

未知相フッ化硫化物 $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ の結晶構造解明と導電メカニズム解析

立命館大学 橋 慎太郎, 鐘 承超, 折笠 有基

1. Introduction

全固体フッ化物イオン二次電池は、リチウムイオン電池のエネルギー密度を2倍以上向上させる次世代蓄電池として主に電気自動車用途としての実用化が期待されている。全固体フッ化物イオン二次電池の最大の課題は、高いイオン伝導率と広い電位窓を両立したフッ化物イオン固体電解質が発見されていないことである。フッ化物イオン固体電解質の先行研究の大多数は、単一アニオンのフッ化物を用いており、その材料選択肢は限られている。

そこで、我々は新しい材料群であるフッ化硫化物群に焦点を当てたフッ化物イオン固体電解質の材料設計に取り組んでいる。フッ化硫化物では、硫化物イオンが結晶の骨格形成に寄与することができるため、単一アニオン化合物では実現できない新たな結晶構造の創製やフッ化物イオン伝導層の構築が可能となる。結晶構造が解明されていないフッ化硫化物 $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ を固相法により合成し、フッ化物イオン伝導性を有することを明らかにしている。放射光 XRD データを用いて、実空間法とリートベルト解析を組み合わせた未知結晶構造解析手法により、結晶構造精密化に成功している。しかしながら、X線結晶構造解析結果において、フッ化物イオンサイトの信頼性は他のサイトと比較して低く、フッ化物イオン伝導経路が解析できない。そこで本研究では、中性子線を用いた回折測定により、フッ化物イオンサイトの精密化とイオン伝導経路の可視化を行い、フッ化物イオン伝導機構を明らかにすることを目的とした。

2. Experiment

アルゴン雰囲気下にて室温条件での多結晶試料 $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ の中性子線回折測定を行った。アルゴン雰囲気下にて多結晶試料を直径 3.0 mm の円筒型バナジウム管に入れ、サンプルホルダーとした。BL20 iMATERIA にて、高能率汎用中性子回折装置を用いた。粉末回折パターンは、背面バンク、90度バンク、低角バンクの検出器を用いて収集した。

得られた粉末回折パターンについて、結晶構造解析ソフトウェア Z-Rietveld を用いたリートベルト解析により結晶構造精密化を行った。リートベルト解析に用いる初期構造は、既に X 線結晶構造解析で得られた構造モデルを使用した。リートベルト解析は、格子定数、プロファイルパラメータ、構造パラメータ(原子座標、非等方性温度因子)を可変パラメータとして実施した。

3. Results

Figure 1 にリートベルト解析結果を示す。面間隔 d 値が 2.6 Å 付近や 3.0 Å 付近を除く全ての回折ピークについて指数付けできた。信頼度因子である R_{wp} 値は 8.39% であり、良好な収束結果であることを示している。また、Figure 2(a) に中性子構造解析により明らかにした $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ の結晶構造のフッ化物イオン層付近の拡大図を示す。X 線結晶構造解析では、1 つの位置として精密化していた格子

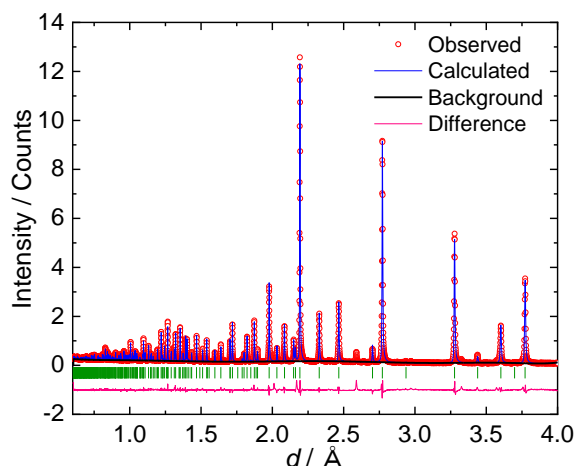


Figure 1. $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ のリートベルトプロファイル

間 F2 サイトが、中性子構造解析における分割原子モデルの適用により、6 つの位置へ分割していることを明らかにした。また、Figure 2(b)に c 軸から投影した結晶構造を示す。6 つに分割された格子間 F2 サイトは、正規 F1 サイトへ近づいた位置を占めることが分かり、フッ化物イオンサイト間距離の低減に寄与する。よって、 $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ のフッ化物イオン伝導は、2 つのサイト間を介して発現することを示唆している。

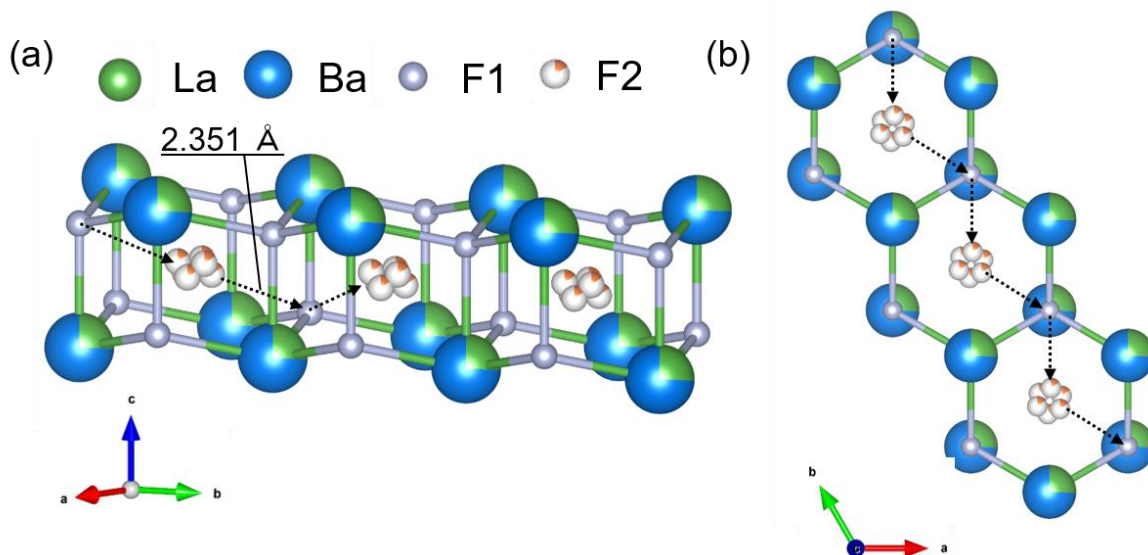


Figure 2. (a) $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ の結晶構造 (b) c 軸から投影した結晶構造

4. Conclusion

本研究では、未知相フッ化硫化物 $\text{La}_3\text{Ba}_7\text{F}_9\text{S}_7$ におけるフッ化物イオンサイトの精密化に成功し、フッ化物イオン伝導機構解明につながる知見を得た。X線結晶構造解析では1つの位置とされていた格子間フッ化物イオンサイトについて、中性子構造解析を通して用いた分割原子モデルの適用が妥当であることを明らかにした。フッ化硫化物群は依然として未踏の材料群であり、明らかにされていない結晶構造が数多く潜んでいる。継続的な材料合成を行い、フッ化硫化物における高速なフッ化物イオン伝導の可能性について中性子構造解析を用いた構造解析手法により明らかにしていきたい。