

異方的イオン拡散制御に基づく 多価カチオンのインターカレーション

岩 崎 秀*

Intercalation of Multi-valent Cations Based on Anisotropic Ion Diffusion Control Technique

Suguru IWASAKI*

This study performed an intercalation of magnesium ions into WO_3 based on anisotropic ion diffusion control (ADC) technique. Under ambient pressure, ADC treatment caused a phase transition from WO_3 to WO_2 , but this was not observed under high pressure. Additionally, it was demonstrated that Ti-mixed $\text{Mg}_{0.35}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_2(\text{PO}_4)_3$ (MZP) functioned as Mg ion source, and that Ti mixing enhances the amount of Mg introduction. To utilize the “pressure effect” more effectively, it is necessary to establish a novel academic field called “high-pressure solid-state ionics”, which elucidates and utilizes ion dynamics under pressure.

1. 緒言

エネルギー貯蔵デバイスは、現代のエネルギー社会の根幹を担っている。特にイオン伝導性固体のイオンダイナミクス(拡散・挿入・脱離)を最大限に活用した全固体二次電池は、研究開発の劇的な進展により身近なものになりつつある。全固体二次電池の中でも、軽量かつ高出力の Li イオン二次電池は次世代デバイスとして期待されている。一方で、リチウムの資源的な制約が存在するため、資源的な制約に依存しない全固体二次電池が望まれている。このことから、資源的な制約が少なく、しかも、体積エネルギー密度も高い Mg イオンや Al イオンのような多価カチオンの全固体二次電池が注目を集めている。Mg イオン・Al イオン二次電池において、これらの高性能化には、イオンを伝導させる固体電解質のみならず、効率的なイオンの挿入・脱離を可能にする電極材料が求められている。このような電極材料を探索する上で、イオンの挿入・脱離に基づいた手法による材料開発が有効である。本研究では、多価カチオンの二次電池における正極材料の新たな開発指針を提供することを目指し、多価カチオンを挿入するための基盤技術を確立することを目的とする。

2. 異方的イオン拡散制御 (ADC) 技術

異方的イオン拡散制御 (Anisotropic ion Diffusion Control, ADC) 技術は、固体間のイオン拡散を制御することでターゲット材料にイオンを導入・抜去する申請者の独自技術である¹⁾。イオンを抜去する際は、ターゲット材料/固体電解質/イオン吸収材料を、また、イオンを導入する際は、イオン供給材料/固体電解質/ターゲット材料を利用し、合成パラメータとして、温度・電場を印加することでターゲット材料から/へのイオンの抜去/導入を実現する(図1)。近年では、第三の合成パラメータとして、圧力を印加できるセットアップが開発され、圧力効果を活用した新規無機材料の開発が実施されている^{2,3)}。本研究では、多価カチオンのイオン導入を目的としており、その際に、イオン供給材料が必要となる。我々の研究グループでは、Na イオン伝導性固体電解質である NASICON と Ti の混合粉末が、ADC 技術における Na イオン供給材料として利用可能であることを明らかに

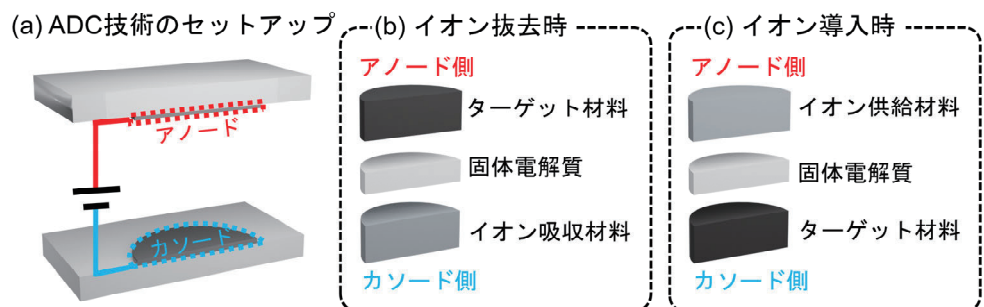


図1 (a) ADC技術のセットアップ. (b) イオン抜去時および (c) イオン導入時.

2026年2月24日 受理

* 豊田理研スカラー

東京理科大学工学部工業化学科

した。これは、高温下においてTiがNASICON中のOイオンを引き抜き、その電荷補償としてNaイオンが放出される反応に起因すると解釈される。そこで本研究では、NASICONに類似した結晶構造を有するMgイオン伝導性固体電解質である $\text{Mg}_{0.35}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_2(\text{PO}_4)_3$ (MZP)に着目し、MZPとTiの混合粉末、MZP粉末、および、イオン受容体として様々なカチオンを収容可能である WO_3 の粉末からなる積層圧粉体を用い(図2(a))、高圧下でのADC処理におけるMgイオンの WO_3 へのインターカレーションを目指した。

3. 常圧および高圧下でのADC技術に基づくインターカレーション

常圧下でのADC処理において、 WO_3 は $\text{WO}_{3-\delta}$ へと還元されたことが確認された。一方、高圧下(1 GPa)でのADC処理では、 WO_3 への還元は確認されなかった。高圧下でのADC処理後において、MZPと WO_3 の界面に約 $4.5\ \mu\text{m}$ の反応層が確認された(図2(b))。SEM-EDSより、反応層にはWおよびMgの両元素が存在することが確認された(図2(c))。反応層を通過するラインにおける組成分析の結果(図2(d))、反応層におけるMg/Wのモル比は1.87であった。高圧下でのADC処理前後のMZPとTiの混合粉末におけるXRDパターンより、Tiのメインピークが低角度側へシフトした。Tiが TiO_x ($x=0.33-0.50$)となった場合、ピークが低角度側へシフトするということを考えると、Tiは処理後に酸化していることが示唆された。これは、「Tiが酸化し、固体電解質からイオン種が放出される」というメカニズムと矛盾しない。また、イオン供給材料におけるTiの有無の影響を調査するため、MZPにTiを混合せずに高圧下でADC処理を実施した結果、Ti混合系と同様に反応層が確認されたものの、反応層におけるMg/Wのモル比は0.90であった(図2(e))。したがって、Ti混合がMgイオンの導入量を増加させることが明らかとなった。今後、反応層の相同定を実施するため、TEM等による結晶構造の決定が必要となる。

4. 今後の展望

高圧下でのADC技術により、対象材料の還元が抑制されることが示唆された。このような「圧力効果」には、これまで明らかにされていない未知のものがあると期待される。特に圧力下におけるイオンのダイナミクスを明らかにする「高圧固体イオニクス」という一つの新学術が創出されることで、イオンのダイナミクスにおける「圧力効果」を効果的に活用した物質開発が期待される。

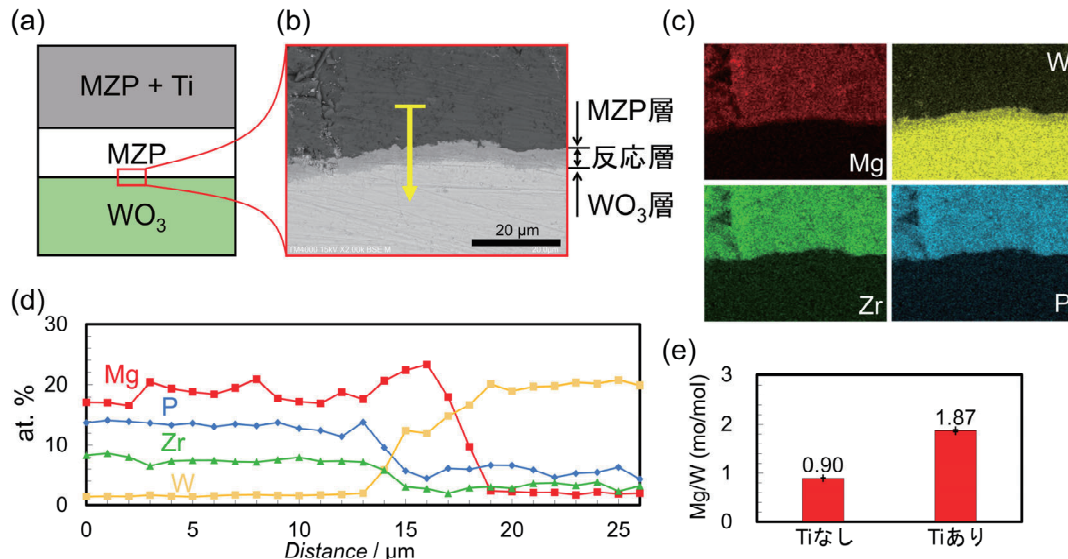


図2 (a) ADC処理時のセットアップ. (b) MZP- WO_3 界面のSEM像. (c) SEM像に対するEDSマッピング. (d) SEM像における黄色線におけるライン分析. (e) Tiなし系とTiあり系におけるMg/W.

REFERENCES

- 1) S. Iwasaki, *et al.*, *Adv. Mater.*, **34** (2022) 2106754.
- 2) M. Fujioka, M. Hoshino, S. Iwasaki, *et al.*, *Chem. Mater.*, **35** (2023) 3008.
- 3) S. Iwasaki, *et al.*, *Solid State Sci.*, **144** (2023) 107308.