

(様式第5号)

ハロゲン化物イオン電池の電極反応のその場観察

In-situ observation of the electrochemical reaction in the halogen-shuttle type all-solid-state batteries by XAS

猪石篤、堀博伸

Atsushi Inoishi, Hironobu Hori

九州大学先導物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

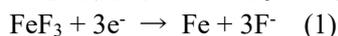
FeF₃ は全固体フッ化物電池の大容量正極として利用可能である。本研究では、FeF₃ の熱的安定性及び熱充放電前後の電極合材中に含まれる Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4} の充放電前後の電気化学的安定性を XAFS 測定により評価した。その結果、FeF₃ は 200°C でも安定であり、電極合材中に含まれる固体電解質は電池の動作条件下では安定であることが明らかとなった。

(English)

FeF₃ is available as a large-capacity positive electrode for all-solid-state fluoride batteries. In this study, the thermal stability of FeF₃ and the electrochemical stability of Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4} contained in the electrode mixture were evaluated by XAFS measurements. As a result, it was found that FeF₃ is stable even at 200°C, and the solid electrolyte contained in the electrode mixture is stable under the operating conditions of the battery.

2. 背景と目的

高いエネルギー密度を目的とした次世代電池の開発が注目を集めている。ハロゲン化物電池は、フッ化物イオンや塩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、現行のリチウムイオン電池に比べて大きなエネルギー密度が期待される。我々は、フッ化物イオン電池の実用化に向けた検討を行っており、FeF₃ 正極が初回容量 579 mAhg⁻¹ の大容量を示す大容量コンバージョン電極となることを見出している。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。



本電池の充放電メカニズムの詳細を明らかにするためには、充放電中にその場観察を行うことが理想である。今回は、その準備段階として FeF₃ 正極の熱的安定性及び電極合材中に含まれる固体電解質の充放電中の安定性について着目した。この電池系は 160°C の比較的高温で動作させており、FeF₃ が高温でも安定であるかを軟 X 線 XAFS 測定によって評価した。また充放電前後の電極合材中に含まれる Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4} の充放電前後について軟 X 線 XAFS 測定を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

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た。全固体フッ化物電池の充放電試験はグローブボックス内で行った。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

を用いて、電子収量法によりF K吸収端領域、Fe L吸収端領域、Ba M吸収端領域およびLa M吸収端領域のXAFS測定を行った。

4. 実験結果と考察

図1に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。図2に電極合材中に含まれる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。充放電前後で固体電解質のピーク位置に変化はなく、安定に存在していることが明らかとなった。

5. 今後の課題

今後、フッ化物電池の充放電を行いながらその場測定を行う。

6. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. R. Sakamoto, N. Shirai, A. Inoishi, S. Okada, *ChemElectroChem*, 2021, **8**, 4441-4444.
2. A. Inoishi, M. Hokazono, T. Sakai, R. Sakamoto, S. Okada, *ChemElectroChem*, 2021, **8**, 246-249.

7. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

FeF₃、Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}、F K吸収端、Fe L吸収端、Ba M吸収端、La M吸収端

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文(査読付)発表の報告
(報告時期：2022年 10月)

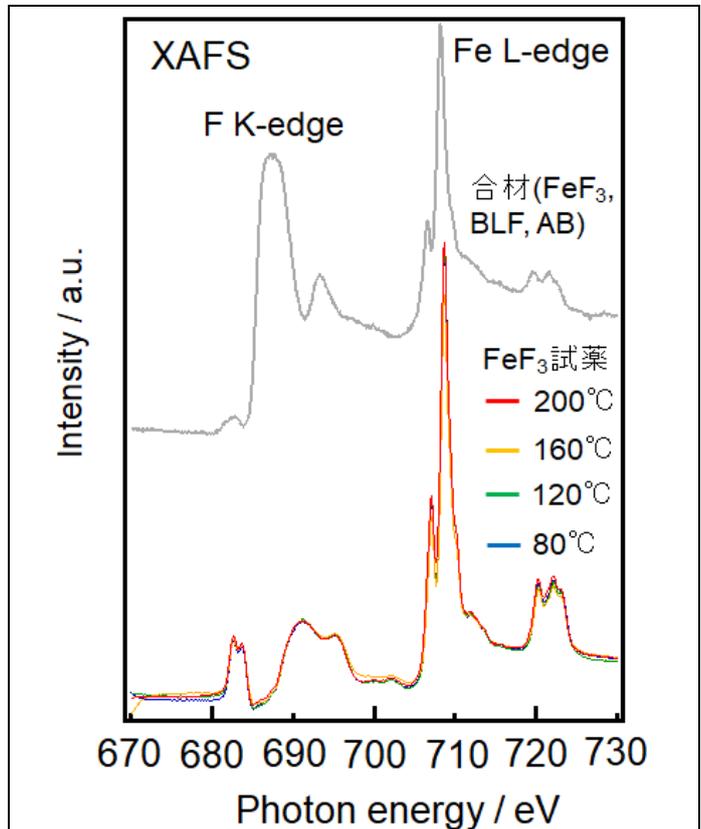


図1 FeF₃の加熱処理後のF K吸収端領域およびFe L吸収端領域のXAFSスペクトル

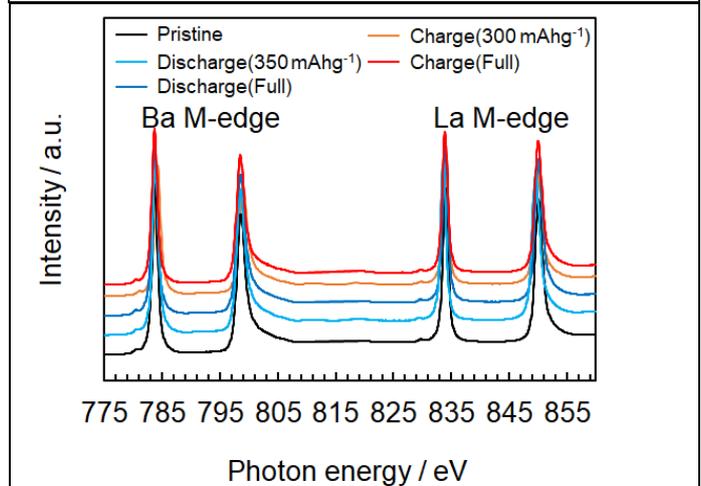


図2 電極合材中に含まれるBa_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}の充放電前後のBa M吸収端領域およびLa M吸収端領域のXAFSスペクトル