

課題番号 : F-19-KT-0163  
 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(2)  
 Program Title(English) : Structural investigation of new fluoride ion batteries (2)  
 利用者名(日本語) : 松永利之、李卓然、大谷紗恵子  
 Username(English) : T Matsunaga, Z. Li, S. Otani  
 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、フッ素イオン二次電池、粉末 X 線回折、エネルギー関連技術

### 1. 概要(Summary)

アニオン移動型蓄電材料においては例えば  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$  化合物が利用され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。しかしながら、フッ化されたそれら化合物の結晶構造、即ち、F が結晶のどの位置を占有しているのか、全く、不明であった。今回、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  を PVDF (ポリフッ化ビニリデン樹脂) と混合し化学的に重フッ化した試料に関し、それらの F/O 比の定量法を検討するとともに、ナノハブ施設を利用し測定した回折データを用いて、これら重フッ化化合物の結晶構造を Rietveld 解析法により詳細に解析した。

### 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 ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ) 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。EPMA 測定および走査型電子顕微鏡を用いた。X 線回折測定は、京大ナノテクノロジーハブ拠点のリガク製 X 線回折装置 SmartLab (CuK $\alpha$ ) を用い行った。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)

La-Sr-Mn-O-F 五元化合物の内、La, Sr, Mn 金属元素は ICP 発光分光分析法 (高周波誘導結合プラズ

マ発光分光分析法、ICP-OES/ICP-AES) を用いて定量を行うことが可能である。残りの O はヨウ素滴定法 (ヨードメトリー) で定量が可能であるが、最後に残った F の定量が困難である。そこで我々は、電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた F/O 比の定量を試みた。フッ素濃度の異なる 6 組成 ( $x=1\sim 6$ ) のものについて行った結果を Table 1 に示す。

Table 1. Quantitatively determined F/O ratios for  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ .

x	F/O	O	F	O+F
0	—	7	0	7
1	0.1141	7.181	0.8192	8
2	0.1761	7.652	1.348	9
3	0.2348	7.289	1.711	9
4	0.2704	7.084	1.916	9
5	0.3038	6.903	2.097	9
6	0.3408	6.712	2.288	9

X 線回折測定の結果、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$ ,  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_{x\geq 2}$  については O+F のサイト数が順に 7, 8, 9 であることが分かっており、O, F 原子比は得られた F/O により分配した。

結晶構造は、Rietveld 粉末法により解析した。 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  に関しては、文献値通りの構造解析結果が得られた [2]。一方、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$  に関しては、文献 [3] に示されるような、O, F が、夫々の原子サイトを夫々の原子が 100% 占有しているのではなく、O/F サイトを、それら二種類の元素が、不規則的に占有しているとして解析したものが、良い結果が得られた (Fig. 1)。この解析は、全ての F/O 原子サイトを、これら二種類の原子が、初期組成値 (Table 1) を保持しながら、自由に占有することを可能にして行ったものである。F=2~6 についても同様の解析を行い、何れも、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  構造 [4] を維持しつつ、そ

の O/F サイトを、O と F の二種類の元素が、不規則的に占有しているとの結果が得られた。即ち、 $F=2\sim 6$  のものについては、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  が持つ二重ペロブスカイト構造の層間に、F が、2 枚、3 枚、...、6 枚、と挿入された構造が離散的に形成されると予想していたが、解析した結果は、 $F \geq 2$  (実際には F/O 比が 0.17~0.18 以上) のものについては、フッ化条件 (PVDF による酸素の還元作用及びフッ化) に伴い、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  の構造が形成されるとともに、同時に、それらの構造は  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  の積層構造を維持しつつも、フッ化条件 (PVDF による酸素の還元作用及びフッ化) に伴い連続的且つランダムに O サイトが還元され且つ F が O/F サイトを置換してゆくものと考えられる。

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

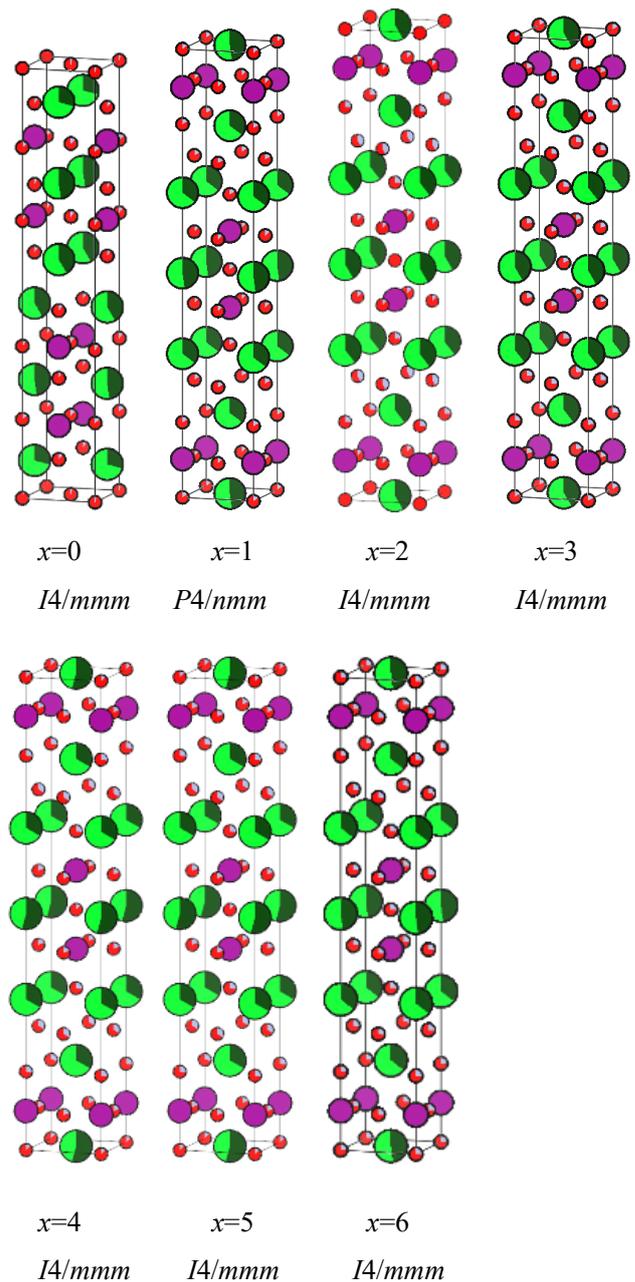


Fig. 1. Crystal structures determined by the Rietveld method. L light and moss greens, purple, red, and gray indicate La, Sr, Mn, O, and F atoms, respectively.