

全固体フッ化物イオン二次電池用 インターカレーション型 複合アニオン正極材料の開発

Development of Intercalation-Type Mixed-Anion Cathode Materials
for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries

山本 健太郎

Kentaro Yamamoto

奈良国立大学機構奈良女子大学研究院工学系 准教授
Faculty of Engineering, Nara Women's University (Associate Professor)

内本 喜晴

Yoshiharu Uchimoto

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

KEYWORD ▶

全固体フッ化物イオン二次電池

インターカレーション反応

分子形成

受理日:2026年7月27日

全固体フッ化物イオン二次電池の 特徴と課題

01

持続可能なエネルギー社会の実現に向けて、効率的なエネルギー貯蔵システムの開発が進められている。リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、高出力密度、長期耐久性などの理由から、広く普及している。しかし、電気自動車の長距離化や系統蓄電へのニーズが高まっており、更なる高容量化やリチウムに頼らない二次電池開発が求められている。この要求を満たすために、リチウムイオンとは異なるキャリアイオンを用いた二次電池が提案されている。現行のリチウムイオン二次電池を凌駕するエネルギー密度の二次電池を開発するためには、正極および負極に多電子反応を利用することが考えられる。マグネシウムイオン(Mg^{2+})やアルミニウムイオン(Al^{3+})などの多価カチオンは溶媒とのクーロン力により電極界面における多価カチオンの脱溶媒和エネルギーが大きくなること、固体内での拡散が遅いことなど速度論的に不利な要素が多い。しかし、1価のアニオンであるフッ化物イオン(F^-)をキャリアとして用いる場合、 F^- はイオン半径が小さく(1.33 Å)、酸化物イオン(O^{2-})のイオン半径(1.40 Å)とほぼ同じであるにもかかわらず1価であるため、固体内での高速なイオン伝導が可能である。多電子反応を利用する金属/金属フッ化物電極は典型的なリチウムイオン二次電池用の電極(例えば $LiCoO_2$ では重量容量170 mAh g^{-1} 、体積容量859 mAh cm^{-3})に比べて、重量容量で7倍以上、体積容量で10倍以上の容量が見込める。すなわち、全固体フッ化物イオン二次電池は、固体内拡散で不利な多価のイオンを動かすことなく、多電子の電極反応を利用することができるため、高入出力かつ高エネルギー密度の二次電池として期待される。 F^- をキャリアとした二次

電池のコンセプトは1976年にKennedyとHunterらによって薄膜電池として最初に報告されている¹⁾。正極に CuF_2 、電解質に PbF_2 、負極に Pb 金属を用いて、室温にて電圧が0.4–0.5 V、理論容量の約40%に相当する放電容量が得られている。近年では、Fichtnerらが CuF_2 、 BiF_3 などを正極に用いたフッ化物イオン二次電池を報告している²⁾。 CuF_2 を正極に用いた場合、150 °Cの条件下で初期放電時には理論容量の約68%にあたる360 mAh g^{-1} の容量が得られているが、充放電サイクルを重ねるごとに放電容量が大きく低下し、38サイクル後には50 mAh g^{-1} にまで低下する²⁾。金属/金属フッ化物正極は高い理論容量を有しており(CuF_2 では528 mAh g^{-1})、二次電池の高エネルギー密度化が期待できることから魅力的である。しかし、充放電測定は高温(150 °Cなど)かつ低電流密度で行われており、出力特性が乏しく、また充放電時のサイクル特性も乏しい。そのため、現状の全固体フッ化物イオン二次電池は出力特性とサイクル特性を劇的に向上させる必要がある。

インターカレーション型 複合アニオン正極材料の開発動向と課題

02

正極材料のサイクル特性や出力特性の課題解決に向けて、リチウムイオン二次電池で適用されている正極材料と同様に、トポタクティックな F^- のインターカレーション反応を利用する複合アニオン正極材料が開発されつつある^{3–6)}。例えば、規則的なアニオン空孔を有するペロブスカイト類縁構造の $Sr_3Fe_2O_5$ を化学的にフッ素化することで得られる酸フッ化物 $Sr_3Fe_2O_5F_2$ は1.54 F分(1.54電子分)に相当する91 mAh g^{-1} の初期放電容量、その

後の充放電では 118 mAh g^{-1} の容量を示す (図1a)⁶⁾。また70 サイクル後においても 117 mAh g^{-1} の放電容量を維持し、平均クーロン効率98%であることが報告されている (図1b)。Fe K-edge X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) によりF 挿入／脱離の際には遷移金属カチオンである鉄が電荷補償を担うことが明らかにされている。さらに放射光X線回折 (X-ray diffraction: XRD) により $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ 正極の初回F 脱離後のF 挿入時の相転移機構の解析がなされている。初期放電により $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ から1.54 F が脱離すると、ペロブスカイト層内に部分的にアニオン空孔が生じた $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_{0.46}$ へと変化する。その後の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ までの充電過程では、F 挿入は固溶体反応によって進み、その際の体積変化は約0.17%とごく僅かである。ペロブスカイト層内のアニオン空孔が埋まった後は、F は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ の岩塩層のアニオンサイトへ挿入され、約11%の体積膨張を伴いながら $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ の二相反応でF 挿入反応が進行する。

これらの材料は金属/金属フッ化物と比較して、サイクル特性や出力特性が劇的に向上するものの、材料自体の化学式量が大きく、遷移金属カチオンあたり1電子分の電荷補償しか利用できないため、容量が小さくなるという問題点があった。しかし、近年、Ruddlesden-Popper型ペロブスカイト構造を有する酸フッ化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ が、既存のリチウムイオン二次電池用の正極に匹敵する 200 mAh g^{-1} という高い可逆容量を示し、出力特性にも優れていることが報告されている (図2a-b)⁷⁾。放射光XRD、XAS、電子顕微鏡観察により、2 F 分 (2電子分) までの反応では、遷移金属カチオンが電荷補償を担い、F は岩塩層のアニオンサイトに挿入され、2 F 分を超えたF 挿入反応では、酸化物イオン (アニオン) が電荷補償を担い、F はペロブスカイト層に挿入されることが明らかにされている (図2c)。さらに、共鳴非弾性X線散乱 (Resonant inelastic X-ray scattering: RIXS) 測定により酸化物イオンが電荷補償をする際には、分子状酸素を形成することが観測されている。この固体内での可逆的な分子状

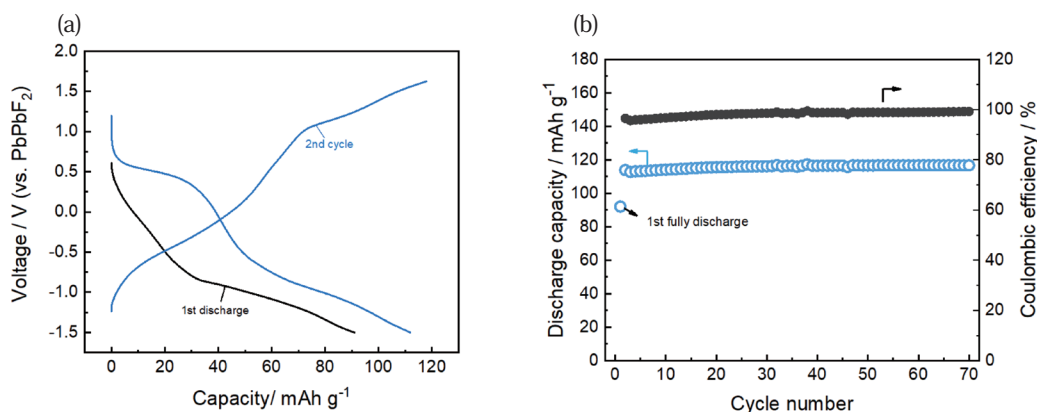


図1 (a) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ の初回放電と2サイクル目の充放電曲線、(b) 70サイクル充放電時の放電容量とクーロン効率⁶⁾

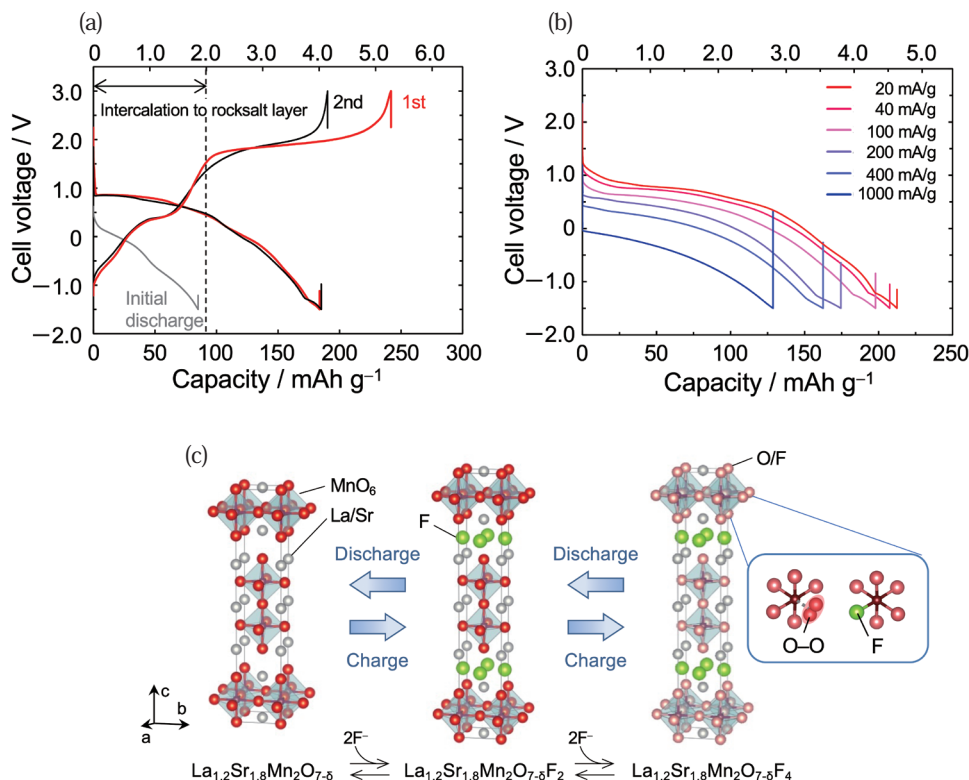


図2 (a) $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ 正極の充放電曲線、(b) 異なる電流密度での放電曲線、(c) $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ 正極の充放電反応

素の形成(酸化物イオンの電荷補償)時にペロブスカイト層内へF⁻の挿入が起こることが優れた電気化学特性の起源であると考えられている。この結果は、従来の遷移金属カチオンの電荷補償に加えて、酸化物イオンの電荷補償を利用することで飛躍的な容量向上が可能であることを示している。

分子状酸素形成反応を利用したインターカレーション型複合アニオン正極材料の開発 03

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ は酸化物イオンの電荷補償を利用することでインターカレーション型正極として高い容量を示す。しかし、既存のリチウムイオン二次電池用正極の容量を超えていないこと、かつ、希土類元素を使用していることが実用化に向けての課題であった。この課題を解決するために、著者らは新規のインターカレーション型複合アニオン正極材料として、ペロブスカイト酸化物 SrFeO_3 を CaH_2 で還元することで合成される SrFeO_2 と、そのCa置換体である $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_2$ に着目した⁸⁻¹⁰⁾。これらの材料は遷移金属カチオンである Fe^{2+} に対して酸素が平面4配位しており、アニオン欠陥が2次元平面に広がった無限層構造を有

していることから、F⁻の拡散に有利であると予想される。また材料自体の化学式量が比較的小さいため、 SrFeO_2 においてはF⁻が1 mol分挿入された場合の容量は 153 mAh g^{-1} となり、SrをCa置換にすることで理論的な容量は更に増加する。

SrFeO_2 に対し充放電測定を行うと、初回充電時とその後の充電時で充放電曲線の形状が異なっており、初めの複数回の充放電では充放電サイクルに伴って容量が増加した。放射光XRDにより初回充電時に無限層構造からアニオン空孔を含んだペロブスカイト構造へ相転移し、その後の充放電では相転移後のペロブスカイト構造を保っていることが明らかとなった。この充放電サイクルに伴う容量増加を活性化過程と見做し、以降では活性化過程を経た SrFeO_2 を SrFeO_2F_x と表記する。 SrFeO_2F_x に対し、充放電測定を行うと2.3F分に相当する 350 mAh g^{-1} の容量を示し(図3a)、さらに30サイクルの充放電を行なっても容量に変化が見られなかった。このことから安定して繰り返しF⁻の挿入／脱離反応が進行していることが確かめられた。また放射光XRDにより SrFeO_2F_x 充放電時にはペロブスカイト構造を保っており、フル充電／放電時の体積膨張率は0.5%と非常に小さいことが明らかとなった。さらにFe, O K-edge XASにより、 SrFeO_2F_x

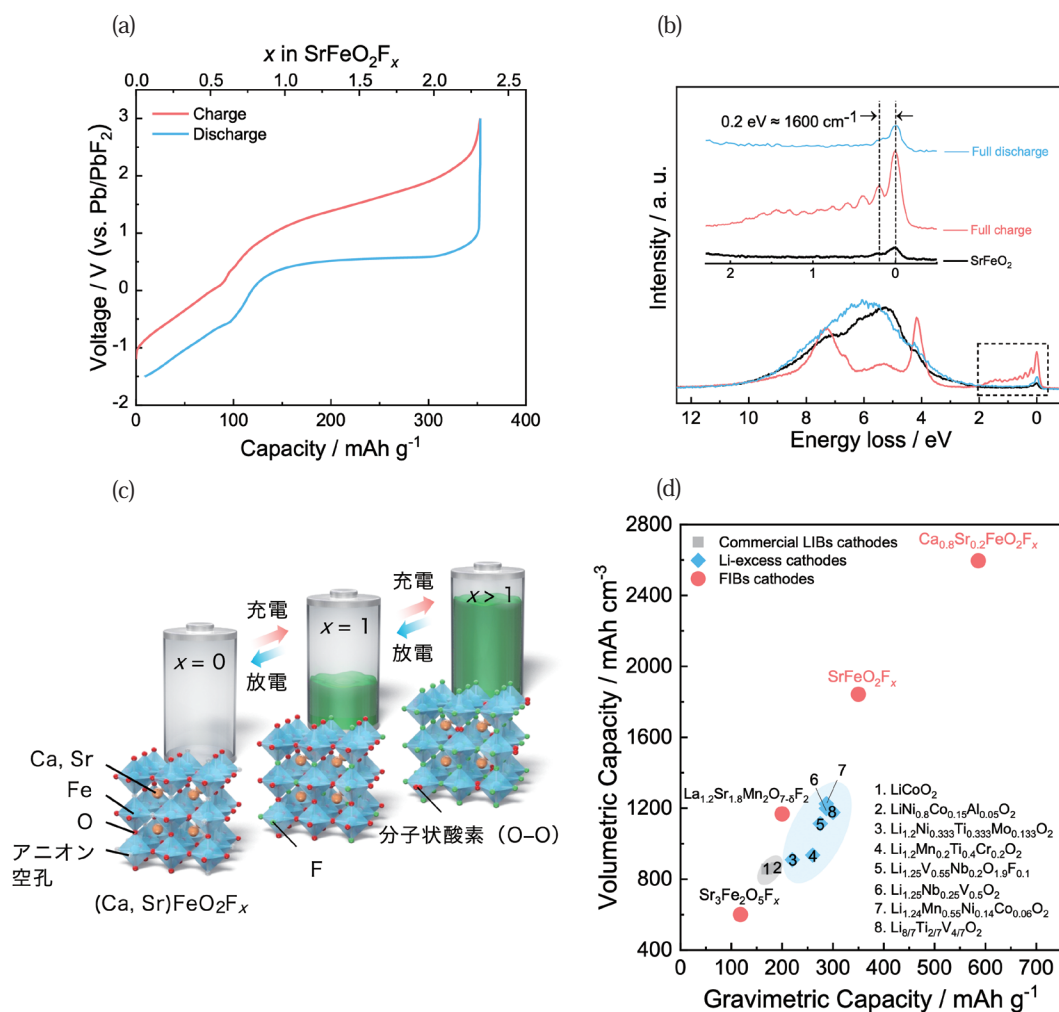


図3 (a) SrFeO_2F_x 正極の充放電曲線、(b) 充電前後における SrFeO_2F_x 正極のO K-edgeでのRIXSスペクトル、挿入図は0 eV付近の拡大図、(c) $(\text{Ca, Sr})\text{FeO}_2\text{F}_x$ 正極の充放電反応の模式図、(d) SrFeO_2F_x 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ 正極と既存正極材料の重量あたりの容量と体積あたりの容量の比較¹⁰⁾。

は $x = 1$ までの充電では $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電荷補償が起こり、 $x > 1$ の充電においては、 Li 過剰系正極あるいは $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.6}\text{F}_2$ において報告されているような酸化物イオンによる電荷補償が起こっていることが明らかとなった^{7, 11)}。この酸素の電子構造をより詳細に分析するために、初期状態の SrFeO_2 、活性化後フル充電、フル放電状態の SrFeO_2F_x に対して、O K -edgeのRIXS測定を行った(図3b)。その結果、フル充電の SrFeO_2F_x には初期状態の SrFeO_2 には見られなかった約 1600 cm^{-1} の波数を有する振動が観測された。同様の振動は Li 過剰系正極あるいは $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.6}\text{F}_2$ において観測されており、分子状酸素に由来することが報告されていることから^{7, 12)}、 SeFeO_2F_x においてもフル充電時に構造内に分子状酸素が形成していると考えられる。またフル放電時には分子状酸素の振動が消滅しており、このことは分子状酸素の形成が可逆的に起こっていることを示唆している。この固体内での可逆的な分子状酸素の形成が $x > 1$ のFの挿入を可能とするアニオンサイトを形成している可能性がある。以上から、 SrFeO_2F_x 正極ではFeの電荷補償と酸化物イオンの電荷補償によって、 350 mAh g^{-1} の高容量を発現していると考えられる。

SrFeO_2 から得られた SrFeO_2F_x は高い容量を示したので、更な

る高容量化を目指し、 SrFeO_2 のSrをCaに置換した $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{FeO}_2$ ($y = 0.2, 0.4, 0.7, 0.8, 1.0$)を合成し、電気化学特性評価を行った。いずれの正極も SrFeO_2 と同様に充放電サイクルに伴い容量が増加する活性化過程が見られた。活性化過程を経た $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{FeO}_2\text{F}_x$ ($y = 0.2, 0.4, 0.7, 0.8, 1.0$)中で $y = 0.8$ の時に最大の容量(580 mAh g^{-1})が得られた。 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ に対するFe, O K -edgeのXASにより、 $x = 1$ までの充電ではFeが電荷補償を担っており、 $x > 1$ の充電では酸化物イオンが電荷補償を担っていることが明らかとなった。これらの結果から $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ は SrFeO_2F_x と同様にFeの電荷補償と酸化物イオンの電荷補償によって、 580 mAh g^{-1} の高容量を発現していると考えられる(図3c)。開発した SrFeO_2F_x 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ の重量あたり、体積あたり容量と既存のリチウムイオン二次電池用の正極との比較を図3dに示す。いずれの正極も既存のリチウムイオン二次電池正極の容量を超えている。特に $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ は極めて高い容量を示し、かつ安価なカルシウム、鉄、酸素を主成分としていることから、元素戦略的にも有望な正極材料であるといえる。

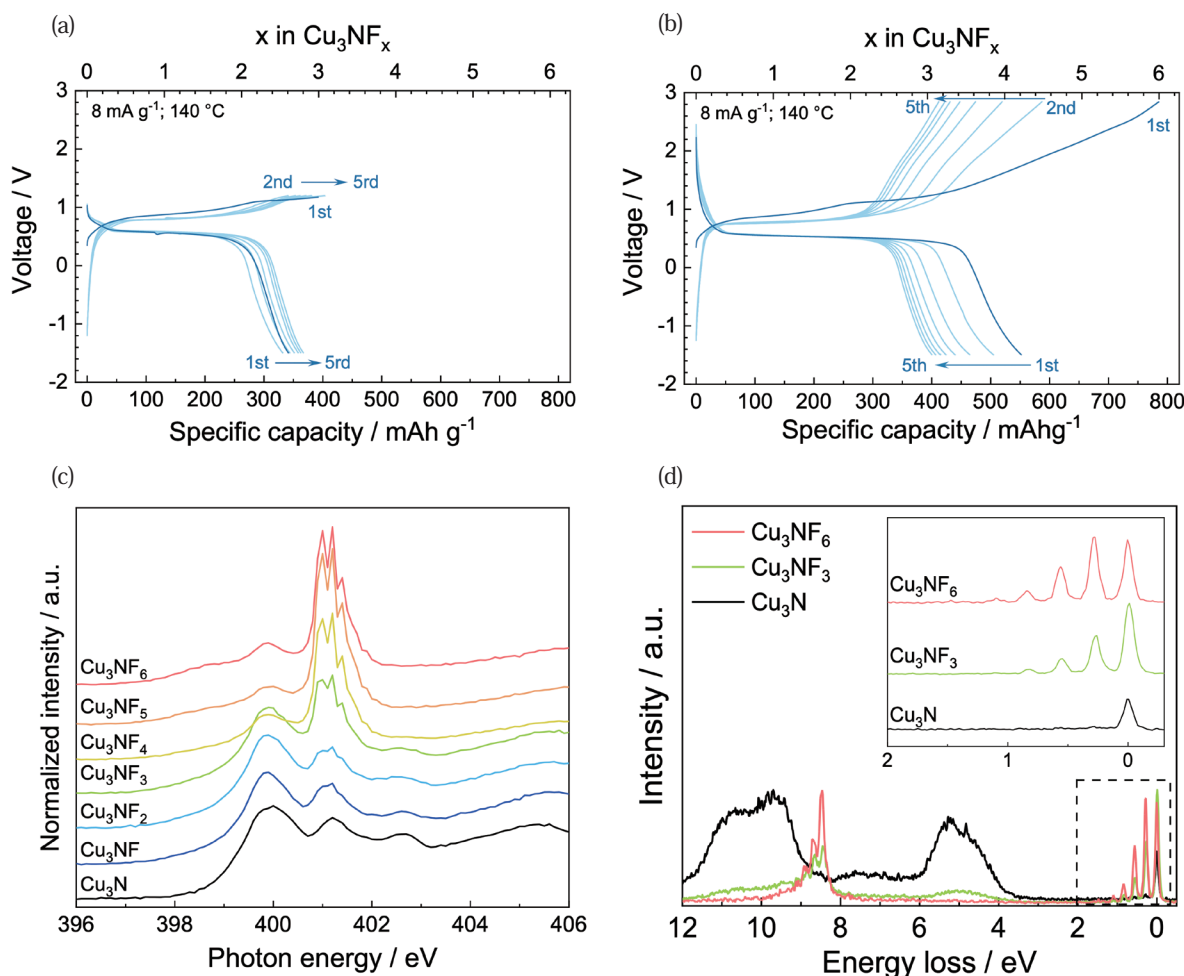


図4 (a) 3F 分までの Cu_3N 正極の充放電曲線、(b) 6F 分までの Cu_3N 正極の充放電曲線、(c) 充電前後における Cu_3N 正極の N K -edge XASスペクトル、(d) 充電前後における Cu_3N 正極の N K -edgeでのRIXSスペクトル、挿入図は0 eV付近の拡大図¹⁴⁾。

分子状窒素形成反応を利用したインターカレーション型複合アニオン正極材料の開発 04

SrFeO₂とCa_{1-y}Sr_yFeO₂は分子状酸素の形成(酸化物イオンの電荷補償)を利用することでインターカレーション型複合アニオン正極として極めて高い容量を示した。酸化物イオン以外のアニオン由来の分子形成を利用することで高容量のインターカレーション正極を開発できる可能性がある。そこで著者らは窒化物のインターカレーション型複合アニオン正極材料として、逆ReO₃型構造を有するCu₃Nに着目した^{13, 14)}。

Cu₃N正極に対し充放電測定を行うと、3F分の容量内においては、約0.65 V(vs. Pb/PbF₂)に電圧平坦部を示しながら、可逆的な充放電挙動を示した(図4a)。8 mA g⁻¹の電流密度では、初回充放電時に290 mAh g⁻¹の充電容量と236 mAh g⁻¹の放電容量がそれぞれ得られ、電流密度を変えながら40サイクルの充放電を行った後においても、280 mAh g⁻¹の充放電容量を示した。さらにCu₃Nに対し、3F分の容量を超えて充放電測定を行うと(図4b)、サイクルに伴う容量低下が起こるものの、Cu₃N正極は初回充電時に780 mAh g⁻¹、放電時に550 mAh g⁻¹という極めて高い容量を示した。充電過程におけるCu₃Nに対して、Cu L-edge XAS測定を行ったところ、充電前から2F分までの充電ではCuの電荷補償が起こり、3F分以降の充電ではCuによる電荷補償は起こらないことが明らかとなった。N K-edge XAS測定を行ったところ(図4c)、充電前(Cu₃N pristine)から2F分(Chg. F=2)にかけては充電に伴う目立ったスペクトル形状の変化が観測されなかった。一方で、3F分(Chg. F=3)から6F分(Chg. F=6)にかけては401 eV付近のピーク形状が変化し、ピーク強度も劇的に増加した。この劇的に変化したピークの形状は、窒素ガスのピーク形状と一致していた¹⁵⁾。さらに初期状態のCu₃N、Cu₃NF₃およびCu₃NF₆に対して、N K-edgeのRIXS測定を行った(図4d)。その結果、充電後のCu₃Nでは先行研究における窒素ガスと同様の振動¹⁶⁾が観測されたことから、Cu₃N内で分子状窒素が形成していると考えられる。以上から、Cu₃N正極ではCuの電荷補償と分子状窒素(窒化物イオンの電荷補償)によって、初回放電時に550 mAh g⁻¹の高容量を発現していると考えられる。

今後の展望

ペロブスカイト構造を有する(Ca, Sr)FeO₂F_xが充電時に構造内で分子状酸素を形成することで高容量を示し、特にCa_{0.8}Sr_{0.2}FeO₂F_xが580 mAh g⁻¹という極めて大きな容量を示すことを見出した。さらに同様のコンセプトを窒化物に展開し、逆ReO₃型構造を有するCu₃Nが分子状窒素を形成することで初回放電時に550 mAh g⁻¹という大きな容量を示すことを見出した。リチウムイオン二次電池においては、従来は遷移金属カチオ

ンの電荷補償を用いる正極材料が開発されてきたが、近年では高容量化に向けてアニオンである酸化物イオンの部分的な電荷補償を用いる正極材料の開発が進められている。本稿で示した(Ca, Sr)FeO₂F_xおよびCu₃Nではアニオンである酸化物イオンまたは窒化物イオンの電荷補償が従来のように部分的ではなく大規模に起こることで、超高容量を実現している。今後、アニオン由来の分子形成を利用したF⁻の挿入・脱離反応を制御することによって、さらに優れた特性を示すインターカレーション型複合アニオン正極材料とそれを用いた高エネルギー密度の全固体フッ化物イオン二次電池の開発が期待される。

参考文献

1. J. H. Kennedy and J. C. Hunter. Thin-Film Galvanic Cell Pb / PbF₂ / PbF₂, CuF₂ / Cu. J. Electrochem. Soc. 1976, 123, 10–14.
2. M. A. Reddy and M. Fichtner. Batteries based on fluoride shuttle. J. Mater. Chem. 2011, 21, 17059–17062.
3. M. A. Nowroozi, K. Wissel, J. Rohrer, A. R. Munnangi, and O. Clemens. LaSrMnO₄: Reversible Electrochemical Intercalation of Fluoride Ions in the Context of Fluoride Ion Batteries. Chem. Mater. 2017, 29, 3441–3453.
4. M. A. Nowroozi, K. Wissel, M. Donzelli, N. Hosseinpourkavaz, S. Plana-Ruiz, U. Kolb, R. Schoch, M. Bauer, A. M. Malik, J. Rohrer, S. Ivlev, F. Kraus, and O. Clemens. High cycle life all-solid-state fluoride ion battery with La₂NiO₄+d high voltage cathode. Commun. Mater. 2020, 1, 27.
5. Y. Wang, K. Yamamoto, Y. Tsujimoto, T. Matsunaga, D. Zhang, Z. Cao, K. Nakanishi, T. Uchiyama, T. Watanabe, T. Takami, H. Miki, H. Iba, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Anion Substitution at Apical Sites of Ruddlesden-Popper-type Cathodes toward High Power Density for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries. Chem. Mater. 2022, 34, 609–616.
6. Y. Wang, T. Takami, Z. Li, K. Yamamoto, T. Matsunaga, T. Uchiyama, T. Watanabe, H. Miki, T. Inoue, H. Iba, U. Mizutani, H. Sato, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Oxygen Cathode for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries with Small Volume Change Using Three-Dimensional Diffusion Paths. Chem. Mater. 2022, 34, 10631–10638.
7. H. Miki, K. Yamamoto, H. Nakaki, T. Yoshinari, K. Nakanishi, S. Nakanishi, H. Iba, J. Miyawaki, Y. Harada, A. Kuwabara, Y. Wang, T. Watanabe, T. Matsunaga, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Double-Layered Perovskite Oxyfluoride Cathodes with High Capacity Involving O–O Bond Formation for Fluoride-Ion Batteries J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 3844–3853.
8. Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus. Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. Nature. 2007, 450, 1062–1065.
9. C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano and K. Yoshimura. Stability of the Infinite Layer Structure with Iron Square Planar Coordination. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3764–3765.
10. Y. Wang, K. Yamamoto, Y. Sakaguchi, J. Miyawaki, T. Matsunaga, D. Zhang, H. Kiuchi, Z. Cao, K. Nakanishi, T. Watanabe, N. Thakur, M. Kumar, H. Miki, H. Iba, K. Maeda, Y. Harada, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Ultra-High-Capacity of Earth-Abundant Cathodes Enabled by Excess Fluoride-Ion Insertion/Extraction. Adv. Energy Mater. 2025, 15, 2406131.
11. K. Yamamoto, Y. Zhou, N. Yabuuchi, K. Nakanishi, T. Yoshinari, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, R. Yamamoto, A. Watanabe, Y. Orikasa, K. Tsuruta, J. Park, H. R. Byon, Y. Tamenori, T. Ohta and Y. Uchimoto. Charge Compensation Mechanism of Lithium-Excess Metal Oxides with Different Covalent and Ionic Characters Revealed by Operando Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy. Chem. Mater. 2020, 32, 139–147.
12. R. A. House, G. J. Rees, M. A. Pérez-Osorio, J. -J. Marie, E.

- Boivin, A. W. Robertson, A. Nag, M. Garcia-Fernandez, K.-J. Zhou and P. G. Bruce. First-cycle voltage hysteresis in Li-rich 3d cathodes associated with molecular O₂ trapped in the bulk. *Nat. Energy*. 2020, 5, 777–785.
13. M. D. Reichert, M. A. White, M. J. Thompson, G. J. Miller, and J. Vela. Preparation and Instability of Nanocrystalline Cuprous Nitride. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 6356–6362.
14. D. Zhang, K. Yamamoto, Z. Cao, Y. Wang, Z. Zhong, H. Kiuchi, T. Watanabe, T. Matsunaga, K. Nakanishi, H. Miki, H. Iba, Y. Harada, K. Amezawa, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Cathode Design Based on Nitrogen Redox and Linear Coordination of Cu Center for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 5649–5657.
15. V. Kimberg, A. Lindblad, J. Söderström, O. Travnikova, C. Nicolas, Y. P. Sun, F. Gel'mukhanov, N. Kosugi, and C. Miron. Single-Molecule X-Ray Interferometry: Controlling Coupled Electron-Nuclear Quantum Dynamics and Imaging Molecular Potentials by Ultrahigh-Resolution Resonant Photoemission and Ab Initio Calculations. *Phys. Rev. X*. 2013, 3, 011017.
16. L. Kjellsson, V. Ekholm, M. Agåker, C. Sâthe, A. Pietzsch, H. O. Karlsson, N. Jaouen, A. Nicolaou, M. Guarise, C. Hague, J. Lüning, S. G. Chiuzbăian, and J.-E. Rubensson, Resonant inelastic x-ray scattering at the N₂ π^* resonance: Lifetime-vibrational interference, radiative electron rearrangement, and wave-function imaging. *Phys. Rev. A*. 2021, 103, 022812.