

多価カチオンを利用した 新型蓄電デバイス開発に向けた基礎的研究

李 弘毅¹⁾ 下川航平^{**} 岡本範彦²⁾ 市坪 哲³⁾

1. はじめに

クリーンエネルギーを安全に供給できるようにすることは持続可能な開発目標(SDGs)の一つであり、そのためには、太陽光、風力、地熱などの再生可能エネルギーの利用が重要となっている。これらの自然エネルギー源は、時間帯、地形、気候などに強く依存し、恒常的・安定的な供給をすることは難しい。そのため、AIやIT技術を活用し、エネルギー貯蔵・消費をバランスさせるスマートグリッドの構築が推進されている⁽¹⁾。化石燃料に基づいた従来の電力システムと比べ、エネルギー貯蔵に関する技術がますます重要になり、安全性、コスト、性能がともに優れた蓄電デバイスの開発が求められている。

エネルギー変換の簡便さから、電気化学反応によって電気エネルギーを収納・放出できる化学電池は古くから利用され、今日に至っては日常生活に不可欠な存在まで発展してきた。1991年にソニーによってLi-ion電池が商品化されて以来、定置用電源のほか、電気自動車やドローン、スマートフォンなどのポータブルデバイスは著しい発展を遂げている。John B. Goodenough氏、M. Stanley Whittingham氏および吉野彰氏の3氏が受賞した2019年のノーベル化学賞の紹介文に書かれたように、Li-ion電池は私たちの生活に革命をもたらし、ワイヤレスで化石燃料を必要としない社会にむけた基盤技術の一端を築いてくれたといえる⁽²⁾。

一般に、Li-ion電池は正極(Cathode)に遷移金属複合酸化物(例えばLiCoO₂)、負極(Anode)に炭素系材料(主にグラファイト)を活性物質として使用している。図1(a)に示すように、正極・負極における電荷担体(以下、キャリアと称す。この場合キャリアはLi⁺イオン)の挿入・脱離がいわゆるイ

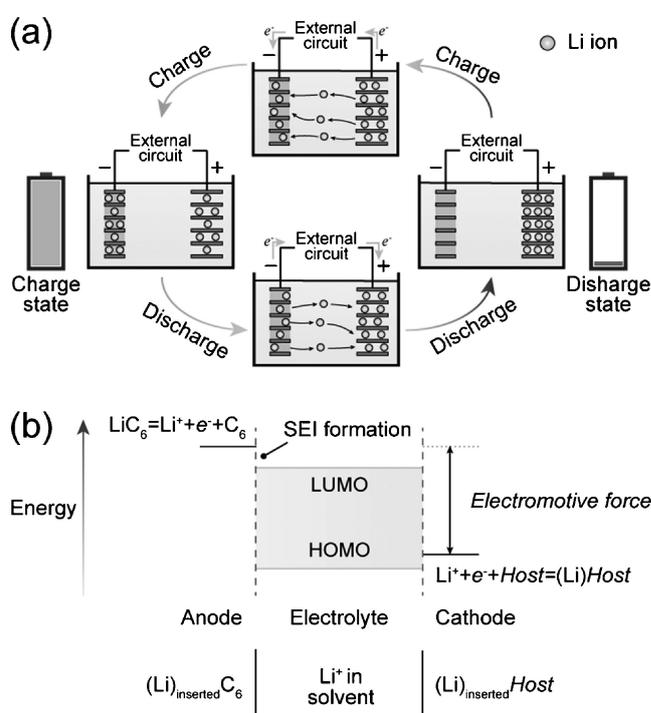


図1 Li-ion電池の(a)充放電過程および(b)電池反応の模式図。

ンターカレーション機構によりLi-ion電池の電極反応が起こる。電極活性物質はキャリアを収容する「宿主」であり、キャリアの脱挿入に伴う体積変化が少ないと、構造安定性が高く、サイクル寿命も長くなる傾向がある。充放電過程においては、Li⁺イオンは正極・負極間を行き来し、電解液は、単にLi⁺イオンの伝導パスとして機能するため、キャリアイオンの濃度や組成変化がほとんど生じない。このような電

* 東北大学金属材料研究所; 1) 特任助教 2) 准教授 3) 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学学際科学フロンティア研究所; 助教

Fundamental Study towards Development of Energy Storage Devices Utilizing Multivalent Cations; Hongyi Li*, Kohei Shimokawa**, Norihiko L. Okamoto* and Tetsu Ichitsubo* (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, Sendai)

Keywords: multivalent cation batteries, solid-phase diffusion, energy storage materials, concerted interaction

2020年5月27日受理[doi:10.2320/materia.59.413]

池構造は「ロッキングチェア型」とよばれ、電解液の量を最小限に減らすことができるため、高いエネルギー密度を得ることができる。逆に、電解液は非常に量が少ないため、高い化学安定性が求められる。一般的に、その安定性(電位窓の広さ)は、図1(b)に示す溶質や溶媒の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)と最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)のエネルギーから評価される。HOMOとLUMOの間では、電解液が反応に関与しないため、各電極反応の電位がこの範囲に収まることが理想的であるが、実際には負極の還元分解に耐えられる電解液はほとんど存在せず、Solid-Electrolyte Interphase (SEI)と呼ばれる被膜によって過剰な分解が抑制され、負極と電解液が守られるケースが多い。

Li-ion電池は、これまで長年の改良を積み重ねてきた結果、そのエネルギー密度は理論上の限界に近づいている。これからの再生可能エネルギーの導入拡大やワイヤレスデバイスのさらなる発展を実現するため、現状のLi-ion電池よりも高性能な蓄電池技術の開発が求められている。蓄電池の電極エネルギー密度は、次式のように、主に電極材料の作動電位差(電極反応の起電力)と容量(単位質量や体積に保存される電荷量)の積に比例する。

$$\text{エネルギー密度} \propto [\text{正極電位} - \text{負極電位}] \times \left[\frac{1}{\frac{1}{\text{正極容量}} + \frac{1}{\text{負極容量}}} \right]$$

この式から、電極間電位差と容量が大きいほど、高エネルギー密度が得られることがわかる。負極電位および容量の観点からは、Li金属(3861 mAh g⁻¹)はグラファイト(340 mAh g⁻¹)より10倍以上の容量を有し、前者を負極活性物質として利用することが最も好ましい。しかし、充電の際に、負極上においてLi金属のデンドライト状析出が起これ、電池の内部短絡を引き起こすという問題がある。そのため、現状の電解液を用いたセルではLi金属負極の実用化は困難であり、Li⁺イオンのインターカレーション反応を利用したグラファイト負極が実際に利用されている。一方、図2に示すようにMg, Ca, Alなどの多価カチオン元素は金属負極としての容量が高く、さらに重要なこととして、これらの多価イオン金属は、充電時にデンドライト電析が起これにくい傾向があるため⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、ポストLi-ion電池の候補として、多価カチオ

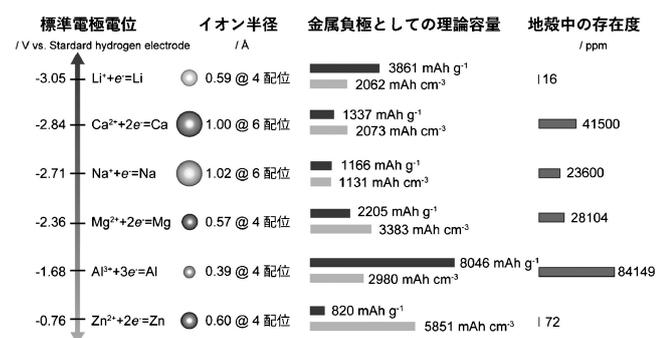


図2 キャリアカチオンの標準電極電位, イオン半径, 金属負極としての理論容量および地殻中の存在度.

ン電池研究が盛んに行われている。多価カチオン電池は、一般に、負極に金属負極そのものを利用し、正極に多価カチオンが挿入・脱離されるホスト材料が想定されている。金属負極の使用によって高い容量を得られる上、Li-ion電池同様のロッキングチェア型の電池構造を実現できる。さらに、これらの多価カチオン元素は資源量が多いため、蓄電池へ応用できれば、製造コストの低減が期待できる。しかし、多価カチオンの電荷密度や結合性の違いは、多価カチオン電池の電極特性に大きく影響を及ぼすので、高性能な蓄電デバイスを開発するには、電極反応の基礎的な理解とデバイス設計を包括的に行うことが重要である。本稿では、著者らのグループがこれまで取り組んできたMg²⁺イオンをキャリアに利用する正極材料の開発や新規蓄電デバイス設計に関する研究を紹介する。

2. 多価カチオン電池開発における課題

一般に、多価カチオンは結晶中においてクーロン相互作用による束縛が強く、電極反応の速度論的過程や電極材料の構造安定性に大きな影響を及ぼす。図2に示したように、Li, Mg, ZnやNa, Caはそれぞれイオン半径が近いものの、価数が異なるために多価カチオンの電荷密度は顕著に大きくなる。そのため、一価カチオンと比べて、多価カチオンにおいては正極活性物質内や電解液中におけるイオン伝導や(脱溶媒和などの)界面移動過程における活性化エネルギーが大きくなる。また、特に正極材料においては、カチオンの挿入・脱離に伴う電荷補償によって、ホストの遷移金属元素の電子状態が大きく変わるため、ホスト構造の安定性も課題になっている。以下、多価カチオン電池の開発における主な課題を具体的に述べる。

(1) 金属負極の不動態化

金属負極の電極電位が低いほど、電池は高い作動電圧を得られやすい。図2に示したように、キャリアとして考えられる金属元素の標準電極電位は低い方からLi<Ca<Na<Mg<Al<Zn(<H)の順番になる。これらの金属は還元性が高いため、電解液に浸すと、アニオンや溶媒が還元され、金属の表面に被膜が生成する。被膜は主に共有結合性あるいはイオン結合性の化合物によって構成されるため、電子伝導性がほとんどなく、一旦金属の表面が覆われると、分解反応が止まり、電解液の安定性は保たれる。電池の高性能化の観点から、被膜の生成は容量低下やガス生成の原因の1つであるので回避すべきことではあるが、現状では負極から正極までの広い電位範囲において酸化・還元反応を起こさないような広い電位窓を有する電解液がほとんどないため、電極反応を妨げないような被膜性質の最適化が求められる。

特に重要なのは被膜のイオン伝導性である。Li-ion電池の場合、前述のように負極上のSEI被膜は高いLi⁺イオン伝導性を有するため、安定な電極反応は可能である。一方、Mg²⁺などの多価カチオンはクーロン束縛が強く、被膜をイオン伝導で通り抜けることが難しい(つまり不働態膜になる)

ので、多価カチオンの析出・溶解に高い過電圧が必要となる。Mg 蓄電池の場合、Mg 金属負極は充電時にデンドライト成長せずに平滑な形態で電析し、また放電時には円滑なアノード溶解が起こらなければならない。図 3(a) に示すように、充電時における Mg 金属の電析形態は平滑になることが分かっており、これは負極として利用する点において有利である。一方、図 3(b) に示すように、電解液分子の LUMO と Mg 金属負極の価電子のエネルギー準位の差によって、電解液が還元分解され、電極表面に被膜が形成され Mg 金属負極が不働態化すると、放電反応における負極の酸化電位が上昇する。これが (Mg²⁺ イオンの拡散律速に起因する過電圧を含めた) 正極の電位以上になると、事実上、放電反応が起こらなくなる。

金属負極が不働態化せずに可逆的な還元析出・酸化溶解反応を円滑にさせるためには、電解液中の溶媒和状態や被膜の組成制御が有効である。Mg 蓄電池に関しては、Cl⁻ アニオンの添加による Mg-Cl 錯体の形成や、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルアミドアニオン (TFSA⁻)、テトラキス(ヘキサフルオロイソプロピル)ボラートアニオン ([B(hfip)₄]⁻) などのカチオンと結合が弱い大きいアニオンを含むんだ塩を使用することによって、析出・溶解特性が改善されると報告されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。TFSA アニオンは耐熱性にも耐酸化性にも優れるため、電解液の構成分子としてはよく利用される。しかし、TFSA アニオンは、Mg 金属表面を不働態化する性質を有しており⁽⁸⁾⁽⁹⁾、TFSA アニオンの溶媒和構造を変えることによって分子の自由度を制御し、(Mg 電析を目的とした) 充電時における TFSA の還元分解を抑制させることが可能となり⁽⁶⁾、また、高濃度化することにより TFSA アニオンを束縛することにより、Mg 不働態化を防ぐことも可能であることが報告されている⁽⁷⁾。このように、多価カチオン蓄電デバイス構築にあたり、電解液開発は非常に重要であり、現状では、多価カチオン電池の金属負極の不働態化が克

服されつつあるという状況になってきている。

(2) 正極での遅い固体内拡散

インターカレーション型正極材料では、放電・充電過程においてキャリアイオンが宿主構造の格子間(interstitial)サイトに挿入・脱離される。一般的に、電荷密度やイオン半径が大きいカチオンのほど、サイト間を移動する際の活性化エネルギーは高く、宿主構造の体積変化(歪み)も大きい。従って、図 3(b) に示したように、正極における Mg²⁺ イオンなどの多価カチオンの挿入・脱離は大きな過電圧を伴うことが多い。場合によって、正極材料の宿主構造が劣化し、不可逆な容量・電位の損失が生じてしまい、電極活物質の寿命は著しく低下する。これまで Mg²⁺ イオンが挿入・脱離できる材料がいくつか報告例があるものの、室温における良好なサイクル性を有するのはシェブレル化合物 Mo₆S₈ のみである⁽¹¹⁾。しかし、たとえシェブレル化合物であっても、上述した固体内拡散の影響もあり、放電電圧は ~1.1 V、容量は ~80 mAh g⁻¹ (理論容量: ~120 mAh g⁻¹) 程度に低下し⁽¹²⁾、現状の Li-ion 電池の正極材料の性能(例えば、LiCoO₂, 電位 ~3.8 V vs. Li, 容量 ~130 mAh g⁻¹) を超えるまでに至っていない。そこで良く用いられる一般的な打開策として、(i) 活物質のナノ粒子化(拡散パスの短縮)や、(ii) 作動温度の上昇(拡散頻度の向上)が考えられる。著者らはスピネル型酸化物に着目し、Mg²⁺ イオンの挿入・脱離機構を調査し、150°C前後で作動する Mg 蓄電池用正極開発に成功したので、それを紹介する。

3. スピネル⇄岩塩相転移を利用した Mg 蓄電池正極材料の開発

(1) インターカレーション型正極

インターカレーション型正極材料には、無機化合物の場合、主に遷移金属酸化物や硫化物が使用されている。金属負極を用いた電池を放電すると、負極から金属が酸化溶解し、電子は外部回路から正極に移動し、酸化されたキャリアイオンは電解液に放出される。キャリアイオンは電解液を通過して、イオンのままで正極宿主に挿入され、宿主構造にある遷移金属元素は外部回路を通過してきた電子によって還元される。負極と正極における電子のエネルギー差(あるいは各電極活物質内におけるキャリア原子の化学ポテンシャルの差)によって電池反応の起電力が決まる。

Li-ion 電池用に開発された LiCoO₂(層状岩塩)、LiMn₂O₄(スピネル型)や LiFePO₄(オリビン型)の正極材料は電位や安定性などの面において性能が優れたため、多価カチオン電池の正極材料の開発においても、類似の酸化物系活物質の実用可能性が注目されてきた。多価カチオンへの応用に向けて、熱力学的な相安定性および速度論的な拡散過程の 2 点がかつとも重要だと考える。例えば、Mg の場合、安定な層状岩塩化合物が少なく、NiO₂(層状岩塩構造の LiNiO₂ から Li を脱離させた物質)などに Mg を挿入されると、宿主構造に相転移が起こり、Mg の脱離が難しくなる。構造安定性

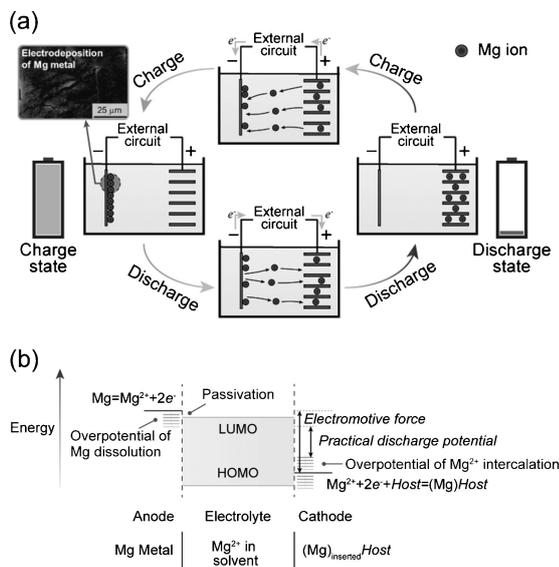


図 3 Mg 蓄電池の (a) 充放電過程および (b) 電池反応の模式図。

の観点から、 $MgAl_2O_4$ のようなスピネル型化合物は安定であることが知られており、酸化還元反応ができる遷移金属元素 (Transition Metal: TM) が含まれる $MgTM_2O_4$ (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) は正極材料への応用が期待されている。しかし、 $MgTM_2O_4$ は逆共沈法や Sol-gel 法などによって、安定な単相のナノ粒子を合成できるものの、室温ではスピネル相からの Mg^{2+} イオンの脱離・挿入が依然として難しい。 $MgMn_2O_4$ の場合、作動温度を $150^\circ C$ 程度に上げると、 $Mg_{0.5}Mn_2O_4$ あたりまで Mg は脱離できるが、Mg サイトが欠陥になったホスト構造は相安定性が悪く、可逆的な挿入・脱離が難しい⁽¹³⁾。

(2) Intercalation and push-out 機構

図 4(a) の左にスピネル型酸化物 AB_2O_4 の結晶構造を示す。この構造は空間群 No. 227 (Fd-3m) に属しており、カチオン四面体サイト (8a), カチオン八面体サイト (16d), および酸素サイト (32e) によって構成される。また、隣接する 8a サイトの間に、八面体サイト (16c) が存在するが、両者は近接しているため、8a サイトと同時にカチオンに占有される確率は非常に低い。電極材料に用いるスピネル型酸化物は主に、8a サイトがキャリアイオン、16d サイトが遷移金属元素カチオンに占められる。上述したように、8a サイトから Mg を脱離させると、ホスト構造の安定性が悪くなり、特に $150^\circ C$ のような昇温状態では劣化が激しい⁽¹³⁾。一方、スピネル相にさらに Mg が挿入される際に起きるスピネル⇄岩塩相転移反応は比較的すぐれた電極特性を示した。図 4(a) に示すように、理想的には、スピネル相に Mg が挿入されると、8a にある原子が押し出され、8a サイトが空になり、その周りの 16c (八面体) サイトが占められる。この相転移は、酸素アニオンの配置 (32e) は不変であり、挿入されたカチオンにより隣接のカチオンが押し出されるように他のサイトに移動して新相を形成するという Semi-Coherent な相転

移を有するという特徴を有しているため、我々はこのような反転機構を intercalation and push-out 機構と名付けた⁽¹⁴⁾。 $MgTM_2O_4$ (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 系では、 $MgCo_2O_4$ はもっとも優れた容量を示しており、3 V vs. Mg あたりの電位で作動できる Mg 蓄電池の酸化物正極として初めて発見したものである。図 4(b) に $MgCo_2O_4$ の定電流放充電曲線を示す。放電曲線には電位の平坦部が見られており、Mg の挿入に伴うスピネル相と岩塩相の二相反応を示している。1 サイクル目では、 150 mAh g^{-1} の容量が得られたものの、2 サイクルから容量が低下してしまう。これは主に 2 つの原因が考えられ、1 つは電解液の酸化安定性が低く、充電反応より電解液の分解が起こり、充電 (Mg 脱離) が不完全であることと、もう一つは、岩塩相の 16c サイトにおいて Mg^{2+} イオンが安定化され、脱離しにくくなり、その結果として不可逆容量が生じてしまうことである。具体的には、以下の通りである。岩塩相 $Mg_2TM_2O_4$ では、遷移金属 (TM) が 2 価に還元され、Mg と同じ価数になっている上、同様に八面体サイトを占める。スピネル相における Mg 拡散の第一原理計算では、Mg に対して四面体サイトと八面体サイトは同程度のポテンシャルエネルギーであることが示されており⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、一旦、岩塩構造になると準安定的に存続することになり、Mg 脱離後もスピネル構造へ完全に戻ることが容易ではないと考えられる。

(3) サイクル性の向上

Mg 蓄電池においては正負極の組み立て段階で、Mg 金属負極はアノード溶解をし、正極酸化物は Mg の挿入を受け入れる立場にあるので、Li-ion 電池系のように正極は初期構造において Mg を含んでいる必要がない。Mg 以外の他の元素からなる複合酸化物を考えることが可能であるが、ここで選んだ Zn は Mg とイオン半径が近く、 $ZnTM_2O_4$ 系スピネル化合物は高い相安定性を有することが期待できる。また、共有結合性の強い Zn は八面体より四面体サイトのほうを非常に好むため、Mg 挿入により一旦岩塩構造が形成されたとしても、Mg が脱離される際にスピネル構造へ戻り易いと考えられる。そこで、Mg 脱離に伴う岩塩相からスピネル相の回復を容易にするため、著者らは Mg の代わりに Zn が 8a サイトを占有する $ZnTM_2O_4$ (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 系に着目した⁽¹⁶⁾。 $ZnTM_2O_4$ 系では $ZnFe_2O_4$ が最も優れたサイクル性を観測した。図 4(c) にその定電流放充電曲線を示す。10 サイクルでも曲線の変化が少なく、 $MgCo_2O_4$ と比べ、サイクル性が顕著に改善できたことがわかる。もう一つ特筆すべき点は $ZnFe_2O_4$ スピネル相と、Mg が挿入された $MgZnFe_2O_4$ 岩塩相との格子定数がほとんど変わらないところである。Mg の挿入・脱離に伴う構造歪が低減できるため、ホスト構造の安定性が高く、サイクル性の向上につながっていると考えられる。このように、Semi-Coherent なスピネル⇄岩塩相転移反応を利用することにより、Mg 蓄電池正極材料の性能向上が可能であり、実用的な材料開発も期待できる。

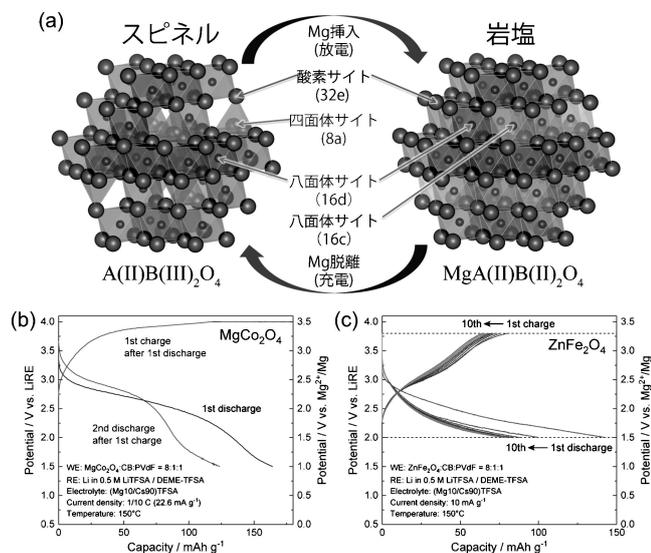


図 4 (a)スピネル⇄岩塩構造変化の模式図。(b) $MgCo_2O_4$ の充放電曲線。(c) $ZnFe_2O_4$ の充放電曲線。

4. 協奏的な相互作用を用いたデュアルカチオン電池

(1) 異なるキャリアイオンを併用する新規蓄電デバイス

前節で述べたスピネル化合物において Mg の脱離挿入は可能であることは、我々の研究で初めて示されてきた。しかし、その作動温度は 150°C 程度であり、より低温度での電池反応が求められる。本節からは、多価カチオンを用いるために、著者らが取り組んだもう 1 つのアプローチであるデュアルカチオン電池に関して紹介する。

Li 金属の充電中の dendrite 成長や Mg^{2+} イオンの遅い固体内拡散のように、キャリア元素の固有の性質に起因する課題が蓄電池の性能向上を妨げている。これらの重要な克服すべき課題は、単一キャリアに着目した従来のアプローチでは解決することが難しいと考える。そこで、著者らは、特性が異なる一価カチオンと多価カチオンを併用する新規蓄電デバイスを考案した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。2 種類の異なるカチオンをキャリアに用いたことから、このような蓄電池をデュアルカチオン電池と名付けた。デュアルカチオン電池は金属負極とインターカレーション型正極による構成を想定しており、Li-ion 電池と高い類似性をもっている。

異なるキャリアイオンを併用する場合、電極反応は各キャリア元素の熱力学的性質に依存する。Li と Mg を併用した Li-Mg デュアルカチオン電池では、Li は相対的に低い標準電極電位を有するため、より酸化還元電位が高い Mg が充電中に優先的に析出し、充電電位が Li の析出電位を下回らない限り、Li が負極に析出することはない。正極では、各キャリアイオンの挿入・脱離電位によって、2 つの可能性が考えられる。Li の反応電位が Mg より高い場合、放電中 Li が優先的に挿入される。このような電極反応では、負極反応では Mg が、正極反応では Li がキャリアとして振る舞う。一方、正極での Mg の挿入・脱離電位が Li よりも高い場合、放電過程において、Mg が熱力学的に優先的に挿入される傾向がある。しかし、Mg は固体内拡散が遅く、過電圧が

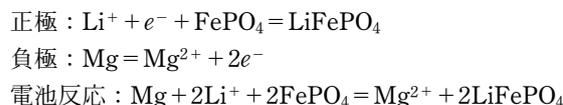
大きいため、実際には Li と Mg が同時に挿入・脱離されることも考えられる。

このようなデュアルカチオン系蓄電池は、筆者らが先駆けて提案したものであり、現在では多くの研究者が追随しているものの⁽¹⁹⁾⁻⁽³⁰⁾、これまでに異なるキャリアイオンが共存する蓄電池系でのインターカレーション反応や金属負極反応に関する知見はほとんどなかったため、著者らはデュアルカチオン電池系における電極特性を調査し、これらの新規蓄電デバイスの実現可能性を検討してきた。次節において、これらの結果を紹介する。

(2) ダニエル型デュアルカチオン電池

図 5 に Li と Mg 同時にキャリアイオンとして用いた Li-Mg デュアルカチオン電池の模式図を示す。電極反応を担うキャリアイオンの違いによって、上述したようにデュアルカチオン電池はダニエル型とロッキングチェア型に 2 種類に分けることができる。

ダニエル型電池は、19 世紀にジョン・フレデリック・ダニエルが発案した Cu-Zn 電池に由来し、正極と負極がそれぞれ異なるキャリアイオンが反応を担う電池構造がその特徴である。図 5(a) に示すように、Li-Mg デュアルカチオン電池はそれぞれ正極に Li、負極に Mg が電極反応を担う。LiFePO₄ を正極に使用する場合、電池反応は下記の通りである⁽¹⁷⁾。



このように、放電・充電過程において、正極では Li⁺ イオンの挿入・脱離、負極では Mg の溶解・析出が起きる。正極反応について、FePO₄ ホストへの Mg²⁺ イオンのインターカレーション反応が困難なため、Li の挿入・脱離のみが正極に起こり、Mg の遅いキネティクスによる性能低下が回避される。一方、負極反応では、Li は Mg より卑なため、

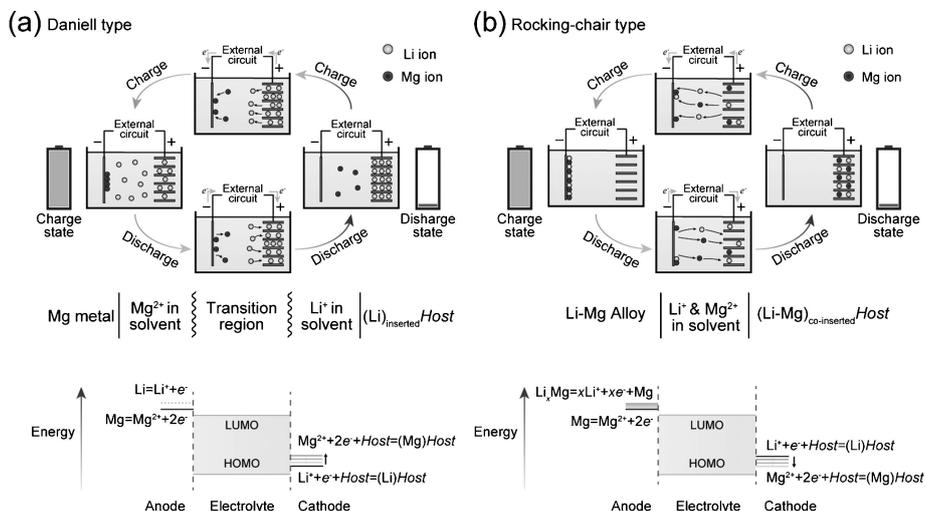


図 5 Li-Mg デュアルカチオン電池の模式図。(a)ダニエル型 (b)ロッキングチェア型。

電解液における両者のイオン濃度が極端に異なる限り、充電中はMgが優先的に析出し、デンドライト成長しやすいLiの析出を避けられる。一方、Liの析出電位を下回る大きな過電圧がかかる場合、負極上にLiとMgの合金析出が起き、Li-Mg固溶体合金を形成すると考えられる。ピーカーセルでLiとMgが同時に析出する -0.5 V vs. Li で電析実験を行った結果、Liのデンドライト析出が起こらず、平滑な形態が得られることを見出した⁽¹⁷⁾。このように、ダニエル型デュアルカチオン電池はLiとMgそれぞれの長所を活かし、安全な金属負極蓄電池を構築できることが期待される。また、Li-Mg以外には、Li-Ca、Li-ZnやLi-Alなどの組み合わせも考えられる。このように、ダニエル型電池ではLiとMgがそれぞれ正極と負極反応を担うことにより、サイクル性が良好なLi-ion電池正極と安全かつ高容量なMg金属負極を併用できる。しかし、現状のLi-ion電池より高いエネルギー密度を得ることは難しい。その理由は使用する電解液の量にある。図5(a)に示すように、各キャリアは片方の電極反応にしか関与しないため、電解液中に常に片方の電極のキャリアが保存されており(例えば、図5(a)に示すように完全に放電状態あるいは充電状態でも一方のキャリアイオンが電解液中に存在するようになる)、キャリア濃度の劇的な変化を避けるため、必要とする電解液量が多く、その結果として電池エネルギー密度が低下してしまう。従来技術の組み合わせにより安全性は確保できるものの、飽和電解液などの手法を用いない限り現状のLi-ion電池より高いエネルギー密度を得るのが依然として困難である。

(3) ロッキングチェア型デュアルカチオン電池

デュアルカチオン電池のエネルギー密度を向上させるには、電解液の量を最小限に抑えられるLi-ion電池と類似なロッキングチェア型の電池構造が必要である。ロッキングチェア型電池では放電・充電過程において、キャリアのほとんどが正極と負極内に収納されているため、高エネルギー密度の蓄電池に適する。ロッキングチェア型のデュアルカチオン電池を構築するには、2種類のカチオンが同時に正極・負極反応の両方を担う必要があり、図5(b)に示す充放電過程が想定される。充電過程では、正極から Li^+ イオンと Mg^{2+} イオンが放出され、負極上に合金析出する。一方、放電過程では、負極上に析出したLi-Mg合金が溶解し、また正極に挿入される。このような構造が実現できれば、ロッキングチェア型のデュアルカチオン電池が成立できる。

電池の構築にあたって、著者らは特に2つの反応過程に着目し、研究を進めてきた。その1つは、充電過程におけるLi-Mg合金の析出形態である。Liが負極上に電析する条件ではLi金属のデンドライト成長を抑制しないと、電池の安全性は担保されない。前節に述べたように、同時電析する場合には熱力学的に安定な固溶体相が形成されると考えられる。ピーカーセルにおける同時電析実験では、固溶体が平滑な形態を有することを確認しており⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、Li-Mg合金負極を安全に使えることを確認している。もう1つの反応過程は、インターカレーション型正極におけるLiとMgの挿

入・脱離挙動である。ロッキングチェア型構造にするため、正極にはLiだけでなく、Mgも収納・放出できることが必須である。次節では、シェブレル化合物を使ったカチオンの共挿入に関する研究について紹介する。

(4) Li^+ イオンと Mg^{2+} イオンが同時に関与する電極反応

正極における挿入・脱離挙動の調査にあたって、LiとMgの両者が室温で挿入・脱離可能なシェブレル化合物 Mo_6S_8 をモデル電極として用いて、デュアルカチオン系における電極特性を調査した。 Mo_6S_8 は最大4電子分のレドックス反応が可能であり、LiとMgのどちらでも容量(122 mAh g^{-1})と挿入サイトが同じだと報告されている⁽³¹⁾⁽³²⁾。Mg蓄電池の正極材料として、 Mo_6S_8 は室温で良好なサイクル性で作動できる唯一のものであるが、緒言でも述べたように、Mgの固体内拡散の遅さに起因して、その実性能が低下し、容量は $\sim 80\text{ mAh g}^{-1}$ 、放電電位は $\sim 1\text{ V vs. Mg}$ 程度である⁽¹¹⁾。

図6(a)にLi-Mgデュアルカチオン電解液中の Mo_6S_8 作用極のCyclic Voltammetry(CV)実験の結果を示す。CVの結果から 1.5 V から 4 V vs. Li の電位範囲で Mo_6S_8 が $\sim 100\%$ のクーロン効率で放電・充電できることがわかった⁽³³⁾。また、図6(b)に示した定電流放電実験を行ったところ、デュアルカチオン電解液を用いて理論容量まで放電した Mo_6S_8 電極には、LiとMgが約1:1で挿入されていることがICP分析の結果で明らかとなった。さらに、Mgのみの電解液中の放電曲線と比べ、デュアルカチオン系での放電電位が高く、Mg挿入にかかる過電圧が低減されたことが示唆された。これらの結果から、正極材料はLiとMgを同時に収納・放出できることを確認できた。さらに、図5(b)の電池模式図に示したように、負極上にLi-Mg合金の析出・溶解が実現できれば、想定する充放電過程が成り立つ。

Li-Mg合金負極は、析出するLiとMgの比率によって、電極電位がシフトすることが考えられる。LiとMgは標準電極電位がそれぞれ -3.04 V と -2.36 V vs. SHE (標準水素電極)であり、また二元状態図に見られるようにbccおよびhcp相において固溶体合金を形成するため、合金析出の電位はLiとMg単体の電極電位の間位置すると推測できる。図6(c)に正則溶体モデルを用いて、Li-Mg二元系合金の電極電位を計算した結果を示す⁽³⁴⁾。計算の結果から、全組成範囲のLi-Mg合金において、LiはMgより析出・溶解電位が低いことがわかる。充電過程において合金が電析されるためには、負極の電位はLiの析出電位(図6(c)の実線)より低い値が必要である。一方、電池を放電すると、電位が低いLiが優先的に溶解し、正極に挿入される。Li-Mg合金がMg-richな状態になると、Mgの溶解が進み、正極へ挿入される割合が増えると考えられる。

デュアルカチオン電池の充電過程における負極上の合金析出形態を図6(d)に示す。これは、LiおよびMgが1:1で挿入された $\text{Li}_{1.27}\text{Mg}_{1.27}\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正極を用いたコインセルを定電流条件で充電実験を行い、Cu箔集電体上に析出されたLi-Mg合金をSEMで観察したものである。また、比較実

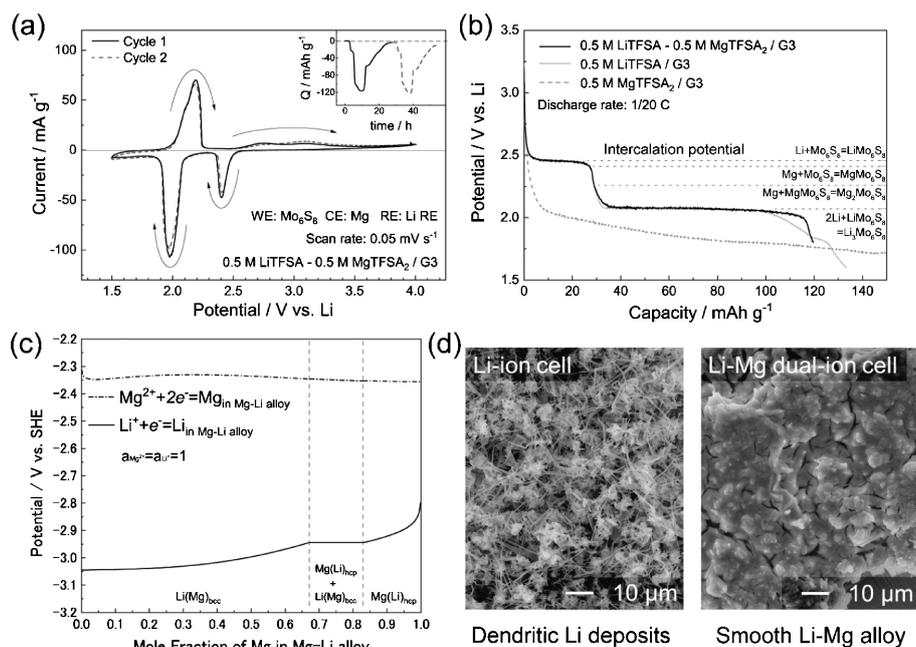


図6 ロッキングチェア型 Li-Mg 蓄電池の電極特性. (a) Mo_6S_8 正極の CV. (b) Mo_6S_8 正極の定電流放電曲線. (c) 正則溶体モデルに基づく Li-Mg 合金負極の電極電位. (d) Li 金属負極電池と Li-Mg デュアルカチオン電池の充電後の負極電析形態.

験として、 LiFePO_4 正極を用いた Li-ion 電池についても同様な実験を行った。写真からも明らかなように、Li イオン単体のみを含む Li-ion 電池と比べ、Li-Mg デュアルカチオン電池の充電過程では Li-Mg 合金のデンドライト成長が抑制されており、安全な合金負極として使用できることがわかった⁽³³⁾。以上のように、Li と Mg の 2 種類のキャリアを併用することによって、正極および負極の両方の電極反応において相乗効果を発揮し、高性能な蓄電池を構築する可能性を示した。

5. 多価カチオンの固体内拡散の促進現象

デュアルカチオン電池は従来の単一キャリア系ではみられない新たな電極特性を示すことが実験的に明らかとなった。これまでの研究結果において特に興味深いのは、デュアルカチオン系における Mg の挿入過電圧が低減される現象である。一般的に、固体内拡散は 1 つのキャリアカチオンがホスト材料の格子間サイトを移動する活性化過程などで評価される。キャリアの挿入に伴い、格子間サイトが占有され、ブロッキングやパーコレーションパスの減少によって、拡散過程が難しくなると考えられてきた。しかし、Li-Mg デュアルカチオン系の結果では、キャリアイオンが空のホストより、Li が先に挿入されたホストのほうが Mg は挿入されやすく、固体内拡散が促進されるメカニズムが存在することが示唆された。本節では、第一原理計算を用いて、デュアルカチオン系における固体内拡散過程を研究した結果について述べる。

Mo_6S_8 ホストは Li と Mg に対して、inner site と outer site の 2 種類のカチオンサイトがある。図 7 に Mo_6S_8 の結

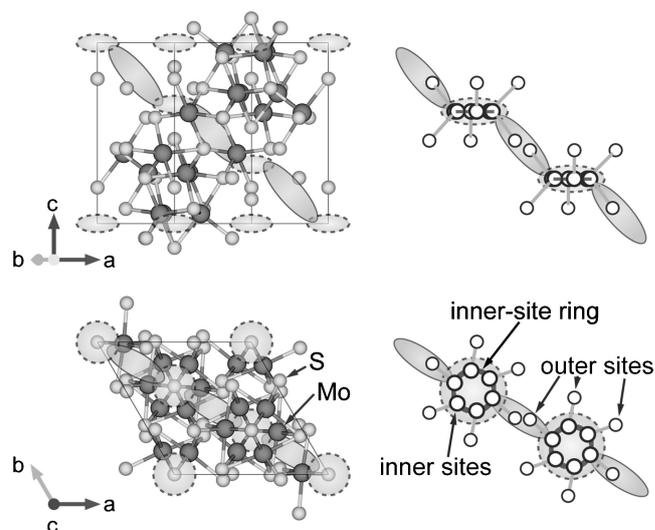


図7 シェプレル相 Mo_6S_8 の結晶構造(左)とカチオンサイト(右)。

晶構造とカチオンサイトを示す。Inner site と outer site はそれぞれ 6 つの等価サイトがあり、カチオンはまず比較的に安定な inner site に挿入される。6 つの inner site を含む inner-site ring では各サイトの占有率が最大 1/6 で、言い換えれば、1 つの inner-site ring にカチオンが最大 1 個挿入されることができ(組成は LiMo_6S_8 と MgMo_6S_8 に相当する)、それ以上に挿入されるカチオンは outer site を占有することになる。拡散パスにおいて、inner-site ring (図 7 の破線で囲んだ円形や楕円形) と outer site (図 7 の実線で囲んだ楕円形) が交互に分布している。

異なる電解液系における固体内拡散挙動の違いを比較する

ため、電気化学実験の結果に基づいて計算モデルを作成し、Nudged Elastic Band (NEB) 法⁽³⁵⁾を用いて、拡散過程の活性化エネルギーを求めた。計算の結果では、LiやMg塩のみの系でもデュアルカチオン系でも、inner siteが占有された組成前後で大きな活性化エネルギーの変化がみられた。図8(a)に Mo_6S_8 ホストにおけるMgやLiの拡散過程、および LiMo_6S_8 ホストにおけるMgの拡散過程の活性化エネルギーの計算結果を示す⁽³⁶⁾。計算において、1つのinner-site ringに位置するLiやMgがouter siteを通過して、隣接しているinner-site ringに移動する過程に着目した。Liと比べ、 Mo_6S_8 でのMg拡散の活性化エネルギーが高く、放電過程において高い過電圧が生じることに一致している。一方、Liが先にinner siteを占めてから、Mgが挿入されホストを移動する場合には、Mg拡散の活性化エネルギーが顕著に低減されることが分かった。図8(b)に第一原理計算で得られた LiMo_6S_8 ホストにおけるLiとMgの協奏的な拡散挙動を示す。LiとMgはおおよそ一定の距離を保ちながら拡散する挙動が見られる。このような協奏的な拡散挙動はデュアルカチオン系におけるMg拡散の活性化エネルギーが低減される原因と考えられる。

同様な活性化エネルギーの低減は、 LiMo_6S_8 ホストでのLiの拡散や MgMo_6S_8 ホストでのMgの拡散など、単一キャリアの場合でも見られており、ホストのキャリア濃度の増加に伴って一般的に起こりうる普遍的な現象だと考えられる。拡散が早いLiの場合、固体内拡散は電池反応全体の律速過程になることが少なく、協奏的な拡散挙動は特に重要でないかもしれないが、Mgなど多価カチオンを用いる蓄電池系では、固体内拡散が律速過程になる場合が多く、希薄なホ

ストでの高い活性化エネルギーが電池反応の進行を妨げる。著者らが提案しているデュアルカチオン電池系では、希薄なホストに拡散しやすい一価カチオンが先に挿入され、その後、多価カチオンが一価カチオンとの協奏的な相互作用により、固体内拡散が促進され、異なるカチオンが同時に挿入・脱離されることを実現できる⁽³⁶⁾。

この現象の一般性について、スピネル型 $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ を用いて調査を行った。作製した LiMn_2O_4 をLiのみの電解液で充電してLiを半分脱離されるものと全部脱離させるものの2種類のサンプルを準備して(図8(c))、Mgのみの電解液中に放電実験を行った(図8(d))。空の $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ ホストに比べ、Liが半分残っている $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ホストのほうが放電電位と容量がともに高く、 Mo_6S_8 と同じ傾向がみられた。これは、熱力学的には空のホストに挿入される電位の方が高いはずであるが、速度論的な理由で過電圧が大きくなり、結局挿入電位が低くなってしまったことを意味している。このような拡散挙動の促進現象は、今後、多価イオンをキャリアとして使う蓄電池構築のために重要な鍵となることが期待される。

6. まとめと今後の展望

エネルギー・環境問題の解決に向けて、新規蓄電デバイスの開発は重要な課題である。Liと比べ、Mg, Ca, Znなどの多価カチオン元素は入手しやすく、大規模な応用に適している。多分野が融合している蓄電池技術の開発において、正極、電解質、負極の開発が並行に推進することが求められている。本稿では、著者らが研究を開始した当初ではほとんど研究がなされていなかった多価カチオンを用いる蓄電池、特

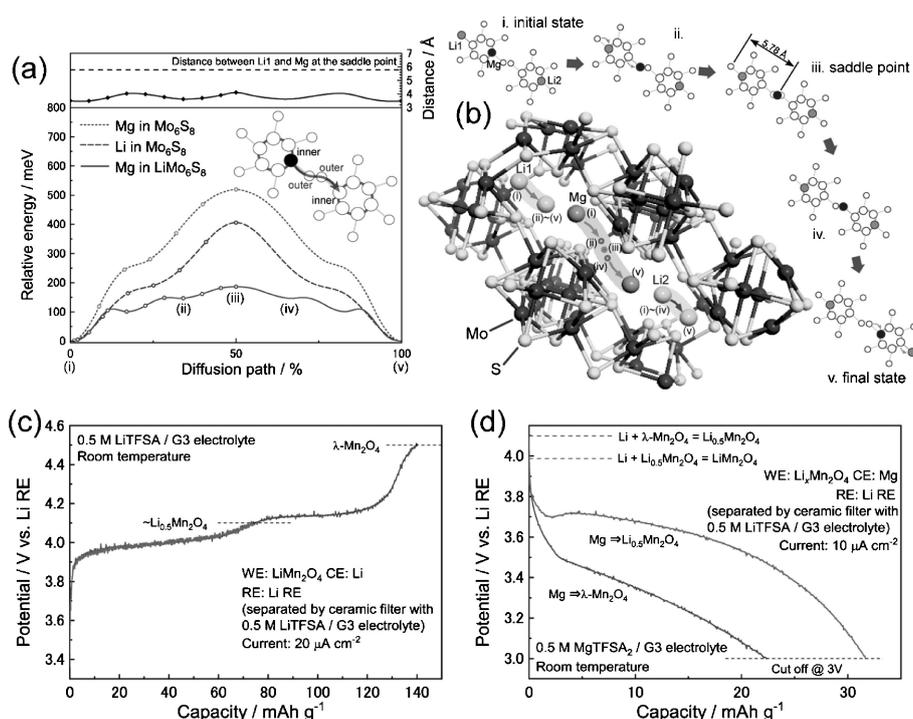


図8 第一原理計算で得られた(a) Mo_6S_8 ホストにおける拡散過程の活性化エネルギーおよび(b) LiMo_6S_8 ホストにおけるMgとLiの協奏的な拡散挙動。(c)Li電解液での LiMn_2O_4 電極の定電流充電実験および、その後(d)Mg電解液での定電流放電実験の結果。

