

S19012

軟 X 線吸収分光法を用いたペロブスカイト型酸フッ化物の電子構造解析 Electronic Structural Study of oxyfluoride perovskite by using soft X-ray absorption spectroscopy

山本 健太郎, 王 彦昌, 内本 喜晴^a
Kentaro Yamamoto, Wang Yanchang, Yoshiharu Uchimoto

京都大学大学院人間・環境学研究科
Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,

e-mail: yamamoto.kentaro.4e@kyoto-u.ac.jp

全固体フッ化物二次電池は高エネルギー密度が見込めることから次世代の蓄電池として期待されている。ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ はフッ化物イオンを可逆的に挿入脱離可能な正極であるが、その電荷補償機構は明らかとなっていない。本研究では $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ に電気化学的にフッ化物イオンを挿入し、その際の電子構造変化を Mn *L*-edge および O *K*-edge の XAFS 測定により解析した。 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は Mn の電荷補償に加え、酸素も電荷補償に寄与していることが明らかとなった。

All-solid-state fluoride rechargeable batteries are expected to be the next generation of storage batteries due to their high energy density. Perovskite-type oxide $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ is a cathode material, in which fluoride ion can intercalate/deintercalated reversibly. However, the charge compensation mechanism has not been clearly understood. In this study, we electrochemically inserted fluoride ions into $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ and analyzed the electronic structure change by using X-ray absorption spectroscopy (XAS) for Mn *L*-edge and O *K*-edge. The XAS measurements showed that the O as well as Mn contributed to the charge compensation of fluoride ion intercalation reaction in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Keywords: fluoride ion battery, perovskite material, soft X-ray absorption spectroscopy

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体積の膨張収縮が大きいためと予測される。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、酸フッ化物へのフッ化物イオンの挿入脱離反応に着目し、材料探索を行なったところ、ペロブスカイト構造の $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ が高い容量を示すことを見出した。また、この材料においては遷移金属の酸化還元では説明できない高い容量を示すことを見出した。この酸フッ化物へのフッ化物イオン挿入脱離時の電荷補償機構が明らかになれば、高容量な新規材料設計の指針を確立できると考えられる。そこで、本課題では酸フッ化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ の充放電反応時における電子構造変化を軟 X 線を用いた XAFS 測定により捉え、電荷補償機構を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 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ の電子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

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ を正極、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ を電解質として用いて全固体フッ化物イオン電池を組み上げ、電気化学的に $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ にフッ化物イオンを挿入した。電気化学反応後、グローブボックス中にてセルを解体し、正極を取り出した。正極をトランスファーベッセルへ封入し、立命館大学SRセンターBL-11に搬送した。O *K*-edgeのエネルギー領域について部分蛍光収量法にて行った。

結果、および、考察：

Figure 1 に示すように $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 正極は初期充電において約 240 mAh/g の容量を示し、放電時には 140 mAh/g の容量を示した。

Figure 2 に初回充電時における $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ ($x = 0, 1.2, 2.4, 4.8$) の Mn *L*-edge XANES スペクトルを示す。 $x = 0$ から $x = 2.4$ にかけては XANES のピークトップが高エネルギー側にシフトしており、Mn の酸化が確認できた。しかし、 $x = 2.4$ から $x = 4.8$ にかけては XANES のエネルギーシフトは見られなかったことから、Mn の酸化が起っていないことが確かめられた。Figure 3 に示した O *K*-edge の XANES においては $x = 0$ では 530 eV 付近に O 1s 軌道から Mn 3d と O 2p の混成軌道への遷移に由来するピークが観測された。 $x = 0$ から $x = 2.4$ にかけては XANES が低エネルギー側にシフトした。これは Mn の酸化により Mn 3d と O 2p の混成が強くなったためと考えられる。 $x = 2.4$ から $x = 4.8$ にかけては 531 eV 付近に新たなピークが観測された。この領域においては Mn の酸化が起っていないことから、このピークは酸素へのホール形成により生じたと考えられる。以上から、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は Mn の電荷補償と酸素の電荷補償により高い容量を示すことが明らかとなった。

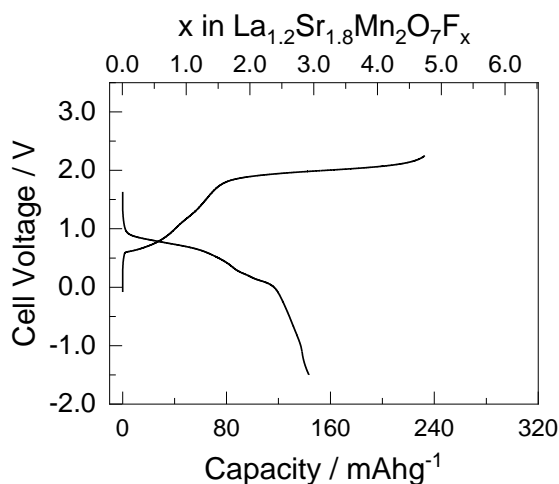


Fig. 1. Charge/discharge curves of $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

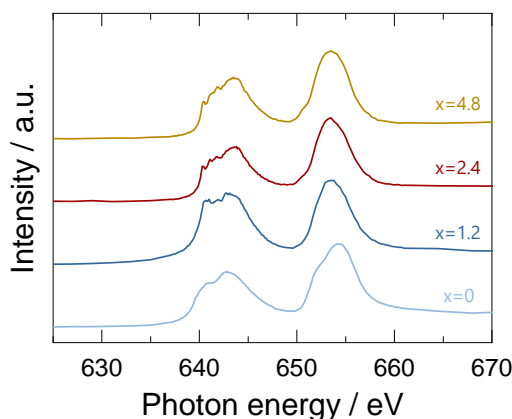


Fig. 2. XAS spectra of Mn *L*-edge in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ during first charge process.

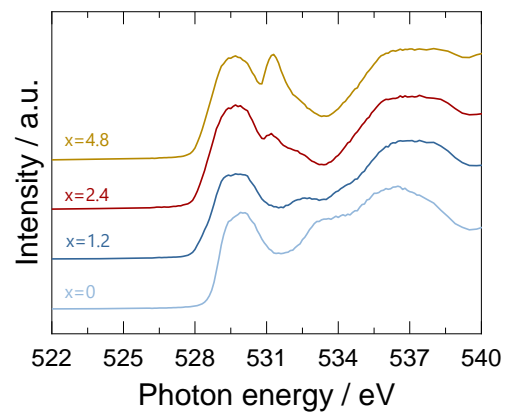


Fig. 3. XAS spectra of O K-edge in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ during first charge process.

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).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 60 回電池討論会にて発表した。