

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22239

研究課題名(和文) フッ化硫化物を利用した超高速アニオン伝導体の開発

研究課題名(英文) Development of Super-ionic Conductor using Fluoride Sulfide

研究代表者

折笠 有基(Orikasa, Yuki)

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号：20589733

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：2種類のアニオン(フッ化物イオンと分極率がより大きい硫化物イオン)を含んだフッ化硫化物群を用いた固体電解質を新たに合成し、そのイオン伝導性の解析を行った。報告されているフッ化硫化物の結晶構造を用いて、スクリーニングを行い、障壁が小さいと推定されるYb<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub>を初期検討の材料とした。導電特性評価から、イオン伝導の低い活性化エネルギーが実現されることを明らかにした一方で、電子伝導が発現した。Yb<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub>の電子伝導性を制御するために、カチオン置換を行い、La<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>の合成を行った。導電特性および電気化学的安定性の評価から、フッ化物イオンをキャリアとする新規固体電解質を見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フッ化硫化物群がフッ化物イオン伝導体として、大きな潜在性を有している点と、フッ化物イオン伝導の高速化の指針を提示した。複合アニオン化合物の幅広い潜在性を示すだけでなく、新奇なフッ化物イオン伝導体設計への道筋を示す端緒となる重要な知見を見いだした。

研究成果の概要(英文)：A solid electrolyte was newly synthesized using a group of fluoride sulfides containing two types of anions (fluoride ions and sulfide ions with a larger polarizability), and their ionic conductivity was analyzed. Screening was performed using the reported crystal structure of fluorinated sulfide, and Yb<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, which is presumed to have a small barrier, was used as the material for the initial study. From the evaluation of conductivity characteristics, it was clarified that the activation energy with low ionic conduction was realized, while electron conduction was exhibited. In order to control the electronic conductivity of Yb<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, cation substitution was performed and La<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> was synthesized. From the evaluation of conductivity and electrochemical stability, a novel solid electrolyte using fluoride ions as a carrier was found.

研究分野：固体電気化学

キーワード：固体電解質 フッ化物イオン伝導体 二次電池 全固体電池

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は小型電子機器の駆動源として使用されている一方で、電気自動車といった大型電池への使用には十分な性能に至っておらず、更なる高容量化を目指した次世代型蓄電池の開発が求められている。次世代型蓄電池の例として、ナトリウムイオン電池、多価金属負極電池、金属-空気電池、リチウム-硫黄電池などのカチオン駆動型と  $F^-$  や  $Cl^-$  をキャリアとするアニオン駆動型の電池が挙げられる。アニオン駆動型のフッ化物イオン電池はフッ化物イオンをキャリアとした二次電池であり、小さいイオン半径かつ高い電気陰性度を有するフッ化物イオンが、電極の多電子反応を実現させることにより高エネルギー密度を示す潜在性を有する。フッ化物イオン電池は1970年代に考案され、2011年に M. A. Reddy らによって初の実験的データが報告され、カソードに  $MFn$  ( $M = Cu, Bi, Sn$  and  $KBi$ )、アノードに  $Ce$ 、固体電解質に  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  を用いた全固体電池の  $150^\circ C$  下での充放電試験が成された。一方、液系電池は2017年に Okazaki らによってアノードに  $Bi|BiF_3$ 、カソードに  $Pb|PbF_2$ 、電解液にイオン液体を用いた室温下での作動を報告している。固体電解質を用いた全固体型フッ化物イオン電池は液系と比較して高エネルギー密度、高出力特性、安全性の観点から高性能が期待できる。しかしながら、Li系電解液と同程度のフッ化物イオン伝導性が確保された固体電解質が発見されておらず、作動温度が  $150^\circ C$  以上に制限される大きな課題が存在する。

現在、室温にて最も高いイオン伝導率を示すフッ化物イオン伝導体は  $PbSnF_4$  である。イオン伝導率はおおよそ  $2 \text{ mS cm}^{-1}$  程度であり、Li系電解液 ( $LiPF_6$ :  $11 \text{ mS cm}^{-1}$ ) の導電率より一桁以上低い。また、この材料の欠点として、鉛や錫が構成元素に含まれており、電位窓が  $0-2.0 \text{ V vs. Pb/Pb}^{2+}$  と還元側を確保出来ていないため、低電位で作動する材料を負極に使用できず、高エネルギー密度を達成する電池系の構築が出来ない。一方、電位窓の広さに注目すると、タイソナイト型構造を有する  $BaLaF$  が最もイオン伝導率の高い材料となる。Ba や La といった耐還元性に優れた元素で構成されていることから広い電位窓を有する。しかしながら、この材料のイオン伝導率は単結晶の  $La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93}$  で  $10^{-1} \text{ mS cm}^{-1}$  を室温付近で示し、Li系電解液の導電率より3桁低い。この材料は可動イオンや伝導経路が限られているため  $PbSnF_4$  より導電性は乏しく、合成方法や異原子価ドーピングによる導電率の上昇はあるものの、劇的な導電性の改善は見られていない。

フッ化物イオン伝導体は蛍石型、タイソナイト型構造、ペロブスカイト型といったフッ化物イオンのみを含むアニオン1種の化合物について幅広く長期にわたり研究がなされてきた。それらに対するさらなる研究として、元素置換やドーパントの導入、異なる合成方法への取り組みなどが議論されてきた。しかしながら、それらの研究は、イオン伝導率の劇的な向上を達成出来ないと我々は推測する。一方で複合アニオン化合物を用いた報告は1983年に1報のみ存在し、酸フッ化物  $Bi-O-F$  系の報告がなされているが、ほとんど取り組まれていないのが現状である。課題解決のために、対象とする材料群を広げた新たな取り組みが良好な導電性を示す固体電解質材料を開拓するきっかけとなる。

材料合成分野では、複合アニオン化合物が近年注目を集めるようになり、これまで報告されていない化合物が見いだされている。酸化物や硫化物などの既存材料と比較して、複合アニオン化合物は特異的な結晶構造や配位構造を取るため革新的な機能が発現する可能性を秘めている。酸化物ベースの複合アニオン化合物の既報は増加傾向にある。一方で、フッ化物ベースの既報はフッ素の大気中での活量が低い点が、化合物としての安定性を低くさせるため酸化物ベースより少ない。そのため、フッ化物系複合アニオン化合物を使用したフッ化物イオン電池電極活物質の報告はほとんど存在しない。言い換えれば、未開拓の材料群であるため高機能性を有する固体電解質が潜んでいる可能性が大いに存在する。

### 2. 研究の目的

安定な骨格構造を保つためのアニオン種とキャリアーイオンとしてのアニオン種を区別した、新規アニオン伝導体を設計することを試みる。複数のアニオン種を利用した無機化合物の材料設計例が少ない。これは合成が極めて困難もしくは複雑であり、研究対象としての難易度が高かったためか、デバイスとしての適用先が見いだされなかったためであると推定される。本研究では、フッ化物イオンをキャリアにした二次電池を最終的なアウトプットとし、デバイス完成を実現するための材料設計として、未知の化合物合成に挑む。分極率の大きい硫化物イオンを含んだ結晶構造をベースとして、既存のフッ化物イオン伝導体を上回る導電性能の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

希土類硫化物フッ化物  $Yb-F-S$  または  $La-Sr-F-S$  の固相法による合成を試みた。合成した化合物をX線回折によって、相同定を行った。また、化合物の化学状態をX線吸収分光測定により解析した。さらに、交流インピーダンス法、直流電流法および充放電評価を行い、導電特性の解析および電池材料としての評価を行った。

#### 4. 研究成果

固相法から得られた Yb-F-S 試料は粉末 X 線回折測定およびリートベルト解析から主生成物として  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ 、副生成物として  $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$  であると結論付けられた。合成した  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  と原料の  $\text{YbF}_3$  の F K-edge の XAS を全電子収量法と蛍光法で測定した。 $\text{YbF}_3$  では 690.5 eV 付近に 1 本のピークが観察された一方で、 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  では、689.1 および 691.3 eV 付近に 2 本のピークが確認された。希土類フッ化物の  $\text{LaF}_3$  では  $\text{YbF}_3$  と同じ位置に 1 本のピークが確認されることから、希土類フッ化物ではフッ素の電子状態は同等であるものと推定される。その一方で  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  では、S の導入によって新たな準位が形成されていることが明らかになった。全電子収量法と蛍光法ではスペクトルの形状に変化はなく、表面から内部までフッ素の電子状態が同一であることを示している。一方で、不純物として含まれる酸素由来のスペクトルである O K-edge は複雑な挙動を示している。原料の  $\text{YbF}_3$  では、蛍光法によるスペクトルはノイズである一方、全電子収量法のスペクトルでは比較的ノイズが少ないことから、酸素種が表面により多く存在していることがわかる。蛍光法のスペクトルでは 533.2 および 536.7 eV 付近にピークが確認された一方で、全電子収量法では  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  では、これ以外に 531.9 eV に全く異なるピークが検出された。そのため、蛍光法で確認された不純物に加えて別の不純物が表面付近に存在していることを示している。しかしながら、 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  では、蛍光法、全電子収量法ともにスペクトル形状は類似しており、531.8 eV にシャープなピークと 537.6 eV にブロードなピークが確認された。つまり、内部と表面では酸素由来の不純物を含むものの、その化学状態は同じであることがわかる。つまり、原料において、表面付近に数多く存在する酸素源が、合成過程で、より内部へ入り込み、均一な酸素の分布を有する試料が生成していると推定される。内部へ取り込まれた酸素源はそれを除去することは困難であるため、酸素源を有しない原料を用いることが重要である。

交流インピーダンス法による導電率の評価から、電子伝導の寄与が含まれていることが推測された。この点を解明するために直流電流法を用いた部分伝導率の評価を行い、交流インピーダンス法の導電率と比較したところ、イオンの輸率が 0.06 であり、合成した化合物は電子・イオン混合伝導体であることが判明した。不純物として含まれる  $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$  はインピーダンス測定により絶縁体であることを示し、 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  が電子・イオン混合伝導体であると結論付けられた。 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  は Yb が 2 価および 3 価として存在する混合原子価を示すため、電子伝導性を有すると推定される。合成した粉末と購入した  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の Yb L-edge XAFS を比較したところ、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  では、一つのメインピークが 8944.3 eV 付近に観測され、合成した粉末は 8939.5 eV と 8944.1 eV にピークが観測された。 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  では  $\text{Yb}^{3+}$  由来の単一ピークが確認されたのに対し、合成した粉末では  $\text{Yb}^{2+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  が互いに存在する 2 つのピークとして現れた。ランタノイドは一般的に 3 価のカチオンとして安定に存在するが、Yb は 2 価のカチオンにおいて 4f 軌道が充填殻となるため、その他のランタノイド元素と比べ 2 価カチオンの状態でも、安定に存在することが出来る。それゆえに、合成した粉末は Yb 金属による混合原子価化合物であると推測した。Yb 原子は  $\text{Yb}^{2+}$  において  $[\text{Xe}]4f^{14}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  において  $[\text{Xe}]4f^{13}$  の電子構造を取る。 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  は Yb カチオン間の酸化還元による電子伝導が発現するため、固体電解質としての利用は困難である。一方で、カチオンサイトの元素置換による電子

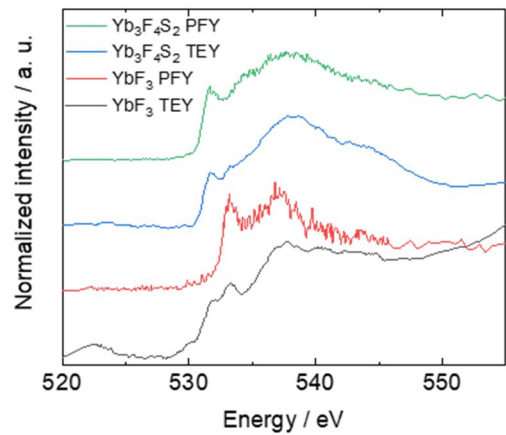


図 1.  $\text{YbF}_3$  および合成した  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  の O K-edge XAFS .PFY は蛍光収量, TEY は全電子収量法で測定.

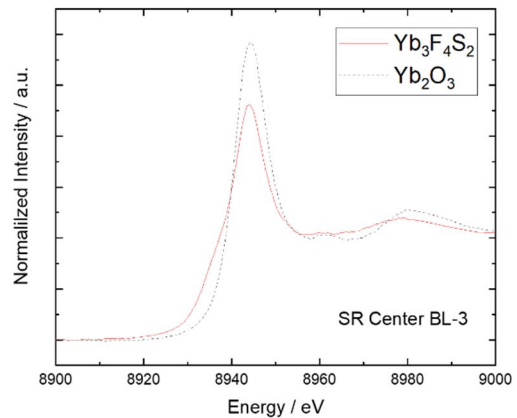


図 2. 合成した  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  の Yb L-edge XAFS.

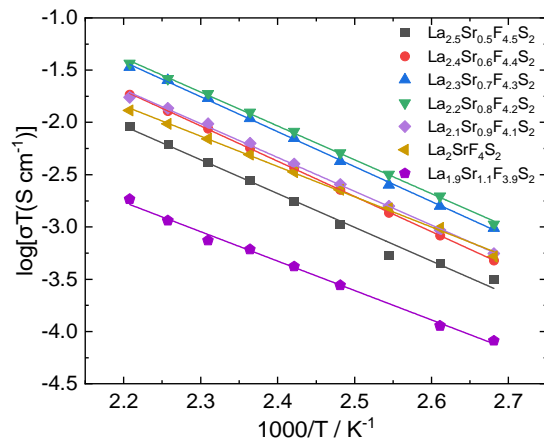


図 3.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1-x}\text{F}_{4+x}\text{S}_2$  (-0.1  $x$  0.5) の導電率アレニウスプロット.

伝導抑制の可能性は存在する。例えば、3 価カチオンに La、2 価カチオンに Sr といった  $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  などは電子伝導を抑制する可能性がある。

イオン伝導体を合成するには、3 価カチオンを La、2 価カチオンを Sr へ置換した  $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  の合成が望まれる。原料仕込み比制御による、 $\text{La}_{2+x}\text{Sr}_{1-x}\text{F}_{4+x}\text{S}_2$  ( $-0.1 < x < 0.5$ ) を合成し、固溶領域を裏付ける格子定数変化が確認された。交流インピーダンス法による導電率評価から、La-Sr-F-S 化合物間において、右図のように最大 1 桁以上の導電率の差異が確認された。原料仕込み比制御による導電性向上の主要因は、原料仕込みによるキャリア濃度の増加によるものとされる。さらに、中性子回折および NMR 測定により、La-Sr-F-S 化合物間のフッ化物イオン伝導機構を解析し、異方的なフッ化物イオン伝導経路を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 S. Tachibana, H. Yamagishi, Y. Orikasa	4. 巻 21
2. 論文標題 Fluorine and Oxygen K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure of Ytterbium Fluoride Sulfide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Memoirs of the SR Center Ritsumeikan University	6. 最初と最後の頁 7-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34521/srmemoirs.21.0_7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tachibana Shintaro, Ide Kazuto, Tojigamori Takeshi, Yamamoto Yusaku, Miki Hidenori, Yamasaki Hisatsugu, Kotani Yukinari, Orikasa Yuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Fluoride-ion Conductivity Analysis of Yb-F-S Multiple-anion Compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 120 ~ 123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tomoki Tsukamoto, Shintaro Tachibana, Yuki Orikasa	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis of Mixed-Anion Fluorosulfide Ba18F18In8S21 and Comparison between Experimental and Theoretical Fluorine K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Memoirs of the SR Center Ritsumeikan University	6. 最初と最後の頁 3-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34521/srmemoirs.22.0_3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 橘慎太郎, 折笠有基
2. 発表標題 硫化フッ化物を用いたフッ化物イオン伝導体の作製と導電特性
3. 学会等名 第21回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shintaro Tachibana , Yuki Oriksa
2. 発表標題 Electrochemical Property of Yb-F-S Multiple-anion Compound for Battery Application
3. 学会等名 The 8th International Conference of The Indonesian Chemical Society ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shintaro Tachibana, Hirona Yamagishi , Yuki Oriksa
2. 発表標題 Synthesis and Electrical Properties of Fluoride Ion Conductor Using Fluoride Sulfide
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋慎太郎, 井手一人, 山崎久嗣, 當寺ヶ盛健志, 山岸弘奈, 小谷幸成, 折笠有基
2. 発表標題 Yb-F-S化合物の合成と導電特性評価
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋慎太郎, 井手一人, 山崎久嗣, 當寺ヶ盛健志, 小谷幸成, 折笠有基
2. 発表標題 希土類硫化フッ化物を用いたフッ化物イオン伝導体の設計
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shintaro Tachibana, Kazuto Ide, Takeshi Tojigamori, Hisatsugu Yamasaki, Yukinari Kotani, Yuki Oriksa
2. 発表標題 Fluoride-ion Conduction Mechanism of La-Sr-F-S Mixed-anion Compounds
3. 学会等名 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shintaro Tachibana, Kazuto Ide, Takeshi Tojigamori, Hisatsugu Yamasaki, Yukinari Kotani, Yuki Oriksa
2. 発表標題 Fluoride-ion Conductivity of La-Sr-F-S Multiple-anion Compounds
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橘慎太郎, 井手一人, 山崎久嗣, 當寺ヶ盛健志, 小谷幸成, 折笠有基
2. 発表標題 混合アニオン化合物La-Sr-F-Sを用いたフッ化物イオン伝導体
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橘慎太郎, 井手一人, 山崎久嗣, 當寺ヶ盛健志, 三木秀教, 折笠有基
2. 発表標題 La-Sr-F-Sフッ化物イオン伝導体における伝導メカニズムの解析
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋慎太郎, 井手一人, 山崎久嗣, 當寺ヶ盛健志, 三木秀教, 齊藤高志, 神山崇, 折笠有基
2. 発表標題 新規フッ化物イオン伝導体La-Sr-F-Sの合成と電気化学特性評価
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋慎太郎, 井手一人, 山崎久嗣, 當寺ヶ盛健志, 三木秀教, 齊藤高志, 神山崇, 折笠有基
2. 発表標題 希土類フッ化硫化物La-Sr-F-Sの合成と導電メカニズム解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	中村 崇司  (Nakamura Takeshi)  (20643232)	東北大学・多元物質科学研究所・准教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------