

Title	Ag-109 NMRによるAgI系高イオン伝導性ガラスの研究
Author(s)	桑田, 直明
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第4996号
Issue Date	2000-03-24
DOI	10.11501/3168560
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/51637
Туре	theses (doctoral)
File Information	000000353753.pdf





博士学位論文

Ag-109NMRによるAgI系高イオン 伝導性ガラスの研究

北海道大学大学院 理学研究科





博士学位論文

Ag-109 NMR による AgI 系高イオン 伝導性ガラスの研究

北海道大学大学院理学研究科

化学専攻液体化学研究室

桑田 直明

第1章)	字論1
1.1 Ag	I系超イオン伝導性ガラス1
1.1.1	背景1
1.1.2	不均一構造モデル、クラスターモデル1
1.1.3	ガラスの不均一モデルと NMR2
1.1.4	化学結合モデル3
1.1.5	銀の化学結合の特徴3
1.1.6	化学結合論と Ag-109 NMR3
1.1.7	α-AgI 微結晶析出ガラス4
1.2 従	来の Ag-109 NMR による研究4
1.2.1	Ag-109 NMR 緩和5
1.2.2	Ag-109 NMR 化学シフト5
1.2.3	NMR 緩和時間と交流伝導度5
1.3 本社	研究の目的5
第2章	実験方法7
2.1 武米	料の合成
2.1.1	AgI7
2.1.2	AgPO ₃ 7
2.1.3	Ag ₄ P ₂ O ₇
2.1.4	Ag ₂ MoO ₄
2.1.5	Ag ₂ WO ₄
2.2 Ag	I-酸化物系ガラスの合成8
2.2.1	AgI-Ag ₂ O-B ₂ O ₃ ガラス
2.2.2	AgI-AgPO ₃ ガラス8
2.2.3	AgI-Ag ₄ P ₂ O ₇ 系ガラス8
2.2.4	AgI-Ag ₂ MoO ₄ 系ガラス9
2.2.5	AgI-Ag ₂ WO ₄ 系ガラス9
2.3 Ag	I-有機物系ガラス10
2.4 α-	AgI 微結晶析出ガラス10
2.5 試米	斗の同定11
2.5.1	偏光顕微鏡観察11
2.5.2	粉末 X 線回折11
2.5.3	示差走查熱量測定(DSC)11
2.6 NM	1R12
2.6.1	NMR 装置12
2.6.2	マジックアングルスピニング (MAS)13

2.6.3	線形・化学シフトの測定	
2.6.4	T ₁ 測定	
2.6.5	T ₂ 測定	14
2.6.6	ホールバーニング	15
2.6.7	交流伝導度	16
第3章 糸	结果	17
3.1 線刑	形	17
3.1.1	線形の組成依存性	17
3.1.2	線形の温度変化	
3.1.3	MAS-NMR	
3.1.4	α-AgI 微結晶析出ガラス	
3.2 化学	学シフト	
3.2.1	組成依存性	45
3.2.2	温度変化	
3.2.3	MAS-NMR	
3.2.4	α-AgI 微結晶析出ガラス	
3.3 緩利	汩時間 T ₁	
3.3.1	組成·温度依存性	
3.3.2	周波数依存性	
3.4 緩利	扣時間 T ₂	
3.4.1	温度依存性	
3.4.2	MAS による変化	
3.5 NM	IR ホールバーニング	
3.5.1	α-AgI 微結晶析出ガラスの選択飽和	
3.5.2	ガラスに対する NMR ホールバーニング	
第4章考	考察	64
4.1 NM	R スペクトル・緩和を決める要因	64
4.1.1	双極子相互作用	64
4.1.2	化学シフト異方性	
4.1.3	化学シフトの分布	
4.2 化学	牟シフト	
4.2.1	化学シフトの表示と基準物質	
4.2.2	Ramsey の化学シフトの理論式	
4.2.3	σ _P の近似表現	70
4.2.4	Ag-109 核の化学シフトと化学結合	71
4.2.5	化学結合の性質とイオン伝導機構	71

4.3 緩利	和時間	
4.3.1	化学シフトによる緩和の式	72
4.3.2	緩和時間 T ₂ とイオン伝導度	75
4.3.3	Kanert-Ngai のモデル・緩和時間 T ₁ の式	76
4.4 NM	IR ホールバーニング	
4.4.2	選択励起の原理	
4.4.3	2 サイト交換の場合の式	
4.4.4	マルチサイトの場合	
4.5 7)	ルチサイト交換モデル	
4.5.1	モデルの説明	
4.5.2	線形・化学シフト・緩和時間	
4.5.3	イオン伝導機構について	
第5章 言	まとめ	

第1章 序論

1.1 AgI 系超イオン伝導性ガラス

1.1.1 背景

高イオン伝導性ガラスは、室温で 10⁻³ Scm⁻¹以上という電解質水溶液に匹敵する高いイオン伝導 性を示すガラスであり、近年、全固体リチウム電池や表示デバイス、イオンセンサーなど固体イ オニクス素子への応用の可能性から極めて注目されている。

これらのガラスの中でも最も良く知られているのがヨウ化銀と酸化物からなるガラスであり、室 温で 10⁻² Scm⁻¹に及ぶ高い銀イオン伝導性を示すガラスが多数見いだされている。ヨウ化銀(AgI) と組み合わせされる酸化物としては、ホウ酸 (B₂O₃),リン酸 (P₂O₅),ヒ素酸 (As₂O₈),モ リブデン酸 (MoO₃),バナジウム酸 (V₂O₅),セレン酸 (SeO₂) などが報告されており、酸化 物の種類や組成によりイオン伝導度は数桁も変化する[1-5,82].これらのガラスは、最もイオン 伝導性が高く扱い易いことから、高イオン伝導性ガラスの研究モデルとして詳しく研究されてい る。

1.1.2 不均一構造モデル、クラスターモデル

これらのガラスの高いイオン伝導性を説明するために、その特異な構造に注目する見方がある。 これらのガラスは酸化物とハロゲン化物から構成され、その化学結合の違いによりミクロには不 均一構造を作り、銀イオンはもっぱらハロゲン化物の作るクラスター領域を拡散し、酸化物はガ ラス構造の強さを維持するのに寄与するというものである。この描像からは、ガラス中の銀イオ ンは2種類存在し、ヨウ化物イオンに囲まれた運動性の高い銀イオンと、酸化物に結合した動か ない銀イオンが存在すると予測される[2-5]。

不均一構造モデルには、いわゆるクラスター・モデル[6-8] α-AgI 微結晶モデル [9,10] などが 提唱されている。これらのモデルでは、ヨウ化銀のミクロ・クラスターもしくは、α-AgI 微結 晶が酸化物ガラスの隙間に分散するというものである。しかしながら、これらのモデルについて は幾つかの実験的な支持は報告されているものの [9-15], 直接的な実験的証拠は確認されていな い[16, 17]。むしろ、ヨウ化銀・酸化物系ガラスに対しては、最近の中性子線回折と逆モンテカ ルロ法による詳細な構造解析の結果からは、そのようなクラスターの存在は否定されるに至った [21-27]。 更に、ヨウ化銀・リン酸銀系の熱力学データからもこのような不混和性は否定されて いる[28-30]。なお、例外的に、ヨウ化銀とアルキルアンモニウム塩からなる有機無機複合ガラ スにおいて、中性子・X線小角散乱などから AgI クラスターの存在が実証され、伝導度の周波 数依存性や組成依存性とも良く対応することが見いだされている [18-20]。

1.1.3 ガラスの不均一モデルと NMR

ガラスの構造とダイナミクスを解明するうえで、固体 NMR 法は極めて有効な手段であり、これ までにも多くの研究が行われている。上記の問題を解明するためには、銀の周りの構造と銀イオ ンのダイナミクスとの関係を詳細に検討する必要がある。しかしながら、銀は最も NMR 測定が 困難な核種として知られ、これまでは測定例が極めて少ない[31-35]。その理由として、Ag-109 核、Ag-107 核ともにプロトンの 1 万分の 1 の感度しかなく、また緩和時間が長いため積算効率 が極めて悪い。更に、共鳴周波数が低くコイルのアコースティック・リンギングが発生しやすく、 しかも有機物系での C-13 核のように交差分極(CP)法が簡単には使えないなどの多くの困難があ る。Martin や Chung らの AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系ガラスに対する研究では、単一の吸収線しか観測 されず、これらのクラスターの存在する証拠は得られなかったと報告されている[31-34]。これ までに、二つ以上の Ag-109 核のシグナルが分離して観測された例は、全て微結晶分散ガラスの ように分散相が X 線などで直接的に観測される場合に限られている[36-40]。

従って、これまでの報告からはガラス中に可動銀イオンと不動銀イオンが存在する直接的な証 拠はみられず、クラスター・モデルに対しては否定的な状況にある。

1.1.4 化学結合モデル

一方、ガラスのイオン伝導に関する別のアプローチとして簡単な化学結合の違いに基づくモデル が幾つか提唱されている[41-48]。アルカリ酸化物ガラスに対しては、弱電解質モデル [41-44] や Anderson-Stuart のモデル[46, 49]でイオン伝導度の実験結果を良く説明できることが知られて いる。これらのモデルではイオン移動に必要なポテンシャル障壁として周囲のイオンとの静電的 結合力を考えている。但し、Anderson-Stuart のモデルでは更に周囲のイオンを押しのけるのに 必要な弾性的エネルギーの寄与も考慮している。

最近、Shastry と Rao らは可動イオンと周囲のイオンとの化学結合の強さの指標として構造非束 縛数(structurely unpinning number SUN)という量を定義し、SUN と実測のイオン伝導度 との間に良い相間が存在することを報告している[48]。更に、安仁屋は結晶やガラスのイオン 伝導度と構成イオンの平均電気陰性度との間に良い相間が存在することを指摘し、化学結合揺ら ぎ(chemical-bond fluctuation)の理論を提唱している。この理論で、高イオン伝導性を実現する ためには、可動イオンと周囲のイオンとの化学結合が共有性とイオン性の中間にあることが必要 であると指摘されている[47]。これらの一連のアプローチは可動イオンと周囲の環境との化学結 合の性質についてのみ考慮しており、ガラスの局所構造に注目した描像と言うことができる。こ れらの立場では、中距離構造やクラスター構造などについては全く考慮されていない。

1.1.5 銀の化学結合の特徴

銀とハロゲン化物イオンあるいは酸化物イオンとの化学結合の問題は、上述のように高イオン伝 導性との関係で詳しく研究されているが、イオン結合と共有結合との中間に位置する事が知られ ている [50-53]。これらの理論からは、結合の共有性とイオン伝導度との間に何らかの相関が予 言されている。しかし、銀イオンと周囲の配位子との化学結合に対する実験的なデータはこれま で全く無く、上記の理論もあくまで電気陰性度などから推算した平均共有結合度を指標として議 論されている。

1.1.6 化学結合論とAg-109 NMR

一方、銀の NMR 化学シフトは、周囲の配位子との化学結合の性質を敏感に反映することが水溶 液中での銀錯体の NMR の結果から知られている[54-58]。従って、ガラスにおいても Ag-109 核 の NMR 化学シフトを詳細に測定することにより、可動銀イオンと周囲の配位イオンとの化学結 合に関する情報が得られると期待される。従来、高イオン伝導性ガラスの NMR は、もっぱら緩 和時間に注目しており、化学シフトに関する詳細な研究は極めて少ない。

1.1.7 α-AgI 微結晶析出ガラス

ヨウ化銀と硼酸銀からなるガラスにおいて、ヨウ化銀濃度をガラス化限界よりも高くすると、微 結晶析出ガラスが得られる。その際、超急冷法を用いると常温では不安定なα-AgI 結晶がナノ メートルサイズの微結晶としてガラス中に凍結されることが、辰巳砂らにより報告されている [92-111]。更に、α-AgI 析出限界近くではガラス相自体が二液相分離状態で凍結した事を示す証 拠も得られている[95]。これらの結果は、ヨウ化銀濃度の極めて高い領域ではガラス中にα-AgI 結晶と極めてよく似た構造のクラスターが存在する可能性を示唆している。上述の不均一構造モ デルの妥当性を検討するうえでも、このようにはっきりと不均一構造が実証されている系との比 較を行うことが重要であり、α-AgI 常温凍結ガラスについても Ag-109 核 NMR 測定を行う必要 がある。また、このような微結晶分散ガラスは、熱処理によっても性質が大きく変わることが知 られている[96-102]が、通常の X 線回折では結晶相のみの情報しか得られず、ガラス相と結晶相 それぞれにおける銀イオンのダイナミクスを観測するうえでも、Ag-109 核 NMR 測定が望まれ る。

1.2 従来の Ag-109 NMR による研究

1.2.1 Ag-109 NMR 緩和

Ag-109 核の NMR 研究は、前述の水溶液系の例を含めても極めて数が少ない。そのうちの多く は、銀イオン伝導体を対象としたもので、主に結晶を対象としたものは Brinkmann の総説[59,60] に紹介され、ガラスについては Martin の解説 [32]がある。 殆どの報告は、線幅と縦緩和時間 T_1 の温度依存性に関するものであり、代表的な例として Ag₃SBr [61], AgI-Ag₂S-GeS₂ガラス[62], AgI-Ag₂O-B₂O₃ ガラス [31,33,34]の測定例がある。これらの論文では、線幅と緩和時間の温度 依存性を測定しイオン伝導度との比較検討を行っている。このうち、文献[62]は伝導度の周波数 依存性をも測定し NMR 緩和時間との比較検討を行っている。

1.2.2 Ag-109 NMR 化学シフト

Ag-109 核の NMR 化学シフトについては、これまで Villa らにより AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系ガラスに 対する MAS-NMR の結果が報告されている [35]。Berbenni らは、同じ系についてガラスの相 分離との関連で報告している[36]。AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系ガラスに対しては、Olsen らにより Ag-109 NMR と P-31 2D-MAS NMR が報告されている[63]。ここではガラス中の酸化物網目の構造に ついて論じられている。Sanz らはヨウ化銀とヨウ化タリウムからなる共晶系がガラス化するこ とを見いだし、その Ag-109 NMR を報告している[64]。又、最近では Mustarelli らが AgI-Ag₂MoO₄系ガラスと結晶析出ガラスについて報告している[37-39]。

1.2.3 NMR 緩和時間と交流伝導度

AgI 系高イオン伝導性ガラスはほぼ完全な銀イオン導電体であり、銀イオンの拡散運動と電気伝 導度とは一対ーに対応している。しかし、通常測定される電気伝導度は交流インピーダンス法を 用いる場合でも低周波数領域で決定されるため、ガラスが不均一構造を持っている場合などは、 ミクロなイオンの運動と観測されたイオン伝導度とが一致しない場合が有る。イオン伝導性ガラ ス中でのイオンのミクロな運動を観測する手段としては、中性子準弾性散乱、光準弾性散乱、超 音波吸収などと並んで、高周波領域での交流伝導度と NMR スピン格子緩和が有効な手段である。 とりわけ、NMR 縦緩和時間 T₁測定は特定の核に注目して選択的に測定可能であり、可動イオン の核、もしくはガラスマトリクス中の不動イオンの核を用いて別々に測定することもできる。 このような例としては、これまでは殆どがリチウムイオン伝導性ガラスを対象にして研究がなさ れてきた。Ag-109 核 NMR の唯一報告されている例は前述の AgI-Ag₂S-GeS₂ ガラス[62]につい てであり、従来、低周波数で測定されたイオン伝導度と NMR から求めた活性化エネルギーが矛 盾するという報告に対し、NMR の観測周波数と同程度の高周波数で測定したイオン伝導度と NMR 緩和時間とは良く一致する事を報告している。

本研究では AgI-Ag₄P₂O₇ 系ガラスを対象に、Ag-109 核の NMR 緩和と 30MHz 以上 1GHz まで の高周波数領域での交流伝導度を測定し、比較検討を行った。二種類の方法から求まるイオン緩 和の特性量(相関時間、活性化エネルギー、非指数関数パラメータなど) を Kanert-Ngai のモデ ルを使って評価した。

1.3 本研究の目的

前節までで述べた背景を元に、本研究ではヨウ化銀を主成分とする高イオン伝導ガラスの対して、 Ag-109核 NMR 測定を本格的に実施し、以下の課題について知見を得ることを目的とした。 (1) 外見上均一なガラス状態において、ミクロに不均一構造を持つとする、クラスター・モデル 等についてその是非を明らかにするために、様々なガラス組成・温度範囲について NMR スペク トルを測定し、不均一構造の有無を検討する。

(2) ガラス中の銀イオン伝導性と化学結合の共有性との相間に関する理論的予言を検証する為に、 NMR 化学シフトを出来るだけ多くの系について測定し、結合のイオン性・共有性の定量的指標 を得る。

(3) NMR スペクトルを広い温度範囲で測定し、低温度で銀イオンの運動が凍結された際の、不動格子スペクトルを比較し、銀イオン周辺の環境の分布もしくは不均一性に関する知見を得る。
(4) NMR 緩和時間と高周波交流伝導度を同一のサンプルについて測定し、イオンのジャンプ頻度に関する情報を得る。

(5) ガラス中の銀イオンに複数のサイトが存在し、その間を銀イオンが交換する事を実証するために、NMR 選択励起の手法を、高イオン伝導ガラスに対して適用する。

(6) 不均一構造が電子顕微鏡観察などで明らかな、α-AgI 微結晶析出ガラスについて、同様な測 定を行い、不均一領域の割合、異なる領域間のイオン交換速度などに関する情報を得る。

第2章 実験方法

2.1 試料の合成

2.1.1 AgI

市販のヨウ化銀(AgI) は純度が低く、光により還元された銀が析出し黄緑色に変色して いることが多い。また、カリウムやナトリウムなどのアルカリ金属イオンを不純物として 含む為、ガラス化の成否や銀イオン伝導度に悪影響を及ぼす可能性がある。とりわけ、K-39 核は Ag-109 核と NMR 共鳴周波数が極めて近く、しかも感度が Ag-109 核の 10 倍近く 大きいためノイズや見誤りの原因になりやすい。そのため AgI は次の手順により水溶液か ら沈殿して合成した。なお、合成は暗室中で行った。硝酸銀(AgNO₃)(和光純薬;特級) とヨウ化水素酸(HI)(和光純薬;特級)の水溶液を混合すると、コロイド状の AgI 沈殿 が生成する。そのまま 70℃で1時間置き、AgI の粒子を成長させた後、AgI の沈殿を吸引 濾過し、常温で1晩真空乾燥させ、さらに 110℃で1晩真空乾燥させた。得られた AgI 結 晶は明るい黄色であった。

2. 1. 2 AgPO₃

メタリン酸銀 (AgPO₃)は、メタリン酸ナトリウム (NaPO₃) (和光純薬;一級)と硝酸銀(岸 田化学;特級)を用い、水溶液法で合成したものを用いた。この原料は、当研究室の川崎に より合成していただいた。

2. 1. 3 Ag₄P₂O₇

ピロリン酸銀(Ag₄P₂O₇)は、ピロリン酸ナトリウム 10 水和物(Na₄P₂O₇·10H₂O)(和光 純薬;特級)と硝酸銀(和光純薬;特級)を水溶液中で、室温で混合して得られた。収率 は93.6%であった。反応式は以下のとおりである[84]。

 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O + 4AgNO_3 \rightarrow Ag_4P_2O_7 + 4Na^+ + 4NO_3^- + 10H_2O_3$

2. 1. 4 Ag₂MoO₄

モリブデン酸銀(Ag₂MoO₄)は、硝酸銀(和光純薬;特級)とモリブデン酸ナトリウム (Na₂MoO₄)から水溶液法で合成した。この原料は、当研究室の細野に合成していただい た。[83,68]

2. 1. 5 Ag₂WO₄

タングステン酸銀(Ag₂WO₄)は、硝酸銀(和光純薬・特級)とタングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄)から水溶液法で合成した。この原料は、当研究室の細野に合成していただい た[68]。

2.2 AgI-酸化物系ガラスの合成

2.2.1 AgI-Ag₂O-B₂O₃系ガラス

所定量のAgI、AgNO₃、ホウ酸(B₂O₃)(和光純薬;特級)をめのう乳鉢でよく混合させ、 石英管に入れで空気中で加熱、溶融した。この融液は非常に粘性が高いため、融液を均一 にする為にそのまま1時間置いた。急冷は融液を室温のステンレス板で挟む方法で行った。 得られたガラスは透明で、組成によって色が異なり、オレンジ色〜濃い赤色であった。

2.2.2 AgI-AgPO₃系ガラス

所定量の AgI、AgPO₃ をめのう乳鉢で混合、石英管に入れ、空気中で加熱溶融し、室温の ステンレス板で急冷した。ガラス化は非常に容易であった。得られたガラスは透明で、薄 い黄色であった。

2.2.3 AgI-Ag4P2O7系ガラス

 $Ag_4P_2O_7$ は空気中で加熱すると一部が分解して黒い結晶が出てしまう。これは加熱と光に より銀イオンが還元されて金属銀になったものである。そのため、 $AgI-Ag_4P_2O_7$ 系ガラス の合成は図 2-1 に示したパイレックスガラス製試料管に封じて行った。所定量の AgI、 $Ag_4P_2O_7$ をめのう乳鉢で混合し、図 2-1 に示した試料管の I の部分に真空封入し、電気炉 中で 500℃に保ち溶融させた。その後、試料管を逆さまにして融液をキャピラリー部分に 通した。これにより分解した金属銀や不純物は濾過され、取り除かれる。試料管の IV の 部分に融液が溜まった状態で、試料管ごと液体窒素で急冷し、融液をガラス化させた。得 られたガラスは透明で黄色であった。 $AgI-Ag_4P_2O_7$ 系ガラスは他の系と比べて、光により 黒く変色しやすいため、取り扱いは暗室で行った。

図2-1 パイレックスガラス試料管

2.2.4 AgI-Ag2MoO4系ガラス

所定量の AgI、Ag₂MoO₄をめのう乳鉢で混合、空気中で加熱、溶融し、室温のステンレス 板で急冷して得た。得られたガラスはオレンジ~赤色を示し、透明であった。このガラス の合成は当研究室の細野に行なっていただいた。

2.2.5 AgI-Ag2WO4系ガラス

出発原料として AgI、 Ag_2WO_4 を用いた。ガラスの合成とガラス化の確認は $AgI-Ag_2MoO_4$ 系と同様にして行った。得られたガラスはオレンジ~赤色で、透明であった。このガラス の合成は当研究室の細野に行なっていただいた。

2.3 AgI-有機物系ガラス

所定量の AgI、ヨウ化テトラメチルアンモニウム(tetramethylammonium iodide; 以下 TMAI と略)(和光純薬;特級)、ヨウ化テトラエチルアンモニウム(tetraethylammonium iodide; 以下 TEAI と略)(和光純薬;特級)、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム (tetrapropylammonium iodide; 以下 TPAI と略)(和光純薬;特級)、ジョウ化ヘキサメ チルエチレンジアミン(hexamethylethlenediamine diiodide; 以下 HMED と略)を秤量 し、めのう乳鉢で良く混合した。混合物はパイレックス試験管に入れ、空気中でゆっくり と加熱した。有機物が分解しない程度まで温度を上げ、AgI と有機物が均一に融け、融液 が透明になるまで待った。急冷は液体窒素温度に冷やしたステンレス板で融液を挟み込む ことで行った。得られた試料は無色~黄色で透明のフレーク状のガラスであった[20]。

2.4 α-AgI 微結晶析出ガラス

所定量の AgI (Aldrich Chem.: 99.999%)、Ag₂O (和光純薬:特級)、 M_xO_y ($M_xO_y=B_2O_3$ 、 GeO₂ (ともに和光純薬:特級) をめのう乳鉢で良く混合した。混合物は石英管に入れ、電 気炉を用いて空気中 600℃で1時間加熱、溶融した。急冷は図 2-2 に示したような、双ロ ーラー超急冷装置を用いて行った。高速で回転しているステンレス製のローラーの間に融 液を流し込み、急冷速度 10⁵~10⁶ K/s で超急冷させた。黄色~オレンジ色で透明、厚さ 10 ~20 mm の薄片状の試料が得られた。α-AgI 微結晶の析出は粉末 X 線回折により確認した。この試料も光に敏感で、銀が還元されて黒く変色しやすい。また、室温で放置しておくとα-AgI 微結晶がβ-AgI に相転移してしまう。これを避ける為、保管は冷蔵庫中でデシケーターに入れて行った。α-AgI 微結晶析出ガラスは、当初、大阪府立大学・辰巳砂 昌弘教授より提供いただいたサンプルを用いて測定し、その後、一部自作したサンプルについても測定を行なった。

図2-2 双ローラー法による融液超急冷法

2.5 試料の同定

2.5.1 偏光顕微鏡観察

合成したガラスは偏光顕微鏡で観察して、結晶が析出していないことを確かめた。ガラス 化した試料は等方的で透明であるが、結晶が析出している部分では、光を反射してキラキ ラ光って見えるので判別できる。

2.5.2 粉末 X 線回折

試料のガラス化の確認は粉末 X 線回折によって行った。α-AgI 微結晶の析出の確認はフレ ーク上の試料をそのまま両面テープでガラス板に貼り付けて行った。X 線回折の測定は北 海道大学理学部無機化学研究室の Rigaku RINT-2000 を使用して行った。試料は粉末状に して用いた。測定条件は、測定範囲 5~70° スキャンステップ 0.05°、スキャンスピー ド 1.0°/min である。

2.5.3 示差走查熱量測定 (DSC)

ガラス転移の確認は DSC によって行った。装置はセイコー電子工業、DSC-200 示差走査 熱量計を使用した。約 10mg の試料片を簡易密封アルミニウム容器に入れて密封し、昇温 速度 10℃/min、温度範囲-80~90℃で測定した。

2.6 NMR

2.6.1 NMR 装置

工学部核磁気共鳴研究室の Bruker MSL-300 と MSL-200 分光器を使用して行った。Ag の NMR 測定可能な核種は、Ag-107, Ag-109 核の二種類あり、どちらも I=1/2 で狭い吸収 線を与えるが、わずかに天然存在比の少ない Ag-109 核の方が、感度が良いため、本研究 ではこれを用いた。MSL-300、MSL-200 の超伝導マグネットの外部磁場はそれぞれ 7.05 T、 4.7 T であり、Ag-109 核での共鳴周波数はそれぞれ 13.9 MHz、9.31 MHz である。プロ ープは測定の種類によって固体広幅用と固体高分解能用の 2 種類を使用した。通常の線形 測定や緩和時間測定は、リンギングノイズの持続時間が短く(約 100 µ s)、設置や温度制 御の簡単な固体広幅用プロープを用いた。固体高分解能用プロープはリンギングノイズが 長く(約 200 µ s)、幅広ピークの測定には向かないので固体高分解能(MAS)測定をする 場合にのみ用いた。試料の調整は、固体広幅用プローブでは粉末状かバルクの試料をその まま直径 10 mm ガラス管に入れて用いた。NMR データの解析は、市販の解析ソフト Bruker WIN-NMR を用いて IBM PC-AT 互換機上で行った。

2.6.2 マジックアングルスピニング (MAS)

温度可変式の固体高分解能用プローブは、低周波の Ag-109 核に対応するために、巻き数 の多い専用のコイルを自作し、更にコンデンサーを追加して低周波用に特別に同調させて 用いた。固体高分解能測定では試料管を 1000~3000Hz の高速で回転させるため、試料は 細かくすりつぶして粉末状にし、7 mm のジルコニア試料管一杯に詰めて用いた。試料管 の蓋は、室温以上の測定ではケルエフ製のキャップ、室温以下では熱収縮で蓋が外れない ように窒化ホウ素 (BN) 製キャップを用いた。試料管を高速回転させるためのベアリン グ、ドライブガスは室温以上の測定では圧縮空気を用い、マジックアングルスピニング

(Magic Angle Spinning; MAS) コントロールユニットで制御した。室温以下の測定では、 空気中の水分が凝固して試料管に付着し、高速回転が止まってしまうため、圧縮空気の代 わりに窒素ガスボンベから乾燥した窒素ガスを MAS コントロールユニットに導入した。 温度制御はベアリングガスをプローブ中のヒーターで加熱し、熱電対と温度コントローラ ー (EUROTHERM) で制御した。室温以下の低温測定ではベアリングガス (窒素ガス) を液体窒素で冷却し、その後ヒーターで加熱して制御した。

2.6.3 線形・化学シフトの測定

Ag-109 核の感度は、プロトンの1万分の1以下で極めて感度が低いため、1000 回から1 万回の積算が必要である。しかも、以下に述べるように縦緩和時間 T₁が10~1000 秒と長 いため、正しいスペクトルを得る為には最低でも1時間から半日以上の積算が必要であっ た。

化学シフトの基準には最初に 10 m AgNO₃ 水溶液を用い、このピークを 0 ppm とした [65]。 その後は測定時間を短縮する為に 10 m AgNO₃ 水溶液に緩和試薬として 0.25 m Fe(NO₃)₃ を加えたものを用い、そのピークを 8.2 ppm とした。スペクトル測定には 90°パルス法(ワ ンパルス法)と、90°- τ-180°パルス法(スピンエコー法)の二種類のパルス系列を用いた。 共鳴周波数が低い Ag-109 核では、アコースティックリンギングによるベースラインの歪 みが発生する。これはパルスの後にコイルが力学的な振動を起こすために生じる低周波核 固有の過渡的な現象である。アコースティックリンギングの続く時間はプローブによって 異なり、固体広幅用プローブが 100 μs、固体高分解能プローブが 200 μs 程度である。 これは、例えば、スペクトルの線幅が 10kHz に広がると FID は 160 μs という時間で滅 衰してしまうので、リンギングの中に隠れてしまいワンパルス法では測定ができなくなる ことを意味する。スピンエコー法は 180°パルス後に時間 τ が経った後エコーシグナルが表 われるので、 τを長くとればアコースティックリンギングを除去できる。ただし、エコー シグナルは T₂ により時間と共に減衰するので、スペクトル中に T₂ の異なる成分が含まれ る時には正しい線形が得られない可能性がある。そのため半値幅 5kHz 以下のピークを示 す試料ではワンパルス法、それ以上に半値幅が大きい試料ではスピンエコー法で測定した。 90°パルスの長さはプローブにより異なり、固体広幅用が約 15 μs、固体高分解能用が約 25 μs であった。デッドタイムはそれぞれ 150 μs、250 μsに設定した。

2.6.4 T₁測定

縦緩和時間(スピン-格子緩和時間) T₁の測定は、通常用いられる 180°- τ-90°パルス法(反 転回復法)か、飽和回復法を用いて行った。反転回復法では測定と測定の間に磁化が完全 に回復するのを待つ時間(繰り返し時間)が必要である。これは通常、T₁の 5 倍の時間と され[69]、実験に用いた試料では 10~1000s であった。積算回数が数十回~数千回は必要 な Ag-109 の測定では、反転回復法は時間がかかりすぎてしまう。飽和回復法は、連続し た 90°パルスの照射でスピン系を飽和させた後、τ秒後の縦磁化の回復を 90°パルスで観測 する方法である。この方法は実験精度ではやや劣るが、繰り返し時間が必要でないので測 定時間が短縮できる利点がある。

2.6.5 T2 測定

横緩和時間(スピン-スピン緩和時間)T₂の測定は、スピンエコー法を改良した Carr-Purcell- Meiboom- Gill (CPMG) 法を用いた。CPMG 法は 90°-τ-(180°-2τ)_n-180°の連続 パルスを照射し、最後の 180°パルス後、 *t* 秒経って現われるエコー信号を取り込む。さら に、90°パルスと 180°パルスの位相を 90°ずらして、フリップ角による実験誤差を取り除く 方法である。繰り返し時間は磁化が完全に回復する程度の長い時間 (>5T₁)を設定した。 2.6.6 ホールバーニング

NMR ホールバーニングは、スペクトルの特定の周波数に選択的に電磁波パルスを照射す ることによってスペクトルの一部分を飽和させ、その後、全周波数範囲を照射してスペク トルを測定する方法である。ある狭い周波数域だけを選択的に照射する為には、出力が弱 く時間的に長いパルスを用いる必要がある。飽和パルスとして 5 ms のパルスを用い、*τ* 秒待った後、通常の 90°パルスで観測した。

図 2-3 に実験に用いた NMR 選択飽和 (ホールバーニング)のパルス系列を示した。ラジ オ波パルスをかける時間と照射される周波数の強度分布はフーリエ変換の関係にあり、パ ルスの持続時間を長くすれば、照射範囲は非常に狭くなる。このことを使って、まず、弱 くて長い飽和パルスをかける。今回の実験では、5ms のパルスを用いた。これは、周波数 範囲に直すと 400Hz 程度になる。次に、て秒の待ち時間をおく。これは、サイト間のイオ ン交換が起こるのを待つ時間である。その後、通常測定と同じように短く強いパルスを当 て、スピンエコーで広い周波数領域のシグナル全体を検出した。今回用いた 90°パルスは 24μs、180°パルスは 48μs であった。イオン交換時間τは 1μs~100ms の範囲で変化 させた。

2.6.7 交流伝導度

交流伝導度は Solartron SI1260 インピーダンス・ゲインフェイズアナライザーを用いて 1Hz~10MHz の範囲を測定した。また、HP 4291A RF インピーダンス/マテリアルアナ ライザーを用いて 1MHz~1GHz の範囲を測定した。誘電体測定用セルを用い、ポート延 長してセル部分の温度を変化させた。温度制御はエタノールバスまたは恒温水槽と温度コ ントローラ (CHINO) で行った。温度コントローラと HP4291A はパーソナルコンピュ ータ (NEC PC-9801) で GP-IB の自作プログラムで制御した。試料はペレット型に成型 し、ペレットの表と裏に銀の粉末を試料と同時に圧縮成型して電極とした [18]。なお、交 流伝導度の測定は、AgI-Ag₄P₂O₇系ガラスおよび AgI-alkylammonium iodide 系ガラスに ついて行なったが、後者については NMR との比較に至らなかったので本論文では割愛し た[18]。

第3章 結果

3.1 線形

3.1.1 線形の組成依存性

AgI-ホウ酸系ガラス (AgI-Ag₂O-B₂O₃) は高い銀イオン伝導度を示し、AgI-酸化物系高イ オン伝導性ガラスのうちでも最もガラス形成領域が広く、ガラス転移温度 T_gが高く安定で あるために広く研究が行われている。図 3-1 に AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系ガラスの室温における Ag-109 NMR スペクトルの組成依存性を示す。測定は静止状態で固体測定用プローブを用 いて行った。AgI 濃度を 60%から 20%まで大きく変化させたところ、全ての組成において 得られた NMR スペクトルは単一ピークであり、ピークの分離は見られなかった。線形は 銀イオンの速い運動によりナローイングしたローレンツ型を示した。AgI 濃度が増えるに

図3-1 AgI-Ag₂O-B₂O₃ガラスのAg-109 NMRスペクトルの組成依存性

従い、イオンの運動は速くなるため、AgI 濃度の高い組成の NMR ピークはより細くナロ ーイングしている。化学シフトは組成により 500~700ppm と大きく変化し、AgI 濃度が 増加するにしたがって高周波側にシフトした。

メタリン酸系ガラス (AgI-AgPO₃) は比較的広い組成範囲でガラス化し、特に AgPO₃ は 単独でも安定なガラスを作るため良く研究されている。メタリン酸は四面体 PO₄ ユニット が一次元的に繋がってネットワークを作る。ガラス転移温度はホウ酸系よりも低いが、ガ ラス作成は容易である。AgI 濃度の高い領域にガラス化領域が無いため銀イオンの移動度 は比較的小さい。従って、ガラス中の静止状態の銀イオンが室温でも観測できると期待さ れる。図 3-2 に、AgI-AgPO₃系ガラスの Ag-109 NMR スペクトルの組成依存性を示す。AgI 濃度 50~30%の組成では、銀イオンの運動により細く先鋭化されたローレンツ型の線形を 示したが、AgI 濃度 10~0%の組成では極端に幅広のガウス型の線形に変化した。これは、 銀イオンのホッピング運動の速度が NMR の観測周波数よりも遅くなり、NMR 的には銀

図3-2 AgI-AgPO₃ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

イオンが止まって見えているためである。このような銀イオンの運動が止まった条件でも、 銀イオンの環境の違いによるピークの分離は見られず、ガウス型の単一線形を示した。中 間領域の AgI 濃度 20%では細いスペクトルと幅広のスペクトルが重なった線形を示した。 このことは 20AgI-80AgPO₃ ガラス中の銀イオンの速度はちょうど NMR の観測周波数程 度であることを示している。しかも、銀イオンの運動速度は均一ではなく、速い運動をす る銀イオンと遅い運動をする銀イオンが混在していることを示している。細いピークの化 学シフトはかなり高周波に寄っており、銀イオンの環境の違いが運動性の違いとなってい ることを示唆している。半値幅(半値全幅:Full Width of Half Maximum)は AgI が増 加するにしたがって減少し、4000~130Hz という非常に大きな組成依存性を示した。ピー クの化学シフトは、AgI 濃度が増えるに従って増加し、130~560ppm と大きく変化した。 化学シフトは AgI 濃度 10%と 20%の間で特に大きく変化した。

ピロリン酸系ガラス(AgI-Ag₄P₂O₇)はリン酸の PO₄ 四面体が 2 つ繋がった構造単位を持 つ高イオン伝導性ガラスである。メタリン酸系と同様に、ガラス転移温度はやや低い。ま

図3-3 AgI-Ag₄P₂O₇ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

た、ガラス範囲中に中間化合物結晶 Ag₁₆I₁₂P₂O₇ が存在し、結晶構造解析が詳しく行われ ており、結晶との比較という点からも興味深い。図 3-3 は、AgI-Ag₄P₂O₇ 系ガラスの組成 依存性を示す。AgI 濃度 70~40 の全ての組成において単一ピークを示し、線形は銀イオン の運動により先鋭化されたローレンツ型を示した。ガラス化範囲が AgI 濃度の高い領域に 存在するために、ガラス中の銀イオンはすべて高い移動度をもつ。化学シフトと半値幅の 組成依存性はこれまでと同様に、AgI 濃度増加に従って単調な増減を示した。

モリブデン酸系ガラス (AgI-Ag₂MoO₄) は、Ag₂MoO₄単独ではガラス化せず、AgI を加え ると比較的狭い範囲でガラス化する。このガラスは MoO₄²四面体の単独ユニットのみを含 み、構造が単純で理論的に扱いやすい。図 3-4 には AgI-Ag₂MoO₄ 系ガラスの組成依存性 を示した。モリブデン酸系はホウ酸系よりも AgI 濃度の高い組成にガラス化範囲が存在し、 イオンの運動が早いと考えられる。そのためこれらのガラスはホウ酸系よりもさらに線幅 が細く、ナローイングしたピークを示した。

図3-4 AgI-Ag₂MoO₄ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

タングステン酸系(AgI-Ag₂WO₄)は、Ag₂WO₄に AgI を加えた比較的狭い領域でガラス 化する。タングステン酸はネットワークを作らず単独ユニットで存在するため構造は比較 的単純である。ガラス化範囲は AgI 濃度の高い領域に存在するので、イオン伝導度は高い。 図 3-5 には AgI-Ag₂WO₄系ガラスの組成依存性を示した。タングステン酸系はモリブデン 酸系ガラスと非常に良く似た線形・化学シフトの組成依存性を示した。これは、酸化物が 単独ユニットで存在することや、ガラス化範囲が狭く AgI 濃度が高い、などモリブデン酸 系とタングステン酸系の共通点が多いことと良く一致する。

AgI-有機物系ガラスは、AgI とヨウ化アルキルアンモニウム塩を混合してガラス化させた 酸化物を含まない高イオン伝導性ガラスである。有機物として用いたものは、ヨウ化テト ラメチルアンモニウム (TMAI;(CH₃)₄NI)、ヨウ化テトラエチルアンモニウム (TEAI; (CH₃CH₂)₄NI)、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム (TPAI;(CH₃CH₂CH₂)₄NI)、ジヨウ 化ヘキサメチルエチレンジアミン (HMED;(CH₃)₄NCH₂N(CH₃)₄I₂) である。有機物分子 は単独で存在し、ガラス構造を形成している。有機物の鎖が長いものほどガラス化は容易

80AgI-20Ag ₂ WO ₄
75AgI-35Ag ₂ WO ₄
70AgI-30Ag ₂ WO ₄
65AgI-35Ag ₂ WO ₄
60AgI-40Ag ₂ WO ₄
55AgI-45Ag ₂ WO ₄

図3-5 AgI-Ag₂WO₄ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

21

である。しかし有機物分子は銀イオンの拡散を阻害するため、有機鎖が長くなると直流伝 導度は減少する。酸化物系と大きく異なる点としては、アニオンの種類がヨウ化物イオン の一種類しかないことが挙げられる。酸化物系では、酸化物イオンとヨウ化物イオンの2 種類のアニオンが銀イオン周辺に配位する可能性があるが、有機物系ではヨウ化物イオン のみである。このことは基本的に銀イオンの周辺(近距離構造)を観測する Ag-109 NMR では重要な点であると考えられる。

図 3-6 と図 3-7 は AgI-有機物系ガラスの組成依存性を示す。線形は単一のローレンツ型で、 酸化物ガラスと同じく銀イオンの速い運動を示している。しかし、化学シフトの値と AgI 濃度依存性は酸化物系ガラスとは大きく異なる。化学シフトの値は約 800ppm であり、ど の酸化物系ガラスよりも高周波側にピークが現われた。この化学シフト値は後に示すよう に AgI 結晶のものに近く、銀イオンに配位するイオンがヨウ化物イオンのみであることを 裏付けている。また、AgI 濃度の増加に対する化学シフトの大きな変化は見られなかった

図3-6 AgI-alkylammonium iodide系ガラスのAg-109NMRスペクトルの組 成依存性 その1

ことは、ガラス形成物質(酸化物または有機物)の違いによるものである。後に考察で詳 しく述べるが、これらの物質において Ag-109 の化学シフトを決定している要因は銀イオ ンと配位子との化学結合のイオン性である。酸化物系では配位子が2種類存在しているた め酸化物の濃度が変化すれば化学シフトは大きく変化するが、有機物系では有機物の濃度 を変えても変化は見られないことになる。

半値幅の値は、酸化物系と比べてより小さい値を示した。AgI 濃度が少なく直流伝導度の 小さい領域でも、線幅はあまり広がらなかった。AgI-有機物系ガラスでは、直流伝導度は 銀イオンの移動度よりも有機分子による伝導経路の阻害などが大きな影響を及ぼすとされ ており、線幅があまり広がらないのは、局所的には銀イオンが速い運動をしているためで あると想像される。実際に T₁緩和時間測定などでイオンのジャンプ時間(相関時間)を決 めたわけではないが、後に示すように温度変化させて低温測定した場合には、線幅はある 程度広がることを考えると、銀イオンの局所的な運動のために先鋭化していると考えるの

図3-7 AgI-alkylammonium iodide系ガラスのAg-109NMRスペクトルの組 成依存性 その2

が妥当であろう。

3.1.2 線形の温度変化

温度を変化させると銀イオンの移動度は大きく変化し、それにともない NMR スペクトル の変化が起きる。ガラス転移温度以下ならば、ガラス構造は変化することなくイオンの移 動度のみが変化すると考えられるため、銀イオンの運動状態のみが NMR スペクトルの変 化を決定すると考えられる。イオンの運動状態を NMR で調べるために、AgI を含む高イ オン伝導性ガラスの様々な種類・組成で温度依存性を測定し、その傾向を調べた。

図 3-8 に AgI-Ag₂O-B₂O₃ (20:40:40) ガラスの Ag-109 NMR スペクトルの温度依存性を 示した。21℃ではローレンツ型で線幅の比較的細いピークを示している。温度が下がるに したがって、線形は変化し、-150K では広幅のガウス型ピークを示した。線形の変化はイ オンの運動状態の変化に対応している。-125℃ではイオンの運動が遅くなり、イオンのジ ャンプ頻度が NMR の観測周波数よりも遅くなったため、運動による先鋭化が見られなく なったと考えられる。このようなイオンが止まって見える状態では、サイト毎の化学シフ トの違いは平均化されることはない。もし、銀イオンの存在するサイトが 2 種類に分かれ

図3-8 AgI-Ag₂O-B₂O₃ (20:40:40) ガラスのAg-109 NMRスペクトルの温度依存性

るならば、NMR のピークは 2 本に分離する筈であるが、実際にはガウス型に広く分布し たピークとなっている。固体の NMR ピークが広がる原因としては、双極子-双極子相互作 用、化学シフトの異方性相互作用、四極子相互作用、化学シフトの異なるサイトの分布に

図3-9 AgI-Ag₄P₂O₇ (80:20)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性 (共鳴周波数 13.9MHz)

よる広がり等が考えられる。四極子相互作用は Ag-109 核のスピンが 1/2 であるために寄 与しない。残りの相互作用については、第 4 章の考察で詳しく検討するが、双極子相互作 用、化学シフト異方性は無視できるか、非常に小さい効果しか与えないことが分かる。従 って、低温で観測されるスペクトルの広がりは化学シフトの異なるサイトが分布している ためであると考えられる。サイト毎の化学シフトが異なる原因については幾つか挙げられ るが、一番は銀イオンの周りに配位しているイオンの種類と数であると考えられる。NMR 化学シフトの組成依存性から、酸化物系ガラスでは、銀イオンの周りにはヨウ化物イオン もしくは酸化物イオンが配位しており、どちらのイオンが配位するかによって化学シフト は 200~800 ppm の範囲で大きく変化することが分かった。銀イオンのサイト毎に配位子 となるイオンの種類と数が異なるため、運動の止まった状態での Ag-109 NMR のピーク は広く分布していると考えられる。その他の原因としては、この物質がガラス状態である ため、結合距離や、配位数にも分布を持つということが挙げられる。

図 3-9 には AgI-Ag₄P₂O₇ (80:20) ガラスの温度依存性を示した。測定は MSL-300 (Ag-109 の観測周波数 13.9MHz) で行った。AgI-Ag₂O-B₂O₃ (20:20:40) よりもイオンの運動が速 いため、ほぼ-60℃までは運動により先鋭化している。しかし、それでも-80℃、-100℃で はイオンの運動も遅くなり、線幅は大きく広がった。この組成 (80:20) では-100℃でも 完全にイオンの運動が止まって見えるとは言えないが、次に示すように AgI の濃度を少な くした組成ではほとんどホウ酸系と同様のガウス型の幅広ピークが得られた。

図 3-10 には AgI-Ag₄P₂O₇ (73:27) ガラスの温度依存性を示した。線形の変化の傾向はほ

図3-10 AgI-Ag₄P₂O₇ (73:27)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性

ぼ(80:20)と同じである。AgI 濃度が少ないため銀イオンの移動度が小さく、線形の変化 する温度は上昇したため、-100℃ではほぼイオンの運動が止まった状態に見える。

図 3-11 には、AgI-Ag₄P₂O₇(60:40)ガラスの温度依存性を示した。この組成では約-60℃ で線幅は完全に広がりガウス型に変化しており、さらに温度を下げても線形の変化は見ら れなかった。ピロリン酸系においても、化学シフトの分布による線幅の広がりが見られた ことから、銀イオンの環境にはホウ酸系と同じような分布を持つことが分かる。

図 3-12 には、同様にして AgI-Ag₄P₂O₇(50:50) ガラスの温度依存性を示した。銀イオン の運動が止まって見える温度が更に上昇しており、-20℃で既に線幅は完全に広がっている。 そのまま温度を下げても、それ以上広がることはなかった。

このように、ピロリン酸銀系ガラスの NMR ピークの温度依存性から、酸化物の種類をホ ウ酸からピロリン酸に変化させたとしても、銀イオンの環境は大きく変化するわけではな

図3-11 AgI-Ag₄P₂O₇ (65-35)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存

いということが分かった。すなわち、ホウ酸やピロリン酸などの酸化物はガラスのネット ワーク構造を作っており、酸化物の種類によってガラス形成の容易さやガラス転移温度な どは大きく変化するが、銀イオンの環境に関しては酸化物構成元素(ホウ素やリン)の種 類は特に関係が無く、ヨウ化物イオンと酸化物イオンにより決定されると考えられる。 線幅の広がりが化学シフトによるものならば(異方性または化学シフトの分布)、観測周 波数を変化させたとき、化学シフトは変化しないので ppm 単位での変化はないが Hz 単位 では変化する(第 4 章考察参照)。対照的に、線幅の広がりが双極子相互作用によるもの ならば、観測周波数を変化させたときに、相互作用は磁場の強さに依存しないため Hz 単 位での変化は見られない。そこで、ピロリン酸系ガラス(80:20)の観測周波数を13.9MHz から 9.31MHz に変え、Ag-109 NMR スペクトルの温度依存性を測定した。図 3-13 にその 結果を示した。周波数を約 2/3 にしたにもかかわらず、低温での線幅は ppm 単位では殆ど

28

変化が無い。このことは低温での線幅を決めている要因は化学シフトによるものであることを示す。

次に、ガラス形成酸化物がネットワークを作らず、単独イオンとして存在する酸化物系ガ ラスとして、タングステン酸系ガラスの NMR スペクトルの温度依存性を測定した。図 3-14 に AgI-Ag₂WO₄ (70:30) ガラスの温度依存性を示した。タングステン酸系においても やはり同様にローレンツ型の線形からガウス型の線形に変化する傾向を示した。AgI 濃度 が 70%と比較的高く銀の移動度も高いため、-75℃でもまだ完全に運動が止まっていない が、-136℃まで冷却したところ、ほぼ完全に線幅が広がり銀イオンの運動が NMR 的に止 まって見える様になった。この状態ではやはり、ホウ酸系、ピロリン酸系と同様にガウス

図3-13 AgI-Ag₄P₂O₇ (80:20)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性 (共鳴周波数 9.31MHz)

型の幅広の線形を示した。このことから、AgI-酸化物系ガラスでは銀イオンの環境についてはほぼ変化が無く、ヨウ化物イオンと酸化物イオンが配位するサイトが統計的に分布していることが分かった。

AgI-アルキルアンモニウム系ガラスはガラス中に酸化物イオンを含まず、アニオンはヨウ 化物イオンのみである。この場合、低温で銀イオンの運動が止まった場合でも NMR ピー クは 200ppm~900ppm に渡る広い幅を持つことはないと予想される。図 3-15 には AgI-TMAI-TEAI-TPAI (75:5:12:8) ガラスの温度依存性を示した。20℃では運動による先鋭 化により細いローレンツ型のピークを示す。-50℃ではピークの幅が広がり、-100℃まで温 度を下げた場合でもこれ以上は幅が広がらなかった。従って、-50℃以下において、NMR では銀イオンの運動が止まって見えると考えられる。この状態では、NMR ピークは

600~1000 ppm まで広がっており、酸化物系に比べて線幅の広がりは小さい。これは、銀 イオンに配位するアニオンがヨウ化物イオン一種類であるためである。AgI-アルキルアン モニウム系で NMR 線幅の広がりを決定している要因は酸化物系とは異なる。1 つの原因 としてはガラスのため結合距離や配位数に分布を持つことによる化学シフトの分布が線幅 を広げていると考えられる。しかし、有機物の中にヨウ素よりも磁気回転比 γ が 5 倍も大 きいプロトンを含むため、双極子相互作用も寄与している可能性もある。AgI-有機物系に ついては、共鳴周波数が変化した場合の線形変化や緩和時間 T₁ の温度・周波数依存性を測 定して詳細に検討する必要がある。

図3-15 AgI-TMAI-TEAI-TPAI(75:5:12:8)ガラスのAg-109NMRスペクトルの 温度依存性

3.1.3 MAS-NMR

固体の NMR は、一般に核スピン間の双極子-双極子相互作用や化学シフトの異方性により 液体状態に較べると極端に幅広になる。このような場合には、マジック角回転(magicangle-spinning; MAS) NMR 法を用いることにより、化学シフトの異方性や双極子・双極 子相互作用を取り除いて幅の狭いスペクトルを得る事ができる事が多い。そこで、通常の 固体 NMR と MAS-NMR を比較検討した。

図 3-16 に、AgI-Ag₂O-B₂O₃(60:20:20)ガラスの室温における MAS と静止状態(static) NMR の結果を示した。この組成の室温状態での銀イオンは素早く運動しており、NMR ピ

図3-16 AgI-Ag₂O-B₂O₃ (60:20:20)ガラスのMASとstatic-NMRの比較(室温) ークは細く先鋭化している。運動により先鋭化したスペクトルの MAS による線形の変化 小さく、線幅がわずかに減少した。

次に、銀イオンの運動が止まった状態での測定を試みた。図 3-17 には、AgI-Ag₂O-B₂O₃ (2:4:4) ガラスの低温での MAS-と static- NMR の結果を示した。S/N 比が良くないため、 線幅の値は大きな誤差を含むが、MAS-NMR でガウス型線形の大きな変化は見られなかっ た。即ち、ホウ酸系ガラスにおいては、双極子相互作用や化学シフトの異方性が線幅の広 がりを決定しているわけではないことが分かる。従って、化学シフトの異なるサイト分布 で線幅が広がっているという可能性が支持される。

図 3-18 に、AgI-Ag₂WO₄ (80:20) ガラスの MAS-NMR スペクトルの温度依存性を示した。 この組成では、スペクトルの線形の変化は static NMR の場合と変わらなかったが、線幅 は、MAS-NMR スペクトルの方が大きく減少した。このことは、タングステン酸系の場合 低温での広幅スペクトルは化学シフトの異方性が大きく寄与していることを示すと考えら れる。タングステン酸系では化学シフトの異なるサイトの分布ではなく、異方性化学シフ トを持つサイトが1種類(または化学シフトテンソルの主値の平均が近い数種類のサイト) が存在していると考えられる。しかし、化学シフトの異方性で線幅が広がる場合には、後 で述べる結晶の場合のような粉末パターンと呼ばれる特徴的なピークを示すことを考える と、もしかしたら温度表示と試料部分の実際の温度が異なり、温度が十分に下がっていな

図3-17 AgI-Ag₂O-B₂O₃ (20:40:40)ガラスのMASとstatic-NMRの比較(低温度)

かったのかもしれない。

さらに、図 3-19 に、AgI-Ag₂WO₄ (70:30) ガラスの MAS-NMR スペクトルの温度依存性 を示した。この組成は静止状態でも温度依存性を測定しており、比較することでタングス テン酸系ガラスの低温 MAS の効果が分かる。静止状態では-100℃以下ではピークが完全 に広がってガウス型を示しているのに対して、MAS ではかなり細いピークである。この ことから、タングステン酸系では上で述べたように、異方性化学シフトを持つサイトが 1 種類または、その化学シフト主値の平均値が近い数種類のサイトが存在し、その中を銀イ オンが動いていると想像される。タングステン酸系ではホウ酸系と異なり、酸化物がガラ スのネットワークを形成しないため、酸化物と AgI が比較的自由に混合されて分布を持た ない均一な構造を形成できるのかもしれない。

図3-18 AgI-Ag₂WO₄ (80:20)ガラスのMAS-NMRスペクトルの温 度依存性

図3-19 AgI-Ag₂WO₄ (70-30)ガラスのMAS-NMRスペクトルの温度依存性

化学シフトの異方性の効果は対称性の低い結晶の粉末試料で最も顕著に現れることから、 この効果を見積もるために、六方晶の一次元銀イオン伝導性結晶である $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ 結晶 を含むガラスの NMR を測定した。図 3-20 には、微結晶の析出した $AgI-Ag_4P_2O_7$ ガラス の MAS-と static- NMR スペクトルを示した。700ppm のピークは $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ 結晶のシ グナルである。580ppm のピークは $AgI-Ag_4P_2O_7$ ガラスマトリックスのシグナルである。 static-NMR (MAS=0) では、結晶のピークは、典型的な化学シフト異方性によるパウダ ーパターンを示し、約 100ppm の範囲に広がっている。線幅の解析から、化学シフトの等 方値 δ_{1s} =702ppm, で異方性の大きさ $\Delta \delta$ =65ppm, 非対称性定数 η =0 と求められた。一 方、MAS-NMR では、結晶のスペクトルの線幅は数 ppm 以下に狭くなり化学シフトの異 方性による広がりは取り除ける事が確認された。このように、化学シフト異方性による線 幅の広がりは、高々 100ppm の程度であり、しかも MAS-NMR によって除去できる。一 方、ガラスマトリックスの方のピークは、MAS の効果が結晶に比べて非常に小さい。以 上の結果から、ガラスにおいては、線幅の広がりに対する化学シフトの異方性の寄与は小 さいことが分かる。

図3-20 AgI₁₆I₁₂P₂O₇結晶とガラスのMAS-NMRスペクトル

3.1.4 α-AgI 微結晶析出ガラス

AgI-Ag₂O-B₂O₃ または、AgI-Ag₂O-GeO₂ 系において、ガラス形成組成範囲の限界よりやや AgI 濃度の高い組成の融体を冷却すると、過剰な AgI が結晶相としてガラス中に析出する。 生成する AgI 結晶の相は冷却速度によって変化することが X 線回折により分かっている。 プレス急冷ではウルツ型構造の β -AgI のみが析出し、双ローラー超急冷ではほぼ立方晶の α -AgI 相のみが析出する。 α -AgI は通常、147℃以上の高温でのみ安定な超イオン導電体 結晶であり、室温では直ちに β -AgI 相に転移する。それが超急冷法を用いることにより、 ガラスマトリックス中に凍結されて室温でも保持される。図 3-21 に 82AgI・13.5Ag₂O・ 4.5B₂O₃の Ag-109 MAS-NMR の結果を示した。図の上はステンレス板でプレス急冷した 試料、下は双ローラーで超急冷した試料である。プレス急冷した試料ではピーク②が消え、 ピーク③の強度が増大したことから、ピーク②は析出した α -AgI 微結晶、ピーク③は β -AgI であると考えられる。

図3-21 82AgI-13.5Ag₂O-4.5B₂O₃系のAg-109 MAS-NMRスペクトル

図 3-22 には xAgI・(100-x)(0.75Ag₂O・0.25B₂O₃)の Ag-109 MAS-NMR の組成依存性を示し た。AgI 含量 75%では半値幅 27Hz の非常に細く先鋭化したシングルピークが見られた。 この組成は、X 線回折ではハローパターンを示すアモルファスであるが、電界放出型走査 電子顕微鏡 (FE-SEM) による観察では微粒子直径 20~30 nm のアモルファス微粒子が観 察されている。Ag-109 MAS-NMR でシングルピークが得られた理由は、銀イオンが非常 に高く運動しており、アモルファスの 2 つの相の間で銀イオンの速い交換が起こっている ために、平均化された 1 本のピークが見えていると考えられる。これは化学交換がある場合の NMR として良く知られており、2 つの相の NMR ピークの周波数の差よりも交換速度の方が速くなったときに、平均化されて 1 つのピークに変化することが知られている。 AgI 含量 78%では半値幅 33Hz のシングルピークが見られた。この組成は、X 線回折ではやはりハローパターンを示すアモルファスであるが、FE-SEM による観察ではさらに多くのアモルファス微粒子が見られている。ホウ酸系に限らず、AgI-酸化物系の全ての均質ガラスにおいて、AgI 濃度を高くするとイオンの移動度が高くなりピークの半値幅は減少した。しかし、超急冷試料の AgI75%から 78%に濃度を高くした場合は半値幅が逆に広くなった。これは、AgI の量が増えたことで AgI を多く含むアモルファス微粒子とガラスマト

図3-22 xAgI-(100-x)(0.75Ag₂O-0.25B₂O₃)系のAg-109MAS-NMRスペクトルの組成依存性

リクスの化学シフトの差が大きくなったためであると考えられる。

AgI 含量 80%の Ag-109 MAS-NMR スペクトルは、細く大きなピークと幅広の小さなピー クが重なったようなスペクトルが見られた。この組成では、X 線回折でα-AgI のピークの みが観測され、FE-SEM ではアモルファス微粒子中からα-AgI の小さな微粒子が析出し ているのが観測される。Ag-109 MAS-NMR スペクトルのうちの、小さなブロードのピー クがα-AgI 微結晶のピークであると考えられる。大きなピークはガラスマトリクスと、ア モルファス微粒子が交換により一つになったピークである。

AgI 含量 82%では更にはっきりと細く大きなピークと幅広の小さなピークに分離した。こ の組成は、X線回折ではα-AgI の強いピークのみが観測され、FE-SEM ではガラスマトリ クス中に直径 10nm 程度のα-AgI の微粒子が均一に分布しており、アモルファス微粒子の 部分はほぼ完全に消えてなくなっている。NMR スペクトルの 670ppm の細く大きなピー クがガラスマトリクスに相当し、700ppm のやや広がった小さなピークがα-AgI に相当す ると考えられる。α-AgI 微結晶のピークが鋭い線形にならず、やや広がった線形を示して いるのは、α-AgI 微結晶のサイズ分布により、化学シフトに僅かな分布が生じるためでは ないかと考えられる。また、図では見づらいが、拡大してみると 780ppm に小さな広幅ピ ークが存在することが分かる。これはβ-AgI 結晶の化学シフト位置と一致することから、 わずかに存在するβ-AgI 結晶のピークであると考えられる。

AgI 含量 84%では、α-AgI 微結晶とβ-AgI の積分強度が非常に大きくなった。実際、X 線回折パターンでもβ-AgI とα-AgI の両方のピークが観測され、FE-SEM ではβ-AgI の 粗い大きな結晶が見られた。Ag-109 MAS-NMR の結果はこれらの結果と良く一致する。 バルク AgI 結晶の Ag-109 MAS-NMR の温度依存性を比較のために示した(図 3-23)。常 温~130℃まではβ-AgI 相と γ -AgI 相混在した状態である。770ppm のピークがβ-AgI 結 晶のものであり、790ppm のピークが γ -AgI 結晶のピークである。150℃で低周波側に現 われるピークがα-AgI 結晶である。実際の AgI 結晶のβ-α転移温度は 147℃であるので、

図3-23 AgI結晶のAg-109 NMRスペクトルの温度依存性

表示温度と試料の温度とのずれは小さいということが分かる。

図 3-24 には、82AgI・13.5Ag₂O・4.5B₂O₃の Ag-109 MAS-NMR スペクトルの温度依存性を 示した。120℃以上の温度では装置の都合により MAS なしで測定を行った。NMR ピーク の積分強度(面積) はそのピークに含まれる Ag-109 核の数に比例するため、ピークの積 分強度比から、ガラスマトリクスとα、β-AgI の強度比を求めることができる。常温から の昇温過程では、 α -AgI 微結晶の積分強度が増大し、ガラスマトリクスの積分強度が減少 した。これはガラス転移温度(80℃)以上になり、 α -AgI 微粒子が集まりガラスマトリク スとの交換が遅くなったか、 α -AgI 結晶の成長が起こったと考えられる。

更に 150℃ではそれまでのピークが消えて新しく単一のピークが表れた。DSC の結果によると、この試料では AgI のβ-α転移温度は 130℃で起こることが分かっており、150℃では AgI がすべてα-AgI に転移したと考えられる。ガラス部分はそのまま存在しているため、

このピークはα-AgI結晶とガラスマトリクスが重なったピークである。

常温から温度を下げていくと、銀イオンの運動が遅くなり、ピークの分離が良くなると考え、低温 MAS-NMR 測定を行った。しかし、イオンの運動が遅くなることで線幅が増大してしまい、しかもガラスマトリクスがα-AgI に近づくようにシフトしたため逆に分離が悪くなった。

ホウ酸系 (Agi-Ag₂O-B₂O₃) 以外にもガラス中に α -AgI の微結晶を凍結させるガラスが存 在する。例えばゲルマニウム酸系 (AgI-Ag₂O-GeO₂) である。ゲルマニウム酸系の α -AgI 微結晶凍結ガラスは、ホウ酸系とは異なる幾つかの性質を持つ。例えば、60℃まで温度を 上昇させると、ガラスマトリクス中から α -AgI が析出してくることや、室温以下に温度を 下げると α -AgI が β -AgI に転移してしまうこと等である。図 3-25 には、79AgI・14Ag₂O・

図3-24 82AgI-13.5Ag₂O-4.5B₂O₃系のAg-109NMRスペクトルの温度依存性

7GeO₂の MAS-NMR スペクトル温度依存性を示した。温度依存性の測定において、MAS をかけているのは装置の都合により 20℃~60℃の範囲である。

ゲルマニウム酸系の常温 MAS-NMR スペクトルはホウ酸系の AgI 含量 82%とほぼ同様の スペクトルを示した。鋭い大きなピーク(670 ppm)はガラスマトリクス、ややブロード な小さなピーク(700 ppm)が微結晶α-AgI、さらに小さなピーク(780 ppm)がβ-AgI に帰属されると考えられる。

図3-25 79AgI-14Ag₂O-7GeO₂系のAg-109NMRスペクトルの温度依存性

常温からの昇温過程では、温度上昇につれてα-AgIの強度の増大が見られた。これは、60℃ 以上でα-AgI 結晶がガラスマトリクス中から析出してくるという DSC と X 線回折の結果 と一致する。さらに温度上昇させると、140℃で単一ピークに変化した。このピークはα-AgI とガラスマトリクスのピークが重なったものである。常温からの冷却過程では、ホウ 酸系と同様にピーク①と②の線幅が広がり重なって区別がつかなくなった。

NMR ピークの積分強度比の温度依存性を百分率でプロットした。図 3-26 は、82AgI・13.5Ag₂O・4.5B₂O₃ の積分強度の温度依存性である。常温から温度上昇に伴ってガラスマトリクスのピークが減少し、 α -AgI のピークが増加した。ピーク③はほとんど変化しなかった。ホウ酸系では DSC 測定で明らかに分かるような α -AgI 析出のピークは見られなかったが、NMR では α -AgI の析出が確認された。

図 3-27 は、79AgI・14Ag₂O・7GeO₂の積分強度の温度依存性である。常温から温度上昇に

伴ってガラスマトリクスのピークが減少し、α-AgI のピークが増加するという傾向は、 82AgI・13.5Ag₂O・4.5B₂O₃ と同じで、さらにガラスマトリクスのピークの減少する温度が 低く、減少する割合も大きかった。ゲルマニウム酸系で特徴的なことは、DSC 測定で 60℃ にα-AgI の結晶化による発熱ピークが観測される事である。α-AgI のピーク強度の顕著 な増加は DSC の結果と一致する。

3.2 化学シフト

3.2.1 組成依存性

Ag-109 核の化学シフトは銀イオンと配位子との化学結合の性質を強く反映する(第4章 で詳しく説明する)。AgI 系高イオン伝導ガラスの色々な組成について、Ag-109 NMR の 化学シフトを測定し、酸化物の種類・ガラス組成と銀イオン周辺の構造の関係について検 討する。図 3-28 に AgI-酸化物系と AgI-有機物系の室温での化学シフトの組成依存性を示 す。横軸には AgI 濃度を取った。AgI 濃度が増加するに従って AgI-酸化物系ガラスの化学 シフトはα-AgI の値に近づくように変化した。このことは AgI-酸化物系ガラス中の銀イ オンはα-AgI に似た環境(ヨウ化物イオン4 配位の四面体型構造)を動くという説明と一

致する。逆に酸化物の量が増えると化学シフトは減少した。これは銀イオン周辺(近距離) に酸化物イオンが増えたためである。一方 AgI-有機物系ガラスの化学シフトはβ-AgI に 近い値を示した。β-AgI はウルツ型構造を取り伝導度は 10⁻⁴ [Scm⁻¹]以下でありα-AgI (約 1 [Scm⁻¹]以上)よりも数桁も小さい。有機物系ガラスは透明~オレンジ色、α-AgI は濃い 赤色、β-AgI は黄色を示すことから、可視吸収帯の遷移エネルギー(ΔE)が化学シフト に影響を与えている可能性が考えられる。

AgI-酸化物系ガラスに対しては、化学シフトの組成依存性は銀イオンに配意する結合のイオン性の程度で説明されると考えられる。結合のイオン性の程度は配位するヨウ化物イオンと酸化物イオンの数の比で決まる。図 3-29 には化学シフトの[I]/[I+O]に対する組成依存

46

性を示した。AgI-酸化物系ガラスはホウ酸系を除いて、同じ曲線上にプロットされ、Ag-109 NMR の化学シフトが結合のイオン性で決定されることを示している。ホウ酸系の曲線か らのずれは、四配位ホウ素が存在するためである。B-11 NMR などの研究から Ag₂O:B₂O₃ の比が 1:1 の AgI-Ag₂O-B₂O₃ ガラスではホウ素の内の約半分が四配位ホウ素となっている ことが分かっている。この四配位ホウ素が電荷を引き付けているために銀イオンに配位す る酸化物イオンの数が減っていると考えられる。そこで、ホウ酸系の場合、酸素の数[O]を 半分として計算した結果が図 3-30 である。

図3-30 ホウ酸系の[O]を半分とした場合のAgI系高イオン伝導性ガラスのAg-109 NMR化学シフトの[I]/[I+O]依存性

47

3.2.2 温度変化

図 3-31 に AgI-Ag₄P₂O₇ の化学シフトの温度依存性を示した。高温側では温度に対して一 定の傾きで、温度上昇と共に化学シフトは減少した。しかし、ある点を境にして低温側で は傾きが逆となり、温度上昇と共に化学シフトは増加した。この化学シフトの傾きが変化 する境界は、銀イオンの運動が止まったことにより線形がローレンツ型からガウス型に変 化する温度と同じである。運動が止まった状態の化学シフトはガラス中に分布している銀 イオンの平均の位置であるが、温度を上げていくと銀イオンが動きやすいサイトのピーク が先鋭化するので化学シフトが大きくずれる。十分に温度を上げた場合、銀イオンが動き やすい部分と動きにくいサイトの区別が無くなり、全てのサイトの平均値に近い化学シフ トになると考えられる。

3.2.3 MAS-NMR

AgI 系高イオン伝導性ガラスの Ag-109 NMR スペクトル化学シフトの値は、MAS によっ

Temperature [℃]

図3-31 AgI-Ag₄P₂O₇ (65:35)ガラスのAg-109NMR化学シフトの温度依存性

て変化しなかった。ガラスの場合は、結晶と異なり、化学シフトの異方性に起因する線形 の非対称な広がりが見られないため化学シフトの等方値も変化しなかったものと考えられ る。

3.2.4 α-AgI 微結晶析出ガラス

図 3-32 には、ホウ酸系の α -AgI 微結晶析出ガラス 82AgI・13.5Ag₂O・4.5B₂O₃ の化学シフトの温度依存性を示した。ガラスマトリクス、 β -AgI、 α -AgI+ガラスのピークは温度に対して直線的に変化し、傾きは β -AgI がー0.2、ガラスマトリクスがー0.1、 α -AgI+ガラスのピークがー0.3 [ppm/K]で変化した。しかし、 α -AgI 微結晶の化学シフト値は温度変化が見られなかった。過去の AgI 結晶の Ag-109 NMR 化学シフト測定からどの相も傾き-0.3 [ppm/K]で変化することが知られており、AgI 濃度の高いホウ酸系ガラスも AgI 結晶とほぼ同じ傾きで変化することが知られている。従って、 α -AgI 微結晶のピークだけが異

図3-32 82AgI-13.5Ag₂O-4.5B₂O₃系のAg-109NMR化学シフトの温度依存性

常な振る舞いを示している。これは、α-AgI 微結晶に大きな格子歪みかかっているため、 温度を上昇させてガラス転移温度を越えると常温での安定相β-AgI に変化しようとして本 来の化学シフトとは逆の温度依存性を示すと考えられる。

図 3-33 にはゲルマニウム酸系のα-AgI 微結晶析出ガラス 79AgI・14Ag₂O・7GeO₂の化学シ フトの温度依存性を示した。ホウ酸系と同様に、温度に対して直線的に変化し、ガラスマ トリクスのピークは傾き-0.2ppm/k、β-AgI のピークは-0.5ppm/K であった。α-AgI 微 結晶のピークの化学シフトは温度変化しなかった。ゲルマニウム酸系でもホウ酸系と同じ く、α-AgI 微結晶が温度を上げるとβ-AgI 構造に近づくという傾向が見られた。

なお、本研究において、常温 Ag-109 (MAS-)NMR 測定を行った AgI-酸化物系と AgI-有機 物系ガラスの全組成の化学シフト値と半値幅を表 3-1 と表 3-2 にまとめた。

図3-33 79AgI-14Ag₂O-7GeO₂系のAg-109NMR化学シフトの温度依存性

ガラス組成	δ	半值幅	δ (MAS)	半值幅
	[mqq]	[Hz]	[mqq]	(MAS)[Hz]
				()
AgI-Ag ₂ O-B ₂ O ₃ (60:20:20)	641.0	122	641.0	95
AgI-Ag ₂ O-B ₂ O ₃ (50:25:25)	625.5	200	625.2	162
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{2}$ (40:30:30)	604.1	332	603.1	305
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{2}(30:35:35)$	568.2	525	571.6	502
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{2}(20:40:40)$	512.1	1169	517.9	1098
AgI-Ag ₂ O-B ₂ O ₂ (10:45:45)	461.4	1288	485.4	1293
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{3}$ (60:30:10)	666.9	162	667.0	107
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{3}(50:30:20)$	634.3	203	633.4	149
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{2}(50:20:30)$	596.0	187	595.5	139
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{2}(40:40:20)$	623.4	432	621.4	441
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{2}(30:40:30)$	572.9	542	573.9	629
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{2}(30:30:40)$	544 1	493	543.4	470
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{3}(30:20:50)$	499.4	393	498 1	417
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{3}(20:30:50)$	474.8	920	472.4	971
$AgI-Ag_{2}O-B_{2}O_{3}$ (20:20:60)	440.6	1055	451.3	982
1191 11920 2203 (20.20.00)	110.0	1000	401.0	502
$AgI-AgPO_{2}(50:50)$	556.8	132	559 3	96
$AgI-AgPO_{a}(44:56)$	532.9	259	526.3	275
$AgI-AgPO_{a}$ (42:58)	518.3	335	518.3	315
$AgI-AgPO_{a}(40.60)$	503.6	315	507.9	307
$AgI-AgPO_{2}(30.70)$	465.4	544	463.0	755
$AgI-AgPO_{a}(20.80)$	420.9	971	491 7	908
$AgI - AgPO_{-}(10.90)$	197.8	3844	121.1	500
AgPO, glass	126.7	2006	199.0	2822
rigi og grubb	120.1	2000	122.0	2022
$AgI-Ag_{P_0}O_{\pi}(80:20)$	591.0	100		
$AgI-Ag_{4}P_{2}O_{7}(75:25)$	578.1	181		
$AgI-Ag_{4}P_{2}O_{7}(70:30)$	552.1	253	552.2	195
$AgI-Ag_{4}P_{2}O_{7}$ (65:35)	534.2	464	-	-
$AgI-Ag_{4}P_{2}O_{7}(60:60)$	514.1	502		
$AgI-Ag, P_0 O_7 (50:50)$	472.7	709		
$AgI-Ag_{4}P_{2}O_{7}(0000)$	409.2	1036	411.2	1140
1.51 1.541 207 (10.00)	100.2	1000	411.2	1140
$AgI-Ag_{a}MoO$, (80:20)	616.1	76	616 1	16
$AgI-Ag_{2}MoO_{4}(75:25)$	602.5	84	602.7	32
$AgI-Ag_{2}MoO_{4}(70:30)$	588.9	111	589.1	61
$AgI-Ag_{2}M_{0}O_{4}(65:35)$	575.0	130	575	110
$AgI-Ag_{2}M_{0}O_{4}(60:40)$	560.7	149	560.6	219
$AgI-Ag_{2}MoO_{4}(55:45)$	542.8	345	551.6	290
$AgI-Ag_{2}MoO_{4}(50:50)$	532.0	444	534.6	460
	002.0		001.0	100
AgI-Ag ₂ WO ₄ (80:20)	630.7	88	627.7	20
AgI-Ag ₂ WO ₄ (75:25)	617.2	98	617.0	21
$AgI-Ag_{2}WO_{4}(70:30)$	605.9	105	605.5	34
AgI-Ag ₂ WO ₄ (65:35)	590.3	107	590.5	39
$AgI-Ag_{2}WO_{4}(60:40)$	577.5	116	577.4	59
$AgI-Ag_{2}WO_{4}(55:45)$	562.3	162	561.9	115
0 02 4 (00.20)	00110	102	001.0	110

表 3-1 AgI-酸化物系ガラスの室温における Ag-109 NMR 化学シフト(δ)、半 値幅(Δ)の全データ

ガラス組成	δ [ppm]	半値幅 [Hz]	δ (MAS) [ppm]	半值幅 (MAS)[ppm]
AgI-HMED-HMPD (90:5:5)	771.2	65		
AgI-HMED (89:11)	767.6	66	-	-
AgI-TMAI-HMED (80:10:10)	776.6	65	-	
AgI-TMAI-TEAI (80:10:10)	785.6	78		
AgI-TMAI-TEAI-TPAI (80:8:10::2)	791.5	76	791.0	21
AgI-TMAI-TEAI-TPAI (80:7:10:3)	786.2	87	-	-
AgI-TMAI-TEAI-TPAI (80:2:10:8)	790.3	81	790.6	44
AgI-TEAI-TPAI (80:10:10)	791.3	107	790.7	58
AgI-TMAI-TEAI-TPAI (75:5:12:8)	789.9	291	794.2	352
AgI-TMAI-TEAI-TPAI (75:5:10:10)	797.3	270	792.0	220
AgI-TEAI-TPAI (75:15:10)	792.0	356	795.1	222
AgI-TEAI-TPAI (75:10:15)	783.0	529	800.6	334
AgI-TMAI-TEAI-TPAI (70:10:10:10)	799.6	1215	799.2	385

表 3-2 AgI-有機物系の室温における Ag-109 NMR 化学シフト(δ)、半値幅(Δ) の全データ

3.3 緩和時間 T₁

3.3.1 組成·温度依存性

図 3-34 に AgI-Ag₄P₂O₇系ガラスの縦緩和時間 T₁の温度依存性を示した。組成は AgI 濃度 80、72、65、50 の 4 組成である。図は T₁のアレニウスプロットであり、組成比 80:20 と 72:28 では常温付近で T₁ 極小が観測された。通常は、液体状態で観測される T₁ 極小がガ ラス転移点以下で観測された事は、このガラス中で銀イオンの運動が極めて速く、相間時 間が NMR 観測周波数の逆数程度で有ることを意味している。しかし、T₁の温度依存性を 詳細に見ると、T₁ 極小の左右では異なる傾きを示した。これは、単純な BPP モデルでは

1/T [K⁻¹]

図3-34 AgI-Ag₄P₂O₇系ガラスのAg-109NMRスピン格子緩和時間T₁の 組成・温度依存性

説明できない。

3.3.2 周波数依存性

図 3-35 に、AgI-Ag₄P₂O₇(80:20)ガラスの T₁の共鳴周波数(磁場強度)依存性を示した。ラー モア周波数は 13.9MHz と 9.31MHz である。AgI-Ag₄P₂O₇(80:20)ガラスの T₁の温度・周波 数依存性で特徴的なことは、T₁最小値よりも高温側、極度先鋭化の条件においても T₁の 周波数(磁場強度)依存性が見られたことである。しかも、13.9MHz(高磁場)よりも 9.31MHz(低磁場)のほうが、T₁が長いという傾向を示した。このような結果は双極子-

54

双極子緩和ではみられない傾向であり、Ag-109の緩和が化学シフト相互作用による緩和 であることを示す。化学シフト相互作用による緩和の場合、1/T₁が磁場強度の二乗に比例 する。

3.4 緩和時間 T₂

3.4.1 温度依存性

NMR の横緩和時間 T₂ は磁場の不均一性が無視できる超電導磁石を用いた測定では、一般的に、半値幅(Δ) と関係があり、T₂=1/ π ・ Δ の式で表わされる。実際、室温付近でのスペクトル線幅 Δ から見積もった T₂*と 90°- τ -180°スピンエコー法により測定された T₂とは良く一致した。そこで、半値幅の温度依存性から T₂ を見積もった。図 3-36 に AgI-Ag₄P₂O₇ 系ガラスの半値幅の温度依存性を示した。この図は半値幅をアレニウスプロット

1/T [K⁻¹]

したものである。AgI の量が多くなり、温度が高くなるほど銀イオンの拡散運動が激しく なり半値幅は狭くなる傾向が見られた。高温側では線幅の変化は直線にのり、半値幅の活 性化エネルギーが求まった。低温側では、ある程度まで半値幅が広がり、それ以下の温度 では一定になった。この状態では、線幅は結晶における rigid-lattice(不動格子)線幅に対応 していると考えられる。

3.4.2 MAS による変化

図 3-37 には、これまでに測定したガラスの MAS-NMR と static-NMR の線幅の違いを比較整理して示している。これは、AgI-酸化物系ガラスの Ag-109 NMR ピークの半値幅が、 MAS によってどのように変化するかを表わしている。この図で、塗りつぶしてあるマークは MAS-NMR、白抜きのマークが Static-NMR を示す。このように、AgI-酸化物系ガラスでは半値幅に対する MAS の効果はあまり見られなかった。すなわち、ガラスの場合は、 化学シフトの異方性による線幅の広がりは小さいことが分かる。また、酸化物濃度の高い、

56

すなわち銀イオン伝導度の低いガラスの線幅は化学シフトの異方性では説明しきれないほど、広い範囲に拡がっていることがわかる。

3.5 NMR ホールバーニング

3.5.1 α-AgI 微結晶析出ガラスの選択飽和

図 3-33 に 79AgI・14Ag₂O・7GeO₂ に対する NMR 選択飽和 (NMR ホールバーニング) ス ペクトルの結果を示した。選択飽和パルスの中心は α-AgI のピーク位置である。通常のス ペクトルでは 3 つのピークが観測された。一方、選択飽和 (ホールバーニング) 後のスペ クトルでは、α-AgI のピークは消え、ガラスのピークのみが観測された。ガラスピークも 強度が大きく減少していた。選択飽和パルスにより、実際にスペクトルの一部分のみを飽 和させることが確かめられた。ガラスのピークまで減少したのは、飽和パルスの幅が広く ガラスの一部分まで飽和されてしまったためである。

図3-38 α-AgI析出ガラス(79AgI-14Ag₂O-7GeO₂)に対するサイト選択飽和 スペクトル

図 3-34 に、選択飽和パルス後、時間 τ だけ待ったホールバーニングスペクトルの τ 依存 性を示した。試料は 79AgI · 14Ag₂O · 7GeO₂ である。真ん中のピーク(α -AgI)を選択的 に飽和させた。もし α -AgI とガラスマトリクスの間で原子核(銀イオン)の交換が起これ ば、ガラスマトリクスの強度は時間とともに減少すると予想される。実際に、ガラスマト リクスのピークは τ = 10ms までは減少し、その後は T₁ 回復過程でガラスマトリクス、 α -AgI 共に回復した。したがって α -AgI とガラスマトリクス中の銀イオンは互いに交換して いることが確認され、その交換時間は数 ms と見積もられた。

図3-39 α -AgI析出ガラス(79AgI-14Ag₂O-7GeO₂)に対するAg-109NMRホール バーニング・スペクトルのτ依存性

3.5.2 ガラスに対する NMR ホールバーニング

複数ピークの場合の選択飽和スペクトルを上で述べたが、次に、幅広の単一ピークを示す ガラス場合の選択飽和を行った。単一ピークといっても、小さな線幅を持つピークが広く 分布し、重なって一つの広幅ピークに見えているときがある(不均一幅)。この場合は、 ピークの一部分に選択的にラジオ波を照射すると、ピークの一部分だけが励起されて、選 択励起 NMR を観測することが出来ると考えられる。図 3-40 に AgI-AgPO₃(20:80) ガラス に対する NMR ホールバーニングの結果を示した。温度は-20℃、飽和パルスの中心は

図3-40 20AgI-80AgPO₃ガラスの幅広スペクトルに対するNMRホールバー ニング・スペクトル(飽和中心位置400ppm)

400ppm である。 τ は上から 10 μs、10ms、100ms、一番下は参照のために、ホールバー ニングなしで普通にスピンエコーで測定したピークである。なお、この試料の-20℃での緩 和時間 T₁ は 4.68 秒と十分長く、τ の間に磁化が完全に回復することはない。ホールバー ニングの結果、スペクトルの一部分が削れたようにへこんだスペクトルが得られた。 τ を 長くするにつれて、鋭いホール以外の部分がへこんできて、穴が広がっていったように見 える。この事から、化学シフトが 400ppm のサイトに居る銀が隣のサイトと ms の単位で 交換しているということが分かった。

図 3-41 に、同じ試料を用いて飽和パルスの中心を 300ppm に移した場合の結果を示した。

図3-41 20AgI-80AgPO₃ガラスの幅広スペクトルに対するNMRホールバーニ ング・スペクトル(飽和中心位置300ppm)

この場合も先程と同様にスペクトルの一部分がへこんだスペクトルが得られた。 τ が長く なるにつれて、上と同様に穴が周りに広がっていった。ホールの低周波側よりも高周波側 の方がわずかに速くへこみ方が速いように見えた。

同様に、図 3-42 には飽和パルスの中心を 200 ppm にしてホールバーニング測定を行った 結果を示した。200ppm を中心にした場合、選択飽和パルスによって空いた穴がほとんど 左右に広がらなかった。これは、200ppm 付近の銀イオンは酸化物イオンに多く囲まれた 環境に居るため、サイト交換速度が遅い、ということを反映している。このように、選択 飽和する場所を変えることにより、1 つのガウス型ピークの中でも交換速度の速い部分と 遅い部分があることが明らかになった。即ち、ヨウ化物イオンに囲まれた銀イオン(高周

図3-42 20AgI-80AgPO₃ガラスの幅広スペクトルに対するNMRホールバーニン グ・スペクトル(飽和中心位置200ppm)

波側)ほど交換速度は速く、酸化物イオンに囲まれた銀イオン(低周波側)は交換速度が 遅くなる。

NMR ホールバーニングにより空いた穴が周りに広がっていく現象は銀イオンの サイト間ホッピング運動によるものと説明してきた。しかし、別のサイトに存在する銀イ オンと選択励起された銀イオンとが双極子相互作用やスカラー結合でカップリングしてい る場合にも同じように、穴が周りに広がる現象が見られると予想される。ホールバーニン グによりイオンの運動が観測されていることを確かめる必要がある。そこで、イオンのホ ッピング速度を変化させるために、ホールバーニングスペクトルの温度依存性を測定した。 図 3-43 にその結果を示した。-40℃ではガウス型ピークの中心の非常に狭い周波数領域に 選択飽和による穴が空いた。これは、選択飽和パルスを照射している時間(5 ms)にほと

図3-43 20AgI-80Ag₄P₂O₇ガラスに対するホールバーニングスペクトルの温度依存性

んど銀イオンが動かなかったためである。しかし、-10℃では照射した部分以外(特に高周 波側)が大きく削られた。これは選択飽和パルスを照射している時間に銀オンが拡散し、 他の部分が一部飽和した状態になったためである。特に、高周波側が大きく削られること から、I に囲まれたサイトに存在する銀イオンの運動がより速いということが明らかにな った。

第4章 考察

4.1 NMR スペクトル・緩和を決める要因

NMR スペクトルの線幅や緩和時間 T₁を決めている支配的な緩和機構は核種、物 質によって異なる。Ag-109 核はスピン 1/2 であるため、核四極子緩和は寄与しない。しか し、双極子相互作用、化学シフト異方性、化学シフトの分布、スカラー結合等の機構が存 在する。これらの相互作用のうち、AgI を含む高イオン伝導性ガラスの NMR 緩和に対し て支配的な緩和機構を決定する。

4.1.1 双極子相互作用

2つの核 I と S が小さな棒磁石のように振る舞い、空間を通して直接相互作用(双 極子相互作用)することによる緩和である。空間的に I と S が近いほどこの効果は大きい (核間距離 r⁶ に逆比例)。また磁気回転比 r が大きいほどこの効果は大きくなる (それぞ れの核の r² に比例)。双極子相互作用は、プロトン NMR では主要な緩和機構となるが、 磁気回転比 r がプロトンの 20 分の 1 である Ag-109 NMR では無視できるほど小さい。 Chang らは実際に、AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系について双極子相互作用の大きさを見積もっている [34]。X 線回折測定から決められた Ag⁺イオンの最近接イオンは I イオンであり、距離は 2.85 Åであった。一方、双極子相互作用による緩和時間は

$$\frac{1}{T_{1}^{DD}} = c \sum \frac{\hbar^{2} \gamma_{I}^{2} \gamma_{S}^{2}}{(r_{IS})^{6}} \tau_{c}$$
(1)

と表わされる。 γ_1, γ_s は I,S 核の磁気回転比、 r_{1s} は核間距離である。これによると AgI-Ag₂O-B₂O₃系ガラスにおいて T_{1min} は約 1000s と見積もられた。実際のホウ酸系における T_{1min} は約 1s であり、双極子相互作用の寄与は小さいと考えられた。Ag-Ag 間の双極子相 互作用は更に小さいと考えられる。

本研究で AgI-Ag₄P₂O₇ (80:20) ガラスの T₁ 温度依存性から求めた、T_{1min} における τ_c の

値 $(3.50 \times 10^{-8} \text{ s})$ を用い、r^{Ag-I}は 2.85×10^{-8} cm として計算した。磁気回転比はそれぞれ Ag-109 核は γ_{Ag} =-1.082×10³ rad·G⁻¹·s⁻¹、I-127 核は γ_{I} =5.353×10³ rad·G⁻¹·s⁻¹である。 その結果、双極子相互作用による緩和時間 T₁ は約 410 s と見積もられた。実際には約 1.5s であるので、双極子相互作用は支配的な緩和機構ではない。この結果は、他の AgI-酸化物 系、AgI-有機物系ガラスでも同じであり、本測定結果に対して双極子相互作用は無視でき ると結論される。

次に、スペクトル線幅に対する双極子相互作用の寄与を見積もる。不動格子の二 次モーメントを求める時によく用いられる Van Vleck の式は次のように書かれる。

$$\overline{\Delta\omega^{2}} = \frac{3}{4}\gamma^{4}\hbar^{2} \frac{I(I+1)}{N} \sum_{i \neq j} \frac{(1-3\cos^{2}\theta_{ij})^{2}}{r_{ij}^{6}}$$
(2)

Δω²は二次モーメント、γは磁気回転比、Iは核スピンモーメント、Nはスピンの数である。特にスピンの空間分布が等方的な場合には、iに無関係となり

$$\sum \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} = N \sum_j \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}$$
(3)

となる。また、粉末結晶の場合のように静磁場 H_0 に対する ij スピン間ベクトルの角度 θ_{ij} があらゆる方向にランダム分布している場合には(1-3cos² θ_{ij})²は平均化できて、

$$\overline{(1-3\cos^2\theta_{ij})^2} = \frac{\int_0^{\pi} (1-3\cos^2\theta)^2 \sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta} = \frac{4}{5}$$
(4)

とすることができる。従って粉末試料に対しては

$$\overline{\Delta \omega^{2}} = \frac{3}{5} \gamma^{4} \hbar^{2} I (I+1) \sum_{j} r_{ij}^{-6}$$
(5)

となる。これを用いて、Ag-109 NMR における不動格子の二次モーメントを求める。Ag-109 核同士の双極子相互作用を考えた場合、 $\Delta \omega^2 = 1.27 \times 10^3$ となり、周波数にすると f=5.67 Hz となる。また、Ag と I との双極子相互作用を考えた場合、 $\Delta \omega^2 = 3.00 \times 10^4$ 、周波数にす ると f=27.6 Hz となる。しかし、実験結果では低温での不動格子の線幅は数 kHz に広がっ ていることから、双極子相互作用による線幅の広がりは小さく、支配的ではないということが分かる。

4.1.2 化学シフト異方性

化学シフトテンソルσの異方性により緩和が起こる場合、σが軸対称であれば、 極度先鋭化条件において理論的に、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{15} \gamma^2 H_0^2 (\sigma_\perp - \sigma_{\prime\prime})^2 \tau_c^2$$
(6)

が得られる。化学シフト相互作用による緩和(異方性、分布共に)の特徴として、極度先 鋭化条件において、1/T₁が磁場の増加に伴い2次関数的に増加することが挙げられる。銀 の NMR では化学シフト相互作用による緩和が重要であるとこれまでにも報告されている [59-62]。実際、本研究でT₁を測定した AgI-Ag₄P₂O₇系ガラスでも、共鳴周波数(磁場強 度)の増加に伴い、1/T₁が磁場の2乗に比例するという特徴を示したため、化学シフト相 互作用が主要な緩和過程であると考えられる。しかし、3.4.2で示したように、結晶と異 なりガラスでは化学シフトの異方性は小さいことが MAS-NMR による線幅から確認され ているので、緩和に寄与するのは次に述べる化学シフトの分布による可能性が高い。

4.1.3 化学シフトの分布

第3章で述べたように、AgI-酸化物系ガラスの MAS-NMR と通常の固体 NMR 測定の結果を比較すると、MAS による線幅の変化は結晶に較べて極めて小さい事が分か った。これは、ガラスが結晶に較べて等方性が高く、仮にミクロ微結晶モデルの立場から 見たとしても、そのサイズは極めて小さく Ag-109 核周辺の磁場に対する遮蔽効果に大き な異方性を生ずる程では無い事を示す。従って、銀イオンの移動度の小さい組成や、低温 における幅広のスペクトルの原因は、通常の固体 NMR で見られるような化学シフトの異 方性や、双極子相互作用による線幅の広がりでは説明できない。一方、線幅や緩和時間の 周波数(磁場強度)依存性は、化学シフトの寄与が大きい事を示しており、異方性以外の 化学シフトによる要因が線幅や緩和時間を決めていると考えられる。 一方、本実験により得られたガラスの化学シフト位置を整理すると、興味深い特 徴が見いだされる。まず、AgI を含まないメタリン酸ガラスやホウ酸ガラスのピーク位置 は、150~200ppm であり、他の多くの酸化物も 0~250ppm 付近にピークを持つ事が分か る。一方、α-AgI、β-AgI 結晶のピークは 690ppm、780ppm に現われ、AgI-alkylammonium iodide からなる有機無機複合ガラスも約 800ppm 付近にピークを持つ。これに対して、AgI と酸化物からなるガラスは、全て、その化学シフトは 200-700ppm までの範囲に存在し、 AgI 濃度が高くなるほど高周波側、すなわち、AgI 結晶の化学シフト値に近づくという共 通の性質を示す。更に、温度を十分下げた際の、低温でこれ以上線幅が変化しない状態 (ligid-lattice 状態)でのスペクトルは、全て、0ppm から 800ppm の範囲に収まり、これは ちょうど、銀酸化物と AgI の化学シフトを両端にして、その間に広く分布した形になって いる。

これらの事実から、AgI-酸化物ガラス中では、銀イオンは、酸素にのみ囲まれた サイトから、ヨウ化物イオンのみに囲まれたサイトまで、環境の異なる複数のサイトに広 く分布していると考えるのが妥当だと推測される。この場合には、低温度では銀イオンの 運動は完全に凍結して、各々のサイトに存在する銀イオンはその配位環境で決まる化学シ フト値を中心にピークを与えるが、異なる環境が複数存在するため観測されるスペクトル はそれらの包絡線として、幅広い分布を示すことになる。この場合には、化学シフトの異 方性や双極子-双極子結合による線幅とは異なり、MAS-NMR でも線幅の減少は期待でき ない。

温度が上昇すると、各サイトの銀イオンは、隣合ったサイトへと熱運動により移動し、複数のサイト間を交換することになる。それに伴い、線幅は細くなり、十分高温では全てのサイト間を NMR 観測時間内に循環することができ、全サイトの化学シフトが平均化された位置に先鋭化した一本のピークを与えることになる。

以上の結論を確かめる為に、4-7節ではより具体的にマルチサイト交換モデルを

提案する。更に、サイト分布の存在とその間のイオン交換を実証するために行なった NMR ホールバーニング法について 4-5 節で説明する。その前に、室温付近での化学シフト値と 結合の共有性・イオン性、およびイオン伝導の化学結合モデルとの関係を次節で論ずる。

4.2 化学シフト

NMR における化学シフトは、注目する核の周りの電子状態に依存して変わる。 Ag-109 核では、化学シフトの範囲は約 800ppm 程度と、H-1 核の 50 倍以上の広い範囲に 及ぶ。従ってわずかな化学構造や電子状態の差がスペクトル上に鋭敏に反映するため、 Ag-109 核の化学シフトを詳細に研究することは重要である。Ag-109 核の化学シフトを決 定している要因は何であるのか、言い換えれば、化学シフトを観測するとその核を含む化 合物についてどのようなことが分かるのかを明らかにする必要がある。

4.2.1 化学シフトの表示と基準物質

観測される δ の中身を議論する前にその定義を述べる。注目している核Aの化学 シフト(仮に R_A とする)は、基準物質の共鳴位置からの差として表される。基準物質の観測 周波数 (ν_{ref})を基準にとって書き直すと、

$$R_A = \frac{\nu_A - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \tag{7}$$

となる。一般に ν (Hz)は、観測核の核磁気回転比を γ_N (rad·s⁻¹·G⁻¹)とすると

$$\nu = \frac{\gamma_N}{2\pi} H_0 (1 - \sigma) \tag{8}$$

と表される。ここで、 H_0 (Gauss)は外部静磁場を表す。観測核への外部からの静磁場は、 観測核の周囲の電子によって遮蔽される。このときの遮蔽定数は σ で表される。したがっ てこの σ の絶対値が大きいほど、 $\sigma>0$ ならば高磁場シフト、 $\sigma<0$ ならば低磁場シフト になる。(7)式を用いると、 R_A は、

$$R_{A} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_{A}}{1 - \sigma_{ref}}$$
$$= \sigma_{ref} - \sigma_{A}$$

(9)

となる(1>> σ_{ref} を用いた)。従って化学シフトとは結局のところ遮蔽定数を知ることと同 じ意味になる。 R_A は 10⁻⁶のオーダーであることから、 δ 値(ppm)は、 $\delta = R_A \times 10^6$ で表され る。実際は、基準物質の δ を 0 ppm として、基準物質よりも低周波数(従来の高磁場)側 に現われる信号の化学シフト値を負の δ 値とし、高周波側(従来の低磁場)に現われる信 号を正の δ 値で表示する。

4.2.2 Ramsey の化学シフトの理論式

一般的には、遮蔽定数 σは Ramsey によって次のように定式化されている[23]。

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_P$$

$$= \frac{e^2}{3mc^2} \langle 0|\sum_j r_j^{-1}|0\rangle$$

$$- \frac{2}{3} \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2 \sum_n \frac{1}{E_n - E_0} \left\{ \langle 0|\sum_j L_j|n\rangle \langle n|\sum_j L_j r^{-3}|0\rangle + \langle 0|\sum_j L_j r_j^{-3}|n\rangle \langle n|\sum_j L_j|0\rangle \right\}$$
(10)

ここで、e は電子の電荷、 L_j は軌道角運動量演算子、 r_j は j 番目の電子と核間の距離、 E_n は電子の n 番目の励起エネルギー、 E_0 は基底状態のエネルギーであるので、(E_n - E_0) は電 子のエネルギー差を表す。和は、すべての電子(j) と全状態(n) にわたって取る。

(10) 式の第一項は、基底状態のみによる項であり、注目する原子核の周りの電子密度に よってだいたい定まる(Lambの式)。H-1 核のシフトはこの項のみで説明されるが、質量 数の大きい原子になるほど内殻電子に依存して、その原子のみに影響される項になり、他 の原子との結合による影響をほとんど受けない。この項は外部磁場 H₀を遮蔽する方向に 働くので反磁性項(diamagnetic term, $\sigma_{\rm D}$)と呼ばれる。

(10) 式の第二項は、励起状態の寄与を含む。Ag-109のような重原子核のシフトではこの項が支配的となる。この項は H₀と同じ方向に働く(反遮蔽)ので常磁性項

(paramagnetic term, σ_p)と呼ばれる。

実際の核の遮蔽定数は、問題とする核種の近傍だけでなく、隣接する原子や、周 りの環境などの影響を受ける。そこで

$$\sigma = (\sigma_D + \sigma_P) + \sigma_R \tag{11}$$

と書き表される。ここで()内は上で述べた核近傍の項、 σ_R は隣接原子などからの非局 所的な効果である。 σ_R は磁気異方性効果、ファンデルワールス相互作用、電場効果、試 料の磁化率による効果などが影響する[70,71]。

4.2.3 σ_Pの近似表現

σの値は正確には Ramsey の式に基づいて理論計算を行えば良いのであるが、現 在のところ実験値を精密に再現することは困難である。そこで、近似的な式ではあっても 直感的にわかりやすい、化学的な意味が明確な式に書き直すことが行われた。

Jameson と Gutowsky[76]は、LCAO 法および、Valence Bond 法のそれぞれから、 $\sigma_p \epsilon$ 表す式を導き出した。

$$\delta = -\sigma_{P} = \frac{2e^{2}h^{2}}{3\Delta Em^{2}c^{2}} \left(\langle r^{-3} \rangle_{p} Pu + \langle r^{-3} \rangle_{d} Du \right)$$
(12)

ここで、< r^{3} >_dの添字の p,d は p 軌道、d 軌道を、Pu,Du は観測核中のそれぞれの p,d 軌 道における荷電子の配置の不均衡状態を表す。従って原子の結合状態によって変化する。 Δ E は電子の平均の励起状態への遷移エネルギーであり、< r^{3} >_d は p または d 電子の波動 関数について取った r^{3} (r:軌道半径)の平均値である。

更に、より簡便な表式が次のように提案されている[56,57,66,72-75]

$$\delta = -\sigma_P \approx \frac{\mu_0^2}{\Delta E} < r^{-3} > C^2 \tag{13}$$

ここで C は結合の共有性の程度を表す。これらの式から、化学シフトの要因をまとめると、 (1)電子の励起状態への遷移エネルギー(ΔE)

(2)電子雲膨張効果(<r-3>_{p,d})

(3)核近傍の電子分布の非対称性、結合の共有性の程度

の3つの要因のどれか、または組み合わせで考えることができる。

4.2.4 Ag-109核の化学シフトと化学結合

中辻らは、Ramsey の式(4)から出発して、LCAO 法により銀と種々の配位子との 化学結合を量子化学計算により解析している[54]。その結果、Ag-109 核の NMR 化学シフ トは常磁性項 σ_p と反磁性項 σ_d がほぼ拮抗しているが、反磁性項はほぼ一定であり、配位 子の違いは常磁性項の変化として説明できるとしている。その際、 σ_p の変化を支配する のは、配位子から銀の 5p 軌道への電子供与による p 軌道の角運動量の寄与と、元々詰ま っていた銀の 4d 軌道が配位子に π 逆供与される事によって生じた d 軌道の角運動量の寄 与が大きく寄与しているとしている。更に、遠藤らは[55]、溶液中での銀錯体の化学シフ トを(6)式の形で議論し、銀とハロゲン化物イオンの HOMO-LUMO 相互作用が銀と酸素 のそれよりも大きい為に前者の結合の共有性が高くなり、大きな常磁性シフトをもたらす と説明している。

本研究で対象としている AgI 系ガラスに対しては、直接に量子化学計算を行なっ た例は無いが、以上の例を元に AgI-酸化物系ガラスの大きな化学シフトの変化に対して考 えると、化学シフトの要因は、常磁性項σ,が重要であり、そのうちでも銀と、酸素また はヨウ素との結合の共有性の程度が重要であると考えられる。

実際、銀イオンと周辺の配位子との化学結合の共有結合度をポーリングのイオン性を用い て見積もると、観測された化学シフトの値と良い相間を示すことが見いだされた。このこ とから、測定された化学シフト値δは、銀イオンと周囲のヨウ化物イオン、酸素原子との 結合の平均共有性の指標となることが分かった[103]。

4.2.5 化学結合の性質とイオン伝導機構

序論でも述べたように、ガラスのイオン伝導に対する化学結合モデルでは、可動 イオンと配位子との結合強度あるいは結合の共有性・イオン性の割合がイオンの移動度と 密接な関係にあることが指摘されている[41-53]。実際、測定された NMR 化学シフト値と 伝導の活性化エネルギーとの間には良い相間関係が見られ、また、平均共有結合度とも同 様に良い相間が見いだされた。これらの事実は、NMR 的にクラスターの存在が直接見ら れないこととも合わせて、化学結合モデルの優位性を支持するものである。なお、この問 題については 4.5.3 節で再度議論する。

一方、AgI-有機物系ガラスにおいては、AgI-酸化物系ガラスに較べると化学シフトの変化量は小さく、イオン伝導度の違いによらずほぼ 750-800ppm 付近に集まっている。 このことは、AgI-有機物系ガラスの Ag-K 端 EXAFS の結果とも一致し、組成を変えても 銀イオン周辺の局所構造がAgI4の四面体構造を維持したままであることを示している[19]。 なお、化学シフトのわずかな組成依存性については、試料の体積磁化率の変化などの、非 局所的な効果 σ_R が効いてくるのではないかと考えられるが、詳細については現在のとこ ろは不明である。いずれにしても、この系においては、イオン伝導度はガラス組成によっ て極端に大きく変化し、10³ S/cm 以上の伝導性を示す超イオン導電体状態から、10⁸ S/cm 以下の絶縁体状態まで転移するにもかかわらず、Ag-109 NMR や Ag-K 端 EXAFS の結果 からは、殆ど局所構造に変化が無いと結論される。これらのガラスにおいては、イオン伝 導度を支配する要因が局所構造や近距離の化学結合ではなく、中距離のクラスター構造、 言い換えると伝導経路のつながり方に依存したパーコレーション確率により決まるとする モデルを支持するものである[18]。実際、これらのガラスでは、中性子小角散乱の実験か ら 1nm 程度の AgI クラスターが存在することが観測されている[20]。

4.3 緩和時間

4.3.1 化学シフトによる緩和の式

銀の NMR では化学シフト相互作用による緩和が重要であるとこれまでにも報告 されており、AgI-Ag₄P₂O₇系においても、観測周波数(磁場強度)を大きくすると T₁が短 くなるという周波数依存性を示すため、化学シフト相互作用による緩和であると考えられ る。ここで言う化学シフト相互作用による緩和とは、化学シフトテンソルの値が異なるサ イト間をイオンが移動する場合、核スピンの感ずる局所磁場が時間と共に変動し、それに よる摂動が緩和を引き起こすというものである。ここでは、Richards [104]によって用い られた表記を用いて緩和時間 T₁と T₂を導く。

化学シフトを記述するハミルトニアンは

$$H = \sum_{\alpha} H_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha=0,\pm 1} \sum_{i} \gamma h I_{i\alpha} A_{i\alpha}(t) B_{0}$$
(14)

と書かれる。Boは静磁場の大きさである。銀イオンはiという記号で区別する。また、

$$I_{0} = I_{z}, \quad I_{\pm 1} = I_{x} \pm iI_{y}$$
(15)

である。一般に、スピン i が感じる化学シフトテンソル $A_{i\alpha\beta}$ (磁場の方向が z 方向と定義 したので $\beta=0$)はガラスの中をイオンがサイトからサイトへ動くときに変化する。イオンの サイト間のジャンプ運動を考慮するために、サイト i の数密度演算子 n_i を用いると、

$$A_{i\alpha}(t) = \sum_{\mu} n_{i\mu}(t) A_{\mu\alpha}$$
(16)

ここで

$$n_{i\mu}=1$$
時間tにおいてサイト μ がスピンiに占められている場合
=0 それ以外の場合

である。これを用いると、スピン格子緩和時間(T1)の逆数は次のように与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = (4\omega_0^2 / N) \int_0^\infty \sum_{i\mu\mu'} n_{i\mu}(t) n_{i\mu'}(0) A_{\mu+1} A_{\mu'-1} \exp(-i\omega_0 t) dt$$
$$= 2 \left\langle \omega_t^2 \right\rangle \int g(t) \exp(-i\omega_0 t) dt \qquad (17)$$
$$= 2 \left\langle \omega_t^2 \right\rangle J(\omega_0)$$

スピン-スピン緩和時間(T2)の逆数は次のように与えられる。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + (2\omega_0^2 / N) \int_0^\infty \sum_{i\mu\mu'} n_{i\mu}(t) n_{i\mu'}(0) A_{\mu 0} A_{\mu' 0} dt$$

$$= \frac{1}{2T_1} + \langle \omega_l^2 \rangle \int g(t)dt$$
$$= \langle \omega_l^2 \rangle J(\omega_0) + \langle \omega_l^2 \rangle J(0)$$

(18)

1/T₁に対する式は、銀イオンのホッピング運動に対する相関時間 τ_{o} が T₁よりも十分短い 場合に成立する。この条件は非常に低い温度の場合を除いて満たされる。低温で、銀イオ ンの運動が止まると、線幅は限界まで広がる。また、1/T₂に対する式は、線形が Lorentz 型を示す、極度先鋭化の条件において成り立つ。Kubo と Tomita [105]は相関時間 τ_{o} を相 関関数の時間積分と定義した。

$$\tau_c = \int g(t)dt \tag{19}$$

従って、1/T₂に対する式(18)の第2項(断熱項と呼ばれる)は、 $<\omega_1^2 > \tau_c$ と書かれる。 この項は低温で支配的である。しかし、局所場のゆらぎが共鳴周波数と同程度になった場 合、非断熱的な効果を考慮に入れる必要がある。

g(t)はサイト占有率の時間相間関数であり、ランダム拡散の場合には指数関数的 に減衰するが、イオン間に相間がある場合や拡散経路がフラクタル的である場合などは必 ずしも指数関数にはならない。相関関数 g(t)が指数関数で減衰すると仮定すれば、

$$g(t) = \exp(-t/\tau_c) \tag{20}$$

ローレンツ型のスペクトル密度関数が得られ、

$$J(\omega) = \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c) \tag{21}$$

良く知られた BPP 型の式が得られる。

$$\frac{1}{T_1} = 2 < \omega_t^2 > \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$$

$$\frac{1}{T_2} = < \omega_t^2 > \tau_c + \frac{1}{2T_1}$$
(22)
(23)

注意すべき点は、通常、BPP 式を導出する際に用いられる双極子-双極子相互作用では、< ω_t²>の部分がスピン-スピン結合定数で決まり共鳴周波数(磁場強度)には依存しないが、化 学シフト相互作用の場合には周波数の二乗に比例することである。

4.3.2 緩和時間 T₂とイオン伝導度

NMR スペクトルが磁場の不均一性や試料中の注目する核の周りの環境の違いに よる不均一広がりを持たない場合、運動により先鋭化された共鳴線の半値幅と T₂は、良く 知られているように、

$$\Delta v_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \tag{14}$$

という関係にあり、半値幅から T₂を求めることができる。この状況は、本研究の場合、比 較的 AgI 濃度が高いガラスの室温以上での振る舞いを表している。この条件において、緩 和時間 T₂を決めている支配的な緩和機構は化学シフトの分布による緩和と化学シフトの異 方性であると考えられ、次のように表される。

$$\frac{1}{T_2} \propto \left(\frac{1}{T_2}\right)_{CSD} + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{CSA}$$
(15)

ここで、化学シフトの分布による緩和は、前節で導いたように

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{CSD} = \langle \omega_l^2 \rangle \tau_c + \langle \omega_l^2 \rangle \tau_c$$
(16)

で表される。ここで<ω₁²>は低温での温度に依存しないガウス分布を示すスペクトルの二 次モーメント、τ_cは銀イオンのホッピング運動に関する相関時間である。また、化学シ フトの異方性は次のように表される。

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{CSA} = \frac{7}{45} \gamma^2 B_0^2 \Delta \delta^2 \tau_c \tag{17}$$

これは、Magic Angle Spinning 試料回転によってゼロになるため、MAS-NMR の半値幅は、化学シフトの分布による緩和の大きさに比例すると考えられる。

一方、イオン伝導度に関するジャンプモデルから、伝導度は次のように書かれる。

$$\sigma = n \frac{(ze)^2 a^2}{kT} \tau_C^{-1} \tag{18}$$

nは電荷を運ぶ粒子の数、aはジャンプ距離、てcはイオン伝導度の相関時間である。こ

の τ_c を化学シフトの分布による緩和の相関時間 τ_c と等しいと仮定すれば、伝導度は半値幅と逆比例するという関係

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \propto \sigma^{-1} \tag{19}$$

が得られる。実際、伝導度とスペクトルの半値幅とは良い相間を示した[103]。一方、図 3-31,図 4-6 に示すように AgI-Ag₄P₂O₇系ガラスに対して線幅の温度依存性から求めた活性化 エネルギーは、いずれも 0.13-0.19eV 付近で組成に余り依存せず直流伝導度から求めた活 性化エネルギー(0.24~0.38 eV)に較べると小さな値となった。更に、10MHz 以上の高周波 領域での交流伝導度から求めた活性化エネルギーは、図 4-6 に示すように 0.08~0.14eV と 更に小さな値となり、両者は余り良く一致しなかった。このことは、上記の簡単なジャン プモデルによる線幅の解釈が必ずしも正しくなく、後述するように、複数サイトの分布と その間のサイト交換の効果を正しく考慮する必要が有ることを示唆する。

4.3.3 Kanert-Ngai のモデル・緩和時間 T₁の式

(18) 式に示した拡張指数関数型の緩和関数、あるいは式(19) に示した Cole-Cole 型のスペクトル密度関数は、イオン伝導性ガラスの緩和測定において良く見いだされ る。図 4-1 に式を示すように、スピン格子緩和速度は相当する相関関数のフーリエ変換か ら求まが、イオン伝導度緩和もイオンの速度・速度相関関数と関係づけられ、交流伝導度 はそのフーリエ変換により求まる。元になるイオンの拡散過程が同じだとしても、原理的 には二つの相関関数は異なるため、スピン格子緩和と伝導度緩和はイオンの運動を異なる 方法で見ることになる。しかし、最近 Meyer、Maass、Bunde らは、Monte Carlo シミ ュレーションで荷電粒子のホッピング運動を研究した結果、相関関数を適切な時間領域 (10^3 <t/ τ_q <10)での第一近似で拡張型指数関数(18 式) により表わされることを示した[88]。 それによると長い時間 t(すなわち t>t_e~ 10^{-11} - 10^{-12} s、ここで t_e= $1/\omega_e$ は速度低下の特性時間) に対してクーロン相互作用により粒子の運動の"速度が落ちる(slowing down)"ことが起こ る。これは指数 n_q>0 によって反映されるとしている。 一方、Ngai のカップリングモデル[89-91]によれば相関時間 τ_qは個々のジャンプ 頻度とリンクされ (21) 式のように書かれる。

$$1/\tau_0 = (1/\tau_{0,\infty}) \exp\{-\overline{E}/kT\}$$
(27)

長い時間t (>ω⁻¹~10⁻¹¹-10⁻¹²) に対しては (22) 式のようになる。

$$\tau_q = \{ (1 - n_q) \omega_c^{nq} \tau_0 \}^{1/(1 - n_q)}$$
(28)

ここで、Eはホッピングイオンの微視的な障壁、 ω_{o} はカットオフ周波数である。これらを 合わせて、指数 n_{q} はスピン格子緩和と伝導度緩和で異なる $(n_{s}>n_{\sigma})$ ことを考慮に入れる と、相関時間 τ_{q} について、次の関係が得られる。

$$\tau_{\sigma} = \tau_{\sigma,\infty} \exp\left\{ E_{\sigma}^{dc} / kT \right\}$$
(29)

$$\tau_s = \tau_{s,\infty} \exp\{E_s^h / kT\} \tag{30}$$

ここで、 $E_{\sigma}^{dc} \equiv E/(1-n_{\sigma})$ 、 $E_{s}^{h} \equiv E/(1-n_{s})$ である。

一方、g(t)が拡張指数関数型の減衰をするとして、

$$g(t) = \exp\left\{ \left(t / \tau_c \right)^{1-ns} \right\}$$
(24)

と置くと、スペクトル密度関数は低周波側では漸近的に次のように近似できる、

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^{2-n_s}}$$
(25)

結果として緩和時間は次のように書かれる[85-87]。

$$\frac{1}{T_1} = 2 \left\langle \omega_l^2 \right\rangle \frac{\tau_c}{1 + \left(\omega_0 \tau_c\right)^{2 - n_s}}$$
(26)

この場合、T₁の値は T₁ミニマムの高温側では周波数の二乗に逆比例し、低温側では周波数のn_s乗に逆比例すると予想される。

式(20)を用いて、縦緩和時間 T₁の温度依存性と、交流伝導度σ[ω]の周波数・ 温度依存性を解析した結果を図 4-2 から 4-5 に示す。計算に用いたパラメータの値は表 4-1 に一括して示した。

いずれも、実験値と計算値との一致は満足すべきものであり、交流伝導度と NMR 緩和と

が共に銀イオンの拡散という同一の機構により支配されている事を示す。しかも単純なラ ンダム・ウォーク・モデルでは記述できず、多体間相互作用や伝導経路のフラクタル性を 考慮した異常拡散を考慮すべきことを示している。

但し、以上の解析では、後述する複数サイト間のイオン交換による緩和への寄与 をあらわには考慮していない。別の言い方をすると、複数サイトが存在してもその間の交 換速度が全て等しと近似した場合に相当する。実際に、サイト間の交換速度が異なる場合 について T₁を求める事は、複雑な計算を必要とし、しかも個々のサイト間交換速度の情報 が得られていない現状では不可能であるので、今後の課題としたい。なお、このサイト間 交換速度を直接に決定する手段として、NMR ホールバーニング法があり、以下、この方 法を高イオン伝導ガラスに対して初めて適用した結果について考察する。

		NMR			
組成比	Ea(FWHM)	n _s	τ_{os}	$E_s(T_1)$	$E_{sL}(T_1)$
80:20	0.19	0.5	1.6×10^{-12}	0.24	0.12
72:28	0.13	0.51	1.7×10^{-12}	0.25	0.12
50:50	0.19	0.6	2.7×10^{-13}	0.38	0.15

		σ'		
組成比	n _σ	$\tau_{0\sigma}$	Ea _{DC}	Ea _{AC}
80:20	0.62	2.0×10^{-14}	0.24	0.091
72:28	0.68	4.9×10^{-14}	0.25	0.08
50:50	0.62	1.4×10^{-14}	0.38	0.14

表4-1 AgI-Ag₄P₂O₇系ガラスの交流伝導度とNMR緩和時間に対するフィッティ ングパラメータ Correlation function

NgaiOcoupling model]

スピン格子緩和 $G_s(t) = \sum_{i,j} \left\langle \omega_{ij}(0) \omega_{ij}(t) \right\rangle_{therm ave}$ $\omega ij: 核スピン結合エネルギー$ 伝導度緩和

$$G_{\sigma}(t) = \frac{q^{2}}{kT} \sum_{i,j} \left\langle v_{i}(t) \cdot v_{j}(0) \right\rangle_{therm}$$

Vi(t):イオンの速度

個々のイオンジャンプ頻度と 相関時間 τ _qとのリンク

$$1/\tau_0 = (1/\tau_{0,\infty}) \exp\left\{-\overline{E}/kT\right\}$$

$$\Box \Box \overline{C}, E = E_s^{h}(1-n_s) = E_{\sigma}^{dc}(1-n_{\sigma})$$

$$\tau_{q} = \left\{ (1 - n_{q}) \omega_{c}^{nq} \tau_{0} \right\}^{/(1 - n_{q})}$$

Kanert - Ngaiの式

拡張指数関数による近似

 $G_q(t) = \exp\left\{\left(t \,/\, \tau_q\right)^{1-n_q}\right\}$

スピン格子緩和
$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_s}{1 + (\omega \tau_s)^{2 - n_s}}$$
 $\tau_s = \tau_{s,\infty} \exp \{ E_s^h / kT \}$

伝導度緩和 $\sigma T \propto \frac{1}{\tau_{\sigma}} \left[\left[+ (\omega \tau_{\sigma})^{n_{\sigma}} \right]$ $\tau_{\sigma} = \tau_{\sigma,\infty} \exp \left\{ E_{\sigma}^{dc} / kT \right\}$

図4-1 交流伝導度とNMR緩和の解析に用いた式

図4-2 AgI-Ag₄P₂O₇ (80-20)ガラスの交流伝導度に対するフィッティング結 果

1/T [K⁻¹]

共鳴周波数	9.31MHz	13.9MHz
τ_{0s}	1.62×10^{-12}	1.62×10^{-12}
n _s	0.5	0.5
E _s	0.239	0.239

図4-3 AgI-Ag₄P₂O₇ (72-28)ガラスの交流伝導度とNMR縦緩和時間に対する フィッティング結果

1/T [K⁻¹]

1/T [K⁻

図4-5 AgI-Ag₄P₂O₇ (50-50)ガラスの交流伝導度とNMR縦緩和時間に対するフィッテ ィング結果

4.4 NMR ホールバーニング

これまで AgI-酸化物系ガラスの広幅ピークは幾つかのピークの重ねあわせである ことを述べてきた。そこで、更にそのことを実証するために、サイト選択励起 NMR とい う方法を初めてガラスに適用した。

4.4.1 選択励起の原理

初めにサイト選択励起 NMR についての説明を行う。NMR ピークが幅広の線形 をもつとき、2つの場合が考えられる。1 つは、図 4-7 の Homogeneous Line のように、 均一なピークが重なっている場合である。例えば、双極子相互作用による線幅の広がり等 がある。この場合は、ピークの一部分に選択的にラジオ波を照射したとしても、ピーク全 体が均一に励起されてしまい、選択励起 NMR はすることができない。もう一つは、図 4-

図4-7 サイト選択励起NMRの原理

84

7のInhomogeneous line、不均一幅と呼ばれるような場合である。こちらの幅広のピーク は、小さな線幅を持つピークが広く分布することで、重なって一つの広幅ピークに見えて いる。この場合は、ピークの一部分に選択的にラジオ波を照射すると、ピークの一部分だ けが励起されて、選択励起 NMR を観測することが出来る。

図 4-8 上の図のように、不均一幅をもつピークのうち、斜線で示したように、サ イト同士が双極子-双極子相互作用や、斜線部分でのサイト交換だけが起こりやすいなどの 理由で結合している場合は、これを Heterogeneous line と呼ぶ。この場合、結合している サイトの片方だけを選択飽和すると、もう一方のサイトも影響を受けて、強度が減少する、 ということが予想される[67]。T₁の周波数依存性や MAS-NMR の結果から、AgI-酸化物 系ガラスでは双極子-双極子相互作用の影響は小さいと見積もられた。したがって、AgI-酸化物系ガラスにおいては、選択飽和 NMR でサイト間のイオン交換を観測することが出 来ると考えられる。

図4-8 サイト交換が有る場合のNMRホールバーニングの原理

ラジオ波パルスをかける時間と照射される周波数の強度分布はフーリエ変換の関係にあり、パルスの持続時間を長くすれば、照射範囲は非常に狭くなる。このことを使って、まず、弱くて長い saturation パルスをかける。次に、て秒の待ち時間をおく。これは、 サイト間のイオン交換が起こるのを待つ時間である。その後、短く強いパルスを当て、ス ピンエコーでシグナル全体を検出する。

4.4.3 2サイト交換の場合の式

まず、簡単のために 2 サイト交換の場合を考える、図 4-8 の下図のように、化学 シフト値の異なる A,B 二つのサイトにイオンが分布しているとする。その際、ピーク B を 選択的に飽和した後、全体に非選択パルスを照射して信号を観測すると、最初(t=0)ではピ ーク B は観測されず、A のみが検出される。その後、t 秒後にはピーク B は部分的に回復 されて観測にかかるようなるが、一方で、ピーク A のシグナルは一旦減少してから再度回 復するという奇妙な振る舞いを示す。これは、スピンを保持したままで、A サイトから B サイトに流出する効果と、スピンが飽和したままでサイト B から A に流入するイオンが存 在する事に起因し、ピーク A のシグナル強度は、次式のように書き表せる。

$$M_{ZA} = M_0 \left\{ 1 + \exp\left[-\left(\frac{1}{T_1} + \frac{2}{\tau_e}\right) t \right] - \exp\left(\frac{1}{T_1}\right) \right\}$$
(21)

ここで、M₀は初期強度で、T₁は通常の縦緩和時間、τ_eはサイト間交換時間である。この 式を用いると、シグナル強度のミニマム位置から交換速度τ_eを求める事ができる。

実際、第3章で述べたように、α-AgI 微結晶析出ガラスに対してこの方法を適用 し、αAgI のサイトを選択飽和した後、ガラスマトリックスの信号強度を観測すると、理 論通りに一旦減少してから再度回復するという挙動が観測された。この結果から、α-AgI 結晶中の銀イオンとガラスマトリックス中の銀イオンが化学交換している事が直接的に実 証され、その交換速度は数 10ms と見積もることができた。

4.4.4 マルチサイトの場合

同様な測定は、3 つ以上のサイトが存在する場合にも適用できる。図 4-8 の上図 のように 5 本のスペクトルが重畳して一つの幅広いシグナルとして観測される場合でも、 そのうちの一つの成分を選択的に飽和し、その回復挙動を観測すると、そのシグナル位置 のイオンとサイト交換しているイオンからのシグナルは時間とともに影響を受ける事から 識別できることになる。

実際、第3章で説明したように、AgI-AgPO₃ガラスにおいては、-20℃において NMR ホールバーニングが観測され、その回復挙動を調べることにより 10ms 程度の時間 で周辺のサイトとの間でイオン交換している事が直接的に観測された。このような直接観 測は、高イオン伝導性ガラスに対しては初めての適用例であり、今後、様々な系に応用さ れる可能性がある。

4.5 マルチサイト交換モデル

4.5.1 モデルの説明

これまで、AgI 系ガラスの Ag-109NMR スペクトルを理解するために、ガラス中 に複数のサイトが存在し、高温では銀イオンはその間をサイト交換しているが低温では各 サイトに一定の占有数で凍結されると説明してきた。この描像を更に具体的に表すために、 ガラス構造が比較的良く研究されている AgI-リン酸銀系ガラスについて、単純化した構造 モデルを仮定して NMR 化学シフト、不動格子スペクトルの計算を行なった。

ガラス中の銀イオンはヨウ化物イオンと酸化物イオンとに配位されていることが、 Ag-K 端 EXAFS からはっきりしているが、その平均配位数は 3.5~4.5 程度であるので、単 純化の為に全て平均 4 配位として扱う事とする。ガラス中の全てのヨウ化物イオンと酸化 物イオンは全くランダムに銀イオンに配位し、クラスター形成や偽化合物形成のような事 は考えないとする。すなわち、銀イオンから見ると、ヨウ化物イオンと酸化物イオンの数 に応じてサイト0からサイト4までの5 種類のサイトが存在することになる(図 4-9)。そ れぞれのサイトの数 P_iは、構成イオンの組成が決まれば一意的に決まり、二項定理により 中心付近で最大になる。

$$P_{i} = N_{tetra} \left(\frac{N_{I}}{N_{i} + N_{O}} \right)^{4-i} \left(\frac{N_{O}}{N_{I} + N_{O}} \right)^{i} {}_{4}C_{1}$$

$$(22)$$

ここで、 P_i はサイトiが存在する確率である。 N_{tetra} は4配位サイトの数であり、ヨウ化物 イオンと酸化物イオンの数で決まる。 N_I と N_o はそれぞれヨウ化物イオンと酸化物イオン の数である。次に、一つの銀イオンの周りにヨウ化物イオンが来る確率と酸化物イオンが 来る確率 f_i とは、その結合エネルギーの差によりボルツマン分布で決まると仮定し、その 結合エネルギー差 $\Delta \varepsilon$ をパラメータとする((23) 式)。

$$f_{i} = \frac{\exp(\Delta \varepsilon_{i} / kT)}{\sum_{i=0}^{4} \exp(\Delta \varepsilon_{i} / kT)}$$
(23)

各サイト位置での Ag-109 核 NMR 化学シフト値については、二三の試行錯誤から、ヨウ

※実際は三次元で、非晶質である

図4-9 AgI-Ag₄P₂O₇ガラスに対するマルチサイト交換モデルの模式図

化物イオンにのみ囲まれたサイト0を700ppmとして、一つ酸素に置換するごとに100ppm ずつ低周波側にシフトすると仮定した。これは、メタリン酸やホウ酸の150~200ppmに化 学シフトが現われ、銀の周りにヨウ素が4つ配位した銀イオンはAgI結晶と同じ700ppm にピーク現われるという実験事実に基づいている。その中間の酸素とヨウ素が両方配位し た銀イオンは中間領域にピークが現われる事は分かっているが、各サイトの正確な化学シ フト値は決められない。この点については今後の検討の余地が存在する。

4.5.2 線形・化学シフト・緩和時間

マルチサイト交換モデルを用いると、高温と低温の極限での NMR スペクトルは以下に述 べる形で表わされる。(図 4-10)まず、高温での先鋭化されたピークの化学シフト位置<δ >aveは、次の式で表わされる。

$$\left. \delta \right\rangle_{AVE} = \sum_{i=0}^{4} f_i P_i \delta_i$$

(24)

ここで、 f_i は銀イオンの分布確率、 P_i は i 番目のサイトの存在確率、 δ_i はサイト i 固有の

図4-10 マルチサイト交換モデルにおけるAg-109NMRスペクトルの模式図

化学シフトの値である。全ての銀イオンの化学シフトを足した、平均値がピークの中心と なる。低温での広幅ピークの線形は、各サイトに存在する銀イオン固有の線幅とその重ね あわせで決定され、ここでは線幅 200ppm のガウス型を仮定し、全強度のみ実測値にフィ ットした。図 4-11 は、AgI-メタリン酸銀と AgI-ピロリン酸銀ガラスの、極度先鋭化条件 での化学シフトの組成依存性を、マルチサイト交換モデルを用いてフィッティングした結 果である。計算値は実験結果とよく一致している。ここで、ガラス中のヨウ素と酸素はす べて、銀イオンのサイト形成に関係していると仮定した。また、x=0 の化学シフトの値は、 どちらも AgPO₃ガラスの値と一致するように仮定した。上のフィッティングで用いたサイ ト数 P_iや、サイト占有率 f_i、サイト固有化学シフトδ_i、等のパラメーターをそのまま用い て、低温の広幅スペクトルの線形解析を行った。図 4-12 に AgI-ピロリン酸銀ガラスの 4

図4-11 マルチサイト交換モデルによるAg-109 NMR平均化学シフトの計算値と 実測値との比較

組成に対する結果を示した。マルチサイトモデルを用いると、低温での線形がよく再現され、モデルの妥当性が示された

中間の温度領域においては、上述の二つの極限の中間となりサイト間の化学交換の寄与を 考慮して線形のシミュレーションを行なう必要がある。しかしながら、ローレンツ型のス ペクトルを持つ 2 サイト間での化学交換を考慮したスペクトル線形・緩和時間の振る舞い は解析的に表せるが、5 つのサイト間の化学交換をあらわに考慮した計算は形式的には可 能だが数値計算によらなければ解けない。しかも、数値解を得るためには、個々のサイト 間の交換速度を全て見積もる必要があり現状では困難である。いずれにしても、サイト間 の交換が速くなるにつれ、その二つのピークが融合して一本になるような振る舞いが幾つ も重ね合わされる結果になる。従って、温度上昇により、交換の速い AgI 濃度の高い側の サイトから次第に細い成分が立ち現れ、次第に不動イオンによる広巾成分が減少すると共 に、細い成分は強度を増して全体の中心位置に接近するという実験結果は良く理解できる。 今後、更に選択励起法と組み合わせる事により中間温度領域を含めて銀イオンのサイト分 布とサイト間交換の様子をより定量的に評価する事が課題として残されている。

図4-12 マルチサイト交換モデルを用いて計算した低温でのスペクトル線形と実測 値との比較: AgI-Ag₄P₂O₇(80:20) ガラス

図4-13 マルチサイト交換モデルを用いて計算した低温でのスペクトル線形と実測 値との比較: AgI-Ag₄P₂O₇(73:27) ガラス

値との比較: AgI-Ag₄P₂O₇(65:35) ガラス

図4-15 マルチサイト交換モデルを用いて計算した低温でのスペクトル線形と実測 値との比較: AgI-Ag₄P₂O₇(50:50) ガラス

4.5.3 イオン伝導機構について

マルチサイト交換モデルでは、AgI-酸化物系ガラスにおいて、銀イオンは、酸化物イオン とヨウ化物イオンが4配位をランダムに占める様なサイトに存在し、それらのサイト間の ホッピング(NMRから見るとサイト交換)によってイオン伝導を示すと考えられる。従って、 単純に考えるとホッピングの頻度は、周りの酸化物イオンとヨウ化物イオンと銀イオンと の結合の強さ(切れやすいかどうか)によって決まると考えられる。

今回の計算に用いたΔεの値は 0.05eV 程度であり、銀イオンとの結合エネルギーは酸化 物よりもヨウ化物の方が大きい(安定である)としないと、実験事実を説明できない。この ことは、Peasson の HASB 説[77-80]から見ると銀がソフトな酸であり、酸化物イオンよ りはよりソフトなヨウ化物イオンと安定な結合を作りやすい事を反映している。しかし、 線幅の組成依存性やイオン伝導度の組成依存性から明らかなように、ヨウ化物イオンに囲 まれてた銀イオンの方が移動度は大きいと推察される。

このことは、弱電解質理論[41-43]などのように可動イオンと配位子との結合強度のみに基 づく理論からは説明不可能であり、むしろ銀イオン伝導性ガラスにおいて Phillips[50], 安 仁屋[51-53],小和田[81]やらにより指摘されているように、Ag-I 結合の微妙な共有性とイ オン性のバランスにより結合の組み替えが起こりやすく、遷移状態でのエネルギー増加が 少なくてすむためと考えられる。

第5章 まとめ

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(T₁、T₂)、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。

 $AgI-Ag_4P_2O_7$ 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、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。T₁ 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。 以上をまとめると高イオン伝導性ガラスの伝導機構としてα-AgI クラスターモデルは、Ag-109NMR 測定の結果とは一致せず、複数の環境の異なるサイトに分布した銀イオンが交換して 伝導するというマルチサイト交換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。

参考文献

- 1. C. A. Angell, Ann.Rev.Phys.Chem. 43 (1992) 693.
- 2. T. Minami, Hyomen 23 (1985) 92.
- 3. T. Minami, J.Non-Cryst.Solids 56 (1983) 15.
- 4. T. Minami, J.Non-Cryst.Solids 73 (1985) 273.
- 5. T. Minami, J.Non-Cryst.Solids 95-96 (1987) 107.
- M. D. Ingram, M. A. Mackenzie, W. Muler, and M. Torge, Solid State Ionics 40/41 (1990)
 671.
- 7. M. D. Ingram, Mater.Chem.Phys. 23 (1989) 51.
- 8. M. D. Ingram, M. A. Mackenzie, W. Muller and M. Torge, Solid State Ionics 28-30 (1988).
- 9. J. P. Malugani, R. Mercier, and M. Tachez, Solid State Ionics 21 (1986) 131.
- R. Mercier, M. Tachez, J. P. Malugani, and a. C. Rousselot, Mater.Chem.Phys. 23 (1989)
 13.
- L. Borjesson, S. W. Martin, L. M. Torell, and C. A. Angell, Solid State Ionics 18&19 (1986)
 431.
- 12. L. Borjesson, L. M. Torell, U. Dahlborg and W. S. Howells, Phys. Rev. B 39 (1989) 3404.
- 13. L. Borjesson and W. S. Howells, Solid State Ionics 40/41 (1990) 702.
- 14. J. Kawamura and Y. Oyama, Solid State Ionics 35 (1989) 311.
- C. Guy, N. Umesaki, N. Kamijo, M. Tatsumisago, N. Torata, T. Minami, and M. Furusaka, Physica B 213-214 (1995) 493.
- 16. Musinu, G. Paschina, G. Piccaluga, and M. Villa, J.Chem. Phys. 86 (1987) 5141.
- 17. S. W. Martin, Solid State Ionics 51 (1992) 19.
- 18. J. Kawamura, N. Kuwata, and Y. Nakamura, Solid State Ionics 113-115 (1998) 703.

- 19. J. Kawamura, H. Itoigawa, T. Kamiyama, and Y. Nakamura, Solid State Ionics, 121 (1999) 37.
- 20. J. Kawamura, T. Itagaki, K. Arakawa, T. Kamiyama, and Y. Nakamura, Solid State Ionics 86-88 (1996) PT.1.
- 21. J. Swenson, L. Borjesson, R. L. McGreevy, and W. S. Howells, Phys.Rev.B 55 (1997) 11236.
- 22. J. D. Wicks, L. Borjesson, G. Bushnell-Wye, and W. S. Howells, Phys.Rev.Lett. 74 (1995) 726.
- 23. L. Borjesson, M. R. L., and H. W. S., Philosophical Magazine B 65 (1992) 261.
- 24. L. Borjesson, R. L. Mcgreevy, and J. Wicks, Journal de Physique IV 2 (1992) 107.
- 25. H. Takahashi, M. E., and W. Y., Journal of Materials Science 29 (1994) 2536.
- 26. Rousselot, M. Tachez, J. P. Malugani, R. Mercier, and P. Chieux, Solid State Ionics 44 (1991) 151.
- 27. Rousselot, J. P. Malugani, R. Mercier, M. Tachez, P. Chieux, A. J. Pappin, and M. D. Ingram, Solid State Ionics 78 (1995) 211.
- 28. J. C. Reggiani, J. Bernard and J. P. Malugani, J. Chim. Phys. & Phys.-Chim. Biol. 75 (1978) 849.
- 29. J. C. Reggiani, J. Bernard and J. P. Malugani, J. Chim. Phys. & Phys.-Chim. Biol. (France) 75 (1978) 245.
- 30. Schiraldi, E. Pezzati, and P. Baldini, Phys. & Chem. Glasses (GB) 27 (1986) 190.
- 31. S. W. Martin, H. J. Bischof, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, Solid State Ionics 18&19 (1986) 421.
- 32. S. W. Martin, Mater. Chem. Phys. 23 (1989) 225.
- S. H. Chung, K. R. Jefferey, J. R. Stevens, and a. L. Borjesson, Solid State Ionics 40/41 (1990) 279.

34	. S. H. Chung, K. R. Jeffrey, J. R. Stevens, and L. Borjesson, Phys.Rev.B 41 (1990) 6154.	54. H.	.]
35	M. Villa, G. G. Chiodelli, A. Magistris, and G. Licheri, J.Chem.Phys. 85 (1986) 2392.	55. K.	
36	V. Berbenni, A. Marini, S. Scotti, and M. Villa, Solid State Ionics 53-6 (1992) 1245.	J.]	M
37.	P. Mustarelli, C. Tomasi, E. Quartarone, A. Magistris, M. Cutroni, and A. Mandanici,	56. Y.	N
	Phys.Rev.B 58 (1998) 9064.	57. Y.	N
38.	P. Mustarelli, C. Tomasi, A. Magistris, and M. Cutroni, J.Non-Cryst.Solids 232-234 (1998)	(1	98
	532.	58. K.]
39.	Tomasi, P. Mustarelli, and A. Magistris, J.Solid State Chem. 140 (1998) 91.	59. Bi	ci
40.	N. Kuwata, J. Kawamura, Y. Nakamura, K. Okuda, M. Tatsumisago, and T. Minami,	60. Bi	ci
	Solid State Ionics ((2000?)) in press.	61. H	.]
41.	Ravaine and J. L. Souquet, Phys.Chem.Glassses 18 (1977) 27.	62. J.	F
42.	Ravaine and J. L. Souquet, in Solid Electrolytes: general Princeples, Characterization,	P	Г.
	Materials, Application, edited by P.Hagenmuller and W. V. Gool (Academic Press,	63. K.	.]
	Academic Press, 1978), p. 277.	64. J.	201
43.	Kone and J. L. Souquet, Solid State Ionics 18&19 (1986) 454.	St	a
44.	J. L. Souquet and W. G. Perera, Solid State Ionics 40/41 (1990) 595.	65. P.	N
45.	S. W. Martin, Solid State Ionics 18&19 (1986) 472.	Pi	re
46.	L. Anderson and D. A. Stuart, J.Amer.Ceram.Soc. 37 (1954) 573.	66. P.	I
47.	M. Aniya, Solid State Ionics 79 (1995) 259.	67. M	
48.	M. C. R. Shastry and K. J. Rao, Solid State Ionics 37 (1989) 17.	Be	er
49.	Pradel and M. Ribes, Mater.Sci.Eng. B3 (1989) 45.	68. M	
50.	J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors (Academic Press, New York, 1973).	N	01
51.	M. Aniya, Solid State Ionics 70 (1994) 673.	69. T.	(
52.	M. Aniya, Solid State Ionics 50 (1992) 125.	T	16
53.	M. Aniya, Journal of the Physical Society of Japan 61 (1992) 4474.	70. J.	V

- H. Nakatsuji, K. Kanda, K. Endo, and T. Yonezawa, J.Amer.Chem.Soc. 106 (1984) 4653.
- K. Endo, K. Yamamoto, K. Matsushita, K. Deguchi, K. Kanda, and H. Nakatsuji, J.Magn.Res. 65 (1985) 268.
- Y. Nakamura, Y. Kitazawa, M. Shimoji, and S. Shimokawa, J.Phys.Chem. 87 (1983) 5117.
- . Y. Nakamura, K. Baba, M. Shimoji, and S. Shimokawa, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984) 398.
- . K. D. Becker and E. V. Goldammer, Chem. Phys. 48 (1980) 193.
- . Brinkmann and D., Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 24 (1992) 527.
- . Brinkmann, Solid State Ionics Materrials (1994) 27.
- . H. Huber, M. Mali, and J. Roos, Phys.Rev.B 37 (1988) 1441.
- . J. Roos, D. Brinkmann, M. Mali, A. Pradel, and M. Ribes, Solid State Ionics 28-30 (1988) PT.1.
- . K. K. Olsen and J. W. Zwanziger, Solid State Nucl. Magn. Reson. 5 (1995) 123.
- . J. Sanz, P. Herrero, R. Rojas, J. M. Rojo, S. Rossignol, J. M. Reau, and B. Tanguy, Solid State Ionics 82 (1995) 129.
- . P. M. Henrichs, in NMR of Newly Accessible Nuclei; Vol. 2, edited by P. Laszlo (Academic Press, New York, London, 1983), p. 319.
- 5. P. Laszlo, NMR of Newly Accessible Nuclei, Vol. 1 (Academic Press, New York, 1983).
- M. Mehring, Principles of High Resolution NMR in Solids, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1983).
- 8. M. Hosono, J. Kawamura, H. Itoigawa, N. Kuwata, T. Kamiyama, and Y. Nakamura, J. Non-Cryst. Solids 244 (1999) 81.
- 9. T. C. Farrar and E. D. Becker, "Pulsed and Fourier Transform NMR Introduction to Theory and Methods" (Academic Press, New York, London, 1971).
- J. W. Akitt, NMR and Chemistry, 3 rd. ed. (Chapman & Hall, London, 1992).

71. N. F. Ramsey, Phys.Rev. 78 (1950) 699.	95. N
72. K. Yoshida and T. Moriya, J.Phys.Soc.Jpn 11 (1956) 33.	96. N
73. J. Kondo and J. Yamashita, J.Phys.Chem.Solids 10 (1959) 245.	97. N
74. S. Hafner and N. H. Nachtrieb, J.Chem.Phys. 40 (1964) 2891.	98. T
75. S. Hafner and N. H. Nachtrieb, J.Chem.Phys. 42 (1964) 631.	99. N
76. J. Jameson and H. S. Gutowsky, J.Chem.Phys. 40 (1964) 1714.	100.
77. R. G. Pearson, J.Chem.Educ. 45 (1968) 581.	S
78. W. L. Jolly, The Principles of Inorganic Chemistry (McGraw-Hill, New York, 1976).	101.
79. N. Uchida, Maekawa, T., Yokokawa, T., J. Non-Cryst. Solids 85 (1986) 290.	102.
80. N. Uchida, Maekawa, T., Yokokawa, T., J. Non-Cryst. Solids 74 (1985) 25.	(
81. Y. Kowada, H. Adachi, M. Tatsumisago, and T. Minami, J.Non-Cryst.Solis 232-234 (1998)	103.
497.	104.
82. J. Kawamura and M. Shimoji, Mater.Chem.Phys. 23 (1989) 99.	I
83. J. Kawamura and M. Shimoji, J.Non-Cryst.Solids 88 (1986) 295.	105.
84. J. Kawamura and M. Shimoji, J.Non-Cryst.Solids 88 (1986) 281.	
85. W. Dieterich, Solid State Ionics 40-41 (1990) 509.	
86. W. T. Sobal, I. G. Gameron, M. M. Pintar and R. Blinc, Phys. Rev. B 35 (1987) 7299.	
87. Kanert, R. Küchler, K. L. Ngai and H. Jain, Phys. Rev. B 49 (1994) 76.	
88. M. Mayer, P. Maass and A. Bunde, Phys. Rev. Lett. 71, (1993) 573.	
89. K. L. Ngai, Solid State Ionics 5 (1981) 27; Comment Solid State Phys. 9 (1980) 141.	
90. K. L. Ngai, R. W. Rendell and H. Jain, Phy. Rev. B 30 (1984) 2133.	128
91. K. L. Ngai and O. Kanert, Solid State Ionics 53-56 (1992) 936.	
92. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma and T. Minami, Nature (1991) 217.	
93. T. Saito, N. Torata, M. Tatsumisago and T. Minami, J. Phys. Chem. 99 [27] 10691.	
94. T. Saito, M. Tatsumisago and T. Minami, Solid State Ionics 61 (1993) 285.	

- N. Itakura, M. Tatsumisago and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc. 80 (12) (1997) 3209.
- . M. Tatsumisago, N. Torata, T. Saito and T. Minami, J. Non-Cryst. Solids 196 (1996) 193.
- 7. M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, Thermochimica Acta 280/281 (1996) 333.
- 3. T. Saito, M. Tatsumisago and T. Minami, J. Electrochem. Soc. 143 (2) (1996) 667.
- 9. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Saito and T. Minami, Solod State Ionics 50 (1992) 273.
- 00. M. Hanaya, M. Nakayama, M. Oguni, M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, Solid State Commun., 87 (6) (1993) 585.
- 01. Taniguchi, M. Tatsumisago and T. Minami, J. Am. Chem. Soc. 78 [2] (1995) 460.
- 02. M. Tatsumisago, T. Saito, T. Minami, M. Hanaya and M. Oguni, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2005.
- 3. 桑田直明:修士論文(北海道大学、1997)
- 04. P. M. Richerds, in Physics of Superionic Conductors, edited by M. B. Salamon (Springer, Berlin, 1979), p. 141.
- 05. R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn. 9, 888 (1954)

謝辞

本研究は、北海道大学大学院理学研究科液体化学研究室において行われたものです。本 研究を進め、本論文をまとめるにあたり、終始変わらぬ御指導ならびに御鞭撻を賜りました、河 村純一講師に深く感謝の意を表します。中村義男教授には本研究に対して適切な御助言と御指導 を頂きました。伊丹俊夫助教授、加美山隆助手(現北海道大学大学院工学研究科助教授)には様々 な御支援を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

NMR 測定においては、NMR 研究室の山田英二技官と北海道大学大学院工学研究科の 恵良田知樹助教授の御協力の下に実施することができました。ここに深く感謝の意を表します。

AgI-酸化物系ガラスの試料を提供して頂いた、北海道大学大学院理学研究科液体化学研 究室の貝塚典生氏、細野恵さん、川崎学氏に感謝致します。そして、作成の難しいα-AgI 微結 晶析出ガラスの試料を何度も提供していただいた、大阪府立大学大学院工学研究科修士課程、奥 田和博氏に深く感謝致します。また、本研究を遂行する上で、大阪府立大学大学院工学研究科の 辰巳砂昌弘教授、南努教授には数多くの御協力と有益な御助言を頂いたことに深く感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、副査である北海道大学大学院理学研究科、井川駿一教授、 日夏幸雄教授に数多くの有益な御助言を頂きましたことを、深く感謝致します。

最後に、北海道大学理学部液体化学研究室に在籍された大学院生ならびに学生、職員の 方々には、公私にわたり御指導、御協力、そして多くの叱咤、激励を頂きました。多くの方に大 変お世話になりましたことをここに謹んで感謝致します。

