

(様式第5号)

フッ化物電池の電気化学反応の軟 X 線吸収による評価

Evaluation of the electrochemical reaction in the fluoride batteries by XAS

猪石篤、小林英一

Atsushi Inoishi, Eiichi Kobayashi

九州大学先端物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

九州シンクロトロン光研究センター

Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※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）

フッ化物電池における炭素（アセチレンブラック）へのフッ素の挿入脱離過程の X 線吸収スペクトルを測定した。電解質と炭素のボールミル混合により炭素がフッ素化されていることに加え、電気化学的にもフッ素が挿入されることが示唆された。

(English)

We measured the X-ray absorption spectroscopy of the insertion and desorption process of fluoride ion into carbon (acetylene black) in a fluoride battery. It was suggested that in addition to the carbon being fluorinated by ball milling with electrolyte, fluoride ion was also inserted electrochemically.

2. 背景と目的

現行リチウムイオン電池のエネルギー密度は理論的な限界に迫っており、さらなる高エネルギー密度化には革新電池の開発が求められている。フッ化物電池はフッ化物イオンが充放電中に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を大幅に上回るエネルギー密度が期待されている。我々は、フッ化物の挿入脱離が可能な新たな電極材料として、コロネン等の炭化水素や炭素材料へのフッ化物イオンの挿入脱離を検討している。その過程でアセチレンブラックへのフッ化物イオンの挿入脱離によると思われる充放電容量を観測した。しかし、実際にフッ化物イオンが挿入脱離しているかは未だ明らかとなっておらず、その詳しい充放電機構の解明が課題となっている。そこで本研究では、炭素材料へのフッ化物イオン挿入脱離過程について軟 X 線 XAFS により評価した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4} (BLF) は BaF₂ と LaF₃ からボールミルにより合成した。これをさらにアセチレンブラック (AB) とボールミルで混合することにより BLF+AB 電極を得た。これを用いて全固体フッ化物電池 (対極 Pb/PbF₂, SnF₂, AB 二層、電解質 BLF、作用極 BLF+AB) を作製して真空中にて充放電を実施した。グローブボックス内で電池を解体し作用極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。

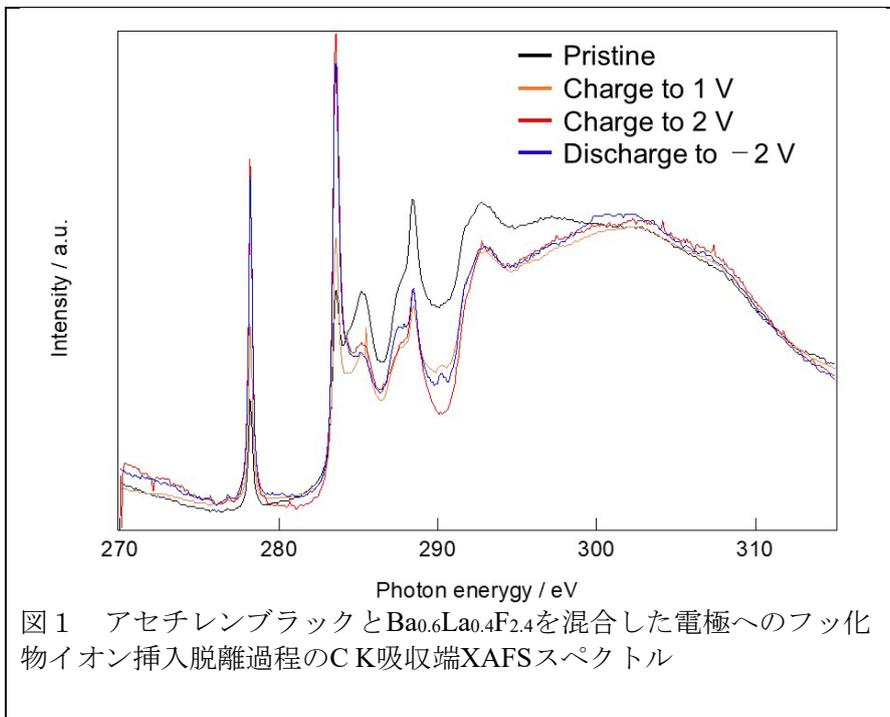


図1 アセチレンブラックとBa_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}を混合した電極へのフッ化物イオン挿入脱離過程のC K吸収端XAFSスペクトル

BL12 を用いて、炭素 K 吸収端領域の XAFS 測定を行った。

4. 実験結果と考察

図1に各種炭素 K 吸収端 XAS スペクトルを示す。278.2 eV 及び 283.6 eV の吸収は AB 単体では観測されないことから、BLF と相互作用して生成したものである。これらのピーク強度は電気化学的なフッ素の挿入により増大する一方で、AB に起因する 285.4 eV 及び 288.5 eV のピーク強度は減少した。このことから、ボールミルにより BLF から AB にフッ素が挿入され、さらに電気化学的にもフッ素が挿入されていると考えられた。

5. 今後の課題

炭素にどのようにフッ素が挿入脱離しているのかを明らかにする必要がある。

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. Atsushi Inoishi, Naoko Setoguchi, Hironobu Hori, Eiichi Kobayashi, Ryo Sakamoto, Hikari Sakaebe, Shigeto Okada, "FeF₃ as Reversible Cathode for All-Solid-State Fluoride Batteries", *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, **3**, 2200131.

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)

Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}、フッ化物電池、アセチレンブラック

8. 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: 2024年 3月)