

令和元年6月7日現在

機関番号：18001

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17766

研究課題名(和文) 新たな固体電解質の開発に向けた超イオン導電体の形成要因の研究

研究課題名(英文) Study on formation mechanism of superionic conductors

研究代表者

田原 周太 (TAHARA, Shuta)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号：80468959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：CuI-AgI混合系の液体状態から超イオン導電相にかけてのイオン伝導率や構造の測定を行い、分子動力学シミュレーションによる解釈を試みた。AgIとCuIの凝固時のイオン導電率の振る舞いは互いに異なり、アニオンの副格子の違いを反映していると考えられる。液体状態ではCuイオンはAgイオンを置換したような位置に存在しているが、AgとCuのサイズの差によって多少の違いがあることがわかった。その違いは、どちらのカチオンが多いかで異なる副格子を形成する原因になっていると考えられ、液体構造におけるカチオンの分布と、超イオン導電相におけるアニオンの副格子の形成について、関係性を明らかにできたと考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究分野の細分化によって、超イオン導電体と液体の研究は別々のものとして研究されがちであるが、本研究では溶融相から超イオン導電相へまたがった実験測定や、溶融相と超イオン導電相を結びつける構造情報に着目して研究や議論を進めることができた点に学術的意義を感じている。本研究の成果が物質合成などの現場で即、役に立つ情報ではないかもしれないが、この研究を発展させていくことにより、物質合成の指針のヒントが得られると信じている。

研究成果の概要(英文)：The structure and ionic conductivities of molten CuI-AgI mixtures are measured, and MD simulations are performed to interpret the experimental results. The conductivities of AgI and CuI shows different manner from liquid to superionic phase due to the difference of anion sub-lattice of the superionic phase. The difference in anion distributions around Ag and Cu ions in liquid phase would be an important factor to determine the anion lattice type in superionic solid solution of AgI-CuI system, which relates to the formation of the ionic conduction paths in superionic phase.

研究分野：不規則系物理学

キーワード：超イオン導電メルト 超イオン導電体 分子動力学シミュレーション 分極可能イオンモデル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

超イオン導電体は、固体の中で限られた種類のイオンだけが液体のように拡散できる物質であり電気伝導性を示すため、安全な全固体電池としての応用が期待されている。これまでに、本研究者は比較的単純な AgI や Ag₂Se などの Ag 系超イオン導電体を研究対象の軸として、高温液体状態でのイオン分布を、X 線や中性子のようないわゆる量子ビームの散乱実験と分子動力学 (MD) シミュレーションなどを併用しながら研究を行ってきた。このような Ag 系超イオン導電体の液体状態では、Ag イオン同士が小さな集団を作るようなふるまいが見られ、そのような集団の中距離の分布が構造因子の低波数側に first sharp diffraction peak (FSDP) と関係していることなどを見出してきた。このような Ag イオンの振る舞いは、MD シミュレーションを行う際にアニオンの分極可能イオンモデルを導入することで再現できるようになってきている。ここで分極可能イオンモデルとは、アニオンの変形によってアニオン内部で起こる電荷分布のバランスの崩れに相当する電気双極子モーメントを計算で考慮するモデルである。このとき Ag イオン同士の距離は、NaCl などの典型的な溶融塩のカチオン同士の距離に比べて極端に短くなっていることが特徴的な結果として得られている。このように、超イオン導電体の高温液体状態のイオン分布について、ある程度理解を深めることが出来てきているものの、それらの情報と超イオン導電相における拡散との関係性を突き詰めていくことが、超イオン導電体の本質を知る上での課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究では超イオン導電相を形成する CuBr や CuI-AgI 混合系に対し、溶融相から超イオン導電相への伝導率の変化や、融点直上の液体状態での原子配列を実験データと超イオン導電相での原子配列の関係性に着目することで、超イオン導電体の形成に関する情報を得ることを試みた。

3. 研究の方法

(1) イオン伝導率測定

ガラス管に 4 つの穴を開けて端子を接続できるようにした自作の特殊セルを用いて、4 端子法による測定を行った。粉末試料を充填したセルを自作の真空チャンバー中に設置した。端子線の酸化を防ぎ、かつ液体試料を大気圧下で測定できるように、不活性のアルゴンガスで置換した。チャンバーの周りにはカンタル線で作成したヒーターが設置してあり、その熱によって試料を溶かし、室温から 1000°C 程度までコントロールできる。液体になった後は、内部で生じる泡が測定妨げになることがあるので、アルミナ棒で試料を直接攪拌し、泡を逃がすことができるように設計している。

(2) 高エネルギー X 線回折実験および中性子回折実験

高エネルギー X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 ビームラインにおいて行った。ガラス管に真空封入した粉末試料を事前に琉球大学の実験室で溶かし固め、測定用にキャピラリーに真空封入した。SPring-8 では BL04B2 に設置されているリガク製の電気炉の内部に用意した試料をセットし、融点を越えた液体状態で X 線回折実験を行った。中性子回折実験は J-PARC の BL21 (通称 NOVA) で行った。中性子線はビームのサイズが X 線よりも大きいため、試料セルは X 線回折実験で用いたものよりも大きい石英キャピラリーを用いた。

(3) 分極可能イオンモデルを考慮した分子動力学シミュレーション

回折実験で得られた構造因子を解釈するために、MD シミュレーションをおこなった。シミュレーションは自作のプログラムを用いて、Vashishta-Rahman ポテンシャルを基本とし、各アニオンの周囲のイオン分布に応じて、全てのアニオンに電気双極子モーメントを計算し、それによって発生する新たな電場も考慮した。

4. 研究成果

(1) 溶融 CuI-AgI 混合系のイオン伝導率

CuI および CuI-AgI 混合系の溶融状態のイオン伝導率 σ を 850°C 付近の高温領域まで測定した。測定結果を図 1 に示している。AgI 単体の場合は超イオン導電相から溶融する時に σ が下がり、アルカリハライドなどの典型的な溶融塩とは異なる振る舞いを示すことが知られているが、CuI の σ は溶融とともに急激に上昇することが分かった。CuI の融点直上の σ は 1.8 S/cm 程度で、温度の上昇とともに単調に増加した。AgI を CuI に少量混ぜてもイオン伝導率の変化は小さいが、CuI の組成が 0.5 を下回ると大きく変化していく様子が観測された。

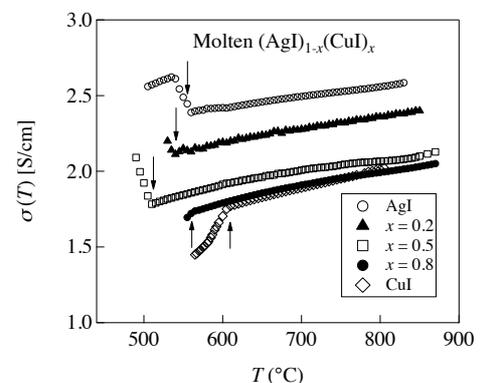


図 1 (AgI)_{1-x}(CuI)_x 混合系のイオン伝導率の温度依存性。矢印は融点を表す。

図2にはアレニウスプロットによって得られた活性化エネルギーの組成変化を示している。比較のために載せたRbI-AgI混合系の活性化エネルギーはRbの組成が大きくなると活性化エネルギーが大きくなり、イオン伝導しにくくなることわかるが、CuI-AgI混合系ではCuIの活性化エネルギーがAgIよりも若干高いが、RbI-AgI混合系ほどの急激な変化は見られず、AgとCuの周囲との結合が互いによく似ていることを示唆している。

(2) 熔融 CuBr の構造

図3に実験とMDによって得られた $S(Q)$ の比較を示す。測定した $S(Q)$ の $Q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にFSDPが観測された。実験で得られた $S(Q)$ の全体的な特徴はMDによって剛体イオンモデル(RIM)とPIMの両方から良く再現されたが、特にPIMの結果はFSDPの形成に成功している。このFSDPはCu-Cu部分相関のFSDPに由来している。図2のように、Cuイオンのみの分布に対する空隙を解析したところ、PIMでは全体の17%程度の体積を占めているのに対し、RIMでは3%程度であることが分かった。このことは、PIMの導入によってCuイオンの分布に大きな揺らぎが生じたことを意味している。このような大きな分布ゆらぎがFSDPの形成と関係していると考えられる。

(3) 熔融 CuI-AgI 混合系の構造

(AgI)_{0.8}(CuI)_{0.2}混合系の熔融状態に対して、大型放射光施設SPring-8のBL04B2において、高エネルギーX線回折(HEXRD)実験を行い、構造因子 $S(Q)$ を測定した。中性子回折データも得られているが、解析の途中である。また、Iイオンに対する分極可能イオンモデル(PIM)を考慮した分子動力学(MD)シミュレーションを行い、実験結果の解釈を試みた。図1に実験とシミュレーションの結果を示す。実験結果には $Q = 1 (\text{\AA}^{-1})$ 付近にFSDPが見られた。シミュレーションの結果は実験データをよく再現しているが、FSDPに関してはPIMを考慮した場合にしか再現できない。そのため、アニオンの分極効果が中距離秩序の形成を引き起こしていることがわかった。これまでに研究を行ってきたRbI-AgI混合系では、RbIの濃度に応じてFSDPの位置や高さが大きく変化することを観測していたが、CuI-AgI混合系では、Cuの組成に対して、わずかな変化しか見られず、CuとAgは混合の相性が良いことがわかった。このことは、研究成果(1)のイオン伝導率や活性化エネルギーの組成変化の結果とも矛盾せず、超イオン導電相でAgとCuの2種類のカチオンが同時に拡散可能であることと関わっていると考えら

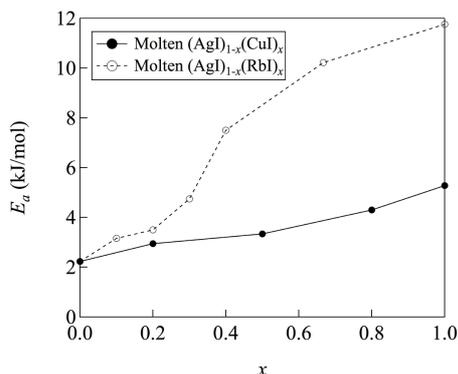


図2 (AgI)_{1-x}(CuI)_x混合系の活性化エネルギーの組成依存性。

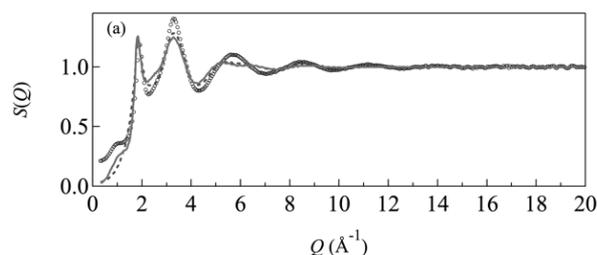


図3 熔融 CuBr(550°C)の構造因子。丸印が実験結果、実線と点線はそれぞれPIMとRIMの計算結果を表す。

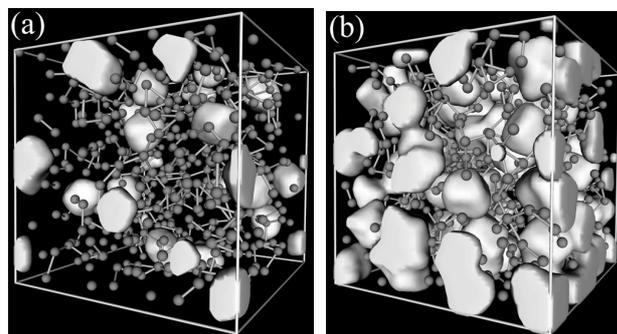


図4 熔融 CuBr の Cu イオンのみを取り出した時の空隙の分布。(a)と(b)はそれぞれRIMとPIMの結果を表す。

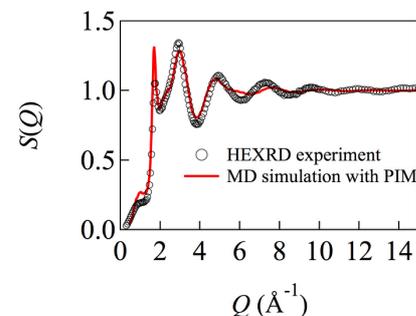


図5 熔融 (AgI)_{0.8}(CuI)_{0.2}混合系の構造因子。丸印と実線はそれぞれ実験結果とシミュレーションの結果を表す。

れる。また、Cu イオンの分布に着目すると、基本的には Ag イオンを置換したような位置に存在しているが、Ag よりも Cu のサイズの方が少し小さい分、まったく同じというわけではない。図 6 に Ag と Cu の周りのアニオンの配置の平均的な分布を示す。Ag の周りのアニオンの配位数はおよそ 5 である一方、Cu の周りでは 4 程度になっている。また I-Ag-I と I-Cu-I の角度にも違いが見られる。このことは、Ag イオンの多い組成でアニオンが BCC を形成し、Cu イオンの多い組成では FCC を形成することの原因になっていると考えられ、液体構造におけるカチオンの分布と、超イオン導電相におけるアニオンの副格子の形成について、結びつきを明らかにできたと考えている。

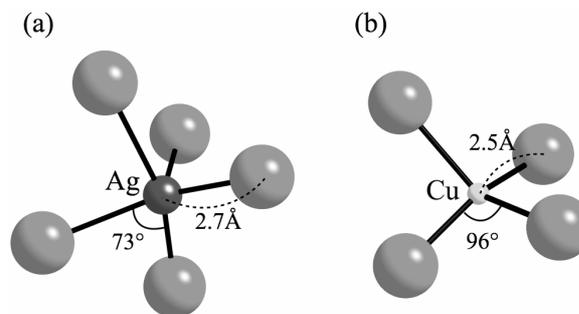


図 6 熔融 $(\text{AgI})_{0.8}(\text{CuI})_{0.2}$ 混合系中の Ag と Cu の周囲におけるアニオンの平均的な配置。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① [S. Tahara](#), H. Shimakura, S. Ohno, and T. Fukami, Ionic conductivities of molten CuI and CuI-AgI mixtures, EPJ Web Conf., 査読有, 151, 2017, 04005 (1-5)

[学会発表] (計 7 件)

- ① [田原周太](#), 島倉宏典, 深水孝則: 熔融 $(\text{AgI})_{0.8}(\text{CuI})_{0.2}$ 混合系の X 線回折実験および分子動力学計算, 日本物理学会第 74 回年次大会, (2019. 3), 九州大学.
- ② [田原周太](#) (招待講演): シンクロトロン放射光を使った熔融塩の構造測定と分極可能イオンモデル, 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター 講演会 (2018. 12), サンメッセ鳥栖.
- ③ [田原周太](#), 川北至信, 島倉宏典, 池田一貴, 大下英敏, 金子直勝, 大友季哉, 深水孝則: 熔融 CuI-AgI 混合系の中性子回折実験と分子動力学計算, 日本中性子科学会第 17 回年会 (2017. 12), 福岡大学.
- ④ [S. Tahara](#) (招待講演), H. Goya, K. Ohara, H. Shimakura, Y. Hiraoka, I. Ohbayashi, and T. Fukami: Anion polarization effects on intermediate-range ordering in molten CuBr, Energy, Materials, Nanotechnology Meeting on Computation and Theory 2017 (2017. 11), (Dubai).
- ⑤ [田原周太](#), 呉屋秀樹, 尾原幸治, 島倉宏典, 深水孝則: 熔融 CuBr に対するアニオン分極効果, 第 72 回日本物理学会, (2017. 3), 大阪大学.
- ⑥ [田原周太](#), 島倉宏典, 大野智, 深水孝則: 熔融 CuI および CuI-AgI 混合系のイオン伝導率, 日本物理学会 2016 年秋季大会, (2016. 9), 金沢大学.
- ⑦ [S. Tahara](#), H. Shimakura, S. Ohno, and T. Fukami: Ionic conductivities of molten CuI-AgI mixtures, The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, (2016. 9), Germany (Bonn).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。