



Na-rich アンチペロブスカイト型化合物の構造解析

宮崎 怜雄奈
名古屋工業大学

キーワード：Na アンチペロブスカイト, Na₃OBr, 固体電解質, Na⁺伝導体

1. 背景と研究目的

Na₃OBr や Na₄OI₂ などの anti-Perovskite および anti-Ruddlesden-Popper (AP, ARP)型化合物は、アルカリイオンの濃度が高く、高 Na⁺伝導度が期待されている[1][2]。しかし原料の市販の Na₂O は、Na₂O₂ が混合しており、高純度な Na₂O を合成する必要がある。本研究では市販の Na₂O に含まれる Na₂O₂ を Na で還元することで高純度な Na₂O を精製し、Na₄OI₂ を合成した。また Na 空孔の導入によるイオン伝導度の変化を調べるために、Na₄OI₂ 中に Ca²⁺ ドープ及びアニオン不定比性を入れた際に、どのような格子欠陥が優勢になるのかを調べた。

2. 実験内容

実験は全て Ar 雰囲気グローブボックスで行った。Na₄OI₂ の合成は、350°C で 2 時間精製した Na₂O と NaI (Aldrich, 99.99 %) をモル比 1:2 で秤量・混合し、600 rpm、24 時間ボールミリングを行い、350 °C で 12 時間ポストアニールすることで合成した。同様の手順で、Ca²⁺ ドープ、I/O²⁻ 不定比性を導入した Na₄OI₂ も合成した。内径 0.2 mm のパイレックス製のガラスキャピラリーに充填し、キャピラリー先端を TorrSeal を用いて密封した。BL5S2 にて放射光 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析により Ca²⁺ やアニオン不定性を導入した Na₄OI₂ 中の Na⁺ 占有率を決定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に室温で測定した Na₄OI₂ の Rietveld 解析結果を示す。測定された回折パターンは、空間群 *I4/mmm* に帰属された。格子定数は $a = 4.66245 \text{ \AA}$ 、 $c = 15.97766 \text{ \AA}$ となり、過去の報告とほぼ同等な値となった。現在 Na₂O は、NaOH と Na を加熱することで合成されているが ($\text{NaOH} + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2 \uparrow$)、合成に 50 時間以上要するだけでなく、H₂ が発生するため適切なガス排気をする必要がある[3][4]。本研究では市販の Na₂O に含まれる Na₂O₂ を Na で還元することで、簡便かつ短時間で高純度な Na₂O を精製し、Na₄OI₂ の合成に成功した。多価イオンをドープしていない Na₄OI₂ でも、格子欠陥を含まない完全結晶では強度比が Fitting できておらず、Schottky 欠陥、もしくはアニオンのサイト交換などの格子欠陥が含まれていることが示唆された。

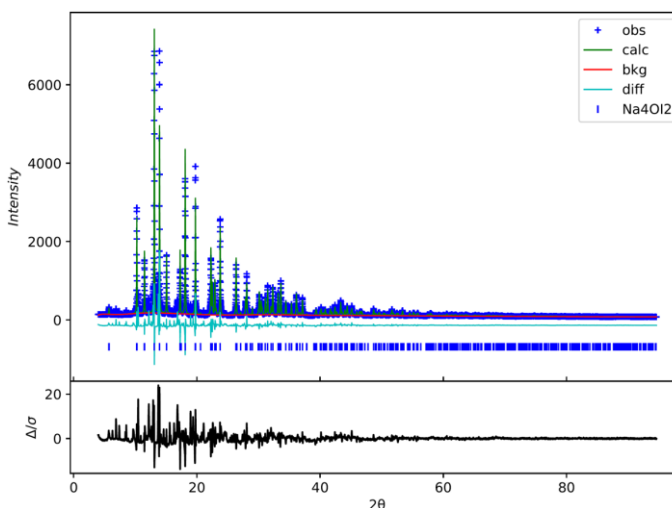


Fig.1: Na₄OI₂ の室温における X 線回折パターンの Rietveld 解析結果

4. 参考文献

[1] Q. Zhao *et al.*, *J. Phys. Chem.* **126** (2022) 16546-16555. [2] Y. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 5640-5644. [3] Y. Wang *et al.*, *J. Power Sources*, **293** (2015) 735-740. [4] E. Ahiavi *et al.*, *J. Power Sources*, **471** (2020) 228489.