

フッ化物イオン挿入脱離時におけるペロブスカイト型
酸フッ化物正極材料の電子・局所構造解析(2)
**Analysis for Electronic and Local Structures in Perovskite-type Oxyfluoride
Cathode Materials with Fluoride Ion Intercalation/Deintercalation (2)**

内山 智貴, 山本 健太郎, 渡邊 稔樹, 松永 利之, 内本 喜晴
Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、全固体フッ化物イオン 2 次電池の充放電における電荷補償機構について、放射光 XAFS 計測による解明に取り組んだ。

キーワード： アルカリ水電解

背景と研究目的：

近年、電気自動車用電源として、蓄電池の高エネルギー密度化が求められており、革新電池の開発が期待されている。中でもフッ化物イオンをキャリアとして用いるフッ化物イオン電池は、原理的に高エネルギー密度を実現可能な電池として注目されており、その実証に向けた取り組みが数多くなされている。一方で、インターカレーション型電極材料のような新規材料探索の取り組みも一部で報告されている。本研究では、アピカルサイトがフッ化物イオンに置換された層状ペロブスカイト型構造を有する $\text{Sr}_2\text{MO}_3\text{F}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) に着目した。単純な層状ペロブスカイト酸化物 Sr_2MO_4 に比較して、 $\text{Sr}_2\text{MO}_3\text{F}$ ではフッ化物イオンが挿入される岩塩層内の静電ポテンシャルが低くなることによる、フッ化物イオンの拡散速度向上が期待される。そこで今回、フッ化物イオン挿入脱離時の電荷補償機構を詳細に解析するために XAFS の測定を試みた。

実験：

AgF_2 をフッ化材に用いた $\text{Sr}_2\text{MO}_3\text{F}$ の化学的フッ化を試み、その結晶構造を放射光 XRD で測定し (SPring-8 BL02B2、BL19B2)、Rietveld 法により解析した。正極に $\text{Sr}_2\text{MO}_3\text{F}$ 合剤、電解質には $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 、負極には PbF_2 合剤を用いて圧粉型全固体セルを作製し、充放電試験を実施した。遷移金属と酸素の価数変化は、充放電後のセルを解体し、硬 X 線 XAFS を用いて解析した。

結果および考察：

$\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ と $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2$ について、F 挿入時の Mn K 吸収端の XAS スペクトルを取得し、これらの化合物における Mn の電荷補償を検討した (Figure 1)。 $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ の Mn K 吸収端スペクトル (Figure 1a) では、放電状態 ($x = 0.05$) への F 挿入に伴い、吸収端が高エネルギー側にシフトしていることがわかった。この結果は、 LaSrMnO_4 中の Mn が F 挿入時に酸化されることを示している。 $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ の Mn K 吸収端の XANES は、 LiFePO_4 で観測された 6557.2 eV と 6560.5 eV に等吸収点を示し、 LiFePO_4 と同様の典型的な二相反応によって $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ への F 挿入が進行することが示唆される。 $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ と同様に、 $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2$ の Mn K 吸収端の XANES スペクトル (Figure 1b) は、放電状態 ($x = 0.01$) への F 挿入とともに高エネルギーへシフトした。このことは、 $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2$ 中の Mn が F 挿入時に酸化されることを示している。しかし、 $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ とは異なり、 $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2$ の Mn K 吸収端の XANES スペクトルは等吸収点を示さず、 LiFePO_4 のような典型的な二相反応によって F の挿入が進行していないことが示された。これらの XAS の結果は、充放電曲線とも解釈が一致することがわかった。

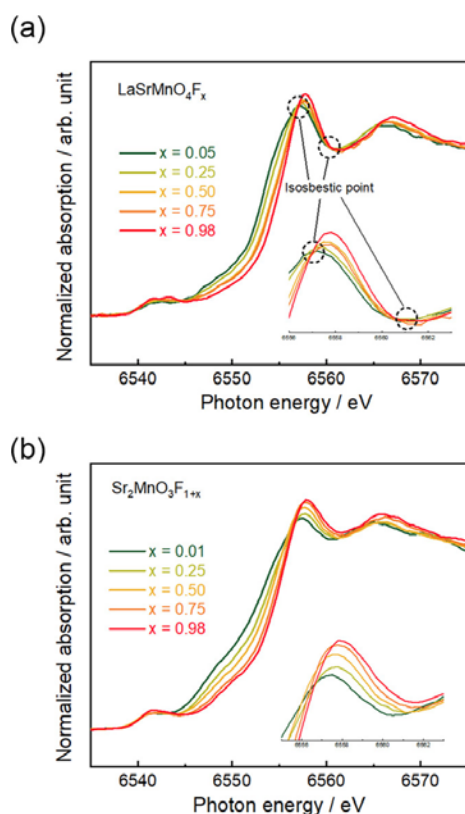


Figure 1 Mn K-edge spectra of (a) $\text{LaSrMnO}_4\text{F}_x$ and (b) $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_{1+x}$ in different SOCs.

本研究の成果は、

“Anion Substitution at Apical Sites of Ruddlesden–Popper-type Cathodes toward High Power Density for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries”, Yanchang Wang, Kentaro Yamamoto, Yoshihiro Tsujimoto, Toshiyuki Matsunaga, Datong Zhang, Zulai Cao, Koji Nakanishi, Tomoki Uchiyama, Toshiki Watanabe, Tsuyoshi Takami, Hidenori Miki, Hideki Iba, Kazuhiko Maeda, Hiroshi Kageyama, and Yoshiharu Uchimoto *Chemistry of Materials* **2022** 34 (2), 609-616., DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c03189.

に掲載済みです。

今後の課題：

フッ化物イオン挿入脱離時の結晶構造変化を詳細に解析するとともに、電気化学特性の評価を行い、間欠充放電測定による各遷移金属元素におけるフッ化物イオンの挿入・脱離反応の速度論的解釈を試みる。

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。