



# Na 含有ハロゲン化物系固体電解質の結晶構造解析

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,  $\text{Na}_4\text{OI}_2$ , 固体電解質,  $\text{Na}^+$ 伝導体

## 1. 背景と研究目的

一般にイオン伝導性固体は、可動イオンを含む材料をベースに開発されている。例えば  $\text{Li}^+$ 伝導体であれば、Li 化合物、 $\text{Na}^+$ 伝導体は Na 化合物をベースとして開発されている。これは同じ結晶相中に二種類のアルカリカチオンが共存すると、イオン伝導度が低下するためである (混合カチオン効果)。現状の Li 固体電解質は自身の結晶を構成する  $\text{Li}^+$ が伝導する、ホスト  $\text{Li}^+$ 伝導体と言える。一方で、化合物にドーパされた  $\text{Li}^+$ であるゲスト  $\text{Li}^+$ が伝導する材料もある。我々のグループは、Li フリー化合物中のゲスト  $\text{Li}^+$ 伝導現象に着目して材料開発しており、これまでに NaI や NaBr のハロゲン化物でゲスト  $\text{Li}^+$ 伝導体を合成した[1,2]。今回はベースとする Na 化合物として  $\text{NaAlBr}_4$ に着目し、 $\text{Li}^+$ 固溶による格子定数の変化を XRD パターンの Rietveld 解析により調べた。

## 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。 $\text{NaAlBr}_4$ は、NaBr(アルドリッチ、99.9%)および  $\text{AlBr}_3$ (和光純薬、98 %)を所定のモル比で秤量・混合し、400 rpm、5 時間ボールミリングを行い、合成した。ミリング容器はクロム鋼製を使用した。 $\text{Li}^+$ ドーパ試料は、同様の手順で LiBr(アルドリッチ、99.9%)をボールミリングにより混合し、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  $\text{NaAlBr}_4$ 中の  $\text{Li}^+$ 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  $\text{Li}^+$ ドーパ  $\text{NaAlBr}_4$ の Rietveld 解析結果を示す。測定された回折パターンは、空間群  $Pnma$  に帰属された。ドーパントである LiBr のピークは見られず、 $\text{Li}^+$ が固溶していることが示唆された。また格子定数は  $a = 14.02383 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.46902 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.45267 \text{ \AA}$  となった。これはノンドープの  $\text{NaAlBr}_4$  より格子が収縮しており、 $\text{Li}^+$ が  $\text{Na}^+$ と置換固溶していることが示唆された。一方で現状の精密化結果では残差が大きく、Li 置換だけでは構造を完全には精密化できていない。真性欠陥である Schottky 欠陥、もしくはボールミリングにより導入された不均一ひずみ等の格子欠陥が含まれていることが示唆された。

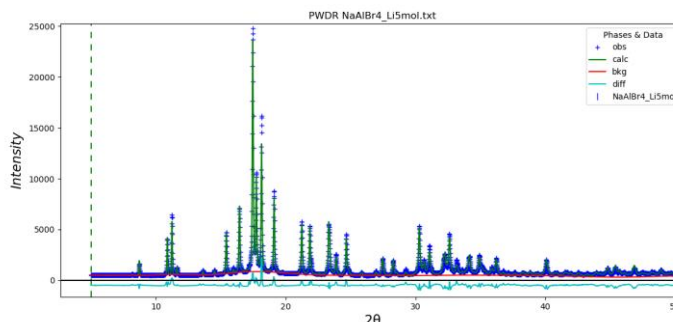


Fig.1:  $\text{Li}^+$ をドーパした  $\text{NaAlBr}_4$ の室温における X 線回折パターンの Rietveld 解析結果

## 4. 参考文献

- [1] R. Miyazaki, D. Kurihara and T. Hihara, *J. Solid State Electrochem.*, **20** 2759 (2016).
- [2] R. Miyazaki *et al.*, *MRS Communications.*, **9** 304 (2019).