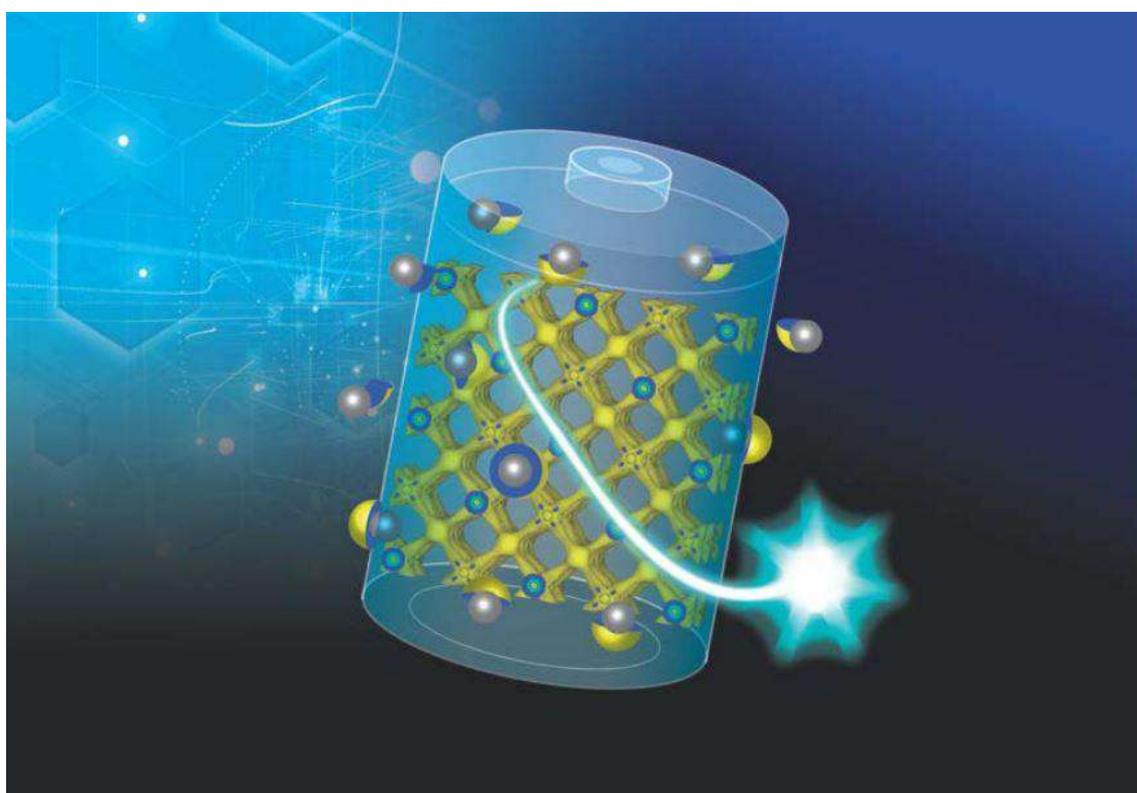


フッ化物イオン導電性固体電解質のイオン伝導メカニズムを解明
-リチウムイオン電池の性能を凌駕する革新型蓄電池の創生を目指して

京都大学複合原子力科学研究所 森一広 准教授、同産官学連携本部 福永俊晴 特任教授（京都大学名誉教授）、藤崎布美佳 同特定助教、同工学研究科 安部武志 教授と兵庫県立大学 嶺重温 准教授ら、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、総合科学研究機構との共同研究グループは、フッ化物イオン導電性固体電解質 $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ のイオン伝導メカニズムを原子レベルで解明しました。



蛍石型構造をもつフッ化バリウム (BaF_2) は、電池性能において重要な高電圧下での利用が期待されますが、その反面、イオン伝導率が低い物質です。これにバリウム (Ba) の一部をランタン (La) で置換することでイオン伝導率が劇的に向上することが知られていましたが、本系のフッ化物イオン (F^-) の分布やその伝導メカニズムは不明のままでした。

本研究では、最新鋭の蓄電池研究用中性子回折装置を利用し、 $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ 固体電解質の原子位置や核密度分布（散乱長密度分布）を精密に決定しました。その結果、フッ化物イ

オン伝導経路の可視化に成功し、準格子間拡散をベースとする拡散機構によって F⁻が伝導経路内を移動することを明らかにしました。

革新型蓄電池（ポスト・リチウムイオン電池）の開発競争をリードする上で、固体フッ化物シャトル電池で使用するフッ化物イオン導電性固体電解質は、今後の蓄電池開発において重要なキーマテリアルとなります。

本研究のイオン伝導メカニズムの解明によって、フッ化物イオン伝導体のイオンの流れに関する理解をより深めることができると考えられます。さらに、本研究成果が、革新型蓄電池（ポスト・リチウムイオン電池）の最有力候補の1つであるフッ化物シャトル電池の材料開発に大きく貢献することも期待されます。

本研究では、Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4} 固体電解質を合成するため、常温・常圧下で合成可能なメカニカルリング法を採用しました。また、中性子回折実験を行うため、大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設 (J-PARC MLF) の特殊環境中性子回折装置 SPICA (スピカ) を利用しました (図1)。

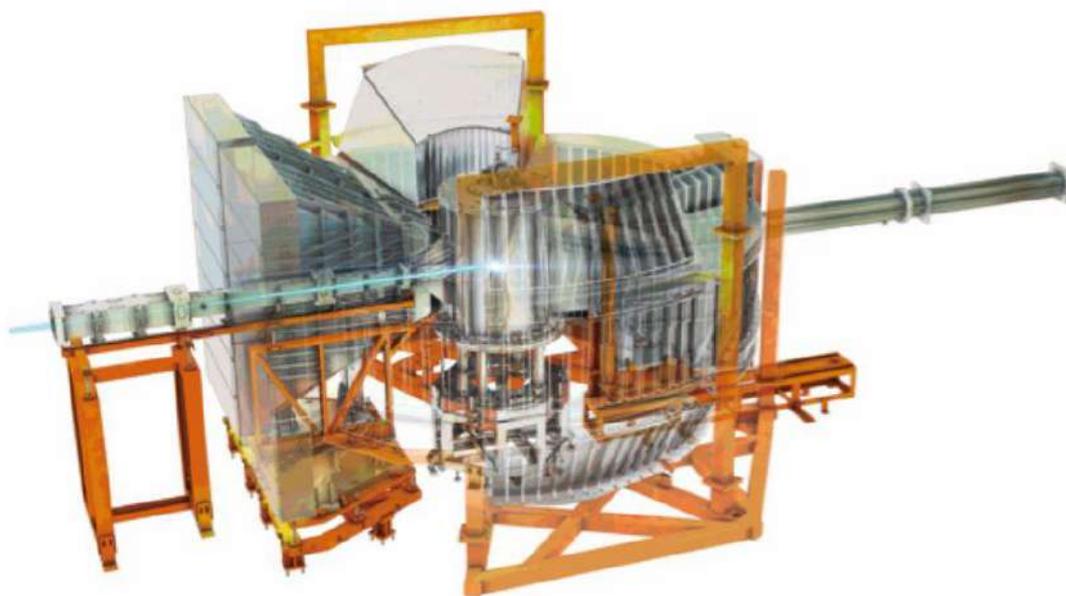


図1 特殊環境中性子回折装置 SPICA (スピカ) (資料提供元：J-PARC センター広報セクション)。

2 価の価数をもつ Ba²⁺の一部 (40%) を 3 価の価数をもつ La³⁺で置換することで、BaF₂ よりも F⁻の量が 20%増加します (余剰 F⁻)。また同時に、電気伝導率 (もしくは、イオン

伝導率) が4～5桁程度急激に上昇している様子がわかります(図2)。SPICA を利用して中性子回折実験を行うことで、図3に示すような結晶の原子面間距離のピークのパターン、すなわち中性子回折データを得ることができます。このデータを用いてリートベルト解析を行うことで、図4に示すような $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ 固体電解質の結晶構造 (512 K) を得ることができました。

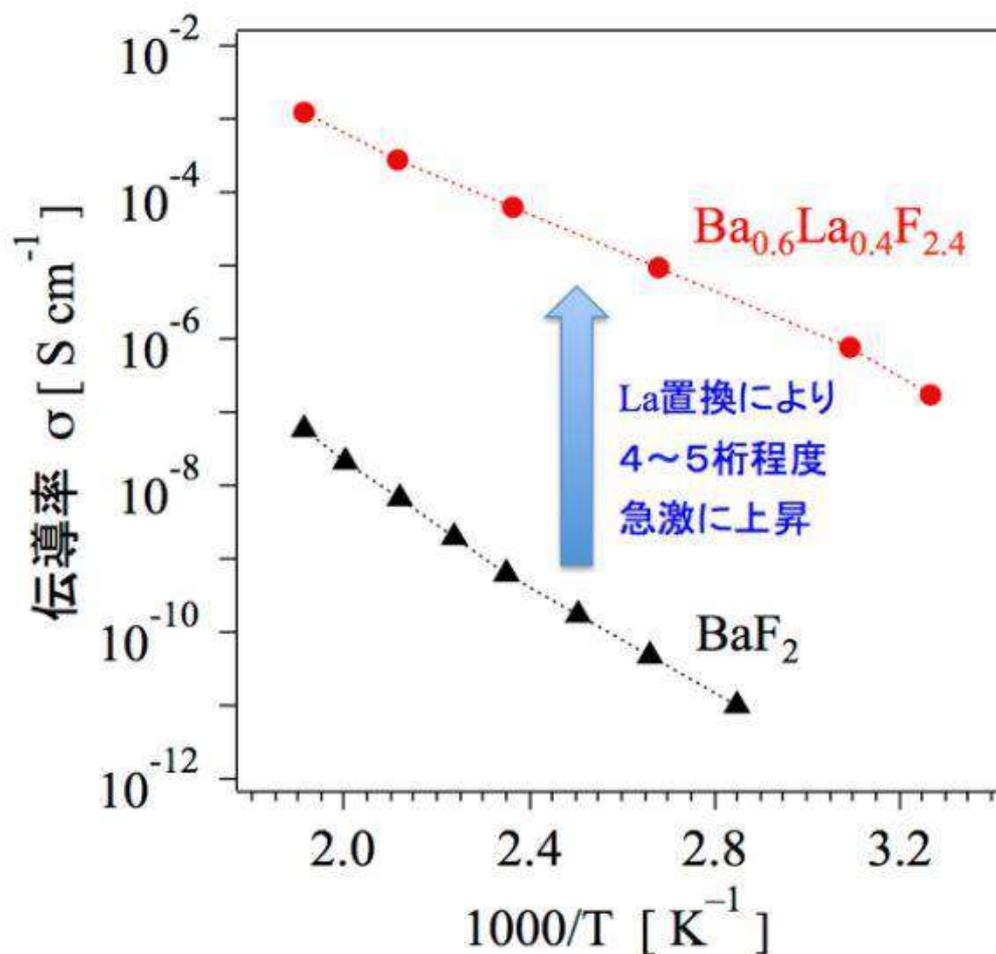


図2 $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ および BaF_2 の電気伝導率の温度変化。

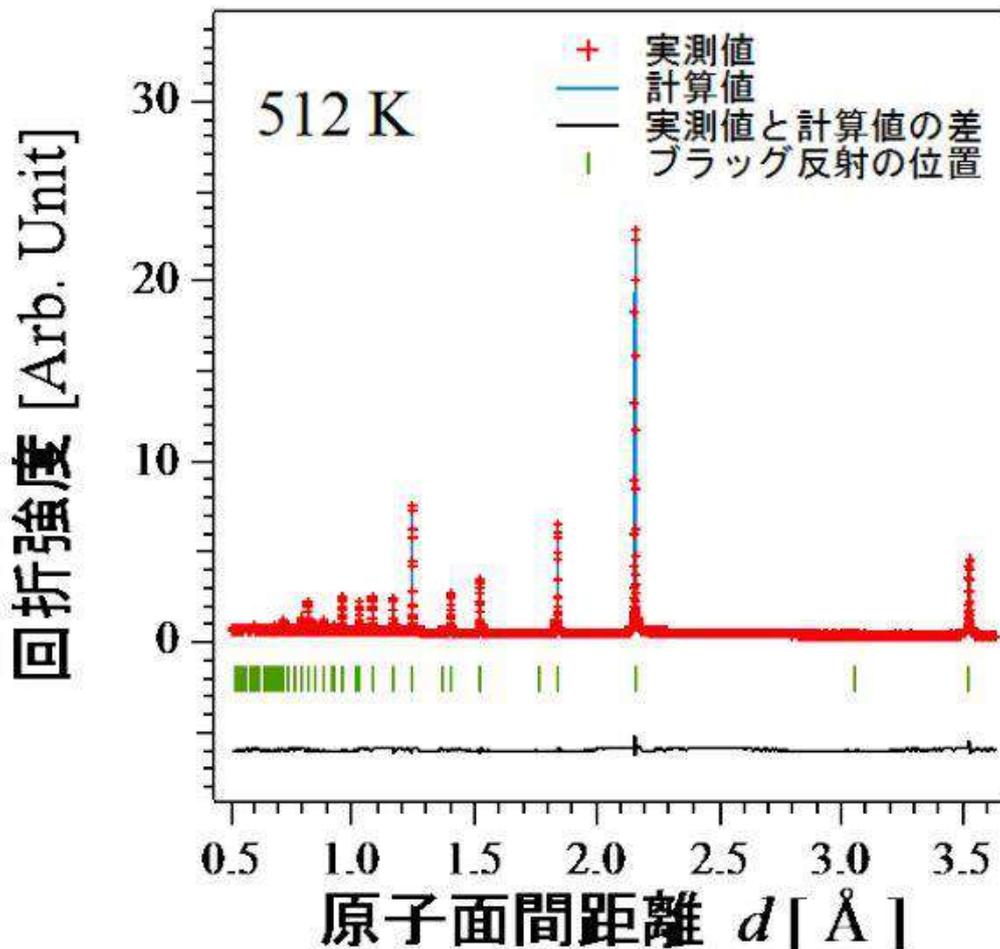


図3 Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4} 固体電解質の結晶構造解析の結果 (512 K)。

その結果、蛍石型構造を保持したまま、余剰 F⁻が格子間サイト (F2) に存在し、正規のフッ素サイト (F1) に向かって広く分布していました。また、F1 サイトにはフッ素欠損が部分的に生じていることもわかりました。さらに、最大エントロピー法により核密度分布 (散乱長密度分布) を求めることで、「-F1-F2-F2-F1-」間を結ぶフッ化物イオン伝導経路の可視化に成功しました (図4)。このことから、F⁻は、図5に示すような、F2 サイトの F⁻が F1 サイトの F⁻を押し出して玉突きで F⁻が動く準格子間拡散をベースとする拡散機構によって伝導経路内を流れていると考えられます。

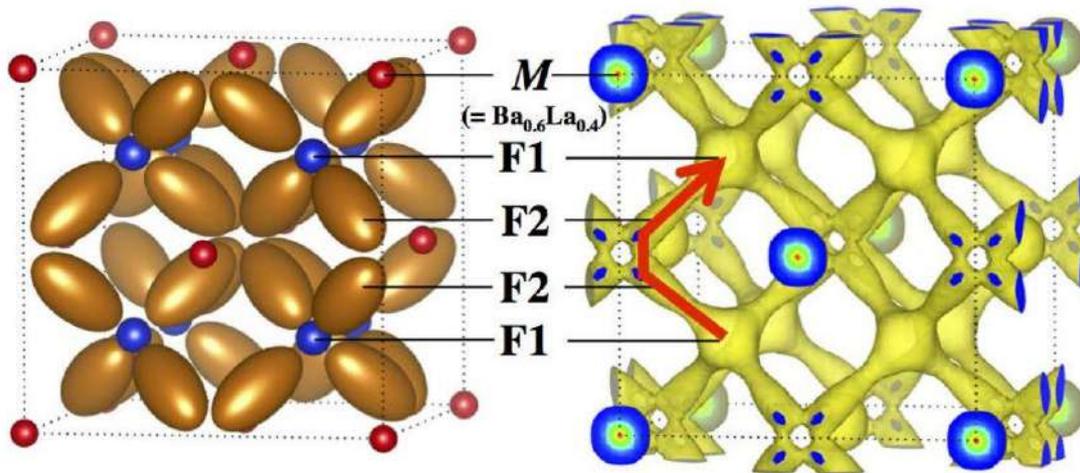


図4 512 K における $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ 固体電解質 ($M = \text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}$) の結晶構造 (左) と核密度分布 (右)。赤線は「-F1-F2-F2-F1-」間を結ぶフッ化物イオン伝導経路。F1 は正規のフッ素サイト、F2 は格子間サイトに対応する。

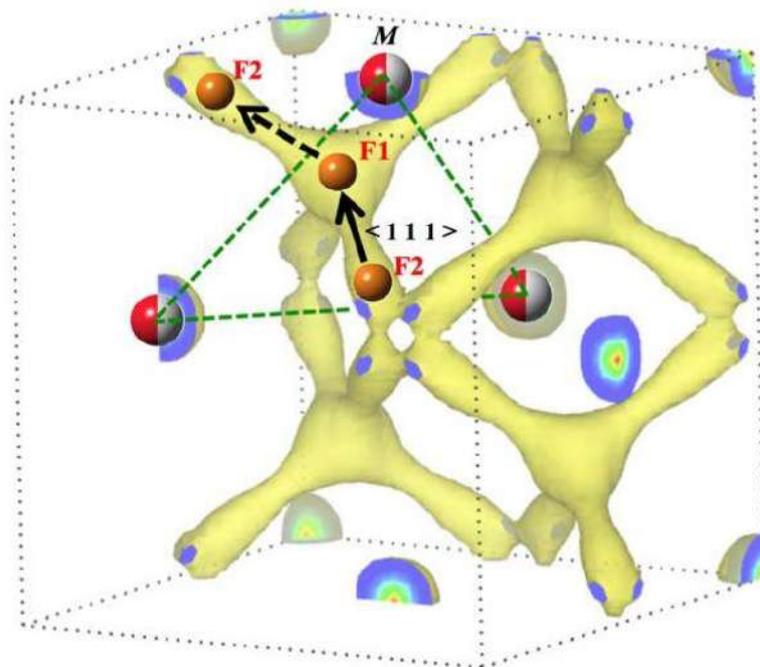


図5 $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ 固体電解質のフッ化物イオン伝導経路とイオンの流れのイメージ図。3つの $M (= \text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4})$ 原子を結ぶ緑色の破線の面 (三角形) が横切るイオン伝導経路内の断面付近が、F-イオン伝導経路上で最もエネルギー障壁が高い領域 (ボトルネック) に相当する。

論文情報

タイトル Experimental visualization of interstitialcy diffusion pathways in fast-fluoride-ion-conducting solid electrolyte Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}

雑誌 ACS Applied Energy Materials

DOI : 10.1021/acsaem.9b02494

日本語発表原文

<https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/PR20200312.pdf>

文 JST 客観日本編集部