

実用電池材料開発におけるイオニクスとエナジェティクス

(東大院・工) ○山田 淳夫

Ionics and Energetics in Practicable Battery Materials

Atsuo Yamada

^ADepartment of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Firm scientific body of knowledge accumulated to date on very practical electrode material LiFePO₄ will be reviewed, followed by introduction of “liquid Madelung potential” in electrolytes that can be an important rational concept in designing future battery systems.

1. 緒言

EV 用途を中心に、市場占有率 50%を超えるまでに成長しつつ、さらなる急速な実用化が進むリン酸鉄リチウム正極の開発過程でカギとなった、イオン・ポーラロン伝導機構やその影響因子としてのインターハイドロゲン相図に焦点を当て、電子状態や光学的性質、状態間遷移理論との相関を含めて高度に整備された材料科学的知識体系を包括する。また、電池の構成要素である電極と電解液はともに凝集系であるが、固体科学分野で凝集駆動力を記述する主要基本概念であるマーデルングエネルギーを液体系に拡張して講演者が提唱した「液相マーデルングポテンシャル」が、次世代電池設計において極めて重要な基盤的指針を与えることを指摘する。

2. LFP の科学

リチウムイオン電池用正極として最初に実用化されたのは LiCoO₂ で、僅かなリチウム引き抜きによって半導体-金属転移が誘引され、実質的に金属状態 (10 S/cm 以上) で機能する。一方、LiFePO₄(LFP) では鉄サイトに局在したスマートポーラロンによるホッピング伝導が僅かに起こるのみの絶縁体 (10^{-9} - 10^{-11} S/cm) であり、当初実用電極として機能しないと言われていた。これに対し講演者は、低温合成による粒成長抑制と炭素導電助剤との高度複合化により、室温での理論容量動作に初めて成功した¹。ナノ複合化による絶縁体への電極活性の付与は、キャリア伝導パスの最短化を意図したものであったが、以下に記す通り、実際にはイオン伝導機構やインターハイドロゲン相図の変化も大きく関わっていることが後の研究で解明された。

構造中の多面体の連結様式からは、b 軸方向、および c 軸方向への 2 種類の経路が予測される。

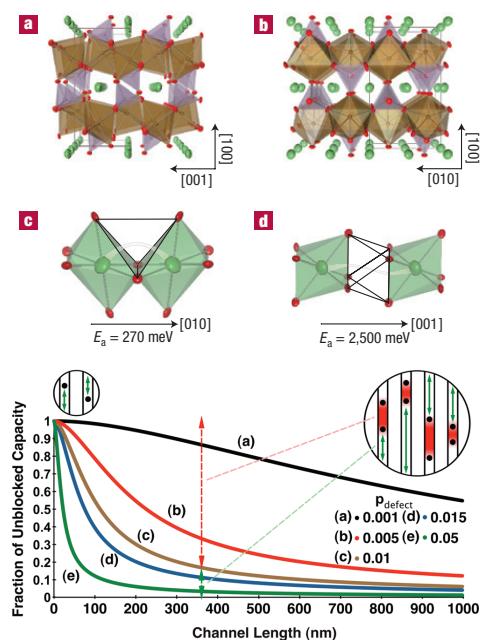


Figure 1 One-dimensional lithium diffusion in Li_xFePO₄² and fraction of unblocked capacity as a function of defect density and particle size⁴.

しかし、c 軸拡散の中間状態である 6 配位サイトは 2 つの PO_4 四面体と面共有しており、強いクーロン反発力が働くため、リチウムは存在しにくく、実際には、稜共有の LiO_6 八面体 1 次元鎖に面共有で隣接する空の 4 配位サイトを経由した b 軸方向が支配的である。このことは、実験的には講演者によるリチウムイオンのみを動的に活性化した環境下での中性子回折による伝導経路可視化²、理論的には Nudged Elastic Band 法を用いた移動障壁の異方性導出によって証明された³。1 次元のイオン伝導経路は $\text{Li}-\text{Fe}$ アンチサイト欠陥の生成により容易にブロックされ、単一粒子内で 2 個以上の欠陥が存在すると、挟まれた多くのリチウムサイトは電荷貯蔵サイトとして機能しなくなる。有限温度で欠陥の生成を完全に抑制するのは困難であるため、粒成長を制御して伝導経路あたりの欠陥を 1 個以内にすることが、現実的な施策のひとつとして指摘されている⁴。

伝導キャリア・欠陥導入戦略がポーラロン・リチウム伝導向上の双方に対し重要である。講演者は、 Li_xFePO_4 は室温において $\alpha < x < 1-\beta$ の領域に溶解度ギャップを有し、その外側に二つの固溶領域 $0 < x < \alpha$, $1-\beta < x < 1$ が存在する典型的な 2 元系相図により記述され、伝導キャリアや欠陥が充放電中に自然注入されていることを提示した⁵。粒子径の減少とともに溶解度ギャップが縮小すると同時に両端の固溶領域が拡大し、これに伴い注入キャリア・欠陥密度も増加する⁶。これは、2 相分離界面が整合界面であるとの前提の下、分離界面エネルギーの寄与増大に伴い、系がより混合傾向に向かうことに起因する。400°C 以上の高温においては全組成領域において固溶体となるが、 $x=2/3$ に共晶組成が存在する。 $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ は急冷処理により準安定相として室温で単離可能であり、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の電荷秩序配列による超格子構造⁷、可視光領域の吸収バンド出現⁸、約二桁の導電性向上⁹など多くの特徴的物性が抽出された。準安定相としての固溶状態は、温度上昇によるエントロピー駆動のみならず、急速充放電時に誘起される非平衡相としても *In-situ* 測定により検出され、その重要性が再認識された¹⁰。

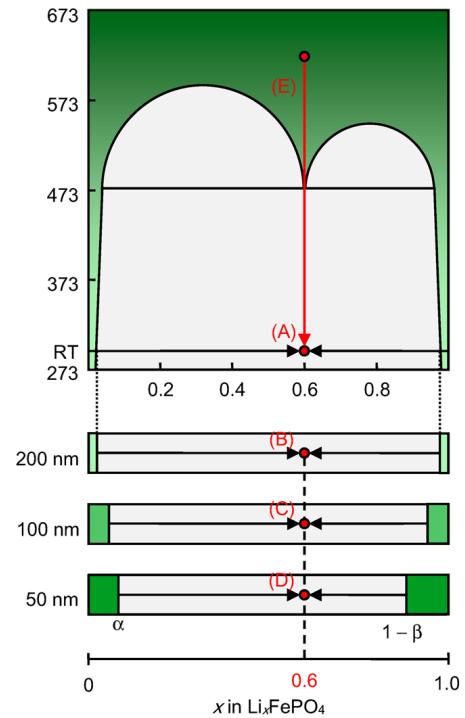


Figure 2 Phase diagram of Li_xFePO_4 and its dependence on particle size at room temperature with miscibility gap (white region) and solid solution domain (green region).⁸

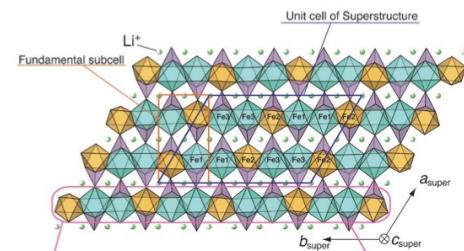


Figure 3 Superstructure of metastable $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ with charge ordering.⁷

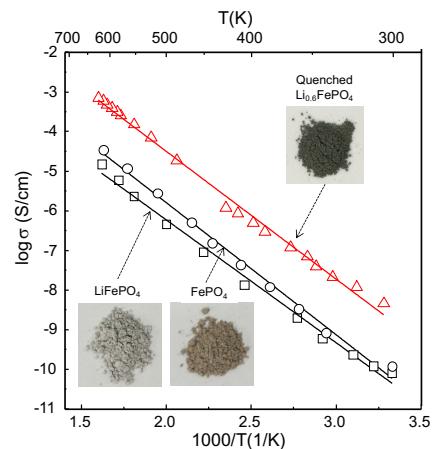


Figure 4 Arrhenius plots of conductivity of LiFePO_4 , FePO_4 , and metastable $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$, with electrochromic coloration induced by intervalence charge transfer transition.^{8,9}

3. 液相マーデルングポテンシャルと電極電位

講演者らは蓄電池電解液の設計において、濃度を積極的に制御因子として扱うことや、有機合成化学者との協働による新規溶媒の合成¹⁴などを通じて、構造・機能双方における多様性を大きく拡大すると共に、その材料科学のフロンティアを開拓してきた¹¹⁻¹⁴。多様性を一気に拡大する中で見いだされた重要な現象の一つが「電極電位が電解液に依存して大きくシフトしその振幅は0.7Vを超える」ことである¹⁵。当然、この巨大な電位シフトは電極特性に大きな影響を与える。例えばFig. 5は、内部電位標準にフェロセンを採用し、74種類の電解液に対するリチウム析出溶解反応電位の変化とクーロン効率を整理したものであるが、反応の高電位化(還元力の低下)にともない電解液との副反応が抑制され、クーロン効率が系統的に向上している¹⁵。

この巨大な電位シフトの原因を探るため、分子動力学計算や量子化学計算などを網羅的に適用することで電解液のさまざまな特徴量を抽出した上で、実験的に得られる電極電位に対する影響度を機械学習により評価した。その結果、電解液中のリチウム間距離、リチウム-アニオン間距離に関わる構造要因の影響度が極めて高い一方で、リチウム-溶媒間距離に関わる構造要因や、組成、電子状態、分子物性

などに関わる要因は影響度が低いことが解った¹⁵。イオン間相互作用の突出した影響度の高さと、電極電位が電解液中のリチウムイオンの安定性と熱力学的に直接対応することを鑑み、講演者は固体化学におけるマーデルングポテンシャルの概念を電解液系のエナジエティクスに拡張可能と考察した¹⁶。

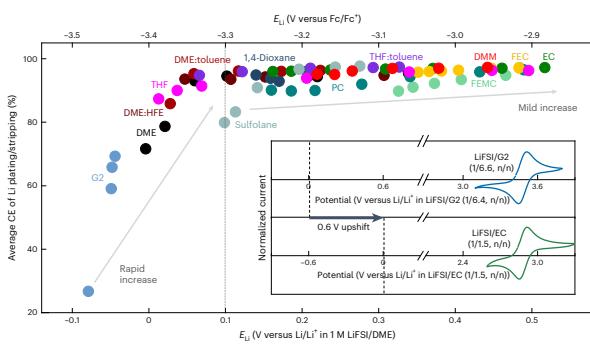
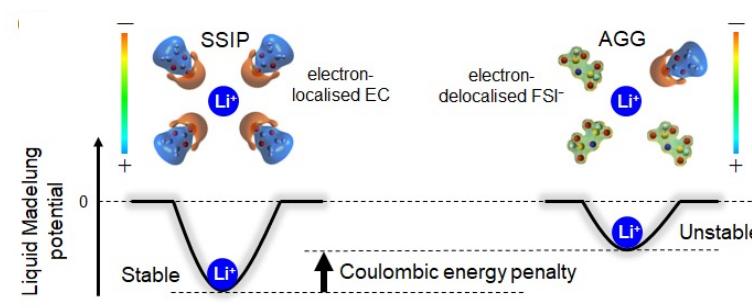


Figure 5 Coulombic efficiencies (CEs) of Li plating/stripping depending on the electrode potentials of Li

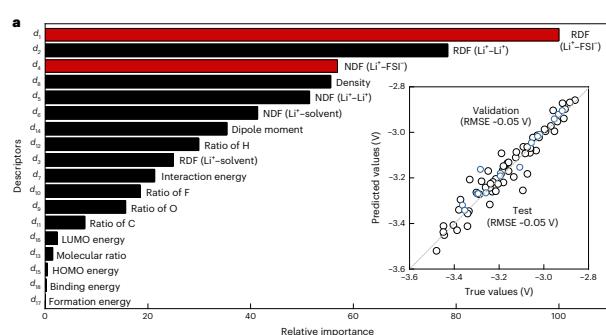


Figure 6 Normalised prediction function coefficients (relative importance of descriptors) obtained from machine-learning-based PLS regression analysis for lithium electrode potential¹⁵.

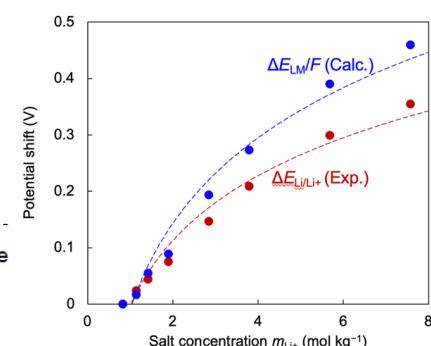


Figure 6 (Left) Mechanism of potential upshift: Coulombic energy penalty caused by a change in the dominant local coordination from electron-localized EC to electron-delocalized FSI⁻. (Right) The experimental electrode potential upshift ($\Delta E_{\text{Li}/\text{Li}^+}$) and the calculated values from liquid Madelung potential ($\Delta E_{\text{LM}}/F$; F : Faraday constant), designated as the shift from the lowest concentrations¹⁶.

電解液中で Li^+ イオンが感じる静電ポテンシャル「液相マーデルングポテンシャル」は、古典分子動力学（MD）計算を用いて、すべての構成原子に割り当てられた点電荷についての時間平均および空間平均により容易に求めることができる¹⁶。液相マーデルングポテンシャルの変化分を電位シフトに換算した結果、実験結果をよく再現した（Fig. 6）¹⁷。電位シフトの物理的本質は、 Li^+ イオンの配位子が、電子が酸素原子に局在化した溶媒から、分子全体に非局在化したアニオンに置換されることによる静電エネルギー損失である（Fig. 6）。これは、 Li^+ イオン活量の上昇を意味し、電池システムの中で負極・正極のレドックス電位は同量アップシフトするため、通常の実験系で観測される起電力は減少しないことに留意する必要がある^{11,17}。

上記、正極・負極電位の平行シフト（電解液構造制御）と電位窓シフト（電解液電子状態制御）の双方を巧妙に織りこんだ電池全体の俯瞰設計を行うことで、高電圧・高容量・コバルトフリーを同時実現する理想的元素戦略電池（ SiO_x 負極/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極）の超安定動作が達成された¹⁷。

4. 総括

LFP は既に教科書にも載っている実用材料であり、今後の爆発的な市場拡大も確実視されている状況であるが、その機能の背後には高度に体系化されたイオニクスとエナジエティクスについての知見が蓄積されている。その黎明期から最前線で基礎研究に携わることのできた講演者は大変幸運であった一方、これだけ有望な技術の大規模実用化開発がほぼ海外でのみ展開されてきた原因については、一考の余地がある。

電解液中のイオン間相互作用による電極電位の定量解釈については、希薄系において Debye-Hückel 理論が確立しているのに対して、高濃度領域では適切なモデルが存在しない。ここに、講演者がイオン凝集系としての固液共通性に着目して導入した「液相マーデルングポテンシャル」は、従来の電気化学理論で説明困難な巨大な電極電位シフトに明確な定量性を与えた。この現象に留意して電池システム全体のポテンシャルダイアグラムを最適化することが、次世代電池設計において極めて有効である。

参考文献

1. A. Yamada, S.-C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A224 (2001)
2. S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Natuer Mater.*, 7, 707 (2008)
3. D. Morgan, A. V. der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A30 (2004)
4. R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder, *Nano Lett.*, 10, 4123 (2010)
5. A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nature Mater.*, 5, 357 (2006)
6. G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, M. Yamashita, T. Ida, A. Yamada, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 395 (2009)
7. S. Nishimura, R. Natsui, A. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 8939 (2015)
8. S. Furutsuki, S.-C. Chung, S. Nishimura, Y. Kudo, K. Yamashita, A. Yamada, *J. Phys. Chem. C*, 116, 15259 (2012)
9. J. Lu, G. Oyama, S. Nishimura, A. Yamada, *Chem. Mater.*, 28, 1101 (2016)
10. H. Liu, F. C. Strobridge, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas, C. P. Grey, *Science*, 344, 1252817 (2014)
11. Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, *Nature Energy*, 1, 16129 (2016)
12. J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, E. Watanabe, K. Takada, Y. Tateyama, A. Yamada, *Nature Energy*, 3, 22 (2018)
13. Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, A. Yamada, *Nature Energy*, 4, 269 (2019)
14. Q. Zheng, Y. Yamada, R. Shang, S. Ko, Y.-Y. Lee, K. Kim, E. Nakamura, A. Yamada, *Nature Energy*, 5, 291 (2020)
15. S. Ko, T. Obukata, T. Shimada, N. Takenaka, M. Nakayama, A. Yamada, Y. Yamada, *Nature Energy*, <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01144-0> (2022)
16. N. Takenaka, S. Ko, A. Kitada, A. Yamada, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1830373/v1> (2022)
17. S. Ko, X. Han, T. Shimada, N. Takenaka, Y. Yamada, A. Yamada, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1759356/v1> (2022)