

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
**Analysis for Electronic and Local Structures in Perovskite-type Oxyfluoride
Cathode Materials with Fluoride Ion Intercalation/deintercalation**

山本 健太郎, 内山 智貴, 松永 利之, 内本 喜晴
Kentaro Yamamoto, Tomoki Uchiyama, 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二次電池用正極材料 $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ の充放電時における電子・局所構造変化を明らかにするために、化学的にフッ化物イオンを挿入した $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ に対し Mn K-edge の XAFS 測定を行った。フッ化物イオンの挿入により Mn が酸化され、それに伴って局所的な歪みが解消されることが明らかとなった。

キーワード： 全固体フッ化物イオン電池、酸フッ化物、電子・局所構造

背景と研究目的：

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る。加えて、移動キャリアであるフッ化物イオンは一価のアニオンであるため、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 CuF_2 や 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。^{[1], [2]}

CuF_2 や BiF_3 正極のフッ化/脱フッ化反応が遅いことはフッ化/脱フッ化反応時における体積の膨張収縮が大きいと予測される。そこで我々の研究グループでは金属のフッ化/脱フッ化反応ではなく、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、ペロブスカイト構造の $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ が高い可逆容量を示すことを見出した。これらの酸フッ化物におけるフッ化物イオン挿入脱離時の電荷補償機構やイオン伝導機構は明らかになっておらず、新規材料設計の指針が確立していないのが現状である。そこで、本課題ではこの新たに作製した $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ のフッ化物イオン挿入時における電子・局所構造変化への影響を XAFS 測定により明らかにすることを目的とする。本課題によって得られるペロブスカイト型酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ の電子・局所構造の情報と電気化学特性と合わせて議論することで、新規正極材料の設計が可能となる。これにより、高容量な全固体フッ化物イオン二次電池の実現が期待される。

実験：

電気化学計測は二極式セルを用いて行なった。正極には $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ 、固体電解質 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_3$ 、導電助剤 Vapor grown carbon fiber (VGCF) を混合した合剤電極、固体電解質には $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_3$ 、負極には PbF_2 、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_3$ 、VGCF を混合した合剤電極を用いた。電流密度は 5 mA/g、温度は 140°C の条件下で電気化学測定を行なった。

ペロブスカイト型酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ へのフッ化物イオンの挿入は化学処理によって行なった。具体的には $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ と AgF_2 をグローブボックス 内で混合したのち密閉容器に入れ、Ar 雰囲気下 250°C で 48 h 加熱した。その後、グローブボックス内でサンプルを回収、BN と混合してペレット化することで XAFS 測定用サンプルを調製した。XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 にて透過法により Mn K-edge について行なった。分光結晶には Si(111) 結晶を用い、ミラー角は 5.5 mrad とした。

結果および考察：

140°C、5 mA/g の条件において $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ の充放電測定を行なったところ、約 10 mAh/g の容量までは電圧が緩やかに上昇し、その後約 1.5 V で電位平坦端部が見られ、約 180 mAh/g の充電容量を示した。放電時には約 170 mAh/g の容量を示したことから、電気化学的なフッ化物イオンの挿入脱離が起こっていると考えられる。電気化学的にフッ化物イオンを挿入したサンプルは合剤電極であるため、固体電解質 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_3$ が含まれており、透過法での XAFS 測定が困難である。そこで、化学的にフッ化物イオンを挿入した $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ を調製することで、電気化学的なフッ化反応を模擬し、その際の Mn の電子・局所構造変化を調べることにした。

化学的なフッ化物イオン挿入前後の $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ の Mn *K*-edge の XANES を図 1 に示す。フッ化物イオン挿入後においては XANES の吸収端が高エネルギー側にシフトしていることから、Mn の酸化が起っていることが確かめられた。EXAFS 振動をフーリエ変換し、得られた動径構造関数を図 2 に示す。約 1.5 Å に見られる Mn-O 由来のピーク強度がフッ化物イオン挿入後では大きくなっていることがわかる。これはフッ化物イオンが $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ に挿入されることで Mn が 3 価から 4 価に酸化され、ヤーンテラー歪みが解消されたためであると考えられる。

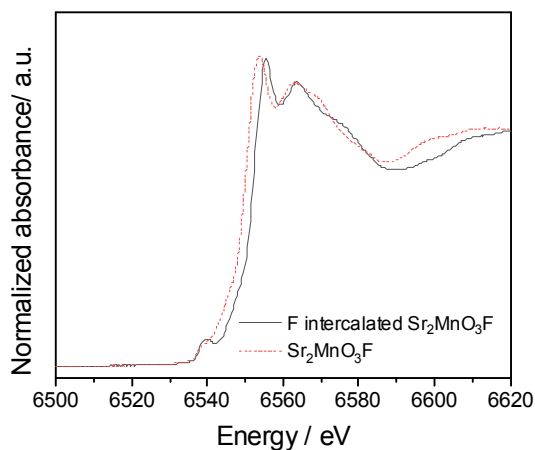


図 1. フッ化物イオン挿入前後における $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ の Mn *K*-edge XANES

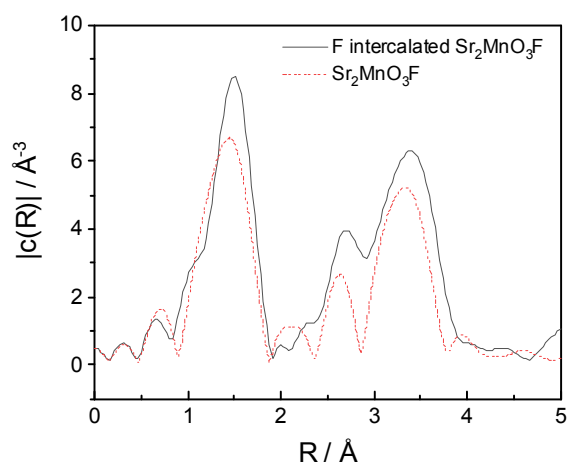


図 2. フッ化物イオン挿入前後における $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ の Mn *K*-edge 動径構造関数

今後の課題：

XAFS 測定によりフッ化物イオンの挿入時に Mn が電荷補償をになっていることが明らかとなった。しかし、フッ化物イオン挿入後の $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ の結晶構造は明らかとなっていないため、カーブフィッティングによる EXAFS の定量的な解析ができていない。今後は化学的にフッ化物イオンを挿入したサンプルに対して、XRD 測定およびリートベルト解析を行うことで結晶構造を明らかにし、EXAFS 解析と組み合わせることで結晶構造と局所構造の 2 つの観点からフッ化物イオン挿入脱離反応を解明していく必要がある。

参考文献：

[1] M. A. Reddy et al., *J. Mater. Chem.*, 21, 17059 (2011).

[2] D. T. Thieu, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 27 (2017).

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 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。