

令和元年6月5日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03903

研究課題名(和文)量子ビームと理論の連携による革新的イオン伝導不規則構造材料創製基盤の構築

研究課題名(英文) Quantum beam science and theoretical cooperation for innovative fast-ion conductive structurally-disordered materials

研究代表者

臼杵 毅 (Usuki, Takeshi)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：70250909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：高イオン伝導性ガラス物質において、ガラス構造とイオン輸送現象との相関を調べることは、不規則なガラスにおける高イオン伝導性発現機構を解明する上で重要となる。我々は、貴金属ハライドを添加したカルコゲナイド系を研究対象に選び、イオン輸送特性の調査および量子ビームを駆使したガラスネットワーク構造に対する精密構造研究を進めた。その結果、可動イオンの伝導経路の可視化に成功した。その伝導経路は、ガラスネットワーク構造と微視的に二相分離状態にあり、可動イオンであるAgイオン同士が近接して協働していること示す重要な知見を得た。加えて、イオン伝導に最適な不規則性が存在する可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ガラス材料における室温での高イオン伝導性の発現にはガラス構造が密接に関係し、イオン伝導に最適な不規則性が存在することが明らかとなった。この不規則性を積極的に制御することでイオン伝導に最適な材料を設計するという革新的イオン伝導材料開発への設計指針が提言されている。また、本研究の手法は、他の様々な不規則材料における基礎研究にも大きなブレークスルーを与える。

研究成果の概要(英文)：Structure modelling of AgI-doped chalcogenide glasses have been performed by the reverse Monte Carlo technique using data sets of neutron, high energy X-ray diffraction and anomalous X-ray scattering experiments in order to construct the detailed three-dimensional structure of the system. It was demonstrated that the structure model for the present glasses is microscopically phase-separated into a pseudo-binary mixture of host network matrix and distorted AgI-related units where mobile Ag ions are correlated each other within a short length scale, indicating the cooperative motion of mobile ions in the conduction pathways. Cooperative correlation of mobile ions would be strongly related to the improvement of ionic migration in the present systems.

研究分野：不規則系物性物理化学

キーワード：イオン伝導性ガラス 量子ビーム X線異常散乱 中性子散乱 構造モデリング イオン伝導経路 固体イオニクス 高イオン伝導材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体におけるイオン伝導向上の手法としてガラス化が有用であることが注目されている。例えば、Li-P-S系 Liイオン伝導ガラスなど、次世代の完全固体電池の開発において研究が盛んである。しかし、Li系の伝導度の値は頭打ちというのが現状である。その理由は、そもそも「ガラス化することでなぜ高イオン伝導性が発現するのか?」という根本的な問題が未解明のため、新規材料の開発も手探り状態だからである。この状況を打破し、革新的イオン伝導材料の創製のためにも、ガラス中でのイオン伝導機構の全容解明が極めて重要となる。ここで極めて重要となる点は、可動イオン周囲の不規則性と、これらが連結して形成されるガラスの中距離・長距離の構造である。研究代表者らは、液体やアモルファス等の不規則構造材料に対する量子ビーム(放射光や中性子)を用いた構造研究を精力的に行ってきた。また、分担者の安仁屋は、可動イオンの結合性の揺らぎがイオン伝導の発現に重要であるということを提唱している。これら実験と理論の成果を深化・連携させることにより、ガラス系でのイオン伝導機構の全容解明に向け、壁を突破できると確信し、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、高イオン伝導ガラスに対する先端量子ビーム実験と理論再構築を連携させ、不規則性や結合揺らぎと輸送特性との相関に関する本質を得ることを目指す。その実現のために本研究で実施する具体的な研究ポイントは、以下の通りである。

- (1) 量子ビームを最大限に活用して、これまで全く明らかにされていない中距離・長距離のイオン伝導ガラス構造を元素選択的に直接得る。そのための実験環境整備を精力的に実施する。
- (2) 元素選択三次元構造モデリングを開発し、ガラス中のマトリックス構造及び可動イオン周囲のイオン伝導経路を可視化する。
- (3) 不規則性と輸送現象との相関に関する理論の検証を実施し、不規則なガラス中をイオンが高速で移動できるメカニズムを検討する。
- (4) 革新的イオン伝導材料の開発における学術的指針を提案する。

3. 研究の方法

研究ポイント ~ に沿って、次のような研究方法をとり研究を進める。第一に、本研究遂行の要となる元素選択 X線異常散乱実験環境の整備に着手する。ここでは、吸収端が高エネルギーとなる元素にも対応し、より高エネルギー領域をカバーする高強度 X線の利用が可能なビームラインでの元素選択異常散乱実験環境の整備を精力的に進める。元素選択 X線異常散乱実験は、数%程度の異常分散項の差を利用するため、試料からの弾性散乱強度を正確に観測する必要がある。そのためには、アナライザー結晶を用いて弾性散乱強度を高精度に分光し観測する手法が有効である。これと並行して、対象試料に対する物性測定(電気伝導度測定、熱物性測定など)を実施する。その上で、対象試料に対する元素選択 X線異常散乱実験を開始する。同時に、他の量子ビーム実験(高エネルギー X線回折実験、中性子回折実験、EXAFS 実験など)を実施し、高精度な構造データの取得を進める。次に、これらの量子ビームデータを最大限に活用した深化型三次元構造モデリング研究を開始する。不規則系の構造モデリング法としては、散乱実験で得られた構造情報から三次元構造を推定できるツールとして逆モンテカルロ(RMC)法が最適である。異常散乱実験データを用いた信頼性の高いモデリングを行うための最適な計算条件を導き、イオン伝導経路の可視化に有効な深化型構造モデリングを実現する。これと同時に、不規則性とイオン輸送に関する理論構築の議論を深める。

4. 研究成果

まず、輸送特性について振り返る。一例として、AgI-As₂Se₃系における電気伝導度の温度依存性を図1に示す。黒印はガラス質のもの、白抜き印は対応する結晶化物のデータである。ガラス質の伝導度は、AgI添加量とともに指数関数的に増加する。また、40mol%AgI以上の組成では、ガラス化物の伝導度は対応する結晶化物の値より高い。これらの組成では、イオン輸率はほぼ1であり、良好なAgイオン伝導体である。さらに、結晶化物に見られる150 付近の - 相転移現象は、ガラス状態では見られない。これらのことから、高温相で安定な結晶 AgI 類似の高イオン伝導状態が、AgI 添加カルコゲナイドガラス中では室温においてすでに実現している。次に、AgI-As₂Se₃系のガラス化進行に伴う伝導度変化を図2に示す。ガラス化完了40 h 試料のイオン伝導度は、液体急冷法による結果と良く一致する。興味深いことに、XRD 的には結晶ピークが残っているミリング初期の段階で、イオン伝導度が2桁程度急上昇する。特に、40 mol.% AgI 組成では、ガラス化完了よりミリング初期2 h においてイオン伝導度が最大値を示す。これらの結果は、ガラス化の完了が達成されなくても、系の不規則性が増加することで Ag イオン伝導性が発現すること、さらにはイオン伝導度が最高値を示す最適な不規則性が存在することを示唆している。

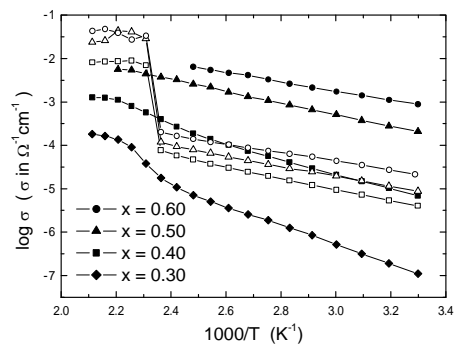


図 1. AgI-As₂Se₃系の電気伝導度 (黒：ガラス試料、白：結晶化試料)。

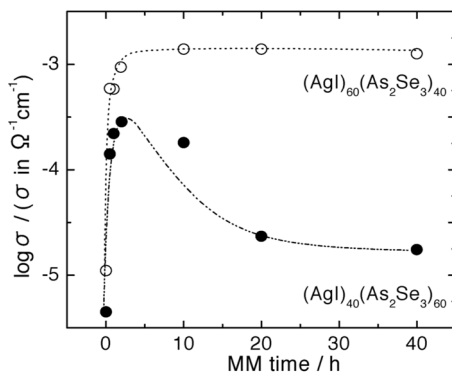


図 2. 電気伝導度のミリング時間依存性。

次に、構造面の結果について整理する。図 3 に高エネルギー X 線回折実験で得られた $(\text{AgI})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ 系ガラスの二体分布関数 $g(r)$ を示す。純 As_2Se_3 ガラスでは、第 2 ピークと良く分離した第 1 ピークが 2.4 \AA 付近に観測される。AgI 添加とともにこのピークは減衰し、これとは逆に 2.8 \AA 付近に新たなピークが成長する。同時に、第 2 配位圏の $4\text{-}5 \text{ \AA}$ 付近の成分が増大する。これらの新しい相間は、結晶 AgI 中の Ag-I あるいは I-I 相間距離 ($r_{\text{Ag-I}} \cong 2.81 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{I-I}} \cong 4.3 \sim 5.1 \text{ \AA}$) と一致する。このことは、 $(\text{AgI})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ 系ガラス中では、 $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ ガラスネットワークと分離する形で AgI 領域が存在し、その中の Ag 周囲の環境構造は結晶 AgI のものと類似していることを想像させる。 2.8 \AA 付近の新たなピークが Ag-I 相間によるものとして解析を進めると、60mol%AgI 組成において Ag-I 距離は結晶よりも若干短く、配位数は 3.2 まで減少していることがわかる。次に、AgI-As₂Se₃ 系ガラスに対する Ag-K 吸収端での EXAFS 実験から得られた動径構造関数 $F(R)$ には、 2.5 \AA 付近に Ag-I 相間による単独ピークが観測され、そのピーク位置は、ガラスにおいては結晶 AgI よりも僅かに短距離シフトする。配位数に比例するピーク強度は、ガラス状態では大幅に減少しており、X 線回折実験結果と同様な傾向が得られている。これらの結果から、ガラス中では AgI の 4 配位構造は大きくゆがみ、1 副格子の I-I 中距離構造もかなり乱れていることを示していると考えられた。

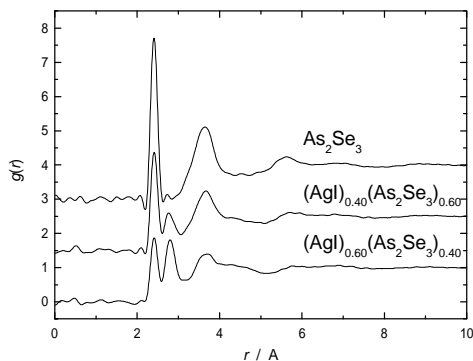


図 3. 高エネルギー X 線回折実験で得られた $(\text{AgI})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ 系ガラスの二体分布関数。

次に、欧州放射光施設 ESRF および SPring-8 で行った X 線異常散乱実験により得られた 60mol%AgI 組成ガラスの部分構造因子 $S_i(Q)$ を図 4 に示す。破線が実験で得られた部分構造因

子 $S_i(Q)$ で、実線は後述する構造モデリングでの再現結果である。Ag、As、Se 周囲の部分構造の実験的導出に成功しており、構造モデリングの精度の向上に大いに寄与する。ちなみに、Ag 周囲の部分構造因子は、対応する溶融塩と類似しており、可動イオン周囲の不規則性の類似性がうかがわれる。

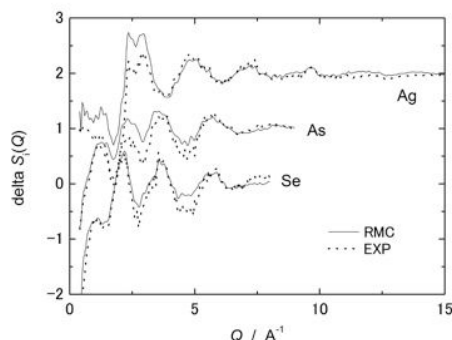


図 4 . X 線異常散乱実験で得られた As, Se, Ag 部分構造因子 (破線は、逆モンテカルロ法により計算された部分構造因子)。

詳細なガラスの三次元構造を可視化する目的で、中性子および X 線回折実験データに対する RMC 構造モデリングを行った。60mol%AgI 組成ガラスの三次元構造モデルを図 5 に示す。添加された AgI は、 $AsSe_{3/2}$ ガラスネットワーク間に微視的な二相分離状態で溶け込むことが確認された。また、Ag イオン周囲の不規則性の度合いがかなり高く、歪んだ AgI 構造単位の連結による Ag イオン伝導パスが形成されていることが分かった。この特徴は、X 線異常散乱実験データを加えたモデリングでも確認された。一方、X 線異常散乱実験データの付加により、可動 Ag イオン周囲の構造の特徴が明瞭化されることが分かった。X 線異常散乱データを付加したモデリングにより可視化された可動 Ag イオンのスナップショットを図 6 に示す。可動 Ag イオン同士が 3 以下の距離に近接して分布している様子が観測されている。

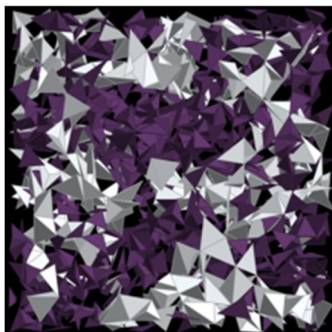


図 5 . 逆モンテカルロ法により得られた $(AgI)_{0.6}(As_2Se_3)_{0.4}$ ガラスの三次元構造 .

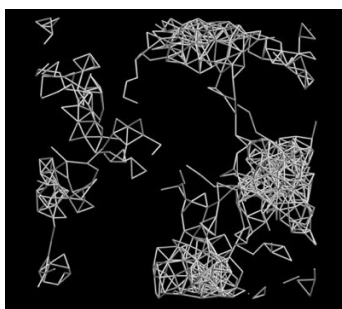


図 6 . 逆モンテカルロ法により得られた $(AgI)_{0.6}(As_2Se_3)_{0.4}$ ガラスの可動 Ag イオンの分布 .

このように、Ag 周囲の元素選択部分構造情報を持った X 線異常散乱実験データを付加することで、イオン伝導パス中での可動イオンの近接分布が明瞭化されることが分かった。近距離の Ag イオン同士の連結状況を解析したところ、X 線異常散乱実験データを付加した場合、ほぼ全ての Ag イオンが近距離に連結している結果が得られた。Ag イオン同士の角度分布も、異常散乱データを付加した方が明瞭な分布を示す (図 7)。このことは、ガラス中で可動 Ag イオンは互いに近距離に分布し、孤立して拡散するのではなく協働運動を行っていることを示唆しているものと思われる。室温結晶相には存在しない Ag-Ag 近距離相関を生じていることが、本系の高いイオン伝導特性発現と極めて密接に関連していると思われる。

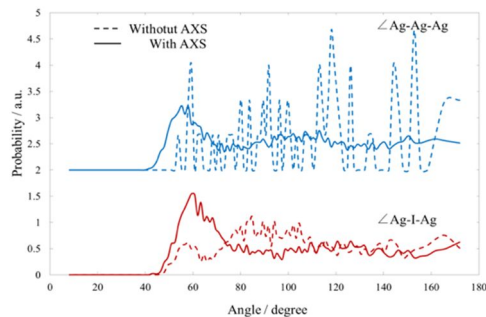


図7. 可動Agイオンが関係する角度分布.

関連して、X線異常散乱実験データを付加した構造モデリングを精査している中で、IとSeの両方に結合したAgが多数存在する可能性が示唆されつつある。微視的な2相分離状態である場合でも相の境界領域が存在するので、そこではIとSeの混合結合状態となるAgイオンが存在してもおかしくない。ガラス化完了よりミリング初期においてイオン伝導度が最大値を示す40 mol.% AgI組成の特異な現象も、混合結合状態となるAgイオンの存在が関与しているのかもしれない。さらなる検証が必要であるが、混合結合状態のAgイオンの存在は、イオン伝導度の向上に関するもう一つの重要な（あるいは最も根本的な）ポイントとなる可能性を秘める。

これまでをまとめると、(1) AgIは As_2Se_3 ガラスネットワーク中で2相分離的に分布し、3次元的連結によるイオン伝導パスが形成される。同時に、(2) 可動イオン周囲の不規則性の導入とともにAg-Ag近距離相関が生じ、可動イオンの協同運動による高い伝導性を引き起こす。ここで(3) 混合結合状態のAgイオンが多数存在する可能性、および(4) 不規則性には最適値が存在する可能性が示唆される。これらの特徴が、ガラス化による高イオン伝導性発現と密接に関連していると結論付けられる。本研究により、高イオン伝導性材料の開発において、イオン伝導に最適な不規則性を制御することが極めて有用であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

1. Masaru Aniya, Bonding character and ionic conduction in solid electrolytes, Pure and Applied Chemistry, 2019, doi: 10.1515/pac-2018-1220.
2. Masaru Aniya and Masahiro Ikeda, Analysis and Characterization of the Transition from the Arrhenius to Non-Arrhenius Structural Relaxation in Fragile Glass-Forming Liquids, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 132 (2018) 835-842, doi: 10.1007/s10973-018-6976-6.
3. K. Ohara et al., Time-resolved pair distribution function analysis of disordered materials on beamlines BL04B2 and BL08W at SPring-8, Journal of Synchrotron Radiation, 26 (2018) 1627-1633, doi: <https://doi.org/10.1107/S1600577518011232>.
4. S. Shiotani, K. Ohara, H. Tsukasaki, S. Mori, and R. Kanno, Pair distribution function analysis of sul de glassy electrolytes for all-solid-state batteries: Understanding the improvement of ionic conductivity under annealing condition, Scientific Reports, 7 (2017) 6972, doi: 10.1038/s41598-017-07086-y.
5. Masahiro Ikeda and Masaru Aniya

〔学会発表〕(計70件)

1. K. Ohara, Time-resolved pair distribution function analysis for the crystallization of glassy sulfide electrolytes, PDF workshop at SPring-8, 2019
2. 小野寺陽平, 中島広志, 福永俊晴, 量子ビーム実験・構造モデリングによるNa-P-S系超イオン伝導体の構造解析, 日本セラミックス協会2019年年会, 2019
3. T. Usuki, Topological ordering in structurally disordered materials, 平成30年度化学系学協会東北大会, 2018
4. M. Aniya, Bonding Character and Ionic Conductivity in Solid Electrolytes, 13th International Conference on Solid State Chemistry, 2018
5. S. Tahara, K. Shiroma, H. Shimakura, T. Fukami, T. Usuki, Structural modelling for $(Ag_2Te)_x(AsTe)_{1-x}$ glasses by a combination of reverse Monte Carlo modelling and density functional theory, The 4th EMN Meeting on Computation and Theory, 2018
6. T. Usuki, H. Ichijo, Y. Onodera and M. Aniya, Glass structure and characteristic connectivity of mobile ions in fast ion-conducting chalcogenide glasses, The 21st International Conference on Solid State Ionics, 2017
7. M. Aniya and M. Ikeda, Concept and Applications of the Bond Strength-Coordination Number Fluctuation Model of Viscosity, Collaborative Conference on Materials Research, 2017

8. K. Ohara, and S. Shiotani, Structural study of sulfide glassy electrolytes for all-solid-state batteries, 2nd International Conference on Applied Crystallography, 2017
9. T. Usuki, Topological ordering in structurally disordered materials, Workshop on physics and chemistry in solid state ionics, 2016
10. M. Aniya, M. Ikeda, Sahara, Non-Arrhenius Ionic Conductivity of Solid Electrolytes: A Theoretical Model, 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2016
11. K. Ohara et al, Structural study of the electrolyte material $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses at SPring-8, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 2016
12. 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

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：安仁屋 勝

ローマ字氏名：Aniya Masaru

所属研究機関名：熊本大学

部局名：大学院先端科学研究部（理）

職名：教授

研究者番号（8桁）：30221724

研究分担者氏名：尾原 幸治

ローマ字氏名：Ohara Koji

所属研究機関名：公益財団法人高輝度光科学研究センター

部局名：利用研究促進部門

職名：主幹研究員

研究者番号（8桁）：00625486

研究分担者氏名：田原 周太

ローマ字氏名：Tahara Shuta

所属研究機関名：琉球大学

部局名：理学部

職名：准教授

研究者番号（8桁）：80468959

研究分担者氏名：小野寺 陽平

ローマ字氏名：Onodera Yohei

所属研究機関名：京都大学

部局名：複合原子力科学研究所

職名：助教

研究者番号（8桁）：20531031

(2)研究協力者

ローマ字氏名：Eugene Bychkov, Laszlo Pusztai

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。