

原子間力顕微鏡を用いた フッ化物シャトル二次電池の電極／電解液界面解析

¹京大・産官学, ²神戸大院・理, ³京大・地環堂
○湊丈俊¹, 小西宏明¹, 大西洋², 安部武志³, 小久見善八¹

Analysis of the interface structure between electrode and electrolyte for fluoride-ion shuttle battery by atomic force microscopy

○Taketoshi Minato¹, Hiroaki Konishi¹, Hiroshi Onishi², Takeshi Abe³, Zempachi Ogumi¹

¹*Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Japan*

²*Department of Chemistry, School of Science, Kobe University, Japan*

³*Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Japan*

【Abstract】

Lithium ion batteries have been widely used in portable electric devices as typical rechargeable battery. The usages of rechargeable batteries are expanded to the application for electric vehicles or renewable energies. To satisfy their demands, innovative rechargeable battery based on new principle is required. We have investigated “fluoride-ion shuttle battery” as the innovative battery. In fluoride-ion shuttle battery, fluorination and defluorination of electrode materials are proceeded based on the shuttle of the fluoride ions in electrolyte. This battery contains theoretically higher energy density than present rechargeable batteries. We have shown that the rechargeable behaviors of the fluoride-ion shuttle battery are available with organic electrolyte. To develop the performances of the fluoride-ion shuttle battery, understanding of the reaction mechanism at the interface between electrode and electrolyte is needed. In this presentation, we will show our recent results of the analysis of the reaction mechanisms at the interface between electrode and electrolyte in fluoride-ion shuttle battery by using atomic force microscopy.

【序】

エネルギーの効率的利用や、環境保護の観点から蓄電池への興味が近年高まっている。リチウムイオン電池は、現在最も普及した蓄電池として、小型電子機器などに広く用いられている [1]。蓄電池の利用は、電気自動車、再生可能エネルギーなど更に拡大しており、蓄電池に求められる性能（容量、寿命、充放電速度など）も更に高まっている。我々は、これらの社会的需要を鑑み、既存の蓄電池の性能を超えることができる新しい反応機構に基づく革新型蓄電池として、フッ化物イオンの電解質中でのシャトル現象と、電極のフッ化・脱フッ化反応による活物質の酸化還元反応から起電力を得る、「フッ化物シャトル二次電池」 [2] の研究を進めてきた。特に、高い充放電速度が期待できる電解液を用いたフッ化物シャトル二次電池を対象として、その充放電挙動が可能であることを実証してきた。このフッ化物シャトル二次電池は今後更なる発展が期待されるが、フッ化物シャトル二次電池の電極と電解液の界面（電極／電解液界面）で起きる化学反応が、電池性能に強い影響を与えられと考えられる。従って、電極／電解液界面での反応機構解明により、電池開発を促進できると考えられる。原

原子間力顕微鏡は、電極／電解液界面での化学反応をその場で直接観察することが出来るため、フッ化物シャトル二次電池の反応解析にとって重要な情報を得ることが出来る。本発表では、原子間力顕微鏡を用いて、フッ化物シャトル二次電池の電極／電解液界面の反応を解析した成果について講演する。

【方法】

フッ化物シャトル二次電池の電極には、 BiF_3 を活物質として、導電剤にアセチレンブラック (AB)、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた合剤電極を用いた。合剤電極は Al を集電体として塗布し、電気化学測定を行った。電解液には、テトラグライムを溶媒として、フッ化セシウムを支持塩として、fluorobis(2,4,6-trimethylphenyl)borane を添加物として加えた。原子間力顕微鏡測定は、振幅変調モードで測定し、全ての実験は高純度の Ar を満たしたグローブボックス内で行った。

【結果・考察】

図 1 に、電解液中で得られた、合剤電極表面に存在する BiF_3 活物質粒子の原子間力顕微鏡像を示す。多結晶の BiF_3 粒子が電解液中で安定に観察できることが分かる。試料電位を卑な方向に掃引させていくと、 BiF_3 粒子の周辺に析出物が形成される様子が観察された。この時に生成した析出物を、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析や X 線光電子分光法などで解析すると、Bi であると帰属された。これらの結果は、 BiF_3 粒子の一部が化学的に電解液中に溶出した後、電気化学的に還元されることで Bi が析出していると考えられる。さらに試料電位を貴な方向に掃引すると、Bi が消失していく様子が原子間力顕微鏡によって観察された。これは、Bi の電気化学的な溶出反応が進行していることを示している。この Bi の溶出は、充放電反応を繰り返した際の電池容量の減少に関わっていると考えられる。そこで Bi 溶解度、電解液の組成を制御したところ、Bi の溶出が抑制されている様子を原子間力顕微鏡で観察することが出来た。実際に充放電を繰り返すと、電池容量の安定性が向上している様子が確認され、電池性能を向上させることが出来た。

講演では、周波数変調原子間力顕微鏡 [3] を用いた原子・分子レベルでの解析についても紹介する。

【参考文献】

- [1] Taketoshi Minato and Takeshi Abe, *Prog. Surf. Sci.*, **92**, 240–280 (2017).
- [2] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3702-A3708 (2017).
- [3] Taketoshi Minato, Yuki Araki, Kenichi Umeda, Toshiro Yamanaka, Ken-ichi Okazaki, Hiroshi Onishi, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *J. Chem. Phys.* **147**, 124701 (2017).

【謝辞】

本研究成果は、NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING) および革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) において実施された。

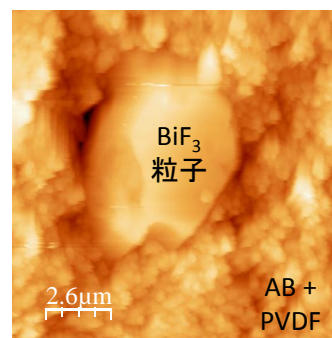


図 1. 電液中で得られた BiF_3 合剤電極の原子間力顕微鏡像。