

令和 2 年 5 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05570

研究課題名(和文) ナノ多孔質系における加速イオンダイナミクスの分子動力学

研究課題名(英文) Molecular Dynamics of Enhanced Dynamics in Nanoporous Systems

研究代表者

巾崎 潤子 (Habasaki, Junko)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：10133331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質の系や、多孔質を含む複合系では、イオンのダイナミクスが著しく加速されることが実験的に知られているが、この機構は明らかでない。本研究では、ナノ多孔質リチウムシリケート系における加速ダイナミクスの機構解明のために分子動力学シミュレーションを行った。体積一定の条件で空孔を導入すると、密度の減少に伴って、リチウムイオンの拡散係数が一旦増加した。拡散係数の増加は、短時間領域から始まり、主にLiの周囲の酸素が作る配位多面体の構造(ケージ)が緩くなり、イオンが飛び出す運動の頻度が多くなるためであることが分かった。さらに密度が減少すると、ポイドが発達し、残りの部分はケージが固くなって拡散係数は減少する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔質系は、基礎分野、応用分野の両方でその重要性を増してきており、本研究の成果は、その理解に役立つものである。基礎分野では、物理学上の重要な未解決分野であるガラス転移の理解に寄与した。多孔質系はガラス転移を研究する上での新たな重要なプラットフォームとして用いることができる。特に空孔を導入することでイオンダイナミクスの変調や、関連するガラス転移の問題において、配位多面体によるケージングの果たす役割の重要性を浮き彫りにした。応用分野でも、空孔の導入は、ダイナミクスのコントロールに用いることができるので、軽くて伝導性の高い材料の設計やドラッグデリバリー材料の設計などに重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Experimentally, it is known that ion dynamics are significantly accelerated in a porous system or a composite system containing a porous matrix. However, mechanism of this was not clear. In this study, molecular dynamics simulations were performed to elucidate the mechanism of accelerated dynamics in nanoporous lithium silicate systems. When the holes were introduced under the condition that the volume was constant, the diffusion coefficient of lithium ions increased with the decrease of the density. It was found that the increase of the diffusion coefficient starts from the short-time region, where the structure (cage) of the coordination polyhedron mainly formed by oxygen around Li becomes loose, and the frequency of the ion ejection motion increases. When the density is further reduced, larger voids develop, and the cage hardens in the remaining part, and with this change the diffusion coefficient decreases again.

研究分野：物理

キーワード：分子動力学 ナノ多孔質 シリケートガラス 拡散係数 加速ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

多孔質系は、軽さ、マトリックスとしての性質、イオン伝導性などにおいて他の材料にはない特質を持っており、近年のナノテクノロジー特にナノイオニクスにおいて、実用的にも基礎的にも興味もたれている。

特に、多孔質の系（アルミナ、シリカ）を含む複合系などにおいてイオンの加速ダイナミクスがあることが実験的に報告されており、多くの実験的な研究が行われてきた。これらの系のアレニウスプロットは元の物質より傾きが小さい場合が多く見受けられる。つまり、多孔質系では低温で急激にダイナミクスが減少するフラジイル系のガラス転移とは逆の挙動が見られ、室温でも高イオン伝導性を示す軽い材料として、全固体電池などへの応用に非常に有用な物質群であるとみなせる。

しかし、その機構については起源の異なる多くの説があり明確でなかった。この状況については、我々のイオニクスについての著書[1]の中で詳しく述べている。このように、複数の可能な機構のうち、どれが主要因なのかを見分ける方法が必要とされている。このような状況下で、分子動力学 (MD) シミュレーションは系の構造やダイナミクスの詳細を知るための有用な手段であり、活用が望まれている。しかしながら、多孔質系の MD シミュレーションは主にシリカについて構造を調べるなどに留まっており、イオンを含む系のダイナミクスについての知見は限られていた。

2. 研究の目的

イオン伝導性ガラス（ケイ酸リチウムガラス）に空孔を導入して加速ダイナミクスの機構を明らかにする。また、ナノ多孔質にみられる大きなボイドの形成や自己修復過程などの関連した過程についてもその機構についての知見を得ていく。そのためには、種々の要因を分離して評価する必要があり、これによりイオンのダイナミクス自体の機構を明らかにし、動的不均一性などのガラス転移と密接に関係した挙動についても知見を得る。

従来、我々は、イオンダイナミクスや関連したガラス転移の機構において、配位多面体の構造やその変形や、イオンや粒子の協調運動とともに重要な役割を担っていることを指摘している。空孔の導入でこれらの特性を変調した場合についても配位多面体の構造解析や、協調運動の解析を行うことで、これらのそれぞれの効果がより明確になることが期待できる。

3. 研究の方法

空孔量の異なったイオン伝導性ガラスのモデルを複数用意してダイナミクスを調べ、空孔量とダイナミクスの関係を明らかにしていく。系としては代表的なイオン伝導性ガラスであるケイ酸リチウムのダイシリケートとメタシリケートを用いることとし、分子動力学シミュレーションを行う。加速が観測された場合には、加速機構における多くの可能な要因を分離して評価する。また、元の系にみられる動的不均一性が加速された系でどのように変調されるかについても知見を得る。

高温のメルトの急冷 (~1 K/ps 程度) によってガラス化した系の基本セルのサイズと粒子位置をスケーリングで徐々に広げることによって空孔を導入する。この方法は、シリカに関して適用例がある。ダイナミクスの温度依存性についても調べるが、600 K で作成した多孔質系の体積を保持したまま温度を変えて調べることで、温度だけの効果を分離する。系の密度と系の空孔量 (ポロシティ) との関係を確認して、系の密度の関数として拡散係数のケイ酸結果を整理した。また、それぞれの密度に対応する構造を調べることで、構造とダイナミクスを関連付ける。

これまでに、イオンのダイナミクスや、関連したガラス転移の機構において、配位多面体の構造とケーシングダイナミクスの重要性を指摘してきているので、これらの解析を多孔質系についても行う。また、二つの系を比較して協調運動を含めたダイナミクスの機構についての理解を深める。また、MD シミュレーションを行う際の拡張アンサンブルの影響について検討して、系の構造形成についての知見を得る。さらに、種々の複合系のモデルを用意し、系の平衡化などを進め、解析に供する。

さらに、NVE 条件で準平衡化した系を NPT 条件に切り替えて、系の応答を調べたところ系の自己修復が見られることが分かったので、この時間発展や温度の効果についても調べた。

4. 研究成果

リチウムシリケートのガラスに空孔を導入した系に関する分子動力学シミュレーションを行い、その結果を種々の方法で解析した。特に、加速機構におけるケーシングダイナミクスの重要性を明らかにできた。NVE 条件下で Li イオンにみられる加速ダイナミクスの機構、ボイドの生成を含む系の自己組織化の機構、それに続く NPT 条件での自己修復過程の機構について多くの知見を得ることができた。以下にこれらの各項目についての詳細を述べる。

4-1 加速機構と極大挙動

体積一定の条件下で系統的に空孔を導入した複数の系で系の密度を調べて空孔率との関係を確立したうえで、密度の関数として Li イオンの拡散係数を調べ、拡散係数に加速が見られること、および極大が生じることを予測した。また、拡散係数の温度依存性を調べてアレニウスプロットをしたところ、実験的に知られているような傾きの減少がみられた。物質 この機構を明

らかにするために、まず、イオンの軌跡を調べた。複合系ではイオンの加速を粒子表面などの境界領域で起こることを仮定している場合が多いが、本系での加速は空孔の境界ではなく、イオンが多い領域で起きている。また、周囲の酸素やケイ素の運動も活発になっていることが分かった。これはイオンを囲むケージが緩くなっていることを示唆している。イオンの平均二乗変位の時間依存性は、機構を知る上での良い指標となることが明らかになってきた。多孔質リチウムシリケートにこの方法を適応した結果、ケージングに対応する短時間領域から加速が始まっていることが分かった。つまり、ケージ構造が緩和しジャンプの頻度が増すことで加速が起きている。そこで、Li イオン周囲の酸素の配位数の分布や幾何学的な自由度を調べたところ、これと合致する結果が得られた。

また、極大より低密度側では、より大きいボイドが形成されるが、同時にネットワークの再編成により、他の部分のケージが固くなり、ダイナミクスが抑制されることが明らかになった。この過程は系の圧力、ストレステンソルの変化と密接に関係していることが明らかになり、系のストレス緩和が起こっているとしてその挙動が説明できた。さらに、イオンの協調運動やジャンプ経路の変化がどう影響するかについても知見を得ることができた。元の系に近い密度の領域では、わずかな空孔の導入で、べき的領域のダイナミクスが大きく変動した。

種々の複合系で見られるようなイオンの加速は、系に導入された不規則性のためであるという説明も従来されている。この効果は無視できないほど大きいですが、本研究ではガラスを出発物質として空孔を導入しているため、この効果は分離して扱っていることになる。

次に、元の系で見出して研究してきた動的不均一性が、空孔の導入でどのように変化するかを、非ガウス性パラメータや時空相関関数から明らかにした。空孔の導入でイオンが加速された系においても、ダイナミクスの動的不均一性は認められたが、元の系よりはガウス型に近づいた。近年、このような動的不均一性のガラス転移の機構との関係が議論されているが、空孔の導入で変調された系の挙動は、これらとの関連においても興味深く、ガラス転移研究のための新たなプラットフォームとして有用であることを指摘した。

4-2 自己修復過程

前節で述べた体積一定で準平衡化した多孔質系のケイ酸リチウム系に関し、さらに圧力一定の条件に切り替えてシミュレーションを行うと、系の自己修復が見られたので、その挙動についても検討した。系の圧力は、より短時間で常圧になるので、この自己修復過程は単に系が圧力でつぶされたものではない。また、この過程は、初期の温度に依存しない過程、べき的な挙動の過程、より遅い過程に分けることができた。

イオンの加速が報告されている多くの複合系は、多孔質のマトリックスを持つ場合が多く見受けられる。そこで、イオンリッチな層を厚くした層を持つ系や、塩を空孔に含ませた複合系のナノイオニクスについても検討を行い、興味深い知見を得た。

これらの研究結果については、多数の国際会議の招待講演 (Keynote, Plenary talks を含む) で発表したほか、著名な国際雑誌にも論文が掲載された。

関連した内容についてガラスの百科事典の章の分担執筆をした[2]。多孔質系を含む、複雑系のナノ構造とナノイオニクスの分子動力学についての著書 (英文、約 400 ページ) が Jenny Stanford 社から出版予定である[3]。

[1] Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors, Experiments, Theories, Simulations

Junko Habasaki, Carlos León, K. L. Ngai, Springer International (2016).

[2] Atomistic simulations of transport properties, J. Habasaki, in “Encyclopedia of Glass Science, Technology, History and Culture” Edited by P. Richet. Wiley (2020). 出版予定。

[3] Molecular Dynamics of Nanostructures and Nanoionics: Simulations in Complex Systems Junko Habasaki, Jenny Stanford Publishing Pte Ltd. (2020) 出版予定。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Habasaki Junko, Ngai K.L.	4. 巻 498
2. 論文標題 Heterogeneous dynamics in nanoporous materials examined by molecular dynamics simulations - effects of modification of caged ion dynamics-	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 364 ~ 371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Habasaki Junko, Ngai K. L.	4. 巻 121
2. 論文標題 Nearly Constant Loss (NCL) in Lithium Metasilicate Glass at Low Temperatures—Anisotropic and Dynamical Caging from Molecular Dynamics Simulations	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 13729 ~ 13737
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b03132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Habasaki Junko, Ngai K.L.	4. 巻 -
2. 論文標題 Heterogeneous dynamics in nanoporous materials examined by molecular dynamics simulations - effects of modification of caged ion dynamics-	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Non-Cryst. Solids	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 J. Habasaki
2. 発表標題 Self-organization and self-healing processes in porous silicates examined by molecular dynamics simulations (Keynote lecture)
3. 学会等名 Nanotechnology and MaterialScience Congress, Nanotech-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Habasaki
2. 発表標題 Heterogeneous Dynamics in porous lithium disilicate systems Examined by Molecular Dynamics Simulations,
3. 学会等名 3rd Global Congress & Expo on Materials Science & Engineering. (GCEMSE-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Habasaki
2. 発表標題 Molecular Dynamics Study of Enhanced and Heterogeneous Dynamics in Porous Lithium Disilicates
3. 学会等名 The ICG Annual Meeting 2018 (ICG2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Junko Habasaki
2. 発表標題 A Role of Caged Ion Dynamics for the Enhanced Diffusion in Porous Ionic Conductors, Junko Habasaki, San Carlos, Brazil, 9-12th July (2017).
3. 学会等名 3rd International Workshop on Molecular Dynamics Simulations of Glasses and Amorphous Materials (San carlos, Brazil) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Anna Gubarevich and Junko Habasaki
2. 発表標題 Long-Range Charge Order and Electrostatic Screening in Ionic Liquids and Concentrated Electrolyte Solutions
3. 学会等名 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (IDMRCS8) July23-28 Wisla, Poland (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Junko Habasaki
2. 発表標題 Molecular Dynamics of Ionic Transport in Nano-porous systems
3. 学会等名 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (IDMRCS8) July23-28, Wisla, Poland (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Junko Habasaki
2. 発表標題 On the Mechanism of the Enhanced Dynamics in Porous Lithium Silicates Examined by Molecular Dynamics Simulations
3. 学会等名 BIT's 6th Annual Conference of AnalytiX-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Edited by P. Richet (Junko Habasaki, An author of a chapter)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 1000
3. 書名 Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture 印刷中	

1. 著者名 J. Habasaki, C. Leon and K.L. Ngai	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer International	5. 総ページ数 600
3. 書名 Dynamics of glassy, crystalline and liquid ionic conductors	

〔産業財産権〕

〔その他〕

多孔質イオン伝導性物質における加速ダイナミクス
<https://www.researchgate.net/project/Molecular-Dynamics-Studies-on-the-Enhanced-Dynamics-in-Porous-Ion-Conductors>
Star search 巾崎 潤子
<https://search.star.titech.ac.jp/pursuer.act?k=HpYfkjydg&ssToken=02b69e019e6d77868d1121baf1ec1476&from=basic&page=&sort=&order=>
応化系ニューズー巾崎潤子助教が書籍「Dynamics of Glassy, ---」を出版
https://educ.titech.ac.jp/cap/news/2016_12/053060.html
ReserchGate Junko Habasaki
https://www.researchgate.net/profile/Junko_Habasaki2
東工大ニューズー創設100周年 平成29年度手島精一記念研究賞の授与式を挙
<https://www.titech.ac.jp/news/2018/040745.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----