

(様式第5号)

フッ化物電池用  $\text{MnF}_3$  電極の軟 X 線吸収による電極反応評価  
Electrode reaction evaluation by soft X-ray absorption of  $\text{MnF}_3$  electrode for  
fluoride battery

猪石篤・小林英一

Atsushi Inoishi, Eiichi Kobayashi

九州大学先導物質化学研究所

*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）

フッ化物電池で用いる  $\text{MnF}_3$  正極の充放電試験前後の電極の X 線吸収分光測定を行った。トランスファーベッセルを用いて大気に出さずに評価を行うことで電極の変質を防いだ。その結果、充放電中にフッ化マンガンからフッ化・脱フッ化していることが示唆された。

### (English)

X-ray absorption spectroscopy was performed on the  $\text{MnF}_3$  positive electrode used in fluoride batteries before and after a charge/discharge test. Air exposure was prevented by using a transfer vessel. As a result, it was suggested that manganese was the redox couple during charging and discharging.

## 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を大幅に上回るエネルギー密度が期待されている。 $\text{FeF}_3$  等の遷移金属フッ化物を電極とすることで全固体フッ化物電池を構築でき、高用量が得られることが明らかになっている。<sup>1)</sup> また、軟 X 線吸収分光を利用することでフッ素の K 吸収端領域や鉄の L 吸収端領域をカバーでき、充放電機構の解析に有用であることを明らかにしている。最近、 $\text{MnF}_3$  が優れたフッ化物イオンの挿入脱離を起こす電極材料であることを見出した。しかし、これらの活物質の充放電機構は未だ明らかとなっておらず、その解明が課題となっている。そこで本研究では、充放電前後の  $\text{MnF}_3$  の電極反応を軟 X 線 XAFS により評価する。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

全固体電池の充放電試験はグローブボックス内で、電流密度 $80 \mu\text{Acm}^{-2}$ 、 $160^\circ\text{C}$ で行った。図1に充放電に用いた電池の評価治具を示す。充放電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、電子収量法により測定した。

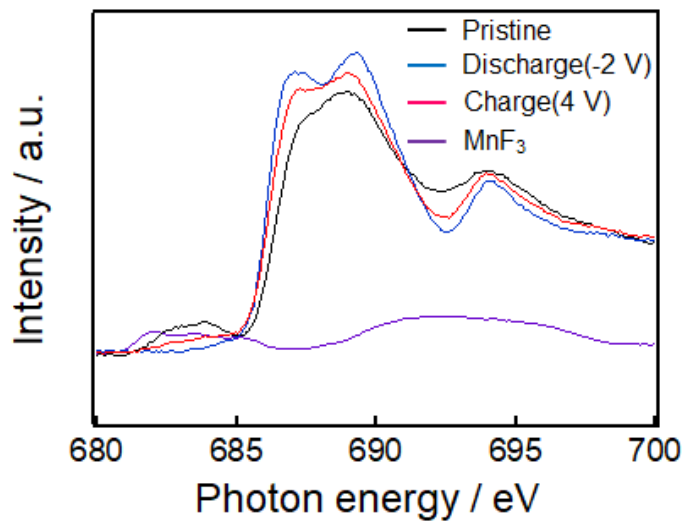
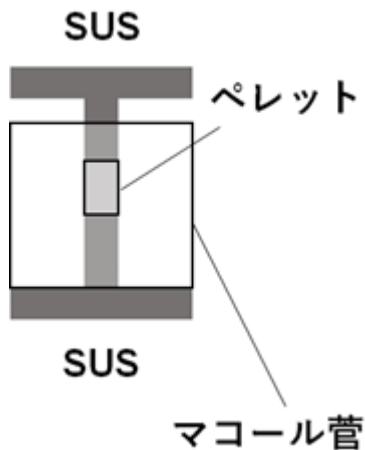


図1 評価治具

図2 充放電前後のF K吸収端のXASスペクトル

### 4. 実験結果と考察

F K吸収端を測定したところ、 $682 \text{ eV}$  付近のフッ化マンガンに特徴的な吸収の可逆的な変化が観測された。一方、Mn L吸収端を測定したところ充放電により可逆的なピークシフトが観測された。このことから充放電中にマンガンがレドックスしていると考えられた。

### 5. 今後の課題

充放電のサイクル数やカットオフ電位の違いによるスペクトル変化を評価することでより詳細な酸化還元機構が明らかになると期待される。

### 6. 参考文献

1. Atsushi Inoishi, Naoko Setoguchi, Hironobu Hori, Eiichi Kobayashi, Ryo Sakamoto, Hikari Sakaebe, Shigeto Okada, *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, 3, 2200131.

### 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)

### 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)

X線吸収分光、フッ化物電池、フッ化マンガン

### 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: 2024年3月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: 2025年3月) |