



# フッ化物正極材料の充放電メカニズム解明

宮崎 怜雄奈  
名古屋工業大学

キーワード：固体電解質，Li<sup>+</sup>伝導体，フッ化物正極

## 1. 背景と研究目的

我々のグループではNa化合物をベースとしたLi<sup>+</sup>伝導体を開発した[1]。これはLi<sup>+</sup>組成が10%程度であるにもかかわらずLi<sup>+</sup>が主な伝導イオンとなる材料であり[2]、従来の固体電解質とLi<sup>+</sup>組成が大きく異なる。特にヨウ化物系でLi<sup>+</sup>伝導度が高く、これまでにNaヨウ化物を用いたLi/TiS<sub>2</sub>やLi/Sの全固体電池の動作を実証してきた[3, 4]。今回はフッ化物正極を用いて電池を構築し、充放電前後の遷移金属の価数の変化をあいちSRのBL5S1においてXAFS測定により調べて、充放電メカニズムを調べた。

## 2. 実験内容

固体電解質はヨウ化物・Na水素化物をクロム鋼製の容器にシールし、ボールミリングすることで合成した。正極合剤内のイオン伝導、電子伝導のパスを形成するために、フッ化物正極と固体電解質とアセチレンブラックを、600 rpmでボールミリングすることで、正極合剤と作製した。この正極合剤と負極にLi箔を用いて60°Cにて充放電測定を行った。放電・充電後の正極合剤および作製直後の合剤をグローブボックス中で試料をセットし、Ar雰囲気中で封止した後BLにセットしHeに置換して、不活性雰囲気中で転換電子収量法で測定した。標準物質のTiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO、TiF<sub>3</sub>およびTiF<sub>4</sub>は透過法で測定した。

## 3. 結果および考察

Fig.1に充放電前後のフッ化物正極中の遷移金属のXAFSスペクトルを示す。いずれの状態においてもスペクトルに大きな変化は見られず、遷移金属の酸化状態は原料から変化していないものと考えられた。従って、従来のLi<sup>+</sup>挿入脱離反応とはことなる機構で充放電が進行していることが示唆された。しかし測定試料のXRD測定を行ったところ、試料の水和が確認されており、これはグローブボックスで試料セット後にXAFS測定のビームラインに設置する間に試料が変質したことが原因と考えられた。今回は試料の密封が不完全であったが、充放電前後の試料の試料セット～測定まで完全に非大気曝露環境で測定することで、より詳細に充放電機構を解明できると考えられる。

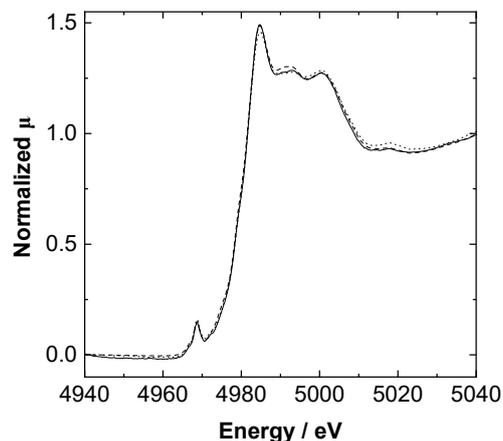


Figure 1: 充放電前の正極(破線)と、放電後(実線)、充電後(点線)の合剤の遷移金属のXAFSスペクトル。

## 4. 参考文献

- [1] R. Miyazaki, D. Kurihara, T. Hihara, Li<sup>+</sup> ionic conduction properties on NaI doped with a small amount of LiBH<sub>4</sub>, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 2759-2764.
- [2] R. Miyazaki, I. Sakaguchi, T. Hihara, Dominant Li<sup>+</sup> ion conduction in Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> mixed crystal, 15NaI·LiBH<sub>4</sub>, J. Solid State Electrochem., 25 (2021) 1927-1936.
- [3] R. Miyazaki, K. Onishi, T. Hihara, Charge-discharge performances of Li-S battery using NaI-NaBH<sub>4</sub>-LiI solid electrolyte, J. Solid State Electrochem., 27 (2023) 1195-1201.
- [4] R. Miyazaki, T. Hihara, All-solid-state lithium battery using a NaI-based Li<sup>+</sup> conductor, Mater. Lett., 312 (2022).