



## 新規全固体電池用電解質の結晶構造解析

中野 将司<sup>1</sup>, 折笠 有基<sup>2</sup>

1 立命館大学大学院生命科学研究科, 2 立命館大学生命科学部

キーワード：全固体電池, 結晶構造

### 1. 背景と研究目的

全固体フッ化物イオン電池では、アニオンをキャリアイオン、カチオンをレドックス対とすることで、複数のフッ化物イオンを反応に寄与させ、理論上高いエネルギー密度が実現できる。全固体フッ化物イオン電池を実用的に動作させるためには、高いフッ化物イオン伝導率と広い電位窓を有する固体電解質の開発が重要である。現状では、イオン伝導度が高く、安定なフッ化物としてタイソナイト型構造の希土類フッ化物が調べられており、アルカリ土類金属フッ化物をドーピングすることにより、フッ化物イオンが移動するための欠陥を生成し、イオン伝導度を高めることができる[1]。近年ではこれらの固体電解質を用いた充放電反応が報告されているものの、作動温度や入出力特性に依然として大きな課題があり、さらなるイオン伝導率の向上が必須である。本研究ではタイソナイト型構造の  $\text{LaF}_3$  に異種カチオンをドーピングさせることによる導電率向上を目指し、結晶構造解析を行った。

### 2. 実験内容

試料の合成は遊星ボールミルを用いた。アルゴン雰囲気グローブボックス内で  $\text{LaF}_3$  とドーパントを所定比秤量し、メノウ乳鉢で粉碎、混合後、ジルコニアボール( $\phi$  5 mm×90 個)と共に、遊星ボールミルにて、600 rpm で 12 時間粉碎混合した。試料はアルゴン雰囲気グローブボックス内で  $\phi$  0.3 mm のリンデマンガラスのキャピラリーに試料を充てんし、キャピラリー開口部をグリスで密閉後、キャピラリーを焼き切ることで大気非暴露な状態のまま封止した。測定に用いた X 線の波長は 0.7000 Å であった。

### 3. 結果および考察

図 1 に合成した試料の XRD パターンを示すが、タイソナイト型の  $\text{LaF}_3$  の典型的なパターンと同一であった。各ピークは  $\text{LaF}_3$  の結晶構造と同様の六方晶(空間群： $P\bar{3}c1$ )で指数づけされた。ドーピング濃度が大きくなるにつれて、ピークが低角度側にシフトしていることが分かる。ドーピング濃度が大きくなるにつれて、格子定数が大きくなっていることを示している。一方で、15%を超えるドーピングは第二相の生成を確認できたことから、固溶限界は 10%程度であることが確認された。

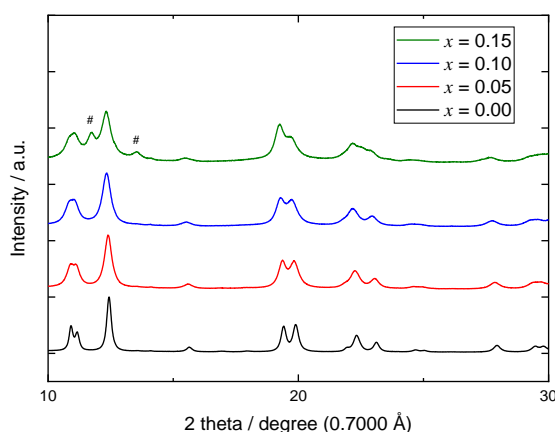


図 1  $\text{LaF}_3$  にドーパントを加えた試料の XRD パターン

### 4. 参考文献

1. C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 2103-2110.