

(様式第5号)

フッ化物電池用 MnF_3 電極の軟 X 線吸収による評価 Evaluation by soft X-ray absorption of 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 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）。
- ※2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※3 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）

全固体フッ化物電池の大容量電極材料である MnF_3 の充放電時の価数変化を調べるため、X線吸収分光による評価を大気非曝露で行った。充電カットオフ電圧を4V（対 PbF_2/Pb ）とすることでMnは3価まで充電される一方、カットオフ電圧を2Vとすると2価まで充電されていると考えられた。

(English)

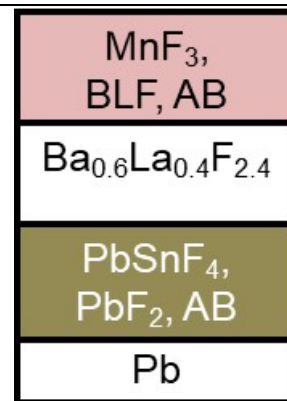
To investigate the change in chemical state of MnF_3 , a high-capacity electrode material for solid-state fluoride batteries, X-ray absorption spectroscopy was performed without exposure to air. It was suggested that Mn was charged to Mn^{3+} after charge to 4 V (vs. PbF_2/Pb), while it was charged to Mn^{2+} after charge to 2 V.

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、全く形式の異なる革新電池の開発によるエネルギー密度の向上が求められている。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、正極及び負極でコンバージョン反応を利用することでリチウムイオン電池を大幅に上回る理論エネルギー密度を有する。 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、高容量が得られることが明らかになっている。¹⁾ また、軟X線吸収分光ではフッ素のK吸収端や鉄のL吸収端を測定できることから、充放電機構の理解に有用であることも明らかにしている。我々は、 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ている。しかし、 MnF_3 のフッ化物電池における充放電機構は未だ明らかとなっておらず、その解明が大きな課題となっている。そこで本研究では、充放電前後の MnF_3 の電極反応を軟X線XAFSにより評価し、充放電機構を明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

全固体電池フッ化物電池は図1で示すような4層構造とした。Pb層及びPbSnF₄、PbF₂、アセチレンブラック (AB) が混ざった層を対極として、固体電解質にはBa_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}を用いた。充放電はグローブボックス中、160°Cで行い、電流密度は80 μAcm⁻²とした。充放電電圧範囲は-2 V~2 V及び-2 V~4 Vの2通りとした。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。XAFS測定は、BL12を用いて、電子収量法により行った。



4. 実験結果と考察

図2に-2 V~2 Vの範囲で充放電した後の電極のX線吸収スペクトルを示す。MnのL吸収端領域のスペクトルからピークシフトが観測され、Mnのレドックスが確認された。また、FのK吸収端領域からは、脱フッ化後はBa_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}のスペクトルに類似しており、MnF₃の脱フッ化が確認された。一方、4 Vまで充電すると新たにMnF₃による吸収ピークが観測され、Mn³⁺が生成することが分かった。

図1 全固体電池の模式図

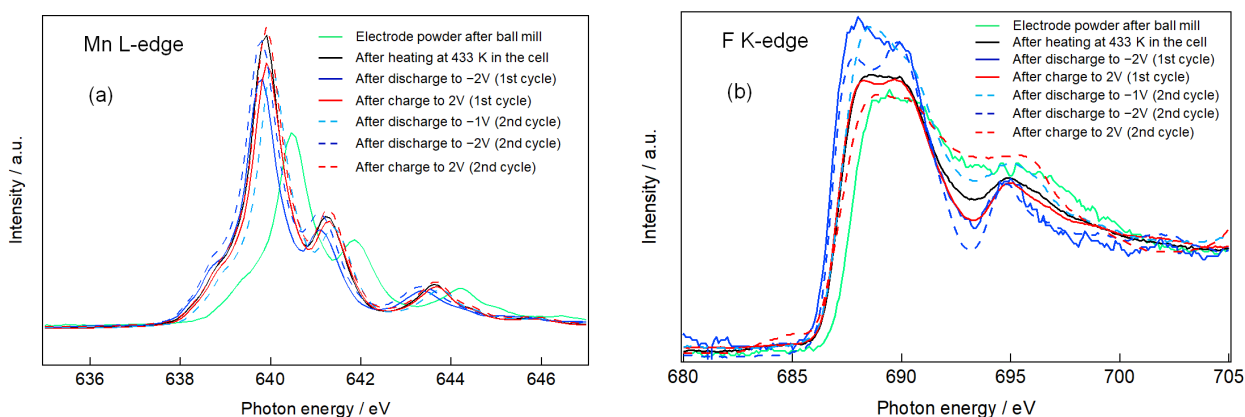


図2 充放電試験後のX線吸収スペクトル (a) Mn L吸収端、(b) F K吸収端

5. 今後の課題

X線吸収スペクトルから、MnF₃はボールミルや加熱を行うことで一部分解していることが分かった。より高容量な電極にするためには、電極の作製条件や動作温度を見直す必要がある。

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)

MnF₃、フッ化物電池、X線吸収

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11月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 2025年10月) |