

鉄系ペロブスカイト類縁酸化物正極の  
フッ化物イオン挿入脱離に伴う結晶構造変化の解析  
**Analysis for Crystal Structure in Iron-based Perovskite-related Oxide  
Cathode Materials with Fluoride Ion Intercalation/deintercalation**

山本 健太郎<sup>a,b</sup>, 内山 智貴<sup>b</sup>, 渡邊 稔樹<sup>b</sup>, 松永 利之<sup>b</sup>, 内本 喜晴<sup>b</sup>  
Kentaro Yamamoto<sup>a,b</sup>, Tomoki Uchiyama<sup>b</sup>, Toshiki Watanabe<sup>b</sup>, Toshiyuki Matsunaga<sup>b</sup>,  
Yoshiharu Uchimoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 奈良女子大学, <sup>b</sup> 京都大学  
<sup>a</sup>Nara Women's University, <sup>b</sup> Kyoto University

本課題では、全固体フッ化物電池用正極 SrFeO<sub>2</sub> の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 SrFeO<sub>2</sub> 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 SrFeO<sub>2</sub> 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、ペロブスカイト類縁酸化物正極、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 CuF<sub>2</sub> や BiF<sub>3</sub> 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]。CuF<sub>2</sub> や BiF<sub>3</sub> 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、Ruddlesden-Popper 型ペロブスカイト類縁構造を有する La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が高い可逆容量を示すことを見出だしてきた[3]。このコンセプトに基づき新たな材料として、規則的にアニオン空孔が配列した infinite layer 構造を有する SrFeO<sub>2</sub> を正極材料として検討したところ、初回から複数サイクルを経た後に 350 mAh/g の高い可逆容量が得られることを見出した。しかし、その際の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。電気化学的なフッ化物イオンの挿入を行うには、目的とする SrFeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub> 以外に固体電解質が La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> が多量 (SrFeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub> 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：**

SrFeO<sub>2</sub> と La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> とカーボンの合剤電極を作用極、電解質に La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub>、対極に Pb と PbF<sub>2</sub> とカーボンの合剤電極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°C、5 mA g<sup>-1</sup> の条件下で SrFeO<sub>2</sub> に対して電気化学的にフッ化物イオンを挿入脱離した。挿入脱離サイクルを複数回繰り返した後、さらに所定量の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、10 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SrFeO<sub>2</sub>の充放電曲線を示す。充電時には電圧スロープと約1.5Vにプラトーを伴いながら2.3F分の容量に相当する350mAhg<sup>-1</sup>の容量が得られた。その後の放電時には約0.5Vのプラトーと電圧スロープを伴いながら、充電時と同等の容量が得られた。

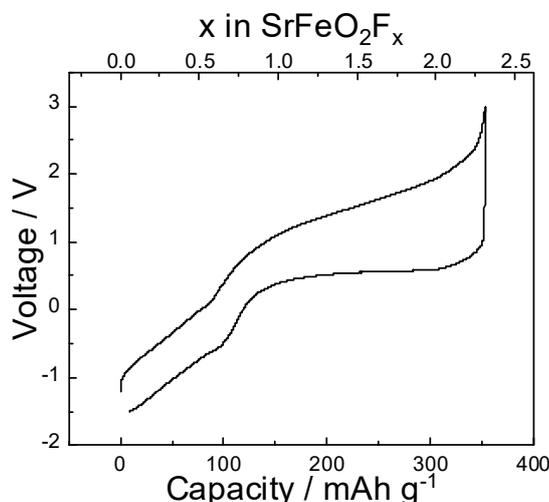


図1 SrFeO<sub>2</sub>の充放電曲線 (140°C、5 mA g<sup>-1</sup>)

充放電時におけるSrFeO<sub>2</sub>の結晶構造変化を調べるために、充電前 (pristine)、1個分のF充電後 (x = 1)、フル充電後 (full charge)、フル放電後 (full discharge) のSrFeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>のXRDを測定した(図2)。Pristineのサンプルについて、固体電解質であるLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub>由来のピークと不純物(\*)以外のピークは空間群Pm-3mで帰属された。充電に伴い、101由来のピークがわずかに低角度側にシフトしていたことからFの挿入反応は固溶体反応で進行していると考えられる。放電後には101由来のピークが高角度側にシフトし、充電前(pristine)と同じ位置まで戻った。このことから、SrFeO<sub>2</sub>へ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。

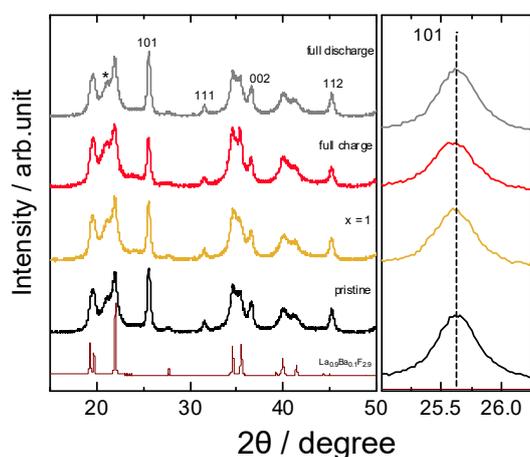


図2 充放電前後におけるSrFeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>のXRDパターン

**今後の課題：** 今回の測定により固体電解質La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub>を含んだ合剤電極中のSrFeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>の結晶構造変化を捉えることができた。しかし、La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub>由来の回折が強く現れており、SrFeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>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SrFeO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>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)
- [3] 三木, 山本ら, 1D20, 第60回電池討論会, 京都, (2019).