

学 位 論 文 題 名

Ag-109NMR を用いた AgI 系高イオン伝導性ガラスの研究

学位論文内容の要旨

高イオン伝導性ガラスは室温で 10^{-2} Scm^{-1} 程度の高いイオン伝導性を有するガラスであり、電池やセンサー等の固体イオニクス材料としても期待されている。伝導イオン種としては Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ などが知られ、特に Ag^+ イオンはガラス中でもっとも動きやすいことが分かっている。この様なガラスの中でどのようにして高いイオン伝導性が現われるかについては、現在、多くの研究が行われている。ガラスを構成する原子の核磁気共鳴(NMR)は、その原子の結合状態、運動性について重要な知見をもたらすものである。これまで高イオン伝導性ガラスについてはLi-7核NMRの研究が多数報告されているが、Ag-109 NMRは感度が極めて低いためわずかの報告しかない。

本論文では、AgIを含む高イオン伝導性ガラスに注目し、Ag-109 NMRによる化学シフト、線形、緩和時間 (T_1 、 T_2)、選択励起の測定を行い、銀イオンの挙動に関する詳細な解析を行った。

本論文は5章からなる。

第1章の序論では、これまで行われてきた高イオン伝導ガラスの研究を概説し、本研究の位置づけを行った。AgI系高イオン伝導性ガラスの構造とイオン伝導のモデルについて幾つかの例を説明し、特に銀イオンが α -AgIクラスター中を伝導するというモデル(拡散経路モデル)と、それに対する議論について述べ、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、本研究の対象となるガラス系試料の合成法及びNMRの測定法について述べた。まず、本実験で用いたAgI-Ag₂O-B₂O₃系、AgI-AgPO₃系、AgI-Ag₄P₂O₇系、AgI-Ag₂MoO₄系、AgI-Ag₂WO₄系、AgI-alkylammonium系ガラスのそれぞれの調製法について述べ、また α -AgI微結晶析出ガラスの合成法についても述べた。次に、試料の同定法及びAg-109 NMR測定の詳細について述べた。特に本研究ではNMR選択励起法(ホールバーニング)をはじめてガラス系に応用し、スペクトルの測定に成功したので、その実験法の詳細を説明した。なお、一部試料については10MHz~1GHzまでの交流伝導度測定を行ったので、その実験方法について述べた。

第3章では、実験結果の解析方法と得られた結果について述べた。AgI-酸化物系ガラスの線形については、酸化物の組成に関わらず、低温では幅広のガウス型スペクトルが見られ、高温では鋭いローレンツ型スペクトルが得られた。組成変化に関しても温度変化と同様に、銀イオン伝導度の小さい領域では幅広のガウス型、伝導度の高い領域では鋭いローレンツ型スペクトルが得られた。有機物系ガラスの線形に関しては酸化物系ガラスよりも

狭い幅を持つ鋭いピークが得られた。ガラスでは結晶と異なり MAS-NMR による線形の変化は非常に小さい。 α -AgI 微結晶析出ガラスは 3 つのピークに分裂し、析出した結晶の NMR ピークの分離に成功した。

AgI-酸化物系の化学シフトは、AgI 濃度の増加と共に高周波数側に大きく変化した。有機物系の化学シフトの変化は酸化物系と比較して小さかった。 α -AgI 微結晶析出ガラスではガラスマトリックス中の銀イオンと AgI 微結晶のピークに分離され、それぞれのバルクの化学シフトに近い値が得られた。

AgI-Ag₄P₂O₇ 系ガラスの緩和時間 T_1 の温度依存性は、常温付近で最小値を示した。さらに T_1 の周波数依存性を調べ、 $1/T_1$ がラーモア周波数の二乗に比例することを明らかにした。

NMR ホールバーニングにより AgI-AgPO₃ 系ガラスの幅広ピークの一部分を飽和させた NMR スペクトルの観測に成功した。ホールバーニングの τ 依存性からホールの時間的な拡散を確かめた。

第 4 章では第 3 章で得られた結果について解析し、考察を加えた。その結果の重要なものを以下に測定対象ごとに列記する。

1. AgI-酸化物系ガラス：A-109 NMR 化学シフトは組成により大きく変化した。銀イオンと周辺イオンの共有結合度に良く対応する。NMR 化学シフトとイオン伝導度の間には良い相関が見られ、化学結合モデルを支持する。Ag-109 NMR の線幅及び半値幅を決める要因については、詳しく検討した。化学シフトの異なる複数のサイトに銀イオンが分布し、その間をイオンがサイト交換する見方が最も妥当であると結論した。実際の系に適用するために、5 種類のサイト分布を考慮したマルチサイトモデルを提案し、化学シフトや低温での線形を計算し、実測値と良い一致を得た。サイト分布の存在は NMR ホールバーニングにより実証され、-20℃の AgI-AgPO₃ 系ガラスでサイト交換時間が 10ms 程度と見積もられた。 T_1 と交流伝導度の温度・周波数依存性を Kanert-Ngai のモデルで解析し、相互に良い一致を得た。

2. AgI-有機物系ガラス：NMR で観測される銀イオンの近距離構造は、組成によって大きく変化しなかった。伝導度の大きな組成変化は、パーコレーションなどの、より大きな中距離構造で説明される。

3. α -AgI 微結晶析出ガラス：常温で測定された 3 つのピークをそれぞれ、 α -AgI、 β -AgI、ガラスマトリックスに帰属した。ホールバーニングの結果から、 α -AgI 微結晶とガラスマトリックス中の銀イオンは交換しており、交換速度は室温で数 ms であると見積もった。温度上昇に伴い α -AgI の凝集や新たな結晶化が起こることを、NMR ピーク強度の変化から確認した。

第 5 章ではそれまでの研究成果を総括し、本研究で得られた知見を要約した。 α -AgI クラスタ中を銀イオンが伝導するというモデルよりも、幾つかのサイトに分布した銀イオンが交換して伝導するモデルの方が観測結果よく説明できることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 井 川 駿 一
副 査 教 授 日 夏 幸 雄
副 査 講 師 河 村 純 一

学 位 論 文 題 名

Ag-109NMR を用いた AgI 系高イオン伝導性ガラスの研究

高イオン伝導性ガラスは、室温で 10^{-2}Scm^{-1} 程度あるいはそれ以上という電解質水溶液に匹敵する高いイオン伝導性をもつガラスである。このような高い伝導性を示すイオン種として Li^+ , Ag^+ , H^+ などが知られている。特に Ag^+ イオンはガラスの中で最も高い伝導性を示すことが分かっているが、なぜ大きな移動度を持つかについては、未だ不明の点が多い。ガラス中の原子（イオン）の核磁気共鳴（NMR）の測定は、その原子の結合状態や運動性について有用な知見を与えるものである。この様な見地から、これまでリチウムを含む高イオン伝導性ガラスのNMRによる研究が数多く報告されている。しかし銀イオンのNMRは測定が困難なため、これまでにわずかな報告例しかない。その主な原因はAg-109 核のNMRの相対感度がプロトンの1万分の1で、かつ共鳴周波数も低く、さらに緩和時間が極めて長い（数秒から数時間）ということによる。本著者はこのような実験上の困難を克服して、AgI を含む多くの高イオン伝導性ガラス中のAg-109のNMRの化学シフトと緩和時間 (T_1 , T_2) を、ガラスの組成および温度の関数として測定している。さらに選択励起（ホールバーニング）法を初めて高イオン伝導性ガラス系に適用して、スペクトルの観測にも成功している。

論文は5章から構成されている。第1章の序論で著者は高イオン伝導性ガラスに関してこれまで行われた研究を概説し、著者自身の研究の位置付けを行っている。とくに α -AgI 結晶類似のクラスターがガラス中に存在し、それを伝わって銀イオンが移動するという「 α -AgI クラスターモデル」を紹介し、その当否を検証するという本研究の目的を明らかにしている。

第2章では、著者はガラスの作成とその評価、NMR測定法について述べている。研究の対象したガラスはAgIを含む3成分系あるいは擬2成分系と多岐にわたっているが、AgI-酸化物系ガラス（AgI-Ag₂O - B₂O₃系、AgI-AgPO₃系、AgI-Ag₄P₂O₇系、AgI-AgMoO₄系、AgI-AgWO₄系）、AgI-有機物系ガラス

(AgI-テトラアルキルアンモニウムヨウ化物系) および α -AgI 微結晶析出ガラス (AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系) の3種に大別される。著者はこれらの試料について上述の技術的な問題点を克服し、良好なスペクトルを得る方法を確立している。さらにNMRホールバーニング法の原理と測定法を説明し、AgI系ガラスに適用する条件について検討している。この方法はこれまで高分子系のプロトンNMRでの報告があるが、高イオン伝導性ガラスに対しては初めての試みである。

第3章と4章において、著者は得られた実験結果を解析し、それから導かれる結論について述べている。AgI-酸化物系ガラスでは、Ag-109 NMRの化学シフトは組成により大きく変化し、銀イオン導電率と良い相関を示すことを見出している。著者は銀イオンとその周辺のイオンと共有結合度の変化が、この化学シフトの組成依存性を決めている結論している。

次に著者はAgI-酸化物系ガラスのAg-109 NMRのスペクトルの形状および線幅と緩和機構に関する詳細な考察を行っている。これにより「 α -AgI クラスターモデル」が実験事実に合わないことを示し、室温付近では銀イオンは異なる環境の間で素早く交換していることを明らかにした。さらに低温度での広い線幅を支配する要因が化学シフトの不均一な分布であることを示し、環境の異なる複数のサイト間を銀イオンが移動するとする「マルチサイト交換モデル」を提案している。このモデルを用いて、温度上昇による線幅と化学シフトの変化の実測値を説明している。さらにホールバーニング法をこれらのガラスに適用して、シグナルの観測とサイト交換頻度の見積もりに成功し、このモデルの検証を行っている。これは、従来の定説を覆えすのみならず、それに代わる新しいモデル提案し、実験的に証明するという点で、極めて優れた成果である。

著者はさらに「 α -AgI クラスターモデル」の妥当性を検討するため、実際に粒径10 nmの α -AgI 微結晶が析出分散したガラスを作成し、そのAg-109 NMRスペクトルを測定している。筆者は微結晶中とマトリックス中の銀イオンのシグナルを分離して観測し、その割合を決めるとともに、ホールバーニング法により、両者の間のイオン交換速度を決定している。これは上述の結論を強化すると同時に、不均一固体内のイオン交換速度をNMRにより初めて観測した例としても重要である。

これらの成果は、AgI系高イオン伝導性ガラスの構造とイオンダイナミックスの解明に大きく寄与するものであり、その一部は3編の英文論文として既に公表されている。よって、著者は北海道大学博士(理学)の学位を受けるのに充分の資格を有するものと認める。