

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, 渡邊 稔樹, 松永 利之, 内本 喜晴
Kentaro Yamamoto, Tomoki Uchiyama, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、全固体フッ化物電池用正極 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ の初回充放電時における電荷補償機構を明らかにするために、電気化学的にフッ化物イオンを脱挿入した $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ に対し Mn *K*-edge の X 線吸収分光測定を行った。充電初期から中期にかけては Mn が電荷補償を担っていることが明らかとなった。

キーワード： 全固体フッ化物電池、ペロブスカイト型酸化物正極、X 線吸収分光法

背景と研究目的：

持続可能な社会に向けて二次電池は電気自動車用電源や自然エネルギー貯蔵電源などの大型設備への適用が求められており、現行のリチウムイオン二次電池を超える高エネルギー密度の二次電池の開発が望まれている。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ためだと予測される。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 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ を化学的にフッ化した $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ が高い可逆容量を示すことを見出した。充放電曲線中の F2 個分の電荷補償は $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ のレドックス、それ以上の容量はリチウムイオン二次電池の Li 過剰系正極材料と同様に酸化物イオンのレドックスに由来すると予測されるが[3]、実験的な証明がなされていない。本課題では作製した $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ の充放電反応時の電荷補償機構を明らかにするために、Mn *K*-edge XAFS 測定を用いて電子・局所構造変化を分析する。

実験：

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ と $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ とカーボンの合剤電極を作用極、電解質に $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 、対極に PbF_2 とカーボンの合剤電極に Pb 箔を加えたものを用いて電気化学セルをグローブボックス中で構築した。その後、大気非暴露環境下、 140°C 、 10 mA g^{-1} の条件下で $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ に対して電気化学的にフッ化物イオンを脱挿入した。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。BL14B2にて、検出器に 19 素子の半導体検出器を用いた蛍光法によりラミネート越しにサンプルの Mn *K*-edge XAFS スペクトルを収集した。

結果および考察：

図1に $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ の充放電曲線を示す。初回放電時には電圧スロープを伴いながら 2F 分の容量 (92 mAhg^{-1}) に相当する 91 mAhg^{-1} の容量が得られ、充電時には 0.5 V と 1.8 V にプラトーを伴いながら約 250 mAhg^{-1} の容量が得られた。その後の放電、充電時には約 190 mAhg^{-1} の容量が得られた。

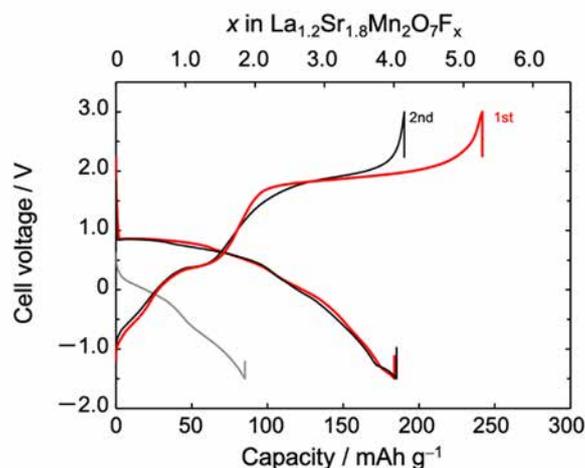


図1 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ の充放電曲線 (140°C 、 10 mA g^{-1})

図2に初回充電時の各充電状態における $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ の Mn K-edge XANES を示す。初期状態 ($x = 0$) から $x = 2.4$ においては XANES が高エネルギー側にシフトしていることから、Mn の酸化が起こっていると考えられる。一方、 $x = 2.4$ 以上においては、XANES のエネルギーシフトが見られなかったことから、Mn の酸化が起こっていないと考えられる。この結果から、 $x = 2$ 以上の可逆的な容量は Li 過剰系正極材料[3]と同様に酸素の電荷補償によって担われていると考えられる。

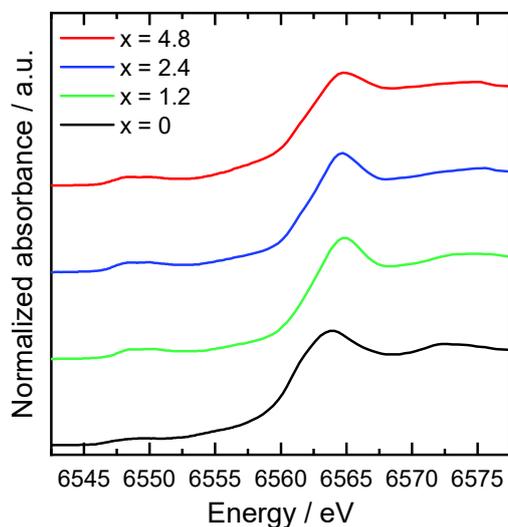


図2 充電前後における $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ の Mn K-edge XANES

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**, 1701051 (2017)
- [3] K. Yamamoto *et al.*, *Chem. Mater.*, **32**, 1, 139-147 (2020)