

(5) ポスター発表

# Li-Mg デュアルカチオン電池系における

P61

## Li<sup>+</sup>と Mg<sup>2+</sup>の拡散挙動

Diffusion behavior of Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in Li-Mg dual-cation battery system

市坪 哲 tichi@imr.tohoku.ac.jp

東北大学金属材料研究所

現在、リチウムイオン電池(LIB)は多くの実用的な用途に広く使用されており、そのエネルギー密度は年々増加しているが、最近では限界に到達しつつある。リチウム金属自体を炭素系負極材料の代替として使用できる場合、LIBは非常に高いエネルギー密度を示すはずであるが、これはよく知られている致命的な問題「充電時におけるリチウム金属のデンドライト電析」のために、現状負極として利用できない。一方、多価金属蓄電池はその比容量の大きさから注目を集めている。たとえば、マグネシウム金属の場合、その容量(約 2200 mAhg<sup>-1</sup>)は現在の炭素系負極材料の容量(約 370 mAhg<sup>-1</sup>)を大きく上回る。また、特にマグネシウム金属電析は非デンドライト形成で起こる傾向があるため、マグネシウム金属自体が負極材料として利用することが期待できる。にもかかわらず、マグネシウム蓄電池(MRB)分野の進歩は非常に遅々としている。理由の1つは、適切な正極が殆ど見つかっていないからである。シェブレル化合物 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>を除き、常温作動できる MRB 用の正極材料は殆どない。しかし、シェブレル化合物の酸化還元起電位は 1.0~1.2 V vs Mg 程度と低く、電極エネルギー密度は 150 mWhg<sup>-1</sup> 未滿となる。したがって、多価カチオンを収容できるより優れた正極材料を見つけ出さない限り、MRB はエネルギー密度の点において LIB を凌ぐことはできない。

このポスター講演では、現在我々が取り組んでいるデュアルカチオン系の蓄電池に関する研究を紹介する。この系では、例えば Li イオンと Mg イオンなどの 2 種類のキャリアが電極反応に利用される[1-2]。活物質内の緩慢な固相拡散は、多価イオンを使用したインターカレーション電極材料の開発において克服すべき重要な課題である。ここでは、電気化学実験と第一原理計算を組み合わせ、二価の Mg イオンの拡散が Li-Mg デュアルカチオン系で著しく促進され、拡散の活性化エネルギーが顕著に低下することを示す[3]。

図1aは Mg のみの電解液と Li-Mg デュアルカチオン電解液中で Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> 正極を定電流放電した結果である。デュアルカチオン系では、Mg イオンは Li イオンと同時に正極に挿入されており、その挿入電位は Mg のみの系より高い。Mg イオンの挿入過電圧の低減は、律速過程である Mg イオンの固体内拡散が促進されていることが示唆された。電気化学実験の結果に基づき、拡散過程をモデル化し、第一原理計算を用いて調査した結果、デュアルカチオン系において、Mg イオンは Li イオンとの協奏的な拡散挙動が観測され(図 1c)、それによって、拡散過程の活性化エネルギーが顕著に低減

されたことが明らかになった(図 1d)。

このように、デュアルカチオン系の導入は、多価イオンを利用して高エネルギー密度蓄電池を構築するための一つの有望な方法と言える。今後はイオン伝導機構の体系的な理論説明及び一般性の調査とともに、デュアルカチオン電池のデバイスとしての実用化を試みる。

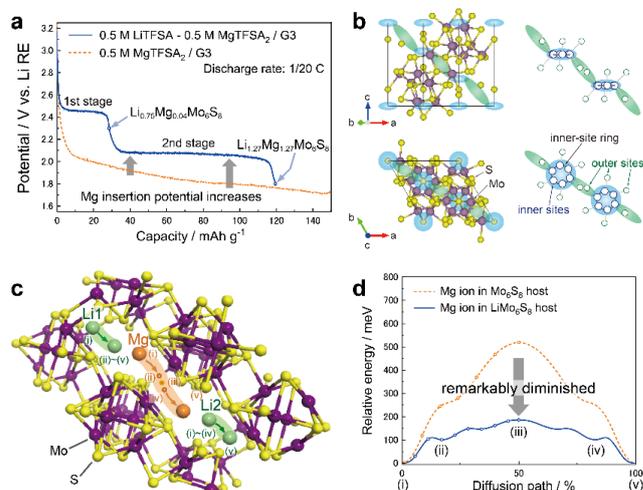


図 1 (a) Li-Mg デュアルカチオン電解液中の Mg 挿入過電圧の低減。(b) Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> のホスト構造及びカチオンサイト。(c) 第一原理計算で観測した Li<sup>+</sup>と Mg<sup>2+</sup>の協奏的な拡散挙動。(d) Mg<sup>2+</sup>単体の拡散に比べ、デュアルカチオン系における Li<sup>+</sup>と Mg<sup>2+</sup>の協奏的な相互作用により、Mg<sup>2+</sup>拡散の活性化エネルギーが顕著に低減される。

**[共著者(所属)]**

李 弘毅(東北大学 金属材料研究所)

**[関連プロジェクト]**

科学研究費助成事業 基盤研究(S) no. 18H05249

**[参考文献]**

- [1] T. Ichitsubo et al, J. Mater. Chem. A 3, 10188(2015).
- [2] H. Li, T. Ichitsubo et al, J. Mater. Chem. A 5, 3534(2017).
- [3] H. Li, T. Ichitsubo et al, Adv. Energy Mater. 8, 1801475(2018).

**[関連 WEB]**

[1] Press release:

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/results/detail---id-1035.html>

(協奏的動きがもたらす多価イオン拡散の促進現象を発見)