

## 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(1)

### Designing Metal/Metal Fluoride-Ion Electrode Materials for High-Energy Density (1)

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

現行の二次電池を超える高エネルギー密度の二次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。本課題では 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、2相共存モデルが適用できるか検討した。

**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：

電気自動車の需要が高まる中、更なる社会的普及や航続距離の拡大のためには、車載用二次電池の更なる高エネルギー密度化が必要である。二次電池を中心とした電池技術は、かつて日本が技術開発で世界をリードしていたが、安価にリチウムイオン電池が製造できるようになった新興国の台頭により、日本の電池産業は伸び悩んでおり、諸外国に王座を明け渡す日もそう遠くないと考えられる。日本の電池産業の国際的地位をこれからも維持するためには、画期的な高エネルギー密度の電池開発のための産業基盤技術を現段階から固めておく必要がある。

二次電池の高エネルギー密度化の手段としては、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挙げられる。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、カチオンの移動が阻害されるという問題がある。

現行の二次電池を超える高エネルギー密度の二次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ある。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、Cu/CuF<sub>2</sub> 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。

当研究グループでは、正極のフッ化/脱フッ化反応が遅いのはフッ化/脱フッ化反応時における体積の膨張収縮が大きいためであると考えている。実際、Cu に比べて体積の膨張収縮が小さい Cu-Au 合金の方が、フッ化/脱フッ化反応が速いことを示唆する実験結果を各種電気化学測定から得ている。しかし、これらの電気化学測定結果は、2相共存モデル(Figure 1)を仮定した Avrami 解析と呼ばれる数式を元にしており、現状では、その根拠に乏しいのが課題である。

そこで本課題 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、2相共存モデルが適用できるか検討した。

### 実験：

BL14B2 において XAFS 測定を実施した。試料位置に薄膜試料を斜入射配置し、蛍光法により Cu K-edge XAFS スペクトルを収集した。試料は、Cu の薄膜 (10 nm) 試料であり、充電を 0, 20, 40, 60, 80, 100%, 放電を 0, 20, 40, 60, 80, 100%させたものを用意した。これらは大気暴露すると基板や CuF<sub>2</sub> が酸化する可能性が高いため、Al パウチに入れて測定した。

### Cu / CuF<sub>2</sub>相境界移動モデル

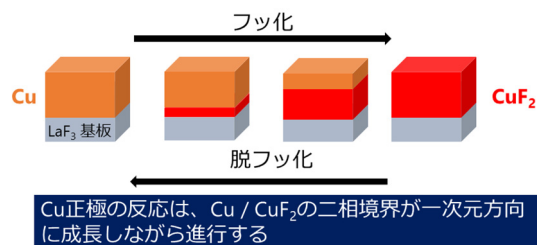


Figure 1 2相共存モデル

### 結果および考察：

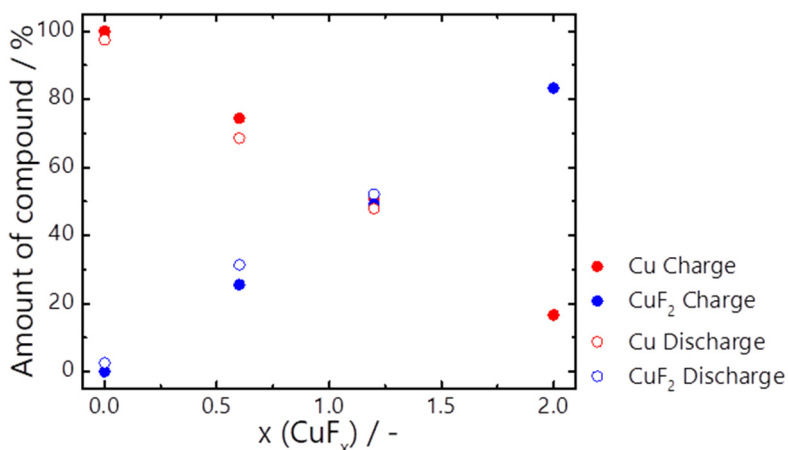


Figure 2 線形結合解析結果

各充電状態の Cu K-edge XANES スペクトルは Cu foil, 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。Figure 2 に各充電状態の試料を Cu foil, CuF<sub>2</sub> の線形結合でフィッティングした結果を示す。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 のフッ化が進行していることがわかった。

### 今後の課題：

本測定結果から、2相共存モデルが妥当であることが判明した。今後、Cu-Au 系や他の 3d 遷移金属に本手法を展開していく予定である。

### 謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 大淵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。