

|      |            |       |     |
|------|------------|-------|-----|
| 整理番号 | 2021-J-006 | 報告者氏名 | 高見剛 |
|------|------------|-------|-----|

研究課題名

2次元層状フッ化物の合成と充放電特性

<代表研究者> 機関名：京都大学 職名：特定准教授 氏名：高見剛

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

化学エネルギーを電気エネルギーとして貯えられる電池は、ポータブル電子機器や家庭用分散型の電源として利用されている。中でもリチウムイオン電池は広く実用化され、そのインパクトは 2019 年ノーベル化学賞でも知ることができる。車両搭載や大型据置型機器などさらなる実用化を考慮すると、より性能の良い電池の開発が望まれている。特に、耐久性・安全性を担保できる全固体電池にて、高エネルギー密度を有する電池を開発する必要がある。

電荷担体をリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)からフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)にすることより、ある程度の電圧を保持した状態で、高容量が期待できる。このフッ化物イオン電池は高体積エネルギー密度と高質量エネルギー密度を両立できる電池として注目されている。そこで、研究対象としてフッ化物材料を取り上げる。これを用いた全固体フッ化物イオン電池にて、リチウムイオン電池の容量(150 mAh/g)を凌ぐ高容量の達成を目指す。

Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FeO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0)正極合剤、La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> 電解質、PbF<sub>2</sub> 負極合剤から成る全固体電池を作製した。充放電試験の結果、Ca<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>FeO<sub>2</sub> (x = 0.8)の系において、フッ化物イオン 3 個分に相当する高い充放電容量(600 mAh/g)を見出した。このように、フッ化物イオン電池として有望な正極の候補を発見した。

また、リチウムイオン電池の正極 LiCoO<sub>2</sub> と同構造である Ba<sub>2</sub>NF についても合成に成功した。Ba<sub>2</sub>NF の F サイトに空孔を導入するために、2 価の Ba サイトを 1 価の Na や K で置換した。放射光 XRD 測定の結果、Ba<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NF<sub>1-x</sub> と Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NF<sub>1-x</sub> とともに、x=0.2 付近まで単相試料が得られることがわかった。Na 置換とともに格子定数は減少し、K 置換とともに格子定数は増加した。これは、Na < Ba < K のイオン半径の大きさを反映している。また、SEM-EDX 測定により、構成元素の含有を確認した。基本的には混合導電体であったが、化学フッ化により、純粋なフッ化物イオン伝導の発現に成功した。このように、フッ化物イオン電池として有望な固体電解質の候補を見出した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

(1) 2021年12月4日 第3回関西電気化学研究会

Infinite layer 構造を有する(Ca,Sr)FeO<sub>2</sub>正極のフッ化物イオン挿入脱離特性評価

阪口祐紀, 王彦昌, 山本健太郎, 松永利之, 木内久雄, 中西康次, 内山智貴, 渡邊稔樹, 高見剛, 三木秀教, 射場英紀, 前田和彦, 原田慈久, 陰山洋, 内本喜晴

(2) 2021年12月8日-10日 第47回固体イオニクス討論会

Infinite layer 構造を有する全固体フッ化物電池(Ca,Sr)FeO<sub>2</sub>正極のフッ化物イオン挿入脱離反応機構

山本健太郎, 王彦昌, 阪口祐紀, 木内久雄, 松永利之, 中西康次, 内山智貴, 渡邊稔樹, 高見剛, 三木秀教, 射場英紀, 前田和彦, 原田慈久, 陰山洋, 内本喜晴

(3) 2022年3月10日-12日 日本セラミックス協会 2022年年会 東京理科大学

(Ba,A)<sub>2</sub>NF (A = K, Na)の合成と電気・磁気物性

安福望, 曹祖涑, 高見剛, 山本健太郎, 三木秀教, 射場英紀, 雨澤浩史, 内山智貴, 渡邊稔樹, 松永利之, 内本喜晴

(4) 2022年3月15日-17日 2022年 電気化学会第89回大会 大阪府立大学

Infinite layer 構造を有する全固体フッ化物電池 SrFeO<sub>2</sub>正極のフッ化物イオン挿入脱離反応機構の解明

王彦昌, 山本健太郎, 宮脇淳, 松永利之, 木内久雄, 中西康次, 壬生攻, 内山智貴, 渡邊稔樹, 高見剛, 三木秀教, 射場英紀, 前田和彦, 原田慈久, 陰山洋, 内本喜晴

(5) 2022年9月14日-16日 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム 徳島大学

層状 Ba<sub>2</sub>NF への化学修飾によるフッ化物イオン伝導の最適化と伝導機構

安福望, 高見剛, 旭良司, 萩原雅人, 森一広, 三木秀教, 射場英紀, 雨澤浩史, 内山智貴, 渡邊稔樹, 山本健太郎, 松永利之, 内本喜晴

(6) 2022年9月14日-16日 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム 徳島大学

コンプトン散乱による電池正極材料 Ca<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>の電子状態の解明

安東智也, 白戸陽太, 阪口祐紀, アイレンシデンアブリケム, 高見剛, 辻成希, 鈴木宏輔, 星和志, 安福望, 渡邊稔樹, 内山智貴, 山本健太郎, 内本喜晴, 櫻井浩

(7) 2022年11月8日-10日 第63回電池討論会 福岡国際会議場 福岡サンパレス

インターカレーション型フッ化物イオン電池用正極材料の開発 11 Infinite layer 構造を有する(Ba, Sr)FeO<sub>2</sub>正極の電気化学特性評価

王彦昌, 山本健太郎, 松永利之, 中西康次, 内山智貴, 渡邊稔樹, 高見剛, 三木秀教, 射場英紀, 前田和彦, 陰山洋, 内本喜晴

【ポスター発表】

(1) 2022年6月26日-7月1日 21st International Meeting on Lithium Batteries, Sydney, Australia

Electrochemical performance of (Ca,Sr)FeO<sub>2</sub> cathode with infinite layer structure for all-solid-state fluoride ion battery

Kentaro Yamamoto, Yanchang Wang, Yuki Sakaguchi, Hisao Kiuchi, Toshiyuki Matsunaga, Koji Nakanishi, Tomoki Uchiyama, Toshiki Watanabe, Tsuyoshi Takami, Hidenori Miki, Hideki Iba, Kazuhiko Maeda, Yoshihisa Harada, Hiroshi Kageyama, Yoshiharu Uchimoto

【誌上発表】 投稿準備中。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【研究の目的】

化学エネルギーを電気エネルギーとして貯えられる電池は、ポータブル電子機器や家庭用分散型の電源として利用されている。中でもリチウムイオン電池は広く実用化され、そのインパクトは2019年ノーベル化学賞でも知ることができる。車両搭載などさらなる実用化を考慮すると、より性能の良い電池の開発が望まれている。例えば、現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度は100 Wh/kgであり、これは航続距離200 kmに相当する。エネルギー密度を2倍にできれば、航続距離は500 kmに達する。また、リチウムイオン電池には可燃性の液体電解質やセパレータを用いているため、発火の問題点を有している。そのため、耐久性・安全性を担保できる全固体電池にて、高エネルギー密度を有する電池を開発する必要がある。

電池は基本的には正極、電解質、負極で構成される。イオン化傾向が大きい物質ほど負極に、小さい物質ほど正極に向いている。両極間のイオン化傾向の差は、高い電圧を実現するための指標となる。また、移動する輸送イオンの量は容量と直結する。これら電圧と容量の積により、エネルギー密度が決定される。電荷担体をリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)からフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)にすることより、ある程度の電圧を保持した状態で、高容量が期待できる。そこで、研究対象としてフッ化物材料を取り上げる。これを用いた全固体フッ化物イオン電池にて、リチウムイオン電池の容量(150 mAh/g)を凌ぐ高容量の達成を目指す。

申請者はこれまでフッ化物正極として新しい酸フッ化物 Bi<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.3</sub>O<sub>1.5</sub>F<sub>1.7</sub> を合成し、放電容量: 360 mAh/g、充電容量: 225 mAh/g を得た。しかし、充放電過程でビスマスが形成された。これが一因となり、充放電サイクルに伴う容量劣化および限られた条件(低電流)でのみの充放電挙動という課題を残した。

### 【経過】

申請者はこれまで鉄を含む FeF<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>FeS<sub>5</sub>, Bi<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.3</sub>O<sub>1.5</sub>F<sub>1.7</sub> を電池の正極として用いた研究を行ってきた[J. Alloys Compd. **769**, 539 (2018); Sci. Rep. **9**, 19947 (2019); APL Materials **8**, 051103 (2020)]。その過程で、鉄のレドックスが、確実に高容量に直結することを実証した。特に、Bi<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.3</sub>O<sub>1.5</sub>F<sub>1.7</sub> の充放電挙動からフッ素を格子間に入れることが高容量に有効であることを学んだ。しかし、通常のペロブスカイト構造にみられる FeO<sub>6</sub> (F<sub>6</sub>)八面体ユニットでは格子間に収容できるフッ素量が限られる。

この状況を打破するヒントがリチウムイオン電池の正極 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> にある、と着想した。Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> では、CoO<sub>6</sub> 八面体から形成される CoO<sub>2</sub> 層の間に、充放電に伴い Li が出入りする。単純に Li を F とし、F<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> とすれば、Co が4個以上になり単相試料は得られない。そこで、

- CoO<sub>6</sub> 八面体 ⇒ NFe<sub>6</sub> 八面体
- Li ⇒ F

なる戦略で、Fe<sub>2</sub>NF の合成に取り組む予定であった。しかし、この物質の単相は合成できなかった。そこで、Fe のサイトを様々に変化させた結果、Ba<sub>2</sub>NF で単相を得た。この物質には、レドックスを担う遷移金属元素を含まないため、正極としてよりもむしろ固体電解質として有望であると考えられる。また、Li → (Sr,Ca); Co → Fe とした(Sr,Ca)FeO<sub>2</sub> の合成に成功し、充放電テストによりフッ化物イオン電池の正極として機能をするを見出した。

従って、Ba<sub>2</sub>NF の固体電解質としての特性評価、(Sr,Ca)FeO<sub>2</sub> の正極としての電池特性評価を行った。

## 【結果】

(Sr,Ca)FeO<sub>2</sub> 正極の電池特性評価

固相反応法により、前駆体  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{2.5+\gamma}$  ( $0 \leq x \leq 1.0, 0 \leq \gamma \leq 0.5$ ) を合成して、その後  $\text{CaH}_2$  で還元して  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$  を得た。X 線回折測定の結果、 $x = 1.0$  以外は単相の試料であった。 $x < 0.2$  では、空間群  $P4/mmm$  で規定される鉄イオンに酸素イオンが平面 4 配位した構造を示す。 $x = 0.7 \sim 1.0$  では、空間群  $P-421m$  で規定される鉄イオンに酸素イオンがジグザグに 4 配位した構造を示すことがわかった(図 1(a))。a 軸長は  $x$  に対してほとんど変化せず、c 軸長が  $x$  の増加とともに減少傾向を示した。走査電子顕微鏡を用いた測定では、全ての組成で還元前よりも粒子径が減少しており、還元後において  $10 \mu\text{m}$  以下の粒子径を示した。

$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) 正極合剤、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  電解質、 $\text{PbF}_2$  負極合剤を電気化学セルで圧粉して成形し、ペレット化することで全固体電池を構成した。充放電試験の結果、鉄イオンのレドックスの理論容量(フッ化物イオン 1 つ分)を大幅に超えた容量を得ることができた。特に、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2$  ( $x = 0.8$ ) の系ではフッ化物イオン 3 個分に相当する高い充放電容量  $600 \text{ mAh/g}$  を示した(図 1(b))。活性化後の充電過程では  $-1.35 \sim 0.31 \text{ V vs. Pb/PbF}_2$  の領域と  $0.60 \sim 2.60 \text{ V vs. Pb/PbF}_2$  の領域の 2 段階で反応が進行し、放電過程では  $-0.59 \text{ V vs. Pb/PbF}_2$ 、 $0.36 \sim 0.59 \text{ V vs. Pb/PbF}_2$  の 2 段階で反応が進行することが示唆された。主なインサージョン型 LIB 正極の容量密度との比較では、最も大きな放電容量を示した  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2$  ( $x = 0.8$ ) は特異的に大きな容量密度を有することが明らかとなり、フッ化物イオン電池用インサージョン型正極として有望であることが示唆された。

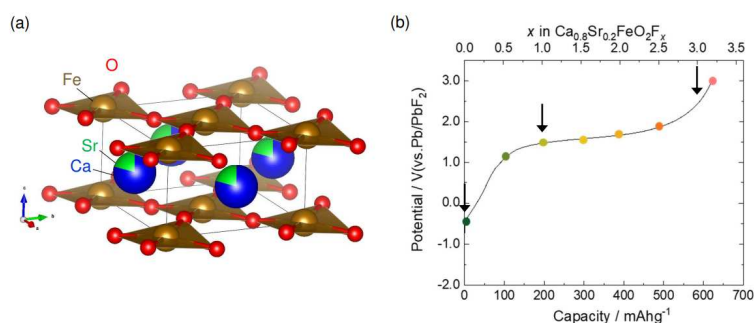


図1  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2$  の(a)結晶構造と(b)充電曲線。Ca: 青, Sr: 緑, Fe: 茶, O: 赤である。充放電曲線の左の矢印から順に、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{O}^{\cdot-}$  とカチオンやアニオンの価数が変化する。

 $\text{Ba}_2\text{NF}$  の固体電解質としての特性評価

$(\text{Ba},\text{A})_2\text{NF}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) の合成には固相反応法を用いた。この過程において Ba 不純物を抑制するために原料粉として  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  を選択する工夫を凝らした。出発原料粉である  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaF}$  を Ar 雰囲気グローブボックス中で混合した。その後、これらの粉末をペレット状に圧粉し、Mo ホイルで包んだ状態で、Ar 雰囲気中にて  $725 \text{ }^\circ\text{C}$  で 120 時間焼成した。X 線回折(XRD)測定により、相の同定を行った。交流インピーダンス測定により、試料のイオン伝導率を評価した。また、SQUID 磁束計を用いて、磁化測定を行った。

XRD 測定の結果、少量の  $\text{BaF}_2$  は存在するものの、ピークに指数付けが可能であることからほぼ単相の  $\text{Ba}_2\text{NF}$  が得られたことを確認できた。また、結晶構造解析の結果、化学量論比に相当する F が  $\text{Ba}_2\text{N}$  層の層間に存在した(図 2(a))。この試料のインピーダンス測定の結果、 $\text{Ba}_2\text{NF}$  はバルク伝導率は低く、絶縁体的であった。磁化の温度依存性は、基本的には常磁性的なふるまいを示した。また、高磁場では反磁性が現れ、電子絶縁性が示唆された。

次に F サイトに空孔を導入するために、2 価の Ba サイトを 1 価の Na や K で置換した。放射光 XRD 測定の結果、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{NF}_{1-x}$  と  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{NF}_{1-x}$  とともに、 $x = 0.2$  付近まで単相試料が得られることがわかった。Na 置換とともに格子定数は減少し、K 置換とともに格子定数は増加した。これは、 $\text{Na} < \text{Ba} < \text{K}$  のイオン半径の大きさを反映している。また、SEM-EDX 測定により、構成元素の含有を確認した。基本

的には混合導電体であったが、化学フッ化により、純粋なフッ化物イオン伝導の発現に成功した(図2(b))。

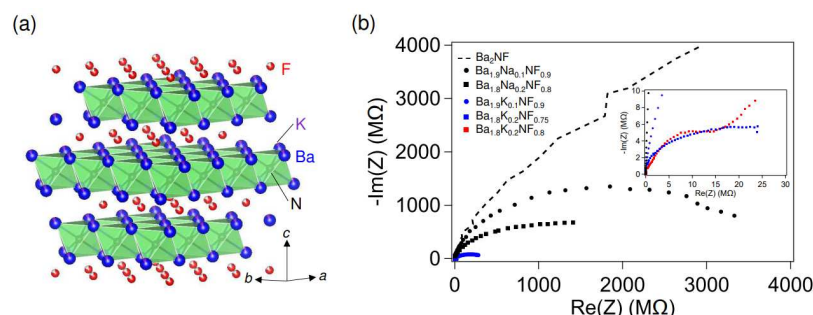


図2  $Ba_{1-x}K_xNF_{1-x}$  の(a)結晶構造と(b)インピーダンスのナイキストプロット。 $Ba_{1.8}K_{0.2}NF_{0.8}$ において、スパイク状の立ち上がりが観測され、フッ化物イオン伝導の発現が示唆された。

### 【考察】

#### (Sr,Ca)FeO<sub>2</sub> 正極の電池特性評価

充放電機構を考察するために、SPring-8にてX線吸収分光法を用いた測定を行った。Fe K-edgeは硬XAS測定、O K-edgeとF K-edgeは軟X線XAS測定を用い、いずれも蛍光収量法によって測定した。

初回充電における鉄イオンの価数の変化は $F = 0.5$ まででほぼ完結していることが確認された。すなわち、2価/3価の鉄イオンのレドックスによってフッ化物イオン0.5個分の挿入脱離が行われていることが示唆された。活性化処理後の全ての組成で $F = 1$ までの挿入脱離は鉄イオンのレドックスに伴って起きていることがわかった。

O K-edgeのXAFSスペクトルより、 $F > 1$ では、酸化物イオン( $O^{2-}$ )のレドックスが進行し、正孔を有する酸化物イオン $O^{n-}$  ( $n < 2$ )あるいは酸素分子が生成していることが示唆された。O K-edgeのXAFSスペクトルのピーク強度の変化より、鉄イオンが3価となったあとの電荷補償は、酸化物イオンのレドックスが担うことがわかった。一方で、フッ化物イオンはレドックスによる電荷補償には関与せず、鉄イオンに配位・脱配位する形で挿入脱離がおこなわれていることがわかった。

#### Ba<sub>2</sub>NFの固体電解質としての特性評価

化学フッ化により、フッ化物イオン伝導が発現する機構について、中性子回折測定と第一原理計算により解明した。電子と散乱するX線では軽元素Fの情報が得られにくいため、中性子回折により、フッ素の原子位置や占有量を精密化した。その結果、フッ化前では、化学両論組成よりもフッ素が欠損していた。一方、フッ化すると化学両論比になっていた。

化学フッ化前には、結晶格子中に電子がアニオン電子として存在する電子化物の状態になっていた。化学フッ化すると、このアニオン電子がフッ化物イオンへ交換されることが示唆された。このように、電子化物由来の物質群で、初めてイオン伝導の発現を実証し、固体電解質としての道を拓いた。