

電解液を用いたフッ化物シャトル型蓄電池の電極反応メカニズムを実証

—リチウムイオン電池の性能を凌駕する革新型蓄電池の開発を目指して—

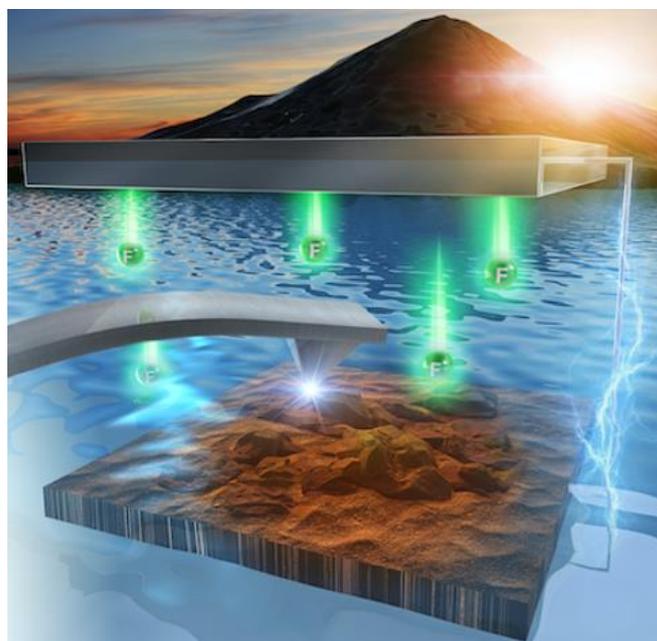
概要

蓄電池は持続可能でクリーンなエネルギー社会の実現に向けたキーテクノロジーであり、現行のリチウムイオン電池を凌駕する革新型蓄電池の有力候補としてフッ化物シャトル型蓄電池(FSB)^{*1}が注目されています。

京都大学産官学連携本部 岡崎健一 特定准教授、中本博文 同特定研究員(研究当時、現：トヨタ自動車)、山中俊朗 同特定教授、同大学 福永俊晴 名誉教授(産官学連携本部)、小久見善八 同名誉教授(産官学連携本部特任教授)、同大学院工学研究科 安部武志 教授の研究グループは、電極反応を行いながら原子間力顕微鏡^{*2}で電極-電解液界面構造の変化を測定し、室温で充放電可能な電解液を用いた FSB において、異なる二つのフッ化/脱フッ化反応の型(メカニズム)に基づく電極反応を実証しました。

「直接反応」型では活物質である金属種のフッ化反応にともなう体積膨張により亀裂(クラック)が生じ、これが表面を伝わりつつ深さ方向へも反応が進行するのに対して、「溶解-析出反応」型では溶解した金属イオンがフッ化物イオンと反応したのち電極上の任意の場所に結晶核(金属フッ化物)を形成し、大きく結晶成長することを明らかにしました。室温で動作する電解液系 FSB の開発は、正負両極での固-液界面における充放電反応の可逆性の向上が今後の大きな課題です。本研究成果は可逆性向上に繋がる活物質構造、電解液構成成分、電極-電解液界面構造の設計に指針を与えるものであり、今後の電解液系 FSB の性能向上に大きく貢献することが期待されます。

本成果は、2022年9月4日に、米国化学会(ACS)発行の国際学術誌「Chemistry of Materials」のオンライン版に掲載されました。さらに本論文は同誌の Supplementary Cover Art に採用されました。



本研究のイメージ図

1. 背景

世界規模での持続可能な発展に向けて、蓄電池はクリーンなエネルギー社会を実現するためのキーテクノロジーとして位置づけられており、電気自動車やハイブリッド自動車、ドローンやモバイルデバイス、さらに太陽光や風力などの再生可能エネルギーのための大規模蓄電設備など、さまざまな用途が期待されています。

金属フッ化物の可逆的な脱フッ化/フッ化反応を正負極の電極反応とし、フルオライド(フッ化物種；例えばF⁻イオン)を電荷キャリアとするフッ化物シャトル型蓄電池(FSB)は、活物質重量または体積あたりの理論容量が高くかつ化学的安定性が比較的高いことから、現行のリチウムイオン電池を凌駕する高エネルギー密度化が可能な革新型蓄電池(ポスト・リチウムイオン電池)の有力候補として注目されています。

フッ素を電荷キャリアとする電池の歴史は古いものの、近年になって初めて室温で充放電可能な電解液を用いた FSB^{*3} が国際学術誌に報告されました。その後さまざまな電解液が開発され、電解液や活物質の種類に依存して異なる電極反応メカニズム、例えば「直接フッ化/脱フッ化反応」や「溶解-析出反応」などが提案されてきました。可逆反応性の良い FSB を構築するために、それぞれのメカニズムにおいて電極-電解液界面でどのように反応が進行しているかを明らかにすることは極めて重要な知見となります。

2. 研究手法・成果

今回、直接反応型と溶解-析出型の異なる 2 つのメカニズムで反応するモデル活物質としてビスマス (Bi) と鉛 (Pb) を用い、有機アンモニウムフッ化物塩をイオン液体に溶解したフッ化物イオン伝導性電解液中で、FSB の充放電時の電極反応と同等の定電流フッ化/脱フッ化反応をさせながら、活物質表面の変化を溶液内タッピングモード^{*4}原子間力顕微鏡でその場観察(*in situ* EC-AFM)を行いました。

「直接反応」型では活物質である Bi の表面がフッ化反応($\text{Bi} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{BiF}_3$)にともなって大きく体積膨張しクラックが形成します。同様の変化が表面方向に伝わりつつ、生じた隙間を通して電解液が浸透して深さ方向へもフッ化反応が進行しました。これに対して「溶解-析出」型で反応する Pb は、溶解した鉛イオン($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$)がフッ化物イオンと反応($\text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{PbF}_2$)したのち電極上の任意の場所に金属フッ化物の結晶核を形成し、その場所で大きく結晶成長することが明らかとなりました(図 1)。

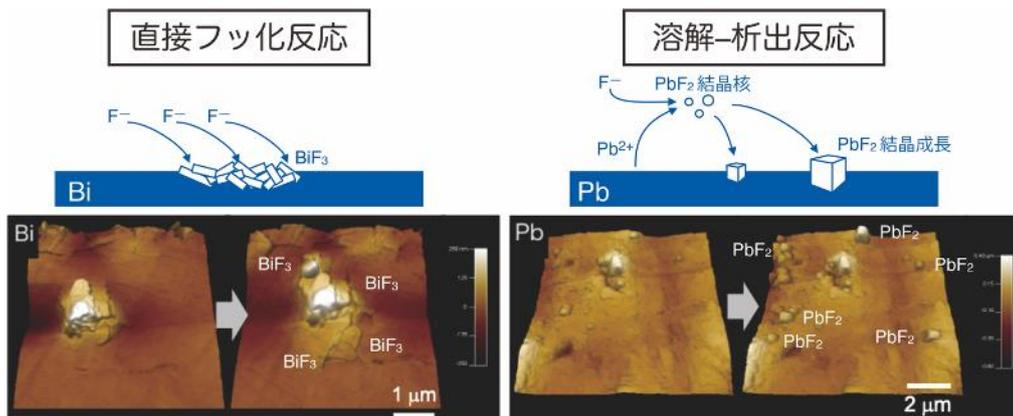


図 1 異なる反応メカニズム(直接フッ化反応型と溶解-析出反応型)による金属フッ化物生成過程

さらに、これらの異なる反応メカニズムでフッ化/脱フッ化反応する Bi と Pb(表面に PbF₂ の量を制御して形成したもの)をそれぞれ正負極として上述のフッ化物イオン伝導性電解液を用いた FSB を構築し、充放電反応の可逆性に対してこれら 2 つのメカニズムが与える影響を実験データに基づいて考察しました。これまでに「溶解-析出」型のメカニズムに基づく活物質-電解液界面を形成した電極で充放電可能な電解液系 FSB を構

築した例はほとんどなく、本研究も同メカニズムによるフッ化/脱フッ化反応の反応位置と深度の可逆性制御の難しさを実証する結果となりました。

3. 波及効果、今後の予定

室温で動作する電解液系 FSB の開発は、正負両極での固-液界面における充放電反応の可逆性の向上が大きな課題です。本研究結果はどのような電極反応メカニズムを目指して活物質-電解液界面を設計するべきかを明確に示すものです。つまり、可逆性向上に繋がる活物質構造、電解液構成成分、およびそれらの界面構造の設計に指針を与えるものであり、今後の電解液系 FSB の性能向上に大きく貢献することが期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業である「電気自動車用革新型蓄電池開発」など(JPNP21006, JPNP16001, JPNP09012)の支援を受けて実施されました。

<用語解説>

※1 **フッ化物シャトル型蓄電池(fluid shuttle battery: FSB)**：金属フッ化物の可逆的な脱フッ化/フッ化反応を正負極の電極反応とし、フッ化物イオン(F⁻)およびフッ素を含む化合物・錯アニオンなどのフッ化物種(フルオライド)が正極と負極の間の電荷キャリアとして充放電する蓄電池。

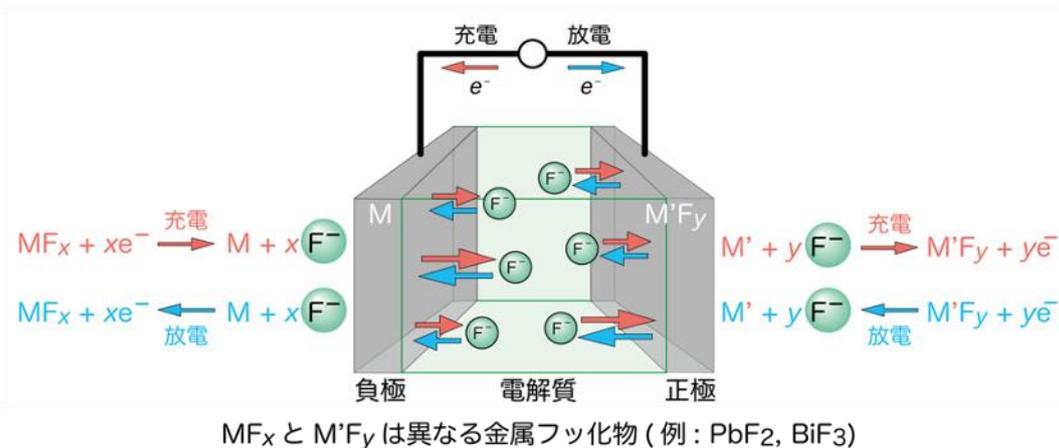


図2 フッ化物シャトル型蓄電池の動作原理

※2 **原子間力顕微鏡**：試料表面を指でなぞるように先端が非常に鋭い探針を走査して、試料表面と探針との原子間にはたらくわずかな力の変化を検出し、表面の微細構造を高分解能で測定・可視化することができる。発明者は1986年にノーベル物理学賞受賞。

※3 **電解液を用いた FSB**：先行特許を除くと国際学術誌では同グループの論文が最初の報告：K. Okazaki, Y. Uchimoto, T. Abe, Z. Ogumi, "Charge-Discharge Behavior of Bismuth in a Liquid Electrolyte for Rechargeable Batteries Based on a Fluoride Shuttle." *ACS Energy Letters*, **2**, 1460 (2017)。

※4 **タッピングモード**：原子間力顕微鏡(atomic force microscope: AFM)における測定手法の一つ。振動させた探針が対象試料の表面を跳ねるように上下に動き、測定対象を破壊することなく高分解能で精密に試料の表

面状態を測定できる。

<研究者のコメント>

電解液を用いた FSB の開発はまだ黎明期といえ、電極活物質の設計やフッ化物イオン伝導性電解液の開発など多くの課題があります。電池研究者のみならず、無機・有機・高分子などの材料化学を始めとする多様な研究者の英知を集結することにより、今後の飛躍的な性能向上が期待されます。(岡崎)

<論文タイトルと著者>

タイトル Examination of Morphological Change of Active Materials for Solution-based Rechargeable Fluoride Shuttle Batteries using *In Situ* Electrochemical Atomic Force Microscopy Measurement (電気化学-原子間力顕微鏡その場観察による電解液を用いたフッ化物シャトル型蓄電池の充放電反応にともなう活物質の構造変化)

著者 Ken-ichi Okazaki, Hirofumi Nakamoto, Toshiro Yamanaka, Toshiharu Fukunaga, Zempachi Ogumi, and Takeshi Abe

掲載誌 Chemistry of Materials

DOI <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01751>