

(様式第5号)

フッ化物イオン移動型電池の充放電中における電極変化の軟X線 吸収によるその場観察

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

猪石篤¹⁾、堀博伸²⁾

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）

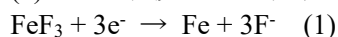
FeF₃は全固体フッ化物電池の大容量正極として利用可能である。本研究では、充放電前後のFeF₃正極の充放電前後のF K吸収端領域及びFe L吸収端領域のXAFS測定を行った。その結果、鉄の酸化還元により充放電が進行することが明らかとなった。

(English)

FeF₃ can be used as a large-capacity cathode for all-solid-state fluoride batteries. In this study, XAFS measurements of the FeF₃ cathode before and after discharge-charge were performed. It was found that discharge-charge proceeded by the redox of iron.

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としてフッ化物電池が高い注目を集めている。^{1,2)} フッ化物電池では充放電中にフッ化物イオンが正極と負極の間を移動し、電池反応は多価金属によるコンバージョン反応が進行するため、現行のリチウムイオン電池に比べてはるかに大きな理論エネルギー密度を有する。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。



しかし、FeF₃のフッ化物電池としての充放電機構は明らかになっていない。そこで本研究では、充放電前後のFeF₃正極の軟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）

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、電子収量法によりフッ素K吸収端領域および鉄L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正極の充放電前後のF K吸収端領域のXAFSスペクトルを示す。FeF₃に特徴的な684 eV付近の吸収に変化が認められ、FeF₃からのフッ化脱フッ化が起こっていることが確認された。図2にFeF₃正極の充放電前後のFe L吸収端領域のXAFSスペクトルを示す。充放電に伴ってピーク位置が可逆的に移動しており、Feが酸化還元に関与していることが確認された。

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. 参考文献

1. M. A. Reddy, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17059-17062.
2. D. T. Thieu, M. H. Fawey, H. Bhatia, T. Diemant, V. S. K. Chakravadhanula, R. J. Behm, C. Kübel, M. Fichtner, *Adv. Fuct. Mater.*, 2017, **27**, 1701051

7. 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.

8. 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}、フッ素 K 吸収端、鉄 L 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)

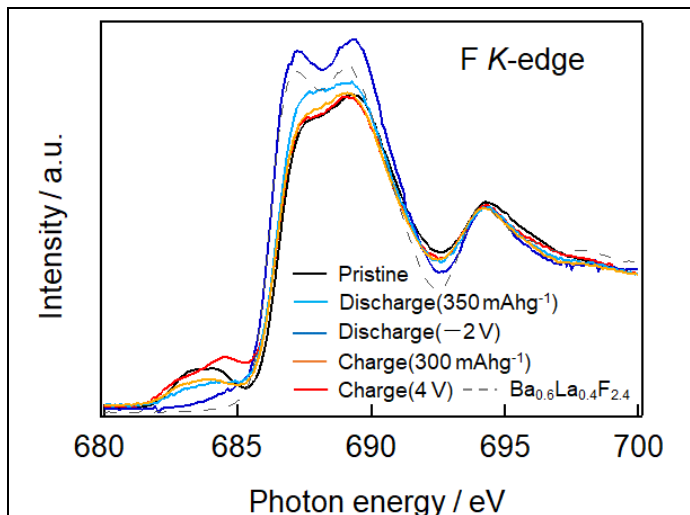


図1 FeF₃正極の充放電前後のF K吸収端領域のXAFSスペクトル

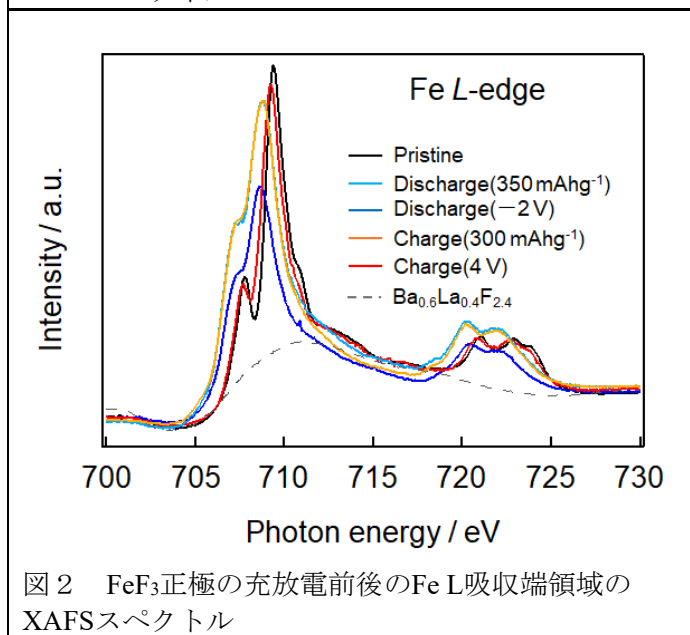


図2 FeF₃正極の充放電前後のFe L吸収端領域のXAFSスペクトル