

全固体フッ化物イオン二次電池における  
金属/金属フッ化物二相境界移動挙動の解析(2)  
**Designing Metal/Metal Fluoride-ion Electrode Materials for High-energy  
Density (2)**

内山 智貴, 山本 健太郎, 内本 喜晴  
Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学  
Kyoto University

本課題では全固体フッ化物イオン二次電池における金属/金属フッ化物二相境界移動挙動を解析するため、薄膜電池を用いた電気化学計測と放射光計測による反応機構解明に取り組んだ。

**キーワード：**全固体フッ化物イオン二次電池

**背景と研究目的：**

二次電池の高エネルギー密度化の手段として、多価イオンの酸化還元反応を利用した多電子移動電極を利用することが多い。従来はマグネシウム・アルミニウムなどの2, 3 価のカチオンをキャリアとした電池が考えられており、それらの金属を負極として用いた電極は高い理論体積エネルギー密度を達成している。しかし、キャリアイオンの価数が大きいためにアニオンとのクーロン相互作用が強く、カチオンの移動度が従来のLi系に比べて小さいという問題がある。そこで最近では、カチオンではなくアニオンをキャリアに用いた電池の研究が進んでいる。現行の二次電池を超える高エネルギー密度の電池を開発する指針として、フッ化物イオンをキャリアとする全固体フッ化物イオン二次電池に注目が集まっている。これは電極反応に金属/金属フッ化物の多電子反応を利用することで高いエネルギー密度が期待され、加えて、移動キャリアであるフッ化物イオンは1価のアニオンであるため、固体内の拡散が容易で、高入出力特性も期待される。全固体フッ化物イオン二次電池の正極材料として  $\text{CuF}_2$  や  $\text{BiF}_3$  が可逆的に充放電可能であることが報告されているが、正極のフッ化/脱フッ化反応が遅いことが実用化への課題となっている。これらの報告は、反応電流をモニタする電気化学測定の結果から導かれており、 $\text{Cu}/\text{CuF}_2$  の2相共存モデルで説明されているが、本当にCuがフッ化・脱フッ化しているのかわかっていない。

2019A1820では、まずCu系材料のフッ化・脱フッ化反応についてXAFSを利用し、Cu K edgeにおける電極の状態を計測・解析することで、既報の2相共存モデルが適用できるか検討した。その結果、各充電状態のCu K edge XANESスペクトルはCu foil,  $\text{CuF}_2$ と等吸収点を有し、2相混合で説明できることがわかった。そこで、本モデルが他の組成においても適用できるかどうか検証するため、2019B1855では、Cu-Au合金のフッ化・脱フッ化について調査した。

**実験：**

BL14B2においてXAFS測定を実施した。ステージに斜入射配置( $\sim 5^\circ$ )で試料を配置し、蛍光法によりCu K edge, Au  $L_3$  edge XAFSスペクトルを収集した。2019A1820における経験から、サンプルの交換と位置調整に20分、XANESスペクトルの測定に40分、EXAFS領域の測定に60分、合計2時間/1サンプル、1吸収端の時間をかければ解析に耐えうるデータが得られることがわかってきたが、Auの組成が小さくXANES領域に1時間、EXAFS領域に2時間かかった。時間的都合により、他の3d遷移金属元素については測定できなかった。

結果および考察：

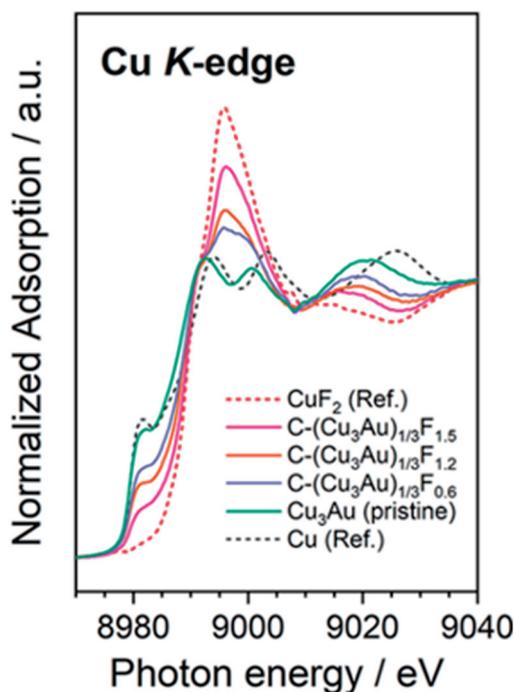


Figure 1 Cu K edge XANES 解析結果

各充電状態の Cu K edge XANES スペクトルは Cu-Au, CuF<sub>2</sub> と等吸収点を有し、2 相混合で説明できることがわかった。各充電状態の試料を Cu-Au, CuF<sub>2</sub> の線形結合でフィッティングした結果、各充電状態 (x) に対して、Cu 種が線形的に増加・減少していることから電気化学測定と XAFS 測定の結果が一致しており、副反応を起こすことなく Cu-Au 合金のフッ化が進行していることがわかった。

今後の課題：

他の 3d 遷移金属でも 2 相共存で説明できる挙動が認められるかどうか、電気化学計測と併せて検証する。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 本間様、大淵様、渡辺様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。