



1

# 多価カチオンを利用した 金属負極蓄電池開発

E-IMR 蓄エネルギー材料研究ユニット 特任助教 李 弘毅 (市坪研究室 配属) 背景









J. Muldoon, C. B. Bucur, and T. Gregory, Chem Rev 114, 11683 (2014).

AI

## アルカリ金属負極電池の課題

Research

リチウム蓄電池 ナトリウム蓄電池 200 250 300 350 Na4Co3(PO)2P2O7 / Na4Co24Mn03Ni03(PO)2P2O7 Li1-xMn2-yMyO4 vs. Hard Carbon as negative Positive material: ositive - Li1, CO1, M, O2 (300 mAh g<sup>-1</sup>, E<sub>ave</sub> = 0.3 V vs. Na) 4 O of Li ion 4.5 Li1-xNi1-y-zCovMzO4 [M=Mg, AI,...] Iimited RT cycling Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> Polyanionic compounds [Li1-xVOPO4, LixFePO4] materials V (vs. Na⁺/Na) of Li metal Na7V4(P20) P2-Na2/3[Ni1/3Mn1/2Ti1/6]02 Potential versus Li/Li+ (V) LixMn1-yMyO2 [M=Cr, Co,...] 4.0 Na3V2(PO4)2O1.6F1.4 m-NaVPO\_F 3 Na<sub>3</sub>MnPO<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> Vanadium oxides Graphite/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la,Fe,(SO,), Na,V,(PO) [V2O5, LIV3O8] O3-NaFeo, Nio, Mno, O2 3.5 MnO-Li-ion Li-metal 03-NaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> potential potential 03-NaNi1/3CQ1/3Fe1/3O2 2 Negative material: -O3-NaFeO, P2-Na2/3Fe1/2Mn1/2O2 3.0 3d-Metal oxides Negative material: +1/3 Na-O of Li ion ш 03-NaCrO2 03-NaNi1/2Mn1/20 [Sn(O)-based] Composite alloys Ave. Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F ( limited cycling) Na\_Fe\_(PO\_)\_P\_0, [Sn(M)-based] of Li metal 2.5 1 P2-Na5/6LT1/4Mn3/4O2 Nitrides LiM<sub>V</sub>N<sub>2</sub> P2-Na0 85Lio 17 Nio 21 Mno 64 O2 Carbons Graphite Li metal 2.0 0 50 100 150 200 250 73,800 200 400 600 800 1000/ 4,000 n J. M. Tarascon and M. Armand, Nature 414, 359 (2001). **Q** / mAh (g<sup>-1</sup> of positive) N. Yabuuchi, et al, Chem Rev 114, 11636 (2014). 界面近傍拡散律速 Na デンドライト成長 ⇒Fractal dendrites CATHODE 金属負極 による剥離 c(t=0,x)=c, Dendrites c(t>t\_Sand,X ime Dendrites Fractal growth 界面反応律速 Whiskers 集電体 ⇒Moss/Whisker-like  $c(t=0,x)=c_{0}$ Mossy growth 200 µm 電解液 c(t<t\_sand,X 析出・溶解の Epitaxial growth 可逆性が低い ANODE X 析出物 A. Hagopian et. al., Energy. Environ. Sci. 13, 5186-5197 (2020) P. Bai et. al., Energy. Environ. Sci. 9, 3221-3229 (2016)

## マグネシウム蓄電池の課題



### Mg金属負極





T. Fukutsuka, Y. Uchimoto et al, Chem. Lett. 43, 1788 (2014).



200

1.5

J. T. Herb, C. A. Nist-Lund, and C. B. Arnold, Acs Energy Letters 1, 1227 (2016).

- 平坦な析出形態
- 可逆的な析出・溶解



T. Hatakeyama, H. Li, T. Ichitsubo et al, Chem. Mater. 33, 6983 (2021).



X. Ye, H. Li, T. Ichitsubo et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, in press

- Mg<sup>2+</sup>の挿入・脱離に適する構造が少ない
- 酸化物とMg電解液の適合性が課題

デュアルカチオン電池系の構築





ダニエル型デュアルカチオン電池(Li-Mg)

S. Yagi, T. Ichitsubo et al, J. Mater. Chem. A 2, 1144 (2014) 📠









Emf expected for various combinations of above materials LiFePO<sub>4</sub> LiCoO<sub>2</sub> Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F

Li/Li+	3.4 V	4.2 V	4.5~5 V
Ca/Ca <sup>2+</sup>	3.2 V	4.0 V	4.3~4.8 V
Mg/Mg <sup>2+</sup>	2.7 V	3.5 V	3.8~4.3 V
AI/AI <sup>3+</sup>	2.0 V	2.8 V	3.1~3.6 V



### 正極にLi+のみが挿入・脱離



#### 課題:

電解液の濃度変動を 抑えるため, 多量の電解液が必要

(a) \_0.5 V vs. Mg (3 C cm<sup>-2</sup>) -1.5 V vs. Mg (3 C cm-2) 5 µm 5 µm (b) \_0.5 V vs. Mg (3 C cm<sup>-2</sup>) -1.5 V vs. Mg (3 C cm-2) Cu 220 Cu Ka Cu 220 Cu Ka 0002 Mg (a.u.) (a.u.) Mg Mg 0002 sity ( sitv Mg Mg 1120 1120 45 40 50 55 30 35 40 45 50 20 / degree 20 / degree 負極にMg<sup>2+</sup>のみが 溶解



ロッキングチェア型デュアルカチオン電池(Li-Mg)<sup>T. Ichitsubo</sup> et al, J Mater. Chem. A 3, 10188 (2015) H. Li, T. Ichitsubo et al, J. Mater. Chem. A 5, 3534 (2017



1.5 L

20 40 60

 $Li_xMg_v + Host = (Li_xMg_y)Host$ 電池反応



# Li+とMg<sup>2+</sup>の同時挿入を確認 Mg<sup>2+</sup>の固体内拡散促進が示唆

Li, ,,Mg, ,,Mo,S,

80 100

Capacity / mAh g

120 140

ロッキングチェア型の実現可能性を示した

18\

sites in Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> host

stage 1

stage 2

カチオン間の相互作用が 電極反応挙動に与える効果を発見した

### 多価カチオンの固体内拡散促進(Mg<sup>2+</sup>)





# アルカリ金属負極のデンドライト成長抑制(Li, Na)

Α Reference electrode В С Counter WE: Cu CE: Li RE: Li -0.5 V vs Li WE: Cu CE: Na RE: Na -0.5 V vs Na (RE) electrode (CE) mA cm<sup>-</sup> Cm. Li-Ca Na-Ca Am Unstably fluctuated Li 0.10 -5 density / -0.5 V vs Li RE density / 0.05 Working Time electrode -10 ent ent Li RE -10 WE: Cu -0.05 CE: Ca RE: Li RE Cur 20 Standard electrode potential / V vs. SHE -0.10 12 18 24 hours 6 -15 3 0 Areal capacity / mAh cm<sup>-2</sup> Areal capacity / mAh cm<sup>-2</sup> D CaTFSA./G3 E LiTFSA / G3 LITESA - CaTESA, / G3 F NaTFSA / G3 NaTFSA - CaTFSA, / G3 + CaTFSA + CaTFSA No electrodeposits Li dendrites peel off Flat morphology Na dendrites peel off Flat morphology Li, Na, Ca単独 [Li(G3)] [Na(G3)]<sup>+</sup> [Ca(G3)]2 Ë Li\*/Na\* Ca<sup>2+</sup> 2₽ 79 eV 868.3 (•) **‡•)** Li\* Na\* Ca<sup>2</sup> 8 SSIP CIP activity [Li(G3)<sub>2</sub>]\* Na(G3),]\* [Ca(G3),]24





溶液中のカチオン間のクーロン 相互作用により、Li+やNa+の 溶媒和構造が強化され、反応律 速の維持される.

新出形態の平坦化 実用レベルまでの クーロン効率の向上を検討中



### ー価カチオンと多価カチオンを併用し, 高エネルギー密度の金属負極蓄電池の構築に取り組んでいる.

#### 新規蓄電池系の設計

- ◆ ダニエル型デュアルカチオン電池
- ◆ ロッキングチェア型デュアルカチオン電池

電極反応におけるカチオン間の相互作用の解明

◆ 多価カチオンと一価カチオンの協同拡散による正極反応速度の促進

◆ 溶媒和構造制御によるアルカリ金属負極の形態・性能制御

▶ 従来の単独カチオン蓄電池にも適用可能な技術開発

研究助成:

日本学術振興会科学研究費助成事業

- 基盤研究S(18H05249)研究代表者:市坪 哲
- 研究活動スタート支援(20K22461)研究代表者:李 弘毅