

C H E M I S T R Y

化学

FEBRUARY
2021
Vol.76

2

研究物語 • Research story

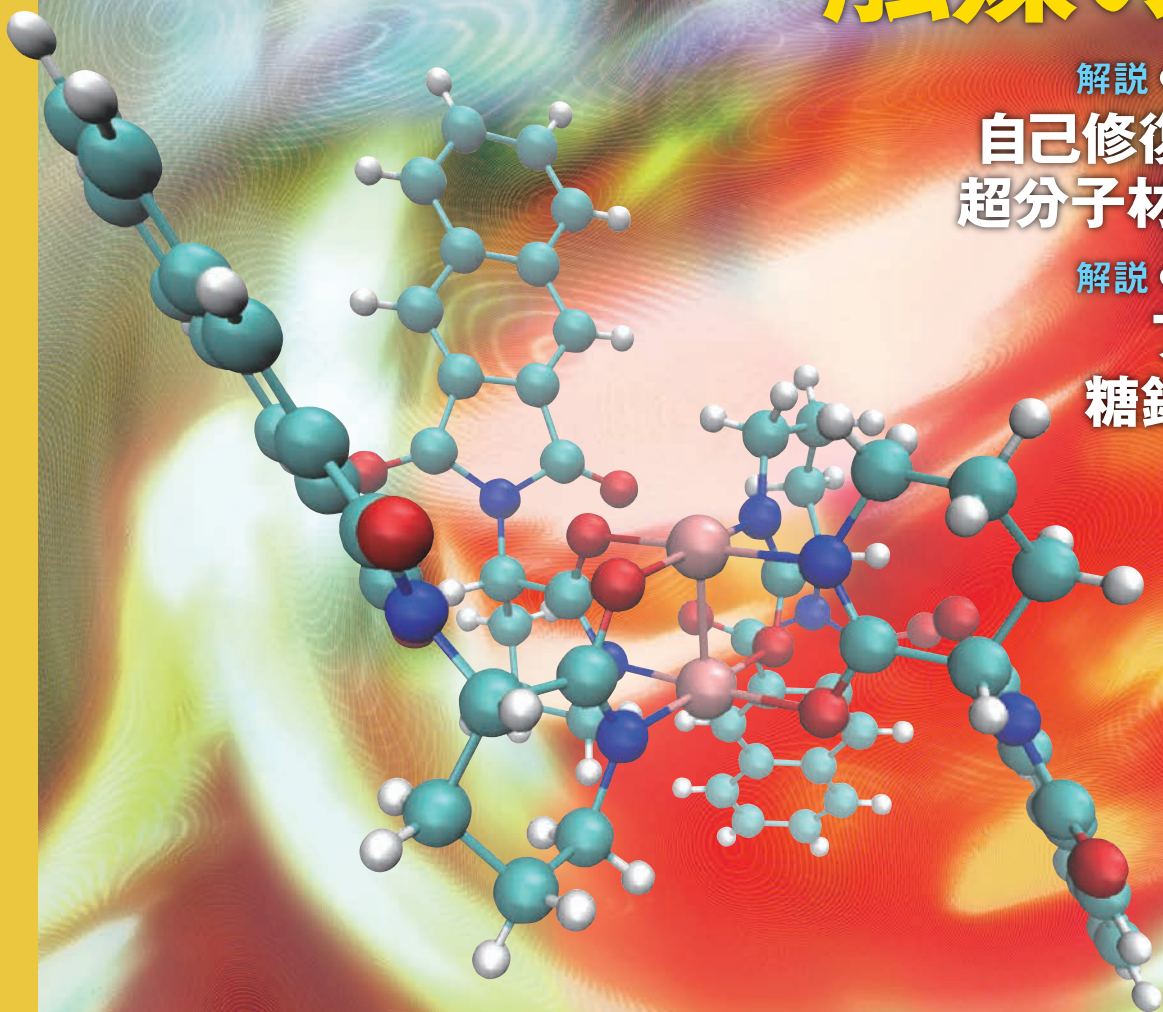
キラル外輪型 二核ルテニウム 触媒の創出

解説 • Research article

自己修復する強靱な
超分子材料の新展開

解説 • Research article

フラレンが
糖鎖を見分ける



リチウム蓄電池用合金負極のサイクル特性向上 —合金化に伴う巨大体積歪をいかに回避するか？

市坪 哲・李 弘毅

東北大学金属材料研究所

リチウム蓄電池の高エネルギー密度化と低コスト化を目指して、合金負極材料の体積歪の発生を回避する方法が模索されている。材料組織学的な検討により、その解決策が見いだされた。

リチウムイオン電池の高容量化への課題

リチウムイオン電池はほかの蓄電池よりも高いエネルギー密度をもち、スマートフォンやノートパソコンをはじめとした携帯電子機器や家電機器の電源などに使用されており、現代社会に欠かせないデバイスである。その多大な貢献から、2019年のノーベル化学賞の授賞テーマに選ばれたことは記憶に新しい。一方で、電気自動車の動力源や再生可能エネルギーの安定供給のための蓄電デバイスなどへの展開も大きな期待が寄せられているが、そのためにさらなる高容量化が求められている。

リチウムイオン電池は化学エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する蓄電池(二次電池、充電電池)であり、名称のとおり、リチウムイオン(Li⁺)が正極・負極間を移動することで充放電する。現在の負極として使われているのはおもに炭素系材料であるが、電池のさらなる高容量化のために、シリコン(Si)、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)などの合金系負極が開発されてきている。しかしこれらの材料は、より多くの

Liを収納して高容量となる一方で、充放電時に2~4倍も膨張・収縮し、内部の電極構造が崩れやすく、これが実用化に立ちはだかる壁となっていた。

筆者らは最近、住友化学(株)との連携研究において、材料組織学的見地から高純度アルミニウム箔の硬度を最適化することにより、課題となっていた充放電時の負極材料の体積膨張を制御できることを見いだした¹⁾。本稿では、歪が蓄電池系電極反応に及ぼす影響を解説し、とくに合金負極材料に注目して、どのように構造劣化を制御したのかを紹介する。

電極材料の構造劣化問題

インターカレーション機構をとる蓄電池の電極材料については、リチウムイオン電池の場合、正極は約150 mAh g⁻¹、現在主流の炭素負極は370 mAh g⁻¹程度と小さい。そのため電池のエネルギー密度を上げるために、より高容量の電極材料の開発が行われているが、キャリアイオン(Li⁺)の収納量が大きくなるほど、それとトレードオフで材料の体積が膨張して大きくなり(体積歪という)、これにより生じる歪エネルギーが材料内部に蓄積される。この歪エネルギーは電極上でのリチウム化合物形成の化学的駆動力を凌駕するほど大きくなり、最終的には自壊することで歪解放してリチウム化合物

用一語一解一説

インターカレーション機構 リチウムイオン電池は充電時には正極材料(LiCoO₂など)からLi⁺が脱離し、周囲を満たす電解質溶液(電解液)を介して負極に輸送され、黒鉛のグラフェン層の隙間に挿入する。一方、放電時はその逆方向、つまり黒鉛のグラフェン層の隙間からLi⁺が脱離して、正極に挿入する。電池内部のLi⁺の移動に伴って、電子が外部回路を移動し、化学エネルギーと電気エネルギーの変換を実現する。このように、分子やイオンが分子集団の空隙に可逆的に脱挿入される機構をインターカレーション機構という。

いちつぼ・てつ ● 東北大学金属材料研究所教授、2000年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、〈研究テーマ〉相転移・構造制御による新材料開拓、〈趣味〉ピアノ演奏、将棋

リ・コウキ ● 東北大学金属材料研究所特任助教、2019年東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了、〈研究テーマ〉エネルギー材料、電気化学、第一原理計算、〈趣味〉ゲーム、読書

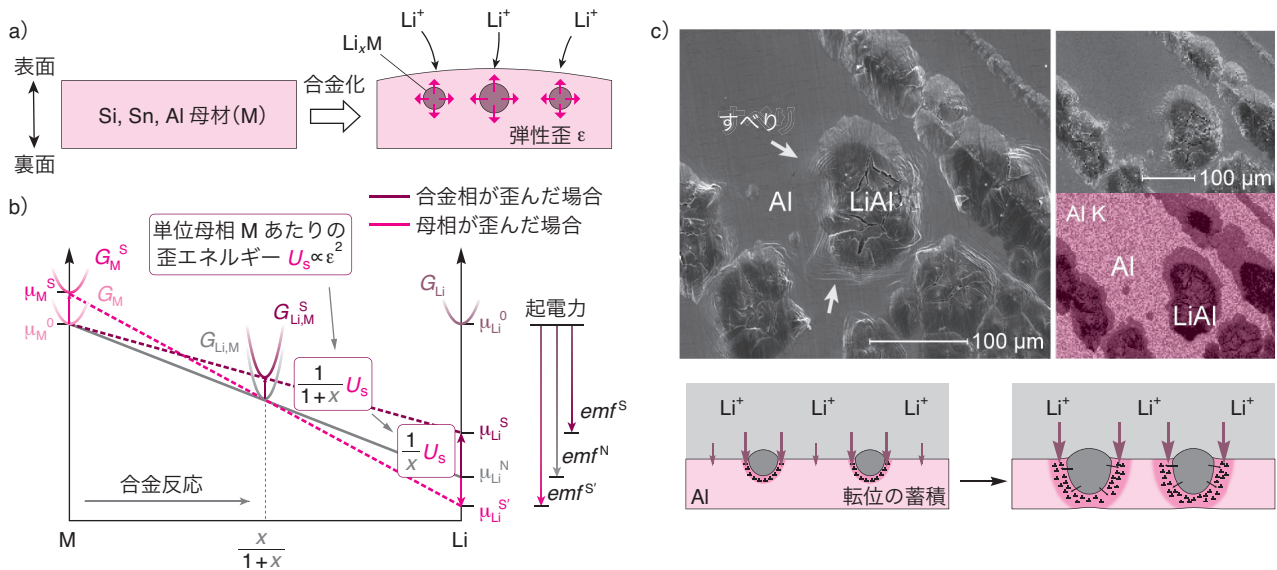


図1 化学ポテンシャルとAlの局所リチウム合金化

a) リチウム合金化反応の模式図。充電過程において負極上でLi⁺がLiに還元され、マトリクス相と合金化する。b) 体積膨張に伴う歪エネルギーによる自由エネルギーと起電力の変化。c) 上：柔らかい高純度Al（純度99.99%）圧延箔を2%リチウム合金化したあとの表面形態とAlの濃度分布，下：LiAl合金相成長の模式図。

を形成するようになる。これが電極材料のサイクル特性（充放電できる回数）を乏しくさせていた。

たとえば、冒頭で紹介したSi（約4000 mAh g⁻¹）、Sn（約990 mAh g⁻¹）、Al（約990 mAh g⁻¹）などの合金系負極材料の場合、リチウム合金化に伴ってマトリクス相（母相）単位原子あたりの体積が200～400%に増加し、マトリクス相と生成相（リチウム合金相）が二相分離しながら反応が進むため、この体積膨張に起因する体積歪が構造劣化を顕著に引き起こしてしまっていた。

電気化学反応に歪が及ぼす効果とは？

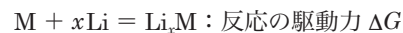
まずは電極電位に及ぼす弾性歪の効果を考える。図1(a)に示すように、リチウム合金化反応が二相分離で進むということは、組織学的にはマトリクス相(M)中にリチウム合金相(Li_xM)が析出するということである。このときLi_xMはM 1 molあたりの体積が増加しているため、M中に生成する際に大きな弾性的な歪を生じる。この場合、反応の駆動力には、純粋な化学的自由エネルギー変化に加えて弾性歪エネルギーを考慮することが必要となる。弾性歪エネルギー計算の詳細は村によるテキスト²⁾を参考にされたい。ここでは、その計算された数値をどのように取り扱うかを述べる。

合金相が析出する際には、生成相も歪むが周囲のマトリクス相にも歪を与える(図1a右)。このとき、弾性歪エネルギー

U_s は次式で与えられる。

$$U_s = \frac{1}{2} \int_D \sigma_{ij}(x) \varepsilon_{ij}(x) dx = -\frac{\Omega}{2} \sigma_{ij}(\Omega) \varepsilon_{ij}^*$$

ここで、 σ_{ij} は位置ベクトル x における応力テンソル、 ε_{ij} は x における歪テンソル、体積積分は空間全体Dで行う。この体積積分の式からもわかるように、弾性歪エネルギーは全空間における総和となる。Eshelbyの楕円体介在物理論によれば、空間積分は最終的には無応力相転移歪 ε_{ij}^* をもつ領域の体積 Ω と析出物内部の応力テンソル $\sigma_{ij}(\Omega)$ を用いて表現される²⁾。 Ω はM元素(Si, Sn, Al) 1 molを含むモル体積を用いる。この歪エネルギーの発生は、無限マトリクスM中で1 molのMが関与する次の合金化反応、



が起こったときに生じ、析出物が生成したことによるエネルギー増分となるので、「析出物がもつ弾性歪エネルギー」とみなすことができる。その結果、図1(b)に示すように、弾性歪エネルギーを考慮したときには、自由エネルギー曲線は上側にシフトし、Liの化学ポテンシャルが上昇する(図1b中央の茶色の放物線)。より定量的には、弾性歪エネルギーの考慮のなし(N)およびあり(S)のそれぞれの場合における起電力 emf は、次式で与えられる³⁾。

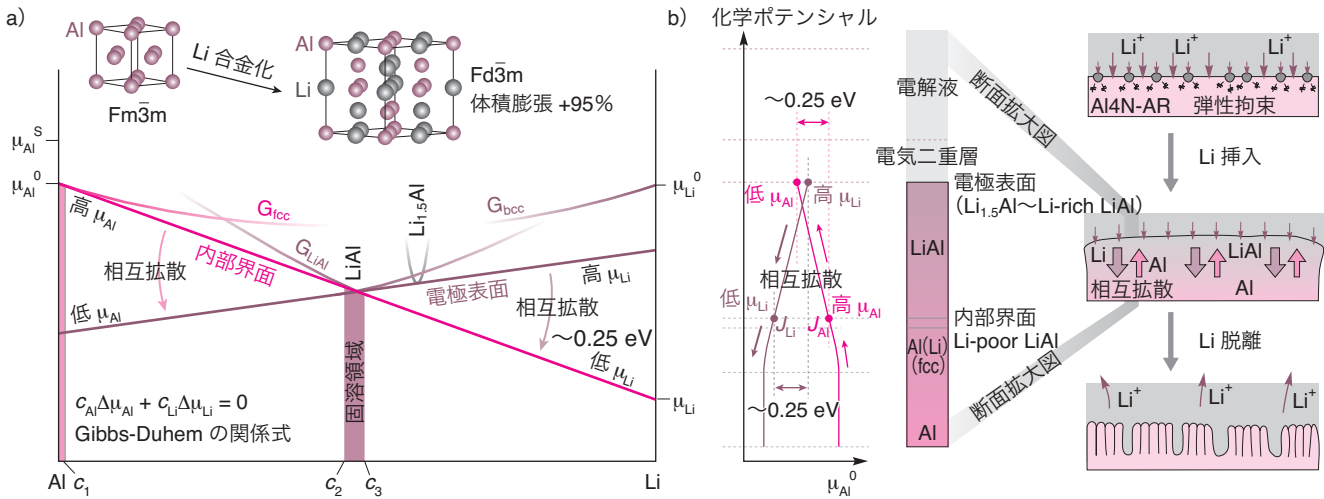


図2 LiAl系の化学ポテンシャル図と一方向成長機構
 a) 室温における Al-Li 二元系の自由エネルギー曲線, b) LiAl 合金相と Al マトリクス相の硬度がバランスを取れた場合の合金反応機構.

$$emf^N = -\frac{\mu_{Li}^N - \mu_{Li}^0}{F} = -\frac{\Delta G}{xF}$$

$$emf^S = -\frac{\mu_{Li}^S - \mu_{Li}^0}{F} = -\frac{\mu_{Li}^N - \mu_{Li}^0}{F} - \frac{U_S}{xF} = -\frac{\Delta G + U_S}{xF}$$

U_S は常に正なので、実際の起電力は化学的自由エネルギーのみを考慮した場合よりも目減りする (図 1b 右の茶色矢印). このようにリチウム合金化反応における弾性エネルギー障壁は、起電力を減少させる方向に働くことから、化学的自由エネルギーから想定される起電力値よりも低くなるため、歪を解放しにくいバルク材を扱うときにはとくに重要になってくる. ちなみに、LiAl の形成 ($x = 1$) において、塑性変形 (外力を取り去っても残る変形) が許されないと仮定し、すべてが弾性エネルギーとして系に蓄えられて生成する際には、歪エネルギーはおおよそ 67 kJ mol^{-1} となり、化学的駆動力 38 kJ mol^{-1} を超えるので、マトリクスなどの塑性変形や破壊を伴わなければ LiAl の生成は不可能となる. 充電の際には M (Al) 中に Li を挿入させる必要があるが、歪場の影響により挿入電位が 0 V 近傍、あるいは負値になる可能性もあるため、その場合には Li のデンドライト形成が生じてしまう.

また、 Li_xM の生成時に M が転位すべりにより塑性変形を起こすと、一般的には図 1 (c) のように変形転位が導入され、生成相の周囲にも大きな弾性歪が生じる. この場合には、図 1 (b) に示すように、歪んだ M (自由エネルギーが上昇した状態) に挿入する場合の Li の化学ポテンシャルはより低くな

り、リチウム合金化が局所的に集中することになる. このことにより、電極板にはうねりなどが発生し最終的には破壊に至る³⁾.

マトリクス元素の拡散駆動による合金相の一方向成長

前述のように、合金負極材料における弾性エネルギーの影響は想像以上に甚大であり、なんとかしてこの影響を回避しなければ、電極材料として利用することは不可能といえる. この一つの解決法としては、活物質材料のナノ化があげられる. すなわち、合材電極として利用する活物質粒子をナノ粒子にする、あるいはナノポーラス化することにより、巨大な歪場の緩和を目指すのである. 簡単にいえば、50%の空隙率にしておけば、+100%の膨張を吸収できる. 実際に、ナノポーラス化によって Si のサイクル寿命が劇的に上昇することを筆者らは以前に示している⁴⁾ ので、これは普遍的かつ有効な一つの方法といえる. しかし、活物質の作製には手間がかかり、また粒子を担持して合材電極を作製するうえでの困難さも付きまとう. そのため、最も望まれることは、Si, Sn, Al などの電極板をそのまま使用し、巨大歪を回避しながらリチウム合金化することである. ここで、板材をそのままリチウム合金化できるかどうか、という点に論点を置く.

実は、Si や Sn は単体では難しいが、Al では巨大歪を回避することが可能であった. そのおもな二つの理由を図 2 を使って概説する. 一つは、マトリクス相の機械的強度が生

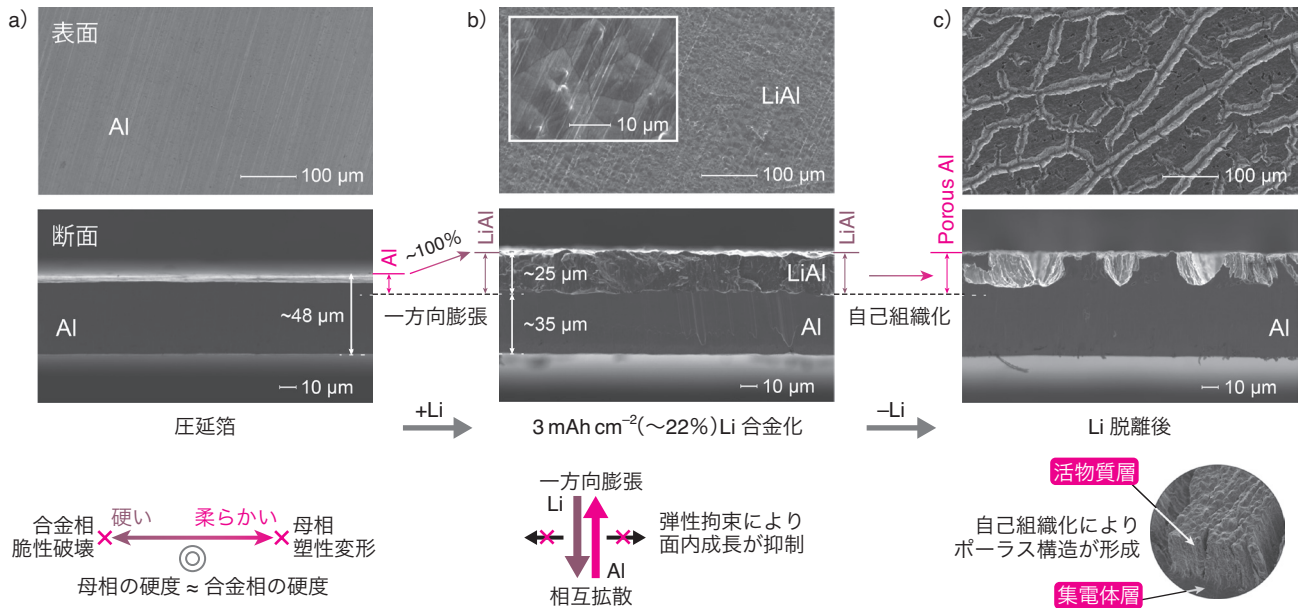


図3 リチウム合金化前後および脱離後の組織形態

a) 純度 99.99% の Al 圧延箔負極, b) 理論容量の約 22% リチウム合金化後, c) Li 脱離後.

成する合金相の強度とバランスが取れること、そしてもう一つは、図 2 (a) の化学ポテンシャル図にあるように、LiAl 化合物には非化学量論組成(ちょうど Al と Li の組成が 50 : 50 の組成のみではなく、たとえば 49 : 51 から 51 : 49 まで組成範囲)が許されていることである。「機械的強度でバランスが取れる」というのは、図 2 (b) に示されるように、マトリクス相を塑性変形させずに LiAl 相が表面に隆起して生成している状況を意味している。このとき、図 2 (a) の自由エネルギー曲線図からわかるように、LiAl 上にさらに Li が挿入されるよりも、マトリクス相に均一に Li が挿入されるほうが化学ポテンシャルの観点から起こりやすく、それゆえ表面均一に LiAl 粒子が生成することになる。

次いで、表層に LiAl が形成されたあとにさらに Li 挿入をさせる場合、Al マトリクス相側では Li は Poor であり、逆に電解液側では Li は Rich になる。これが LiAl 単相内で組成幅をもつことの利点となる。このとき、Al および Li の化学ポテンシャルは、それぞれ両側において異なり、図 2 (b) の断面拡大図に示すような化学ポテンシャル勾配により、LiAl 単相内で相互拡散が可能になり、Al は内側から電解液側へ、Li は電解液側から Al 内部側へ移動し、一方向に LiAl が成長できるようになる(図 3 a, b)。これが巨大歪をマトリクス相内部に発生させない機構となる。このように、熱力学および速度論という材料組織学に基づいて、マトリクス元素

がもとの場所に留まらないで電解液側・対極側に逃げられる原理が構築された。その後のリチウム脱離時の自己組織化現象により、図 3 (c) に示すように電極板はポラス構造化し、サイクル特性における体積膨張収縮を繰り返しても構造劣化が起こらないようになる。

以上の機構により、高純度の圧延 Al 箔を集電体と活物質を兼ねた一体型の負極として使用することが可能になり、リチウム蓄電池やデュアルカチオン蓄電池の高エネルギー密度化と低コスト化が期待できる。今後は、ほかの金属負極板において、ここで述べた巨大歪回避機構のより一層の普遍性を探りたい。

謝辞：本研究は、住友化学株式会社との共同研究によってなされたものであり、共同研究者の山口滝太郎氏らに感謝する。また、本研究の一部は、科学研究補助金基盤研究(S)18H05249の支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) H. Li, T. Yamaguchi, T. Ichitsubo et al., *Nat. Commun.*, **11**, 1584 (2020).
- 2) T. Mura, "Micromechanics of Defects in Solids, 2nd rev. ed.," Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1987).
- 3) T. Ichitsubo, S. Yukitani, K. Hirai, S. Yagi, T. Uda, E. Matsubara, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2701 (2011).
- 4) T. Wada, T. Ichitsubo, H. Kato et al., *Nano Lett.*, **14**, 4504 (2014).