

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22461

研究課題名（和文）Li-Mgデュアルカチオン電池の高性能化に向けた正極材料の物質設計

研究課題名（英文）Cathode Materials Design for High-Performance Li-Mg Dual-cation Batteries

研究代表者

李 弘毅（Li, Hongyi）

東北大学・金属材料研究所・特任助教

研究者番号：80876706

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムとマグネシウムの2種類のキャリア（電荷担体）を併用するデュアルカチオン電池は、従来の単一キャリアを使用した電池の固有な問題点を解決する可能性を秘めている。本研究は、キャリアの挿入・脱離反応を利用するインターカレーション型正極において、2種類のキャリアが正極に共存できる組成範囲を調査し、電極材料の高性能化を検討した。特に、多様な結晶構造をもつ二酸化マンガン多形をモデルとして、キャリアの共存に適する構造を考察した。また、正極の研究に並行して、2種類のカチオンを含む電解液において、負極上の金属の析出・溶解挙動を調査し、電解液構造の改変により、キャリアの析出形態が制御できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
エネルギー・環境問題を解決するため、再生可能エネルギーの導入拡大と自動車の電動化が推進されている。蓄電池技術はその中核の1つであり、高性能化と低コスト化が期待されている。現行のリチウムイオン電池はすでに理論上の限界を迎えており、新規蓄電池技術の開発には新しい設計方針が必要である。本研究は2つのキャリアを併用する蓄電池系の構築に向け、反応過程の基礎的理解を深め、イオン伝導現象や、酸化物の相平衡や構造制御や、金属負極の形態制御に関して知見を得た。これらの知識は新規蓄電池の実現につながることを期待する。

研究成果の概要（英文）：Dual-cation batteries, in which two carriers (e.g. lithium and magnesium) are used together, have the potential to solve the inherent problems of conventional batteries that use a single carrier. In this study, we investigated the composition range in which two carriers can coexist in a cathode and examined the performance of the electrode materials. In particular, we used manganese dioxide polymorphs, which have various typical crystal structures, as model cathodes and considered suitable structures for the coexistence of carriers. In parallel with the study of the cathode, we also investigated the electrodeposition and dissolution behavior of metal anodes in the dual-cation electrolyte and found that the deposition morphology of the metal anodes can be controlled by the solvation structure modification in the dual-cation electrolyte.

研究分野：材料工学

キーワード：インターカレーション型正極 協奏的相互作用 デュアルカチオン 金属負極 溶媒和構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの主力電源化や自動車の電動化の推進に伴い、高エネルギー密度・低コストの新規蓄電池技術の開発が求められている。遷移金属酸化物正極とグラファイト負極を用いた現行のリチウムイオン電池は理論上の限界を迎えており、新規蓄電池の開発は新しい設計指針が必要である。電池のエネルギー密度を向上させるには、容量が高い電極材料を使用することは効果的である。しかし、リチウムイオン電池の場合は、理論容量が最も高いリチウム金属負極は充電中に針状のデンドライト成長をしやすい、電池の内部短絡を引き起こし、サイクル寿命を低下させてしまう。一方、マグネシウムやカルシウムなどの多価カチオン元素はデンドライト成長しにくく、高容量な金属負極として使用できる。しかし、これらの多価カチオン元素はクーロン相互作用が強いため、固体内拡散が非常に遅く、インターカレーション型正極材料の開発が難航している。

そこで、本研究グループは、異なるキャリアカチオンを併用する相乗効果に着目し、2種類のカチオン元素を併用したデュアルカチオン電池を提案し、その実現可能性を調査した。これまで、Li-Mg デュアルカチオン電池のインターカレーション型の正極において、 Mg^{2+} は Li^+ との協奏的な相互作用により、固体内拡散が促進され、速度論要素に起因するエネルギー密度のロスが大幅に低減されることを発見した (H. Li et al, Adv. Energy Mater. 8, 1801475 (2018))。これまで調査対象としたシェブレル相化合物 Mo_6S_8 は構造安定性が高く、初期調査に適するものの、電極電位と容量は比較的到低く、実用の観点ではメリットが少ない。そのため、デュアルカチオン電池の実用化に向けて、さらに高い電位と容量を有する正極材料の開発が不可欠である。また、蓄電池は正極と負極が組み込まれて成立するため、デュアルカチオン電解液中の金属負極の析出・溶解挙動を解明する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、計算機シミュレーションと実験的合成を並行して、デュアルカチオン電池の材料開発と反応機構解明を目指した。具体的には、第一の目的として、 Li^+ と Mg^{2+} が共存できる可能な結晶構造を探索し、高い作動電位と容量を得られる正極材料の設計指針を確立することである。また、電池の構築のため、2種類のカチオンを含む電解液における金属負極の析出・溶解挙動を調査することにした。

3. 研究の方法

インターカレーション型正極材料に関する研究では、ゾルゲル法や水熱合成法を用いて、モデル材料として二酸化マンガン多形を合成した。特にスピネル型の二酸化マンガンに関して、 Li と Mg を合成する段階で添加し、安定な単相として合成できるかどうかを調べた。さらに、 Li と Mg が共存できる組成範囲を拡大するため、 Fe など元素をホスト材料にドーピングすることを試みた。また、 Li と Mg を混合する際の相安定性を評価するため、第一原理計算とクラスター展開法を利用して、熱力学的に安定相が形成できる組成範囲を評価した。

金属負極に関する研究では、 Li や Na 塩を含む電解液に、 Mg 、 Ca 、 Ba 塩を添加し、デュアルカチオン電解液における金属負極の析出形態を調査した。さらに、電析形態が変化する原因を調べるため、電気化学測定や計算機シミュレーションを用いて、析出過程の反応機構を調べた。

4. 研究成果

正極材料の合成において、 $Alpha-MnO_2$ と $Gamma-MnO_2$ は水熱合成で作製した。 $Spinel-MnO_2$ は、 $Alpha-MnO_2$ を溶液に浸漬し、化学的にリチウムを挿入させ、 $Spinel-LiMn_2O_4$ へ相変態してから、 Li を脱離させることで作製した。これらの MnO_2 多形を用いて合剤電極を作製し、リチウム塩や Mg 塩を含む電解液と2種類の塩を同時に含有するデュアルカチオン電解液を使用して、正極の挙動を調査した。その結果、どちらの正極材料においても、デュアルカチオン電解液中で放電容量が向上することがわかった。しかし、充電する際にカチオンの脱離が不完全で、サイクル性はまだ課題がある。挿入・脱離の可逆性は MnO_2 の相安定性に関係していると思われる。本研究グループの先行研究 (T. Hatakeyama, H. Li et al, Chem. Mater. 33, 6983 (2021)) では、 Mg の挿入に伴い、 MnO_2 多形が $Spinel$ 、岩塩の順番に相変態することを示した。 Li と Mg が同時に挿入される場合でも同じようにホスト構造の相変態が生じると、イオンの脱離が難しくなり、カチオンを併用する効果が薄まると考えられる。したがって、ホスト構造が変化しない安定領域を設計することが重要である。ホストの安定性向上に向けて、 $lambda-MnO_2$ をベースとして、 Fe を添加し、3価の Mn イオンが生じるJahn-Teller効果を抑えることで、安定相を維持することを試みた。 Li と Mg を出発物質に使用し、ゾルゲル法で $Li-Mg-Fe-Mn-O$ を合成した。その結果、 $Li_xMg_{1-x}Fe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ホストにおいて、 x が0から1までの全組成範囲に単相を合成することに成功した。今後は電極特性を調査する予定である。

金属負極の析出挙動の調査において、定電圧電析実験の結果、 Mg 、 Ca 、 Ba 塩を添加した Li や Na 電解液では、 Li と Na の析出形態が顕著に平坦になっていることがわかった。析出物の組成の

構造解析を行った結果、Mg 添加系では Mg が主成分となっていることに対して、Ca と Ba は金属として析出することがなく、Li や Na 金属が主成分として析出していることがわかった。この結果は、Li-Mg や Na-Mg 系は 2 種類のキャリアを併用するデュアルカチオン電池に使用する可能性を示したほか、Ca 塩など析出しにくい多価カチオン塩は Li や Na 金属負極電池の添加剤として使用できる、新しい可能性が示唆された。多価カチオン塩添加により、析出形態が変化されるメカニズムを解明するため、ラマン分光法と計算機シミュレーション（第一原理計算・分子動力学シミュレーション）を併用して、多価カチオン塩添加が電解液の構造に与える影響を調査した。その結果、一価の Li や Na イオンは多価カチオン間の強いクーロン斥力を低減するため、アニオンとより強く結合し、電気的中性に近い contact ion pair (CIP) 状態を形成することが明らかになった。溶媒和結合の強化により、析出反応における活性化エネルギーが増加され、電極表面の濃度分布の均一性が向上し、平坦な析出形態がえられることがわかった。

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 1件）

1. 著者名 Li Hongyi, Shimokawa Kohei, Okamoto Norihiko L., Ichitsubo Tetsu	4. 巻 59
2. 論文標題 Fundamental Study towards Development of Energy Storage Devices Utilizing Multivalent Cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 413 ~ 421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.59.413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

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
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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 李弘毅, 岡本範彦, 市坪哲
2. 発表標題 リチウム電池用集電体一体型アルミ箔負極の実現
3. 学会等名 第139回金研講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村山将来, 李弘毅, 市坪哲
2. 発表標題 デュアルカチオン化によるNa金属負極のデンドライト成長の抑制
3. 学会等名 第139回金研講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1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

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------