


メタルアノード蓄電池に向けたデュアルイオンが織りなす世界の学理構築

	研究代表者	東北大学・金属材料研究所・教授 市坪 哲 (いちつぼ てつ)	研究者番号:40324826
	研究課題情報	課題番号: 23H05452 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	研究期間: 2023年度~2027年度

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

●研究の全体像

持続可能なエネルギーシステムを構築するため、安全・安心かつ高エネルギー密度・低コストを兼備した蓄電池技術が必要不可欠である。現行のリチウムイオン電池はすでに理論限界に近づいており、蓄電池の性能を飛躍的に向上させるためには、学理開拓に基づく新規蓄電池系の開発が求められている。これまで申請者は、デュアルイオンの協奏効果により、正極におけるイオン移動度の上昇機構を確立しつつあり、また充電時に問題となる負極におけるデンドライト電析の抑制に成功しつつある。これらの機構を本申請研究で確立し、高いエネルギー密度を有するメタルアノード蓄電池の実現を目指す。本研究では、デュアルイオン効果によるデンドライト抑制機構を確立し、両イオンが同時に脱挿入する事を可能にする正極設計原理を導き、蓄電デバイスにおけるデュアルイオンが織りなす世界の学理を構築する。

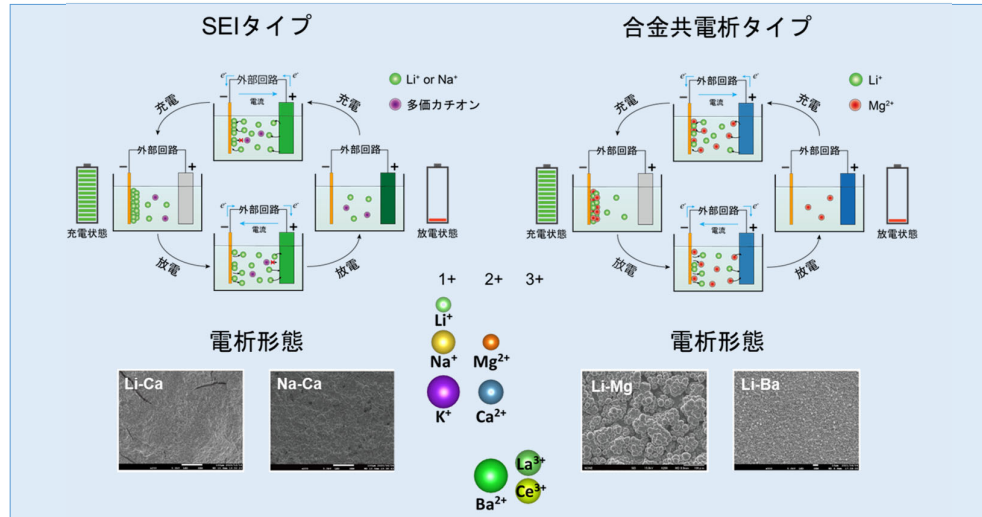


図1 本研究で目指す二つのタイプのメタルアノード蓄電池。左はSEI (固体電解質界面相) タイプ、右は合金共電析タイプを示す。SEIタイプの場合、例えばLiとCaの場合、電析に関与せず、理想としてはSEIの形成に寄与することを狙っている。合金共電析タイプの場合、例えばLiとMgの場合、合金として電析する。両方において、デュアルイオン効果によりデンドライト形は抑制されることが期待できる。系統的な元素選択により、デンドライト形成を抑制機構を確立する。また、両者のタイプにより、正極の設計指針が異なる (次ページ) ので、その最適解を導く。

●背景・目的

リチ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、既にデバイスとしても確立されている。一方で、多価イオンをキャリアとする、あるいは、多価イオンを併用する蓄電池系の基礎科学は端緒に就いたばかりである。我々は、多価イオンを利用したデュアルイオン革新蓄電池の材料科学を展開し、正極におけるイオン移動において協奏効果 (一価イオンの移動に追従して多価イオンの移動が速くなる効果) があること、および負極に関するデンドライト形成の抑制が可能であることを、これまでの基盤研究の支援を得て実証してきた。この度、本課題を基盤研究 (S) として申請した理由は、上記の発展・拡張を目指し、高エネルギー密度を有するメタルアノード (金属・合金負極) 蓄電池の実現に向けて、デュアルイオンが織りなす世界を学問体系化する必要があるからである。

●デュアルイオンの正極における協奏効果

前頁で示したように、メタルアノード蓄電池は、デュアルイオンによるデンドライト形成抑制効果に基づいている。その効果および繰り返しアノード溶解が可能になるメカニズムの確立は本申請研究の主な課題であるが、正極構造においても、協奏効果が発現することが期待される。その協奏効果の例を図2に示す。これは、シェブレル化合物におけるMgおよびLi/Mgデュアルイオンの移動の活性化エネルギーを第一原理計算により得たものである。オレンジの曲線はMgイオンのみの移動の活性化エネルギー、緑はLiイオンのみのもの、そして、青はデュアルイオンが協奏的に動くときの活性化エネルギーを示している。これと同様なことは正極酸化物内においても起こることが、実験および第一原理計算からも示されつつある。ここでは、熱力学的な安定性と拡散の速度論に基づいて最適設計を行う。

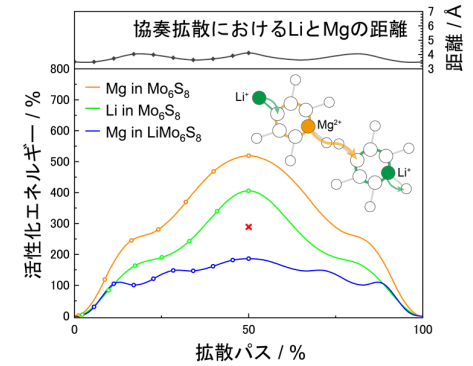


図2 単体イオン (LiあるいはMg) のとき、およびデュアルイオンの場合の移動の活性化エネルギー。

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

デンドライト電析の抑制に向けた学理を構築し、高エネルギー密度 (目標~500-600 Wh/kg) を有するメタルアノード (金属・合金負極) 蓄電池の実現に向けて、デュアルイオンが織りなす世界を学問体系化する。デンドライト電析防止に及ぼすデュアルイオン効果は、大別して二種類に区別できる。一つはSEIタイプであり、もう一つは合金共電析のタイプである。課題の設定は次の通りである。
 課題1 デュアルイオン (SEI) 効果によるLiやNa金属負極のデンドライト電析抑制機構の確立
 課題2 デュアルイオン合金共電析 (あるいは合金負極) によるデンドライト抑制機構の確立
 課題3 デュアルイオンを室温で同時挿入可能な正極材料構造設計指針の確立
 これらの課題を解明することにより、次世代蓄電池としての基礎学理を構築する。

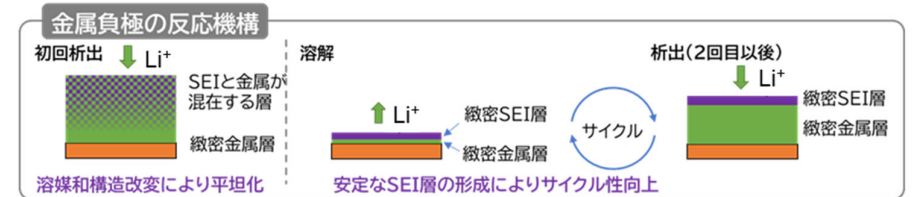
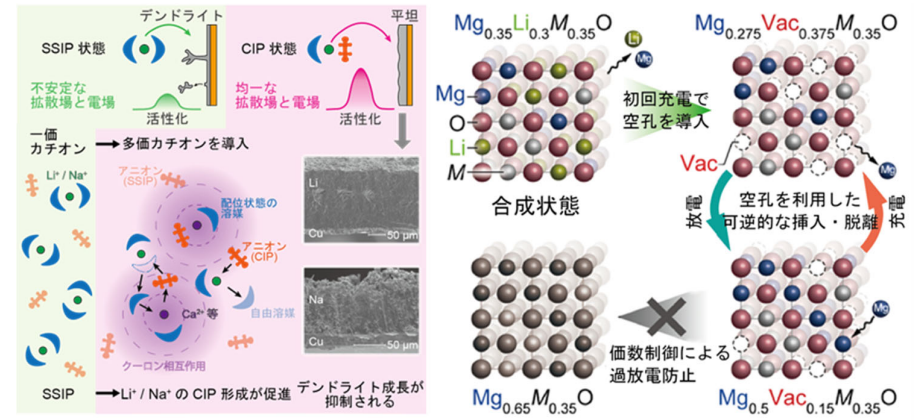


図3 左上: 溶媒と構造をデュアルイオン効果により改変させてデンドライト形成を抑制する機構を構築する。右上: デュアルイオンが挿入できる正極活性物質の設計指針を構築 (例えばハイエントロピー化等々) する。下: 金属負極の反応機構を制御し、デンドライト形成を抑制し、繰り返しアノード溶解・電析が可能になる方法論を確立する。

