

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2023年12月13日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 京都大学

職 名 特定准教授

氏 名 高見 剛



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

高いフッ化物イオン伝導と広い電位窓を両立する Sn 含有固体電解質の創製

(2)本研究の期間

(西暦) 2023 年 4 月 ~ 2024 年 3 月

(3)本研究の目的

クリーンエネルギーの貯蔵やグリーンモビリティの電源として、蓄電池が注目されている。例えば、リチウムイオン電池(LIB)は携帯電話、パソコンなどの電源として広く使用され、近年では電気自動車への搭載も開始されている。図 1 から、原理上フッ化物イオン(F)電池(FIB)は LIB よりもコンパクトかつ軽量でエネルギー貯蔵可能であることがわかる。そのエネルギー密度は、LIB の数倍の大きな値である。LIB では Li⁺が電荷担体であるが、FIB では F⁻が電荷担体である。F⁻を介した多電子反応により、高蓄電容量が実現される。また、フッ素はリチウムの 5 倍近く豊富に存在して、コスト面からも優位である。全固体電池であるため、安全性が担保され、設計の自由度も液体系電池により高い。しかし、140-150 °Cで動作し、室温動作が課題である。

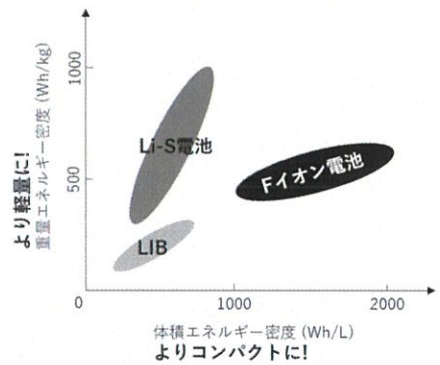


図 1 リチウムイオン電池(LIB)、リチウム硫黄(Li-S)電池、フッ化物イオン(F)電池のエネルギー密度の比較。

FIB の室温動作を律速しているフッ化物イオン伝導率を高め、広い電位窓も維持できる固体電解質の創製を目的とする。具体的に、 A_5SnF_9 (A = Tl, Rb, Cs)に化学修飾を加えて、現固体電解質である $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ の「イオン伝導率」と「電位窓」を超えることを目指す。

図 2 にフッ化物イオン伝導を構造別に整理して示す。多面体に注目すると、いずれの構造も稜または頂点を共有している。例えば、 $KCuF_3$ では、 CuF_6 八面体とその頂点を共有し、F 拡散のボトルネックとなる。 $PbSnF_4$ が最も高いフッ化物イオン伝導率を示すが、毒性 Pb を含み、また Sn が 2 価であるため、電位窓が極めて狭い。本研究で扱う A_5SnF_9 (A = Tl, Rb, Cs)は八面体が孤立しており(図 3)、(b)-(d)いずれの結合の仕方とも異なる。多面体がイオン拡散のボトルネックにならないため、3 次元の拡散経路が存在する。このような特徴を利用して、目的達成に取り組む。

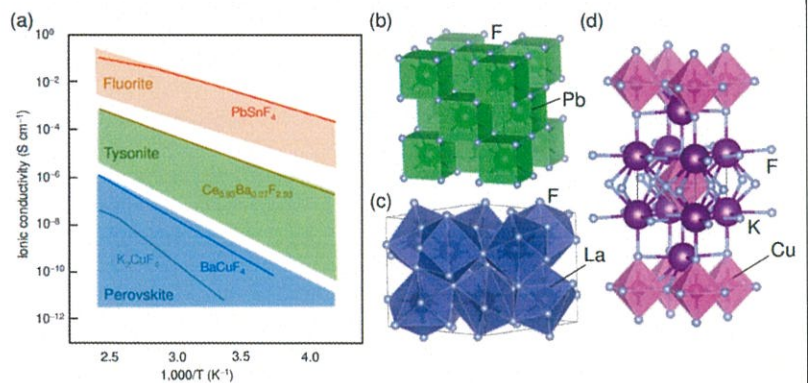


図 2 (a)フッ化物イオン伝導の結晶構造による分類、(b)Fluorite 構造の PbF_2 、(c)Tysonite 構造の LaF_3 、(d)ペロブスカイト構造の $KCuF_3$ 。

(4)本研究の概要

Fの拡散経路を2次元から3次元へ拡張すれば、等方的な拡散によりイオン伝導率が增大すると着想した。耐レドックス性の高い4価のSnを含有元素とし、広い電位窓を達成する。特に室温で 10^{-3} Scm^{-1} 台を達成できた暁には、フッ化物イオン電池の室温動作への嚆矢となることが期待できる。本研究では、 $A_5\text{SnF}_9$ ($A = \text{Tl, Rb, Cs}$)を研究対象とした。 $A = \text{Tl, Rb, Cs}$ で合成を試みた。その結果、 $A = \text{Tl}$ で単相試料の合成に成功したため、この物質に元素置換やポールミルなどの化学修飾を行った。構造解析の結果、図3のように孤立した SnF_6 八面体が結晶格子内に存在した。八面体の間にFとTlが存在する。このFが伝導種になり、Tlは分極率が大きいためF拡散を推進することが期待される。

フッ化物イオン伝導率は期待通り高く、 150°C では 10^{-4} Scm^{-1} であった。熱活性化型の温度依存性を示した。アレニウスプロットにより、活性化エネルギーを評価したところ、 0.6 eV であった。室温でのフッ化物イオン伝導率は、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ のイオン伝導率と匹敵した。なお、電子伝導率も評価したが、極めて小さな値であり、純粋なイオン伝導体であることが示唆された。これは固体電解質として適した性質である。

化学修飾を加えたところ、 $\text{Tl}_5\text{Sn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{F}_{8.9}$ が最も高いイオン伝導率を示した。ドーパントAl, Sm, Yのうち、Yが最も格子体積を膨張できた。このため、イオン拡散経路が担保されたと予想される。次に、遊星型ポールミルを行い、粒子の微細化を行うと、さらにバルク伝導率が向上した。 100 MHz までの高周波領域まで、ACインピーダンス測定を行った。この測定により、バルク抵抗と粒界抵抗の成分を分離できた。微細化処理により、粒界抵抗が減少し、これに起因してフッ化物イオン伝導率が上昇したと考えられる。

$\text{Tl}_5\text{Sn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{F}_{8.9}$ の電位窓(電気化学反応が可能な電位幅)も評価した。 Pb/PbF_2 を対極として、 $-0.20 \sim 3.46 \text{ V}$ まで安定であり、 3.66 V の電気化学的安定窓が得られた。一方、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ では、 $-2.54 \sim 3.96 \text{ V}$ まで安定であり、 6.50 V が得られた。従って、電位窓は $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ よりも小さく、今後改善が必要である。特に、 -0.20 V (vs. Pb/PbF_2)を卑な方向へ広げるために、Tlサイトの元素置換が有効である。

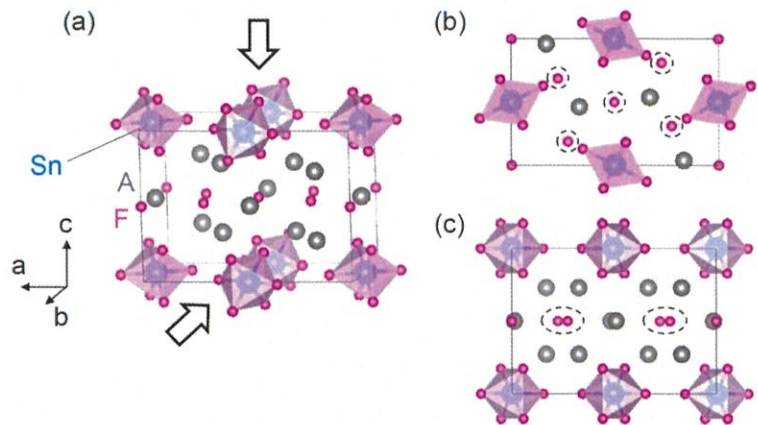


図3 (a) $A_5\text{SnF}_9$ ($A = \text{Tl, Rb, Cs}$)の結晶構造。(b)c軸方向、(c)b軸方向からみた結晶構造で、破線のフッ素が拡散することが予想される。格子間のTlは分極率が高く、F拡散を促進する。実線は単位胞を示す。

(5)本研究の内容及び成果

図4に申請時の研究計画を時系列で示す。研究内容と成果を、項目別に列記する。

項目 1: A_5SnF_9 (A = Tl, Rb, Cs)の合成

AFと SnF_4 を混合して、白金ボートへ入れて雰囲気制御できる電気炉でAr雰囲気中で焼成した。Fの拡散経路を拡張するために、Fサイトに空孔を導入する。具体的に、遊星型ボールミルにより、結晶中に歪と乱れを導入した。加えて、4価のSnサイトを3価のYなどで置換して($A_5Sn_{1-x}Y_xF_{9-x}$)、Fサイトに拡散先となる空孔(F_{9-x} のxに相当)を作り出した。A = Rb, Csでは不純物が多く、単相が得られなかった。一方、A = Tlでは単相試料が得られた。Spring-8 BL02B2における放射光X線回折により結晶構造の精密化に取り組んだ。その結果、ほぼ単相の試料が得られ、Orthorhombic構造の空間群Pbamで説明できた。SEM-EDX測定により、粒径を評価した。また、構成元素が粒内にほぼ均一に分布していることがわかった。

項目 2: Fの電子状態の解明

フッ素の結合状態に関する知見を得るために、実験室系のX線光電子分光(XPS)測定を行う予定であった。なぜなら、F 1s内殻準位スペクトルの位置や形状が結合状態を決定する上で重要となるからである。しかし、本イオン伝導体は(固体電解質として理想的な)電子絶縁性が高いため、チャージングの効果によりXPSスペクトルの取得が困難であった。代わりに、第一原理計算により、電子状態密度を明らかにした。

項目 3: F核密度分布の可視化

電子数の少ないFの含有量と位置情報を得るには、核散乱する中性子が極めて威力を発揮する。従って、大強度陽子加速器施設(J-PARC)のBL08を利用して、中性子回折実験を行った。Fの原子位置と占有率を決定することができた。中性子回折データに最大エントロピー法を適用することにより、F核密度分布を、フッ化物イオン拡散経路として可視化を試みたが、Fイオンの伝導経路としては可視化できなかった。第一原理計算により、Fの拡散を確認した。F拡散経路や活性化バリアの知見も得られつつある。

項目 4: 高いフッ化物イオン伝導率の達成

交流インピーダンス法によりイオン伝導率を評価した。測定温度は室温から150℃である。 $Tl_5Sn_{0.9}Y_{0.1}F_{8.9}$ が最も高いイオン伝導率を示した。この試料に遊星型ボールミルを施した試料では、粒界抵抗が減少した。また、電位窓の測定も行った。フッ化物イオン伝導率と電位窓を既存材料の $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ と比較した。電位窓の向上に課題が残った。

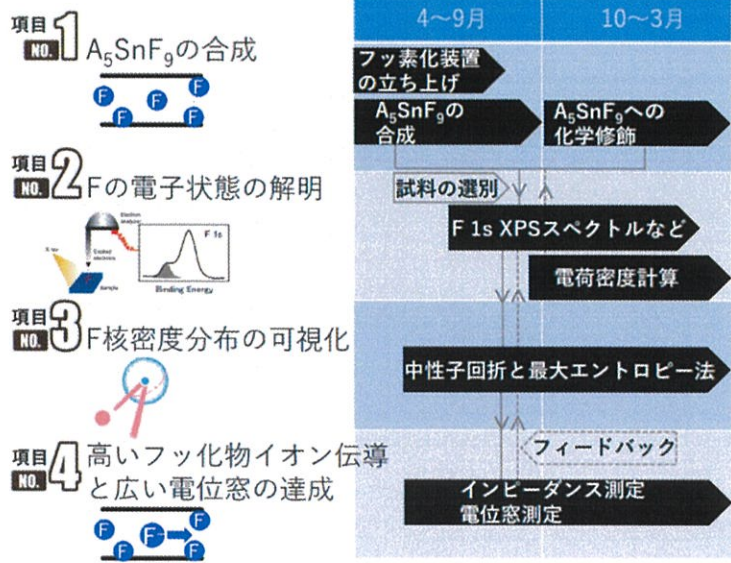


図4 本研究の研究計画を時系列で示す。4つの研究項目を設定し、1年計画で取り組んだ。

(6) 本研究の考察

フッ化物イオン伝導の機構に対して、第一原理計算により迫った。フッ化物イオン伝導体では、スタティックなアニオン副格子により F⁻の拡散が阻害されており、この問題を克服する必要がある。アニオン副格子が面/稜/頂点を共有せず、孤立することが突破口になると着想した。そこで、我々は独自の探索的手法により、アニオン副格子が格子中に孤立する系として Tl₅SnF₉に注目した(図 5(a))。分子動力学計算により、SnF₆八面体の回転運動を発見した。図 5(b), (c)に示すように、Sn 周りの F が矢印の向きに回転運動している。このダイナミクスが F⁻拡散をアシストすると考えた。

これまでのフッ化物イオン伝導体の設計指針として、F⁻の拡散先となる空孔の導入、すなわちキャリア量制御が主流である。しかし、F⁻はイオン性が高く、超イオン伝導($> 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$)を達成できるほど十分な F⁻空孔の導入が困難である。本研究において、F⁻イオン伝導体で初めてアニオン副格子の回転に基づく研究構想が芽生えたため、この回転を利用した超イオン伝導へ挑戦できる指針を得た。実際、アニオン副格子の回転運動を利用して、ナトリウム超イオン伝導が報告されている[Adv. Mater. 26, 7622 (2014)]。既存のアプローチに限界が見える背景のもと、本研究では、アニオン副格子がスタティックであるという常識を覆し、このダイナミクスを制御し、イオン伝導への効果を最大化するための指導原理を構築した意義を有する。

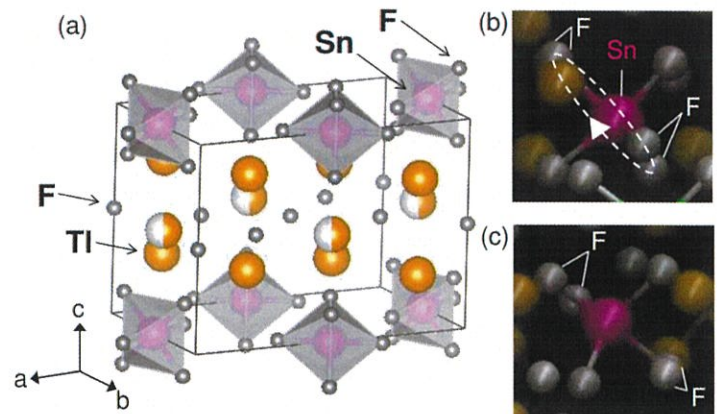


図 5 (a) Tl₅SnF₉の結晶構造。(b), (c) SnF₆八面体の回転を示すスナップショット。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

名古屋大学、教授、旭 良司

(8)本研究の成果の公表先

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 35, 293002 (25pp) (2023) [レビュー論文を招待執筆].
2. 本成果の論文を執筆中.
T. Takami et al.,
Chemical fabrication on $Tl_{4.5}SnF_{8.5}$ analogues to promote fluoride-ion conduction by synergic rotation
To be submitted (2024).

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。

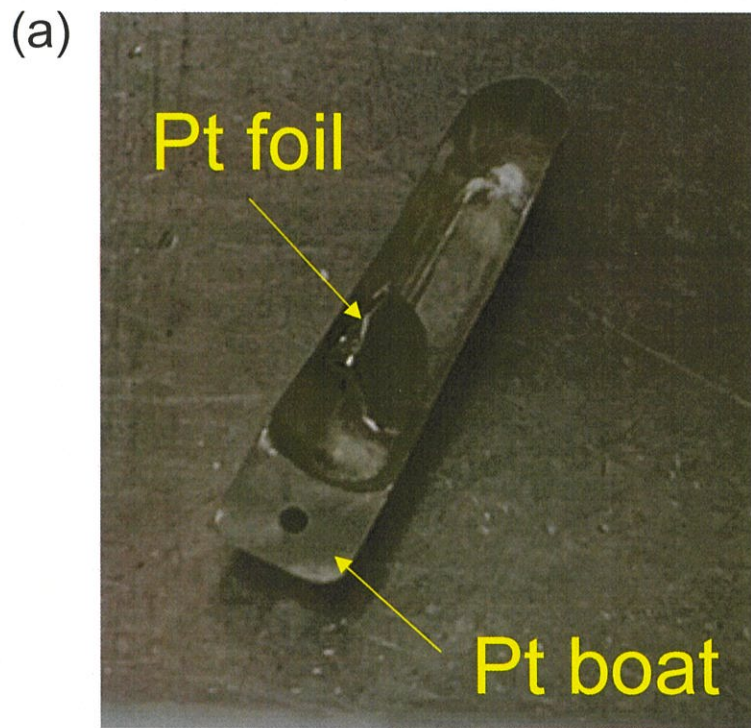


図1. (a) 合成する粉末試料をPtホイルで包んで、Ptボートに入れる。(b) 焼成後の $\text{Tl}_{4.5}\text{SnF}_{8.5}$ ペレット。

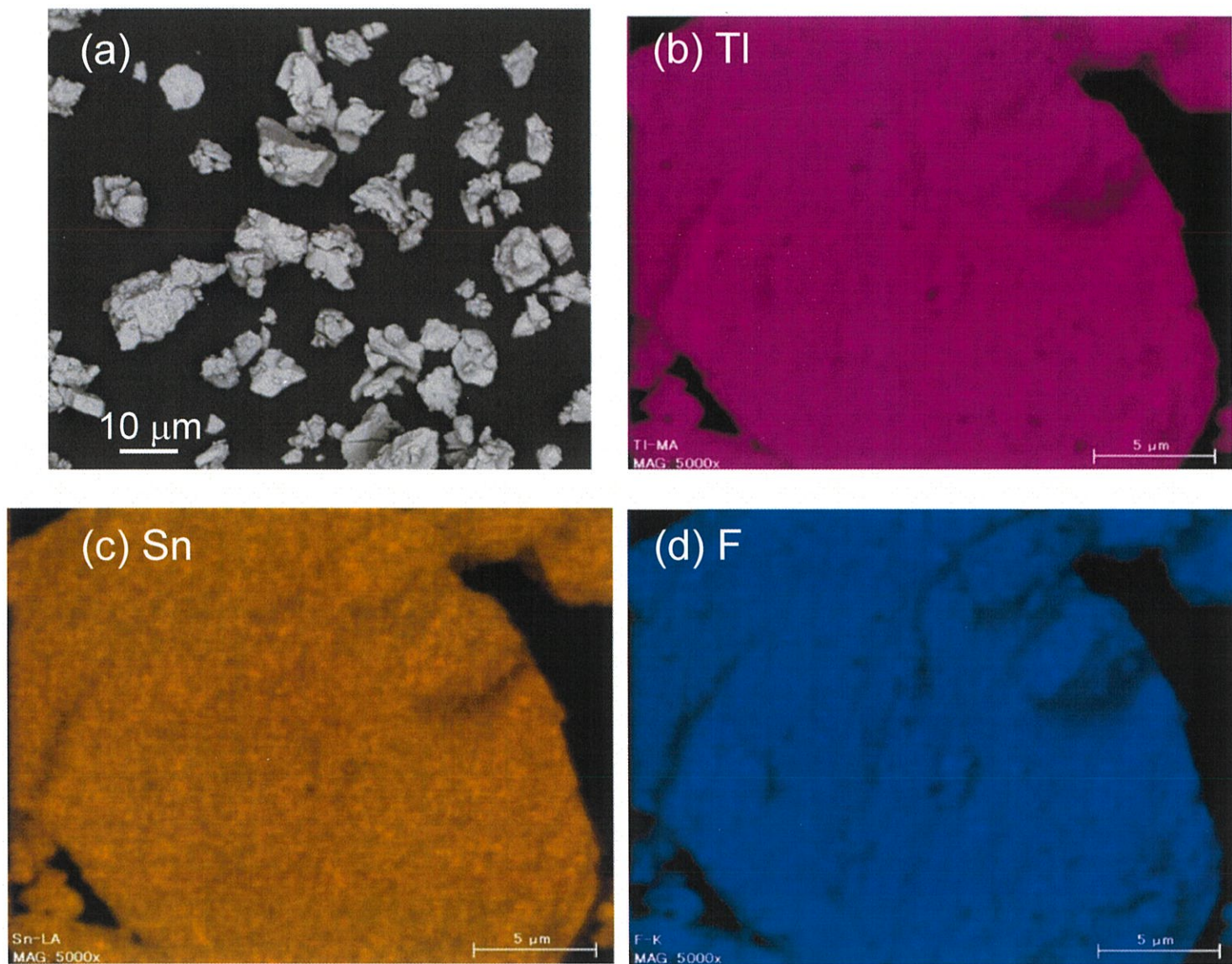


図2. $\text{Tl}_{4.5}\text{Sn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{F}_{8.4}$ のSEM-EDSマッピング写真。 Scale bar: (a) 10 μm , (b)-(d) 5 μm .