

全固体型フッ化物シヤトル電池用 新規炭素系正極材料

兵庫県立大学大学院 工学研究科
応用化学専攻

教授 松尾 吉晃

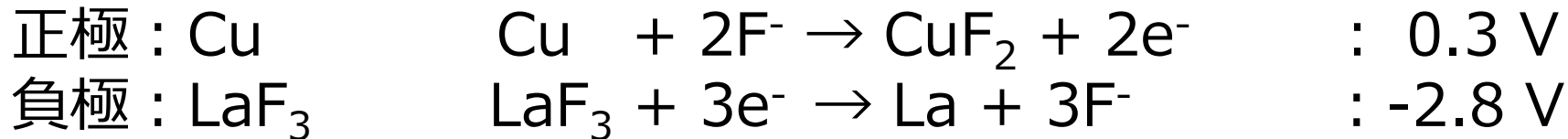
2023年10月17日

研究背景

地球温暖化が深刻化する中、ガソリン車から電気自動車への移行が不可欠とされているが、このためには車載用蓄電池の更なる高性能化が必要。

→ リチウムイオン電池に代わる蓄電池として、同様に軽量なフッ化物イオンが両極を移動することで作動するフッ化物シャトル電池が期待されている。

フッ化物シャトル電池の例



電極重量 : $3 \times 63.5 + 2 \times (138.9 + 3 \times 19) = 582.3$

反応電子数 : 6

理論容量 : $6 \times 96485 / 582.3 / 3.6 = 267 \text{ mAh g}^{-1}$

電圧 : $0.3 - (-2.8) = 3.1 \text{ V}$

→ 活物質のみのエネルギー密度 : $3.1 \times 267 = 856 \text{ Wh kg}^{-1}$

cf. LiB (LiCoO_2/C) : 410 Wh kg^{-1}

→ LiBを上回る性能の電池として期待

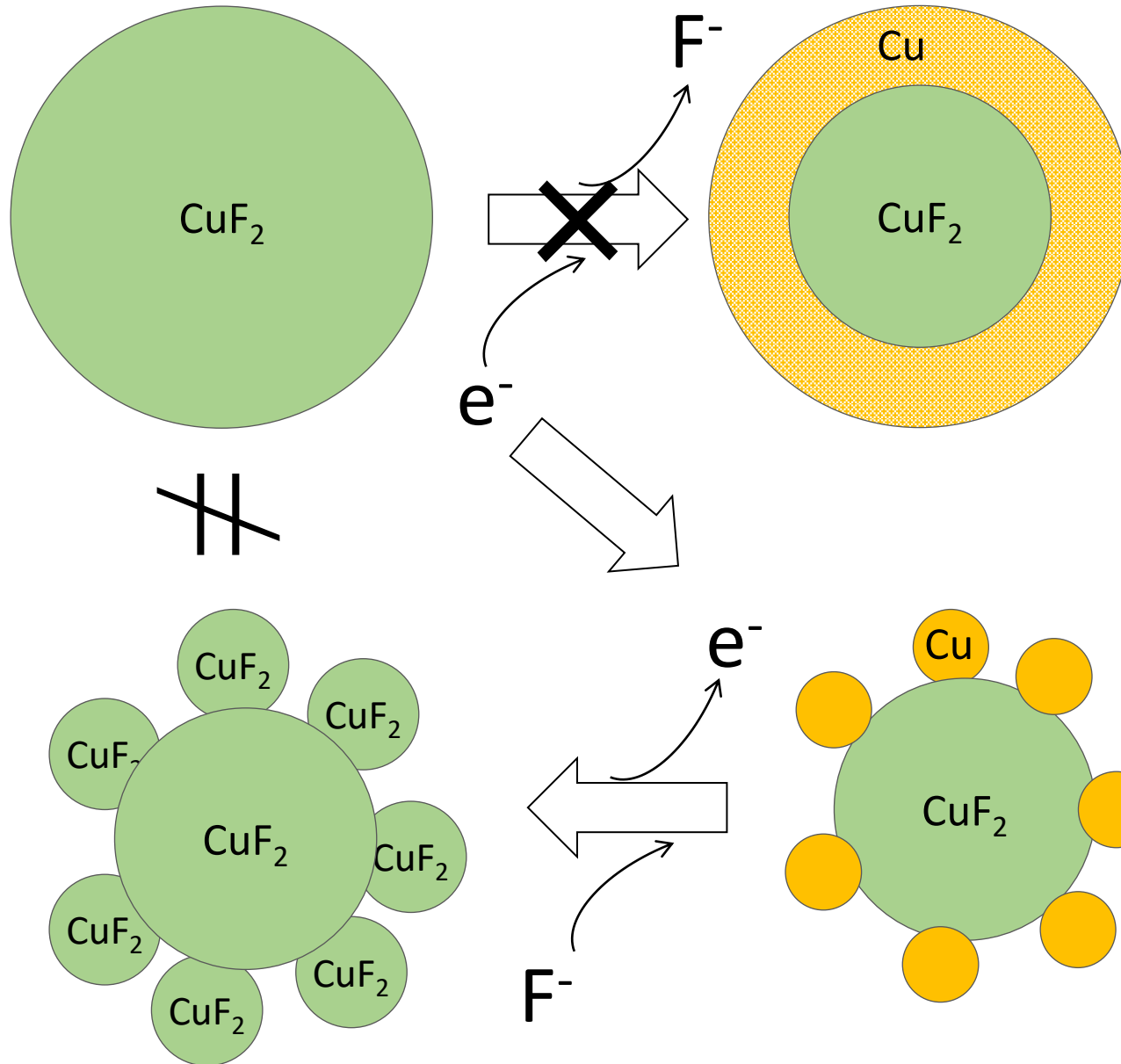
従来技術とその問題点

現在検討されているフッ化物シャトル電池の正極材料には、金属フッ化物や金属酸化フッ化物等があるが、

- ・ 充放電時の大きな体積変化によるサイクル劣化
- ・ 低い電子およびフッ化物イオン伝導性

等の問題があり、実用化には至っていない。

放電時の正極材料の形態変化



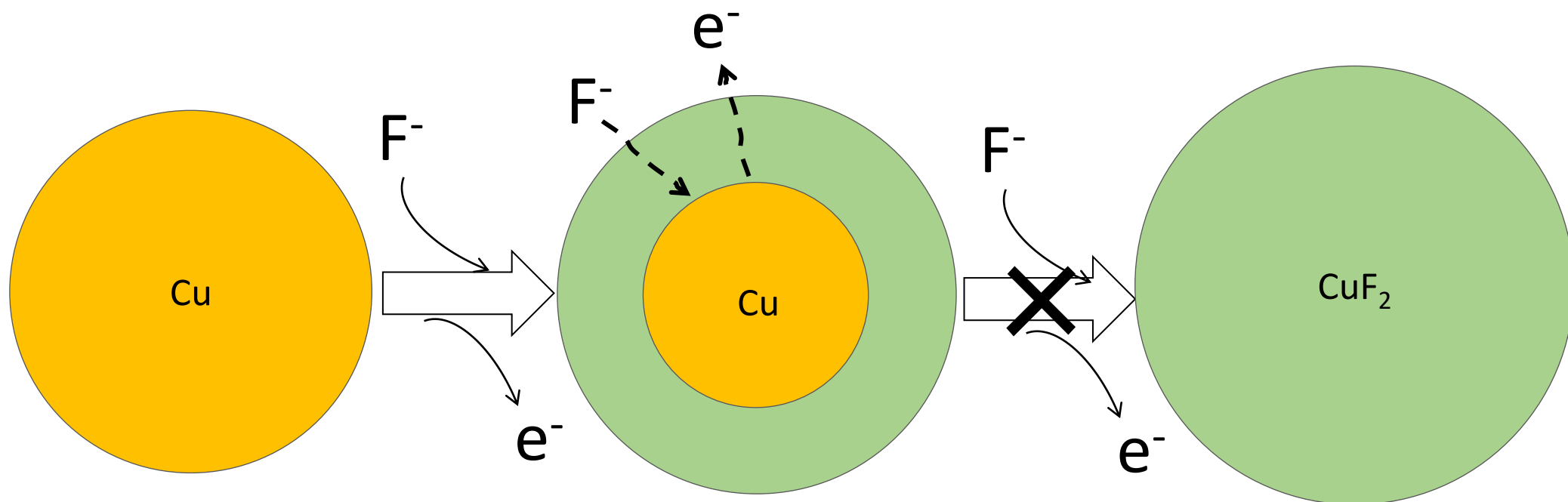
* 数nm程度の薄膜では可能

密度
 CuF_2 : 4.23 g cm^{-3}
 Cu : 8.96 g cm^{-3}

→ 体積は充放電時に2倍以上変化

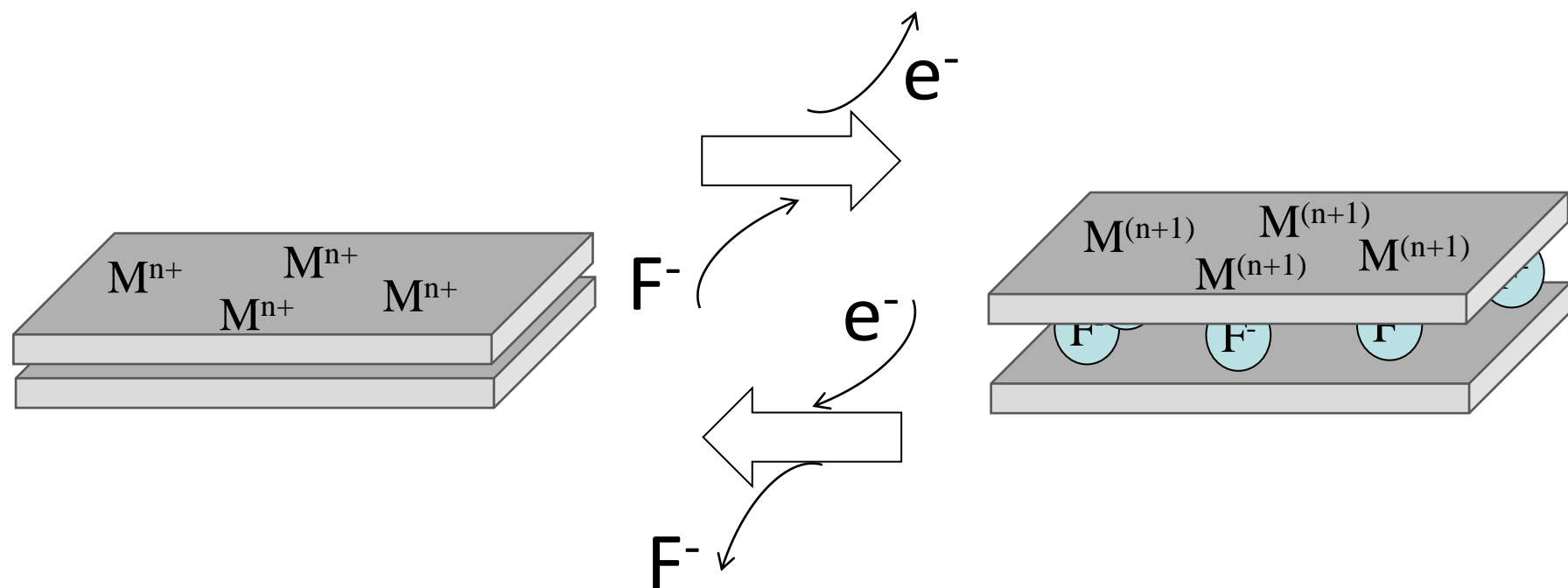
・元の形態に戻りにくく、体積変化も大きいいためサイクル特性に悪影響

充電時の正極材料の形態変化



- ・ 充電により生成するフッ化物層のイオン伝導性や電子伝導率が低い場合、反応がそれ以上進行しなくなる。

インターカレーション型正極材料 の反応メカニズム



- F^{-} のサイズは小さいため体積変化が比較的小さくなる。
- しかし、層内の活性な金属イオンの量の密度を大きくすることが困難

代表的な正極の特性

	理論容量/ mAh g ⁻¹	容量 / mAh g ⁻¹	電圧 / V	温度 / °C	電流密度
CuF ₂	528	- 467	2.8 (vs La) 0.66 (vs Pb)	150 150	4 mAh g ⁻¹ 0.188 μA cm ⁻²
BiF ₃	302	125	2.6 (vs La)	150	4 mAh g ⁻¹
Fe _{0.5} Co _{0.5} Sb ₂ O ₄	-	230	-0.5, -2.2 (vs Pb)	170	10 μA
Cu ₂ O(Cu ₂ OF ₂ ?)	148	220	0.7 (vs Pb)	140	7.5 mAh g ⁻¹
Bi _{0.7} Fe _{1.3} O _{1.5} F _{1.7}	-	360	0.4 (vs Pb)	140	-
Sr ₃ Fe ₂ O ₅ F ₂	-	118	0.5 -1.0 (vs Pb)	140	5 mA g ⁻¹
La ₂ NiO ₃ F ₂	203	25	0.6 (vs Pb)	170	2.5 mA g ⁻¹

- ・ 合剤電極では高温、低電流密度下での報告がほとんど

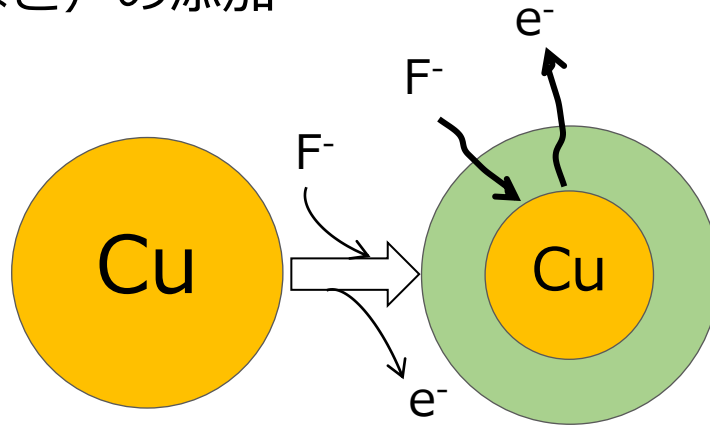
正極の改善指針

- ・ **イオンおよび電子伝導経路の確保**

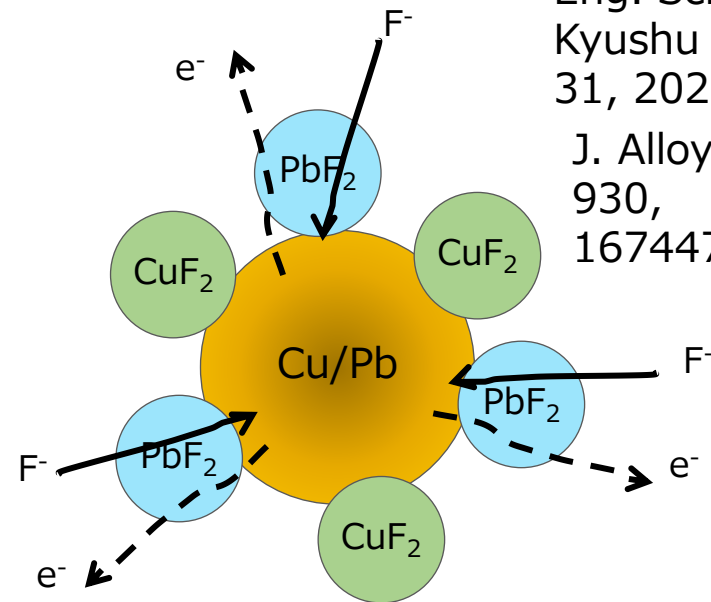
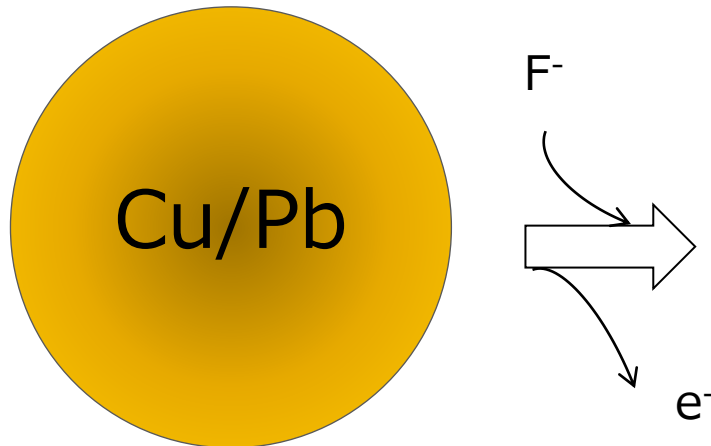
→微細化：イオンおよび電子の移動距離を短縮（低伝導性のものでも使用可能に）

→合金化：電子伝導性を保つ・・・フッ素化によりイオン伝導性を示すフッ化物となる異種元素（Pb、Laなど）の添加

ナノ粒子の利用



合金化



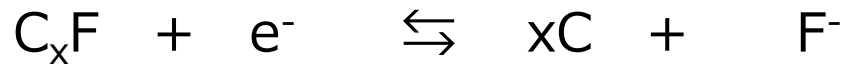
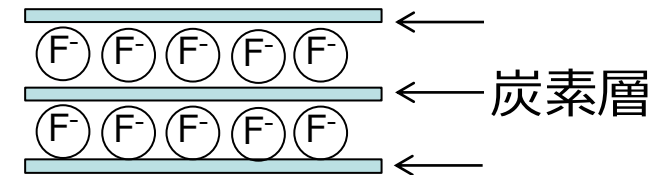
Eng. Sci. Rep.,
Kyushu Univ., 44, 20-
31, 2023

J. Alloys Comp.,
930,
167447, 2023

炭素系正極材料： C_xF

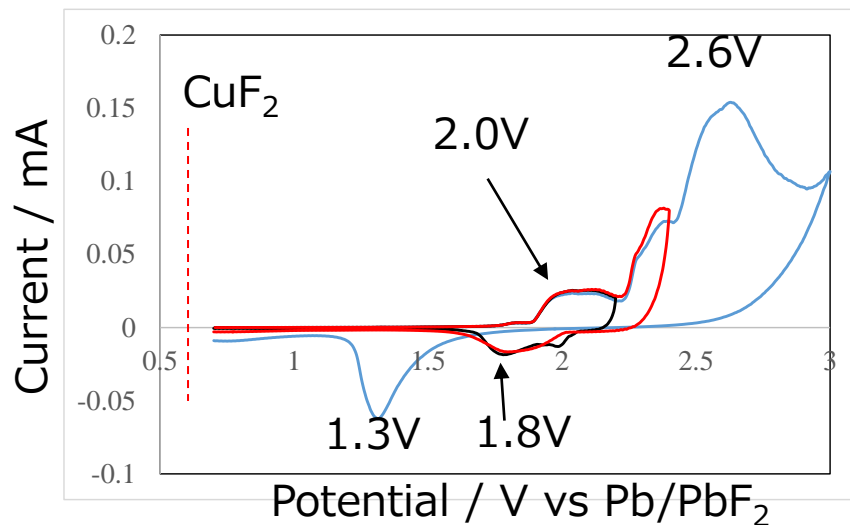
C_xF (黒色)は電子伝導性に加えイオン伝導性*を併せ持つ

*S. Suganuma. et al Tanso, Tanso, 160, 266-271 (1993)



理論容量： $\frac{26802}{12x+19} \text{ mAh g}^{-1}$ (865 mAh g^{-1} : $x=1$) $>$ CuF_2 : 528 mAh g^{-1}
($x < 2.6$)

また、高電圧 ($> 1.3V$ vs Pb) も期待できる。(CuF₂ : 約0.6Vで放電)



フッ酸水溶液中での黒鉛のCV図

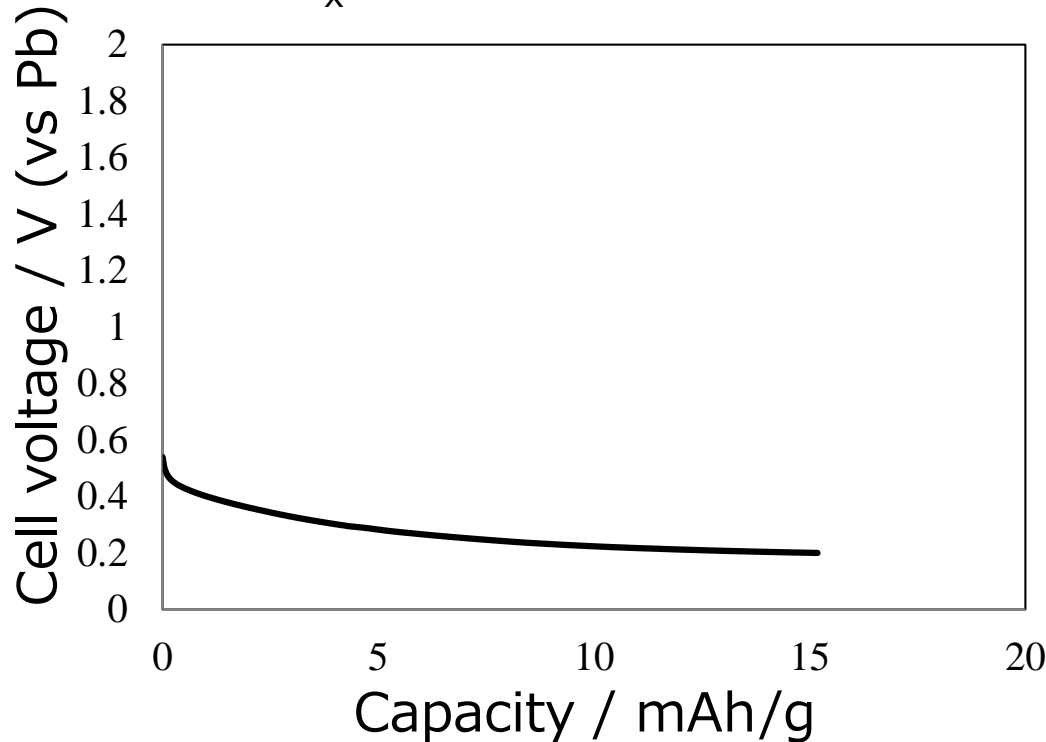
J. Fluorine Chem. 185 (2016) 36-41.

体積変化：最大1.8倍

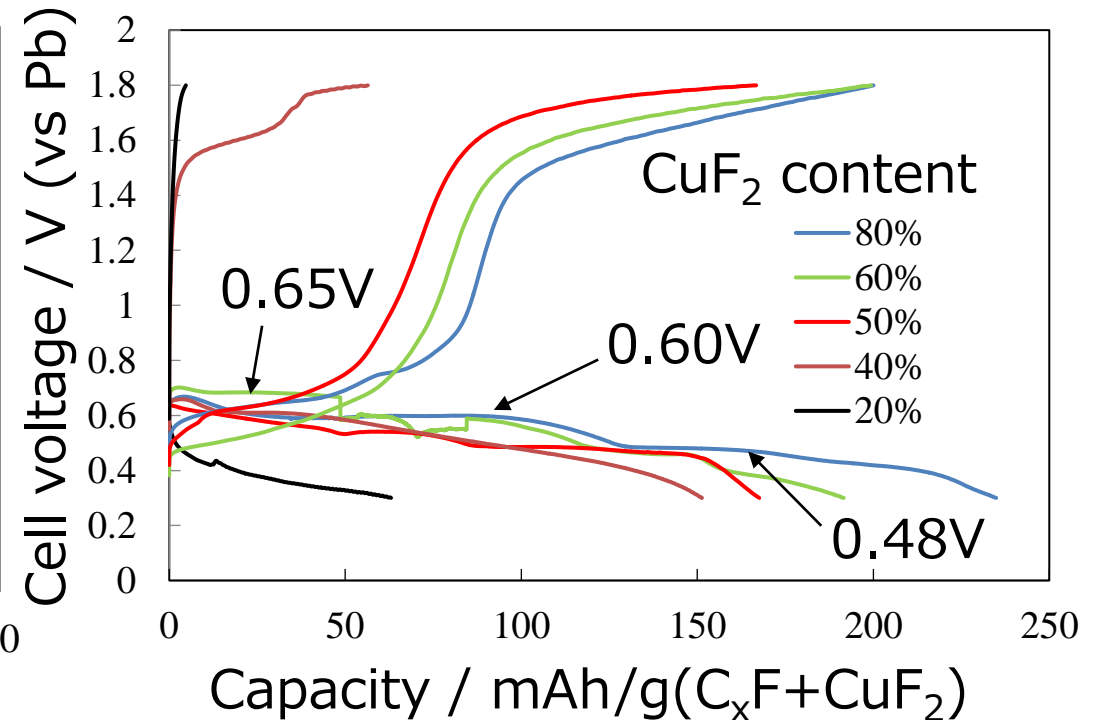
フッ化物シャトル電池正極材料として理想的

C_xFの充放電と問題点

C_xFの充放電カーブ



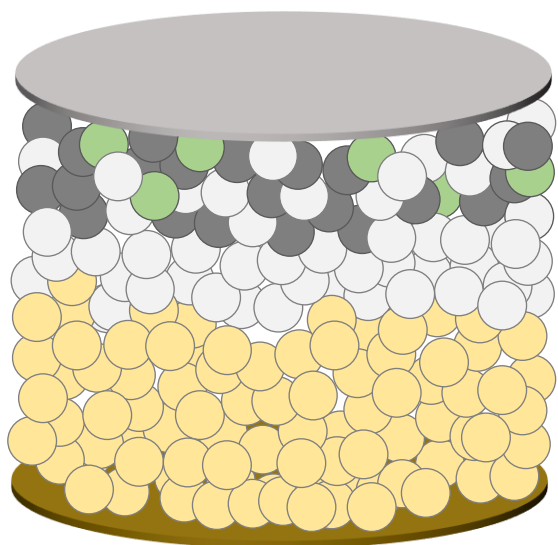
CuF₂を添加したC_xFの特性



Electrochem. Commun, 110, 106626 (2020)

- CuF₂を大量に添加しなければ放電せず、放電電圧も低い（表面の絶縁層による）
- 合成にフッ素ガスが必要であるため高価
- 負極材料にフッ素を含まず酸化されやすい活物質（Laなど）が必要

黒鉛の充放電測定



正極集電体 (Pt)

正極合剤 (黒鉛+LiF+アセチレンブラック+電解質)

電解質 : $\text{Ba}_{0.07}\text{La}_{0.93}\text{F}_{2.93}$
(BLF)

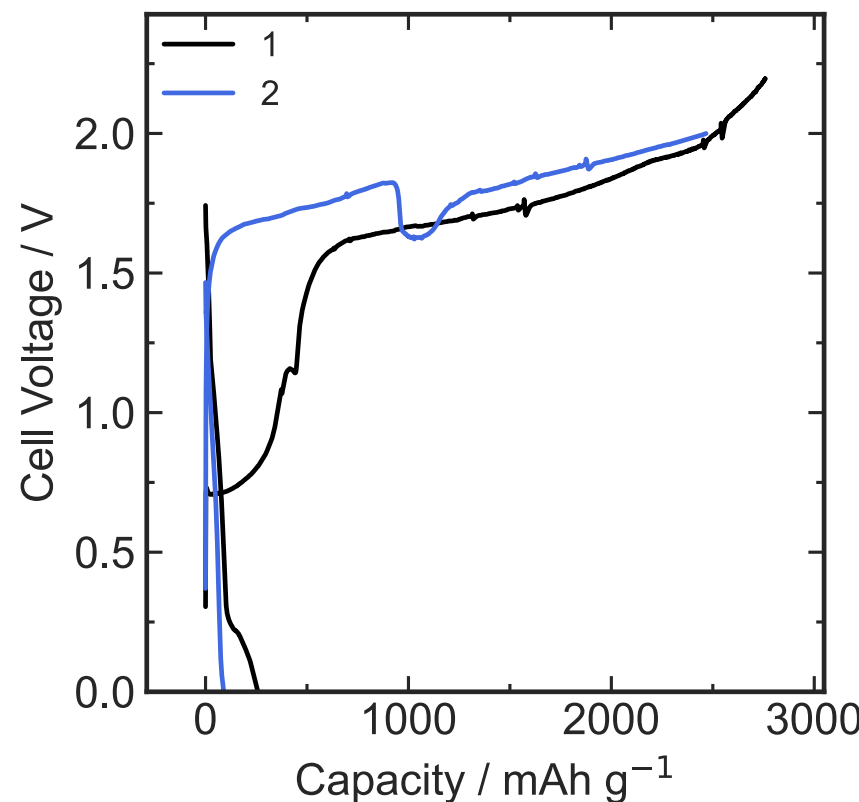
電解質兼負極活物質 : PbSnF_4

負極集電体(Pb)

@75°C

充電 : 20 mA g^{-1}

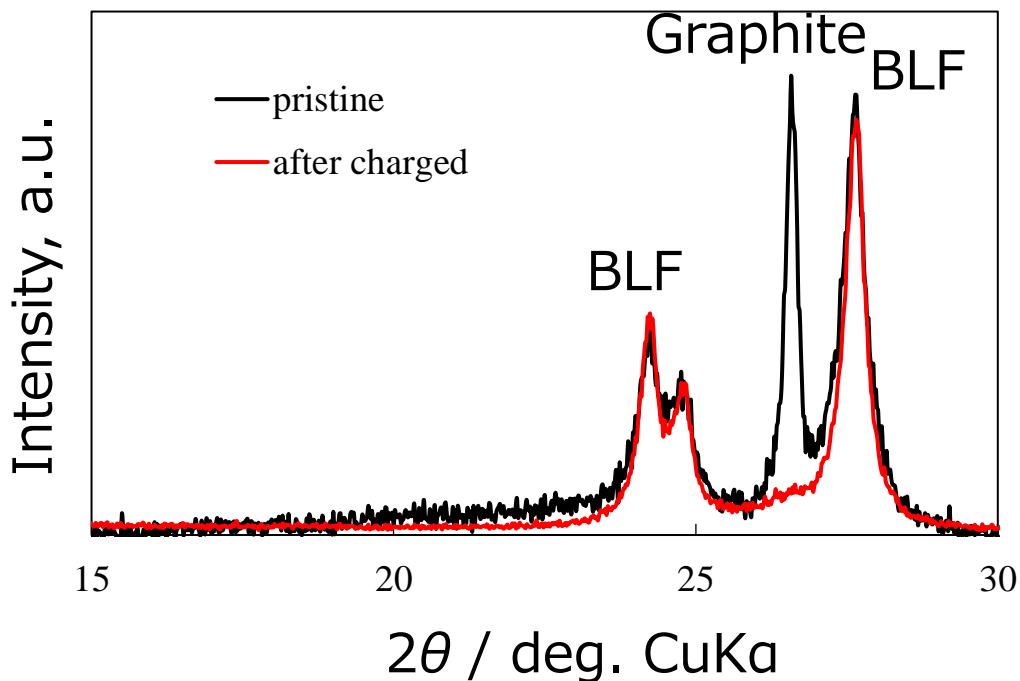
放電 : 10 mA g^{-1}



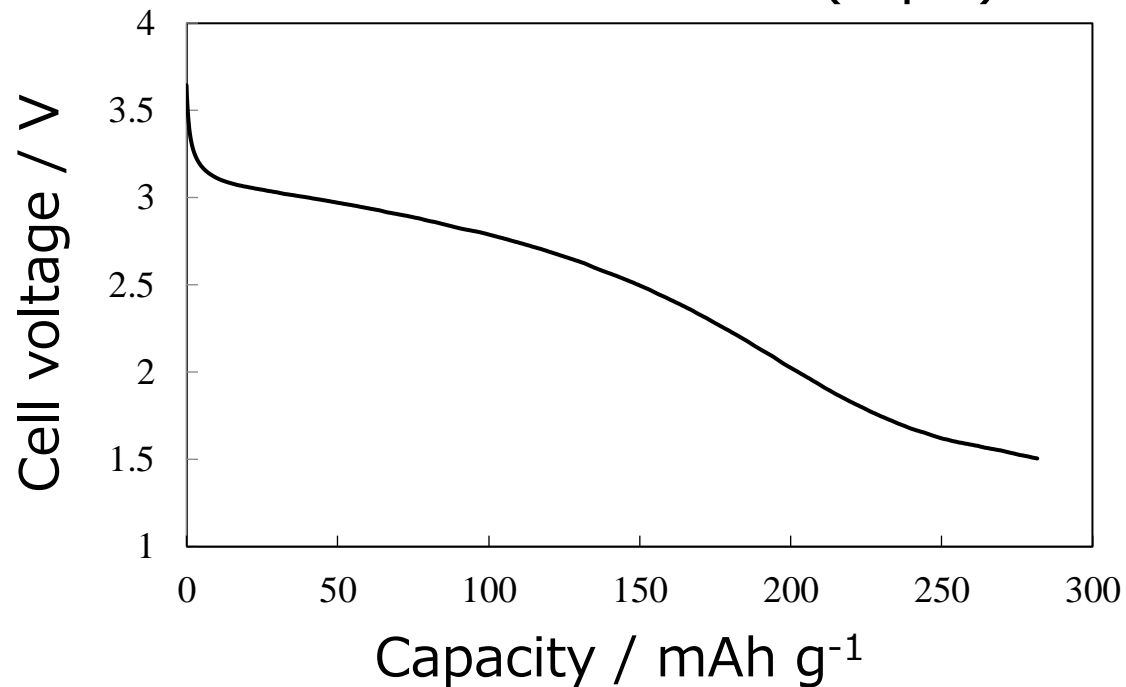
- ある程度の容量 (230 mA h g^{-1}) を示すが不可逆容量が大きく、サイクル劣化も激しい。

充電時の構造変化(黒鉛)とF含有量

充電前後のX線回折図



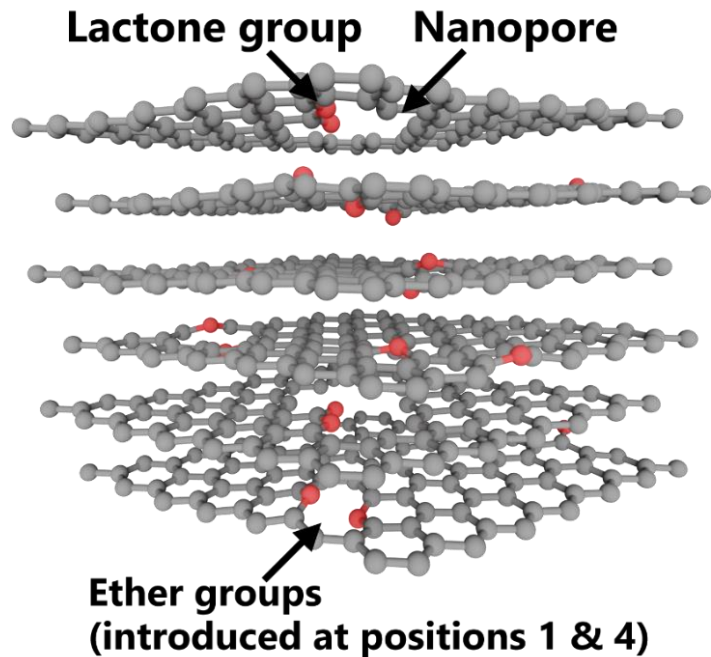
充電後の試料を1M LiPF₆-EC+DMC中でLi電池正極として定電流放電(5 μA)



- ・ 280 mA h g⁻¹ (C_{7.9}F) に相当するフッ素が導入できているが、構造が大きく変化 (アモルファス化)

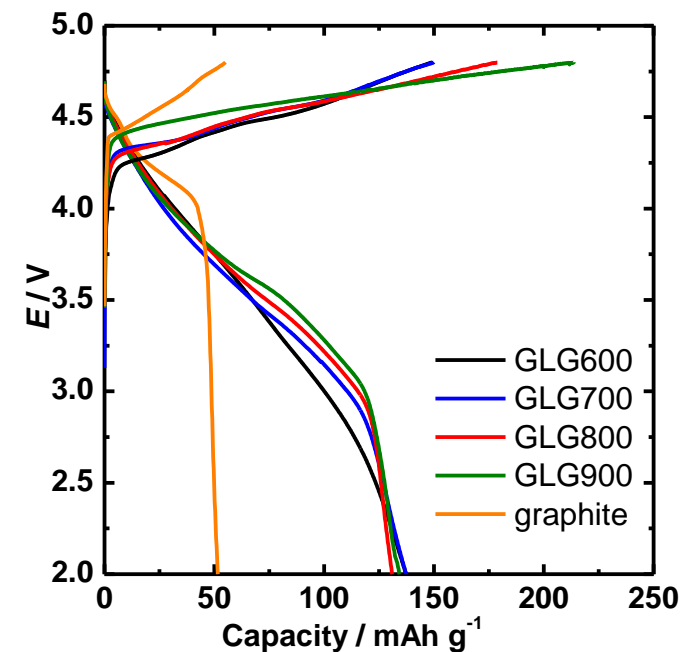
発明した
新技術

グラフェンライクグラファイト (GLG)の利用



GLGの構造 Sci Rep. 2017

PF₆⁻挿入時の電位変化

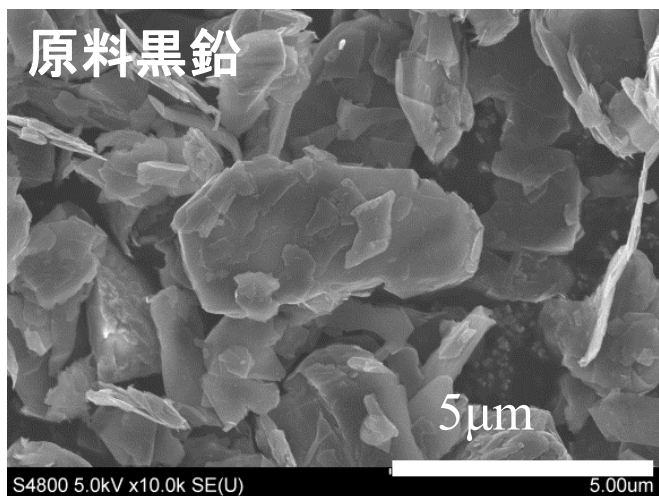


J. Electrochem. Soc. 168, 010528 (2021).

黒鉛よりも低電位でアニオン挿入でき、3倍近い容量を示す
GLGの利用を検討

GLGの合成と特徴

酸化黒鉛の不活性雰囲気下での熱処理によって合成される黒鉛と同様の形態の炭素材料

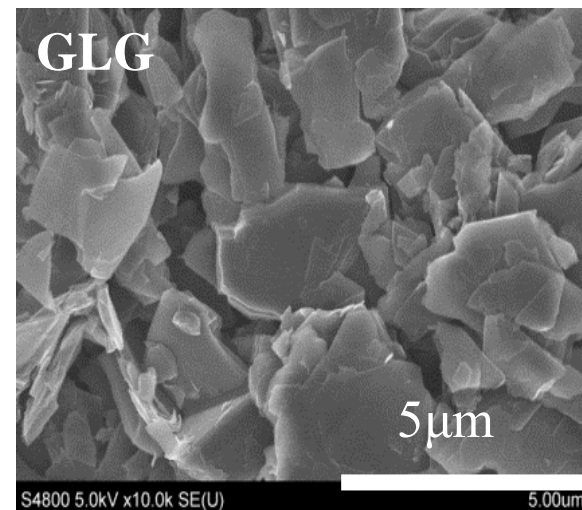


酸化

酸化黒鉛
(酸化グラフェン)



熱処理 (>250°C)

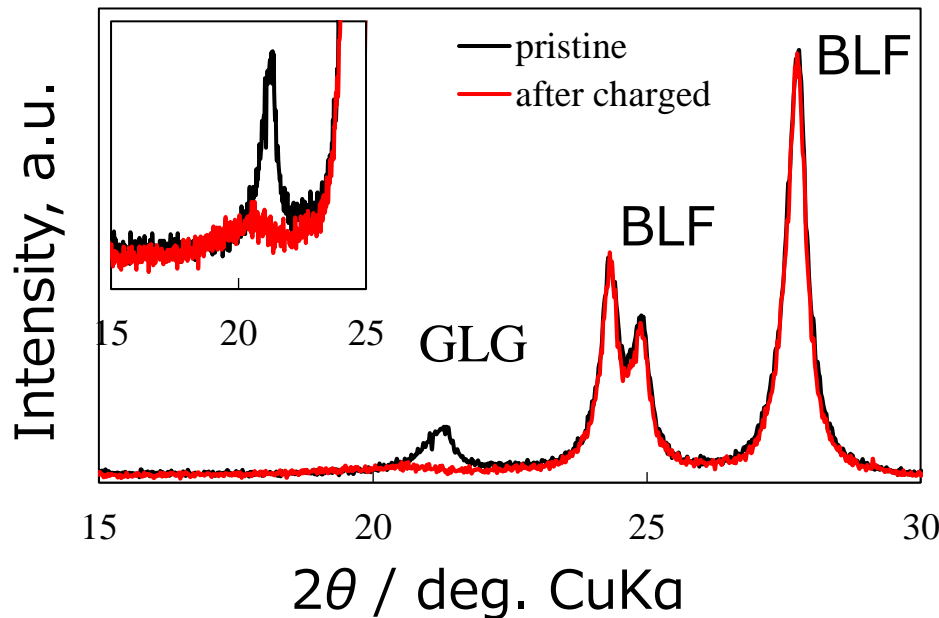


昇温速度: 低

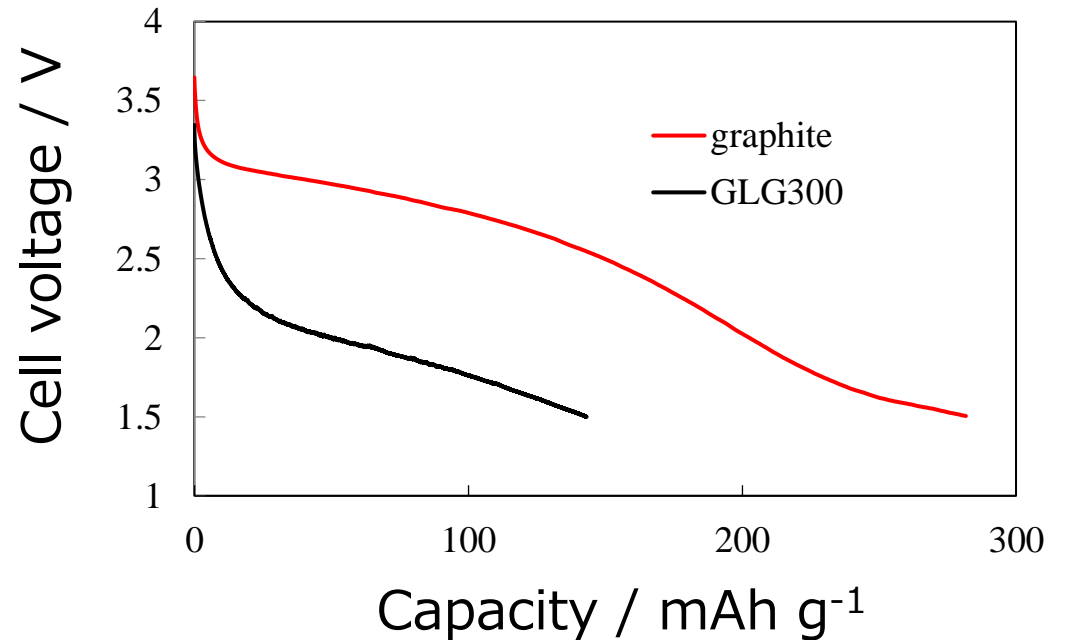
処理量: 少

充電時の構造変化とF含有量 (GLG)

充電前後のX線回折図



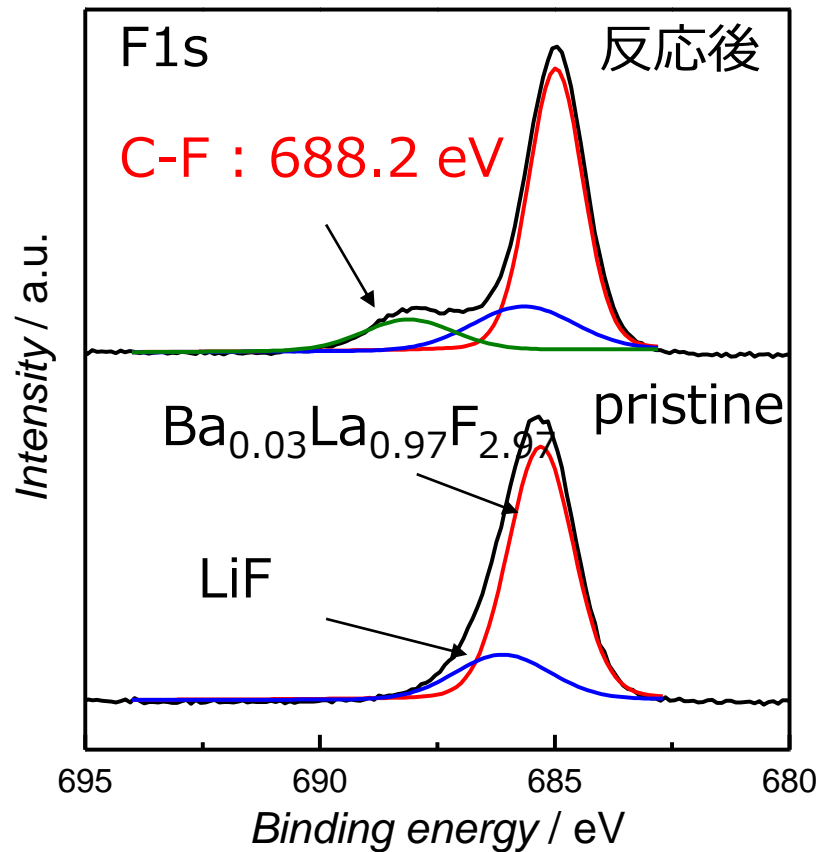
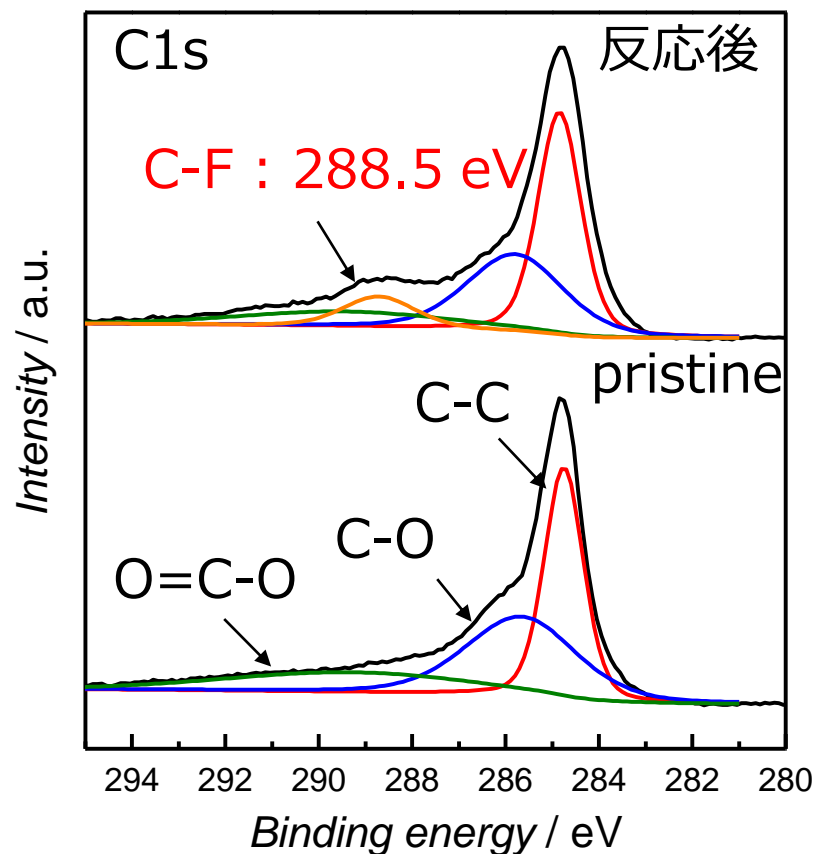
充電後の試料を1M LiPF₆-EC+DMC中でLi電池正極として定電流放電(5 μA)



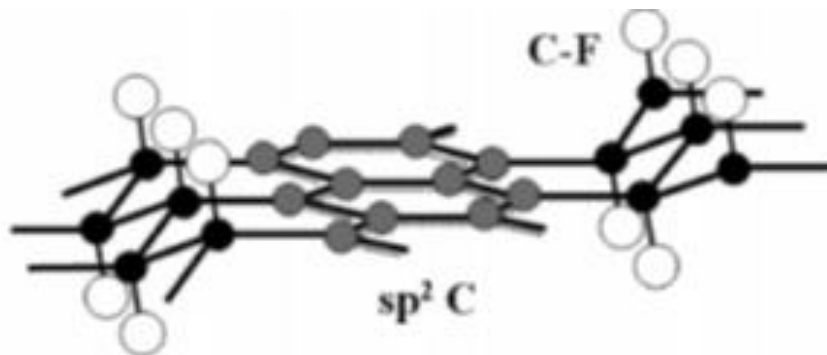
- 強度は低下するが、層状構造を維持していることを示す回折ピーク
- 黒鉛の場合よりも低濃度 (C₁₃O_{1.3}H_{0.76}F) であるがフッ素の導入を確認

GLG中のフッ素の状態

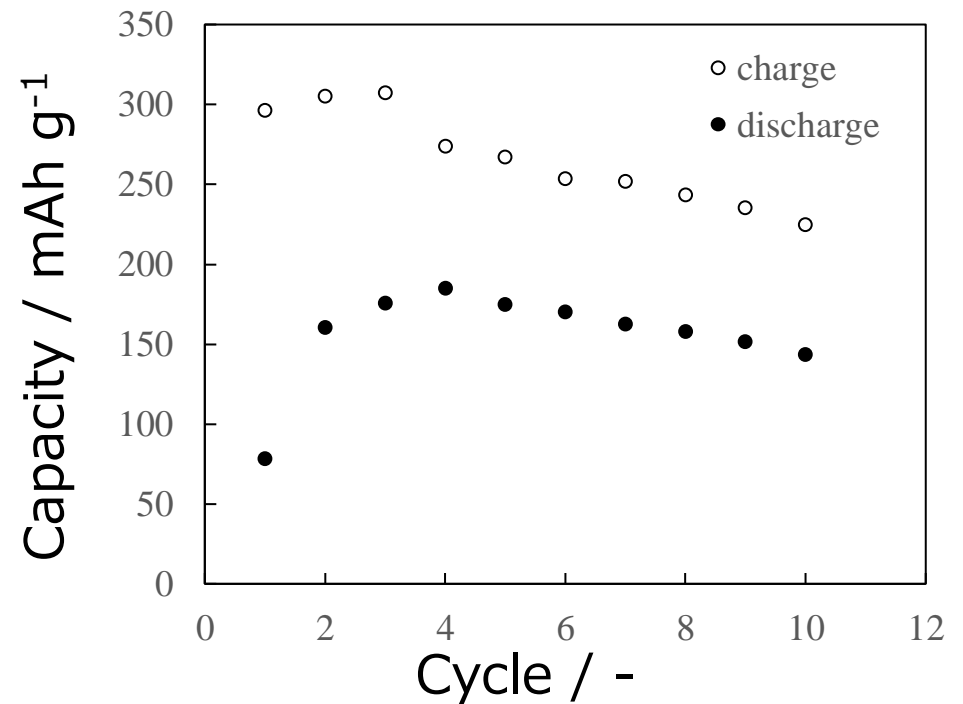
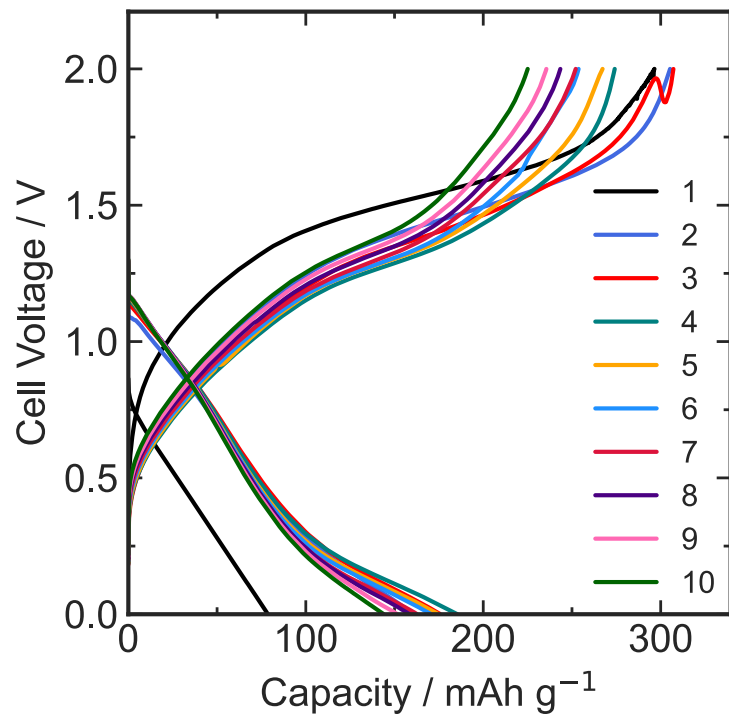
GLG



sp²炭素に近接した炭素へのC-F結合が導入できた。



GLGの充放電挙動



2サイクル目には、CuF₂よりも高い1 V以上から放電が進行するようになるとともに容量が増加し、比較的サイクル特性も良好

新技術 (GLG利用) の特徴・ 従来技術との比較

- 従来材料の問題点であった電子およびイオン伝導度が高いため、サイクル劣化が小さい。
- 比較的低温・高電流密度下で動作
- 希少な金属を含まない材料であるとともに、さらなる高電圧・高容量化が期待できる。

想定される用途

- 本材料GLGを正極として用いることで、高エネルギー密度、長寿命なフッ化物シャトル電池の構築が期待される。
- 本材料GLGではフッ化物イオンだけでなく、各種アニオンおよびカチオンの挿入脱離量が大きいことから、デュアルイオン電池の正・負極としての応用展開も可能

実用化に向けた課題

- 現在、GLGについて可逆な充放電が可能のところまで開発済み。しかし、放電容量の向上や不可逆容量の低減が未解決である。
- 今後、触媒添加したGLGや粒径、表面状態の異なるGLGについて実験データを取得し、正極材料に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、GLGの原料の酸化黒鉛を大量生産できるよう技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- 未解決の放電容量の向上や不可逆容量の低減については、触媒の添加や表面処理、粒子サイズの低減等により克服できると考えている。
- 炭素材料の粒径制御、表面処理技術を持つ企業との共同研究を希望。
- また、デュアルイオン電池・EDLCを開発中の企業には本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 正極材料、その製造方法及び全固体型フッ化物イオンシャトル電池
- 出願番号 : 特願2021-202113
- 出願人 : 兵庫県公立大学法人
- 発明者 : 松尾吉晃、稲本純一、
稲本（稲生）朱音

本研究の成果は、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(JPNP09012、JPNP16001)の結果得られたものです。

産学連携の経歴

- 2021年- 2026年 NEDO RISING3に採択 (Zn)
- 2016年- 2021年 NEDO RISING2に採択 (FIB)
- 2014年- 2016年 JST ALCA事業に採択 (LIB)
- 2012年- 2016年 NEDO RISINGに採択 (FIB)

お問い合わせ先

兵庫県立大学

産学連携・研究推進機構 知的財産本部

T E L 079-283-4560

F A X 079-283-4561

e-mail chizai@hq.u-hyogo.ac.jp