

放射光および中性子を用いた次世代二次電池の開発

(京大人環)○内本喜晴*

1. 背景

エネルギー消費と環境負荷の低い電気自動車等を本格普及させるためには、一回の充電当たりの航続距離を伸ばすことが望まれている。そのためには、現在最も体積エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池よりも、体積エネルギー密度の高い電池の開発が必要であり、多電子移動が可能な正極および負極を用いる必要がある。2電子移動を用いることが出来るマグネシウム電池など、多価カチオン電池が活発に研究されているが、溶媒と多価カチオンとのクーロン力により電極界面における多価カチオンの脱溶媒和エネルギーが大きくなることや、多価カチオンの固体内拡散が遅いといった速度論的に不利な要素が多い。1価のアニオンであるフッ化物イオンをキャリアとして動かすフッ化物イオン電池は、速度論的な制限を受けずに高エネルギー密度化に有利な多価カチオンの酸化還元を利用することが可能となる。

2. 3d 遷移金属正極

薄膜電極を用いて、Cu、Co、Ni の電気化学特性評価とその反応機構解明を行なった結果、初回充放電サイクル時に理論容量を示すことを見出した。¹⁾ X線吸収分光法と電気化学的特性評価の結果を組み合わせることで、これらの正極の充放電反応が金属/金属フッ化物の二相反応で進行し、金属/金属フッ化物正極の相転移速度が本質的に遅いことを示している。

3. 3d 遷移金属酸化物正極

フッ化物イオンの挿入サイトを多数有する Cu_2O に着目し、その特性評価と反応機構を行った。電気化学測定と放射光分析を組み合わせ、 Cu_2O 正極のフッ化/脱フッ化反応の律速過程は相転移時の相境界移動であることを明らかにした。²⁾ Cu_2O 正極は1C レートでの初回放電容量が110 mAh g^{-1} であり、銅/フッ化銅正極と比較して、優れたレート特性を示す材料であった。材料開発の領域を酸フッ化物等のアニオンを複数種含む複合アニオン化合物に広げたことにより、これまで開発が行われてきた金属/金属フッ化物正極よりも優れたレート特性を示すことを見出した。

4. インターカレーション型正極材料

Infinite layer 構造を有する酸化物 SrFeO_2 は規則的なアニオン空孔を有しており、理論的には高容量を見込めることから、フッ化物イオン電池の正極材料としての適用可能性が期待される。本研究では、 SrFeO_2 の全固体フッ化物イオン二次電池正極材料としての電気化学特性の評価を行うとともに、フッ化物イオン挿入・脱離反応機構の解明を行なった。 SrFeO_2 の充放電評価を実施したところ、可逆なフッ化物イオンの挿入脱離が可能であることを確認した(図1)。単位胞あたりフッ化物イオン2.3個分の容量(350 mAh/g)が得られ、30サイクルまで安定して繰り返しフッ化/脱フッ化反応が進行していることが示唆された。フルセルの測定結果により、充電平均電圧は商用 LIBs 程度の3.5V (vs. La/LaF₃)であることが

分かった。さらに、放射光 XRD 測定により SrFeO_2 は充放電時の体積膨張が非常に小さいことを見出した。XAFS 解析により、充放電の初期段階(Fを1個分)に Fe^{2+} から Fe^{3+} までの酸化還元と高電位段階(F 1個挿入後)の酸素レドックスが確認できた。さらに RIXS 分析により構造内に分子状の酸素が形成とアニオンサイトの形成が起こることで、過剰なフッ化物イオンが挿入可能であることを見出した。Sr を Ca に置換した $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 正極では、 $x = 0.8$ の時に最大の放電容量(540 mAh g^{-1})が得られ、繰り返し充放電可能であった。安価な Ca, Fe を用いて、従来のリチウムイオン二次電池正極の容量を大幅に超えるインターカレーション正極材料の開発に成功した(図1)。

本研究で開発した正極材料を用いた電池は、現状のリチウムイオン二次電池の約3倍の体積エネルギー密度を有する電池系であり、実用的な波及効果が大きい。

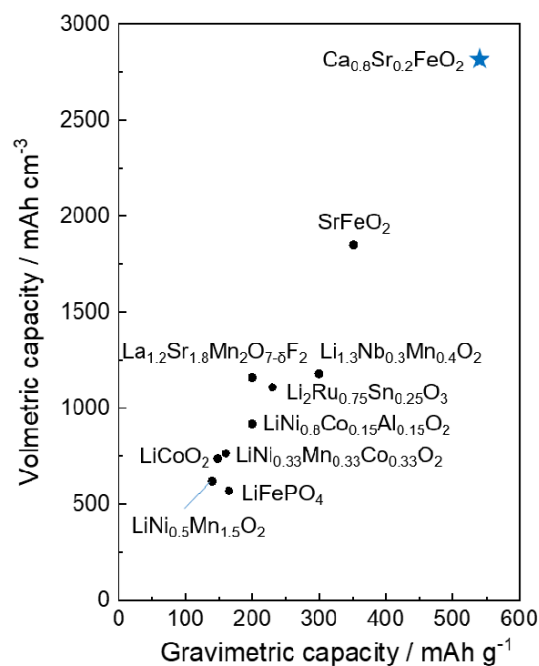


図1. 開発した正極と、リチウムイオン二次電池正極の容量の比較

参考文献

- 1) Uchimoto, Y. *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **9**, (2021) 111–117., *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, (2021) 3352–3357., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, (2021) 30198–30204, *Chem. Mater.*, **33**, (2021) 459–466, *J. Mater. Chem. A*, **9**, (2021) 7018–7024.
- 2) Uchimoto, Y. *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **11**, (2021) 2102285., *Chem. Mater.* **34**, (2022) 609–616.

*uchimoto.yoshiharu.2n@kyoto-u.ac.jp