

複合アニオン化合物 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ における導電メカニズム解析

(立命大院生命¹・トヨタ自動車²・高エネルギー加速器研究機構³) ○橘 慎太郎¹・井手 一人²・山崎 久嗣²・當寺ヶ盛 健志²・三木 秀教²・齊藤 高志³・神山 崇³・折笠 有基³

Conduction Mechanism Analysis of Mixed Anion Compounds $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ (¹*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*, ²*Advanced Material Engineering Div., Toyota Motor Corporation*, ³*High Energy Accelerator Research Organization (KEK)*) ○ Shintaro Tachibana,¹ Kazuto Ide,² Hisatsugu Yamasaki,² Takeshi Tojigamori,² Hidenori Miki,² Takashi Saito,³ Takashi Kamiyama,³ Yuki Oriksa¹

All solid state fluoride-ion batteries(FIBs) are highly attracted attention due to high theoretical energy density and high safety compared with those of conventional lithium-ion batteries(LIBs). However, it is far from practical use because there is no solid electrolyte which exhibits high ionic conductivity and offers wide electrochemical potential window like lithium-ion conductor. To our best knowledge, there is few reports on the fluoride ion conductor materials containing mixed-anion compounds. Mixed-anion compounds have recently attracted attention, and unique structures with mixed anions have been reported. Therefore, using mixed-anion compounds could realize much higher physical properties than ever before. In this study, we prepared La-Sr-F-S compounds by solid-state reaction under vacuum. The crystal structure of the synthesized compounds were characterized by X-ray diffraction, neutron diffraction, and ¹⁹F MAS NMR. We visualized fluoride-ion conduction pathway among La-Sr-F-S compounds. **Keywords :** Fluoride Ion Batteries; Mixed Anion Compounds; Solid Electrolytes;

全固体フッ化物イオン二次電池は次世代蓄電池の候補である¹。実用化へ向けた最大の課題は、高いイオン伝導率と広い電位窓を両立した固体電解質が無いことである²。既報のフッ化物イオン伝導体は、単一アニオンの化合物であり、材料探索の領域を拡張する必要がある。我々は、フッ化硫化物群に着目し、 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の合成および導電特性評価を行った。しかしながら、Yb の混合価数による電子伝導性が確認され、固体電解質としての適用は不可であった³。そこで、本研究では、 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の Yb サイトを元素置換したフッ化硫化物 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 化合物を合成し、フッ化物イオン伝導体を見出した。粉末 X 線回折(XRD)、中性子回折(ND)および ¹⁹F MAS NMR 測定を用いて、平均構造および局所構造の観点から $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ の導電メカニズムを明らかにした。フッ化硫化物 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ は、格子欠陥の制御なしにフッ化物イオン伝導経路を既に確保しており、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ 等で見られる F⁻空孔を起点とする既報のフッ化物イオン伝導体と異なる機構を有することが判明した。

- 1) M. A. Reddy, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17059-17062
- 2) K. Motohashi, T. Nakamura, Y. Kimura, Y. Uchimoto, K. Amezawa, *Solid State Ionics.*, **2019**, *338*, 113-120
- 3) S. Tachibana, K. Ide, T. Tojigamori, Y. Yamamoto, H. Miki, H. Yamasaki, Y. Kotani, Y. Oriksa, *Chem. Lett.*, **2021**, *50(1)*, 120-123