

課題番号 : F-19-KT-0078  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 新規フッ素化合物電池材料の結晶構造解明  
 Program Title(English) : Structural investigation of new fluoride ion batteries  
 利用者名(日本語) : 松永利之、李卓然  
 Username(English) : T Matsunaga, Z. Li  
 所属名(日本語) : 京都大学大学院人間・環境学研究科  
 Affiliation(English) : Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University  
 キーワード/Keyword : 分析、エネルギー関連、フッ素イオン二次電池、層状ペロブスカイト型化合物

### 1. 概要(Summary)

アニオン移動型蓄電材料においては例えばフッ素イオンが層状遷移金属酸化物の層間に脱挿入することによって蓄電/放電が行われる。ただ、現在候補として考えられている化合物は多種多様であり、それらの構造について、また、アニオンの移動に伴う構造の変化についても殆ど分かっていない。この研究の目的は回折現象を利用して  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  化合物の結晶構造を明らかにし、卓越したアニオン移動型蓄電材料を開発することにある。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

X線回折装置

#### 【実験方法】

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  化合物は、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  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。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、ガラス製サンプルホルダーに充填し作製した。回折測定は、リガク製 X線回折装置 SmartLab (CuK $\alpha$ ) を用いた。結晶構造解析は、Rietveld 法(JANA2006 [1]) により行った。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  については既に構造解析がなされており[2]、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  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$  [3]、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  [4] 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。これら  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$  ( $x \geq 2$ ) の空間群は全て I4/mmm である。

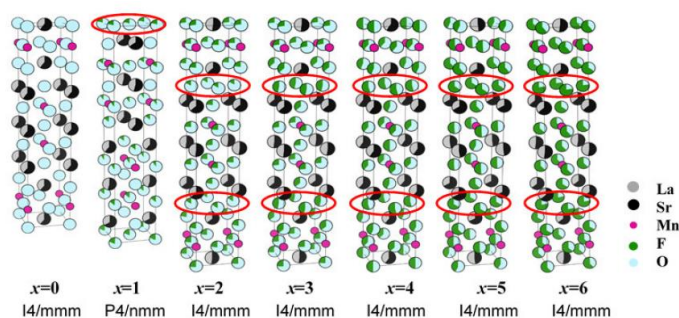


Fig. 1 Crystal structures of  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$ , and  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$  ( $x > 2$ ) determined through Rietveld analysis. The red circled layers show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

### 4. その他・特記事項(Others)

#### ・参考文献

- [1] Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* **229**(5), (2014) 345.  
 [2] R. Seshadri, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, B. Domenges, B. Raveau, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1778.

[3] L. D. Aikens, L. J. Gillie, R. K. Li and C. Greaves,  
*J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 264.

[4] C. Greaves, J. L. Kissick, M. G. Francesconi, L.  
D. Aikens, L. J. Gillie, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 111.

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation) なし

6. 関連特許(Patent) なし