

フッ化物イオン挿入脱離時における  
ペロブスカイト型酸フッ化物正極材料の結晶構造解析  
**Analysis for Crystal Structure in Perovskite-type Oxyfluoride Cathode  
Materials with Fluoride Ion Intercalation/deintercalation**

山本 健太郎, 内山 智貴, 渡邊 稔樹, 松永 利之, 内本 喜晴  
Kentaro Yamamoto, Tomoki Uchiyama, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Yoshiharu Uchimoto

京都大学  
Kyoto University

本課題では、全固体フッ化物電池用正極  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  の初回充放電時における結晶構造変化を明らかにするために、電気化学的にフッ化物イオンを脱挿入した  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  に対し X 線回折測定を行った。フッ化物イオンの脱挿入時に  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  結晶構造は可逆的に変化することが明らかとなった。

**キーワード：** 全固体フッ化物電池、ペロブスカイト型酸化物正極、X 線回折

**背景と研究目的：**

持続可能な社会に向けて二次電池は電気自動車用電源や自然エネルギー貯蔵電源などの大型設備への適用が求められており、現行のリチウムイオン二次電池を超える高エネルギー密度の二次電池の開発が望まれている。フッ化物イオンをキャリアとする全固体フッ化物イオン二次電池は電極反応に金属/金属フッ化物の多電子反応を利用することで高いエネルギー密度が期待される。加えて、移動キャリアであるフッ化物イオンは一価のアニオンであるため、高入出力特性も期待される。全固体フッ化物イオン二次電池の正極材料として  $\text{CuF}_2$  や  $\text{BiF}_3$  が可逆的に充放電可能であることが報告されているが、正極のフッ化/脱フッ化反応が遅いことが実用化への課題となっている[1, 2]。  $\text{CuF}_2$  や  $\text{BiF}_3$  正極のフッ化/脱フッ化反応が遅いことはフッ化/脱フッ化反応時における体積の膨張収縮が大きいためだと予測される。そこで我々の研究グループでは金属のフッ化/脱フッ化反応ではなく、酸フッ化物からのフッ化物イオンの挿入脱離反応に着目し、材料探索行なったところ、ペロブスカイト構造  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  を化学的にフッ化した  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  が高い可逆容量を示すことを見出した。しかし、充放電時における相転移挙動や格子定数変化などの結晶構造変化は明らかとなっていない。これは F を 2 個分以上挿入するためには、電気化学的な手法をとる以外に方法がなく、その場合、目的とする  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x (x > 2)$  以外に固体電解質が  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  が多量 ( $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  に対してモル比で 2 倍) に存在するため、キャピラリーを用いた粉末 X 線回折を行うだけ量のサンプルを作製することが困難なためである。この問題を解決するため、本課題では、多軸回折計を用いることで、電気化学測定時と同様のペレット状態のサンプルに対し、粉末 X 線回折測定を行い、結晶構造変化を分析する。

**実験：**

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  と  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  とカーボンの合剤電極を作用極、電解質に  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ 、対極に  $\text{PbF}_2$  とカーボンの合剤電極に Pb 箔を加えたものを用いて電気化学セルをグローブボックス中で構築した。その後、大気非暴露環境下、 $140^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ mA g}^{-1}$  の条件下で  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  に対して電気化学的にフッ化物イオンを脱挿入した。電気化学的なフッ化物イオンの挿入脱離反応を起こした後、グローブボックス内でセルを解体し、サンプルを回収し、ラミネートで封入した。BL19B2 の多軸回折計を用いて、 $30\text{ keV}$  のエネルギーの X 線をラミネート越しにサンプルに照射し、X 線回折測定を行った。

結果および考察：

図 1 に  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  の充放電曲線を示す。初回放電時には電圧スロープを伴いながら  $2F$  分の容量 ( $92 \text{ mAhg}^{-1}$ ) に相当する  $91 \text{ mAhg}^{-1}$  の容量が得られ、充電時には  $0.5 \text{ V}$  と  $1.8 \text{ V}$  にプラトーを伴いながら約  $250 \text{ mAhg}^{-1}$  の容量が得られた。その後の放電、充電時には約  $190 \text{ mAhg}^{-1}$  の容量が得られた。

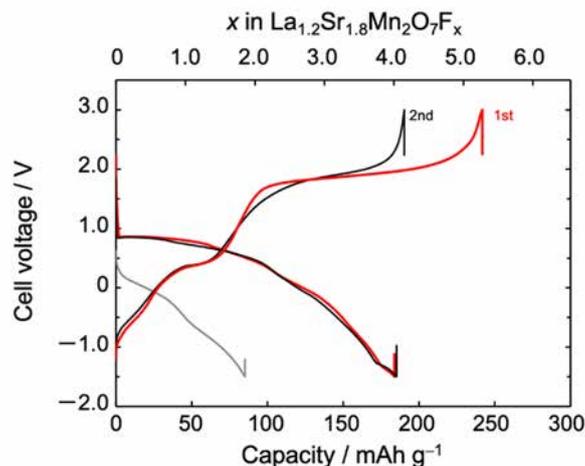


図 1  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  の充放電曲線 ( $140^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ mA g}^{-1}$ )

初回の充放電時における  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  の結晶構造変化を調べるために、放電前 (pristine)、初回放電後 (initial discharged)、1st 充電後 (1st charged)、1st 放電後 (1st discharged) の  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  の XRD パターンを測定した (図 2)。Pristine のサンプルについては、固体電解質である  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  由来のピーク (\*) 以外のピークは空間群  $I4/mmm$  (格子定数  $a = 3.78 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.3 \text{ \AA}$ ) で帰属された。初回放電後 (initial discharged) では、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  以外のピークは空間群  $I4/mmm$  のまま格子定数が  $a = 3.84 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.2 \text{ \AA}$  で帰属された。1st 充電後 (1st charged) では放電前 (pristine) と同様の XRD パターンを示し、その後の 1st 放電後 (1st discharged) は初回放電後 (initial discharged) と同様の XRD パターンを示した。このことから、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  への  $x=2$  以上の電気化学的なフッ化物イオンの挿入脱離反応は可逆的に起こっていることが明らかとなった。

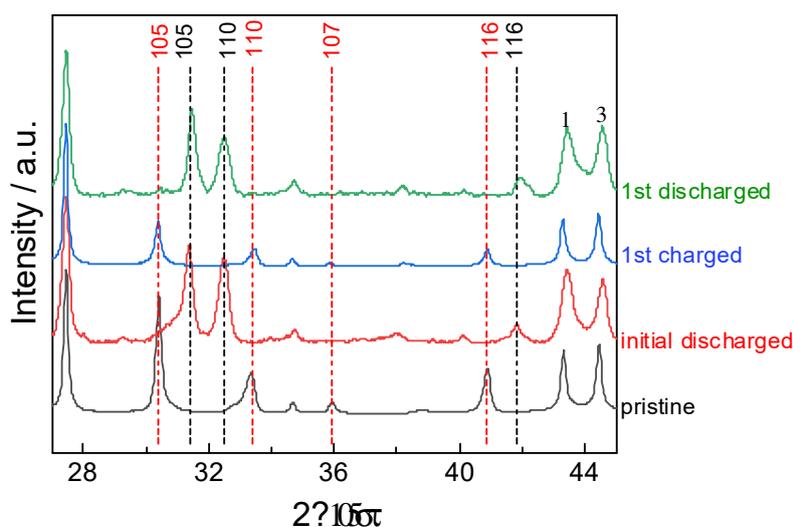


図 2 充放電前後における  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  の XRD パターン

今後の課題： 今回の測定により固体電解質  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  を含んだ  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  合剤電極中の  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  の結晶構造変化を捉えることができた。しかし、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  由来の回折が強く現れており、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  のリートベルト解析は不可であった。今後は、固体電解質の影響をより小さくした状態での測定を行うことで  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  の構造をより厳密に決定する必要がある。

参考文献：

- [1] M. A. Reddy *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011)
- [2] D. T. Thieu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1701051 (2017)