

学 位 論 文 題 名

 α -AgI 微結晶析出ガラスの高イオン伝導性発現
および微結晶析出機構と融体構造に関する研究

学位論文内容の要旨

固体中にもかかわらず、高いイオン伝導性を示す超イオン伝導体は、電池材料およびガスセンサーなどの応用の面からも注目を浴びている。特に「 α -AgI 微結晶析出ガラス」は、興味深い特徴を有する。常温でも高いイオン伝導度を示し ($10^0 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)、常温では非平衡のナノスケール α -AgI 結晶をガラス中に析出固定させたガラス・結晶混在不均質系である。しかしこのガラスについての研究はおもに作製条件について行われてきていて、基礎的な研究は極めて不十分である。

本研究では、「 α -AgI 微結晶析出ガラス」の特徴である“超イオン伝導性”および“微結晶析出”両機構を解明することを目的とした。

第1章では、本研究の目的を記した。

第2章では、「 α -AgI 微結晶析出ガラス」の特徴である「高イオン伝導性」および「不均質媒体の電気伝導度」について過去の研究と成果および今後の課題について述べた。不均質媒体の電気伝導度の解析方法として、有効媒質近似、パーコレーション理論、さらに有効媒質近似へパーコレーション理論を取り入れた2相系の“一般化された有効媒質近似”を説明した。これらの解析は、各相の体積分率、各相の電気伝導度、伝導が急激に増加する伝導相の体積分率のしきい値 ϕ_c 、臨界指数などで表わされる。これらのパーコレーションの特性定数については、コンピューターシミュレーションの結果が報告されている。たとえば ϕ_c については、結晶構造に関わらず、ユニバーサルな値として 0.16 が与えられている。伝導相への接近に関する臨界指数 t は 2.0、絶縁体から伝導度が急激に増加する挙動と関連した臨界指数 s は、0.87 から 0.89 である。これまで電子伝導性不均質媒体では、特に ϕ_c については、多くの適用例があり、 $\phi_c=0.16$ に近い報告も多い。しかし、臨界指数について各報告の不一致が多く存在する。パーコレーション臨界指数についての報告間の一致は良くない。イオン伝導系での、状況はさらに悪く、報告例も少なく、その少数の報告は、 $\phi_c=0.3$ 程度を中心として、電子系の場合よりもかなり大きな値となっている。本研究で対象とするイオン系不均質媒体についてこれら理論の適用性を解明することが重要である。

第3章では、イオン伝導性不均質モデル系の電気伝導度の研究を行った。代表的なイオン伝導体である AgI と絶縁体 BN の混合体の電気伝導度測定を 298K と 423K で行った。前者の温度では β -AgI-BN 混合体、後者の温度では α -AgI-BN 混合体の研究を行った。一般

化された有効媒質近似で解析した結果、両者ともコンピューターシミュレーションの結果と一致する $\phi_c=0.16$ および $t=2.0$ が得られた。そこで、低伝導相に比較的伝導性の悪い $\text{AgI}(\beta\text{-AgI})$ 、高伝導相として超イオン伝導体として最高の伝導度を持つ RbAg_4I_5 を用いた混合系についても、室温において、電気伝導度測定を行った。この測定では、低伝導相である $\beta\text{-AgI}$ の電気伝導度が比較的大きいため、臨界指数 s を決定することに成功した。この結果、コンピューターシミュレーションの結果と一致する $\phi_c=0.162$ $t=2.0$ および $s=0.88$ を得た。これらの結果から、イオン伝導性不均質媒体でも、高伝導相と低伝導相が明確な界面を保って混合している場合はコンピューターシミュレーションと一致することがわかった。イオン伝導性不均質媒体にもパーコレーション的解析を適用できることがわかった。

第 4 章では、「 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス」の高イオン伝導性の解明を目指した。 $\text{AgI}\cdot\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 系試料は融解保持後双ローラー超急冷法で作成した。作製試料は X 線回折によってガラス化・結晶化の確認を行い、析出結晶の同定も行った。X 線回折の結果から、 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス生成濃度範囲を決定した。この結果、結晶が析出しない均質ガラス組成よりも、やや AgI 高濃度側の狭い領域にのみ、「 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス」が生成することがわかった。 ^{109}Ag -NMR を用いた定量的なキャラクタリゼーションを実施し、構成成分 ($\alpha\text{-AgI}$ 相、 $\beta\text{-AgI}$ 相、およびガラス相) の体積分率を算出した。不均質系媒体の電気伝導度を解析する“一般化された有効場質近似”を 3 相系へ拡張した理論式を得た。この式に算出した体積分率と各相の伝導度を代入し、 ϕ_c 、臨界指数 s および t を決定した。その結果、第 3 章で述べたモデルと同様に、それぞれの値がコンピューターシミュレーションと一致する結果を得た。 $\alpha\text{-AgI}$ 析出ガラスの電気伝導度は体積分率 0.16 (ϕ_c) を超えると急激に増大することがわかった。

第 5 章では、まず、「 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス」の微結晶析出機構を融体の電気伝導度測定から解明することを試みた。形状の異なるセルを用い、同一組成融液の上部と下部で異なる電気伝導度を 800K 以下で検出し、冷却過程に二液相分離領域を見出した。電気伝導度測定から決定した状態図は 2 液相分離融体の特徴を示している。超急冷試料であるガラスの研究と合わせ「 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス」の生成機構について考察をした。この結果、「ガラス組成 rich 融体」とそれに融解できなかった AgI 相がつくる「 AgI rich 融体」の 2 液相分離から「 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス」が生成することが判明した。以上から、「 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス」の形成に、融体での相分離傾向が強く反映されていることがわかった。融体中の構造が、ガラス相の超イオン伝導性に強く影響を与える可能性を示唆している。一方、共晶組成「 $\text{AgI}_{0.75}\text{-TlI}_{0.25}$ 」を含む $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{TlI}_2$ ガラスが超イオン伝導性を示すことが知られている。「 $\alpha\text{-AgI}$ 微結晶析出ガラス」精製機構における融体での相分離構造と関係して、この共晶組成融体の特徴を解明する、 $\text{AgI}\cdot\text{TlI}$ 系の融体の電気伝導度を測定した。この結果、共晶組成に、電気伝導度の温度係数に異常が見られた。この温度係数の異常の傾向が、共晶組成に由来するものかどうかを検証するために、より単純な共晶系である $\text{LiI}\cdot\text{KI}$ 系の融体の電気伝導度の研究を行った。この結果、共晶組成近傍で固相を反映した濃度ゆらぎが存在することがわかった。

第 6 章では、本論文中的結果を総括し今後の展望について記した。

本論文の結果から、融体構造が微結晶ガラス相の物性に重要な役割をしていることが

わかった。今後、融液中の 2 液相分離、共晶点近傍の濃度ゆらぎなどを積極的に材料創製に生かすような取り組みをしていきたい。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 田 定
副 査 教 授 日 夏 幸 雄
副 査 教 授 村 越 敬
副 査 助 教 授 伊 丹 俊 夫

学 位 論 文 題 名

α -AgI 微結晶析出ガラスの高イオン伝導性発現 および微結晶析出機構と融体構造に関する研究

室温でも高いイオン伝導性を示す超イオン伝導体として、ナノスケールの α -AgI 微結晶を非平衡状態でガラス媒体中に析出固定させた「 α -AgI 微結晶析出ガラス」が知られている。これは、室温でも高いイオン伝導度を持たせるために、熔融塩を超急冷して得られたものである。しかし、そのイオン伝導機構や、特異な「微結晶析出ガラス」を生成させる母体となる熔融状態の性質と「 α -AgI 微結晶析出ガラス」の構造との関係などは不明のままであり、新たな超イオン伝導体開発のためにも、熔融状態からの微結晶析出機構や、生成した不均質構造体におけるイオン伝導機構を解明する基礎研究が必要不可欠である。

本論文では、まずはじめに不均質構造体のイオン伝導機構を解明するため、イオン伝導性が大きく異なる2種類の物質の微粉末混合物を圧縮成型した試料について、直流伝導度と各成分の体積分率との関係を詳細に調べた。例として、代表的なイオン伝導体であるAgIと絶縁体BNの混合物の電気伝導度測定を298Kと423Kで行うことにより、前者の温度では β -AgI-BN混合物、後者の温度では α -AgI-BN混合物の不均質系のイオン伝導機構を研究した。また高伝導成分として、超イオン伝導体として最高の伝導度を持つ RbAg_4I_5 を、低伝導成分として β -AgIを用いた混合系についても、室温で同様の研究を行った。その結果、これらのモデル不均質構造体のイオン伝導機構を、幅広い伝導度の範囲でパーコレーションモデルを取り入れた一般化された有効媒質近似でよく説明できることを示した。これらモデル系の高伝導成分の体積分率の増加によって伝導度が急激に増加するときの高伝導相の体積分率のしきい値や臨界指数が、3次元物質について計算機シミュレーションで求められたユニバーサルな値と一致することを示し、界面が明確な不均質イオン伝導体のイオン伝導機構を、パーコ

レーションモデルで統一的に理解できることを明らかにした。

この成果をふまえ、絶縁体ガラスを含む3成分の不均質構造体である「 α -AgI 微結晶析出ガラス ($\text{AgI} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)」の Ag イオン伝導機構の解明を行った。まず X 線回折、 ^{109}Ag -NMR、SEM 観察などによるガラス領域、 α -AgI ナノ結晶領域、 β -AgI 領域の体積分率を定量的に決定するとともに、詳細な伝導度測定を行なった。次に、一般化された有効場質近似を不均質 3 相系へ拡張した理論式を導出した。これら実験的および理論的な研究により、この3成分系の伝導機構も一般化された有効媒質近似で統一的によく説明できることを示した。

さらに、室温で高いイオン伝導性を示す不均質な「 α -AgI 微結晶析出ガラス」が熔融物からの超急冷によって生成する機構は、熔融状態で相分離が起こっているためであることを初めて見出した。この相分離は「ガラス組成 rich 融体」とそれに融解できなかった AgI 相がつくる「AgI rich 融体」の2液相分離であり、この融体の相分離があるために「 α -AgI 微結晶析出ガラス」が生成することを見出した。

上記の結果から、申請者は融体中の不均質構造が、ガラス相の超イオン伝導性に強く影響を与えるという仮説を提案した。これをさらに確認するために、共晶組成「 $\text{AgI}_{0.75}\text{-TlI}_{0.25}$ 」を含む $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{TlO}_2$ 超イオン伝導性ガラスの伝導機構と関連して AgI-TlI 系の融体の電気伝導度を測定し、共晶を作る組成近傍の熔融状態で、濃度ゆらぎという局所的な不均質性が発生することを見出した。さらに、イオン性結晶の2成分混合物の共晶組成近傍における融体中の濃度ゆらぎを一般的に確認するため、より単純な共晶系である LiI-KI 系の融体の電気伝導度測定を行い、共晶組成近傍で固相を反映した濃度ゆらぎが存在することを明らかにした。その結果、この熔融状態での濃度ゆらぎという不均質性を、新たな「不均質系超イオン伝導体」の創成に利用できる可能性を指摘した。

このように、申請者は、微結晶が析出したガラスという極めて複雑な混合系のイオン伝導機構の解明に挑戦した。その結果、イオン伝導度が大きく異なる各相の体積分率に注目することにより、各相の界面が明確な系については、その伝導機構を統一的に理解できることを明らかにした。さらに微結晶析出が熔融状態での2液相分離に由来することも突き止めた。申請者の成果は、物質創成は行われているものの、基礎的な研究が立ち後れていたこの研究分野に、大いに貢献するものとして評価される。また本論文の一部は、国際的に権威のある学術雑誌に公表されている。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。