

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24年 4月13日現在

機関番号：34428

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540313

研究課題名（和文） 超イオン導電体βアルミナの
イオンダイナミクスと可動イオン間多体効果研究課題名（英文） ION DYNAMICS AND MANY-BODY EFFECT BETWEEN MOBILE IONS
IN SUPER IONIC CONDUCTOR

研究代表者

神嶋 修（KAMISHIMA OSAMU）

摂南大学 理工学部・准教授

研究者番号：90321984

研究成果の概要（和文）： 単結晶 Agβアルミナを用いた偏光ラマン散乱実験により、結晶を構成するイオン間相互作用ポテンシャルの決定に成功した。この研究成果をもとに Agβアルミナの結晶格子模型をつくり、分子動力学計算を行うことで多体効果を含むイオン運動の可視化に成功した。これにより、超イオン導電体における可動イオン間多体効果の寄与について、次の結果を得た。① Ag イオンが互いに反発することで、つぎつぎとイオンが動き出す。② Ag-Ag 間反発エネルギーが大きいと、互いに押さえつけ合い動けなくなる。逆に反発エネルギーが小さいと、イオンの動きはあたかも液体のように泳動する。①と②の結論は互いに矛盾しているようであるが、イオン導電体における活性化エネルギーの起源を解明する手がかりとなった。本研究の結論として、イオン拡散の活性化エネルギーには、周囲の原子の配置に依存して決まる『静的』活性化エネルギーと、イオンが移動することで発生する『動的』活性化エネルギー、2つの要因から成り立つという新規概念を提案した。

研究成果の概要（英文）： Polarized Raman spectra of Agβ-alumina have been measured. The interatomic potentials were determined by a non-linear least square fitting between phonon eigenvalues from Raman and dynamical matrix calculation based on a Rigid-Ion model. A molecular dynamics (MD) calculation has been carried out using the model crystal of Agβ-alumina to understand the many-body effects for the fast ionic diffusion. We proposed a new insight into the super ionic conduction, that is, the activation energy for the ionic transport is composed of two kinds of elements; a "static" activation energy and a "dynamic" one. The static activation energy is the cost of averaged energy difference in the various structural configurations at equilibrium state. The dynamic activation energy is an additional energy required for the structural relaxation induced by the jump process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	300,000	90,000	390,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：フォノン物性

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会を形成するため、環境・エネルギー問題への取り組みが多岐にわたり進められている。しかしながら、風力・波力、太陽光発電で代表される自然エネルギーの場合、その時の気象条件に左右される不安定な発電量や電力システムの周波数変動要因となり導入にブレーキがかかっている。その欠点を補うため、水資源において山からの雨水を「ため池」に貯蔵して供給量や流量を安定化するように、電力の大規模貯蔵システムの開発が必須である。その鍵を握る物質が、固体でありながら液体なみの高いイオン伝導性を示す『超イオン導電体』である。

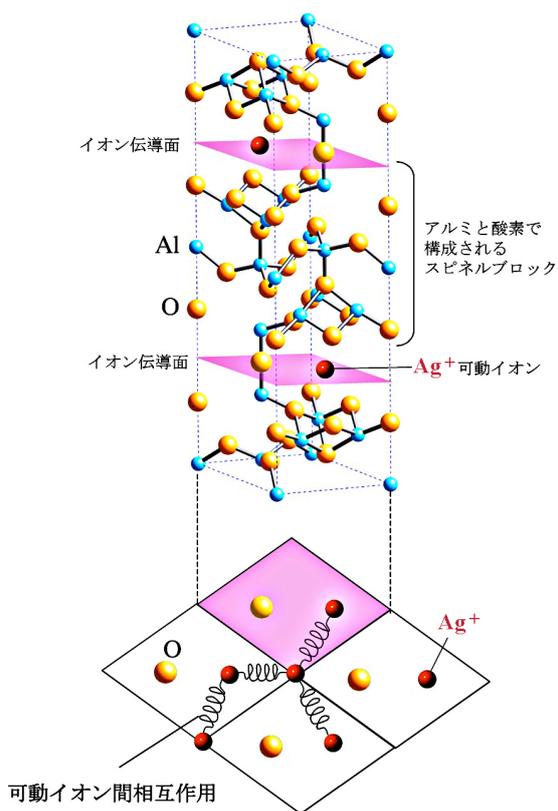


図 1. 超イオン導電体 Ag β アルミナとイオン間相互作用の模式図

βアルミナ(図1)に代表される超イオン導電体の異常に高いイオン伝導性については、可動イオンと格子振動との結合、可動イオン間の多体効果、特殊な電子状態など、様々な要因が提案されてきたが、単純化した理論計算以外には研究例は極めて少ない。理論的には、可動イオン間の多体効果を考慮すると、拡散の活性化エネルギーは小さくなるとする Sato-Kikuchi のモデルや Wang のシミュレーションなどが知られ、一方では Ngai

のカップリングモデルや Funke のモデルでは、逆に多体効果により活性化エネルギーは大きくなるとされる。これらは、互いに矛盾した描像で、ながらく議論されてきたが明かな説明は無かった。

2. 研究の目的

可動イオンどうしに働く多体相互作用を含むイオンのダイナミクスを検証するため、イオンが周囲から感じるポテンシャルを実験から決定する。得られた実験値をもとに、結晶格子模型をつくり、分子動力学計算(MD計算)から、イオンの運動を可視化することで、高速イオン伝導機構を明らかにすることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究は図2に示すように、次の段階を踏む。1) 偏光ラマン散乱測定により、格子振動の固有エネルギーを決定する。2) 長距離力を含んだ動力学行列を作成し、弾性定数および振動の固有エネルギー両方に最適化された2体間相互作用ポテンシャルを決定する。3) 得られたポテンシャルからβアルミナ結晶格子を作りMD計算を行う。この時、可動イオンどうしに働く多体相互作用をパラメータとして導入し、イオン拡散挙動を検証する。

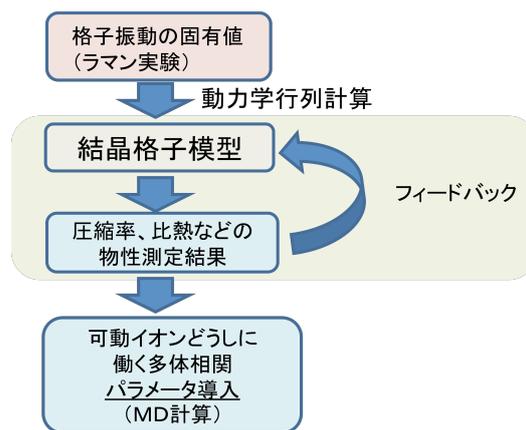


図 2. 研究方法の概要

4. 研究成果

超イオン導電体 Ag β アルミナの単結晶を用いた偏光ラマン散乱実験を行った。この実験から格子振動の基準モードの帰属と、その固有エネルギーを求めた。これよりイオン間相互作用ポテンシャルを 174×174 の動力学行列計算から見積もることに成功した。これは安定サイトでのイオンが感じる正確なポテンシャル曲率を与える。つぎに、求

めたイオン間相互作用ポテンシャルから分子動力学計算を行い、結晶全体の圧縮率を計算することでポテンシャルの深さを最適化した。格子振動の固有エネルギーと結晶の圧縮率をセルフコンシステントに一致させ、Ag β アルミナ結晶格子模型の精度を上げることに成功した。(図3)

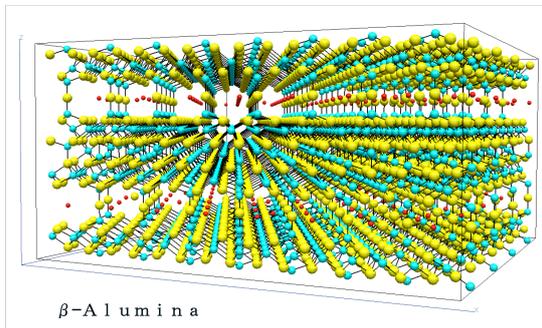


図3. 実験データをもとに構築した Ag β アルミナ結晶模型

図4に400psの間に可動イオンAgが移動した軌跡を赤のラインで示す。温度が低い状態では、安定サイト(BRサイト)で微小振動を行っているが、高温では、準安定サイト(aBRサイト)を介してイオンが移動していることが見て取れる。

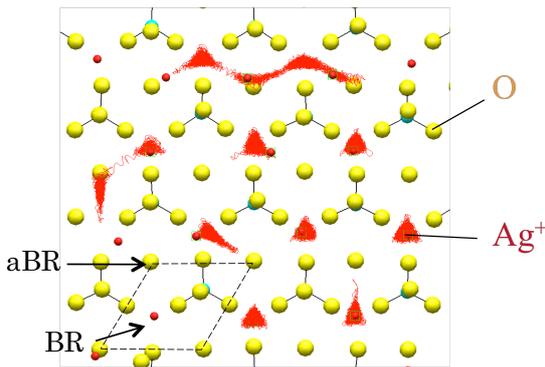


図4. 伝導面上での原子配置と Ag イオンの軌跡

次に、可動イオンAgどうしの2体間相互作用の反発エネルギーを変化させたとき、拡散係数の温度依存性を調べた。(図5) Ag-Ag間の反発が強い状態では、活性化エネルギーが大きくなり、自由な拡散を妨げる。一方、互いの反発が弱くなるに従い低温で拡散係数が増大し、非アレニウスの温度依存性をとることがわかった。イオンの分布状況を時間の追いながら観察した結果、次のことがわ

かった。

(1) 互いの反発が弱い状態では、イオンはほぼランダムに安定サイトと準安定サイトを行き来することが可能で、自由粒子的に拡散が広がっていく。

(2) 互いの反発が強いときには、相手の存在が少ないところを選択するため、安定サイトと準安定サイトに位置する一団に分かれ、数十Å程度の小さな分域を作る。したがって、Agイオンは個々に動くことができず、協同的に分域がスライドするような運動となり拡散しにくくなる。

これらの結果をもとに、一つの結論を導き出した。拡散の活性化エネルギーには、周囲の原子の配置に依存して決まる『静的』な要因と、イオンが移動することで発生する『動的』な要因から成り立ち、この2種類の総和でもって、活性化エネルギーを表す。種々のイオン導電体にあらわれる一見矛盾した動的機構は、2種類の要因のどちらかが強く表れた結果として説明することに成功した。

本研究で得られた成果は、単なる机上のモデルではなく、実体的な物質の物性測定結果に基づく計算から結論されたものであり、物性計測と計算機科学の絶妙な組み合わせの成果である。特に、この分野で永年の懸案であった超イオン導電体における可動イオン間の多体効果の寄与について、明確な結論を得た。

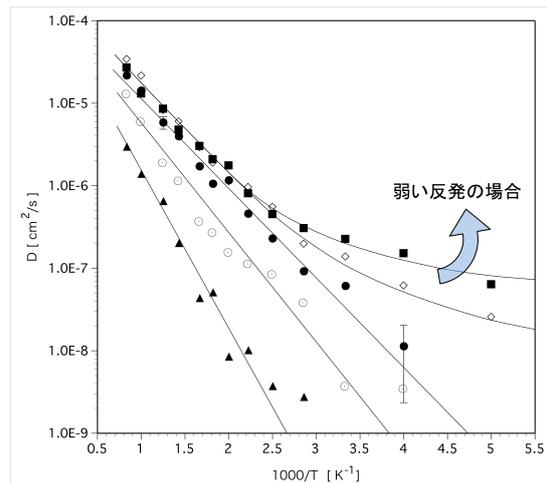


図5. 拡散係数 D [cm²/s] の温度依存性。

それぞれの記号は、Ag-Ag間の反発を変えたことを意味する。

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9件)

① O. Kamishima, K. Kawamura, T. Hattori and J. Kawamura

“A partial ordering of Ag and ionic diffusion in Ag β -alumina by MD calculation”

Solid State Ionics, 査読有り *to be published*

② O. Kamishima, K. Kawamura, T. Hattori and J. Kawamura

“Origin of activation energy in a superionic conductor”

J. Phys.: Condensed Matter, 査読有り, **23** (2011) 225404-225414.

③ O. Kamishima, Y. Iwai, T. Hattori, K. Kawamura and J. Kawamura

“Vibrational Analysis of Ion Dynamics in Ag β -Alumina by RAMAN and Molecular Dynamics Simulation”

J. Phys. Soc. Jpn, Suppl., 査読有り **A 79** (2010) 33-36.

④ S. Ochi, O. Kamishima, J. Mizusaki and J. Kawamura

“Investigation of proton diffusion in Nafion 117 membrane by electrical conductivity and NMR”

Solid State Ionics, 査読有り **180** (2009) 580-584.

〔学会発表〕(計7件)

① 神嶋修、河村雄行、服部武志、河村純一
「超イオン伝導における可動イオン間相互作用の役割」

日本物理学会, 2011年9月22日, 富山

② O. Kamishima, K. Kawamura, T. Hattori and J. Kawamura

“Origin of activation energy in superionic conductor”

第18回固体イオニクス国際会議, 2011年7月4日, ポーランド

③ 神嶋修、河村雄行、服部武志、河村純一
「超イオン伝導における静的活性化エネルギーと動的活性化エネルギーの新規概念」

日本物理学会, 2011年3月27日, 新潟

④ 神嶋修、岩井良樹、河村純一、服部武志、河村雄行

「MD計算による超イオン導電体 Ag β アルミナのポテンシャル障壁の起源II」

日本物理学会, 2010年9月24日, 大阪

⑤ 神嶋修、岩井良樹、河村純一、服部武志、河村雄行

「MD計算による超イオン導電体 Ag β アルミナのポテンシャル障壁の起源」

日本物理学会, 2010年3月23日, 岡山

⑥ O. Kamishima, Y. Iwai, T. Hattori, K. Kawamura and J. Kawamura

“Vibrational Analysis of Ion Dynamics in Ag β -Alumina by RAMAN and Molecular Dynamics Simulation”

第3回固体イオニクス物理国際会議, 2009年10月26日, 熊本

⑦ 神嶋修、岩井良樹、河村純一、服部武志、河村雄行

「MD計算による Ag β アルミナの格子振動と高速イオン拡散の研究」

日本物理学会, 2009年9月28日, 熊本

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神嶋 修 (Kamishima Osamu)

摂南大学・理工学部・准教授

研究者番号: 90321984

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし