

奨励金No.1530

フッ化物イオン電池における低配位遷移金属窒化物正極の創製

高見 剛

追手門学院大学 教授

Low coordination transition metal nitride cathodes for fluoride-ion batteries

Tsuyoshi Takami

Otemon Gakuin University, Professor



全固体フッ化物イオン電池材料として窒化物に着目して、CaNiN、BaCoN、CaCuNの正極としての可能性を検討した。その結果、前者2試料の単相試料を得た。また、これらを正極として用いると、全固体フッ化物イオン電池としても動作し、充放電挙動を確認した。また、固体電解質として窒素を含むBa₂NFの合成にも成功した。BaサイトをKやNaで置換してF空孔を導入することで、フッ化物イオン伝導が発現した。

Focusing on nitrides as all-solid-state fluoride-ion battery materials, we investigated the potential of CaNiN, BaCoN, and CaCuN as cathodes. As a result, single-phased samples of the former two samples were obtained. They were also operated as all-solid-state fluoride-ion batteries, and their charge-discharge behavior was confirmed. Ba₂NF was also successfully synthesized as a solid electrolyte, and fluoride-ion conduction via F vacancies was observed by replacing the Ba site with K or Na.

1. 研究内容

1.1 研究の背景

エネルギー密度の高い電池として、全固体フッ化物イオン電池が期待されており、種々の方法での材料開発が行われ始めている。代表研究者は、これまで鉄を含むFeF₃、Li_xFeS₅、Bi_{0.7}Fe_{1.3}O_{1.5}F_{1.7}を電池の正極として用いた研究を行ってきた [T. Takami *et al.*, APL Materials Vol. 8, 051103 (2020); T. Takami *et al.*, Sci. Rep. Vol. 9, 19947 (2019); T. Takami *et al.*, AIP Advances Vol. 9, 045301 (2019); T. Takami *et al.*, J. Alloys Compd. Vol. 769, 539 (2018)]。その過程で、鉄のレドックス（酸化還元）反応が、確実に高容量へ直結することを実証した。特に、全固体フッ化物イオン電池のBi_{0.7}Fe_{1.3}O_{1.5}F_{1.7}正極の初期放電容量は、金属フッ化物を除けば世界一であり、Review paperでも認められている [Sustain. Mater. Techno. Vol.

32, e00436 (2022)]。一層の高容量化には、遷移金属元素（カチオン）に配位できるFサイトの数を増やし、アニオンもレドックス反応へ関与させることが有効であると着想した。

従来のリチウムイオン電池の正極LiCoO₂では、Co³⁺とCo⁴⁺のレドックスで充放電する。すなわち、高々1電子反応である。本研究の特色は、遷移金属元素にアニオンが予め低配位した物質を正極として利用することにある。通常、4配位、あるいは6配位が安定であるが、より低配位にすることにより、充電に伴い多くのF⁻が遷移金属元素の周辺に配位できる。また、Fが低配位することから、必然的に遷移金属元素は低価数となる。すなわち、遷移金属元素のレドックスにより、高容量が期待できる。加えて、構成元素にNを含む。このことは、Nを利用したアニオンレドックス（6電子反応）も期待できる。これら両レドックスに

より、高容量化を達成する。また、正極以外にも窒化物を全固体フッ化物イオン電池の材料(固体電解質、負極)としても展開する幅広い視野で取り組む。

1.2 研究の目的

Nが遷移金属元素に低配位して配位できるFサイトを担保でき、かつアニオンレドックスの期待できるNを含むABN(A=Ca, Ba; B=Ni, Cu, Co)化合物に着目した。ABNを全固体フッ化物イオン電池の正極とすることで、

目的(A):電池性能を評価して、

目的(B):充放電機構を理解して制御する。

また、上記主目的に加え、窒化物を全固体フッ化物イオン電池の固体電解質、負極としても展開することを副目的として据える。

1.3 研究の成果

ABN(A=Ca, Ba; B=Ni, Cu, Co)化合物の合成

1年目に、CaNiN、BaCoN、CaCuNの合成を行い、CaNiNとBaCoNでほぼ単相の試料を得たことを報告した。Arグローブボックス中で原料粉を乳棒・乳鉢でよく混合した。その後、粉末をペレット化し、アルミナボートにのせ、焼成管内に密封した。N₂雰囲気下で焼成した。また、CaNiNの充放電特性を精査した。初期充電容量は約450mAh/gであったが、サイクルに伴い減少傾向を示した。10サイクル付近では、100mAh/gであった。プラトーを示す電位から、Niのレドックス反応が主な充放電機構であると予測される。クーロン効率の高い値を保持した。

BaCoNの充放電特性

2年目では、図1の結晶構造を有するBaCoNの充放電特性を調べた。正極合剤、負極合剤、固体電解質を準備した。正極合剤として、CaCoN:La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}:VGCF=3:6:1(wt%)で混合した。ここで、La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}とVGCFは、それぞれ

固体電解質、導電助剤である。負極合剤として、PbF₂:Pb:La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}:VGCF=3:2:4:1(wt%)で混合した。充放電条件は、電圧範囲:-1.5~3.0V、電流密度:5mA/g、雰囲気圧力:<10⁻²Pa、温度:140℃である。

図2に8サイクルまでの充放電曲線を示す。初期充電容量は700mAh/gを超える大きな値であった。容量は、サイクルに伴い減少傾向を示したが、

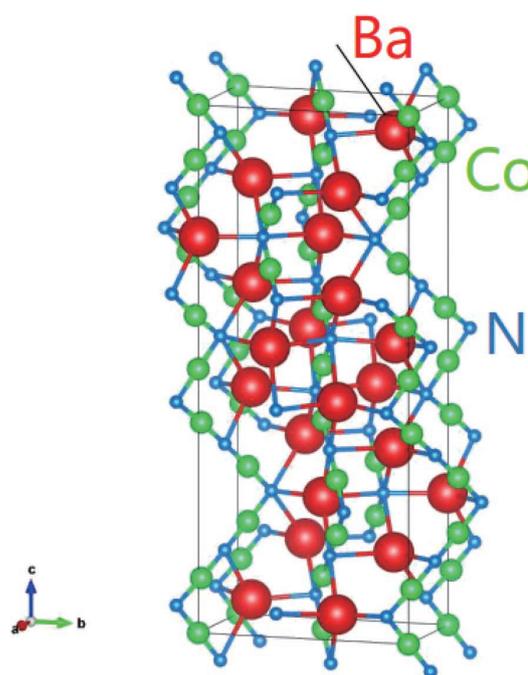


図1 BaCoNの結晶構造。Baが赤色球、Coが緑色球、Nが青色球である。

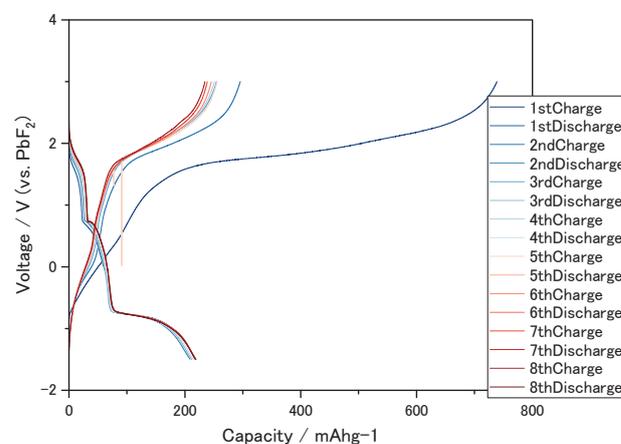


図2 BaCoNを正極とした全固体フッ化物イオン電池の充放電曲線。なお、対極はPb/PbF₂である。

200 mAh/g 以上を保持した。プラトーを示す電位から、Co のレドックス反応が主な充放電機構であると予測される。図3に容量のサイクル依存性を示す。容量は減少するものの、クーロン効率の高い値を維持した。今後、磁化測定でCo の価数とスピン状態を解明する。加えて、磁気コンプトン測定でCo の電子状態を運動量空間から調べる。

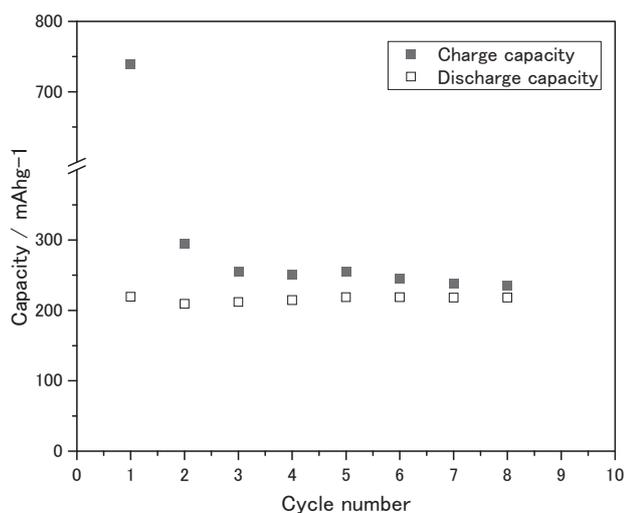


図3 BaCoN を正極とした全固体フッ化物イオン電池の容量のサイクル特性。

BaCoN の磁気コンプトン測定

共同研究により、2025年3月5日～10日にSPring-8でBaCoNの磁気コンプトン測定を行った。参照試料として、CoOとCo₃N₄の磁気コンプトン測定も行った。測定は室温と10Kで行い、磁気コンプトンスペクトルを得ることができた。今後解析を進めて、BaCoNの電子状態の解明を目指す。

Ba₂NF系化合物の合成、イオン伝導、拡散機構

上記1年目の窒素を含む(Ba, A)₂NF (A=Na, 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Ba₃N₂を選択する工夫を凝らした。出発原料粉であるBa₃N₂、BaF₂、KF、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℃で120時間焼成した。X線回析測定により、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BaF₂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Ba₂NF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Ba₂N層の層間に存在した。この試料のインピーダンス測定の結果、Ba₂NF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、Ba_{1-x}Na_xNF_{1-x}とBa_{1-x}K_xNF_{1-x}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。ナイクストプロットにおいて、Ba_{1.8}K_{0.2}NF_{0.8}でスパイク状の立ち上がりが観測された。このことからフッ化物イオン伝導の出現が示唆された。このように、窒素を含む電子化物由来の物質群で、初めてF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。2年目では、成果を学術論文として出版した。Altmetric値が43を記録し、高い注目度を得ることができた。

2. 発表（研究成果の発表）

1. T. Takami*, C. Pattanathummasid, A. Kutana, and R. Asahi (*: 責任著者)

Challenges for fluoride superionic conductors: Fundamentals, design, and applications

Journal of Physics: Condensed Matter Vol. 35,
293002 (25pp) (2023).

2. C. Pattanathummasid, N. Yasufuku, R. Asahi, A.
Kutana, M. Hagihara, K. Mori, and T. Takami*

Topochemical fluoride exchange reaction with
anionic electrons toward fluoride-ion conduction in
layered $Ba_{2-x}A_xNF_{1-x}$ (A = Na, K)

Chem. Mater. Vol. 36, 5671 (2024). 2024年6月12
日に本学からプレスリリース

3. 高見剛

アニオン電子とフッ化物イオンの交換反応を実証
日本セラミックス協会 セラミックス Vol. 59, 572
(2024) No. 8 トピックス

4. 2024年12月7日 二大学共同公開講座～次世代
エネルギーについて考える～ 追手門学院大学

[依頼講演]

次世代電池が切り拓く未来

高見剛