

2-4 超イオン導電性物質の イオン・電子のダイナミクスの新展開

—イオン・電子複合量子物性—

●代表者 望月章介 (物理・応用物理, 教授)

●分担者 浅地哲夫 (化学, 教授)

石田 浩 (物理・応用物理, 教授)

藤森裕基 (化学, 専任講師)

鈴木浩一 (化学, 助手)

【研究の概要および結果】

イオンが固体内で電子と同程度の高い移動度で運動できる超イオン導電体は燃料電池やエネルギー関連材料, 感光材料, センサー材料の基礎として, 我が国はもとより欧米諸国で精力的に研究され, その重要性は益々と高まっている。従来はこの超イオン導電体として結晶物質を対象とする事が多かったが, 最近では例えば AgI-AgPO_3 ガラス系, $\text{AgI-Ag}_2\text{MO}_4$ (M:Mo,W,...) ガラス系のようなガラス物質の超イオン導電体やまた例えば $\text{AgI-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ のような表面・界面効果を利用した超イオン導電体の開発が主流となりつつある。これはガラス状や界面効果を利用したタイプの超イオン導電体の方が結晶固体のそれよりも加工性・応用性が高く, 室温近傍での電気的特性が優れていると予想される為である。そして, なぜある系で超イオン導電性が出現するのか?それがイオン結合・共有結合の不安定性に由来するのか?, 高移動度イオン系と電子系より成る複合集団運動モードタイプのダイナミクスが実現しているのではないのか?等の基本的問題は未解決のままである。今後, 室温で安定に超イオン導電機能を有する新しい超イオン導電体群を探索するにはこれら点が解明されなければならない。

この研究では超イオン導電性ガラス・複合材料の基礎物性の解明と新しいタイプの超イオン導電体物質を探索し, 『イオンと電子が複合してつくる複合量子物性と応用』という新しい研究分野を開発する事を目的とする。

①本研究で解明する事柄

超イオン導電体ガラス, 表面・界面タイプ複合超イオン導電体について

- (1) 可動イオン系のダイナミクスの解明
- (2) 電子・可動イオン系の集団運動モードの検出

②結果

1. Ag_2WO_4 超イオン導電ガラス

X線回折実験, フォトルミネッセンス (PL) スペクトル, PL励起スペクトル, 時間分解PLスペクトル等の測定により, このガラスの高いイオン導電性はガラス中に室温凍結された超イオン導電相に起因したものである事を明らかにした。なお, 予定していた核磁気共鳴法による Ag^+ イオンの移動度は現在進行中である。

2. $\text{AgI-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体

X線回折実験, フォトルミネッセンス (PL) スペクトル, PL励起スペクトル, 時間分解PLスペクトル等の測定により, この複合体中の AgI ドメインは Ag^+ の供与体である $\cdot\text{AgI}$ と Ag^+ の受容体である $\cdot\text{AgI}$ のメゾスコピックなヘテロ接合構造となってこれが空間電荷効果と協同して高いイオン導電性を発現していると結論された。

3. AgI-anatase 複合体

X線回折実験, フォトルミネッセンス (PL) スペクトル, PL励起スペクトル, 時間分解PLスペクトル等の測定により, この複合体中の AgI ドメインは Ag^+ の供与体である $\cdot\text{AgI}$ と Ag^+ の受容体である $\cdot\text{AgI}$ のメゾスコピックなランダムなヘテロ接合構造となってこれが空間電荷効果と協同して高いイオン導電性を発現していると結論された。

4. 熱的測定

AgI-AgPO₃ ガラスについて比熱測定と示差熱解析を10Kから400K近くまでの温度範囲で行い，構成物質AgIの超イオン導電相転移近傍で異常と永続せる発熱現象を観測した。この点について現在解析中。

③残された問題

電子・可動イオン系の集団運動モードの検出，特にイオン系の運動に引き込まれた電子系の状態の検出について，残念ながら現時点で集団運動モードの検出はできておらず継続して研究中である。

③新しい現象の発見

AgI-anatase 複合体及びAgI-ZnO 複合体で紫外光に誘起された逆行可能なスペクトル変化現象を発見した。この現象は新しいセンサー材料の可能性を秘めており，Journal of Physics: Condensed Matter と Physica B に論文発表した。