

超急冷法によるメゾスコピック 超イオン伝導体の作製

大阪府立大学工学部

辰巳砂 昌 弘・南

努

Preparation of Mesoscopic Superionic Conductors by Rapid Quenching

Masahiro Tatsumisago · Tsutomu Minami

Department of Applied Materials Science
Osaka Prefecture University

Abstract

The superionic conducting phase of α -AgI, which is thermodynamically stable only above 147°C, was frozen at room temperature in the AgI-Ag₂O-MxOy (MxOy=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃, V₂O₅, WO₃) glasses prepared by twin-roller rapid quenching. Such α -AgI-frozen samples, which exhibited extremely high ion conductivities of about 10^{-2} – 10^{-1} S cm⁻¹ at room temperature, had the microstructure in which spherical particles of α -AgI (about 30 nm in diameter) are homogeneously dispersed in a glass matrix. The matrix glasses with higher glass-transition temperatures had a stronger depressing effect for the α - β transformation, which would be originated from the lattice strain of the frozen α -AgI in glass matrices. The heating of the composite up to the temperatures higher than 90°C, which was near the glass transition temperature of the matrix glass, brought about the relaxation of the lattice strain of α -AgI and accelerated the α -to β -phase transformation. At low temperatures, much larger lattice strain instead of α - β transformation was observed below -10°C, at which the activation energy for conduction was steeply changed and the heat capacity was maximized. Such anomalies at around -10°C was associated with the ordering of Ag⁺ ions in the frozen α -AgI.

1. はじめに

結晶微粒子とガラスマトリックスからなるいわゆるメゾスコピック複合材料は、ニューガラスの中でも最近特に注目を集めているもの一つである。半導体微粒子分散ガラスや金属微粒子分散ガラスが代表的なものであり、フォトニクス関連材料として活発に研究が進められている。

一方、筆者らは、融液超急冷法を用いて、超イオン伝導結晶である α -AgI と銀系超イオン伝導ガラスからなるメゾスコピック複合体を開発した⁽¹⁾。ここで、微粒子として分散している α -AgI は通常 147°C 以上でのみ安定な超イオン伝導相であり、この結晶相の常温での安定化（常温凍結）を実現したユニークな複合体である。本稿ではこのような新しいタイプのメゾスコピック超イオン伝導体について紹介する。

〒593 堺市学園町 1-1
TEL 0722-52-1161

2. 超急冷法と α -AgIの常温凍結

超急冷法は、極端に大きな冷却速度（ 10^5 K/s以上）で融液を急冷することにより結晶化を阻止し、非晶質固体を得る手法であり、元来、アモルファス合金を得るために開発されたものである⁽²⁾。この手法がその後酸化物系にも適用され、従来ガラス化が困難であると考えられていました多くの機能性ニューガラス生成系が開拓された。ガラス中の伝導キャリア濃度を大幅に高めたリチウムイオン伝導性ガラスの開発はその一例であり、「イオン伝導」という機能を得るのに「ガラス化」という材料プロセスが極めて有効であることが広く知られるようになった⁽³⁾。

一方、代表的なイオン伝導性結晶のひとつに α -AgIがある。 α -AgIはいわゆる「平均構造」を有し、 10^6 Scm⁻¹以上の極めて高い伝導性を示すことから「超イオン伝導体」と呼ばれている⁽⁴⁾。しかし α -AgIは147°C以上でのみ安定で、それ以下の温度では伝導性の低い β -AgIに転移する。この相転移を阻止し、常温で高い伝導性を得るために数多くの試みが成されたが、その相転移速度は速く、RbAg₃I₅のようにAgIに他の成分を加えて新しい化合物を得ること以外には誰も成功しなかった⁽⁵⁾。ところが、先に述べたように、AgIを極端に多量に含む融液を超急冷することにより、筆者らは α -AgIをそのままの形でガラスマトリックス中に常温凍結できることを示した⁽¹⁾。

図1にオルトホウ酸銀系で $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ の組成をもつ融液急冷試料の常温におけるX線回折パターンを示す^{(1), (6)}。この系におけるガラス生成域は、冷却速度が約 2×10^4 K/sのプレス急冷ではAgI含量65モル%まで、冷却速度が 5×10^5 K/sの双ローラー超急冷では78モル%までであることがわかっている。図に示したAgI含量が82モル%の場合、プレス急冷では β -AgIしか生成しないのに対し、双ローラー超急冷の場合には α -AgIの強いピークが常温で認められる。また、冷却速度が大き

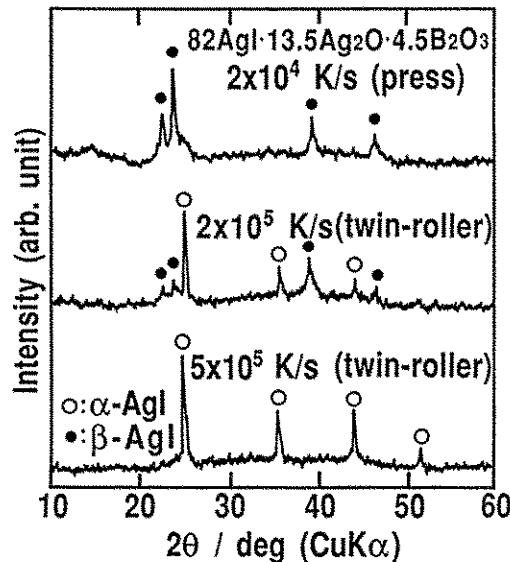


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the melt-quenched samples of $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ with different cooling rates.

いほど β 相のピークは弱くなり、特に冷却速度が 5×10^5 K/sの超急冷の場合には、ほぼ単相の α -AgIが得られている。

図2には、双ローラー超急冷を用いて作製し、常温で α -AgIの回折ピークのみが観測される試料の破断面の走査電子顕微鏡写真を示す。上が破断面の表面近傍、下が破断面の中央付近の写真である。粒径約30nmの球状微粒子が比較的均一に分散した複合体組織を有することがわかる。この微粒子が α -AgI結晶、マトリックスは $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系超イオン伝導ガラスと考えられる。 β -AgIが生成した試料では互いに接触した粗大な結晶が観察された。

このように α -AgIが常温で凍結された複合体は、常温での伝導度が $10^{-2} \sim 10^{-1}$ Scm⁻¹というかなり高い値を示した。一例として、 $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ 超急冷試料の伝導度の温度依存性を図3に示す⁽⁷⁾。ここでは、AgIの融液を超急冷して得られた純粋なAgI結晶およびAgIをベースとする超イオン伝導ガラスの結果も比較のために示してある。 α -AgIの凍結された試料は室温付近で約 5×10^{-2} Scm⁻¹と、

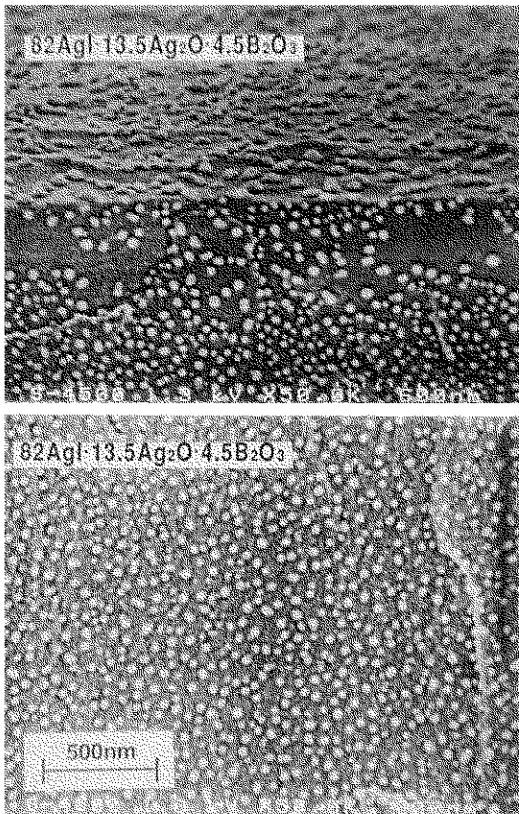


Fig. 2. SEM cross-section of the twin-roller quenched sample of $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ in which $\alpha\text{-AgI}$ was frozen at room temperature.

$\beta\text{-AgI}$ と比較すると約5桁高く、 $\alpha\text{-AgI}$ の外挿値と比較すると約1桁低い値をとることがわかる。また、通常の融液急冷で作製できる AgI 系超イオン伝導ガラスと比較しても1桁程度高い。これらの値は、凍結された $\alpha\text{-AgI}$ が連続相ではなく、ガラスマトリックス中で分散相として存在するという図 2 の組織観察の結果を支持するものである⁽⁸⁾。

3. $\alpha\text{-AgI}$ の常温凍結条件と β 相への転移挙動

図 1 より、融液の組成および冷却速度の両方が $\alpha\text{-AgI}$ の常温凍結に大きく影響を及ぼすことがわかった。図 4 には、 $\text{AgI}\text{-Ag}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=3$) 系融液を種々の冷却速度で急冷した際

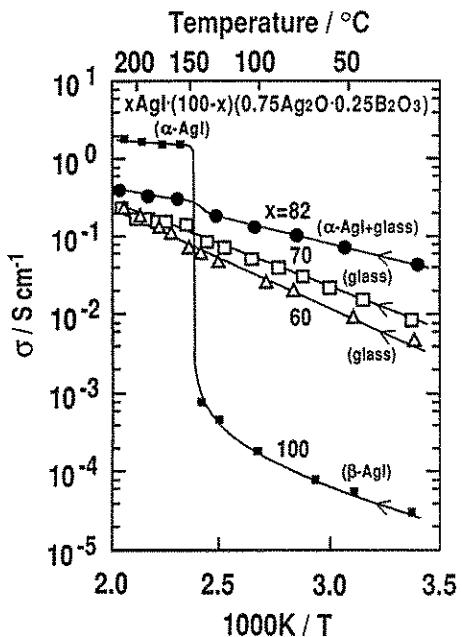


Fig. 3. Temperature dependence of conductivity for the twin-roller quenched sample of $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$, in which $\alpha\text{-AgI}$ was frozen at room temperature and for the AgI crystal.

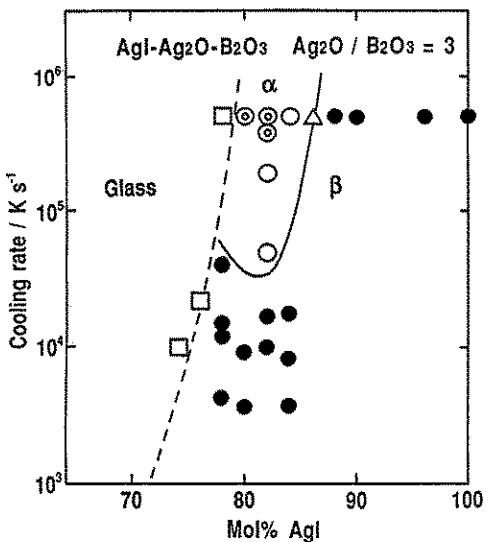


Fig. 4. Crystalline phases observed in the melt-quenched samples with various cooling rates and compositions in the system $\text{AgI}\text{-Ag}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=3$).

に析出した結晶相を示す^(1, 2)。横軸には AgI 含量、縦軸には冷却速度をとっている。□はガラスが生成したことを、◎はほぼ α -AgI のみが析出したことを示している。○および△は α -AgI と β -AgI が混在し、○は α -AgI が、△は β -AgI が主として析出したことを示している。●は β -AgI のみが析出したことを示している。この図から、 α -AgI が凍結できるのは、AgI含量がガラス化域よりもわずかに多い組成域で、冷却速度が極めて大きい場合に限られていることがわかる。このことから、 α -AgI の常温凍結現象には、過冷却液体中の結晶の生成量が多過ぎないことと、転移温度付近でのマトリックスの極めて急激な粘度の増大が不可欠であるといえる。

ここまでホウ酸銀系を例として、複合体生成に及ぼす組成や冷却速度の影響についてみてきたが、ガラスマトリックスの種類も α -AgI の凍結挙動に大きく関わっている。図 5 に双ローラー超急冷を用いて決定した種々の系に対する α -AgI の凍結組成域を示す⁽³⁾。破線で囲った領域がガラス生成域、実線で囲った領域が α -AgI の常温凍結が認められる組成域である。いずれの場合もガラス生成域に隣接した組成域で α -AgI の凍結がみられる。しかし、その凍結組成域が AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系や AgI-Ag₂O-GeO₂ 系ではかなり広いのに対し、AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系や AgI-Ag₂O-MoO₃ 系では非常に限られており、マトリックスガラスの性質が α 相凍結に大きく影響を及ぼすことがわかる。これらの系のガラスのガラス転移温度 T_g は M_xO_y が B₂O₃ の場合に最も高く、次いで GeO₂、P₂O₅、MoO₃ の順に低下する。この順序は図 5 に示した α -AgI の凍結組成域の広さの順序とほぼ一致する。T_g におけるガラスの粘度は、系によらずほぼ 10^{12} Pa・s になることが知られているので、 α - β 転移温度 (147°C) におけるガラスの粘度は M_xO_y が B₂O₃ の場合に最も高く、次いで GeO₂ > P₂O₅ > MoO₃ の順に低下するものと考えられる。このように、 α - β 転移温度におけるマトリックスガラスの粘度

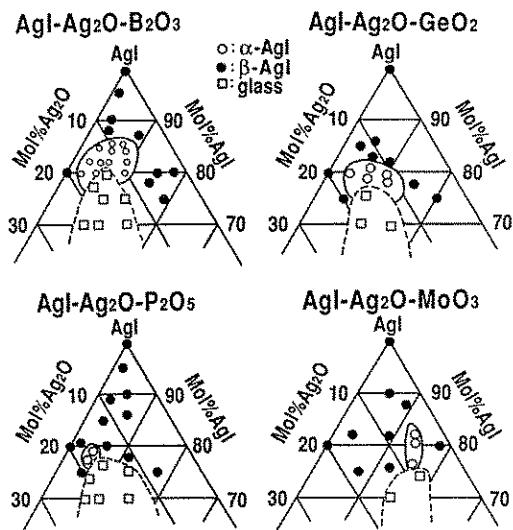


Fig. 5. The α -AgI-frozen composition regions together with the glass-forming regions by twin-roller quenching for the systems AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_y=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃).

が高いことが α 相の凍結を容易にする一つの因子と考えられる^(9, 10)。

凍結された α -AgI は、常温では安定に存在する。しかし、試料を一旦加熱し、その後冷却すると、 β 相への転移現象が観察される。たとえば、 α 相の凍結された 82AgI · 13.5Ag₂O · 4.5B₂O₃ 超急冷複合体をある加熱到達温度まで加熱し、その後冷却した際の示差走査熱量曲線を測定すると、加熱到達温度が 90°C よりも高い場合のみ α 相から β 相への転移に伴う発熱ピークが観測される。到達温度が高くなるほどピーク面積は大きくなり、その温度は高くなつて平衡転移温度である 147°C に近づいていく。このことから、凍結された α 相は 90°C 以上に加熱した場合のみ β 相への転移が起こり、到達温度が高くなるほど転移が容易になるものと考えられる⁽¹¹⁾。

一方、 α -AgI 凍結試料の X 線回折パターンの温度変化を調べたところ、回折ピークの半値幅に変化がみられたので、これを Hall の式を用いて解析した。

$$\beta \cos \theta / \lambda = 2\eta \sin \theta / \lambda + 0.9/D \quad (\text{Hallの式})$$

(β : 半値幅 η : 不均一歪 λ : X線波長
 D : 結晶子サイズ θ : 回折角)

凍結された α -AgI には、式中 η で示される不均一歪が存在し、常温ではこれがかなり大きいのに対し、90°C以上に加熱すると、その加熱到達温度に応じてその歪が緩和されることがわかった。この複合体のマトリックスガラスのガラス転移温度が90°C付近にあり、この温度以上では凍結された α -AgI の歪が部分的に開放される。そのため、 β 相への転移がその到達温度に応じて起こりやすくなるものと考えられる⁽¹¹⁾。また、このような歪は、 α 相から β 相への転移が体積膨張を伴うために生成するものと考えられる。いずれにしても、 α -AgI の常温での安定化および β 相への転移の抑制については、この不均一歪の存在が大きく関わっている。

4. α -AgI 常温凍結複合体の低温挙動

超急冷複合体中の α -AgI は、常温付近では安定に存在するが、より低温に冷却すると β 相に転移する可能性も残されている。そこで、低温でのX線回折測定を-187°C付近まで行った⁽¹²⁾。その結果を(a)常温から冷却時と(b)常温までの加熱時に分けて図6に示す。-187°Cまでの冷却では β 相への転移はみられなかった。しかし一方で、 α -AgI の回折ピークが低温で極端にブロードになるという特異な現象が観測された。回折ピークの半値幅を用いてHallの解析を行ったところ、低温では、常温の場合よりもさらに大きな不均一歪の存在することがわかった。Hallの式中 η で表される不均一歪の温度依存性を図7に示す(加熱過程)。 -100°C 以下では η は極めて大きな値をとるが、 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 付近でかなり減少している。すなわち、低温で存在していた極めて大きな歪が $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 付近で緩和されることを意味している。一方、低

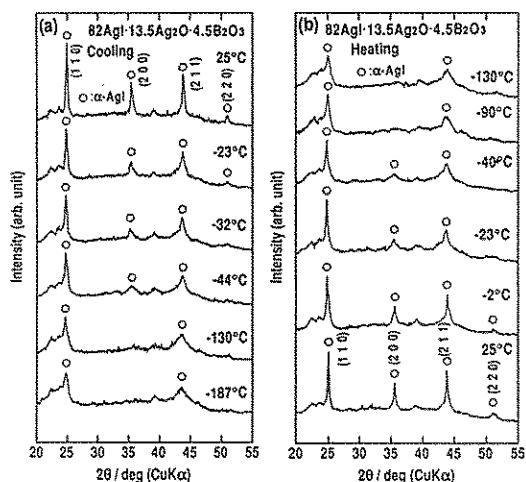


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the α -AgI-frozen $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ composite:
(a) cooling run; (b) heating run.

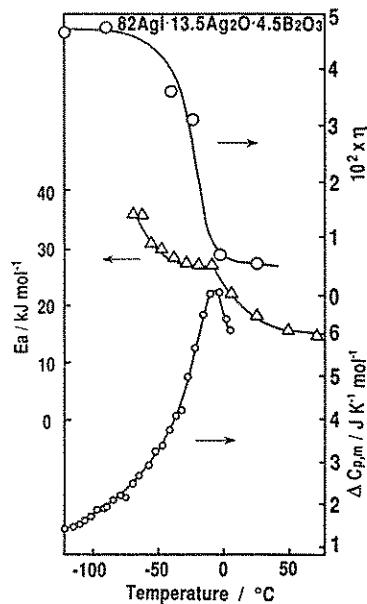


Fig. 7. Temperature dependence of the lattice strain η of frozen α -AgI, activation energy for conduction, and excess heat capacity of the $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ composite.

温における電気伝導度⁽¹³⁾や比熱の測定⁽¹⁴⁾においても、この温度付近で“異常”のみられることがわかった。図7には、伝導の活性化工エネルギーおよびモル比熱（複合体中の α -AgIをすべて β 相に変化させたものとの差）の温度依存性も併せて示してある。加熱にともない、-10°C付近において活性化工エネルギーの減少と比熱の極大が観測される。これは、常温で無秩序状態にある複合体中の α -AgIのAg⁺イオンが、この温度以下では秩序化するために起こる現象と考えられる。このような α -AgIの秩序-無秩序転移は、低温での大きな不均一歪の発生に伴って起こっていることになるが、本系のような複合体中における固有の現象であり、 α -AgIの常温凍結機構と併せてその解明が待たれるところである。

5. おわりに

融液超急冷法はこれまで機能性ガラスの組成探索に主として用いられてきた。本稿では、この手法を微結晶とガラスからなるメゾスコピック複合体の作製に適用した初めての試みについて紹介した。得られた知見をもとに、超急冷法を用いたこのような新しいタイプの複合体の合成プロセスが確立できれば、イオン伝導に限らず、常温でこれまでにみられなかったような機能をもつ新しい複合材料の開発が期待される。また、基礎研究の立場からも、このような微結晶の生成機構の解明により、現在固体イオニクスやガラス構造科学など、様々の分野で問題となっているガラス中のミクロクラスターの存在に関する議論に対して、新しい展開を与える可能性がある。

参考文献

1. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma and T. Minami, *Nature*, 354, 217-218(1991).
2. P. Suwez, R. H. Willens, and K. Klement, Jr., *J. Appl. Phys.*, 31, 1136-1137(1960).
3. M. Tatsumisago and T. Minami, *Mater. Chem. Phys.*, 18, 1-17(1987).
4. K. Funke, *Prog. Solid State Chem.*, 11, 345-402(1976).
5. J. N. Bradley and P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 424-430(1967).
6. M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Chem. Express*, 6, 643-646(1991).
7. T. Saito, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, 61, 285-291(1993).
8. J. M. Wimmer, H. C. Graham, and N. M. Tallan, *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass*, Chap. 9, ed. by N. M. Tallan, (Marecl Dekker, Inc., New York, 1974) p. 619-652.
9. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Saito and T. Minami, *Solid State Ionics*, 50, 273-279(1992).
10. M. Tatsumisago, A. Taniguchi and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 235-237(1993).
11. T. Saito, N. Torata, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted for publication.
12. M. Tatsumisago, T. Saito, T. Minami, M. Hanaya and M. Oguni, *J. Phys. Chem.*, 98, 2005-2007(1994).
13. M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Solid State Ionics*, 71/72, 394-397(1994).
14. M. Hanaya, M. Nakayama, M. Oguni, M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Solid State Commun.*, 87, 585-588(1993).