

一般セッション(ポスター講演) | 16 非晶質・微結晶：16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

■ 2023年9月21日(木) 13:30 ~ 15:30 | 会場 P08 (熊本城ホール)

■ [21p-P08-1~2] 16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

[21p-P08-1] CrySPY を用いた $\text{Li}_{4x}\text{Mg}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶構造探索

○(M2)大谷 拓馬¹、佐藤 拓海¹、中森 省吾¹、宇都野 太²、本間 剛¹、山下 智樹¹ (1.長岡技科大、2.出光興産)

[21p-P08-2] エアロゲル中のアダマンタン誘導体のラマン分光

○根間 裕史¹、藤井 康裕¹、是枝 聡肇¹ (1.立命館大理工)

CrySPY を用いた $\text{Li}_{4x}\text{Mg}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶構造探索

Crystal Structure Prediction of $\text{Li}_{4x}\text{Mg}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{O}_7$ using CrySPY

長岡技科大¹, 出光興産², [○](M2)大谷 拓馬¹, 佐藤 拓海¹,
中森 省吾¹, 宇都野 太², 本間 剛¹, 山下 智樹¹

Nagaoka Univ. Tech.¹, Idemitsu Kosan Co., Ltd.², [○]Takuma Otani¹, Takumi Sato¹,

Shogo Nakamori¹, Futoshi Utsuno², Tsuyoshi honma¹, Tomoki Yamashita¹

E-mail: yamashita06@vos.nagaokaut.ac.jp

固体電解質材料は全固体電池の開発において、電池の安全性や劣化性改善に不可欠な材料である。その中で酸化物ポリアニオンを骨格とする固体電解質材料は化学的安定性に優れており、高いイオン伝導度を示す。 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ¹⁾と $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ²⁾は合成の報告があることから、我々は $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ で構成するポリアニオンに注目した。本研究ではその中間の組成である $\text{Li}_{4x}\text{Mg}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{O}_7$ に着目し、構造安定性を明らかにするために、結晶構造探索を行った。結晶構造探索に CrySPY³⁾を用い、その構造最適化とエネルギー計算に第一原理ソフトの VASP を用いた。

まず初めに、 $x = 0.25, 0.5, 0.75$ の 3 つの組成でランダムサーチを行った。各組成での構造安定性を評価するために形成エネルギーを計算した(Fig.1 青丸)。形成エネルギーの値が正であるものの、hull distance の値が低くなった。しかし、実験では $x = 0.5, 0.625$ で計算によって得られた構造とは異なる、 $\text{Li}_{2.2}\text{Zn}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$ の実験構造に類似した P_2O_7 骨格構造(LZ 骨格)が合成された⁴⁾。

$x = 0.5$ のランダムサーチで得られた安定構造の P_2O_7 骨格、 $\text{Li}_{2.2}\text{Zn}_{0.8}\text{P}_2\text{O}_7$ の P_2O_7 骨格、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の P_2O_7 骨格の 3 つの骨格構造のカチオンサイトに Li イオンと Mg イオンを配置し、構造生成と形成エネルギー計算を行った。実験で示唆された LZ 骨格では Bond Valence Sum Energy を計算しカチオンが入りやすいサイトに Li と Mg を配置する手法でも構造生成を行った。各種骨格構造の形成エネルギー計算の結果、 $x = 0.5, 0.625$ では LZ 骨格構造の形成エネルギーが低くなった(Fig.1 赤三角, 橙三角)。この結果は計算による予測と実験がよく一致し、Li/Mg 比によって安定な P_2O_7 骨格が変化することを明らかにした。

参考文献：

- 1) C. Calvo, Acta Crystallogr. **23**,289–295 (1967).
- 2) B. Ragùz, K. Wittich, and R. Glaum, Eur. J. Inorg. Chem. **2019**, 1688–1696 (2019).
- 3) T. Yamashita, S. Kanehira, N. Sato, H. Kino, T. Miyake, K. Terayama, H. Sawahara, T. Sato, F. Utsuno, K. Tsuda, T. Miyake, and T. Oguchi, Sci. Technol. Adv. Mater. Meth. **1**, 87-97 (2021).
- 4) 中森省吾, 佐藤拓海, 宇都野太, 山下智樹, 本間剛, 令和 4 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, D18, 金沢(ハイブリッド) (2022).

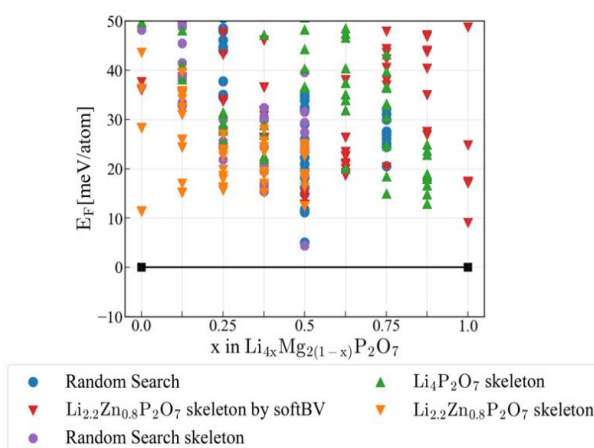


Fig. 1. Formation energy of Li-Mg-P₂O₇.

エアロゲル中のアダマンタン誘導体のラマン分光 Raman spectroscopic study of adamantane derivatives in aerogel

立命館大理工 ○根間 裕史, 藤井 康裕, 是枝 聡肇

Ritsumeikan Univ.¹, Department of Physical Sciences, ○Hirofumi Nema, Yasuhiro Fujii, Akitoshi Koreeda

E-mail: h-nema@fc.ritsumei.ac.jp

ダイヤモンドイドはダイヤモンドに類似した構造をもつ炭化水素のかご状の分子群であり、ダイヤモンドの優れた特性をナノスケールで受け継ぐと期待されている[1]。これまでの研究で、硬度や剛性、熱安定性、耐薬品性、ユニークな光学特性や蛍光性等が注目されてきた[1]。その他の注目すべき特性として、最小のダイヤモンドイドであるアダマンタン ($C_{10}H_{16}$) の誘導体で現れるボソピーク (BP) がある[2,3]。BP は、ガラスの普遍的な特徴としてラマン散乱や中性子散乱等で観測でき[4]、振動状態の過剰密度に起因するといわれている[5]。しかし、BP の完全な理解はなされていないため、アダマンタン誘導体でも更なる研究が望まれる。

本研究では、BP の存在が実験で確かめられているアダマンタン誘導体の 1-ブromoアダマンタン (Br-ADM と略す) に着目し、不純物 (エアロゲル) を与えた効果をラマン分光で調べた。図 1 は室温で得られた分光結果で、エアロゲルのスペクトル、純粋な Br-ADM のスペクトル、エアロゲルを含んだ Br-ADM のスペクトルである。純粋な Br-ADM のスペクトルでは、先行研究と同様に、約 30 cm^{-1} に BP を確認した。エアロゲルを含んだ Br-ADM では、純粋な Br-ADM と異なるスペクトルを得たので、不純物効果を観測できたと考えている。詳細は、発表で議論したい。

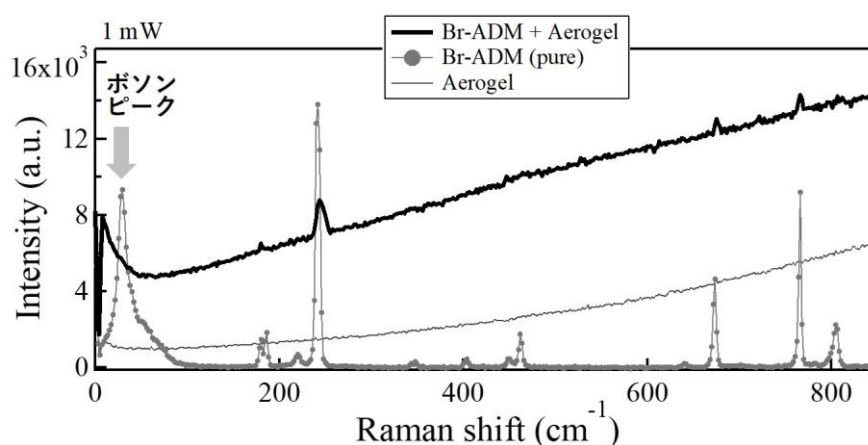


図 1. 本研究の試料のラマンスペクトル.

- [1] Y. Zhou et al., J. Mater. Chem. C **3**, 6947 (2015).
- [2] T. Salzillo et al., J. Phys. Chem. C **125**, 7384 (2021).
- [3] D. Szewczyk et al., Sci. Rep. **11**, 18640 (2021).
- [4] H. Shintani and H. Tanaka, Nat. Mater. **7**, 870 (2008).
- [5] K. Nakamura et al., Sci. Rep. **4**, 6523 (2014).