



2022 年度 助成

研究 経過 ・ 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	全固体電池の電解質応用に向けたヨウ化物の新規高圧超イオン伝導体の探索
研究の結果	<p>全固体電池を実用化するために、高いイオン伝導率を示す固体電解質の創製が求められている。ヨウ化銀 (AgI) は 11 万気圧でイオン伝導率が 100 Scm^{-1} に上昇することが報告されているが (Han et al., J. Chem. Phys., 2014)、その高圧相関係は 15 万気圧までしか調べられていない。本研究では、ハロゲン化銀に属する AgI と塩化銀 (AgCl) の高圧 X 線回折実験を行い、高圧相関係を調査した。</p> <p>粉末状の AgI と AgCl を試料室に封入し、ダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力を調整した。高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー(PF)にある高圧粉末 X 線回折ステーション(BL18C)で粉末 X 線回折測定を行った。</p> <p>AgI の粉末 X 線回折パターンを図1に示す。1.5 万気圧で得られた回折パターンは、立方晶系(空間群: $Fm\bar{3}m$)で指数付けができた。また、11.9 万気圧の回折パターンは、単斜晶系(空間群: $P2_1/m$)として指数付けができた。これらの構造は、過去の X 線回折実験で確認された構造相(III 相、V 相)とそれぞれ一致した (Hull and Keen, Phys. Rev. B, 1999)。この V 相は 22.7 万気圧まで安定に存在することを確認した。より高い圧力では、歪みと圧力分布の影響で回折線が広がったため、構造決定には至らなかった。第一原理計算は、56 万気圧で立方晶系の CsCl 型構造(空間群: $Pm\bar{3}m$)に相転移することを予想している(Yagoub et al., Comput. Condens. Matter, 2020)。しかし、本研究の実験圧力範囲(1.5 - 66.1 万気圧)において、予想される CsCl 型構造と一致する回折パターンは得られず、この相への相転移を示す明確な証拠は得られなかった。</p> <p>AgCl の各相の代表的な粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。2.5 万気圧、9.7 万気圧、13.3 万気圧で得られた回折パターンは、それぞれ立方晶系(空間群: $Fm\bar{3}m$)、単斜晶系(空間群: $P2_1/m$)、直方晶系(空間群: $Cmcm$)として指数付けができた。これらは、Hullらが報告した I 相、II 相、III 相の結晶構造と一致する。さらに圧力を加えた 40.6 万気圧で、存在が予想されていた CsCl 型構造(V 相)への相転移を観察した。一方、25.6 万気圧で CsCl 型構造に類似するが、その構造で指数付けができない回折パターンを得た。そこで、これに一致する構造を Conograph (Esmaili et al., J. Appl. Cryst., 2017)を用いて探索し、RIETAN-FP (Izumi et al., Solid State Phenom., 2007)を用いた Le Bail 解析により空間群と格子定数を決定した。その結果、AgCl の結晶格子は空間群 $I2_12_12_1$ の直方相系(IV 相)に属することがわかった。</p>
研究発表 (実績)	<p>[1] 松尾知樹, 木村友亮, 見田涼, 柴崎裕樹, 坂田雅文, 佐々木重雄, 「AgI の圧力誘起構造相転移に関する研究」, 第 64 回高圧討論会, 口頭発表, 2023 年 11 月.</p> <p>[2] 見田涼, 木村友亮, 松尾知樹, 柴崎裕樹, 坂田雅文, 佐々木重雄, 「高圧力下における塩化銀の結晶構造」, 第 64 回高圧討論会, 口頭発表, 2023 年 11 月.</p>

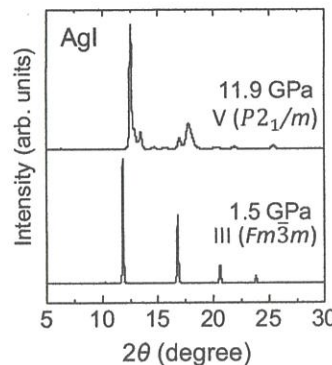


図1: 高圧力下におけるAgIの粉末X線回折パターン

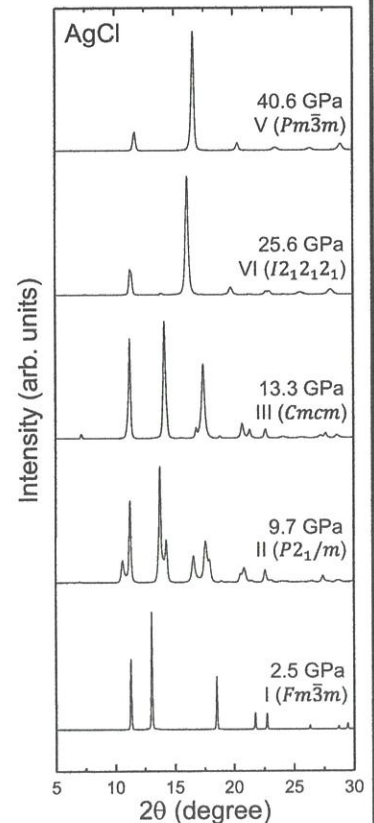


図2: 高圧力下におけるAgClの粉末X線回折パターン

提出期限: 研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
 年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。