

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月10日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540331

研究課題名（和文） 超イオン伝導ガラスの高次構造と超イオン伝導チャンネル形成のメカニズム

研究課題名（英文） Formation Mechanism of high-order structure and conduction channel in superionic glasses

研究代表者

川北 至信（KAWAKITA YUKINOBU）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・副主任研究員

研究者番号：50264015

研究成果の概要（和文）： Ag や Cu を含む物質の超イオン伝導性の発現には、液体状態でのカチオンの協動拡散現象が重要な役割を果たしていると考えられる。本研究課題では、超イオン伝導ガラスの高次構造と超イオン伝導チャンネルが形成されていくメカニズムを、熔融相の構造やダイナミクスの視点から探求した。熔融相における高次構造は、本来常圧では超イオン伝導体ではない AgCl でも、RbCl と混合することで最適な数密度を実現すると、形成されることが分かった。

研究成果の概要（英文）： To appearance of superionic behavior in Ag- or Cu-related materials, collective diffusion of cations in molten state plays an important role. In this study, we investigated formation mechanism of higher-order structures and conduction channels in superionic glasses from the viewpoints of static and dynamic structures of their melts. It is found that the higher-order structure in the molten state of AgCl, which shows no superionic behavior at ambient pressure, appears when optimum number density of Ag is realized by mixing RbCl.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野： 数物系科学

科研費の分科・細目： 物理学・物性 I

キーワード： 超イオン伝導体、ガラス、マイクロ相分離、構造物性、放射線・X線・粒子線

1. 研究開始当初の背景

よりイオン伝導度が高くエネルギー密度が高くなる超イオン伝導体の開発は、エネルギー問題や環境問題に大きな寄与を与えることは明らかである。とくに超イオン伝導ガラスは、室温からガラス転移温度（300℃程度の物質も多い）の高温に亘って大きなイオン伝導性を示すことから、自動車のような過酷な環境下で扱いが容易

で安全な夢の全固体電池の固体電解質の重要な候補の一つであり続けている[1,2]。

しかしながら、ガラスというランダム媒質中のイオン伝導という二重の構造不規則性を持った超イオン伝導ガラスの伝導のメカニズムは、その伝導経路やマイクロ構造など推測の域を出ない議論が多いのも事実であった。とくに超イオン伝導ガラスにはマイクロ相分離の傾向を示す物質が多

く[3]、そうしたマイクロ相分離の存在は、種々の計測データの十分な理解を妨げるため、研究者にとって好まれない性質の一つであった。また、当時ガラスを高温で一度処理をしたガラスセラミクス(ガラスを微結晶化した物質)の方がイオン伝導度が高い物質があり、注目を浴びていた

一方、我々の研究グループでは、Ag ベースおよび Cu ベースの超イオン伝導体の熔融相の

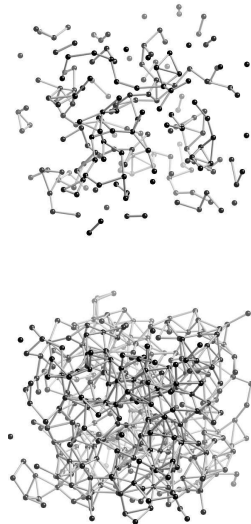


図1 熔融 AgI(上図)と熔融 Ag_2Se (下図)の Ag 分布. 3.61 \AA 以内の Ag 対に結合を表記している.

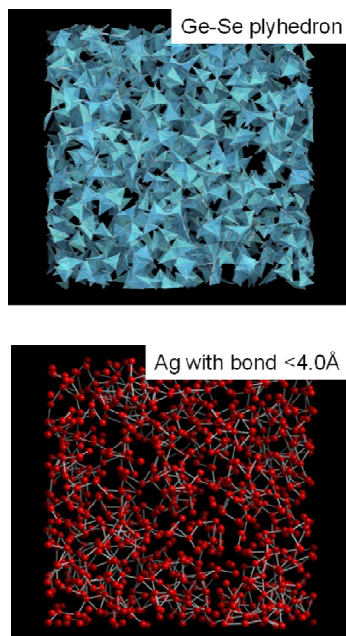


図2 $AgGeSe_3$ の 110K における構造モデル. 左図は $GeSe_3$ のネットワーク構造、右図は Ag 分布のみを取り出したもの

構造を、X 線および中性子回折の実験データを基にした逆モンテカルロ構造モデリング(RMC)により求めたところ、カチオン分布に大きな揺らぎが存在すること、しかしその局所構造には著しい共通性があることを発見していた[4,5]。図1は、高温固相ではいずれもアニオンが体心立方格子を組む副格子中を Ag イオンが高速拡散している超イオン伝導状態が実現される AgI と Ag_2Se の、熔融状態における Ag 分布を示している[6]。熔融 AgI では Ag が線状に連なる分布が見られること、熔融 Ag_2Se では Ag 濃度の増加により三次元的なネットワークに見えるが、結合角分布などを調べると Ag 分布の局所構造はおおか Ag-アニオン間の局所構造に至るまでほぼ同じであることが分かった。つまり熔融 AgI では、アニオンも拡散する熔融状態であるにも関わらず、Ag イオンが協動的に高速拡散する、いわば超イオン伝導メルト状態であること、 Ag_2Se は、AgI において Ag 高速拡散のために利用されていた空孔のサイトにより多くの Ag を詰めた構造となっていることが、強く示唆される結果を得ていた。

さらに、超イオン伝導ガラス $AgGeSe_3$ について、やはり回折実験を基に RMC により構築した構造モデルの解析から、 $GeSe_3$ のネットワークガラス内に Ag のイオン分布を可視化することに成功していた(図2)。 $Ag_x(GeSe_3)_{1-x}$ 系のガラス物質は常温での伝導度が $x=0.3$ の Ag 組成を境に、Ag 低濃度側の絶縁体的な領域から Ag 高濃度側の超イオン伝導領域へとステップ上に転移することが知られている[7]。 $AgGeSe_3$ 組成は、十分高濃度側であり、約 150K 以上で超イオン伝導的な振る舞いを見せる。図2では、Ag イオン分布に大きな揺らぎが見られること、Ag-Ag 間距離が比較的近い、線状の分布が多数みられることなど、図1の超イオン伝導メルトと共通の特徴を有することが分かる。図3はこの Ag 分布の特徴を調べるため、各 Ag イオンを中心にして 1 \AA の幅を持った球殻にいくつの Ag イオンが存在するかを、統計分布としてグラフ化したものである[8]。1123K、503K、300K、110K の各温度は、液体状態、過冷却液体状態、超イオン伝導ガラス状態、Ag イオンの拡散運動が凍結されたガラス状態に対応する。いずれの温度でも 6 \AA 以内では球殻の半径を大きくしても配位数が増加しない、つまりこの範囲内で線状分布を形成していること、また $6 \sim 8 \text{ \AA}$ の構造は、高温液体や過冷却液体では球殻半径が大きくなると配位数も増加するごく普通の液体構造であるがガラス化するとき高次構造が形成されることを示唆する結果を得ていた。

[1] M.Tatsumisago et al., J.Ceram. Soc, Japan 101 (1993) 1315

[2] T.Minami, J.Non-Cryst. Solids 73 (1985) 273

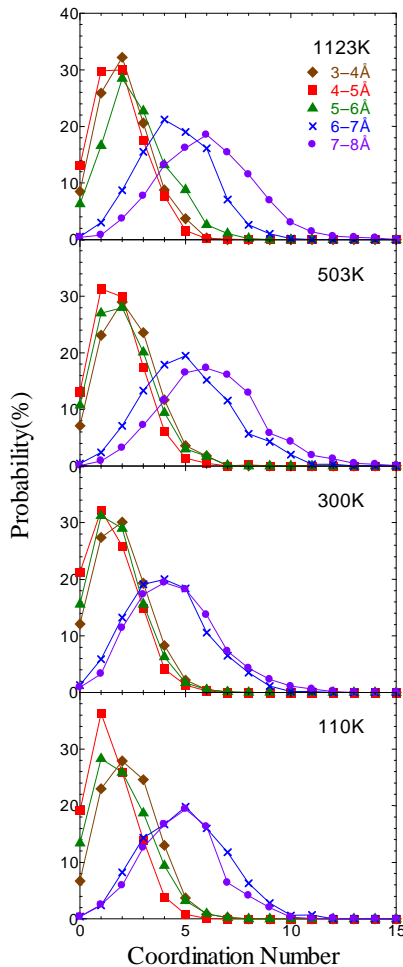


図3 AgGeSe₃超イオン伝導ガラスのAgイオンを中心にした1 Åの幅を持つ球殻に存在するAgイオンの数の分布.

- [3] J. Kawamura, N. Kuwata, K. Hattori, J. Mizusaki, Rep. Inst. Fluid Sci., Tohoku Univ. 19 (2007) 67
- [4] Yukinobu Kawakita, Shuta Tahara, Hiroyuki Fujii, Shinji Kohara, Shin'ichi Takeda; J. Phys.:Condens. Matter 19 (2007) 335201
- [5] Shin'ichi Takeda, Hiroyuki Fujii, Yukinobu Kawakita, Yasuhiko Kato, Sinji Kohara, Kenji Maruyama; Physica B 385-386 (2006) 249-251.
- [6] S. Tahara, H. Ueno, K. Ohara, Y. Kawakita, S. Takeda, S. Kohara and S. Ohno, submitted to JPSJ supplement
- [7] M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura and M. Aniya, Solid State Ionics 123 (1999) 259
- [8] K. Ohara, L-S. R. Kumara, Y. Kawakita, S. Kohara, M. Hidaka and S. Takeda, submitted to JPSJ supplement

2. 研究の目的

超イオン伝導ガラスは当然液体からの急冷により作製される物質であるため、むしろ液体状態や過冷却液体状態においてカチオンがすでに高速拡散する“超イオン伝導メルト”状態を作っており、この液体での高速拡散の性質こそがガラスにおけるイオン伝導経路の形成に本質的な働きをすることや、カチオン間に見かけ上の引力相互作用をもたらす協働運動がマイクロ相分離の原因になっている可能性があった。そうした高次構造がイオン伝導にどのような影響を与えるのかを調べることは、物質設計上の戦略としても重要である。本研究ではこれらの実施前の研究的背景を踏まえて、超イオン伝導体の液体状態からガラス形成過程における高次構造の成長過程を、マイクロ相分離の発展も含めて観測すること、原子レベルの構造からそれらを理解するとともに、熔融相の中にもすでに存在するカチオンの超イオン伝導的振舞の発現メカニズムを調べることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 構造モデルの精緻化

超イオン伝導ガラスにおいて、中性子小角散乱領域の測定と、局所構造解析の手段であるX線吸収微細構造(EXAFS)測定により、高次構造の情報と局所構造の情報をさらに正確に取り入れた構造モデルを構築する。

(2) イオン拡散の散乱法による観測

超イオン伝導ガラスおよび超イオン伝導メルトに対し、中性子非弾性散乱・準弾性散乱を行い、動的構造を測定する。

(3) 超イオン伝導的振舞の発現メカニズム

Ag系超イオン伝導メルトを含む擬二元系熔融塩混合系の構造研究から、超イオン伝導的振舞いから生じると考えられる中距離構造の発現とAg濃度の関係性をとらえる。

4. 研究成果

(1) Ag_x(GeSe₃)_{1-x} ガラスおよびその熔融相について、Ge、Se、Agの各K-吸収端でのEXAFS測定を、韓国ポハン加速器実験所の放射光施設、3C1ポートに設置されたEXAFS分光器を用いて行った。図4は室温のガラス試料について測定された各吸収端でのEXAFSスペクトルの組成変化を、図5はx=0.565におけるAgのK-吸収端EXAFSスペクトルの温度依存性を表している。共有結合性の強いガラスであることを反映して、室温でのガラス構造は可動イオンAgの周辺環境を含めてもあまり大きな変化がないこと、一方、熔融相からの降温過程で、Agの周辺環境が大きく変化していくことが分かった。

また、SPring-8のBL04B2ビームラインに設置されたイメージングプレートを用いた中小角散乱測定を実施し、 $Q < 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域で散乱強度が、熔融相から成長する様子を観測した。

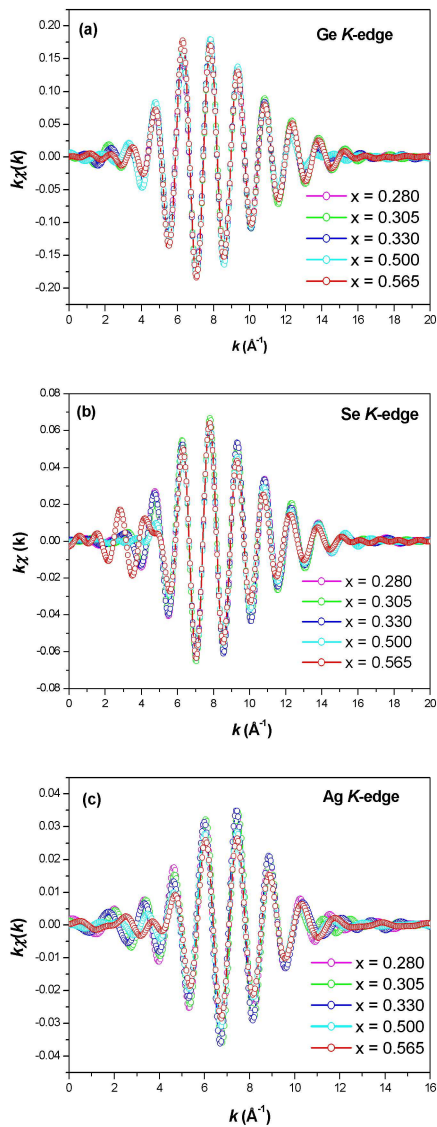


図 4. 第一近接のみをフィルターした $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ の室温での EXAFS シグナル (a). Ge-K edge (b). Se-K edge (c). Ag-K edge

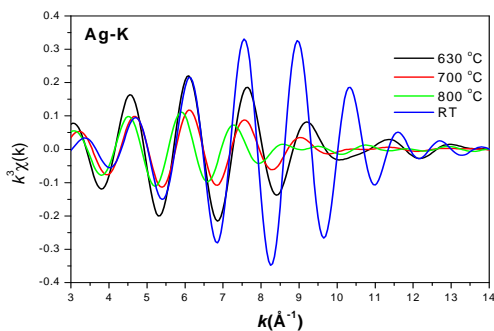


図 5 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ ($x=0.565$) の Ag K 吸収端 EXAFS スペクトルの温度依存性

さらに構造モデルの精緻化を進めるため、 $x=0.5$ の組成につき、室温の超イオン伝導ガラス状態の X 線異常散乱 (AXS) 測定を、フランス・グルノーブルの放射光施設 ESRF の BM02 ビームラインの縦型大型ゴニオを利用して実施した。残念ながら、装置側の大型ゴニオが設置されて間もない実験だったこともあり、すべての実験が成功という訳にはいかなかった。現在、利用できるデータを精査し、上記の EXAFS、小角散乱データも併せた構造モデリングを進めており、本科研費の成果導出には、もうしばらく解析時間が必要である。

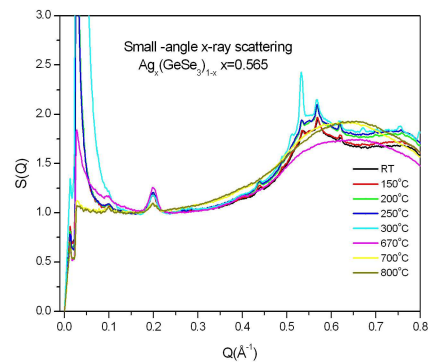


図 6 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ ($x=0.565$) の熔融相からの降温時における小角散乱強度の温度変化

(2) CuI の γ 相、 α 相 (超イオン伝導相)、熔融相について、中性子準弾性・非弾性散乱測定を、J-PARC の物質・生命科学実験施設に設置された冷中性子チョッパー分光器アマテラス (BL14) を用いて行った。図 7 は縦軸にエネルギー移動 (E meV)、横軸に運動量移動 (Q \AA^{-1}) に描いた散乱強度マップである。各マップの上方には、 $E=0$ の弾性散乱を中心にあるエネルギー幅で積分した強度の Q 依存性を示している。 γ 相は閃亜鉛型構造を取っており、音響型フォノンによる分散を持った集団励起が明瞭に見られる。 α 相では、アニオンは γ 相と全く同じ面心立方格子を形成するが、カチオンはその隙間を比較的自由に動き回っている。そのことを反映して、準弾性散乱の裾が広い Q - E 領域に現れている。一方、アニオン格子の振動によるフォノン準弾性散乱の裾と重なり分散は確認できない。マップ上方の弾性散乱スペクトルは、可動イオンによる液体に似た diffuse 散乱 (ハロー状の散乱) に鋭い結晶性のピークが重なっている。熔融相では弾性散乱 $E=0$ の位置に結晶性の鋭いピークはなくなり、ほぼ準弾性散乱のみのスペクトルとなる。図 8 は $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ ($x=0.5$) の室温での散乱強度マップを示している。ガラス物質特有の低エネルギー励起 (ボゾンピーク) と準弾性散乱の裾が重なって観測されている。静的構造から得られた構造モデルにポテンシャルを導入し、

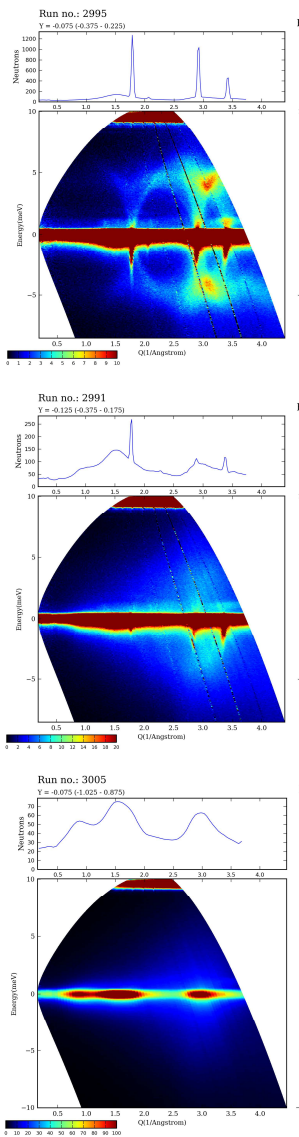


図7 CuI の中性子準弾性・非弾性散乱スペクトル。上: \sim -CuI 中: \sim -CuI 下: \sim -CuI

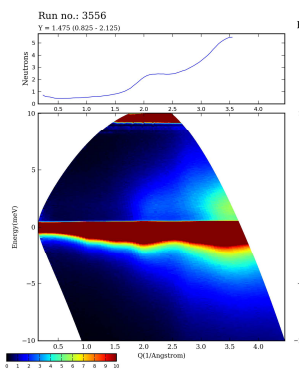


図8 $Ag_x(GeSe_3)_{1-x}$ ($x=0.5$) の室温での中性子準弾性・非弾性散乱測定。石英ガラス容器内の試料のスペクトル。

振動状態を計算することで、動的構造との比較が可能となるが、これは今後の研究展開の中で実現していく。

(3)Ag や Cu を含む超イオン伝導体は、熔融相においてもカチオンの超イオン伝導的な協動拡散を示唆する構造モデルが得られている。構造

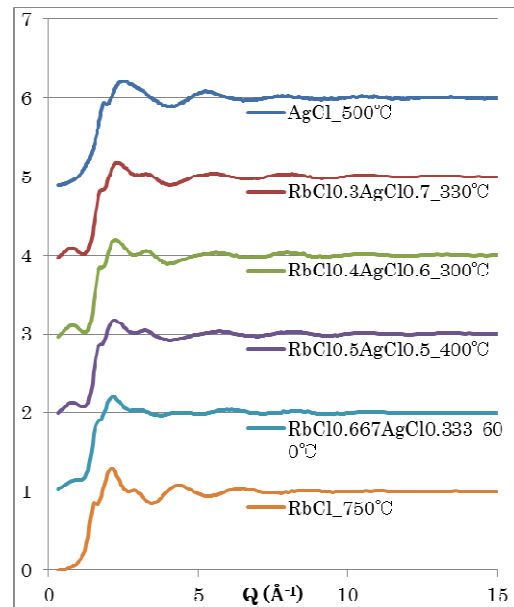


図9 熔融 RbCl-AgCl の構造因子。各組成の構造因子を縦方向に1ずつシフトしている。

因子の中の FSDP (first sharp diffraction peak) はガラス物質でしばしば観測される中距離秩序の指標であるが、熔融塩にはまれな FSDP を超イオン伝導メルトは有している。そこで、この成因を追及して、協動拡散がなぜ生じるかを調べることは、超イオン伝導性の本質を知る上で重要な研究である。超イオン伝導性を示す AgI と典型的なイオン性物質の RbI を混合した擬二元系熔融塩の構造因子には、FSDP が存在、RbI を 20% 含むとき FSDP の位置が低波数側にもっとも移動し中距離構造のスケールが最大になることが、すでに我々の先行研究で明らかになっていた。これは、固体相の $RbAg_4I_5$ が室温でも超イオン伝導性を示す結晶性物質であることから、Ag イオンの協動拡散を引き出す最適な数密度が存在する可能性を示唆していた。本課題では、ともに単体常圧では超イオン伝導性を示さない AgCl と RbCl の擬二元系熔融塩に着目して、SPring-8 の BL04B2 ビームラインを用いた X 線回折実験を行った。その結果、混合系では FSDP が存在することが分かった(図9)。この FSDP は、Ag-Ag 相関と Rb-Rb 相関により形成されていることを、分子動力学 (MD) シミュレーションにより突き止めている。RbCl-AgCl 熔融塩混合系では、この中距離構造形成に、Cl イオンの誘導分極が重要な影響を与えていることが、MD シミュレーションから分かった。一方 Rb-Rb 相関にも高次構造が形成されたことは非常に興味深い。

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. “Medium range correlation of Ag ions in

superionic melts of Ag_2Se and AgI by reverse Monte Carlo structural modelling – Connectivity and void distribution –”

S. Tahara, H. Ueno, K. Ohara, Y. Kawakita, S. Kohara, S. Ohno, and S. Takeda

J. Phys.: Condens. Matter **23** (2011) 235102 (12 pages). 査読あり

doi:10.1088/0953-8984/23/23/235102

2. Local Structure of S superionic Glass $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$, $x=0.565$; L.S.R. Kumara, Koji Ohara, Yukinobu Kawakita, Shinji Kohara, Pál Jóvári, Masanori Hidaka, Nark Eon Sung, Brigitte Beuneu and Shin'ichi Takeda; EPJ Web of Conference 15 (2011) 02007(5pp) 、査読あり
doi: 10.1051/epjconf/20111502007

[学会発表] (計7件)

1. 「カチオン交換された溶融貴金属ハライド：新たな中距離相関の出現とアニオン誘起分極効果」

田原周太

領域 6, 11 合同シンポジウム「液体の構造とダイナミクス - 複雑系に現れる規則性」招待講演

日本物理学会第 68 回年会 (広島大学)、2013 年 3 月

2. 「高エネルギー X 線回折実験による溶融 NaI-AgI 混合系の静的構造」

田原周太、島倉宏典、八尋惇平、川北至信、尾原幸治、小原真司、武田信一、深水孝則

第 118 回日本物理学会九州支部例会 (琉球大学)、2012 年 12 月。

3. 「誘起分極モデルを用いた溶融 RbCl-AgCl 混合系の古典分子動力学シミュレーション」

田原周太、川北至信、武田信一、深水孝則

日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学)、2012 年 9 月

4. “Structural study and Ag-Ag correlation in molten and glassy state of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ ”

L.S.R. Kumara, Koji Ohara, Yukinobu Kawakita, Pál Jóvári, Masanori Hidaka, and Shin'ichi Takeda

日本物理学会第 67 回年次大会 (関西学院大学)、2012 年 3 月

5. 「溶融 RbX-AgX 混合系 (X=Cl,I) の構造の比較」

田原周太、島倉宏典、脇阪有衣子、川北至信、尾原幸治、小原真司、深水孝則、武田信一

日本物理学会第 67 回年次大会 (関西学院大学)、2012 年 3 月

6. 「溶融 RbCl-AgCl 混合系の構造」

田原周太、島倉宏典、脇阪有衣子、川北至信、尾原幸治、小原真司、深水孝則、武田信一

日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山大学)、2011 年 9 月

7. 「回折・散乱法による非晶質材料の構造とダイナミクス」 川北至信

第 71 回応用物理学会学術講演会ランダム系フォトエレクトロニクス研究会企画「非晶質スペクトロスコープの最近の進展」シンポジウム招待講演 長崎大学、2010 年 9 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川北 至信 (KAWAKITA YUKINOBU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

J-PARC センター・副主任研究員

研究者番号： 50264015

(2) 研究分担者

武田 信一 (TAKEDA SHIN'ICHI)

九州大学・大学院理学研究院・名誉教授

研究者番号： 10111733

(3) 連携研究者

細川 伸也 (HOSOKAWA SHINYA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号： 30183601

(4) 連携研究者

田原 周太 (TAHARA SHUTA)

琉球大学・理学部・助教

研究者番号： 80468959