内でのイオン移動が遅く、マグネシウムイオンの室温での脱挿入を可能にする正極活物質は、2000年にAurbachらにより報告されたシェブレリ化合物 $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_4$ ($1.1 \text{ V vs Mg}^{2+}/\text{Mg}$, 100 mAh/g) 以外には殆ど報告されていない、ということである。よって実用化を目指すためには、より高電位・高容量を有する正極活物質を探索することが必須である。

本研究グループはこれまでに、これまでの研究において、スピネル構造を有する化合物に二価イオンであるマグネシウムイオンの挿入脱離させることに成功した。二価イオンは結晶内での移動が困難であるので多価イオン電池の実現は困難というのが従来の常識的な考え方であったが、これまでの実験的・論理的な研究により、二価イオンも十分に蓄電デバイスのキャリアになり得るポテンシャルを有することが示され、その実現可能性が見えてきた。また更に興味深いことに、例えばシェブレリ化合物において、リチウムイオンが先にある程度挿入された状態で、二価イオンであるマグネシウムイオンが次に挿入される場合、マグネシウムイオンの移動の活性化エネルギーが顕著に低下することを実験および第一原理計算により見出した。すなわち、マグネシウム二価イオンのみではなく、リチウム、ナトリウムなどの一価キャリアと併用すると、実は二価イオンのみの移動よりも結晶内部で速く動くことを明らかにしてきた。これはおそらく、一価イオンと二価イオンのサイト交換の際に、一価イオンが動くことによりエネルギーランドスケープを変化させることに起因していると考えているが、これは本研究における検討事項に値する。このように正極結晶内での二価イオンのキャリアとしての科学は、未だ解明されていないことが多いと言える。また負極側として興味深いことは、リチウムイオンのみの電析ならば、ほぼ確実に(本来は起こって欲しくない)デンドライトが電析するのに対し、マグネシウムイオンと共電析させると、デンドライトが顕著に抑制されることが本研究グループによって実験的に示された。これは金属負極を実現する上で優れた特徴であり、このデンドライトフリーな電析形態の機構を学術的に明らかにすることは極めて重要である。

2. 研究の目的

本研究課題において学術的な問いになるのは、下記の二つである。

【問い】多価イオンは結晶内で本当にキャリアとして働くか？

【問い】金属電析形態の問題として、デンドライト電析の抑制に向けた学理はあるか？

多価イオンの挿入脱離に伴う結晶の自由エネルギーの変化、活性化過程や移動機構、挿入脱離に伴う相転移としての側面、格子整合歪などの影響、など種々の面において考察する必要がある。また、電析形態問題は非常に難問であり、未だ解決された例はない。しかし、本研究グループはマグネシウム電析の際にはデンドライト電析は起こらずに、綺麗なプレート状(あるいは球状)形態で電析が可能であることを示してきたので、この電析形態を(偶然ではなく制御して)利用する方法を考案することができれば、リチウム金属蓄電池の充電時の危険という弱点を克服することが可能である、と考えている。

このように、正極・負極の両者において、一価イオンおよび多価イオンの二種のキャリアが協

奏的に正の効果を及ぼすことによって、これまで単一キャリアのみではなし得なかった特徴を作り出すことができることに着目し、新しい機構を有する蓄電池キャリアの科学を作り出していくところに創造性があると考えている。これらは、蓄電池のみならず、燃料電池固体電解質やイオン伝導体などの分野へも拡張される重要なテーマとなる。

3. 研究の方法

本研究で取り組んだ学術的な具体的問題は以下の通りである：

- 【課題1】多価イオンを蓄電デバイスにおいてキャリアとするための機構・指針を得る。
- 【方法1】正極材料候補の代表として考えているスピネル化合物は、サイクル性に乏しい。キャリアイオンの脱挿入に伴い、スピネル構造から岩塩構造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サイクル性に極めて大きな影響を及ぼしているのが、その理由と考えている。歪場の影響を受けにくいようにするため、単相でデュアルイオンが収納できる正極材料設計の指針を得る。また、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】デュアルキャリアが奏でる協奏効果を明らかにする。
- 【方法2】一価イオンはリチウム（またはナトリウム）イオンを想定し、リチウムイオンが存在する条件下での多価イオンの拡散パスを第一原理計算で解明するとともに、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。また、これにより室温でも多価イオンが可動できる新たな正極材料を探索する。
- 【課題3】デンドライト組織の抑制とそこから逆に推定される形成機構を解明する。

【方法3】負極においては、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、どのようにしてデンドライト形成が抑制されるのかを熱力学や速度論に基づいて実験的に解明し、そこから逆に課題3におけるデンドライト形成機構と照合することにより、抑制・形成機構を確立する。また、分子動力学シミュレーションなどによりデンドライト形成を学術的に理解し、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. 研究成果

(1) 固体内拡散における一価イオンと多価イオンの協奏効果の発見

正極材料における一価イオンと二価イオンの挿入・脱離挙動に関して、これまで、シェブレル化合物 Mo_6S_8 正極を中心に、電気化学測定と理論計算の両面から、 Li^+ と Mg^{2+} の協奏効果により、 Mg^{2+} の固体内拡散の活性化エネルギーが低下し、放電時の電位と容量が向上することを示した（図1上段）。このような協奏効果の一般性を評価するため、 MnO_2 多形を基本とする酸化物正極を用いて、一価イオン（ Li^+ , Na^+ , K^+ ）と二価イオン（ Mg^{2+} , Ca^{2+} ）を併用したデュアルイオンの挿入・脱離挙動を調査した。特に、 Li^+ と Mg^{2+} の場合には、図1二段目に示すように、スピネル型酸化物 $\lambda\text{-MnO}_2$ の拡散パスに、一価イオンと二価イオンが交互に配置する場合は、 Mo_6S_8 正極と同様な協奏効果を拡散挙動に対して得られることが期待されるが、電気化学実験の結果、放電容量の増加と過電圧の低減を確認した。

さらに、図1三段目に示すように、一次元トンネル構造を有する $\alpha\text{-MnO}_2$ 正極において、 Mg 単味浴に Li , Na , K 塩を少量添加した結果、放電反応の過電圧が低減され、放電容量が増加した現象がみられた。さらに、放電後の正極は Mg の挿入量をほぼ維持しており、一価イオンとの併用による協奏効果を確認できた。さらに、第一原理計算を用いて、 Mg-Li , Mg-Na , Mg-K 系における $\alpha\text{-MnO}_2$ 正極の相安定性を評価した結果、

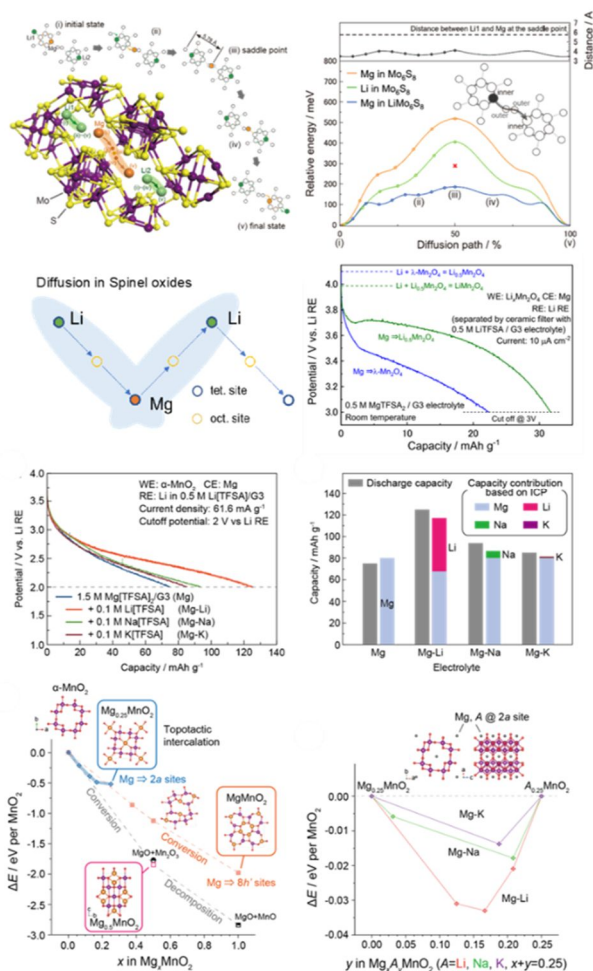


図1 (上) Mo_6S_8 における Li と Mg の協奏的拡散挙動および活性化エネルギーの低減。(中上) スピネル型 $\lambda\text{-MnO}_2$ の拡散パス上のカチオン配置の模式図と放電実験の電位プロファイル。拡散パスに Li が存在する場合は、 Mg 挿入の放電電位と容量が上昇した。(中下) Mg-Li , Mg-Na , Mg-K 系における $\alpha\text{-MnO}_2$ 正極の放電曲線と放電後組成分析の結果。協奏効果により、 Mg の挿入量が維持されたまま、放電容量と電位が向上した。(下) 第一原理計算による正極の $\alpha\text{-MnO}_2$ 正極評価。準安定の相変態ルートでホスト構造が維持され、一価イオンと二価イオンがホスト内に共存できる。

Mg²⁺の挿入に伴って、 α -MnO₂ 正極は準安定ルートを通してホスト構造を維持し、Li などの一価イオンは Mg²⁺とホスト内に共存できることが明らかになった (図1 四段目)。また、同様な協奏効果は Na-Ca 系でも確認しており、一価イオンと多価イオンの普遍的な協奏効果を利用して、正極材料の性能向上の指針を示した。

(2) 協奏効果を活かすための正極設計指針の確立

これまでの正極材料の反応挙動の調査に鑑みて、一価イオンと二価イオンの協奏効果を利用するためには、主に次の二つの条件が必要と考えられる。一つは、ホスト材料に対して、二価イオンは一価イオンより反応電位が高いことである。二価イオンは一般的に拡散が遅いため、反応電位が低い場合は、一価イオンの挿入・脱離が電極反応の主体になる。もう一つは、正極材料において、一価イオンと二価イオンが共存 (固溶) できることである。ホスト構造に異種カチオンが共存できなければ、構造変化あるいは相分離等が起きてしまう。このような設計指針に基づき、デュアルイオンを含んだ状態で単相として安定な材料を探索する方向で研究を行い、単相においてデュアルイオンを含む化合物 (例えば、スピネル型 Li-Mg-Fe-Mn-O、層状型 Na-Ca-Fe-Mn-O 酸化物系など) を得られることを実験的に明らかにした。さらに、Mg イオンを収納できる適切な構造を得るため、図2に示すように、酸化物中のカチオン混合のエントロピー効果を利用して、岩塩型の Mg_{0.35}Li_{0.3}Cr_{0.1}Mn_{0.05}Fe_{0.05}Zn_{0.05}Mo_{0.1}O を合成し、遷移金属の価数設計により、Li の部分的脱離に伴って、ホスト構造にカチオン空孔を導入することに成功した。また、空孔や Li イオンが残存することにより、Mg²⁺の拡散が比較的低温度でも容易になり、従来では不可逆反応でサイクル可逆性に乏しい岩塩型酸化物の反応性改善を可能にすることが示された。

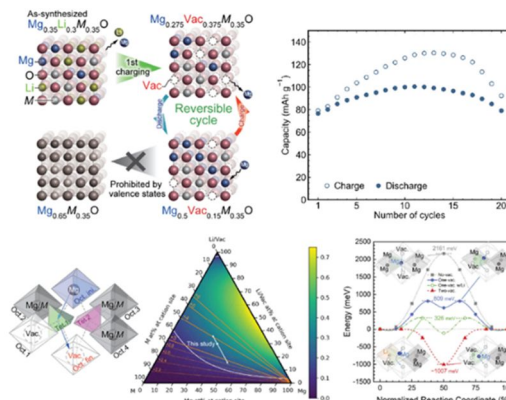


図2 酸化物中のカチオン混合のエントロピー効果を利用した正極材料開発。遷移金属の価数設計により、カチオン空孔を導入し、挿入・脱離反応の可逆性を向上させる。

(3) デュアルイオン電解液におけるアルカリ金属のデンドライト成長の抑制

アルカリ金属 (Li, Na) の析出・溶解過程における多価イオンの添加効果を解明するため、アルカリ土類元素の Mg, Ca, Ba の添加効果を系統的に調査した。定電位あるいは定電流条件下で電析実験を行った結果、アルカリ金属とアルカリ土類金属の組み合わせに関わらず、デュアルイオン電解液におけるデンドライト成長を抑制する効果を観察した。さらに、析出物の性質を調べた結果、Mg を添加した系と Ca と Ba を添加した系は異なる反応機構を有することが明らかになった。Mg は有機電解液中に析出できるため、本研究グループの過去の研究結果と類似し、Li-Mg や Na-Mg のデュアルイオン系では、析出物中に Li や Na と Mg は同時に還元され、合金あるいは金属として同時析出することにより、析出形態が平滑になったことが示唆された。このような合金組成の負極は、デンドライト成長を抑制する点においては効果が大きいものの、Li や Na と Mg の溶解電位などの特性が異なるため、電池反応のコントロールは多少難しくなる。一方、Ca や Ba は有機電解液中の溶媒と結合が非常に強いため、金属として還元され、電極上に析出することがほとんどできない。図3に示すように、定電位条件下において、Ca 単味浴の電解液では、ほとんど還元電流が流れず、Cu 集電体の表面には析出物はほとんど確認できない。それに対して、Li や Na 単味浴では、析出物のデンドライト成長がみられており、組織の強度が弱いため、ほとんど集電体から剥がれている。一方、Ca を添加したデュアルイオン電解液では、析出形態が顕著に平坦になっている。析出物の結晶構造や形態を測定した結果、Ca は金属に還元されず、表面被膜 (SEI) の一部として、析出物に巻き込まれていることがわかった。さらに、Ca にくらべ、Ba を添加した系では、析出・溶解のクーロン効率が高く、難析出の多価イオン添加は析出物の表面被膜の機能改善にも効果が示された。

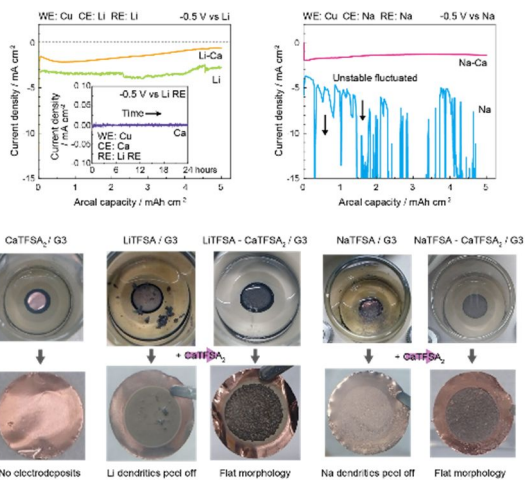


図3 Li-Ca, Na-Ca 系の定電位析出実験の結果。Ca 添加により、デンドライト成長が抑制され、平坦な形態が得られた。また、Ca は還元できないため、Li や Na が単独で析出・溶解する金属負極として利用できる。

(4) アルカリ金属のデンドライト組織形成・抑制機構の解明: 溶媒和構造改変技術へ向けて

デュアルイオン系におけるアルカリ金属のデンドライト成長抑制機構を解明するため、多価イオン添加による析出・溶解反応の速度変化をサイクリックボルタンメトリー実験 (CV) で調

べた．多価イオンの添加により，Li や Na の析出時の電流密度が低下し，律速過程の変化が示唆された．アルカリ金属は一般に脱溶媒や電荷授受，結晶化過程が速く，析出時に電極表面において，イオンの枯渇が生じやすい．その結果，析出の進行に伴い，電解液から電極表面へのイオンの拡散が析出反応の律速過程になる．したがって，電極表面のイオン枯渇を抑制できれば，デンドライト成長を抑制することが可能となる．デュアルイオン系において反応速度が変化する原因を考察するため，濃度・組成に伴った電解液の溶液構造変化を Raman 分光法および分子動力学シミュレーション等を併用して調査した．図 4 に示すように，多価イオンの添加に伴い，溶液中一価アルカリイオンは Solvent-separated ion pair (SSIP) 状態から Contacted-ion pair (CIP) 状態への構造変化が促進される．一方，二価イオンは CIP から SSIP の形成が促進され，価数が異なるイオンの混合により，溶液系の安定構造の変化が示された．CIP 状態の一価イオンは第一溶媒和層にアニオンと直接に配位し，結合エネルギーが上昇することにより，析出時の脱溶媒活性化エネルギーが上昇する．結果として，デュアルイオン電解液において，拡散律速・電極表面のイオン枯渇が抑制され，反応律速を維持することにより，平坦な電析形態を維持できると考えられる．これはデンドライト防止に向けた大きなメカニズム解明と言える．

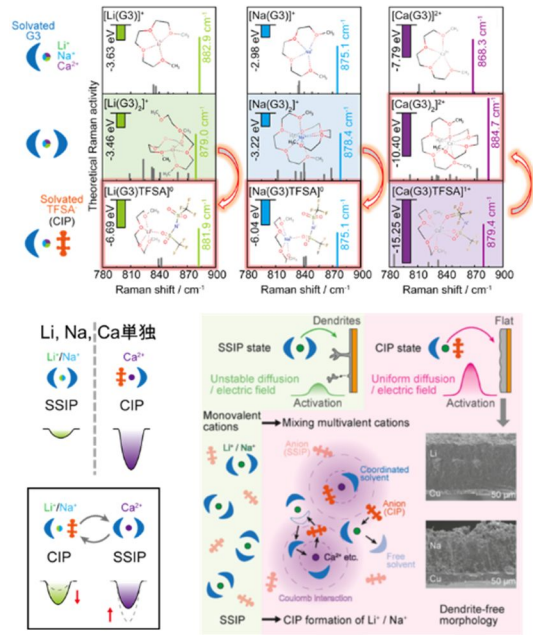


図 4 (上)第一原理計算による各種溶媒和構造の結合エネルギーと理論ラマンモードの計算 Li や Na の一価イオンは単独では SSIP 状態を形成しやすいが，Ca の添加により，CIP 状態の形成が促進される．(下)溶液の構造変化に伴って脱溶媒和の活性化エネルギーが上昇し，反応律速の維持により，デンドライト成長が抑制された．

(5)合金系負極材料における巨大体積ひずみを回避できるメカニズムの発見

金属負極の開発において，集電体の確立も重要な課題である．金属負極蓄電池では，キャリア元素 (e.g. Li, Mg) は反応性が高いため，化学安定性，導電性，加工性がすぐれる集電体の使用が不可欠である．一般的に，Cu箔が使われているが，重量密度が高いため，実電池のエネルギー密度は低下してしまう．本研究では，2種類のキャリア元素を同時に使用しているため，集電体を最適化することによって，実電池の性能が向上する可能性があると思われる．そこで，集電体材料の候補として，組織制御や加工がしやすく，安価なAl箔の実用可能性を調査した．

Alマトリックスの強度や純度などによる電極特性の影響を考察するため，硬さが異なる数種類の圧延Al箔を作製した．Al箔とLiの合金反応挙動は，Alマトリックスの強度によって，顕著な違いがみられた．マトリックスが硬すぎる場合，成長するAlLi結晶粒が潰されて，電極が微粉化してしまう．一方，マトリックスが柔らかすぎると，成長するAlLi結晶粒がマトリックスを変形させ，それに伴う歪効果により，反応表面の化学ポテンシャル分布が不均一になり，Li合金化が優先的に進行する不均一性が生じる．一方，マトリックスの強度が合金相の強度と釣り合う場合，図5 (上) に示すように，Liの合金負極において世界で初めて，全面均一な合金反応と一次元の体積膨張を実現した．金属組織学の観点から，このような合金反応は適切なマトリックス強度のほか，AlLiのような一定の非化学量論的組成をもつ合金相の存在も必要である．図5 (中) に示したように，AlLi合金の上部と下部に組成分布に伴う化学ポテンシャル勾配が形成することによって，電極表面と内部の間でAl/Liの相互拡散が可能となり，すなわちAlが表面付近に拡散できることにより，合金反応に伴う約100%の体積膨張は一次元的になる．

このような部分的にLi合金化したAl箔は電極反応の活物質層と電極の構造安定性や電気伝導性を保持する集電体層に分けることができる．図5 (下) に示すように，電極反応において，Al箔負極は初期充電において，合金活物質層と集電体層が形成され，放電過程でのLi脱離において，活物質層のAlが自己組織化し，安定的かつ高性能なポーラス構造を形成する．このような集電体一体型のAl合金負極は，高エネルギー密度を有する蓄電デバイスの実現にもつながる．

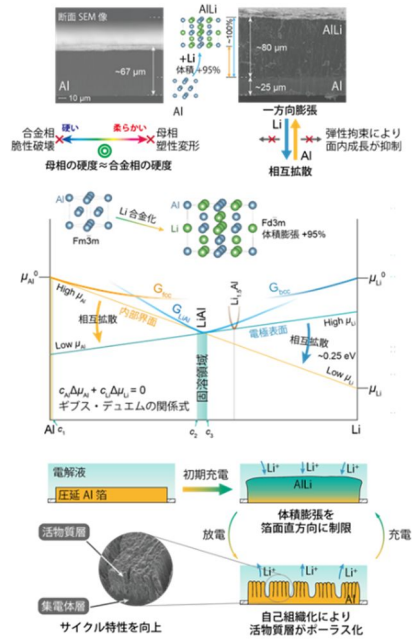


図 5 (上)硬さ制御による Al 箔の Li 合金化の一次元の体積膨張．(中) Li 合金化における Li と Al の相互拡散のメカニズム．(下)一体型 Al 箔負極の実現．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Li Hongyi, Murayama Masaki, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 3
2. 論文標題 Dendrite-free alkali metal electrodeposition from contact-ion-pair state induced by mixing alkaline earth cation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cell Reports Physical Science	6. 最初と最後の頁 100907 ~ 100907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.xcrp.2022.100907	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 -
1. 著者名 Kawaguchi Tomoya, Bian Xiao, Hatakeyama Takuya, Li Hongyi, Ichitsubo Tetsu	4. 巻
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
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Li Hongyi, Yamaguchi Takitaro, Matsumoto Shingo, Hoshikawa Hiroaki, Kumagai Toshiaki, Okamoto Norihiko L., Ichitsubo Tetsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Circumventing huge volume strain in alloy anodes of lithium batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-15452-0	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 -
1. 著者名 Jonghyun Han, Shunsuke Yagi, Tetsu Ichitsubo	4. 巻 435
2. 論文標題 Suppressive effect of Fe cations in Mg(Mn _{1-x} Fe _x) ₂ O ₄ positive electrodes on oxidative electrolyte decomposition for Mg rechargeable batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 226822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.226822	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11件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

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 李弘毅, 村山将来, 市坪哲
2. 発表標題 難電析多価カチオン添加によるアルカリ金属負極 のデンドライト成長抑制
3. 学会等名 2022電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 李弘毅, 山口滝太郎, 松本慎吾, 星川浩介, 熊谷俊昭, 岡本範彦, 市坪哲,
2. 発表標題 「リチウム合金化に伴う体積歪形成の回避」
3. 学会等名 2021電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村匠平, 李弘毅, 山口滝太郎, 松本慎吾, 星川浩介, 熊谷俊昭, 岡本範彦, 市坪哲
2. 発表標題 「リチウム蓄電池用集電体一体型アルミ箔負極の開発」
3. 学会等名 2021電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市坪 哲, 下川 航平, 李 弘毅, 岡本 範彦
2. 発表標題 汎用金属で高性能電池を創る! マグネシウムイオンを利用した蓄電デバイス研究
3. 学会等名 第9回 CSJ化学フェスタ2019(日本化学会)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 李弘毅, 岡本範彦, 熊谷悠, 大場史康, 市坪哲
2. 発表標題 協奏的相互作用による多価カチオン固体内拡散の促進現象
3. 学会等名 第45回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 李弘毅, 岡本範彦, 熊谷悠, 大場史康, 市坪哲
2. 発表標題 協調的相互作用による多価カチオン固体内拡散の促進現象
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期大会(第165回)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Li Hongyi
2. 発表標題 Concerted Motion of Li-Mg Dual Ions in Intercalation Cathode Materials
3. 学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Li Hongyi
2. 発表標題 Dual-ion rechargeable battery systems utilizing concerted interactions
3. 学会等名 Japan-France Battery Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hongyi Li
2. 発表標題 Facilitating solid-phase diffusion of multivalent ions utilizing concerted interactions in dual-ion battery systems
3. 学会等名 Summit of Materials Science 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hongyi Li
2. 発表標題 Facilitating Intercalation of Multivalent Cation Utilizing Concerted Interaction in Dual-Ion Battery Systems
3. 学会等名 The 2nd Symposium for World Leading Research Centers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hongyi Li, Tetsu Ichitsubo, Eiichiro Matsubara	4. 発行年 2019年
2. 出版社 The Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 34
3. 書名 Magnesium Batteries: Research and Applications, Chapter 11	

〔出願〕 計6件

産業財産権の名称 アルカリ金属二次電池用電解液およびアルカリ金属二次電池	発明者 市坪哲、李弘毅、村山将来	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/31540	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池	発明者 松本 慎吾、山口 滝太郎、市坪 哲、李弘毅、西村 匠平	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-200898	出願年 2021年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 集電体一体型二次電池用負極及びリチウム二次電池	発明者 松本 慎吾、山口 滝太郎、星河 浩介、市坪 哲、李弘毅	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-229603	出願年 2019年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 リチウム二次電池及びバッテリーシステム	発明者 山口 滝太郎、松本 慎吾、星河 浩介、市坪 哲、李弘毅	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-229604	出願年 2019年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 リチウム金属二次電池用電解液およびリチウム金属二次電池	発明者 市坪 哲、李弘毅、清水 大地	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/031299	出願年 2022年	国内・外国の別 外国
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、特願2023-041425	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>構造制御機能材料学研究部門のHP http://ilab.imr.tohoku.ac.jp/ リチウム合金化に伴う巨大体積歪の回避に成功 http://ilab.imr.tohoku.ac.jp/?p=905 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://ilab.imr.tohoku.ac.jp/?p=335 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</p>

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	岡本 範彦 (OKAMOTO Norihiko) (60505692)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	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	河口 智也 (KAWAGUCHI Tomoya) (00768103)	東北大学・金属材料研究所・助教 (11301)	
研究分担者	谷村 洋 (TANIMURA Hiroshi) (70804087)	東北大学・金属材料研究所・助教 (11301)	
研究分担者	八木 俊介 (YAGI Shunsuke) (60452273)	東京大学・生産技術研究所・准教授 (12601)	

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