

新規フッ化物イオン伝導体の中性子線回折測

立命館大学 折笠 有基

1. Introduction

フッ化物イオン(F⁻)伝導体を固体電解質として用いた全固体 F-電池は、その高いエネルギー密度からリチウムイオン電池に代わる革新的な次世代電池として注目されている。これまで報告されている F-伝導体の結晶構造は主にタイソナイト型、蛍石型とペロブスカイト型の 3 種類であり、室温で高い F-伝導度と広い電位窓を持つ化合物が開発されていないのが現状である。これら 3 つの結晶構造に欠陥を導入して F-伝導度を向上させる試みがなされているが、欠陥は結晶構造を不安定にするため、導入できる欠陥の量には限界がある。したがって、高性能 F-伝導体を開発するために、新規結晶構造の探索が必要である。本研究では、組成式 Ba₄Bi₃F₁₇ からなる F-伝導体に着目し、中性子線回折測定による結晶構造解析と F-伝導特性評価を行った。これにより、F-伝導機構の解明と結晶学観点に基づいた F-伝導体の設計指針を得ることを目標とした。

2. Experiment

Ar 雰囲気下にて BaF₂、BiF₃ を 4:3 のモル比で秤量し、混合した。ペレット成型後、試料を Ta 製容器で包んで石英管に入れて真空封入を行った後、500 °C で 24 時間焼成を行うことで Ba₄Bi₃F₁₇ を得た。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、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。

3. Results

Figure 1 にリートベルト解析結果を示す。リートベルト解析を行った結果、Ba₄Bi₃F₁₇ には 8 つの F サイトが存在し、Bi₆F₁₃ のケージ構造では F3、F4、F8 が、蛍石型ユニットでは F1、F2、F5、F6、F7 が存在する。ケージ構造解析において、当初は F8 を中央の 3b サイト(0,0,1/2)で解析を行ったが、原子変位パラメーターが大きく、F8-split モデルが妥当であることを確認した。さらに信頼度因子を比較すると、F8-split モデルを用いた場合 (R_p=7.81 %、R_{wp}=12.55 %)と非 F8-split モデルを用いた場合 (R_p=7.87 %、R_{wp}=12.58 %) で F8-split モデルの信頼性が高かった。中性子回折から得られた構造モデルにより softBV を用いたフッ化物イオン伝導経路解析を行った。その結果蛍石型ユニットを介した伝導よりも、Bi₆F₁₃ を介した伝導の方が速いことを示した。

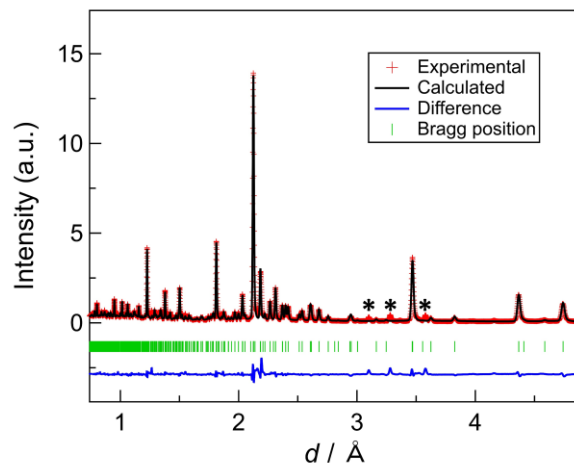


Figure 1. Ba₃Sc₂F₁₂ の中性子線回折プロファイル