

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	全固体フッ化物イオン電池用活物質の電気化学特性とフッ化・脱フッ化反応機構
Title(English)	
著者(和文)	當寺ヶ盛健志
Author(English)	Takeshi Toujigamori
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12445号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,荒井 創,平山 雅章,鈴木 耕太,和田 裕之,東 正樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12445号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

全固体フッ化物イオン電池用活物質の電気化学特性とフッ化・脱フッ化反応機構

フッ化物イオン電池は高エネルギー型次世代電池として期待されている。しかし充放電反応過程で生成するフッ化物の抵抗が高く、良好な電池作動は高温に限られる。本論文では活物質の抵抗を低減するために、拡散距離低減を目的とした活物質の微細組織形成と、活物質内のイオン導電率向上の二つの観点から新たな活物質を探索し、 $\text{Cu}_{1-x}\text{La}_x$ 合金正極活物質と、 Pb_2CuF_6 正極活物質、 Y_2C 負極活物質が優れた特性を示すことを見出した。これらの活物質の充放電反応メカニズムをまとめ、全六章から構成される。

第一章では、高容量型二次電池について、リチウムイオン電池や次世代型二次電池について特徴の比較を行った。また次世代二次電池の中で高容量かつ原理的にデンドライト形成の心配がないフッ化物イオン電池に着目し、その研究の歴史と現在の活物質の開発状況をまとめた。最後に本研究の目的とアプローチについて記述した。

第二章では、第三章から第五章に記した研究の実験方法を記述した。

第三章では、 Cu/La 組成比率と合金組織の異なる $\text{Cu}_{1-x}\text{La}_x$ ($0.09 \leq x \leq 0.71$) 合金を合成し、組成比と合金組織が電気化学特性に与える影響を確認した。 $\text{Cu}_{1-x}\text{La}_x$ 合金は、 Cu_2La 組成まで La 添加量の増加に伴い充放電容量も増加し、さらに共晶組成の $\text{Cu}_{0.91}\text{La}_{0.09}$ と $\text{Cu}_{0.755}\text{La}_{0.245}$ は周辺の金属間化合物組成より高容量が得られることも確認した。共晶組成の $\text{Cu}_{0.755}\text{La}_{0.245}$ は La リッチな Cu_2La 相からフッ化して、 LaF_3 の生成と $\text{Cu}_2\text{La/Cu}_4\text{La}$ 粒界に沿って Cu 偏析が起こり、続いて Cu_4La 相が Cu 細線と LaF_3 が複合化した組織となることを確認した。これらの Cu 細線は充電後も粒子内部まで導電性を有し、電子伝導パスとしての機能も担うことを確認した。以上から、フッ化後の Cu 金属組織は、もとの合金の粒界形状によって制御できることと、その微細組織化が充放電容量向上に寄与した可能性が示された。一方、充電末期に Cu 粗大化が確認されており、さらなる電気化学特性向上のためには充放電過程の Cu 粗大化の抑制が必要であることも明らかにした。

第四章では、フッ化物イオン伝導体の $\beta\text{-PbF}_2$ と同じ蛍石型構造を持つ Pb_2CuF_6 を合成し、そのイオン導電率と充放電特性を評価した。 Pb_2CuF_6 のイオン導電率は $3.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり $\beta\text{-PbF}_2$ と同程度であることを確認した。 Pb_2CuF_6 は初回放電で約 0.5 V のプラトーを示し、 Cu 利用率 86% 、電極体積あたり 319 mAh cm^{-3} であり、従来の CuF_2 電極体積あたり容量を上回ることを確認した。また Pb_2CuF_6 はレート特性も優れ、 1 mA cm^{-2} において CuF_2 正極の約 4 倍の Cu 利用率を示した。 Pb_2CuF_6 の酸化還元反応では、放電過程と充電過程でそれぞれフッ化物イオン伝導体である $\beta\text{-PbF}_2$ と Pb_2CuF_6 が可逆的に形成されることを確認した。またホローコーン暗視野像で、放電過程ではナノサイズの Cu 析出物が、充電過程では Pb_2CuF_6 ナノ粒子が形成されることを観察した。これらの結果から Pb_2CuF_6 と $\beta\text{-PbF}_2$ の高いフッ化物イオン伝導度と、 Cu ナノ粒子の生成によるフッ化物イオン拡散距離低減効果が、 Pb_2CuF_6 の高いレート特性をもたらした可能性が示された。

第五章では、 Y_2C と Sc_2C 、 Dy_2C をアーク溶解で合成し、負極活物質として電気化学特性を評価した。 Y_2C は 200°C で初回放電容量 565 mAh g^{-1} 、充電容量 432 mAh g^{-1} を示した。フッ化反応過程で、負極材料は初期の乱れた Y_2C 層状岩塩構造から Y_2CF_2 構造、 YF_3 ライクな構造への変化を確認した。 Y_2C が Y_2CF_2 に変化する容量で放電を停止し充電を行うと、 Y_2CF_x ($0 \leq x \leq 1$) の範囲では、 Y_2C の構造のままの格子が膨張する単相、 $1 \leq x \leq 1.5$ の範囲では、 Y_2C の構造から Y_2CF_2 の構造へと変化する二相反応、 $1.5 \leq x \leq 2.0$ では Y_2CF_2 が c 軸方向に膨張する単相反応が可逆的に起こることを明らかにした。EELS スペクトルでは、活物質粒子内の可逆的なフッ化物イオン濃度変化と、充放電反応による C-K 吸収端スペクトルの可逆的な形状変化を確認し、炭素原子も（脱）フッ化反応に寄与していることを明らかにした。また、 Y_2C 類縁構造の Sc_2C は 713 mAh g^{-1} の可逆容量を示し、軽元素の利用で容量向上できることが示された。

第六章では、第三章から第五章で得られた結果を総括した。

本論文は新規フッ化物イオン電池用活物質を提案するとともに、その反応機構と残課題を明らかにし、材料探索指針を提案した。