



TOHOKU
UNIVERSITY



東北大学 金属材料研究所

IMR

Institute for Materials Research, Tohoku University

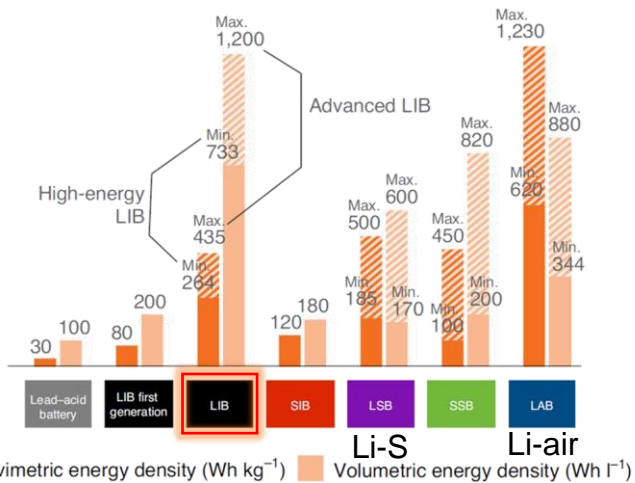
多価カチオンを利用した 金属負極蓄電池開発

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



Gravimetric energy density (Wh kg⁻¹) Volumetric energy density (Wh l⁻¹)

蓄電池の需要



Annual cell energy demand (GWh) Prognosis

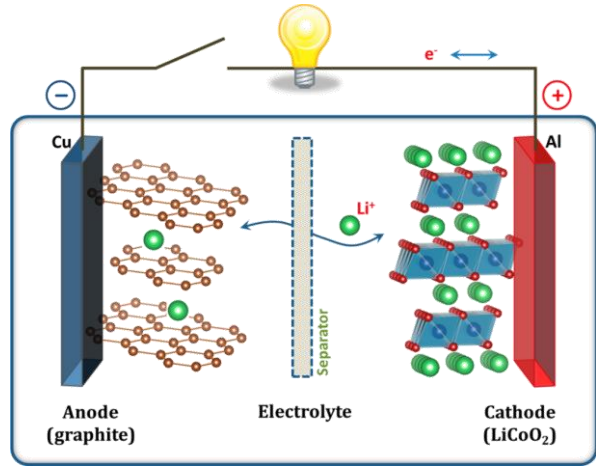
F. Duffner, N. Kronemeyer, J. Tübke, J. Leker, M. Winter, and R. Schmuch, Nat Energy 6, 123 (2021).

再生可能エネルギーの主力電源化や自動車電動化が加速する中、蓄電池の高エネルギー密度化・低コスト化が期待されている。

$$\text{実電池のエネルギー密度 [Wh kg}^{-1} \text{ or Wh L}^{-1}] = \frac{\text{容量 [Ah]} \times \text{作動電圧 [V]}}{\text{質量 [kg] or 体積 [L]}}$$

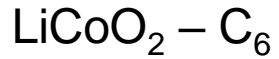
非活物質部材も含まれる (集電体, セパレータ, 導電助剤など)

リチウムイオン電池 (LIB)



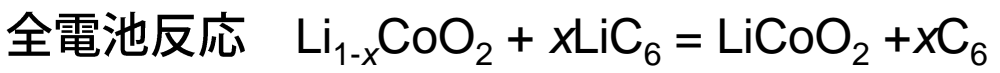
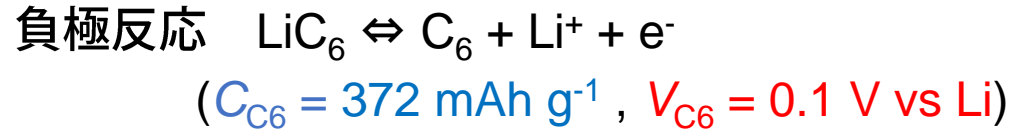
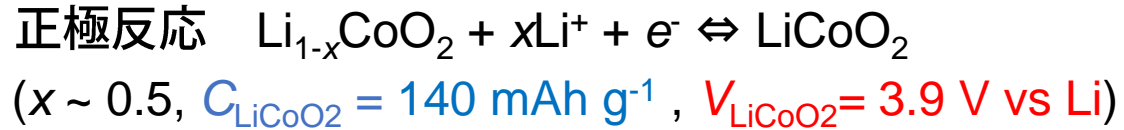
J. B. Goodenough and K. S. Park, J Am Chem Soc 135, 1167 (2013).

$$= \frac{1}{\frac{1}{C_{\text{cathode}}} + \frac{1}{C_{\text{anode}}}} \times (V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}})$$



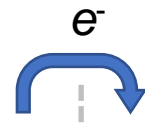
電極基準 ~386 Wh kg⁻¹

実電池は
~250 Wh kg⁻¹
~800 Wh L⁻¹



金属負極蓄電池

◆ 金属負極電池 (電解質が固体の場合は全固体電池)



金属負極

+ インターカレーション型正極

(金属の溶解・析出)

(遷移金属カチオンの還元・酸化)

◆ 金属硫黄電池

金属負極

+ 硫黄正極

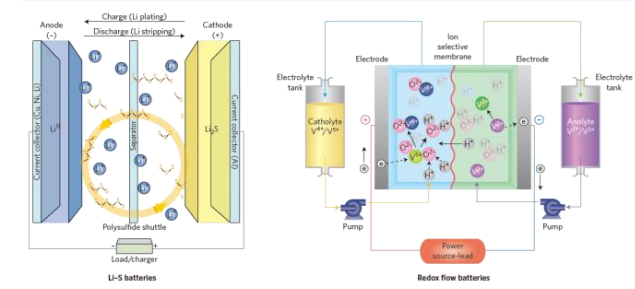
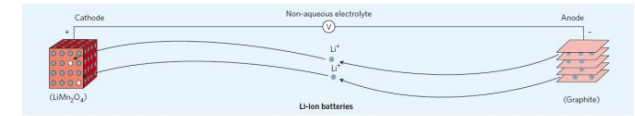
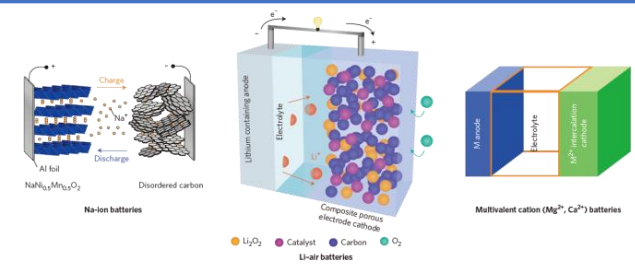
(金属の硫化)

◆ 金属空気電池

金属負極

+ 空気

(金属の酸化)



C. P. Grey and J. M. Tarascon, Nat Mater 16, 45 (2016).

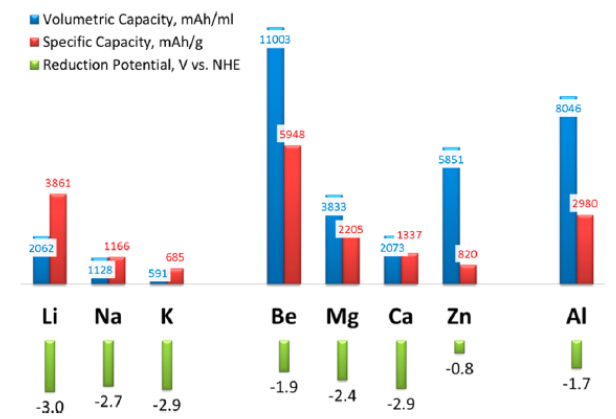
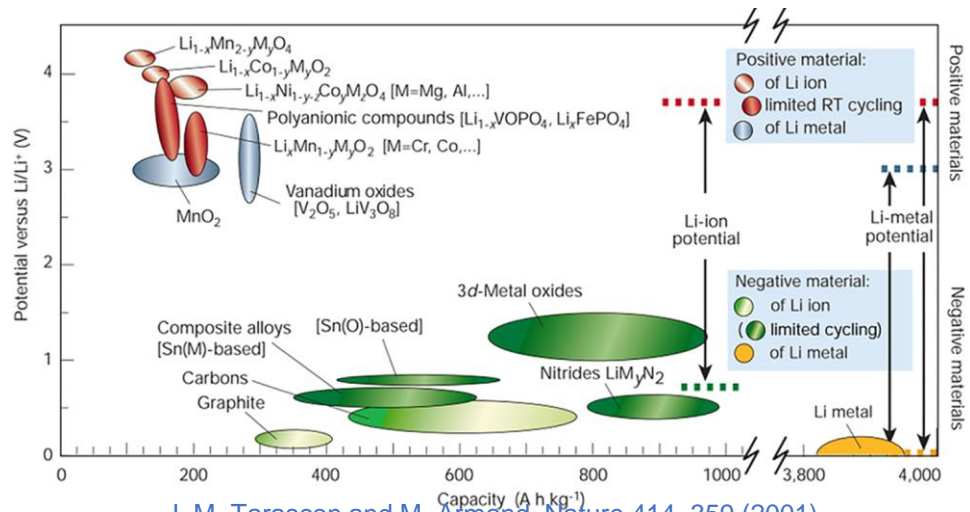


Figure 1. Capacities and reductive potentials for various metal anodes.

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

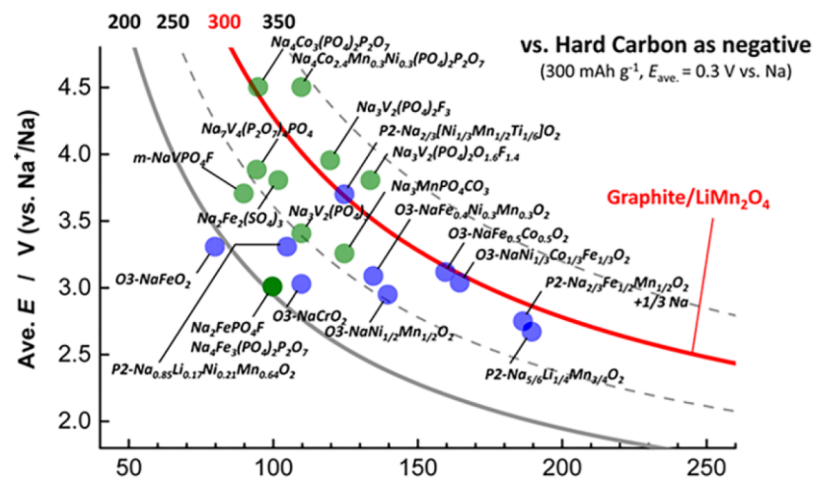
アルカリ金属負極電池の課題

リチウム蓄電池



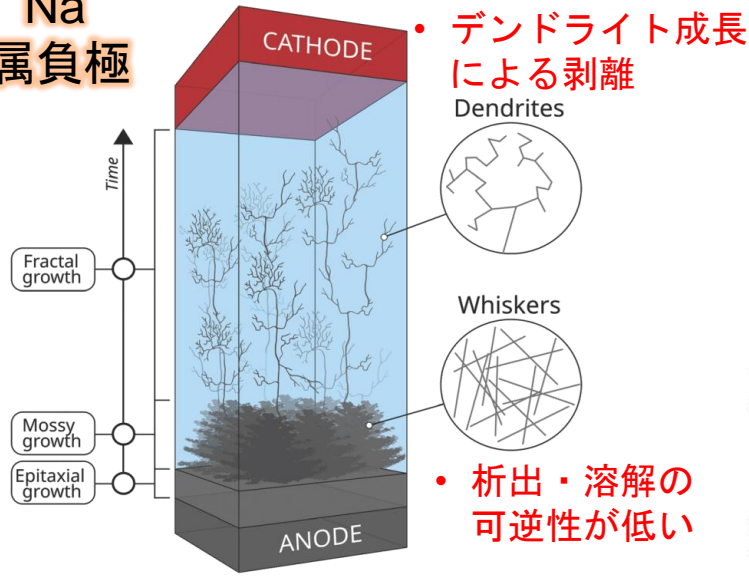
J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature* 414, 359 (2001).

ナトリウム蓄電池



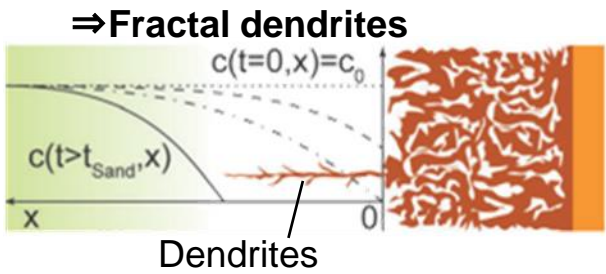
Q / mAh (g⁻¹ of positive)
N. Yabuuchi, et al, *Chem Rev* 114, 11636 (2014).

Li, Na 金属負極

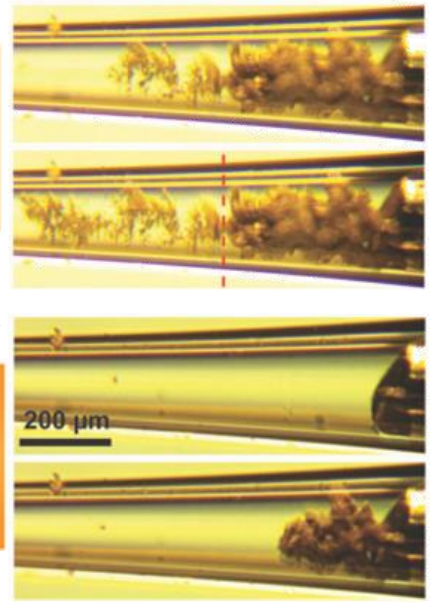
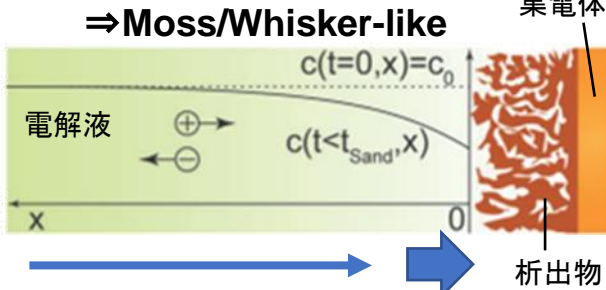


A. Hagopian et. al., *Energy. Environ. Sci.* 13, 5186-5197 (2020)

界面近傍拡散律速



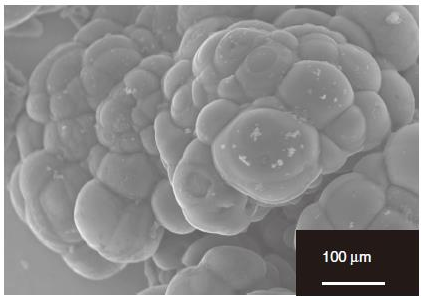
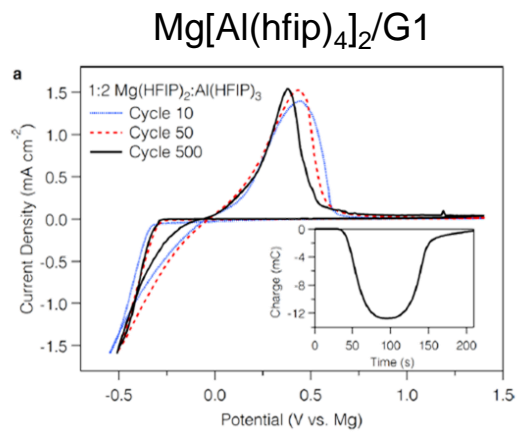
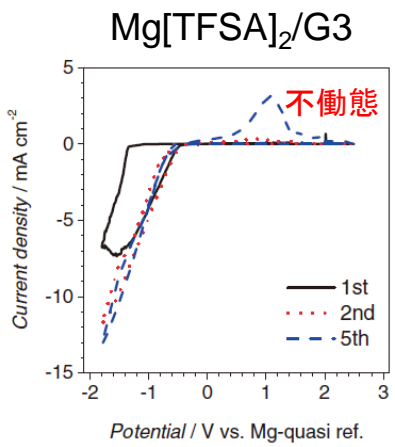
界面反応律速



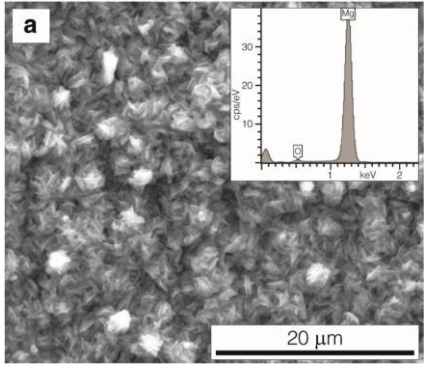
P. Bai et. al., *Energy. Environ. Sci.* 9, 3221-3229 (2016)

マグネシウム蓄電池の課題

Mg金属負極



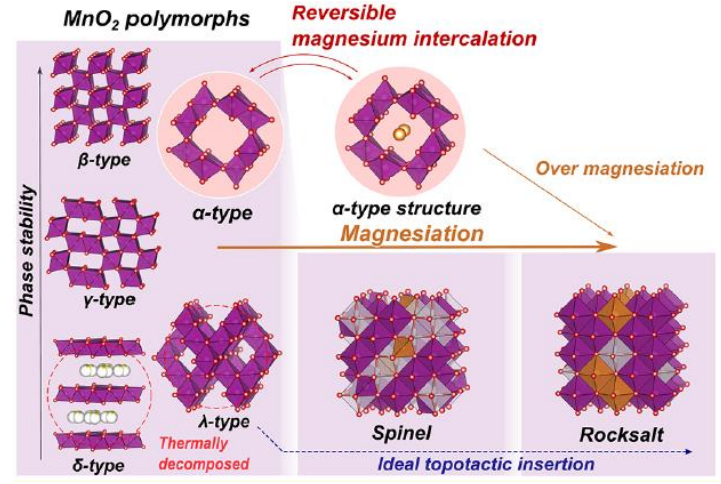
T. Fukutsuka, Y. Uchimoto et al, Chem. Lett. 43, 1788 (2014).



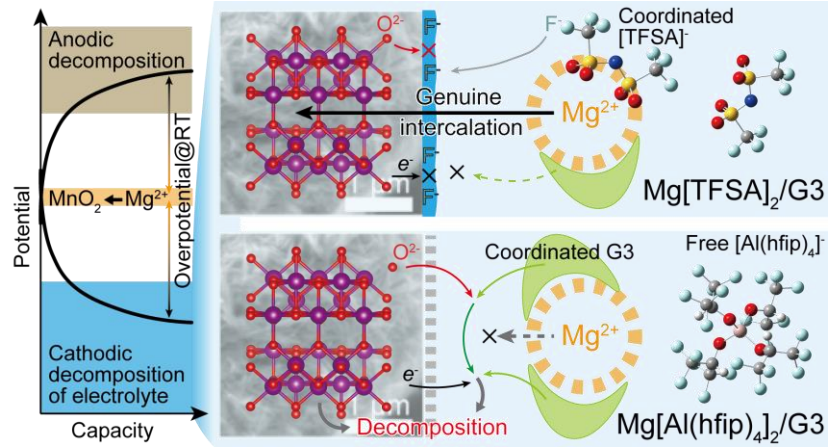
J. T. Herb, C. A. Nist-Lund, and C. B. Arnold, Acs Energy Letters 1, 1227 (2016).

- 平坦な析出形態
- 可逆的な析出・溶解

酸化物正極



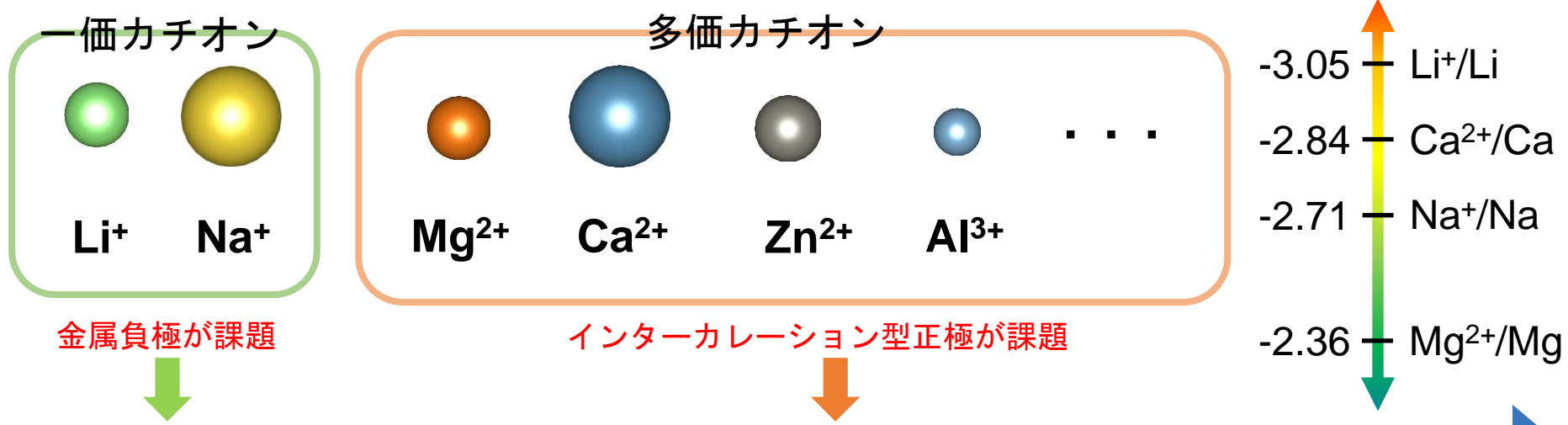
T. Hatakeyama, H. Li, T. Ichitsu et al, Chem. Mater. 33, 6983 (2021).



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

- Mg²⁺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



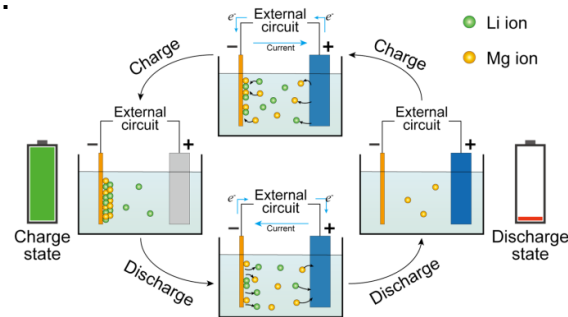
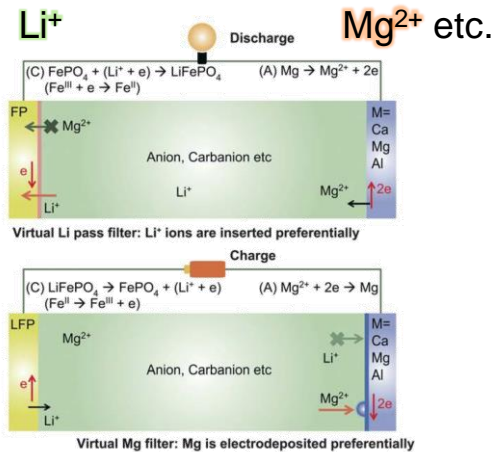
一価カチオンと多価カチオンを併用する可能性を探索

デュアルカチオン電池の構築

異種カチオン間の相互作用を解明

ダニエル型

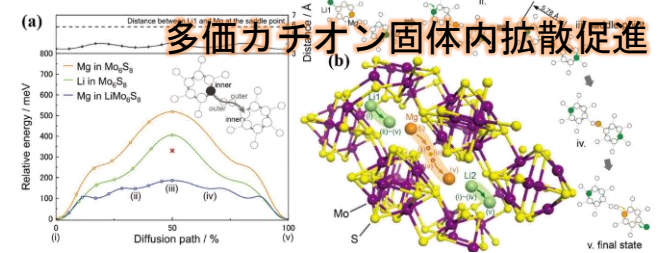
ロッキングチェア型



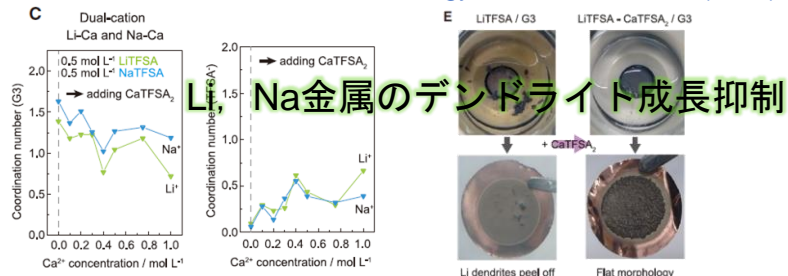
S. Yagi, T. Ichitsubo et al, J. Mater. Chem. A 2, 1144 (2014)

Li-Mg alloy || (LiMg)host

H. Li, T. Ichitsubo et al, J. Mater. Chem. A 5, 3534 (2017).

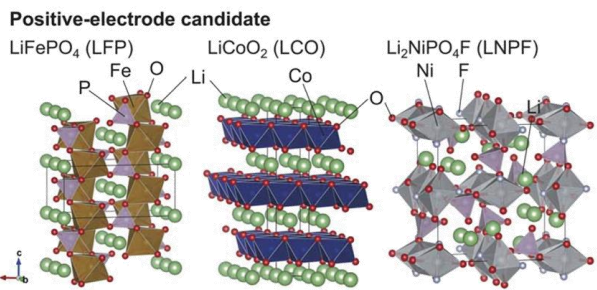
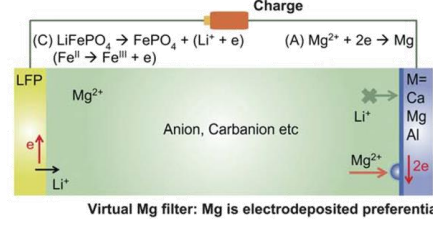
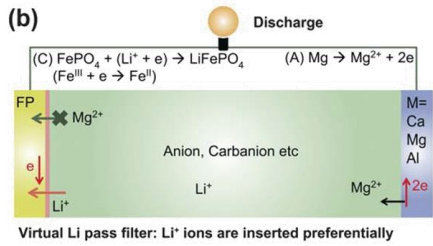
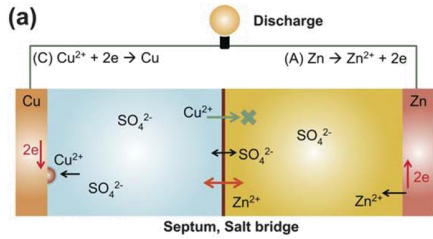


H. Li, T. Ichitsubo et al, Adv. Energy Mater. 8, 1801475 (2018).



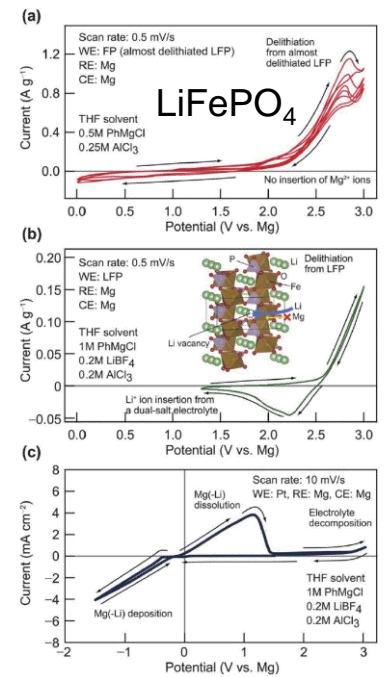
H. Li, M. Murayama, and T. Ichitsubo, Cell Rep. Phys. Sci. 3, 100907 (2022)

酸化還元電位差を利用

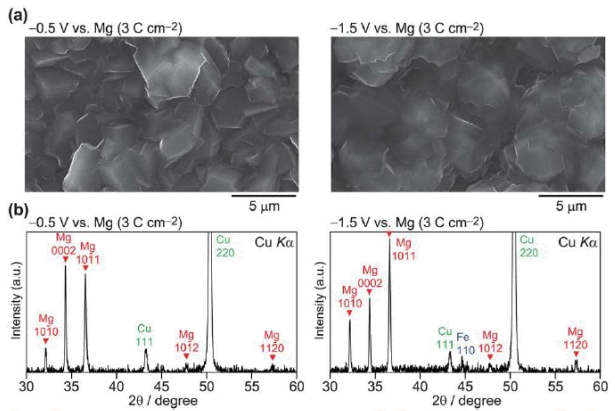


Emf expected for various combinations of above materials

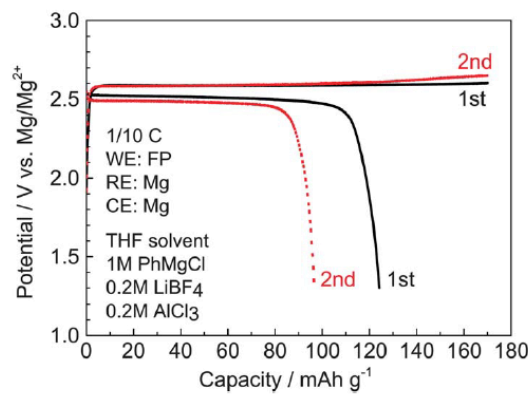
	LiFePO ₄	LiCoO ₂	Li ₂ NiPO ₄ F
Li/Li ⁺	3.4 V	4.2 V	4.5~5 V
Ca/Ca ²⁺	3.2 V	4.0 V	4.3~4.8 V
Mg/Mg ²⁺	2.7 V	3.5 V	3.8~4.3 V
Al/Al ³⁺	2.0 V	2.8 V	3.1~3.6 V



正極にLi⁺のみが挿入・脱離

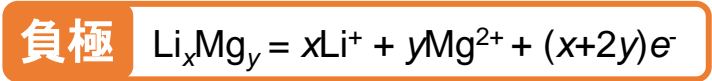
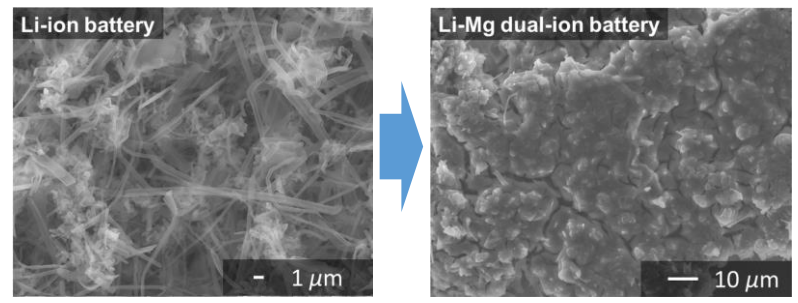
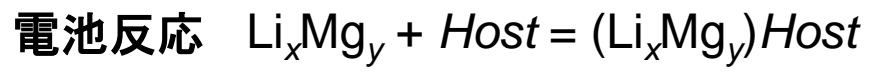
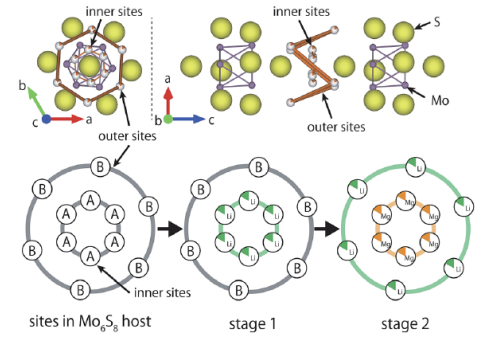
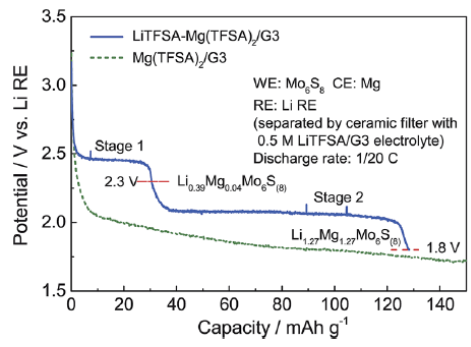
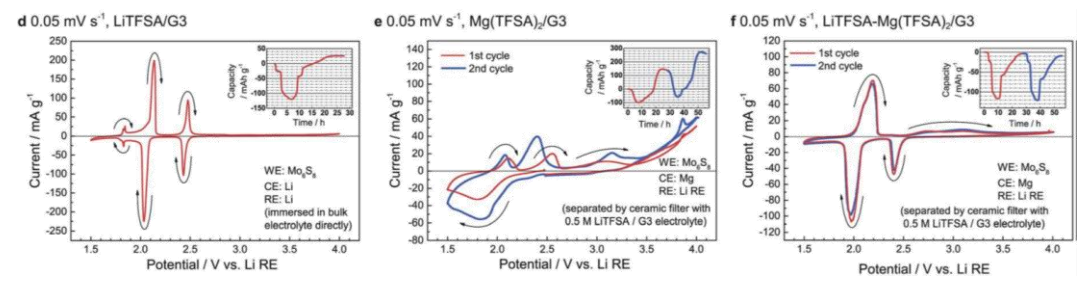
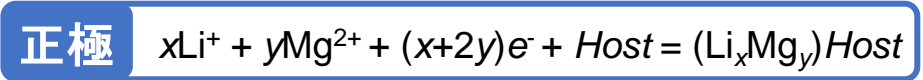
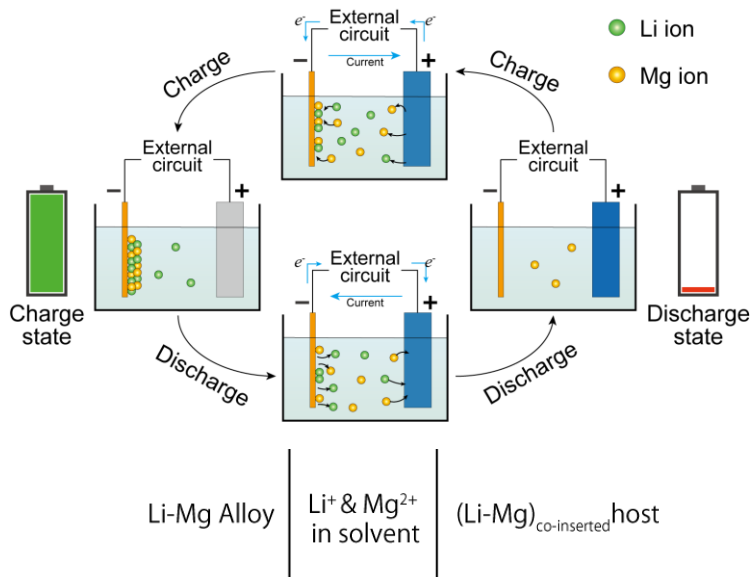


負極にMg²⁺のみが析出・溶解



コンセプトが成立

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



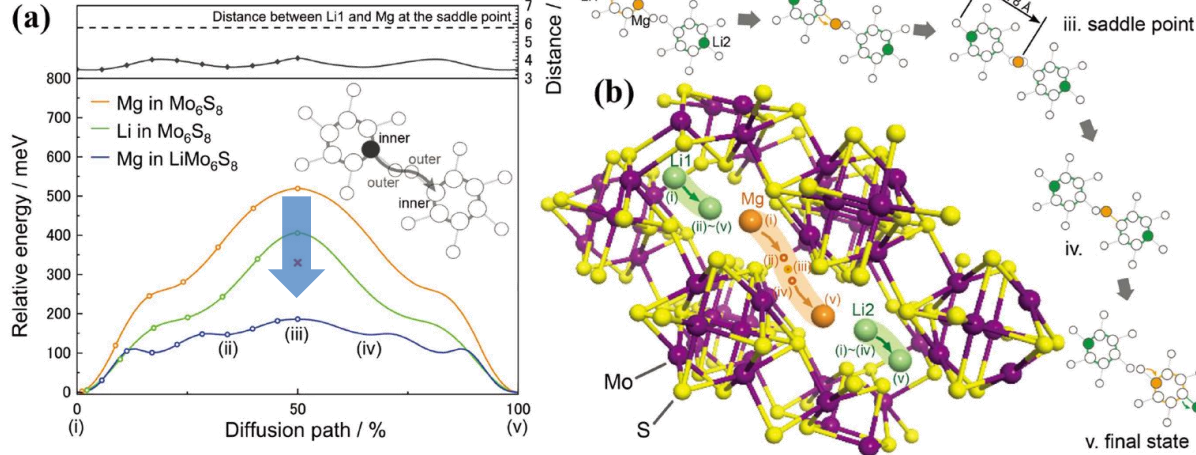
LiとMgの同時析出による
デンドライト成長の抑制

Li⁺とMg²⁺の同時挿入を確認
Mg²⁺の固体内拡散促進が示唆

ロッキングチェア型の実現可能性を示した

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^{2+})

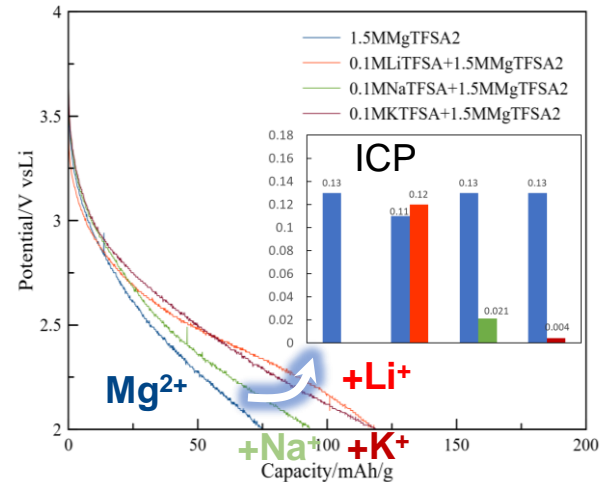
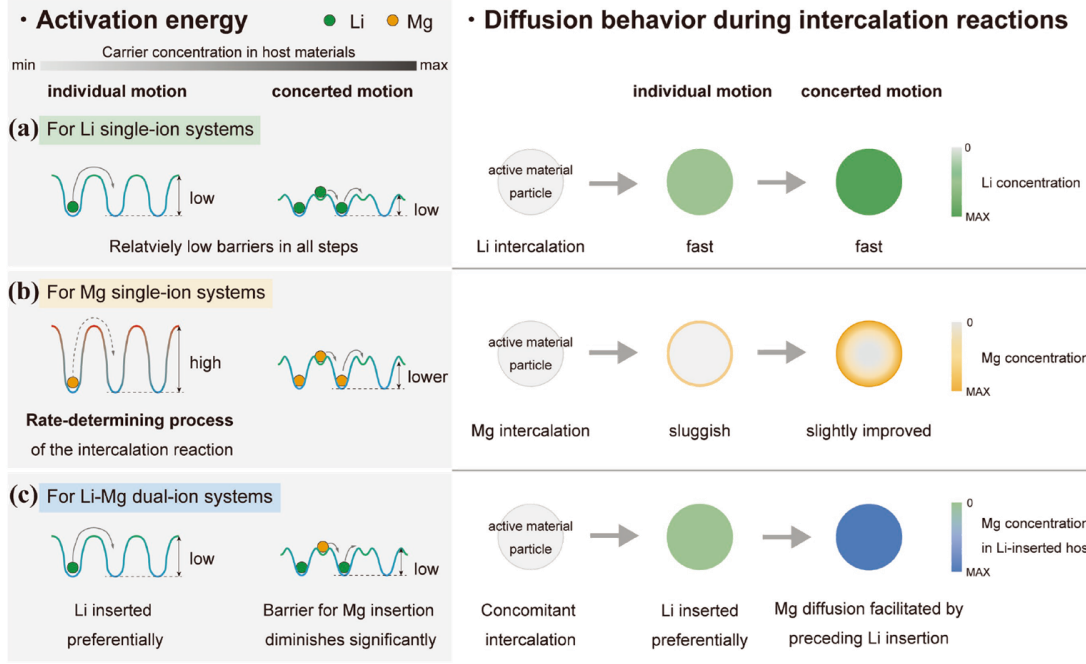


Li^+ と Mg^{2+} の協同拡散により, Mg^{2+} 拡散の活性化エネルギーが低減



多価カチオン蓄電池へ適用

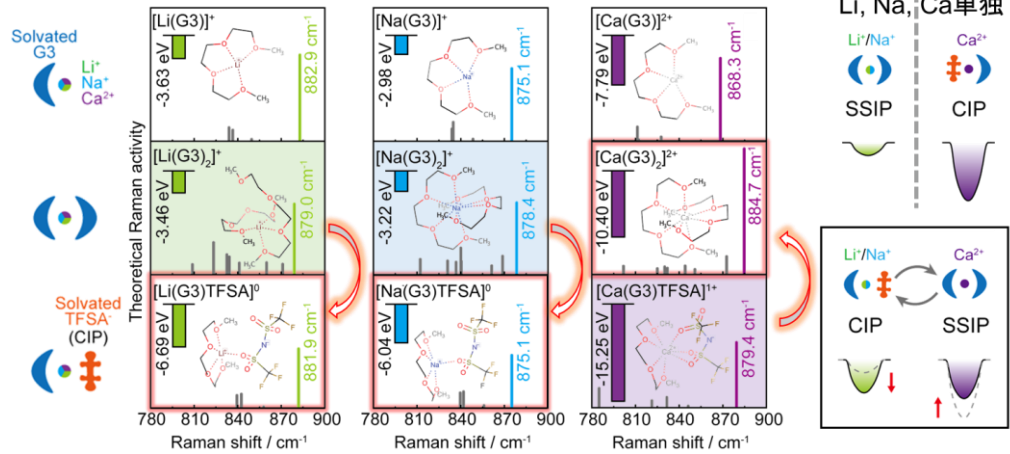
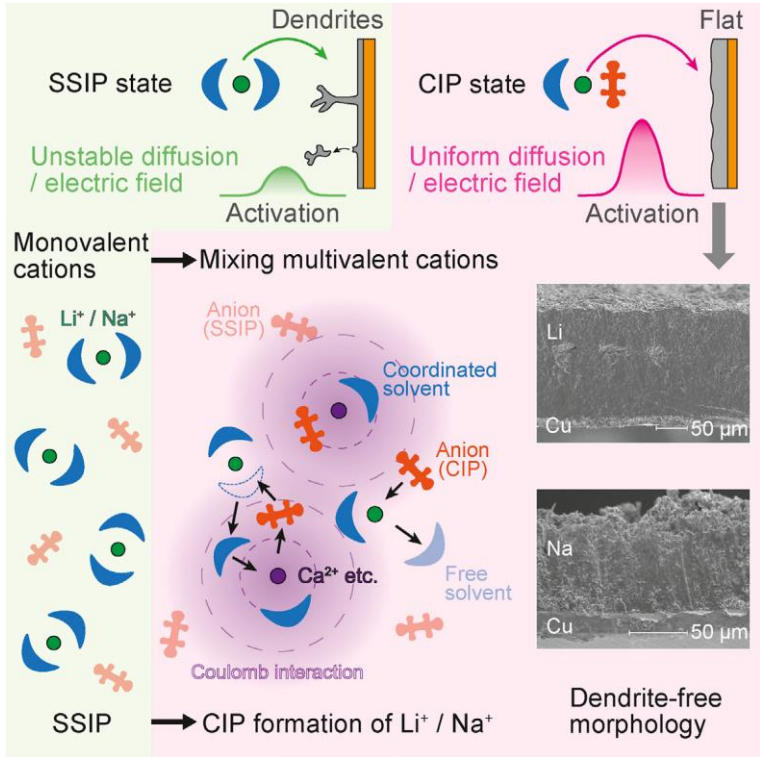
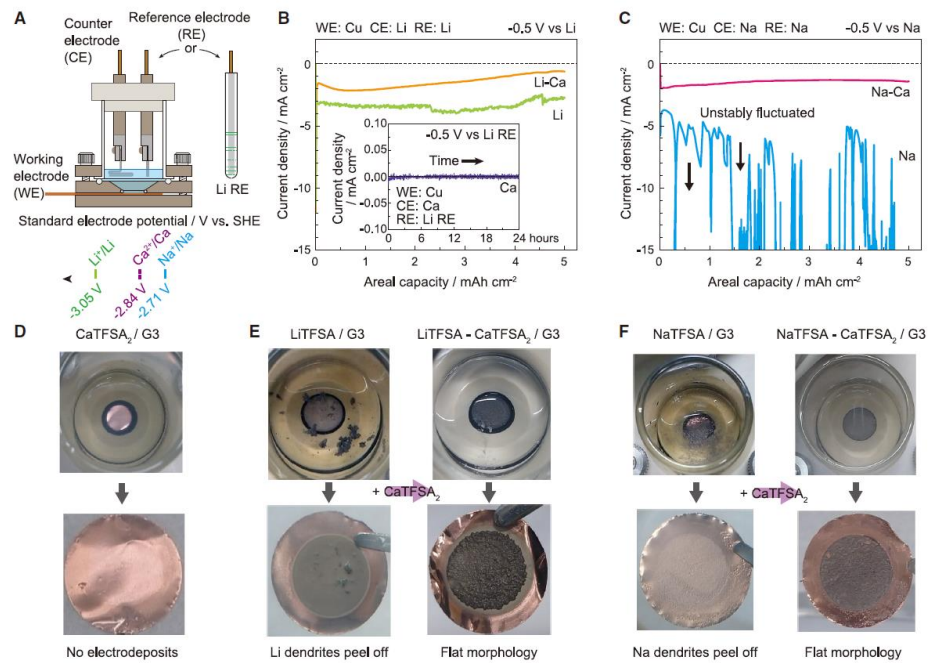
少量の一価カチオンを添加剤として使用



Y. Qi, H. Li, T. Ichitsubo et al, in preparation

アルカリ金属負極のデンドライト成長抑制 (Li, Na)

H. Li, M. Murayama, and T. Ichitsubo, Cell Rep. Phys. Sci. 3, 100907 (2022).



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。

析出形態の平坦化

実用レベルまでのクーロン効率の向上を検討中

一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