

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560634

研究課題名(和文) イオン導電体の拡散過程におけるエネルギー障壁の解析

研究課題名(英文) Analysis of potential barriers for ion transport in ionic conductors

研究代表者

道上 勇一 (MICHIEU YUICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主幹研究員

研究者番号：50354402

研究成果の概要(和文)：イオン導電体の単結晶X線回折データをもとに可動イオンの拡散過程のエネルギー障壁を調べるための新しい解析手法を考案し、KおよびRbを可動イオンとする一次元イオン導電体に適用することによりその妥当性を立証した。さらに、伝導経路の方向に3倍の超構造をもつ一次元イオン導電体に対しても本解析法の有効性を確認した。これにより、結晶構造データとイオン伝導特性との関係をより詳細に議論することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：Potential barriers of the hopping process for fast ion transport in solids were estimated from single-crystal X-ray diffraction intensities. A newly-presented method was successfully applied to one-dimensional (1d) ionic conductors containing K and Rb ions as mobile species. The validity of the method was also confirmed for a 1d ionic conductor with a superlattice of 3 times the sublattice along the conduction path. It has consequently become easier to discuss relations between structural parameters and ion conductivities in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：単結晶X線回折、結晶構造、イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

(1) イオン導電体の研究における困難

イオン導電体は燃料電池、固体電池、およびセンサー等に用いられ、エネルギー・環境保全問題において重要な役割を担う材料である。これを結晶構造の観点からみると、固体としての構造を保持するための骨格部分と、電荷の輸送を担う可動イオンとの組み合わせから成ることが一般的な特徴であり、後者(可動イオン)においては必然的に時間的・空間的な乱れが顕著である。このような構造

上の乱れはイオンが固体内を動くというイオン伝導現象そのものであり、イオン伝導機能の発現にとっては不可避なものであるが、材料としての精密な解析・評価を目指すうえでは大きな障害となっている。こうした事情により、これまで結晶構造とイオン伝導性との関係については概ね定性的な議論がなされるにとどまっていた。

(2) 新たな解析手法の考案

本課題の研究代表者はこれまで一次的な

伝導経路を有するイオン導電体（一次元イオン導電体）などを研究対象とし、主に単結晶 X線回折法によりその結晶構造データを明らかにしてきた。さらに、イオンの確率密度関数(Probability Density Function: PDF) からポテンシャル曲線を求める原理を利用して、可動イオンの拡散過程におけるエネルギー障壁を求める方法（以下、「PDF 解析法」とよぶ）を導出した。これから得られるエネルギー障壁の値は理想的にはマクロに測定されるイオン伝導度のアーレニウスプロット ($\log(\sigma T)$ v.s. $1/T$) から得られる活性化エネルギーに対応するものであり、原子レベルにおけるイオン伝導機構の解明につながる重要な情報となる。

イオン導電体の PDF からポテンシャル曲線をもとめるための基本原理は既に 1980 年代までに確立されていた。正確なポテンシャル曲線を得るためには、通常は 2 次の項までで打ち切る原子変位パラメータ（温度因子パラメータ、あるいはデバイ・ワラー因子ともいう）に 3 次以上の高次項を導入する必要がある。しかし、パラメータ間の相互依存性が強く最小二乗法の計算が発散しやすいなどの問題により実際的な適用は容易ではなく、1990 年代以降あまり顧みられることはなかった。今回、本研究代表者の提案した PDF 解析法は、原子レベルでの考察から導かれる局所構造モデルをもとにパラメータ間に成り立つべき関係式を導出し、これを最小二乗法の計算に取り込むことにより局所構造モデルと矛盾しない結晶構造データを導き出す、という独自の発想に基づくものである。さらに、イオン伝導に寄与する可動イオンの PDF のみをもちいてポテンシャル曲線を計算することで、より正確なエネルギー障壁の値を得ることが可能と期待される。

2. 研究の目的

PDF 解析法により得られるエネルギー障壁と、電導度測定から得られる活性化エネルギーとの対応関係を確立し、原子レベルにおけるイオン伝導機構の解明を行う。そのため、構造がシンプルで解析の容易なホーランダイト型一次元イオン導電体 $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ について、低温領域の X線回折測定および PDF 解析を行い、インピーダンス測定で報告されているアーレニウスプロットの折れ曲がりに対応したエネルギー障壁の変化がみられるかどうかを確認するとともに、相転移およびイオン伝導機構についての知見を得る。

さらに、Rb を可動イオンとする一次元イオン導電体、および 3 倍の超構造を示すホーランダイト型化合物についても同様の測定および解析を試み、より汎用的な PDF 解析法の確立およびそれを活用したイオン伝導機構

の解明を目指す。これにより結晶構造データとイオン電導度との間の定量的な議論が可能になると考えられる。すなわち、結晶構造データが単なる物質の同定にとどまらず、イオン電導特性そのものを直接的かつ定量的に議論するための情報としてその価値を高めるものと期待される。

3. 研究の方法

ホーランダイト型一次元イオン導電体 $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ (図 1) の単結晶 X線回折測定を、低温(150K, 250K)領域において行った。これらの測定データを用いて室温測定の際と同様に PDF 解析法により K イオンの移動過程のエネルギー障壁を求めた。なお、より正確なポテンシャル曲線を得るために、原子変位パラメータには 3 次以上の高次項を導入して解析を行った。また、Rb を可動イオンとするホーランダイト型化合物 $Rb_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ を対象とし、低温および高温下でそれぞれ X線回折測定および PDF 解析を行ない、各温度領域におけるエネルギー障壁の値を見積もった。さらに、伝導経路の方向に 3 倍の超構造を示すホーランダイト型化合物 $K_xMg_{(8+x)/3}Sb_{(16-x)/3}O_{16}$ を対象に同様の解析を行った。この物質は一次元イオン伝導経路の方向に 3 倍の周期をもつため、結晶学的に等価でない 2 種類の空隙が生じる。そのため、先に述べた空隙の数とイオンの数との間の関係が複雑となり、より高度な解析を要する。また、それぞれの空隙間のイオンの移動過程のエネルギー障壁にも違いが生じてくるため、各々についてポテンシャル曲線をもとめエネルギー障壁の値を比較した。

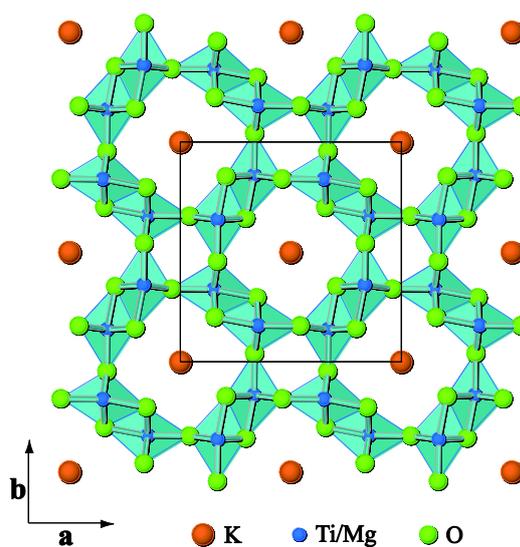


図 1 ホーランダイト型一次元イオン導電体 $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ の構造

4. 研究成果

(1) K-ホーランダイト

$K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ の 250 K および 150 K における全 K イオンの PDF を図 2 に示す。イオン伝導に寄与する可動イオンの PDF (図 3) のみをもちいてポテンシャル曲線を計算した結果、エネルギー障壁に有意な変化はみられなかった。(図 4) 一方、マイクロ波領域における電導度の温度依存性からは室温付近を境とした活性化エネルギーの変化が報告されている。従って、マイクロ波電導度にみられる活性化エネルギーの変化は構造相転移のような結晶全体にわたる現象ではなく、

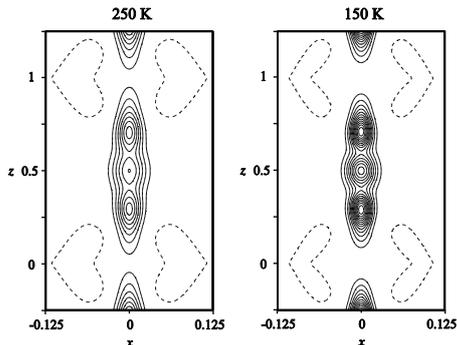


図 2 $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ における全 K イオンの確率密度分布 (等高線の間隔は $0.5 \text{ atom}/\text{\AA}^3$)

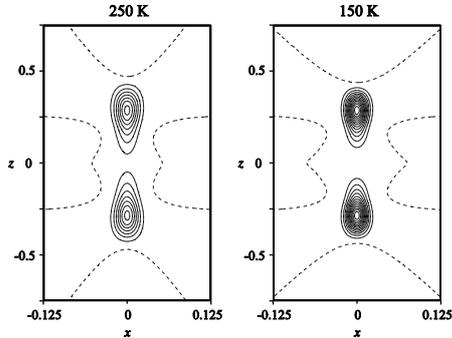


図 3 $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ におけるイオン伝導に寄与する K イオンのみによる確率密度分布 (等高線の間隔は $0.5 \text{ atom}/\text{\AA}^3$)

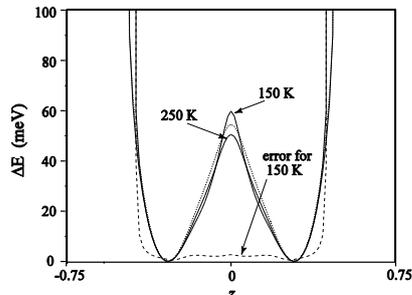


図 4 $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ における K イオンの拡散過程のポテンシャル曲線

極微量の不純物や局所欠陥等に起因するものであることが示唆された。

(2) Rb-ホーランダイト

$Rb_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ の低温での測定データから得られたポテンシャル曲線よりイオンのホッピング過程のエネルギー障壁値を見積もったところ、250 K では約 260 meV, 200 K および 150 K は約 270 meV という値が得られた。また、高温領域での測定からは 350 K では約 280 meV, 400 K では約 270 meV という値が得られた。すなわち、本研究で測定した温度範囲においては可動イオンのエネルギー環境を大きく変化させるような相転移は存在しないことが判明した。

(3) 超構造 K-ホーランダイト

伝導経路方向に 3 倍の周期をもつホーランダイト型化合物 $K_xMg_{(8+x)/3}Sb_{(16-x)/3}O_{16}$ の全 K イオンの PDF を図 5 に示す。2 種類の空隙 (C1, C2) の存在による 3 種類の拡散過程 (C1→C1, C1→C2, C2→C1) に寄与する K イオンのみによる PDF (図 6) をもとに導かれたエネルギー障壁は各々約 45, 80, 100 meV であった。(図 7) これらの値は既知の K-ホーランダイトで報告されている値 (30~80 meV) に概ね近く、合理的な値が得られたといえる。すなわち、超構造をもつような複雑な物質に対しても本解析方法が適用可能であることが示された。

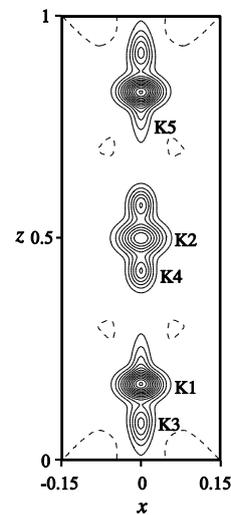


図 5 $K_xMg_{(8+x)/3}Sb_{(16-x)/3}O_{16}$ における全 K イオンの確率密度分布 (等高線の間隔は $0.25 \text{ atom}/\text{\AA}^3$)

(4) 本成果の位置づけと今後の展望

局所構造モデルをもとにパラメータ間に成り立つべき関係式を導出し、これを最小二乗法の計算に取り込むことにより合理的な結晶構造データを導き出す、という手法はこれ

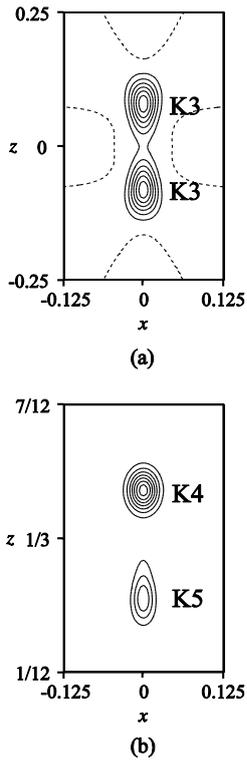


図6 $K_xMg_{(8+x)/3}Sb_{(16-x)/3}O_{16}$ における拡散過程に寄与するKイオンのみによる確率密度分布 (等高線の間隔は $0.2 \text{ atom}/\text{\AA}^3$)

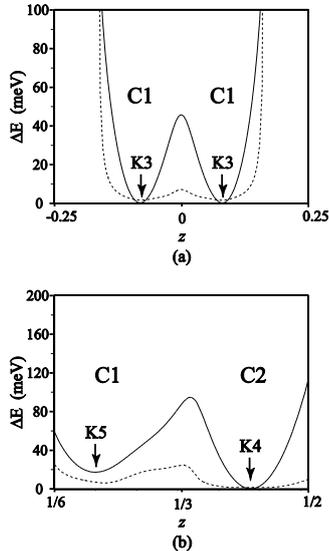


図7 $K_xMg_{(8+x)/3}Sb_{(16-x)/3}O_{16}$ におけるKイオンの拡散過程 ($C1 \rightarrow C1$, $C1 \rightarrow C2$, $C2 \rightarrow C1$) に対応するポテンシャル曲線 (破線は誤差を表す)

までにない独自のものであり、本研究によりその妥当性と有効性が立証された。さらに、イオン伝導に寄与する可動イオンのPDFのみをもちいてポテンシャル曲線を計算することで、より正確なエネルギー障壁の値を

見積もることができたと考えられる。今後は実用面での用途も念頭におき、二次元、三次元伝導路をもつイオン導電体 (□-アルミナやハロゲン化銀) にも同様の解析手法の適用を試みたい。それにより、イオン導電材料の開発を行ううえでのより明確な指針が得られ、緻密な材料設計が可能になるものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① 道上勇一、Local structures and transport properties of K ions in a hollandite superstructure $K_xMg_{(8+x)/3}Ti_{16-x}/3O_{16}$ 、Solid State Ionics、査読有、182巻、2011、印刷中

② 道上勇一、佐藤晃、Probability density analysis of the hollandite $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ at low temperatures、Solid State Ionics、査読有、181巻、2010、257-261

[学会発表] (計1件)

① 道上勇一、Probability density analysis for mobile ions in a hollandite superstructure、第21回国際結晶学連合会議 (大阪)、平成20年8月26日

6. 研究組織

(1)研究代表者

道上 勇一 (MICHIEU YUICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・

量子ビームセンター・主幹研究員

研究者番号：50354402

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし