



研究課題名 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

東北大学・金属材料研究所・教授

いちつぼ てつ
市坪 哲

研究課題番号：18H05249 研究者番号：40324826

キーワード：多価イオン伝導、協奏的相互作用、デンドライトフリー、合金負極蓄電池

【研究の背景・目的】

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。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求められ、発電・蓄電・ITを併用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。しかし、現状で主役を担っているリチウムイオン電池の高エネルギー密度化は限界にきている。よって、新たな蓄電デバイス系を確立していく必要がある。

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、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。そこで本研究では、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。これは、蓄電池分野のみならず、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発展的なテーマになると考えられる。

【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に示すように拡散パ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理論的・実験的に解明し、そこから逆に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。

【期待される成果と意義】

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革新的な蓄電池キャリアの科学の構築を目指す。

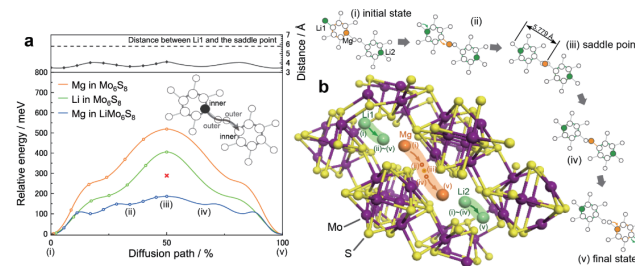


図1 拡散の活性化エネルギーの低減（左）とデュアルイオンの拡散パス（右）

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- H. Li, N. L. Okamoto, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, F. Oba, T. Ichitubo, *Advanced Energy Materials*, 1801475 (2018).
- H. Li, T. Ichitubo, S. Yagi, E. Matsubara, *Journal of Materials Chemistry A5*, 3534 (2017).
- T. Ichitubo, S. Okamoto, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, N. Goto, T. Doi, E. Matsubara, *Journal of Materials Chemistry A3*, 10188 (2015).

【研究期間と研究経費】

平成30年度～34年度
152,800千円

【ホームページ等】

<http://ilab.imr.tohoku.ac.jp/index.html>
tichi@imr.tohoku.ac.jp