

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 (3)  
**Analysis for Electronic and Local Structures in Perovskite-type Oxyfluoride  
Cathode Materials with Fluoride Ion Intercalation/Deintercalation (3)**

内山 智貴<sup>a</sup>, 山重 寿夫<sup>b</sup>, 山本 健太郎<sup>a</sup>, 渡邊 稔樹<sup>a</sup>, 松永 利之<sup>a</sup>, 内本 喜晴<sup>a</sup>  
Tomoki Uchiyama<sup>a</sup>, Hisao Yamashige<sup>b</sup>, Kentaro Yamamoto<sup>a</sup>, Toshiki Watanabe<sup>a</sup>, Toshiyuki Matsunaga<sup>a</sup>,  
Yoshiharu Uchimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学, <sup>b</sup> トヨタ自動車株式会社  
<sup>a</sup> Kyoto University, <sup>b</sup> Toyota Motor Corporation

本課題では、フッ化物イオンをキャリアとするフッ化物イオン二次電池を実現するため、フッ化物イオンの挿入、脱離に伴う政局の構造変化と電荷補償機構を明らかにしようとするものである。

キーワード： フッ化物イオン二次電池

**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全固体二次電池は、高エネルギー密度を実現可能な電池かつ地球上に豊富なフッ素を用いることで注目されており、その実証に向けた取り組みが数多くなされている。

申請者らは、従来の金属のフッ化/脱フッ化反応ではなく、酸化物あるいは酸フッ化物からのフッ化物イオンの挿入脱離反応に着目し、材料探索行なったところ、Cu<sub>2</sub>O で可逆的にフッ化物イオンが挿入脱離可能なことを初めて示した(2019B1855, 2019A1820, *Adv. Energy Mater.*, 2021, accepted)。さらに最近、ペロブスカイト構造 La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を化学的にフッ化した La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub> が高い可逆容量を示すことを見出している。以上の結果から、酸フッ化物構造内のアニオン空孔の配列・制御が重要であることを見出しつつある。

**実験：**

測定サンプルは Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>x</sub> である。これらの材料を正極、電解質として用いて事前に全固体フッ化物イオン電池を組み上げ、電気化学的にフッ化物イオンを挿入脱離したサンプルを調製した。充電時(フッ化物イオン挿入時)には x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.3、放電時(フッ化物イオン脱離時)には x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 のものを作製した。電気化学的なフッ化物イオンの挿入脱離反応を起こした後、グローブボックス内でセルを解体し、サンプルを回収し、ラミネートで封入した。計測は BL14B2 にて行い、Si 111 の二結晶分光器で分光した X 線をラミネート越しに試料に入射し、蛍光 X 線を 19 素子半導体検出器で収集することにより、Fe K-edge XAS を測定した。

**結果および考察：**

Fig.1 に充放電挙動と電子構造の関係を示す。Fig.1(a)は充放電曲線であり、それに対応するスペクトルがそれぞれ(b) Fe L-edge XAS, (c) Fe K-edge XAS から得られた吸光度 0.5 の点におけるスペクトルのシフト量, (d) O K-edge XAS となっている。(b)並びに(d)は、BL27SU に於いて測定したデータである。BL14B2 で Fe K-edge XAS を収集し、スペクトルのシフトから Fe の価数変化を検討する (Fig.1 (c)) ことで Fe の電荷補償機構を検討した。その結果、F=1.5 以上では Fe の価数が変化せず、その代わりに酸素の 2p 軌道にホールが形成することで電荷補償がなされていることがわかった。本データは、*Chem. Mater.* 2022, 34, 23, 10631–10638 に報告済みである。

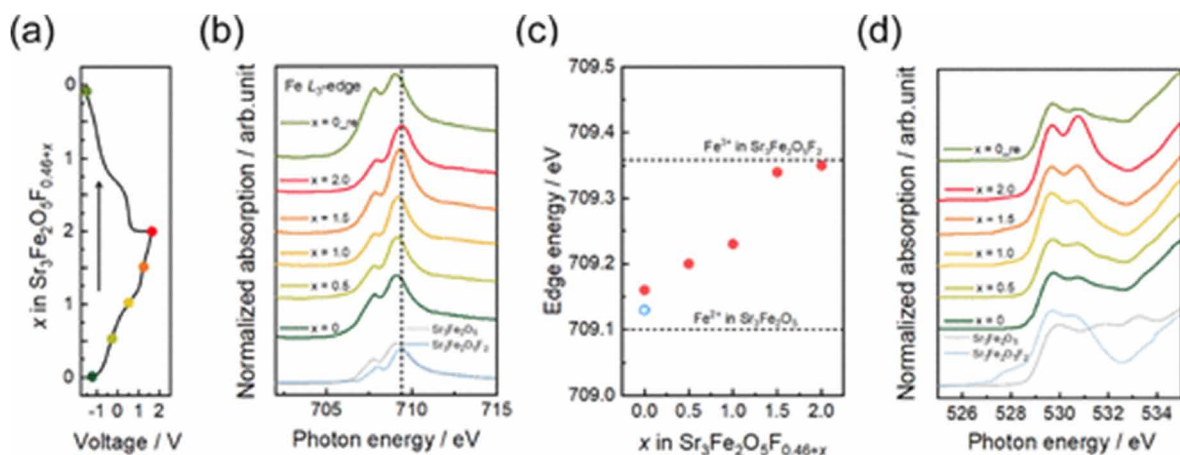


Fig. 1 X-ray absorption spectra for the iron L<sub>3</sub>-edge and oxygen K-edge. (a) Measurement points for XAS in the first charge and second discharge steps. (b) X-ray absorption spectra for the iron L<sub>3</sub>-edge, in which the colors correspond to the measurement points in (a). (c) Energy of the peak around 708.5 eV in (b). (d) X-ray absorption spectra for the oxygen K-edge, in which the colors correspond to the measurement points in (a).

#### 今後の課題：

さらに高性能な正極について測定を行う。

#### 謝辞：

実験を遂行するにあたって、大淵様、本間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。