## 【課題番号】 2007B1676

【利用ビームライン】 BL04B2

【課題名】逆モンテカルロ法を利用した超イオン導電体のイオン伝導経路の解明

【所属·氏名】 九州大学大学院 理学府 D2 尾原幸治

【研究概要】

超イオン導電体 Ag-Ge-Se 系ガラスは、GeSe3カルコゲナイド・ネットワークガラスの 中を Ag イオンが室温でも高いイオン伝導度をもって拡散している非晶質の物質である [1,2]。全固体電池への応用などが期待されているにも関わらず、そのイオン伝導メカニズ ムは、ランダム性を有するガラス構造中の可動 Ag イオンの運動を解明しなければならな い複合問題となっているため、十分分かっていない。一方、La<sub>4/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>□<sub>2/3-2x</sub>Ti<sub>2</sub>0<sub>6</sub>はイオン 「伝導機構を担うと考えられる La、Li、□ (空孔) が結晶構造内のサイトを不規則に占有して いる多結晶質の超イオン導電体である。低濃度(x=0.11)の組成において粉末中性子回折実 験から、Li サイトに存在する空孔が Li イオン伝導に必要不可欠であることが知られてい る[3]。しかし、イオン導電性は x=0.21 の濃度で最も高くなり、それ以上の濃度で空孔の 濃度が減ってもその導電性を保っている[4]など、単純な空孔伝導モデルでは説明がつかな い点も多い。いくつかのLi イオン伝導機構が提唱されているが、推論の域を脱するために は、実際のLi イオン伝導経路がどのようになっているのかを知ることが重要である。我々 は高エネルギーX 線回折によって得た高精度の構造因子を用いた構造モデリングを行うこ とによって、そのイオン伝導経路の可視化が可能になると考えている。本課題では、まず イオン伝導が生じていない低温での構造を突き止め、構造の温度依存性を利用してイオン 伝導が高くなるにつれ、イオン伝導経路がどのように形成されるかを調べた。

## 1. 超イオン導電ガラス Ag<sub>x</sub>(GeSe<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>

試料は Ag<sub>2</sub>Se と GeSe<sub>2</sub> を溶融混合して急冷凍結することにより作製した。61.55keV の



実験により得られた散乱データに吸収因子、偏光因子、コンプトン散乱等の補正および原 子形状因子による規格化を行い、構造因子 *S(Q)*を求め、さらにフーリエ変換することによ り二体分布関数 g(r)を得た(図1)。

Ge-Se のガラスネットワークに起因する 2.36Å、3.82Åのピークは変化しておらず、 Ge-Se の四面体ユニットにより形成され るネットワークが温度に関わらず存在し ていることが分かる。それに対し、Ag-Se 相関を反映したものと考えられる 2.64 Å のピークは段階的に変化している。まずイ オンが全く動かないと考えられる110Kか ら 220K あたりで一度減少、そして 250K を超えて室温に至る間でさらに減少して いる。これはAgイオンの易動度が超イオ ン伝導状態になるまで段階的に変化して いることを示唆している。違いの明らかな 110K と室温 (300K)について、中性子の データを相補的に用いて両回折を同時に 再現するように RMC 構造モデリングを 行った結果、その違いは Ag イオンに関



図 2.110K と室温における AgGeSe3 の RMC 構造モデル.

する相関に起因するものであることが分かった。図2に RMC より得られた低温と室温の 構造モデルを示す。Ag-Ag 部分相関において、300K(超イオン伝導状態)で4Å程度の距離 で線上に連なるような分布が成長してきている。さらに、Ag の周りの Ag の配位数を詳細 に調べていくと、5~6Åにある Ag-Ag 相関が強くなってきており、Ag-Ag 間の見かけ上の 引力的相互作用が超イオン伝導状態と深く関連していることが分かってきた。



図3.(左)AgGeSe<sub>3</sub>の構造モデル.(右)Agの周りにおけるAgの配位数分布.

## 2. 多結晶質超イオン導電体 La<sub>4/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>Ti<sub>2</sub>0<sub>6</sub>

試料は固相反応法で 300℃から 1150℃までの数点で仮焼きを行った後、1350℃で焼結す ることにより作製した。既に様々な研究がされている物質であり、近年 Yashima らにより 中性子散乱から解析から得られた Li イオンの平均的な分布は、Catti や小林らのシミュレ ーション[5,6]とよく一致し、Li イオンが正規の格子点ではなく、ボトルネックと格子点

の中間、あるいはボトルネック の中心に存在する可能性を明確 にしてきている。ただ結晶には 格子欠陥や格子歪みがナノスケ ールで存在し、従来のリートベ ルト法のような空間群の単位格 子をベースにした平均的な解析 では、物質の本質的な挙動を捉 えられない可能性が残る。いく





つかのLiイオン伝導機構について提唱されているが、実際のLiイオンの伝導経路がどの ようになっているのか興味深い。高エネルギーX線回折と中性子回折の統計精度の高いデ ータを相補的に用いてRMC法から構造モデルを構築し、構造内のLiの分布を正確に捉える ことを目的としている。

 $La_{4/3-x}Li_{3x}\square_{2/3-2x}Ti_20_6$ のイオン伝導度のx依存 性を図5に示す[4]。図6にはイオン伝導を担う Li と□(空孔)の組成依存を示している。x=0 で空孔の割合は化学組成式上0.7、逆にx=0.33 の濃度ではLiイオンの割合は最大になり、空孔 は最小となる。それらの積より得られる、x=0.17 付近で極大をもつ曲線がイオン導電率に対応 すると考えられるが、図5に示すようにイオ



図 5. La<sub>4/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のイオン伝導性(室温).



図6.Liイオンと空孔の組成依存性.

ン伝導度は x=0.21 程度で最高値を取った後、高農度側 では飽和状態になる。これは<sup>7</sup>Liを用いた NMR の実験[7] より、Li 高濃度になると2種類のリチウムイオンが存 在し、一部のリチウムイオンが別のサイトを占有し動け なくなるが、元のサイトで新たに空孔が増えることで導 電性は保たれると考えられている。しかし、この高濃度 における Li イオンが落ち込む新しいサイトに関する詳 細な解析はまだ行われていない。 我々は La<sub>4/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>□<sub>2/3-2x</sub>Ti<sub>2</sub>0<sub>6</sub>の組成 x=0.09、0.15、0.27、0.33 については室温、x=0.21 については 110K~473K の温度範囲で透過法による回折実験を、BL04B2 ランダム系ステーションに設置されている大型 2 軸回折計を用いて実施した。Si (220) モノクロメータで単色 化された 61.55keV の入射 X 線を用いることにより、最大波数 21Å<sup>-1</sup>にわたる回折データを 得た。図 4 に La<sub>4/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>Ti<sub>2</sub>0<sub>6</sub>の x=0.21 における温度変化の回折パターンを示す。ほとんど

変化が見られず、骨 格構造を形成する TiO<sub>6</sub> 八面体および La イオンは非常に 安定していること を確認できた。 ま た、 図7は得られ た La<sub>4/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の 構造因子 *S(Q)*の組 成依存性である。たと



図7. 室温における La<sub>4/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の組成依存性.

えば Q=2.2 Å<sup>-1</sup> あたりで x=0.09 と 0.33 の組成で異なるピークが現れてきているが、主な



図8.  $La_{4/3-x}Li_{3x}Ti_2O_6$ の組成依存性(1.6 < Q < 2.0).

ピークはほぼ重なっており、ペロブスカイ ト骨格構造が安定していることが分かる。

図8に2.0Å<sup>-1</sup>までの波数領域を抜き出し、 正方晶系のP4/mm で空間群を取った場合の (100)と(101)のピークの組成変化を示す。 どちらの面もLaの分布を反映していると考 えられるが、1.7Å<sup>-1</sup>近傍のピークはLi 濃度 増加とともに徐々に減少しているのに対し、 1.9Å<sup>-1</sup>近傍のピークはx=0.15で最大になる がLi 濃度の増加と反している。これらの振 る舞いはLa イオンの優先的占有により生 じていると考えられる。

図9上にP4/mmmの空間群を用いて行ったリートベルト解析[9]のプレリミナリーな結果 を示す。このモデルの単位格子中の原子配置も併せて表示した。このモデルにおけるフィ ッティングの結果、R 因子は8%程度の値になった。P4/mmmのモデルはLiを格子点位置に おいてシミュレーションしている。Yashimaら[3]が用いた空間群 Cmmm について同様に解 析を行った結果が図9下になる。La、Liの対称性と存在位置が少し異なっているが、 P4/mmm 同様ある程度の一致を示す。これはLiのX 線散乱能が極めて小さいためと考えら れ、X 線回折によりLiの存在位置を決められないことを示唆する結果になる。ただフィッ テングはプレリミナリーな結果なので、それぞれの空間群における差異を明確にできるよ



今後、軽元素 Li の情報を得るために中性子回折の実験を行い、Ag-Ge-Se 系ガラスの解析 と同様に両回折データを相補的に用いた RMC 構造モデリングから、Li の伝導経路がどの ように形成されるか調べていく予定である。

## 参考文献

- [1] M.Mitkova, Yu Wang and P.Boolchand : Phys.Rev.Lett., 83(1999)3848.
- [2] M.Kawasaki, J.Kawamura, Y.Nakamura and M.Aniya :Solid State Ionics, 123(1999)259.
- [3] M.Yashima, M.Itou, Y.Inaguma and Y.Morii : J.Am.Chem.Soc., 127(2005)3491-3495.
- [4] Y.Zou and N.Inoue:Ionics, **11**(2005)333-342.
- [5] Michele Catti :Chem.Mater., 19(2007)3963-3972.
- [6] Y.Maruyama, H.Ogawa, M.Kamimura and M.Kobayashi :J.Phys.Soc.Jpn. 75(2006)064602(5pp).
- [7] Y.Zou and N.Inoue :Ionics, **12**(2006)185-189.
- [8] S.Kohara, M.Itoh, K.Suzuya, Y.Inamura, Y.Sakurai, Y.Ohishi and M.Takata

:J.Phys.:Condens. Matter 19(2007)506101(15pp).

[9] F.Izumi and T.Ikeda :Mater. Sci. Forum, **321-324**(2000)198-203.