

軟X線吸収分光によるフッ化物電池の電極反応の分析

猪石篤

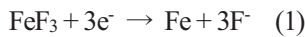
九州大学

1. はじめに

高いエネルギー密度を目的とした次世代電池の糸つとして、ハロゲン化物電池が注目を集めている。^[1] ハロゲン化物電池は、ハロゲン化物イオンが正極と負極の間を移動する新しい電池系であり、コンバージョン反応を利用することで現行のリチウムイオン電池に比べて大きな理論エネルギー密度を有する(図1)。アニオン移動型電池では正負極に用いる金属に制約はなく、特にフッ化物では化学的な安定性が高い等のメリットも有する。

当研究室では全固体型フッ化物電池の実用化に向けた検討を行っており、FeF₃正極が初回脱フッ化容量579 mAhg⁻¹の大容量を示すコンバージョン電極となることを世界で初めて見出している。^[2]

FeF₃では以下(1)式の電極反応が進行することが予想される。



本研究では、軟X線吸収分光を用いて充放電前後のFeF₃の評価を行うことで、その酸化還元機構について検討した。

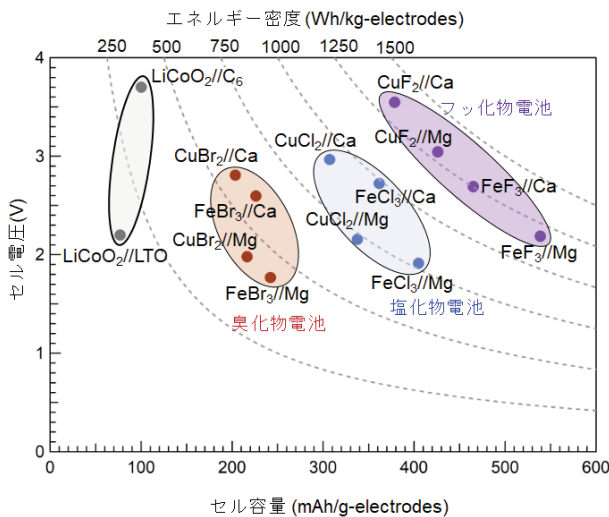


図1 ハロゲン化物電池の理論エネルギー密度

2. 実験

2-1 試料

(1) 電池作成

固体電解質には格子間フッ素が伝導する蛍石型構造のBa_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}(BLF)を用いた。BLFは600 rpmで12時間のメカニカルリングを行うことにより

合成した。正極合材はBLFとアセチレンブラック(AB)を600 rpmで12時間混合後、FeF₃を150 rpmで12時間混合することで得た。合材重量比はFeF₃:BLF:AB = 6:10:1とした。対極はPb層とPbSnF₄、PbF₂、ABのコンポジットの2層構造とし、FeF₃+BLF+AB/BLF/PbSnF₄+PbF₂+AB/Pbの4層のセル構成とした。セルは直径10 mmのPEEK管を使用してコールドプレスにより作製した。PbSnF₄+PbF₂+ABのコンポジットはメカニカルリングにより作製し、充電時にフッ素を供給するための層として導入した。電池作製及び電池動作は全てArグローブボックス中で行い、定電流充放電試験は160°C、0.08 mAcm⁻²、電圧範囲4.0~2.0 Vで行った。FeF₃の熱安定性については、異なる温度条件でグローブボックス中で加熱したサンプルを用意し、X線吸収分光で評価を行った。

(2) X線吸収分光

充放電の各段階で電池を解体し、電池ペレットをトランスファーベッセルに取り付け大気非曝露で軟X線XAFS測定を行った。BL12のビームラインを用いて、電子収量法によりFK吸収端領域、FeL吸収端領域、BaM吸収端領域およびLaM吸収端領域のXAFS測定を行った。

3. 結果及び考察

図2にFeF₃の過熱後のFK吸収端領域及びFeL吸収端領域のXAFSスペクトルを示す。加熱条件にかかわらずスペクトルはよく一致し、試料最表面でも脱フッ化は起こらないことが明らかとなった。このことから、電池動作温度条件化でFeF₃は化学的に安定であると言える。

図3に、FeF₃を正極としたフッ化物電池の充放電曲線を示す。放電(脱フッ化)、充電(フッ素化)ともに2段の電位プラトーを有した。軟X線吸収分光は図3中に示した各点で充放電を停止し、グローブボックス内で解体したサンプルのX線吸収スペクトルを取得した。図4及び図5に充放電前後のFeF₃電極のFK吸収端領域およびFeL吸収端領域のXAFSスペクトルを示す。スペクトルの変化とXRDの結果との対応から、高電位側のプラトーでFe³⁺/Fe²⁺、低電位側のプラトーでFe²⁺/Feの酸化還元が起こっていることが確認された。さらに、充放電中の固体電解質の安定性についても確認を行った。

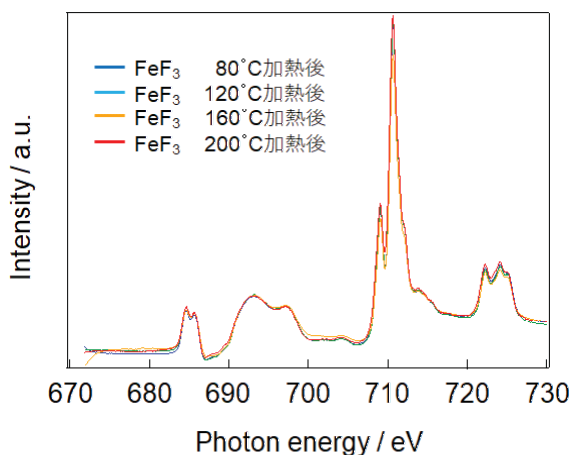


図2 FeF₃の過熱後の F K 吸収端領域及び Fe L 吸収端領域の XAFS スペクトル

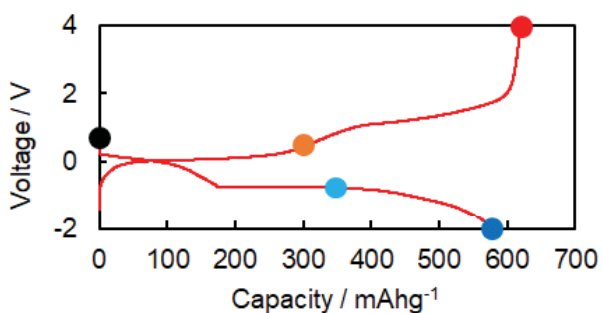


図3 FeF₃の初回充放電プロファイル

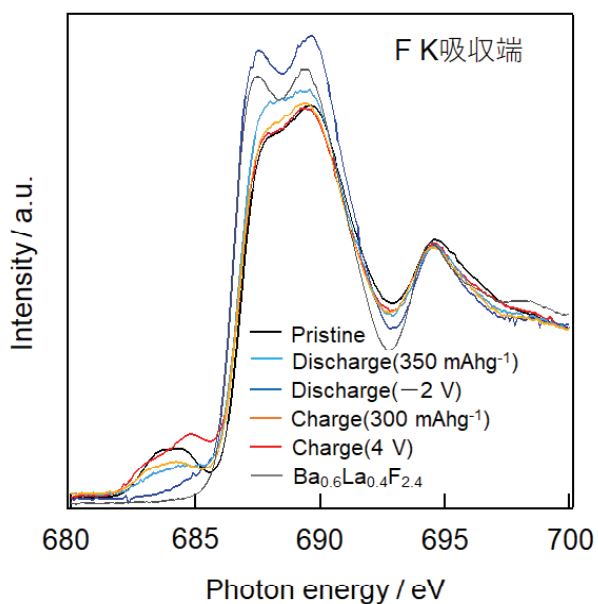


図4 FeF₃の充放電前後の F K 吸収端領域の XAFS スペクトル

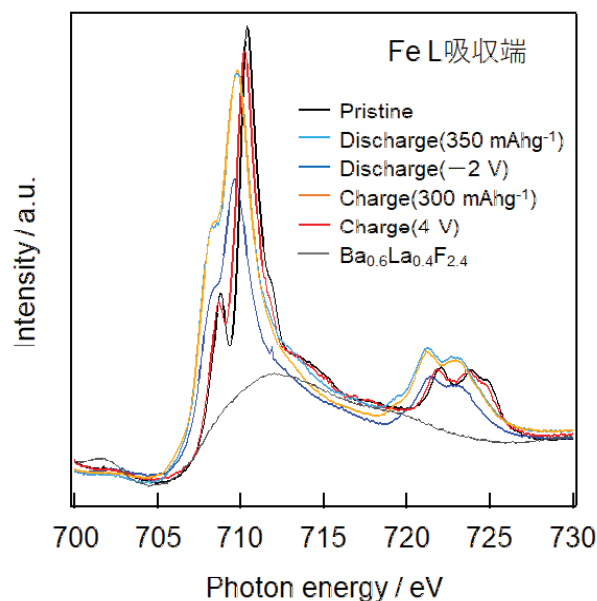


図5 FeF₃の充放電前後の Fe L 吸収端領域の XAFS スペクトル

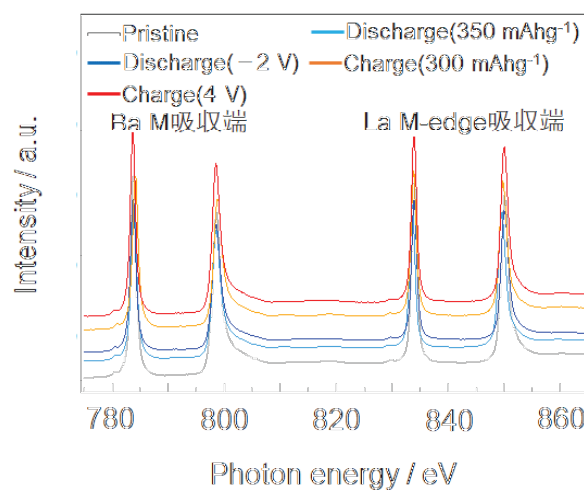


図6 電極合材に含まれる Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}の充放電前後の Ba M 吸収端領域および La M 吸収端領域の XAFS スペクトル

図6に、電極合材に含まれる Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}の充放電前後の Ba M 吸収端領域および La M 吸収端領域の XAFS スペクトルを示す。充放電を通して、Ba および La のシフトはなく、固体電解質は安定に機能していることが確認された。

4. まとめ

本研究では、新規フッ化物電池正極の FeF_3 について、軟 X 線吸収分光を用いてその酸化還元機構の解明を試みた。フッ素の K 吸収端領域及び鉄の L 吸収端領域の変化から、充放電で鉄の 0 価と 3 価の間のレドックスが起こっていることが明らかとなった。

参考文献

- [1] M, A, Reddu, M. Fichtner, *Journal of Materials Chemistry*, Batteries based on fluoride shuttle, **43**, 17509-17062 (2011).
- [2] A. Inoishi, N. Setoguchi, H. Hori, E. Kobayashi, R. Sakamoto, H. Sakaebe, S. Okada, “ FeF_3 as Reversible Cathode for All-Solid-State Fluoride Batteries”, *Advanced Energy & Sustainability Research*, DOI: 10.1002/aesr.202200131.