

3 元系フッ化物の合成、磁性、および正極としての可能性

A ternary fluoride: synthesis, magnetic properties, and cathode performance in F-ion batteries

京都大¹, 高エネ研²・高見 剛¹, 河原 克巳¹, 齊藤 高志², 神山 崇², 福永 俊晴¹, 安部 武志¹

Kyoto Univ.¹, KEK²・Tsuyoshi Takami¹, Katsumi Kawahara², Takashi Saito², Takashi Kamiyama,

Toshiharu Fukunaga¹, and Takeshi Abe¹

E-mail: t-takami@saci.kyoto-u.ac.jp

オキシフッ化物やフッ化物は、超伝導体、イオン伝導体、フッ化物シャトル電池として注目を集めている。例えば、フッ素イオンを伝導種としたフッ化物シャトル電池では、既存のリチウムイオン電池よりも多くの電子が反応に関与し、高容量が期待されている。多くの場合、金属と金属フッ化物(2 元系フッ化物)で電極が構成されている。

本研究では、Fe と Bi を含む 3 元系フッ化物を合成して、磁性やフッ化物シャトル電池の正極としての可能性を調べた。試料は固相反応法で合成し、最終過程でポリフッ化ビニリデンによりフッ素化を行なった。得られた X 線回折パターンは、空間群 $R\bar{3}c$ で指数付けできた。図 1 に示すように、磁化率は温度とともに 250 K で急激に減少した。また、磁化は 250 K 以下で磁場に対して比例傾向を示した。このことから、3 元系フッ化物は、ネール点 250 K の反強磁性体であることがわかった。サイクリックボルタンメトリー測定の結果、酸化・還元反応に伴うピークを観測した。充放電測定においては、少なくとも 200 mAh/g の容量を可逆的に充放電できることを確認した。その後、放電後の Au(正極)側と Pb(対極)側の磁性を精査した。

放電に伴い Au 側では、250 K にわずかな折れ曲がり観測された。これは、反強磁性体である初期物質のネール点 250 K に対応していると考えられる。この結果は、正極から完全に脱フッ素化されず、一部初期物質が残存していることを示唆する。一方、Pb 側には特徴的な振る舞いは観測されなかった。定量評価の結果、Pb が PbF_2 へフッ素化された割合は、約 40%であった。

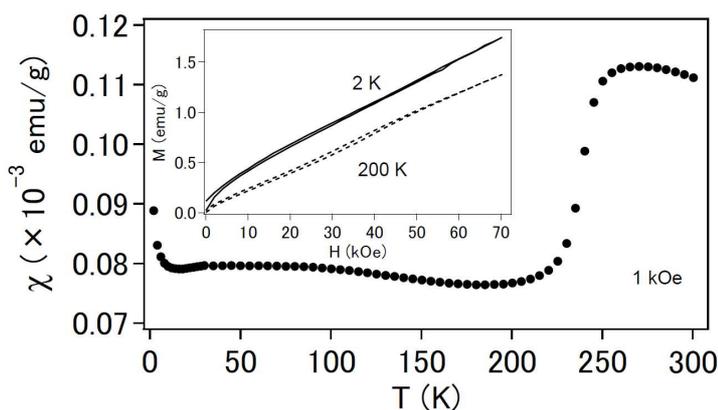


Fig. 1 Temperature dependence of magnetic susceptibility. The susceptibility was measured in the ZFC mode in a field of 1 kOe. Inset: magnetization at 2 and 200 K as a function of magnetic field.