

**La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F_x 層状ペロブスカイト化合物の
結晶構造と F 濃度に伴う構造変化
Structural Investigation of Ruddlesden–Popper Compounds
La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F_x**

松永 利之, 曹 碩, 王 彦昌, 山本健太郎, 内本 喜晴

Toshiyuki Matsunaga, Shuo Cao, Yanchang Wang, Kenotaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、フッ化イオン二次電池用正極材料 La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F_x の結晶構造に関し、放射光粉末回折法により、詳細に解明することができた。La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F₂ 結晶は、既報告通りの構造（原子配列）を取っていたが、F と O が、報告のもの（規則配列）とは異なり、不規則的に夫々のアニオンサイトを占有していた。一方 La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F_x (x≥2) については、原子配列は La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F₂ のまま、アニオンサイトにおける F/O の割合が、組成 x に応じて変化していることが明らかとなった。

キーワード： フッ素イオン二次電池、粉末 X 線回折、層状ペロブスカイト型化合物、リートベルト解析

背景と研究目的：

革新型次世代高性能二次電池の早期開発、実用化が我が国産業の生命線を担っているといっても過言ではない。Li 二次電池 (LIB) に代わる革新的二次電池候補のひとつがフッ素化合物であり、これらの候補の代表的化合物の一つが La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ 層状ペロブスカイト型化合物である [1]。LIB においては、例えば LiCoO₂ 層状岩塩型化合物を正極に用いて、Li イオンを CoO₂ の形成する層間に吸収/脱離させ、放電/充電動作を行うが、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ においても、F イオンがこの層状化合物の層間に入り出すことにより、同様に充放電動作を繰り返す。即ち充電時にはこの化合物の層間に F を挿入しを形成しておき、放電時には正極として作用させ、F はイオン伝導体を介して負極に、一方正電荷の方は回路を流れて仕事をするのである。ただアニオン移動型二次電池に関しては、研究開発の歴史が浅いこともあって、フッ素吸脱着過程における結晶構造及びその変化、そして構造学的反応メカニズムも殆ど解明されていないのが現状である。例えば La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ におけるフッ化化合物は、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F [2]、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F₂ [3] が知られているが、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ 及び La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F₂ は空間群：I4/mmm と解析されている一方で、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F は空間群：P4/nmm とされている。また、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ は、電気化学的に、F が一分子式当たり、2 原子に留まらず、4 原子、5 原子まで化合させ得ることが判明している。これにより現行 Li 二次電池を遥かに凌駕する、格段に優れた体積エネルギー密度が得られる。ただそれら重フッ化化合物構造の構造についても全く解明されていない。この課題では、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ フッ化化合物のフッ化に伴う結晶構造/結晶構造変化を詳細な解明に取り組んだ。

実験：

La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F_x 化合物は、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ と PVDF (ポリフッ化ビニリデン、PolyVinylidene DiFluoride) を粉砕/混合し、加圧ペレット化した後、焼成し作製した。放射光粉末回折測定試料は、焼成試料を粉砕、メッシュを用い粒径調整したものを、内径：0.6 mmφ のガラス製キャピラリーに充填し作製した。回折測定は、BL19B2 ビームラインの第 1 ハッチに設置された多目的ハイスルーポット回折計を用い、入射光のエネルギーを、35keV に設定し行った。結晶構造解析は、Rietveld 法 (JANA2006 [4]) により行った。

結果および考察：

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ については既に構造解析がなされており[1]、我々がフッ化化合物作製に用いたものも、その報告通りの構造であることが確認された（空間群： $I4/mmm$ ）。更に $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ をフッ化合成し作製した $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$ [2]、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ [3]についても、ほぼ、既報告通りの構造であることが確認された（空間群： $I4/mmm$ 及び $P4/nmm$ ）。ただ、我々が作製したこれらフッ化物においては、F、O が、それらの固有のサイトを、夫々が 100%占有しているのではなく、何れの F、O サイトも、両方の元素によって、ランダムに占有されていることが明らかとなった。即ち既報告の構造において F、O が規則配列しているのに対し、我々の作製したフッ化物は、不規則配列した構造となっていた（図 1）。 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 及び $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$ の間、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$ 及び $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ の間は、夫々の化合物の二相共存となっていた。 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ から更にフッ化を進めた試料、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ ($x=3, 4, 5, 6$) に関する構造解析結果を図 1 に示す。これらの構造についてはこれまで全く不明であったが、今回、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ の不規則構造において、F/O サイトにおける F の置換割合が組成 x に応じて大きくなって行くことが分かった。 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ ($x \geq 2$) の空間群は全て $I4/mmm$ である。

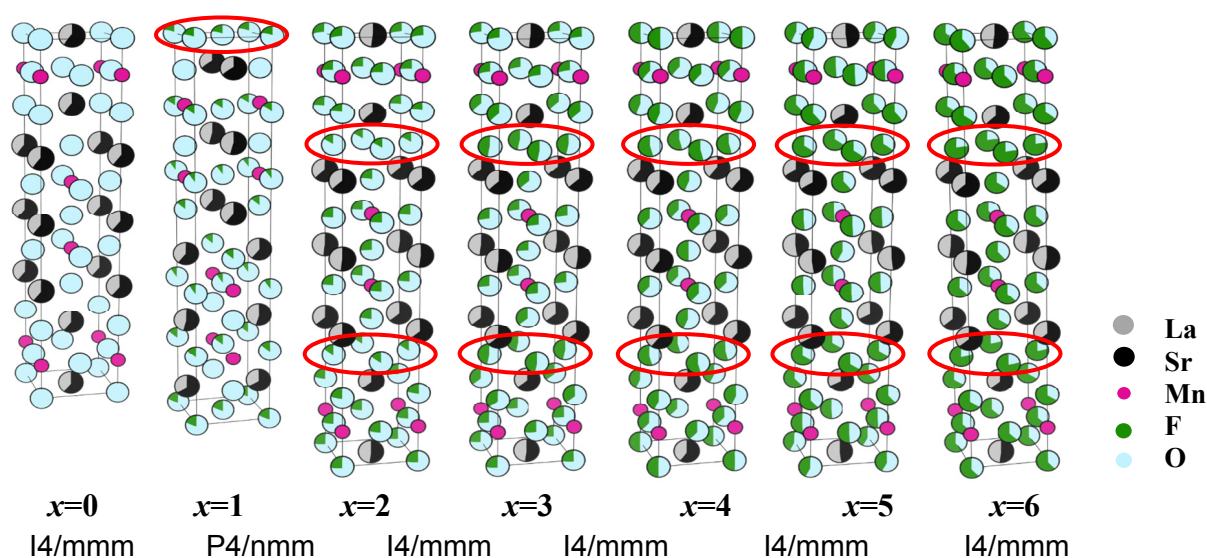


Fig. 1 Crystal structures of $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$, and $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ ($x > 2$) determined through Rietveld analysis. The red circled layers show the ones newly generated in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ by fluoridation.

今後の課題：

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ は、La、Sr、Mn、O、F が、化合物中で、夫々、+3 価、+2 価、+2 価、-2 価、-1 価であるとすると、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{2.2}\text{F}_{6.8}$ 迄、フッ化させることが可能である。今後、これら $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 層状ペロブスカイト型化合物の充放電特性と結晶構造／結晶構造変化との関係を詳細に解明していく所存である。

参考文献：

- [1] R. Seshadri, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, B. Domenges, B. Raveau, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1778
- [2] L. D. Aikens, L. J. Gillie, R. K. Li and C. Greaves, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 264
- [3] C. Greaves, J. L. Kissick, M. G. Francesconi, L. D. Aikens, L. J. Gillie, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 111
- [4] Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* **229** (5), (2014) 345

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 大坂恵一氏に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。