

(様式第5号)

XAFSによる金属系レドックスフロー電池材料の電子状態解析 Electronic-structure analysis of metal-based redox-flow-battery materials by XAFS

朝倉大輔、大平昭博
Daisuke Asakura, Akihiro Ohira

産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

- ※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）

大型定置用蓄電池の有力な候補であるレドックスフロー電池の正極および負極の電解液に対し、遷移金属 *K* 収集端での *in situ* XAFS 測定を行い、電子状態や局所構造を調べた。充電前の状態で、Ti系の電解液においては Ti^{4+} 、Mn系の電解液においては Mn^{2+} に近い電子状態にあることが分かった。正極の Mn系電解液については、充電状態で Mn *K* 端が高エネルギー側にシフトし、Mnが酸化されることが明らかになった。

(English)

We performed *in situ* XAFS at the transition-metal *K* edges of electrolytes for redox-flow battery that is one of the candidates for rechargeable battery as large-scale energy storage system. For Ti-based and Mn-based electrolytes before charge, the oxidation state was attributed to Ti^{4+} and Mn^{2+} , respectively. For the catholyte of the Mn-based electrolyte, the Mn *K* edge shifted to higher energy by charge, indicating oxidation reaction of Mn.

2. 背景と目的

2050年のカーボンニュートラル実現に向けて、再生可能エネルギーの本格導入が必須となっており、そのために必要な大型定置用蓄電池の開発が急務となっている。リチウムイオン電池（LIB）に加えて、大型化に適したレドックスフロー電池（RFB）がその有力な候補となっている[1]。RFBはイオン交換膜で隔てた正極および負極電解液が H^+ の往来とともに直接酸化還元することで充放電を行う電池であり（図1）、充放電容量やコスト、安全性などの性能改善に向けて、電解液の基礎物性解明が必要となっている。本課題においては Ti および Mn を含む金属系電解液の *in situ* 硬 X線 XAFS による電子状態・局所構造の解析を行った。

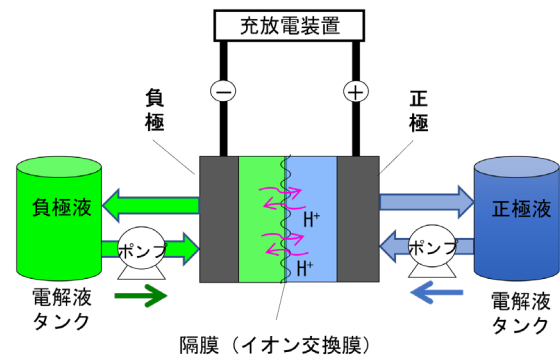


図1. RFBの模式図。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Ti系電解液およびMn系電解液は、産業技術総合研究所（産総研）において作成した。TiおよびMn

の硫酸塩をH₂Oに溶解させ、1 Mの濃度に調整した。産総研にて、図1に示すようなRFBのセルを用いて様々な充電状態の試料を作成した。正極として充電を行ったMn系電解液試料は、テフロン板で厚さを調整したポリ袋に封入し、この袋の前後を2枚の亚克力板で挟み込んだ簡易セルを用いて*in situ* XAFS測定を行った。XAFS測定はBL15において透過法で実施し、参照試料の測定も行った。XAFSスペクトルの解析にはフリーソフトのAthenaを用いた。

4. 実験結果と考察

図2にMn系電解液のMn K吸収端XANESの結果(抜粋)を示す。初期状態においては、メインエッジは参照試料のMnOに近い位置に存在し、Mn³⁺やMn⁴⁺の試料よりは低エネルギー側にあることから[2]、価数は2+に近いと考えられる。一方で、正極として充電を行った試料については、初期状態と比較してやや高エネルギー側にシフトしており、若干酸化していると考えられる。

Ti系電解液のTi K吸収端XANESにおいてはプリエッジの形状は異なるものの、図3に示すようにTiO₂(アナターゼ構造)と概ね近い位置にエッジが存在しており、既報の他の試料と比較してもTi⁴⁺と考えられる[3]。

以上のように、Mn系電解液およびTi系電解液の初期状態は、概ねMn²⁺、Ti⁴⁺の価数状態であることが確認できた。正極として充電を施したMn系電解液において、Mnは酸化傾向にあることが確認できた。

5. 今後の課題

今回は、あらかじめ充電を行った溶液試料に対して*in situ*測定を行ったが、より正確に電子状態、局所構造を明らかにするためには、溶液をフローさせながら実際に充放電をしている状況下での*operando*測定が望まれる。RFB用の特殊な*operando*セルの開発を進めていく。特に今回の実験で、S/N比の良いデータを取るために、測定対象元素の溶液中濃度によってセルの厚さを微妙に調整する必要があることがわかり、厚さが可変なセルの開発を行っていきたいと考えている。また、解析に関しては、現時点で簡易的なXANESの解析に留まっているので、Artemisを用いたEXAFS解析も進め、局所構造の検討も行っていく。

6. 参考文献

- [1] T. Shigematsu, 住友電工 テクニカルレビュー第179号, 7 (2011).
- [2] G. Subías *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 8183 (1997).
- [3] F. Frages *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 1809 (1997).

7. 論文発表・特許

なし。

8. キーワード

レドックスフロー電池、電解液、電子構造、局所構造、XAFS

9. 研究成果公開について

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2024年 3月)

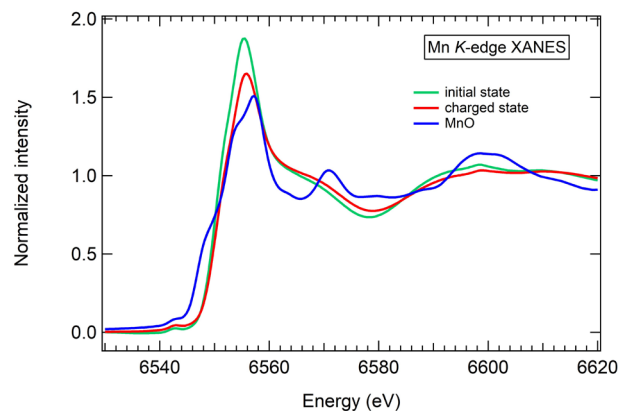


図2. Mn系電解液のMn K-edge XANES。

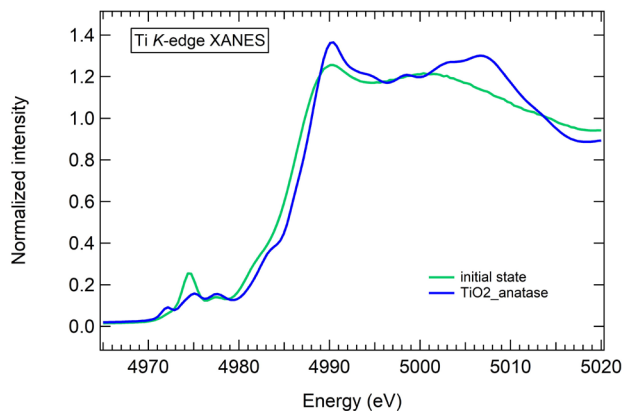


図3. Ti系電解液のTi K-edge XANES。