



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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第4996号
Issue Date	2000-03-24
DOI	<a href="https://doi.org/10.11501/3168560">https://doi.org/10.11501/3168560</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/51637">https://hdl.handle.net/2115/51637</a>
Type	doctoral thesis
File Information	000000353753.pdf

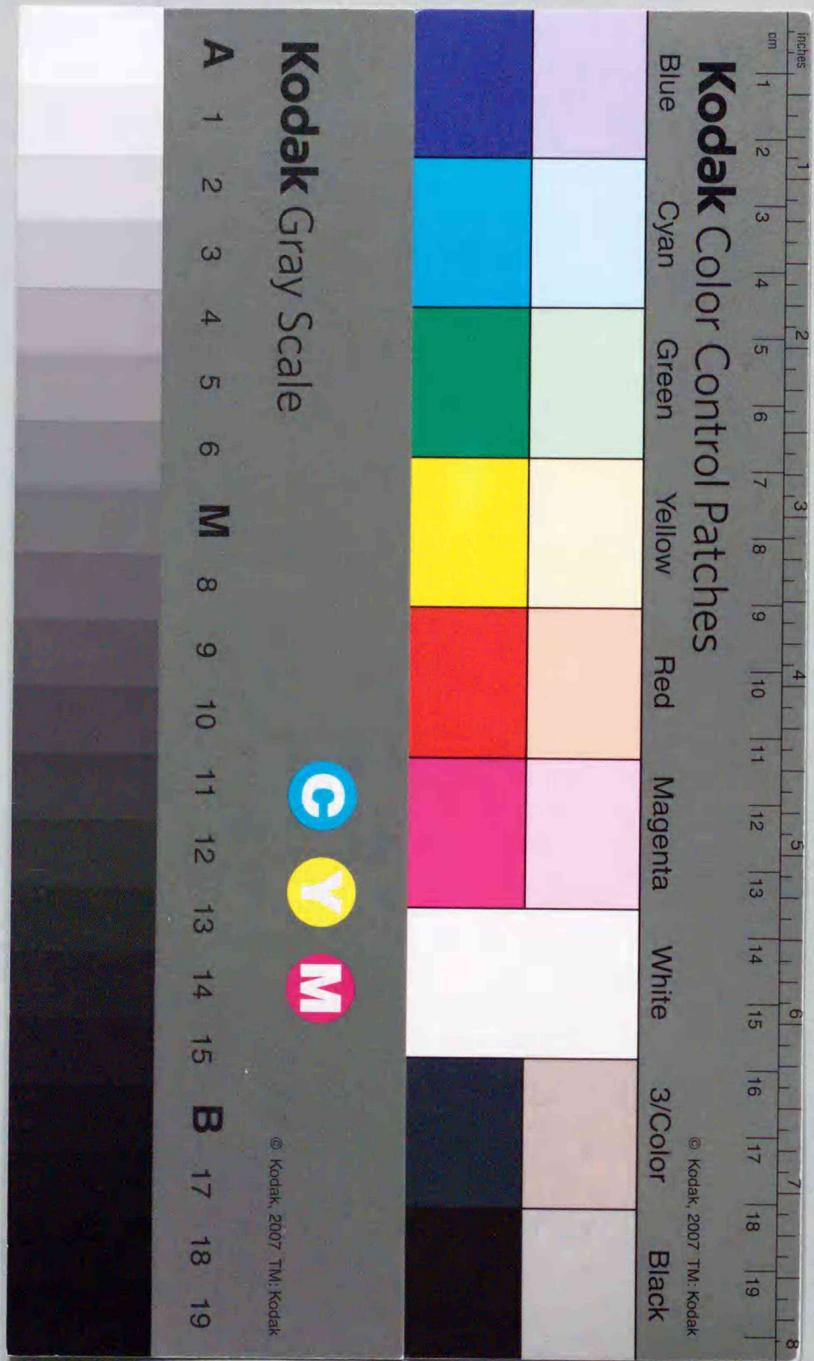


博士学位論文

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

桑田 直明



①

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 序論 .....	1
1.1 AgI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 NMR .....	2
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 NMR .....	3
1.1.7 $\alpha$ -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 本研究の目的 .....	5
第2章 実験方法 .....	7
2.1 試料の合成 .....	7
2.1.1 AgI .....	7
2.1.2 AgPO <sub>3</sub> .....	7
2.1.3 Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	7
2.1.4 Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .....	8
2.1.5 Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .....	8
2.2 AgI-酸化物系ガラスの合成 .....	8
2.2.1 AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ガラス .....	8
2.2.2 AgI-AgPO <sub>3</sub> ガラス .....	8
2.2.3 AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 系ガラス .....	8
2.2.4 AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 系ガラス .....	9
2.2.5 AgI-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 系ガラス .....	9
2.3 AgI-有機物系ガラス .....	10
2.4 $\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラス .....	10
2.5 試料の同定 .....	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 示差走査熱量測定 (DSC) .....	11
2.6 NMR .....	12
2.6.1 NMR 装置 .....	12
2.6.2 マジックアングルスピンング (MAS) .....	13

2.6.3	線形・化学シフトの測定	13
2.6.4	$T_1$ 測定	14
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	結果	17
3.1	線形	17
3.1.1	線形の組成依存性	17
3.1.2	線形の温度変化	24
3.1.3	MAS-NMR	32
3.1.4	$\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラス	36
3.2	化学シフト	45
3.2.1	組成依存性	45
3.2.2	温度変化	48
3.2.3	MAS-NMR	48
3.2.4	$\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラス	49
3.3	緩和時間 $T_1$	53
3.3.1	組成・温度依存性	53
3.3.2	周波数依存性	54
3.4	緩和時間 $T_2$	55
3.4.1	温度依存性	55
3.4.2	MAS による変化	56
3.5	NMR ホールバーニング	57
3.5.1	$\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラスの選択飽和	57
3.5.2	ガラスに対する NMR ホールバーニング	59
第4章	考察	64
4.1	NMR 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	66
4.1.3	化学シフトの分布	66
4.2	化学シフト	68
4.2.1	化学シフトの表示と基準物質	68
4.2.2	Ramsey の化学シフトの理論式	69
4.2.3	$\sigma_p$ 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	緩和時間	72
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	NMR ホールバーニング	84
4.4.2	選択励起の原理	84
4.4.3	2 サイト交換の場合の式	86
4.4.4	マルチサイトの場合	87
4.5	マルチサイト交換モデル	87
4.5.1	モデルの説明	87
4.5.2	線形・化学シフト・緩和時間	89
4.5.3	イオン伝導機構について	96
第5章	まとめ	97

## 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  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  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  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  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)と組み合わせられる酸化物としては、ホウ酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、ヒ素酸 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )、モリブデン酸 ( $\text{MoO}_3$ )、バナジウム酸 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、セレン酸 ( $\text{SeO}_2$ ) 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]  $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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

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こと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・リング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-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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よけるのに

必要な弾性的エネルギーの寄与も考慮している。

最近、Shastri 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関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関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することができる。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想されている。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 $\alpha$ -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  $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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  $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  [61],  $\text{AgI-Ag}_2\text{S-GeS}_2$  ガラス [62],  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  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  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  系ガラスに対する MAS-NMR の結果が報告されている [35]。Bebbenni 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]。 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  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だし、その Ag-109 NMR を報告している [64]。又、最近では Mustarelli らが  $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$  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一に対応している。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ある。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  $T_1$  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  $\text{AgI-Ag}_2\text{S-GeS}_2$  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  $\text{AgI-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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、 $\alpha$ -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

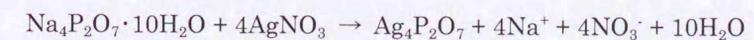
市販のヨウ化銀 (AgI) は純度が低く、光により還元された銀が析出し黄緑色に変色していることが多い。また、カリウムやナトリウムなどのアルカリ金属イオンを不純物として含む為、ガラス化の成否や銀イオン伝導度に悪影響を及ぼす可能性がある。とりわけ、K-39 核は Ag-109 核と NMR 共鳴周波数が極めて近く、しかも感度が Ag-109 核の 10 倍近く大きい為ノイズや見誤りの原因になりやすい。そのため AgI は次の手順により水溶液から沈殿して合成した。なお、合成は暗室中で行った。硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) (和光純薬; 特級) とヨウ化水素酸 (HI) (和光純薬; 特級) 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°C 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°C 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 AgPO<sub>3</sub>

メタリン酸銀 (AgPO<sub>3</sub>) は、メタリン酸ナトリウム (NaPO<sub>3</sub>) (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 Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

ピロリン酸銀 (Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) は、ピロリン酸ナトリウム 10 水和物 (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) (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]。



#### 2.1.4 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$

モリブデン酸銀( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ )は、硝酸銀(和光純薬；特級)とモリブデン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )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 $\text{Ag}_2\text{WO}_4$

タングステン酸銀( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ )は、硝酸銀(和光純薬・特級)とタングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )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- $\text{Ag}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス

所定量の AgI、 $\text{AgNO}_3$ 、ホウ酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) (和光純薬；特級) をめのう乳鉢でよく混合させ、石英管に入れて空気中で加熱、熔融した。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- $\text{AgPO}_3$ 系ガラス

所定量の AgI、 $\text{AgPO}_3$  をめのう乳鉢で混合、石英管に入れ、空気中で加熱熔融し、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- $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 系ガラス

$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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、 $\text{AgI-}\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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、 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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  $500^\circ\text{C}$  に保ち熔融させた。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。 $\text{AgI-}\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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、取り扱いには暗室で行った。

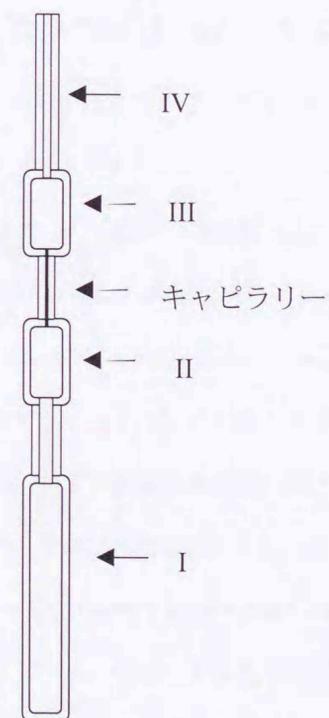


図2-1 パイレックスガラス試料管

#### 2.2.4 AgI- $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 系ガラス

所定量の AgI、 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  をめのう乳鉢で混合、空気中で加熱、熔融し、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-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>系ガラス

出発原料として AgI、Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> を用いた。ガラスの合成とガラス化の確認は AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 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)、ジヨ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%)、Ag<sub>2</sub>O (和光純薬: 特級)、M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>=B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub> (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、熔融した。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 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> 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も 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。

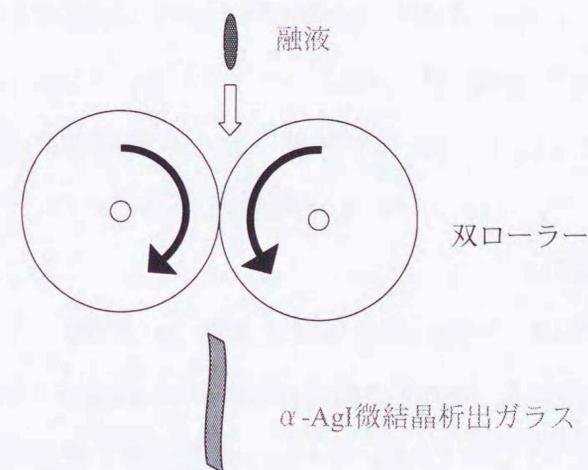


図2-2 双ローラー法による融液超急冷法

## 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。 $\alpha$ -AgI 微結晶の析出の確認はフレイ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  $5\sim 70^\circ$  スキャンステップ  $0.05^\circ$ 、スキャンスピード  $1.0^\circ/\text{min}$  である。

### 2.5.3 示差走査熱量測定 (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  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度範囲  $-80\sim 90^\circ\text{C}$  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。プローブ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、リングングノイズの持続時間が短く (約  $100\ \mu\text{s}$ )、設置や温度制御の簡単な固体広幅用プローブを用いた。固体高分解能プローブはリングングノイズが長く (約  $200\ \mu\text{s}$ )、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ンニング (MAS)

温度可変式の固体高分解能プローブは、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ンニング (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  $T_1$  が  $10\sim 1000$  秒と長いいため、正しいスペクトルを得る為には最低でも 1 時間から半日以上積算が必要であった。

化学シフトの基準には最初に 10 m AgNO<sub>3</sub> 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 AgNO<sub>3</sub> 水溶液に緩和試薬として 0.25 m Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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  $90^\circ$ パルス法 (ワンパルス法) と、 $90^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$ 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グ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  $100 \mu\text{s}$ 、固体高分解能プローブが  $200 \mu\text{s}$  程度である。これは、例えば、スペクトルの線幅が  $10\text{kHz}$  に広がると FID は  $160 \mu\text{s}$  という時間で減衰してしまうので、リング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  $180^\circ$ パルス後に時間  $\tau$  が経過後エコーシグナルが表われるので、 $\tau$  を長くすればアコースティックリングングを除去できる。ただし、エコーシグナルは  $T_2$  により時間と共に減衰するので、スペクトル中に  $T_2$  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  $5\text{kHz}$  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。 $90^\circ$ パルスの長さはプローブにより異なり、固体広幅用が約  $15 \mu\text{s}$ 、固体高分解能が約  $25 \mu\text{s}$  であった。デッドタイムはそれぞれ  $150 \mu\text{s}$ 、 $250 \mu\text{s}$  に設定した。

#### 2.6.4 $T_1$ 測定

縦緩和時間（スピン-格子緩和時間） $T_1$  の測定は、通常用いられる  $180^\circ-\tau-90^\circ$ 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は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、 $T_1$  の 5 倍の時間とされ[69]、実験に用いた試料では  $10\sim 1000\text{s}$  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  $90^\circ$ パルスの照射でスピン系を飽和させた後、 $\tau$  秒後の縦磁化の回復を  $90^\circ$ 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 $T_2$ 測定

横緩和時間（スピンスピン緩和時間） $T_2$  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  $90^\circ-\tau-(180^\circ-2\tau)_n-180^\circ$  の連続

パルスを照射し、最後の  $180^\circ$ パルス後、 $\tau$  秒経過後現われるエコー信号を取り込む。さらに、 $90^\circ$ パルスと  $180^\circ$ パルスの位相を  $90^\circ$ 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 ( $>5T_1$ ) 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  $5\text{ms}$  のパルスを用い、 $\tau$  秒待った後、通常の  $90^\circ$ パルスで観測した。

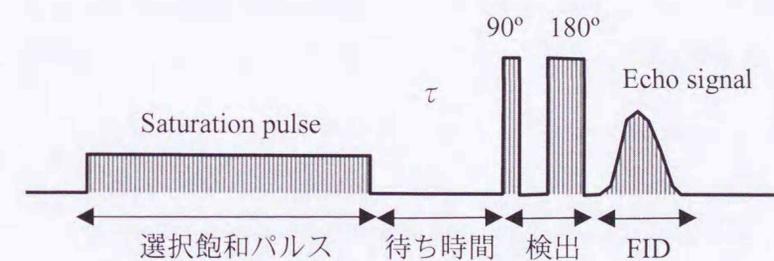


図2-3 NMRホールバーニングのパルス系列

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。ラジオ波パルスにかか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にかかる。今回の実験では、 $5\text{ms}$  のパルスを用いた。これは、周波数範囲に直すと  $400\text{Hz}$  程度になる。次に、 $\tau$  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  $90^\circ$ パルスは

24  $\mu$ s、180° パルスは 48  $\mu$ s であった。イオン交換時間  $\tau$  は 1  $\mu$ s ~ 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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

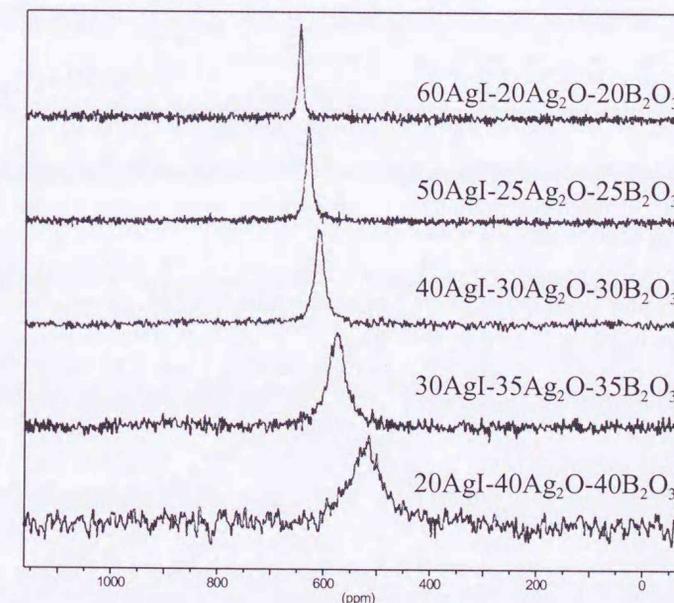


図3-1 AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスのAg-109 NMRスペクトルの組成依存性

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-AgPO<sub>3</sub>) は比較的広い組成範囲でガラス化し、特に AgPO<sub>3</sub> 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 PO<sub>4</sub> ユニットが一次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-AgPO<sub>3</sub>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

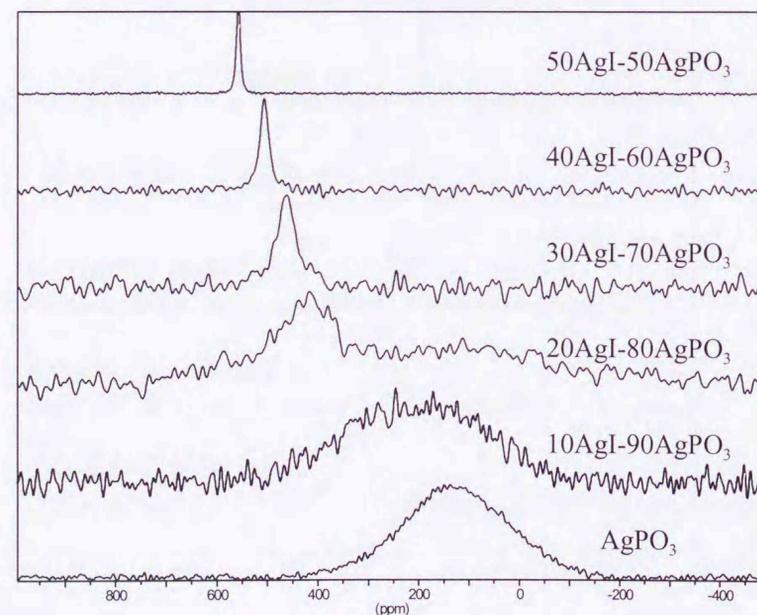


図3-2 AgI-AgPO<sub>3</sub>ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

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-80AgPO<sub>3</sub> 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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) はリン酸の PO<sub>4</sub> 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

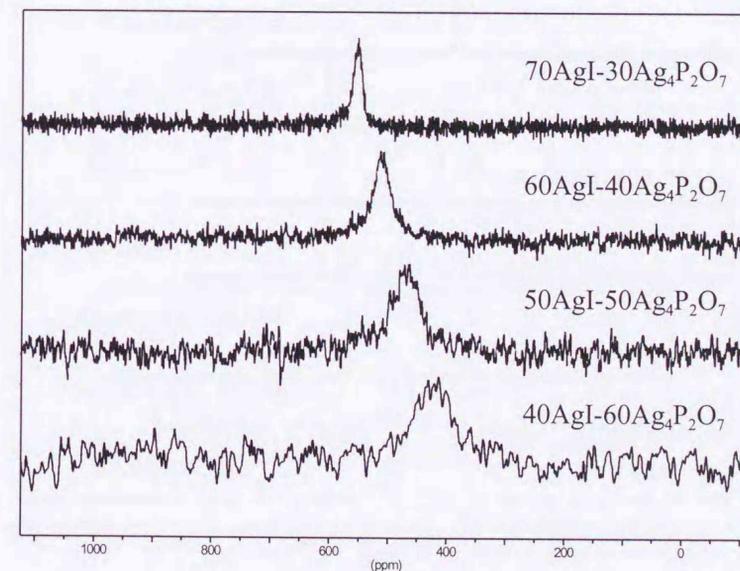


図3-3 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

た、ガラス範囲中に中間化合物結晶  $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$  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、 $\text{AgI-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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 ( $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$ ) は、 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  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  $\text{MoO}_4^{2-}$  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  $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$  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。

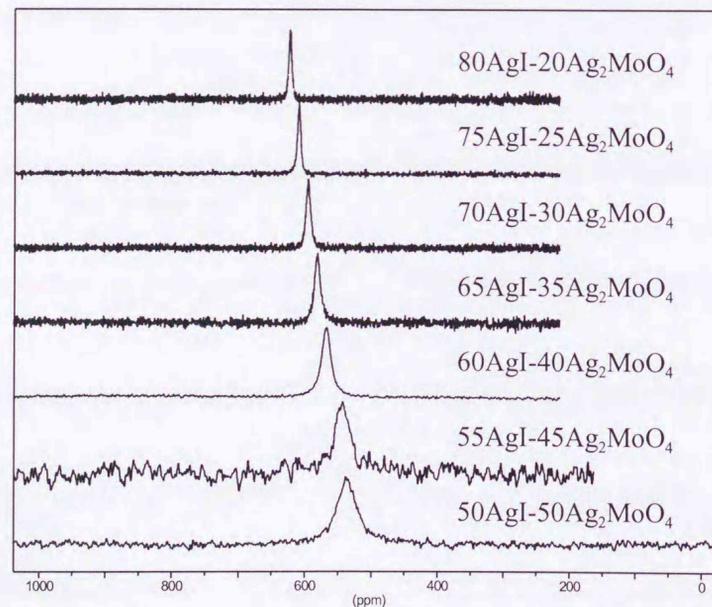


図3-4  $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$  ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

タングステン酸系 ( $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$ ) は、 $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  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  $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  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;  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ )、ヨウ化テトラエチルアンモニウム (TEAI;  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NI}$ )、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム (TPAI;  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NI}$ )、ジヨウ化ヘキサメチルエチレンジアミン (HMED;  $(\text{CH}_3)_4\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}_2$ ) 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

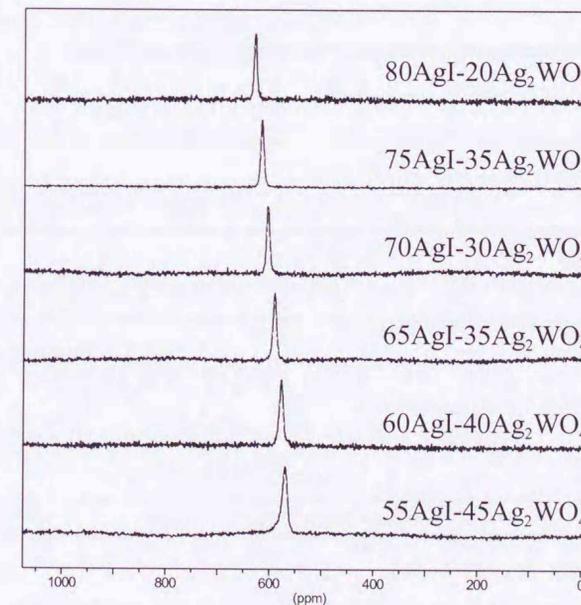


図3-5  $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性

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

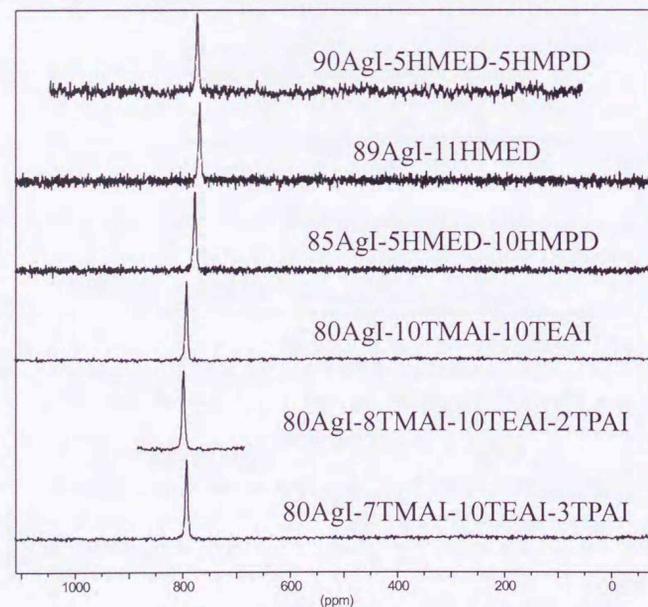


図3-6 AgI-alkylammonium iodide系ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性 その1

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増え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物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  $T_1$  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られる。

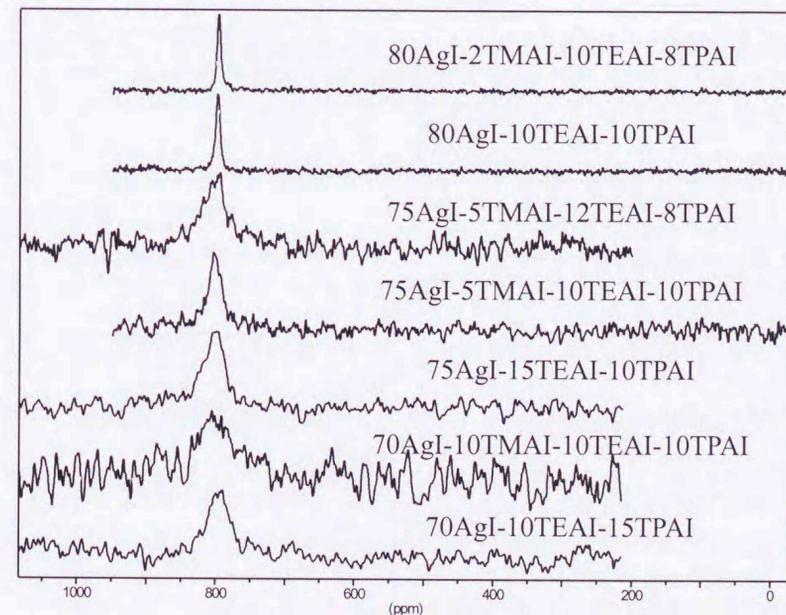


図3-7 AgI-alkylammonium iodide系ガラスのAg-109NMRスペクトルの組成依存性 その2

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-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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°C 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。温度が下がるとして、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°C 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

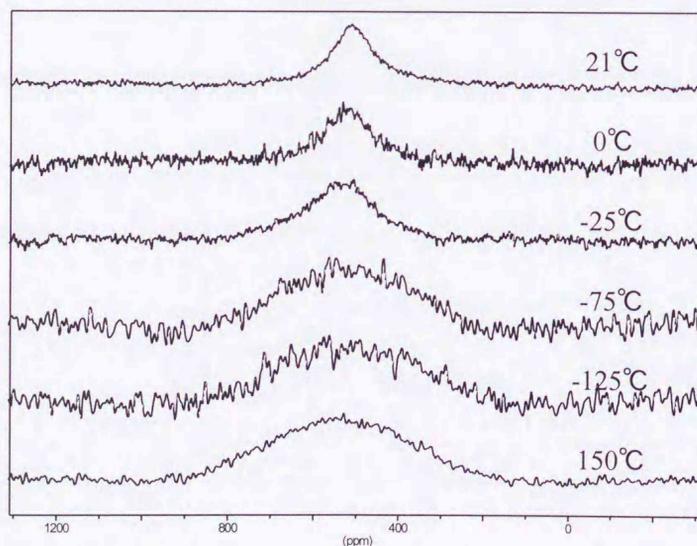


図3-8 AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20:40:40) ガラスのAg-109 NMRスペクトルの温度依存性

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

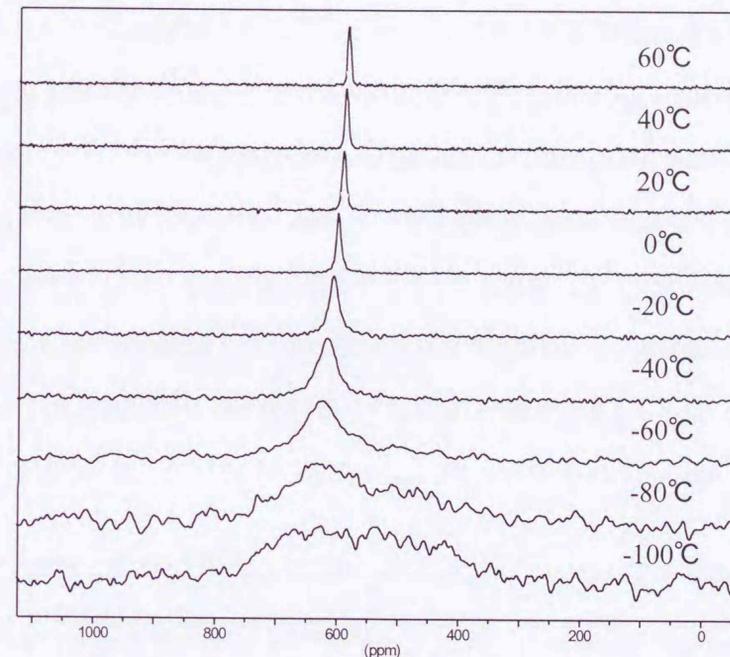


図3-9 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (80:20)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性 (共鳴周波数 13.9MHz)

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に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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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

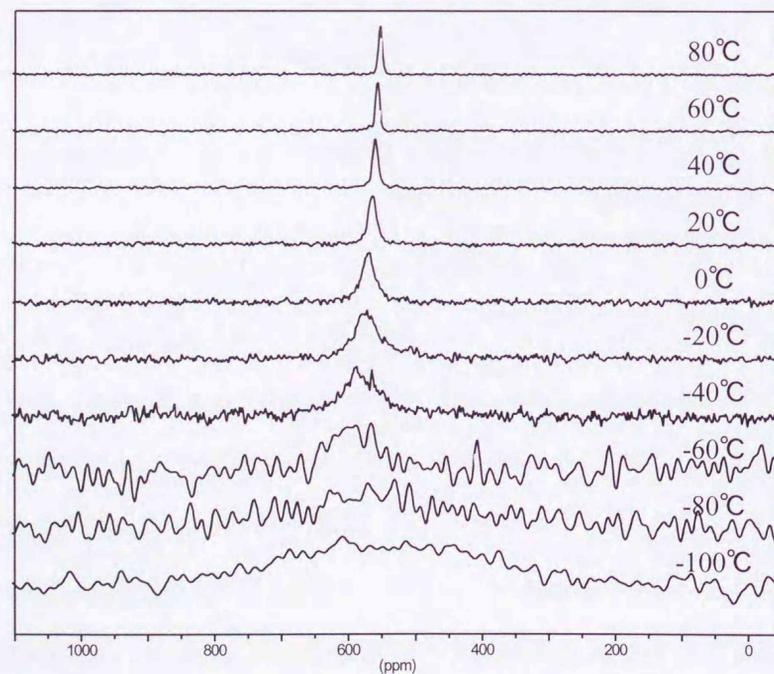


図3-10 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (73:27)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性

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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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、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

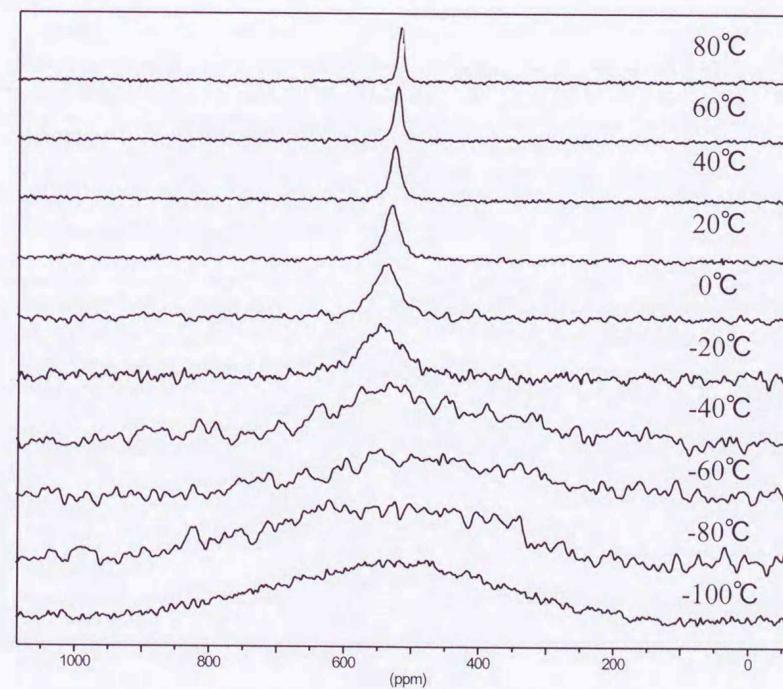


図3-11 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (65:35)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存

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。線幅の広がりや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、線幅の広がりや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

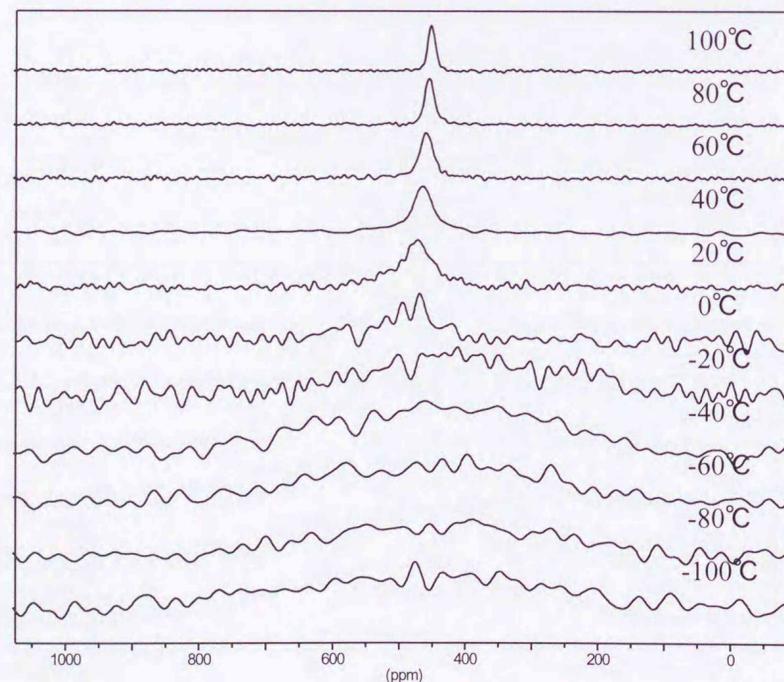


図3-12 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (50:50)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性

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-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (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°Cでもまだ完全に運動が止まっていないが、-136°C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

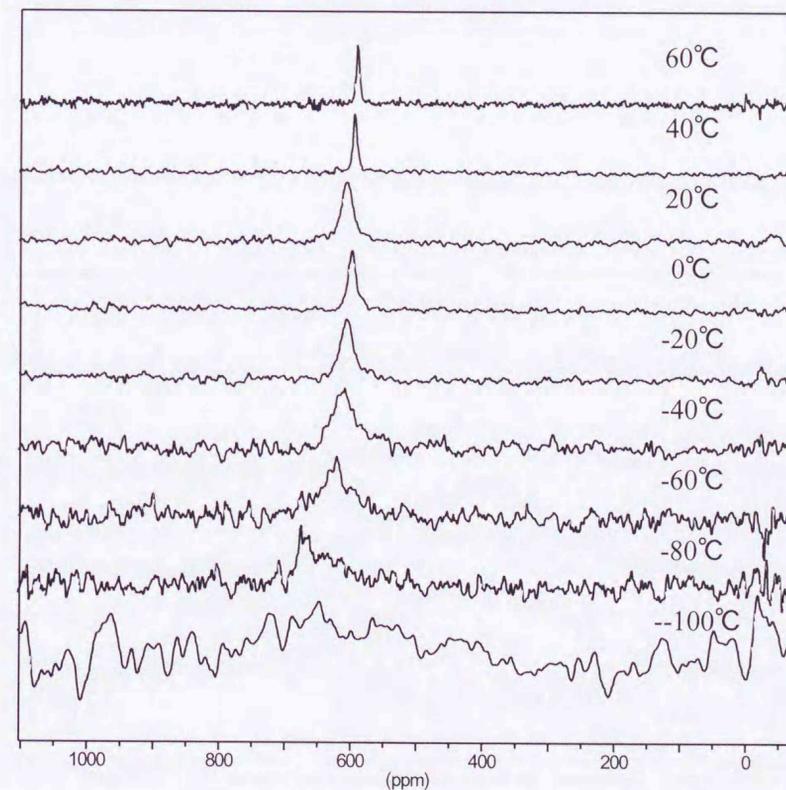


図3-13 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (80:20)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性 (共鳴周波数 9.31MHz)

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思われる。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°C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°Cではピークの幅が広がり、-100°C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°C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

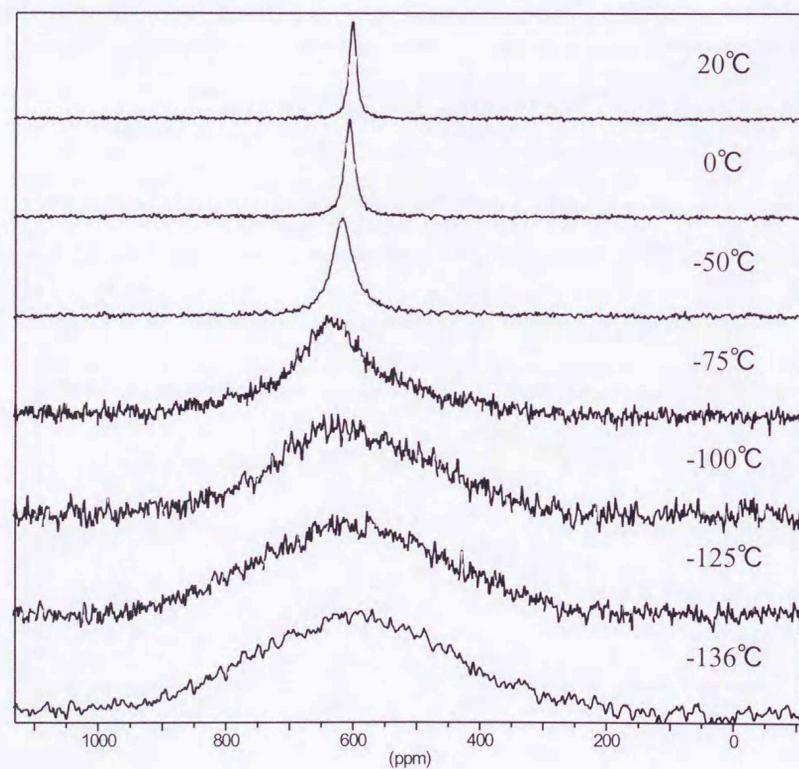


図3-14 AgI-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (70:30)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性

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 T<sub>1</sub> 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。

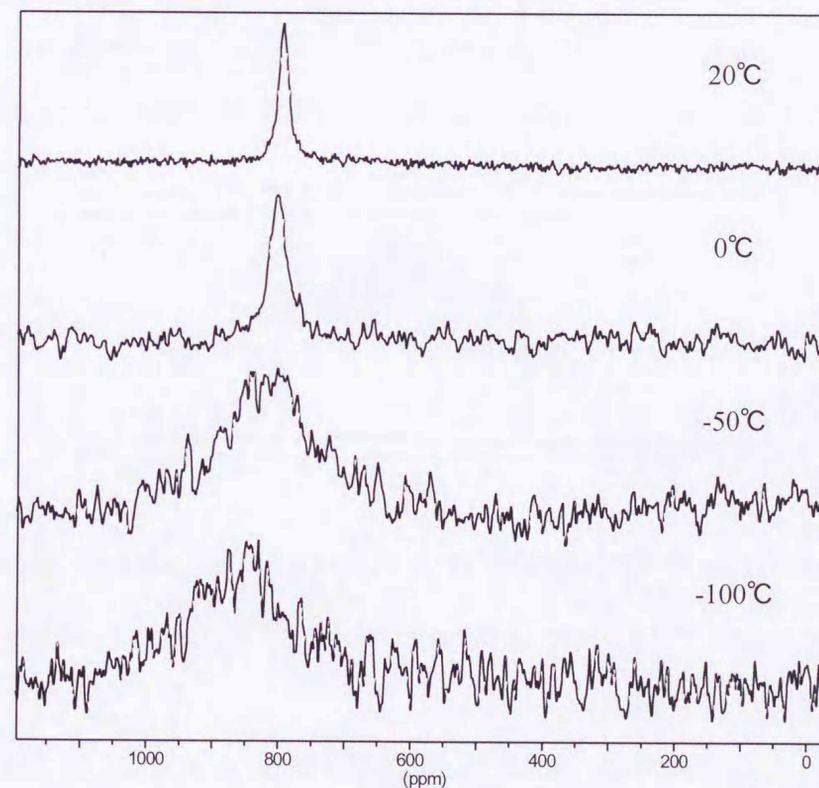


図3-15 AgI-TMAI-TEAI-TPAI(75:5:12:8)ガラスのAg-109NMRスペクトルの温度依存性

### 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 (magic-angle-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、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  (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

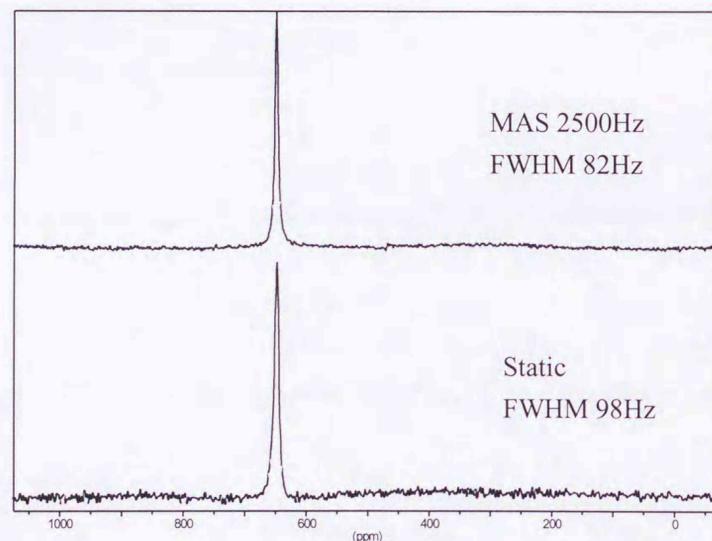


図3-16  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  (60:20:20)ガラスのMASとstatic-NMRの比較(室温)

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、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  (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つ

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め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、 $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  (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

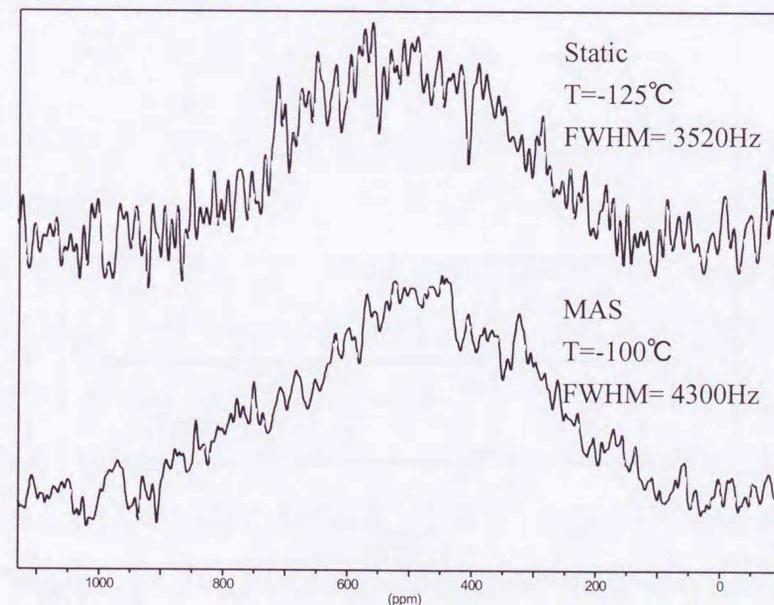


図3-17  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  (2:4:4)ガラスのMASとstatic-NMRの比較(低温度)

かったのかもしれない。

さらに、図 3-19 に、 $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  (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 $-100^\circ\text{C}$ 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に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。

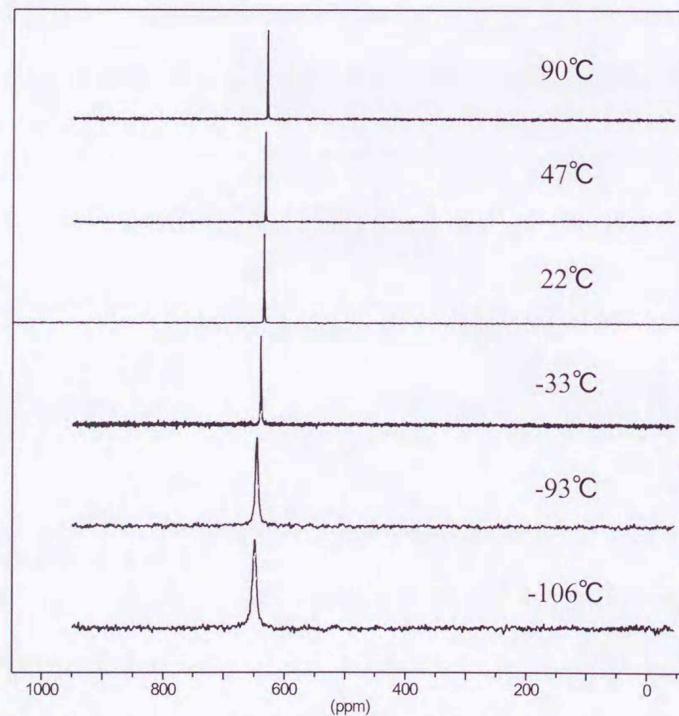


図3-18  $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  (80:20)ガラスのMAS-NMRスペクトルの温度依存性

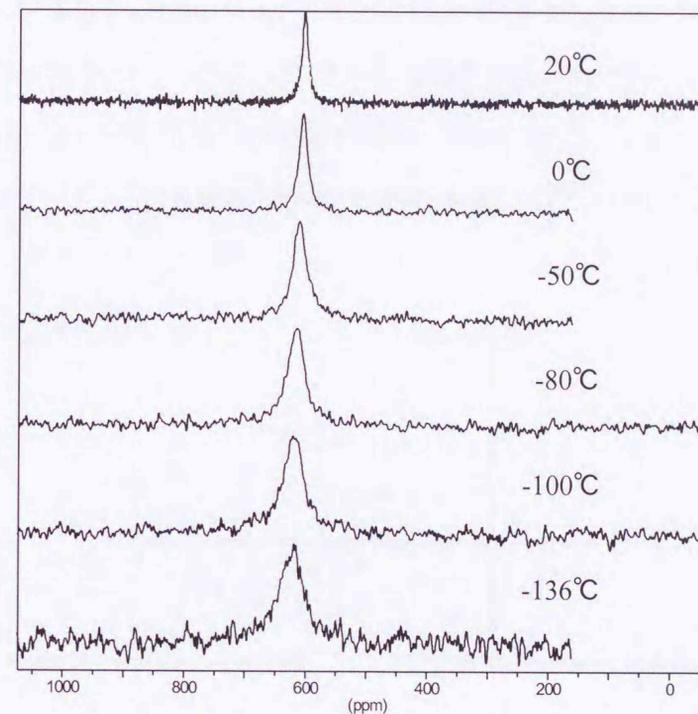


図3-19  $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  (70:30)ガラスのMAS-NMRスペクトルの温度依存性

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  $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$  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  $\text{AgI-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ガラスの MAS-と static- NMR スペクトルを示した。700ppm のピークは  $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$  結晶のシグナルである。580ppm のピークは  $\text{AgI-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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  $\delta_{is}=702\text{ppm}$ 、で異方性の大きさ  $\Delta\delta=65\text{ppm}$ 、非対称性定数  $\eta=0$  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

方性による広がりを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、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。

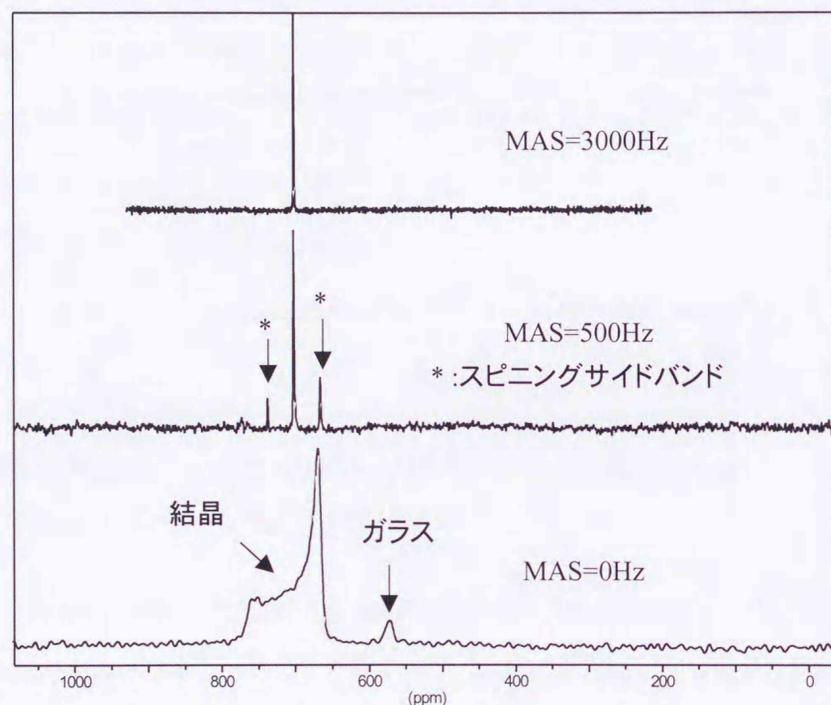


図3-20  $\text{AgI}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶とガラスのMAS-NMRスペクトル

### 3.1.4 $\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラス

$\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  または、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-GeO}_2$  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  $\beta$ -AgI のみが析出し、双ローラー超急冷ではほぼ立方晶の  $\alpha$ -AgI 相のみが析出する。 $\alpha$ -AgI は通常、147°C 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  $\beta$ -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  $82\text{AgI}\cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O}\cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$  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  $\alpha$ -AgI 微結晶、ピーク③は  $\beta$ -AgI であると考えられる。

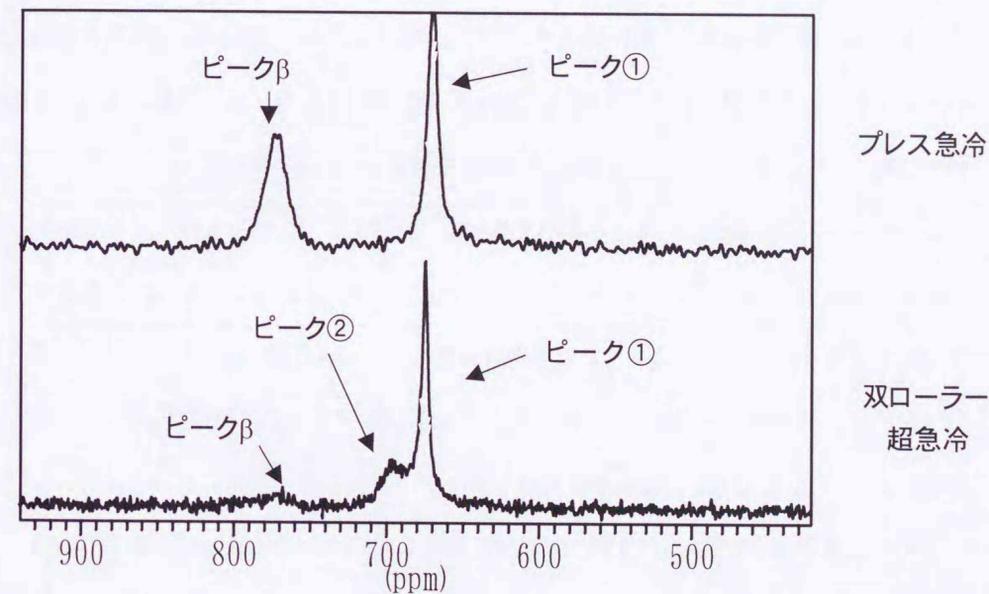


図3-21  $82\text{AgI}\cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O}\cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ 系のAg-109 MAS-NMRスペクトル

図 3-22 には  $x\text{AgI}\cdot (100-x)(0.75\text{Ag}_2\text{O}\cdot 0.25\text{B}_2\text{O}_3)$  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がった。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

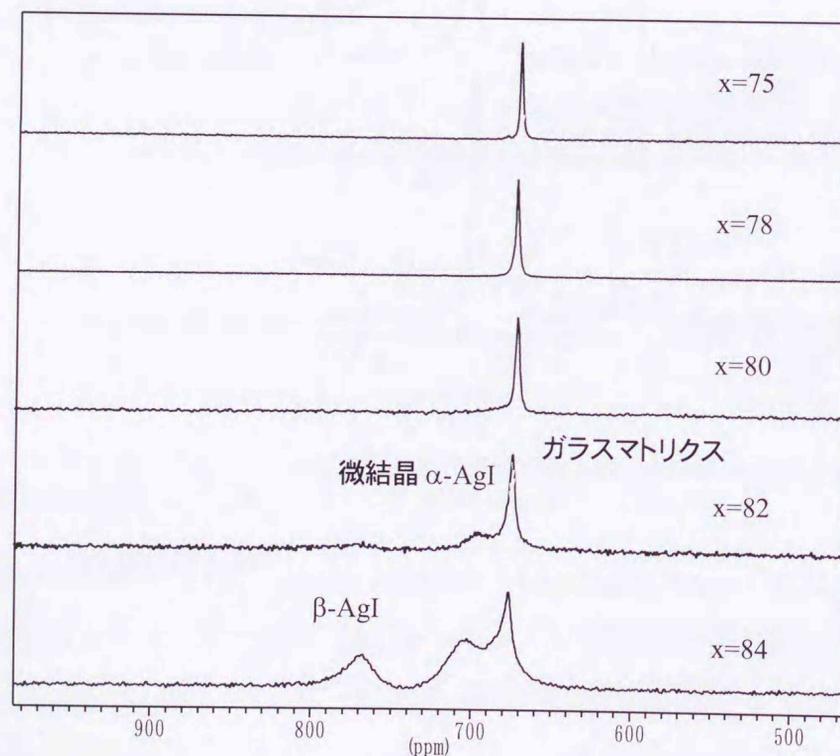


図3-22  $x\text{AgI}-(100-x)(0.75\text{Ag}_2\text{O}-0.25\text{B}_2\text{O}_3)$ 系のAg-109MAS-NMRスペクトルの組成依存性

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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -AgI に相当すると考えられる。 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -AgI 結晶のピークであると考えられる。

AgI 含量 84% では、 $\alpha$ -AgI 微結晶と  $\beta$ -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  $\beta$ -AgI と  $\alpha$ -AgI の両方のピークが観測され、FE-SEM では  $\beta$ -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  $\sim 130^\circ\text{C}$  までは  $\beta$ -AgI 相と  $\gamma$ -AgI 相混在した状態である。770ppm のピークが  $\beta$ -AgI 結晶のものであり、790ppm のピークが  $\gamma$ -AgI 結晶のピークである。150 $^\circ\text{C}$  で低周波側に現われるピークが  $\alpha$ -AgI 結晶である。実際の AgI 結晶の  $\beta$ - $\alpha$  転移温度は 147 $^\circ\text{C}$  であるので、

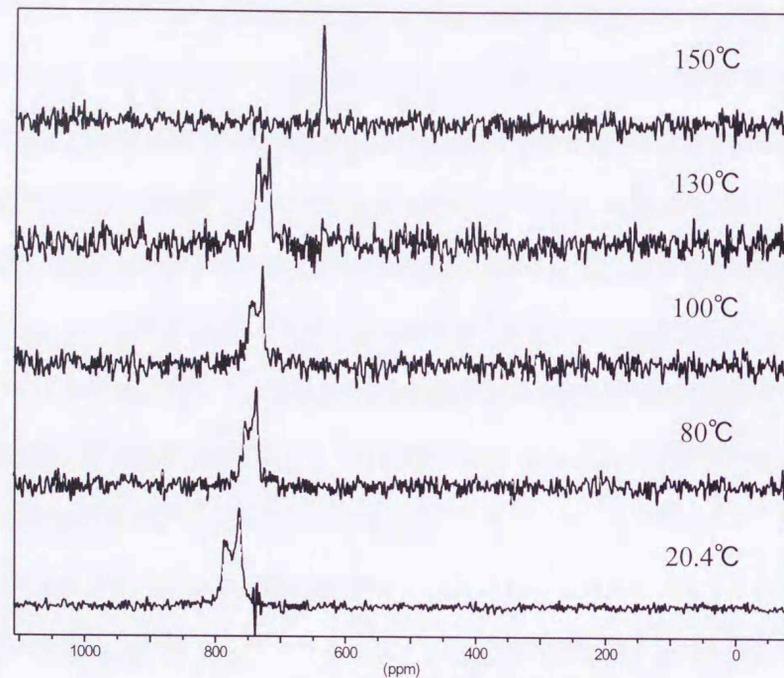


図3-23 AgI結晶のAg-109 NMRスペクトルの温度依存性

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、 $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$  の Ag-109 MAS-NMR スペクトルの温度依存性を示した。120°C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  $\alpha$ 、 $\beta$ -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、 $\alpha$ -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°C）以上になり、 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -AgI 結晶の成長が起こったと考えられる。

更に 150°C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  $\beta$ - $\alpha$  転移温度は 130°Cで起こることが分かっており、150°Cでは AgI がすべて  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 ( $\text{AgI} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) 以外にもガラス中に  $\alpha$ -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 ( $\text{AgI} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$ ) である。ゲルマニウム酸系の  $\alpha$ -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°Cまで温度を上昇させると、ガラスマトリクス中から  $\alpha$ -AgI が析出してくることや、室温以下に温度を下げると  $\alpha$ -AgI が  $\beta$ -AgI に転移してしまうこと等である。図 3-25 には、 $79\text{AgI} \cdot 14\text{Ag}_2\text{O} \cdot$

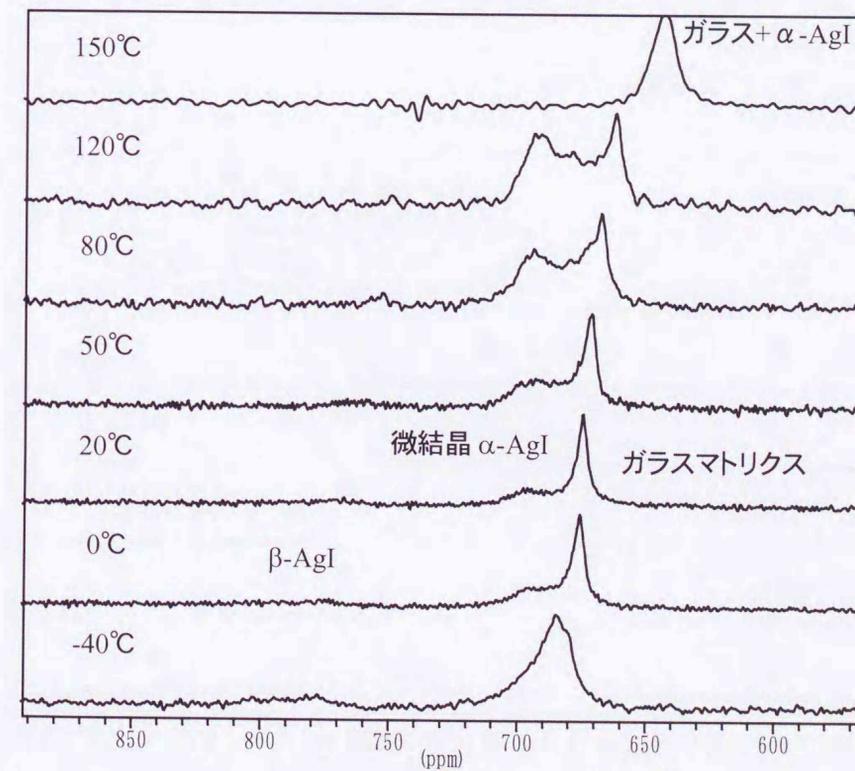


図3-24  $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ 系のAg-109NMRスペクトルの温度依存性

7GeO<sub>2</sub> 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°C~60°C 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  $\alpha$ -AgI、さらに小さなピーク (780 ppm) が  $\beta$ -AgI に帰属されると考えられる。

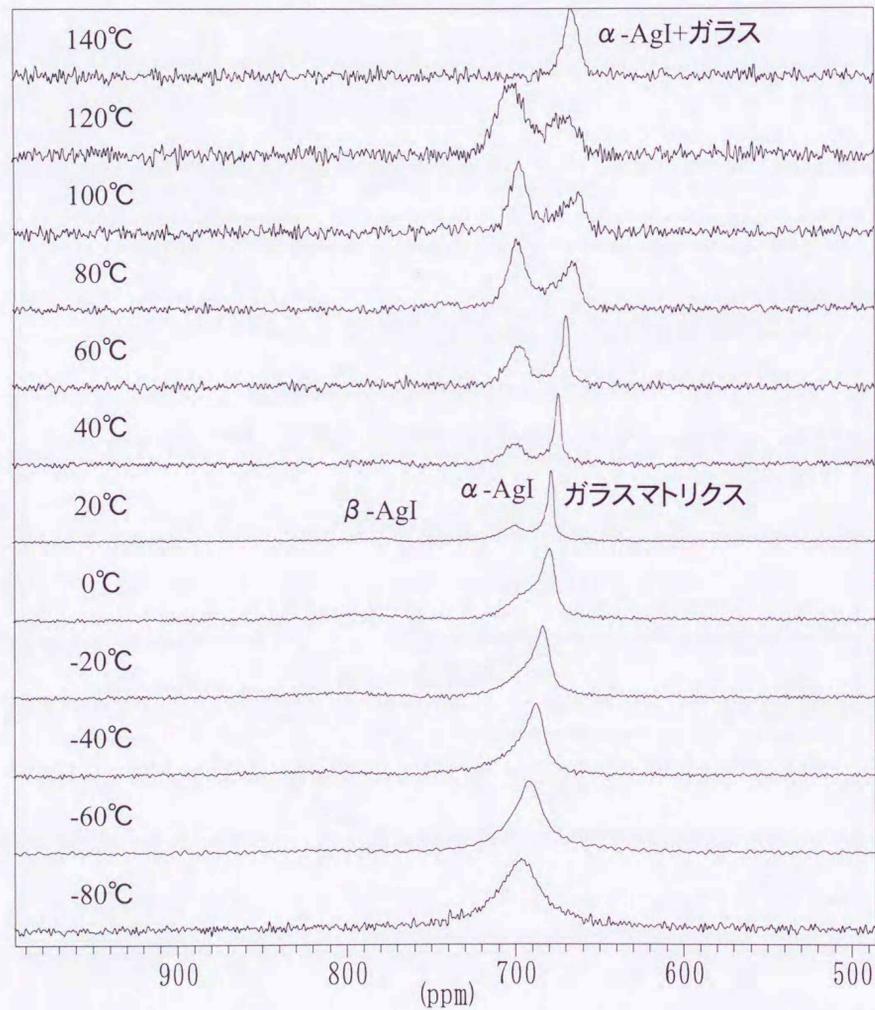


図3-25 79AgI-14Ag<sub>2</sub>O-7GeO<sub>2</sub>系のAg-109NMRスペクトルの温度依存性

常温からの昇温過程では、温度上昇につれて  $\alpha$ -AgI の強度の増大が見られた。これは、60°C 以上で  $\alpha$ -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°C で単一ピークに変化した。このピークは  $\alpha$ -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-13.5Ag<sub>2</sub>O-4.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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、 $\alpha$ -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  $\alpha$ -AgI 析出のピークは見られなかったが、NMR では  $\alpha$ -AgI の析出が確認された。

図 3-27 は、79AgI-14Ag<sub>2</sub>O-7GeO<sub>2</sub> の積分強度の温度依存性である。常温から温度上昇に

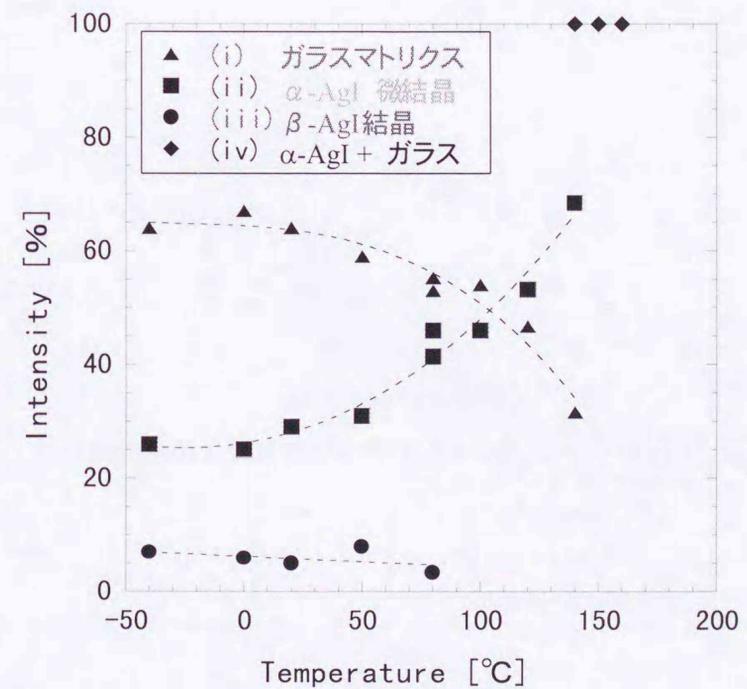


図3-26 82AgI-13.5Ag<sub>2</sub>O-4.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のAg-109NMR積分強度の温度依存性

伴ってガラスマトリクスのピークが減少し、 $\alpha$ -AgI のピークが増加するという傾向は、 $82\text{AgI}\cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O}\cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$  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  $60^\circ\text{C}$  に  $\alpha$ -AgI の結晶化による発熱ピークが観測される事である。 $\alpha$ -AgI のピーク強度の顕著な増加は DSC の結果と一致する。

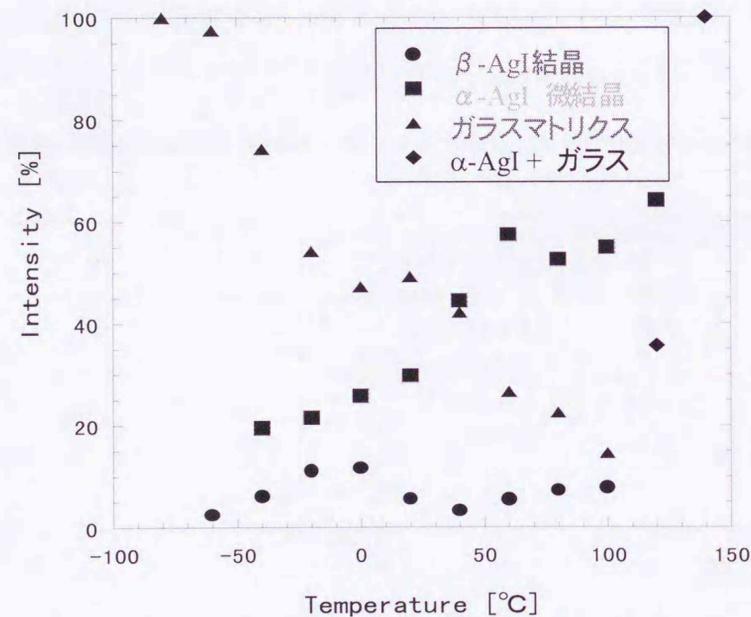


図3-27 79AgI-14Ag<sub>2</sub>O-7GeO<sub>2</sub>系のAg-109NMR積分強度の温度依存性

## 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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

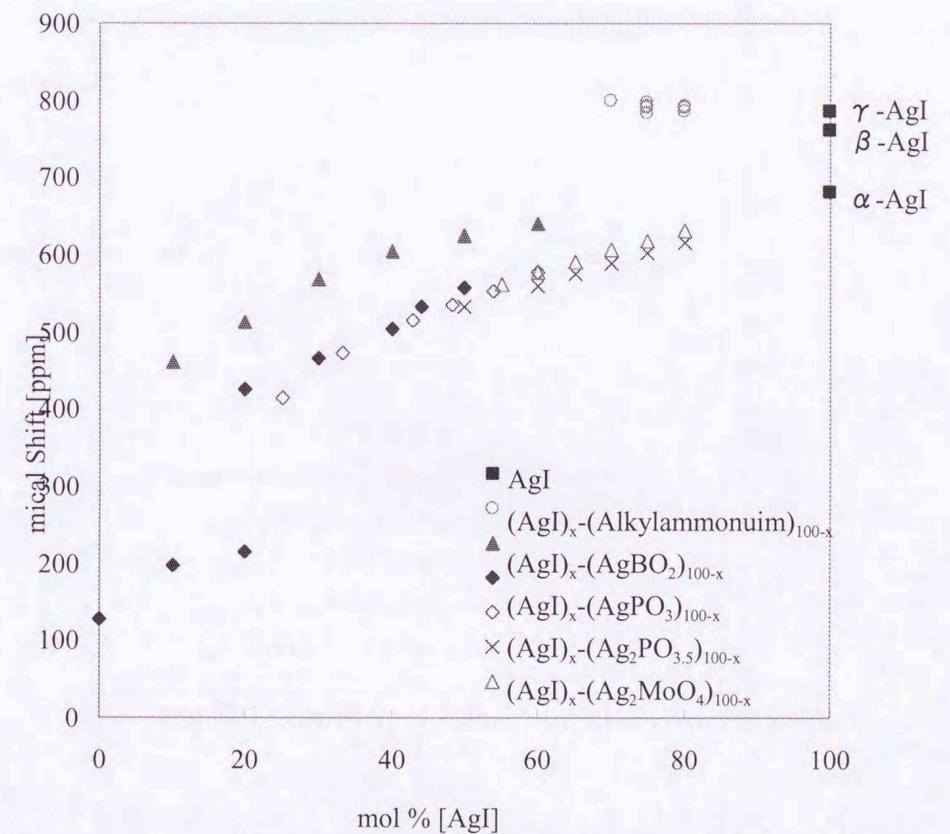


図3-28 AgI系高イオン伝導性ガラスのAg-109NMR化学シフトの組成依存性

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 $\beta$ -AgI に近い値を示した。 $\beta$ -AgI はウルツ型構造を取り伝導度は  $10^{-4}$  [Scm $^{-1}$ ]以下であり $\alpha$ -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、 $\alpha$ -AgI は濃い赤色、 $\beta$ -AgI は黄色を示すことから、可視吸収帯の遷移エネルギー（ $\Delta E$ ）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

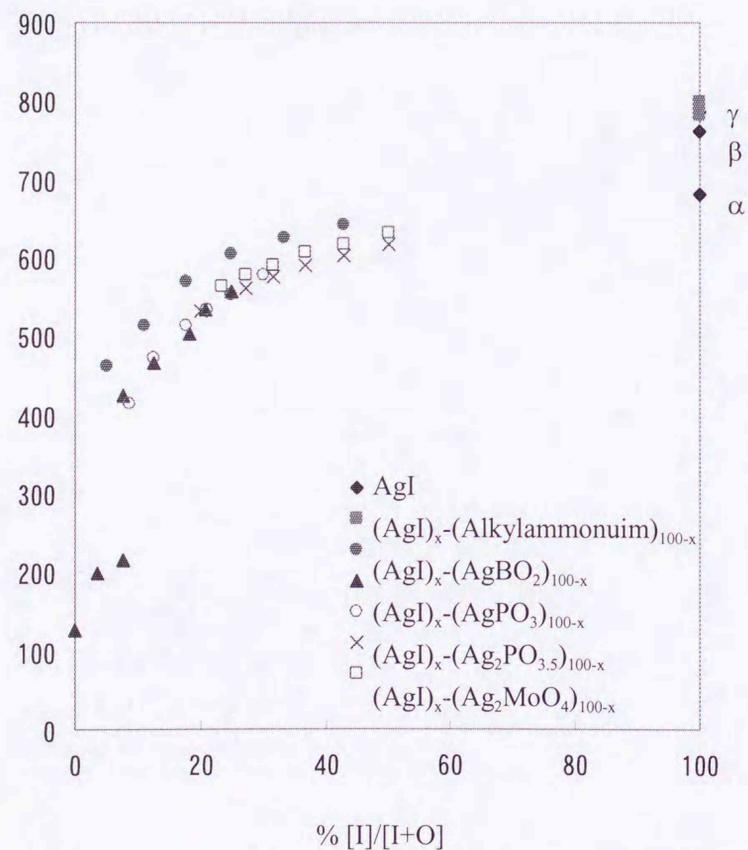


図3-29 AgI系高イオン伝導性ガラスのAg-109NMR化学シフトの  $[I]/[I+O]$  依存性

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  $Ag_2O:B_2O_3$  の比が 1:1 の  $AgI-Ag_2O-B_2O_3$  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。

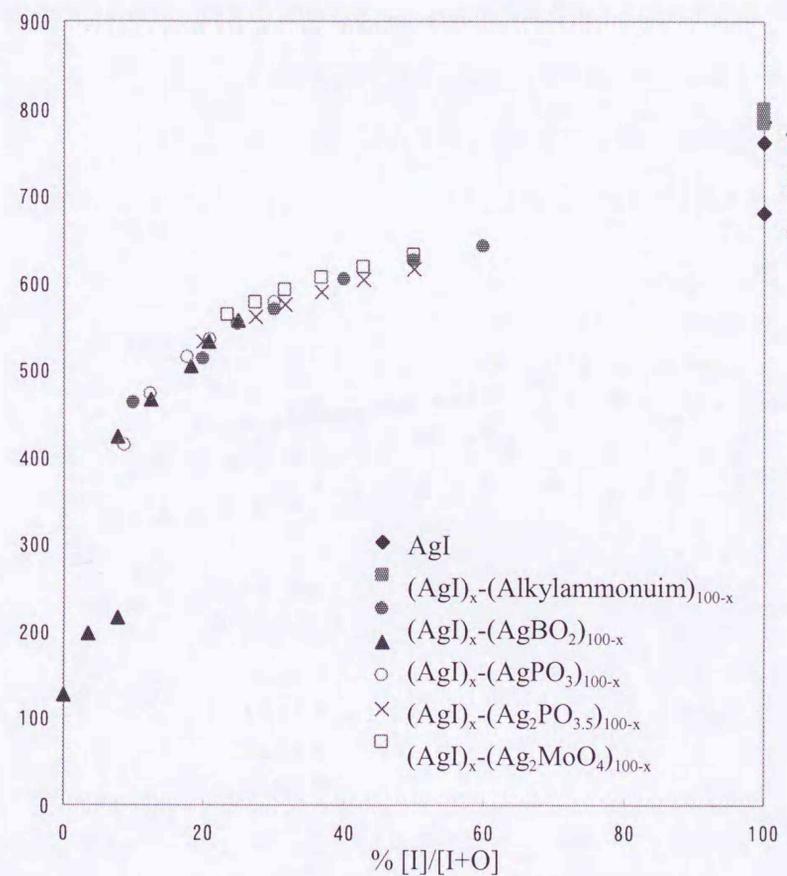


図3-30 ホウ酸系の  $[O]$  を半分とした場合のAgI系高イオン伝導性ガラスのAg-109 NMR化学シフトの  $[I]/[I+O]$  依存性

### 3.2.2 温度変化

図 3-31 に  $\text{AgI-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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なる。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

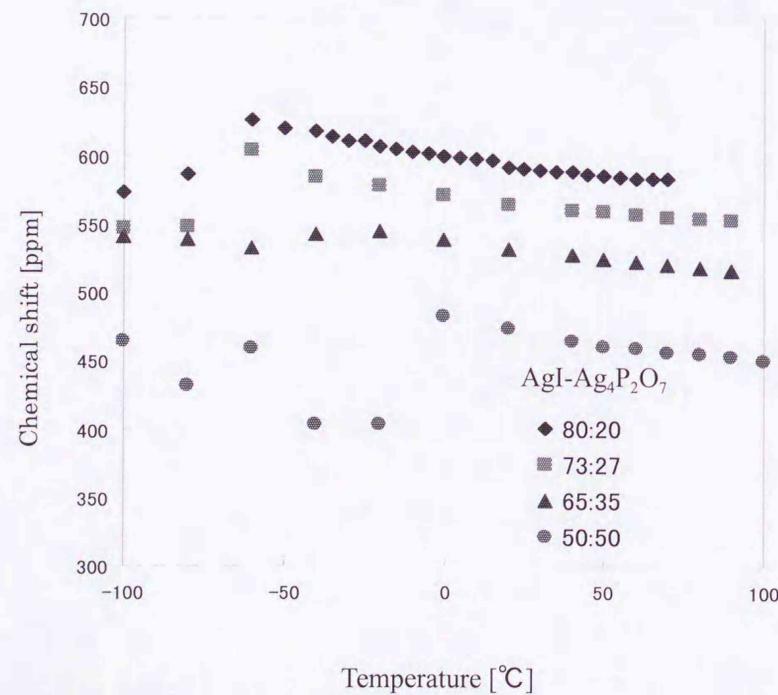


図3-31  $\text{AgI-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (65:35)ガラスのAg-109NMR化学シフトの温度依存性

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 $\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラス

図 3-32 には、ホウ酸系の  $\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラス  $82\text{AgI}\cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O}\cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$  の化学シフトの温度依存性を示した。ガラスマトリクス、 $\beta$ -AgI、 $\alpha$ -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  $\beta$ -AgI が  $-0.2$ 、ガラスマトリクスが  $-0.1$ 、 $\alpha$ -AgI+ガラスのピークが  $-0.3$  [ppm/K] で変化した。しかし、 $\alpha$ -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] で変化的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、 $\alpha$ -AgI 微結晶のピークだけが異

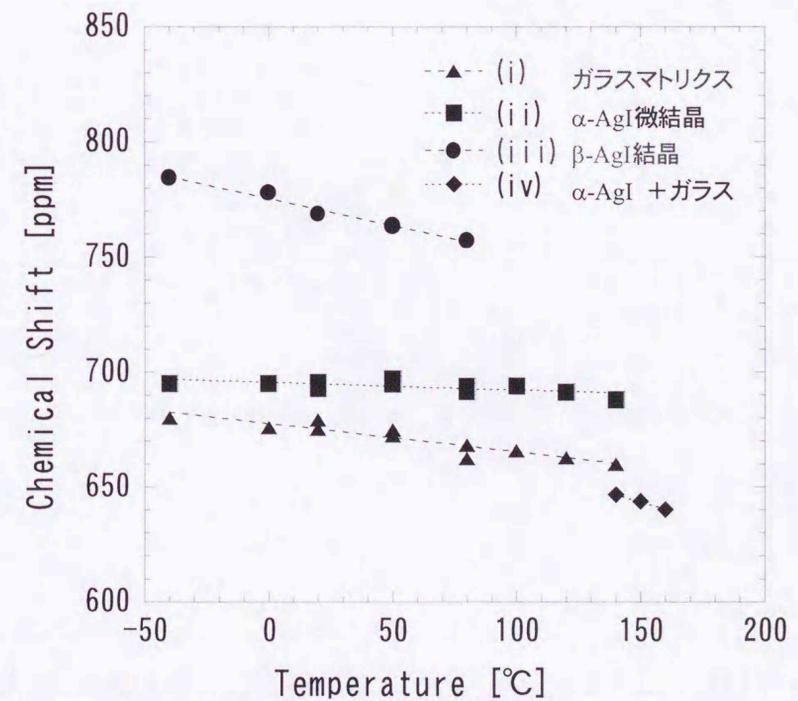


図3-32  $82\text{AgI}\cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O}\cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ 系のAg-109NMR化学シフトの温度依存性

常な振る舞いを示している。これは、 $\alpha$ -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 $\beta$ -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  $\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラス  $79\text{AgI}\cdot 14\text{Ag}_2\text{O}\cdot 7\text{GeO}_2$  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、ガラスマトリクスへのピークは傾き  $-0.2\text{ppm/k}$ 、 $\beta$ -AgI のピークは  $-0.5\text{ppm/K}$  であった。 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -AgI 微結晶が温度を上げると  $\beta$ -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。

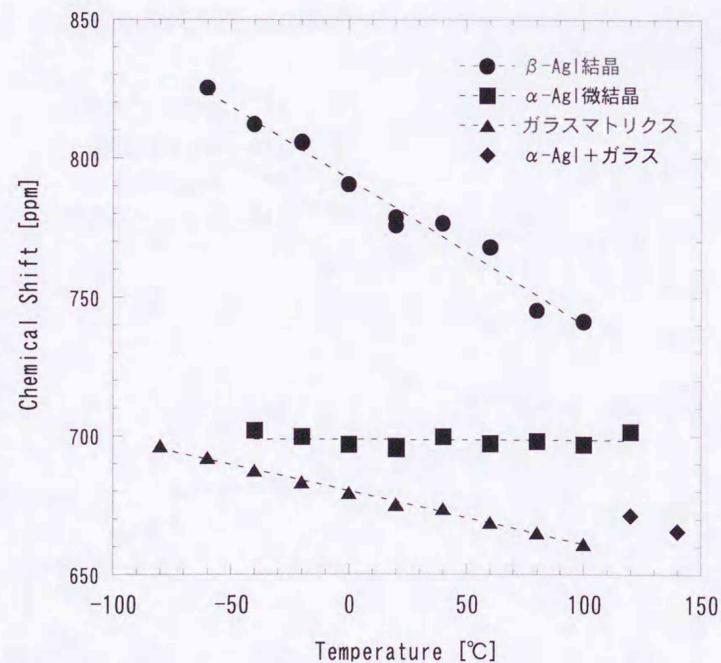


図3-33  $79\text{AgI}\cdot 14\text{Ag}_2\text{O}\cdot 7\text{GeO}_2$ 系のAg-109NMR化学シフトの温度依存性

ガラス組成	$\delta$ [ppm]	半値幅 [Hz]	$\delta$ (MAS) [ppm]	半値幅 (MAS)[Hz]
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60:20:20)	641.0	122	641.0	95
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:25:25)	625.5	200	625.2	162
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40:30:30)	604.1	332	603.1	305
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30:35:35)	568.2	525	571.6	502
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20:40:40)	512.1	1169	517.9	1098
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10:45:45)	461.4	1288	485.4	1293
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60:30:10)	666.9	162	667.0	107
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:30:20)	634.3	203	633.4	149
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:20:30)	596.0	187	595.5	139
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40:40:20)	623.4	432	621.4	441
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30:40:30)	572.9	542	573.9	629
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30:30:40)	544.1	493	543.4	470
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30:20:50)	499.4	393	498.1	417
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20:30:50)	474.8	920	472.4	971
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20:20:60)	440.6	1055	451.3	982
AgI-AgPO <sub>3</sub> (50:50)	556.8	132	559.3	96
AgI-AgPO <sub>3</sub> (44:56)	532.9	259	526.3	275
AgI-AgPO <sub>3</sub> (42:58)	518.3	335	518.3	315
AgI-AgPO <sub>3</sub> (40:60)	503.6	315	507.9	307
AgI-AgPO <sub>3</sub> (30:70)	465.4	544	463.0	755
AgI-AgPO <sub>3</sub> (20:80)	420.9	971	421.7	908
AgI-AgPO <sub>3</sub> (10:90)	197.8	3844	-	-
AgPO <sub>3</sub> glass	126.7	2996	122.9	2822
AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (80:20)	591.0	100	-	-
AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (75:25)	578.1	181	-	-
AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (70:30)	552.1	253	552.2	195
AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (65:35)	534.2	464	-	-
AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (60:40)	514.1	502	-	-
AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (50:50)	472.7	709	-	-
AgI-Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (40:60)	409.2	1036	411.2	1140
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (80:20)	616.1	76	616.1	16
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (75:25)	602.5	84	602.7	32
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (70:30)	588.9	111	589.1	61
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (65:35)	575.0	130	575	110
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (60:40)	560.7	149	560.6	219
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (55:45)	542.8	345	551.6	290
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (50:50)	532.0	444	534.6	460
AgI-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (80:20)	630.7	88	627.7	20
AgI-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (75:25)	617.2	98	617.0	21
AgI-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (70:30)	605.9	105	605.5	34
AgI-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (65:35)	590.3	107	590.5	39
AgI-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (60:40)	577.5	116	577.4	59
AgI-Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (55:45)	562.3	162	561.9	115

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 ( $\delta$ )、半値幅 ( $\Delta$ ) の全データ

ガラス組成	$\delta$ [ppm]	半値幅 [Hz]	$\delta$ (MAS) [ppm]	半値幅 (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 ( $\delta$ )、半値幅 ( $\Delta$ ) の全データ

### 3.3 緩和時間 $T_1$

#### 3.3.1 組成・温度依存性

図 3-34 に AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系ガラスの縦緩和時間  $T_1$  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  $T_1$  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  $T_1$  極小が観測された。通常は、液体状態で観測される  $T_1$  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、 $T_1$  の温度依存性を詳細に見ると、 $T_1$  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

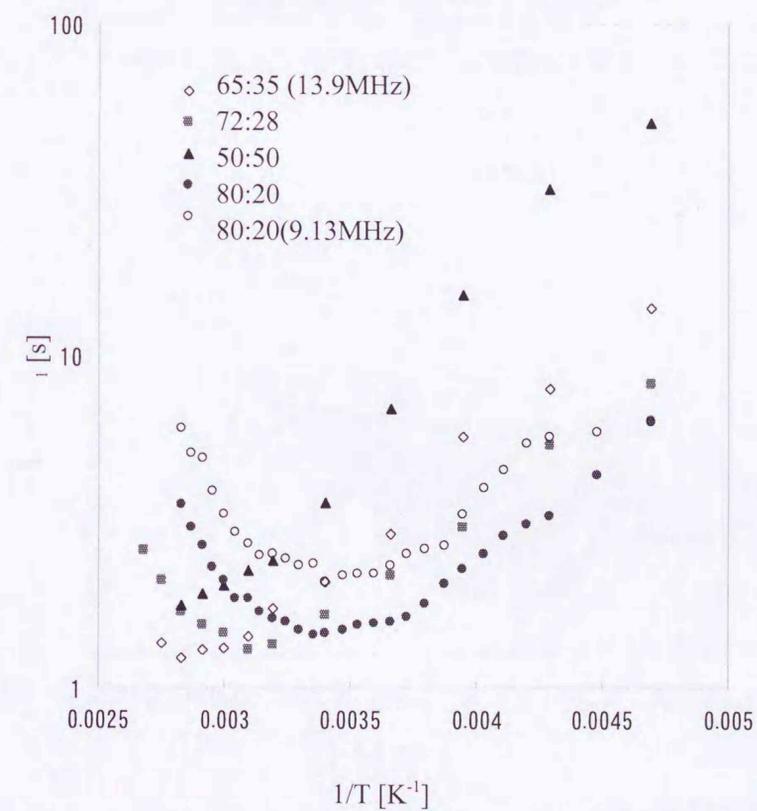


図3-34 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系ガラスのAg-109NMRスピン格子緩和時間 $T_1$ の組成・温度依存性

説明できない。

### 3.3.2 周波数依存性

図 3-35 に、AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(80:20)ガラスの T<sub>1</sub> の共鳴周波数(磁場強度)依存性を示した。ラモア周波数は 13.9MHz と 9.31MHz である。AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(80:20)ガラスの T<sub>1</sub> の温度・周波数依存性で特徴的なことは、T<sub>1</sub> 最小値よりも高温側、極度先鋭化の条件においても T<sub>1</sub> 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、T<sub>1</sub> が長いという傾向を示した。このような結果は双極子-

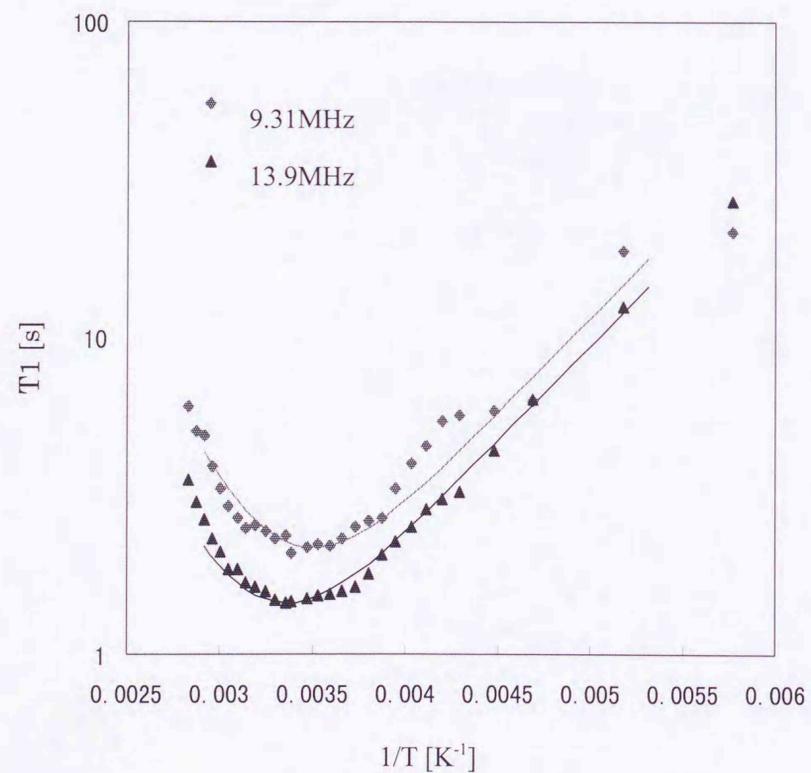


図3-35 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (80-20)ガラスのAg-109NMR縦緩和時間 T<sub>1</sub>の周波数依存性

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/T<sub>1</sub> が磁場強度の二乗に比例する。

## 3.4 緩和時間 T<sub>2</sub>

### 3.4.1 温度依存性

NMR の横緩和時間 T<sub>2</sub> 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、T<sub>2</sub>=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 T<sub>2</sub>\* と 90° - τ - 180° スピンエコー法により測定された T<sub>2</sub> とは良く一致した。そこで、半値幅の温度依存性から T<sub>2</sub> を見積もった。図 3-36 に AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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

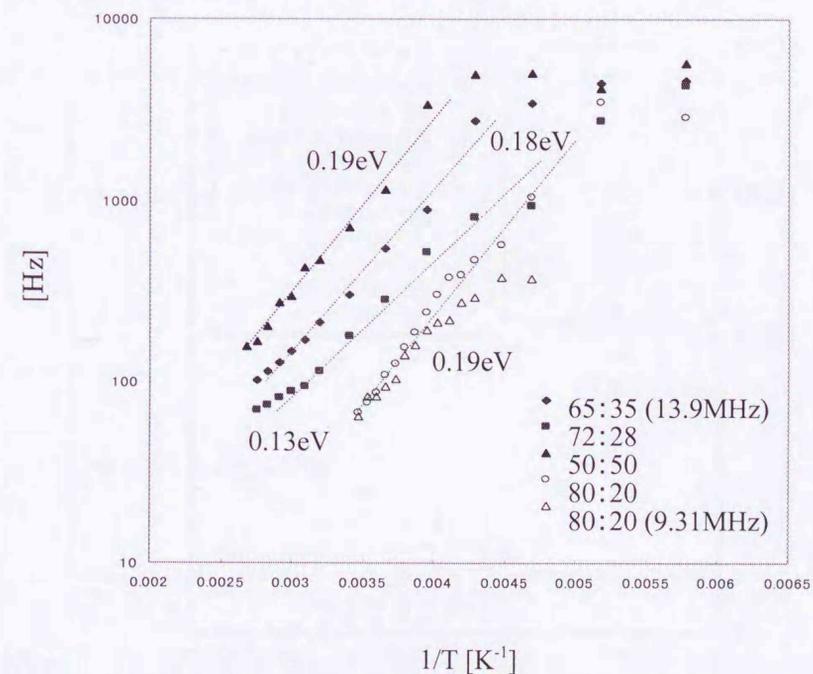


図3-36 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系ガラスのAg-109NMR半値幅の組成・温度依存性

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小さいことが分かる。また、酸化物濃度の高い、

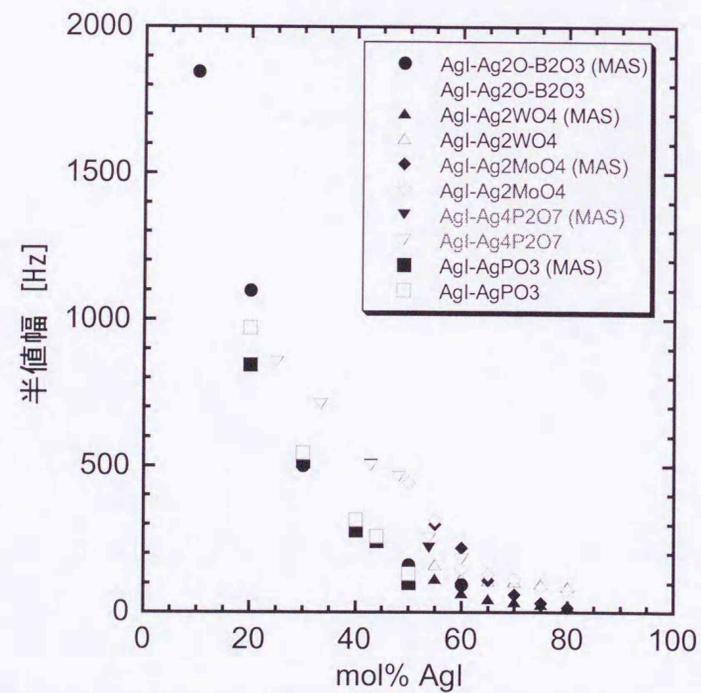


図3-37 AgI酸化物系ガラスのAg-109NMRにおけるMASによる線幅の変化

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、広い範囲に広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 $\alpha$ -AgI 微結晶析出ガラスの選択飽和

図 3-33 に  $79\text{AgI}\cdot 14\text{Ag}_2\text{O}\cdot 7\text{GeO}_2$  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  $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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。

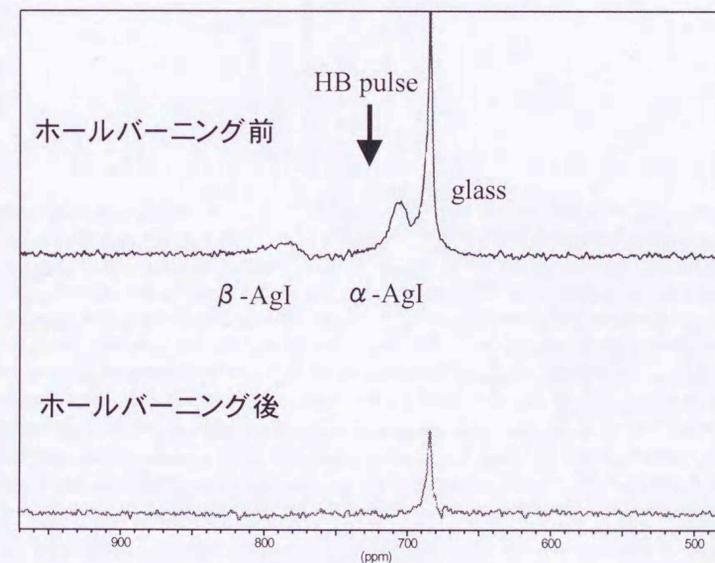


図3-38  $\alpha$ -AgI析出ガラス( $79\text{AgI}\cdot 14\text{Ag}_2\text{O}\cdot 7\text{GeO}_2$ )に対するサイト選択飽和スペクトル

図 3-34 に、選択飽和パルス後、時間  $\tau$  だけ待ったホールバーニングスペクトルの  $\tau$  依存性を示した。試料は  $79\text{AgI} \cdot 14\text{Ag}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2$  である。真ん中のピーク ( $\alpha\text{-AgI}$ ) を選択的に飽和させた。もし  $\alpha\text{-AgI}$  とガラスマトリクスの中で原子核 (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  $\tau=10\text{ms}$  までは減少し、その後は  $T_1$  回復過程でガラスマトリクス、 $\alpha\text{-AgI}$  共に回復した。したがって  $\alpha\text{-AgI}$  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。

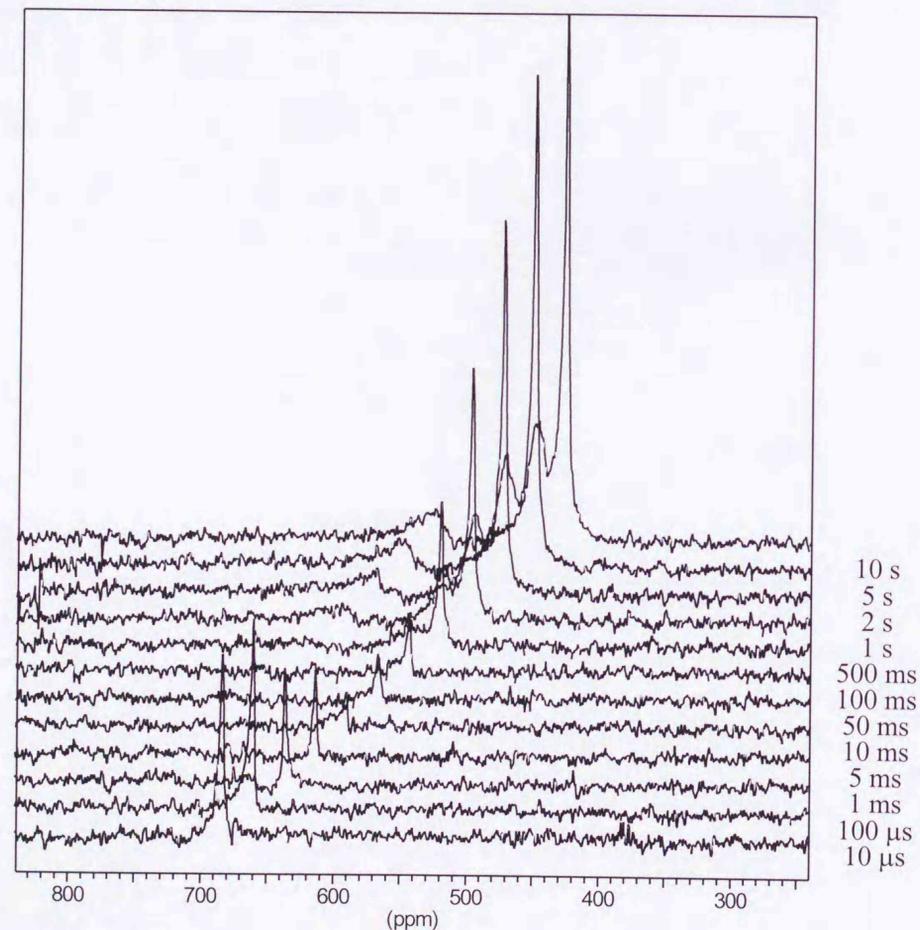


図3-39  $\alpha\text{-AgI}$ 析出ガラス( $79\text{AgI} \cdot 14\text{Ag}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2$ )に対するAg-109NMRホールバーニング・スペクトルの  $\tau$  依存性

### 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  $\text{AgI-AgPO}_3(20:80)$  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  $-20^\circ\text{C}$ 、飽和パルスの中心は

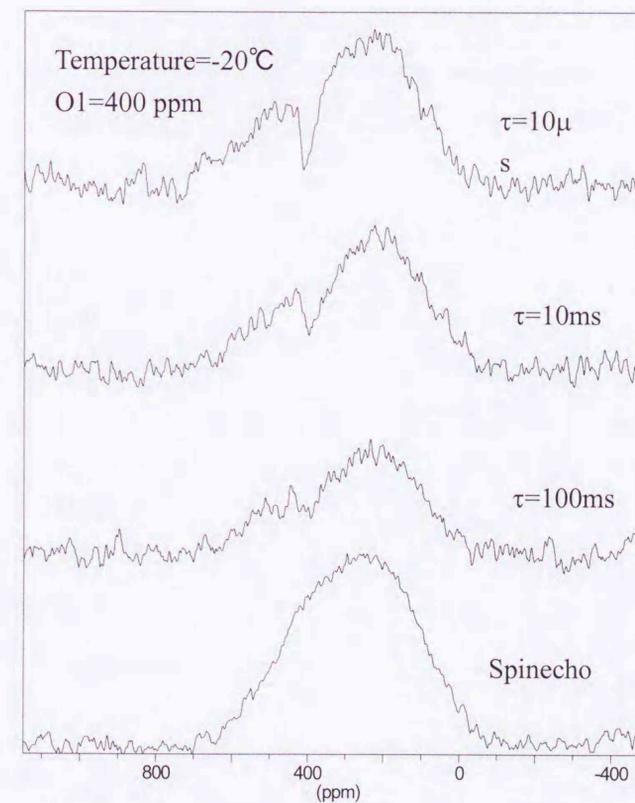


図3-40  $20\text{AgI-}80\text{AgPO}_3$ ガラスの幅広スペクトルに対するNMRホールバーニング・スペクトル(飽和中心位置400ppm)

400ppm である。 $\tau$ は上から  $10\mu\text{s}$ 、 $10\text{ms}$ 、 $100\text{ms}$ 、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ネコーで測定したピークである。なお、この試料の $-20^\circ\text{C}$ での緩和時間  $T_1$  は  $4.68$  秒と十分長く、 $\tau$ 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。 $\tau$ 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。このことから、化学シフトが  $400\text{ppm}$  のサイトに居る銀が隣のサイトと  $\text{ms}$  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  $300\text{ppm}$  に移した場合の結果を示した。

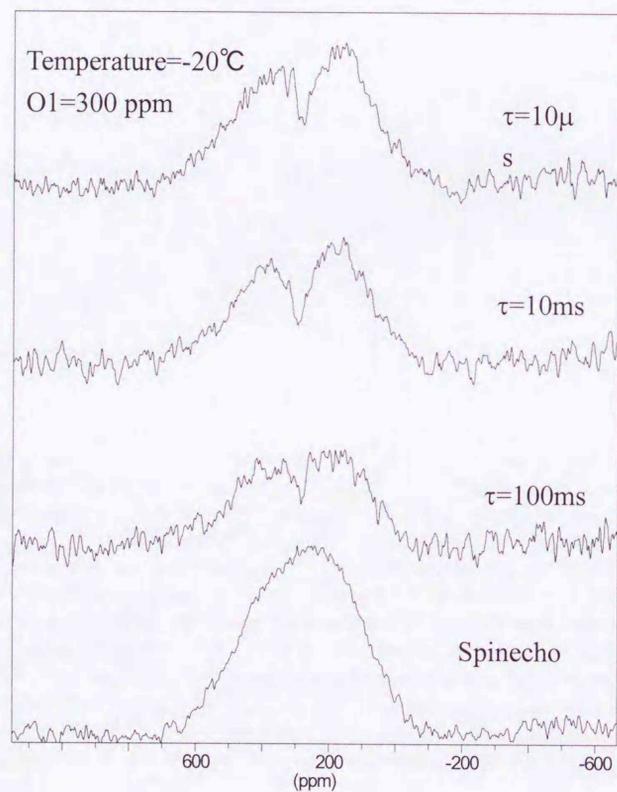


図3-41 20AgI-80AgPO<sub>3</sub>ガラスの幅広スペクトルに対するNMRホールバーニング・スペクトル(飽和中心位置300ppm)

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。 $\tau$ 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  $200\text{ppm}$  にしてホールバーニング測定を行った結果を示した。 $200\text{ppm}$  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、 $200\text{ppm}$  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

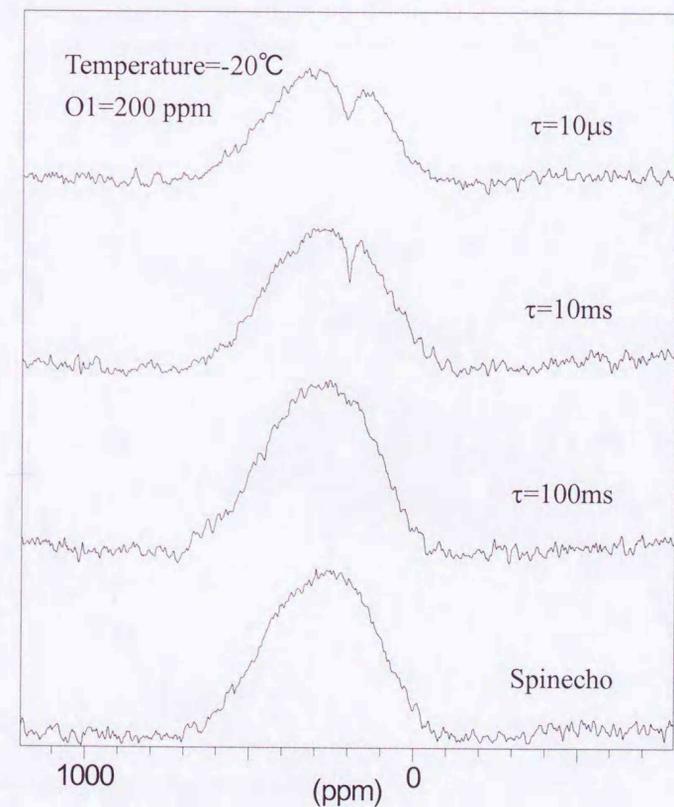


図3-42 20AgI-80AgPO<sub>3</sub>ガラスの幅広スペクトルに対するNMRホールバーニング・スペクトル(飽和中心位置200ppm)

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°Cではガウス型ピークを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

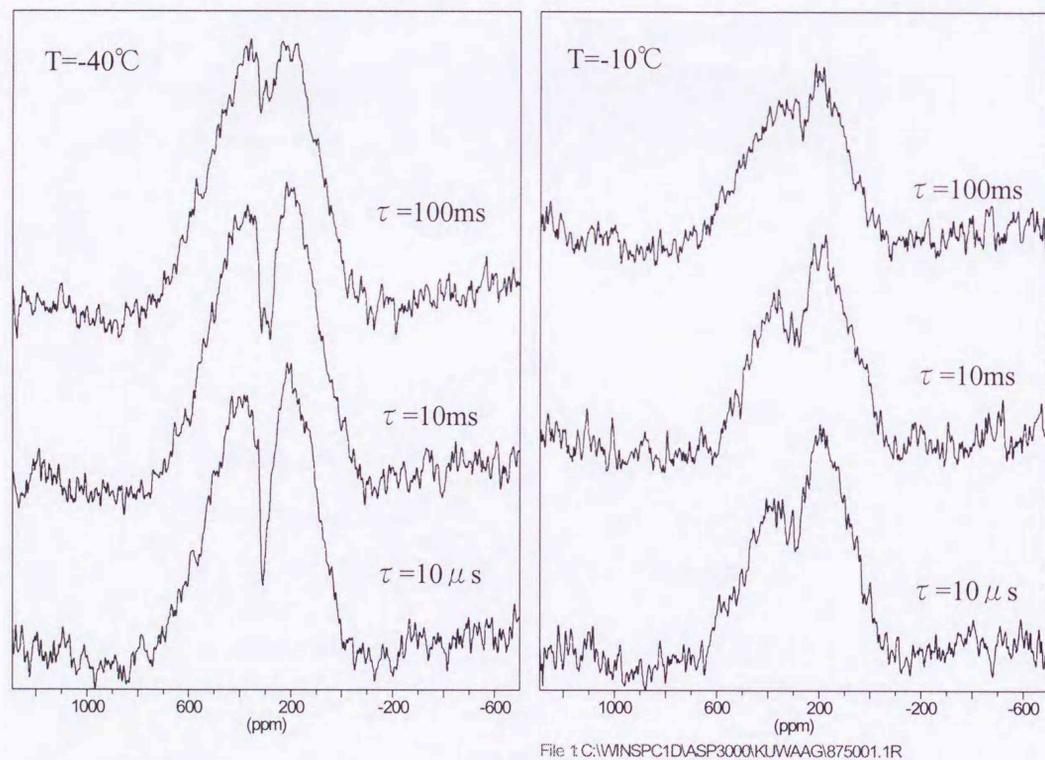


図3-43 20AgI-80Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ガラスに対するホールバーニングスペクトルの温度依存性

んど銀イオンが動かなかったためである。しかし、-10°C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  $T_1$  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  $r^6$  に逆比例）。また磁気回転比  $\gamma$  が大きいほどこの効果は大きくなる（それぞれの核の  $\gamma^2$  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  $\gamma$  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-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>+</sup> 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

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = c \sum \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2}{(r_{IS})^6} \tau_c \quad (1)$$

と表わされる。 $\gamma_I, \gamma_S$  は I, S 核の磁気回転比、 $r_{IS}$  は核間距離である。これによると AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (80:20) ガラスの  $T_1$  温度依存性から求めた、 $T_{1min}$  における  $\tau_c$  の

値 ( $3.50 \times 10^{-8}$  s) を用い、 $r^{\text{Ag}^1}$  は  $2.85 \times 10^{-8}$  cm として計算した。磁気回転比はそれぞれ Ag-109 核は  $\gamma_{\text{Ag}} = -1.082 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、I-127 核は  $\gamma_{\text{I}} = 5.353 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  である。その結果、双極子相互作用による緩和時間  $T_1$  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。

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

$\Delta\omega^2$  は二次モーメント、 $\gamma$  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

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

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  $\theta_{ij}$  があらゆる方向にランダム分布している場合には  $(1-3\cos^2\theta_{ij})^2$  は平均化できて、

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

とすることができる。従って粉末試料に対しては

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

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には小さく、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  $\sigma$  の異方性により緩和が起こる場合、 $\sigma$  が軸対称であれば、極度先鋭化条件において理論的に、

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

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、 $1/T_1$  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もこれまでも報告されている [59-62]。実際、本研究で  $T_1$  を測定した AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系ガラスでも、共鳴周波数（磁場強度）の増加に伴い、 $1/T_1$  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、仮にマイ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、 $\alpha$ -AgI、 $\beta$ -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  $\delta$  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 ( $\nu_{ref}$ ) を基準にとって書き直すと、

$$R_A = \frac{\nu_A - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (7)$$

となる。一般に  $\nu$  (Hz) は、観測核の核磁気回転比を  $\gamma_N$  ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$ ) とすると

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

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  $\sigma$  で表される。したがってこの  $\sigma$  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、

$$R_A = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_A}{1 - \sigma_{ref}} \quad (9)$$

$$= \sigma_{ref} - \sigma_A$$

となる ( $1 \gg \sigma_{ref}$  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<sub>A</sub> は 10<sup>-6</sup> のオーダーであることから、 $\delta$  値(ppm)は、 $\delta = R_A \times 10^6$  で表される。実際は、基準物質の  $\delta$  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  $\delta$  値とし、高周波側 (従来の低磁場) に現われる信号を正の  $\delta$  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  $\sigma$  は Ramsey によって次のように定式化されている[23]。

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

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

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

$$\left. + \langle 0 | \sum_j L_j r_j - 3 | n \rangle \langle n | \sum_j L_j | 0 \rangle \right\}$$

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  $H_0$  を遮蔽する方向に働くので反磁性項(diamagnetic term,  $\sigma_D$ )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  $H_0$  と同じ方向に働く (反遮蔽) ので常磁性項

(paramagnetic term,  $\sigma_P$ )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

$$\sigma = (\sigma_D + \sigma_P) + \sigma_R \quad (11)$$

と書き表される。ここで ( ) 内は上で述べた核近傍の項、 $\sigma_R$  は隣接原子などからの非局所的な効果である。 $\sigma_R$  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 $\sigma_P$ の近似表現

$\sigma$  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、 $\sigma_P$  を表す式を導き出した。

$$\delta = -\sigma_P = \frac{2e^2 h^2}{3\Delta E m^2 c^2} \left( \langle r^{-3} \rangle_p Pu + \langle r^{-3} \rangle_d Du \right) \quad (12)$$

ここで、 $\langle r^{-3} \rangle_d$  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。 $\Delta E$  は電子の平均の励起状態への遷移エネルギーであり、 $\langle r^{-3} \rangle_d$  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]

$$\delta = -\sigma_P \approx \frac{\mu_0^2}{\Delta E} \langle r^{-3} \rangle C^2 \quad (13)$$

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 ( $\Delta E$ )
- (2) 電子雲膨張効果 ( $\langle r^{-3} \rangle_{p,d}$ )

(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 $\sigma_p$ と反磁性項 $\sigma_d$ 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、 $\sigma_p$ 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 $\pi$ 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 $\sigma_p$ 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 $\delta$ 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AgI<sub>4</sub>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 $\sigma_R$ 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、10<sup>-3</sup>S/cm以上の伝導性を示す超イオン導電体状態から、10<sup>-8</sup>S/cm以下の絶縁体状態まで転移するにもかかわらず、Ag-109NMR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も報告されており、AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系においても、観測周波数(磁場強度)を大きくするとT<sub>1</sub>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  $T_1$  と  $T_2$  を導く。

化学シフトを記述するハミルトニアンは

$$H = \sum_{\alpha} H_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha=0,\pm 1} \sum_i \gamma I_{i\alpha} A_{i\alpha}(t) B_0 \quad (14)$$

と書かれる。 $B_0$  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、

$$I_0 = I_z, \quad I_{\pm 1} = I_x \pm iI_y \quad (15)$$

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、

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

ここで

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

である。これを用いると、スピン格子緩和時間 ( $T_1$ ) の逆数は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= (4\omega_0^2 / N) \int_0^{\infty} \sum_{i\mu\mu'} n_{i\mu}(t) n_{i\mu'}(0) A_{\mu+1} A_{\mu'-1} \exp(-i\omega_0 t) dt \\ &= 2 \langle \omega_i^2 \rangle \int g(t) \exp(-i\omega_0 t) dt \\ &= 2 \langle \omega_i^2 \rangle J(\omega_0) \end{aligned} \quad (17)$$

スピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) の逆数は次のように与えられる。

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

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2T_1} + \langle \omega_i^2 \rangle \int g(t) dt \\ &= \langle \omega_i^2 \rangle J(\omega_0) + \langle \omega_i^2 \rangle J(0) \end{aligned} \quad (18)$$

$1/T_1$  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  $\tau_c$  が  $T_1$  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、 $1/T_2$  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  $\tau_c$  を相関関数の時間積分と定義した。

$$\tau_c = \int g(t) dt \quad (19)$$

従って、 $1/T_2$  に対する式 (18) の第 2 項 (断熱項と呼ばれる) は、 $\langle \omega_i^2 \rangle \tau_c$  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関関数であり、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、

$$g(t) = \exp(-t/\tau_c) \quad (20)$$

ローレンツ型のスペクトル密度関数が得られ、

$$J(\omega) = \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2) \quad (21)$$

良く知られた BPP 型の式が得られる。

$$\frac{1}{T_1} = 2 \langle \omega_i^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (22)$$

$$\frac{1}{T_2} = \langle \omega_i^2 \rangle \tau_c + \frac{1}{2T_1} \quad (23)$$

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、 $\langle \omega_i^2 \rangle$  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 $T_2$ 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  $T_2$  は、良く知られているように、

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (14)$$

という関係にあり、半値幅から  $T_2$  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  $T_2$  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。

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

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

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

で表される。ここで  $\langle \omega_i^2 \rangle$  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、 $\tau_c$  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。

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

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。

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

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

の  $\tau_c$  を化学シフトの分布による緩和の相関時間  $\tau_c$  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

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

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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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あることを示唆する。

#### 4.3.3 Kanert-Ngai のモデル・緩和時間 $T_1$ 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 ( $10^{-3} < t/\tau_c < 10$ ) 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  $t > t_c \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  s, ここで  $t_c = 1/\omega_c$  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  $\tau_q$  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。

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

長い時間  $t$  ( $> \omega_c^{-1} \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ ) に対しては (22) 式ようになる。

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

ここで、 $E$  はホッピングイオンの微視的な障壁、 $\omega_c$  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  $\tau_q$  について、次の関係が得られる。

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

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

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、

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

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、

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

結果として緩和時間は次のように書かれる[85-87]。

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

この場合、 $T_1$  の値は  $T_1$  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  $T_1$  の温度依存性と、交流伝導度  $\sigma[\omega]$  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  $T_1$  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。

組成比	NMR				
	Ea(FWHM)	$n_s$	$\tau_{0s}$	$E_s(T_1)$	$E_{sl}(T_1)$
80:20	0.19	0.5	$1.6 \times 10^{-12}$	0.24	0.12
72:28	0.13	0.51	$1.7 \times 10^{-12}$	0.25	0.12
50:50	0.19	0.6	$2.7 \times 10^{-13}$	0.38	0.15

組成比	$\sigma'$			
	$n_\sigma$	$\tau_{0\sigma}$	Ea <sub>DC</sub>	Ea <sub>AC</sub>
80:20	0.62	$2.0 \times 10^{-14}$	0.24	0.091
72:28	0.68	$4.9 \times 10^{-14}$	0.25	0.08
50:50	0.62	$1.4 \times 10^{-14}$	0.38	0.14

表4-1 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>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

スピン格子緩和

$$G_s(t) = \sum_{i,j} \langle \omega_{ij}(0) \omega_{ij}(t) \rangle_{therm\ ave}$$

$\omega_{ij}$ : 核スピン結合エネルギー

伝導度緩和

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

$v_i(t)$ : イオンの速度

拡張指数関数による近似

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

Kanert - Ngaiの式

スピン格子緩和

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_s}{1 + (\omega \tau_s)^{2-n_s}}$$

伝導度緩和

$$\sigma T \propto \frac{1}{\tau_\sigma} \left[ 1 + (\omega \tau_\sigma)^{n_\sigma} \right]$$

Ngaiのcoupling model]

個々のイオンジャンプ頻度と  
相関時間  $\tau_q$  とのリンク

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

ここで、 $E = E_s^h(1-n_s) = E_\sigma^{dc}(1-n_\sigma)$

$$\tau_q = \left\{ (1-n_q) \omega_c^{n_q} \tau_0 \right\}^{1/(1-n_q)}$$

図4-1 交流伝導度とNMR緩和の解析に用いた式

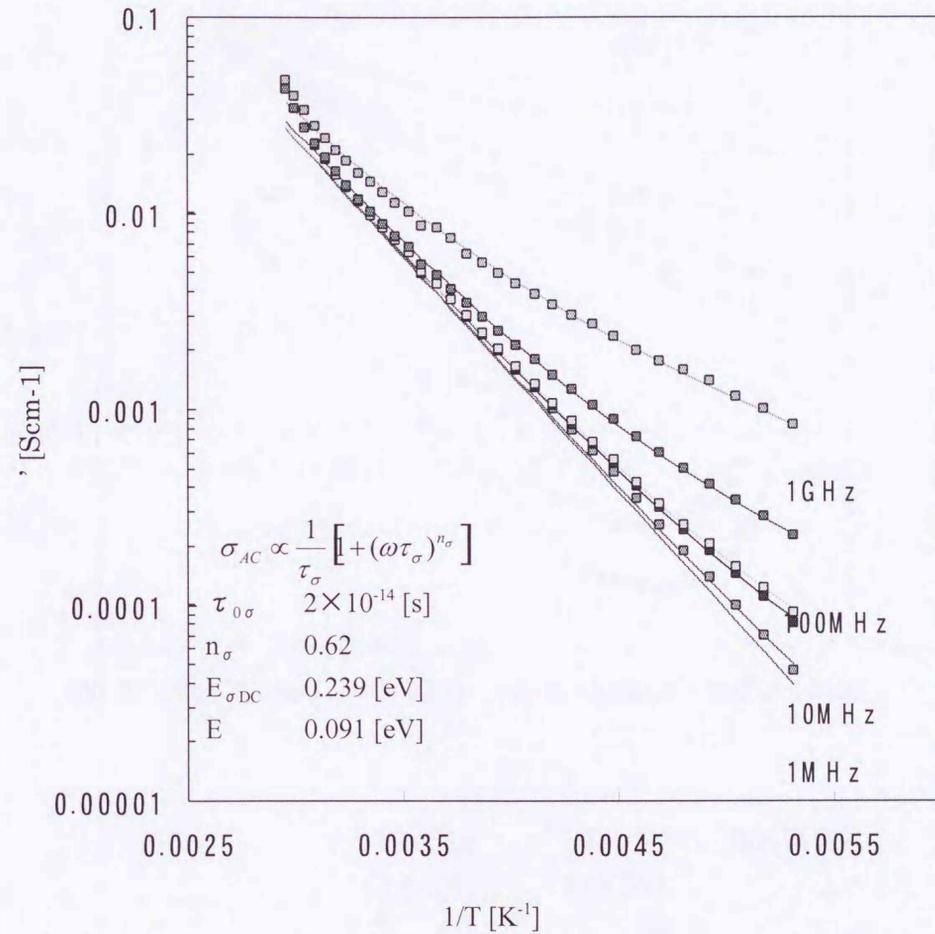
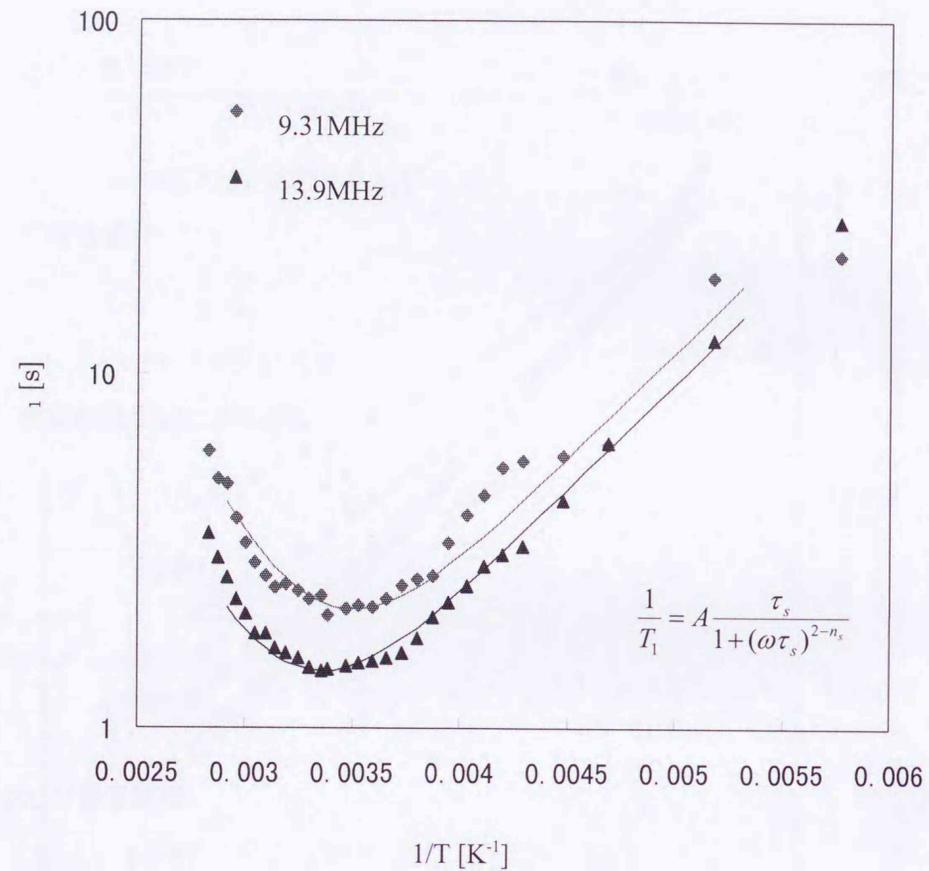


図4-2 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (80-20)ガラスの交流伝導度に対するフィッティング結果



	9.31MHz	13.9MHz
共鳴周波数	9.31MHz	13.9MHz
$\tau_{0s}$	$1.62 \times 10^{-12}$	$1.62 \times 10^{-12}$
$n_s$	0.5	0.5
$E_s$	0.239	0.239

図4-3 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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

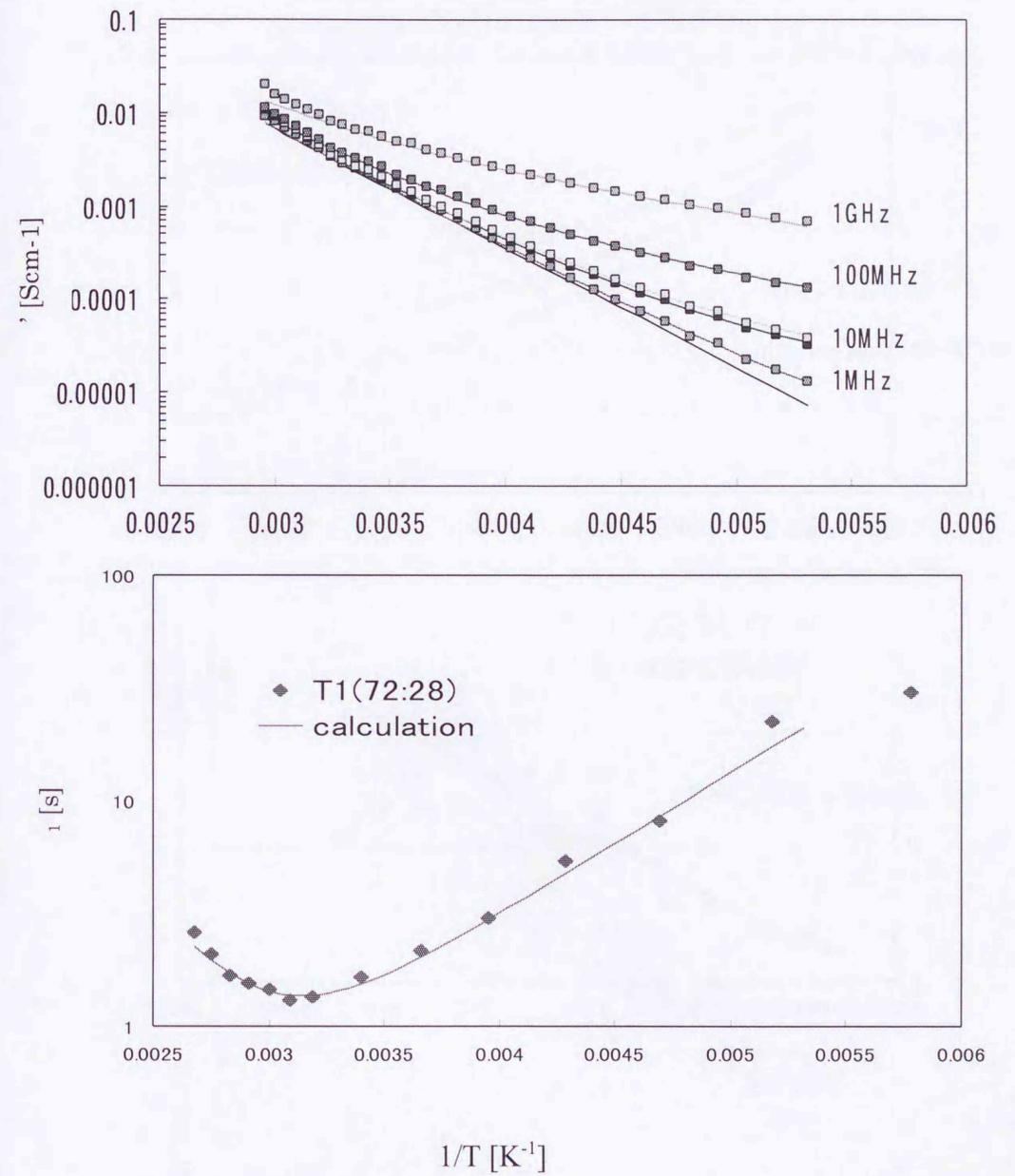


図4-4 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (72-28)ガラスの交流伝導度とNMR縦緩和時

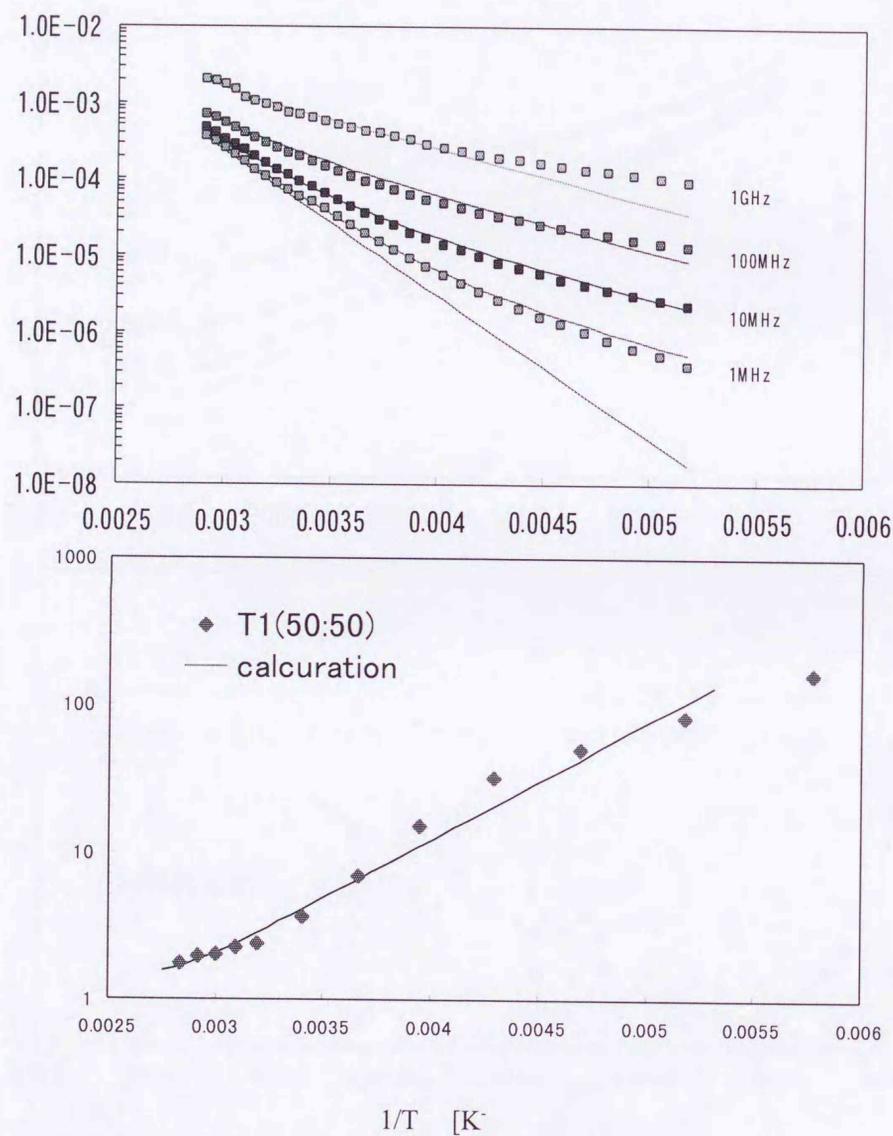


図4-5 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (50-50)ガラスの交流伝導度とNMR縦緩和時間に対するフィッティング結果

#### 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-

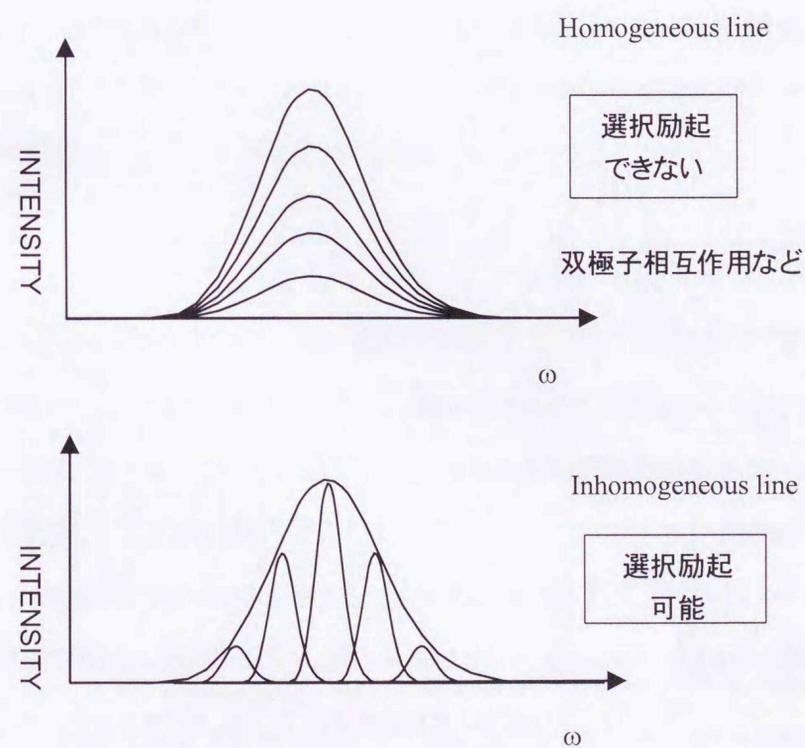


図4-7 サイト選択励起NMRの原理

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]。T<sub>1</sub>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。

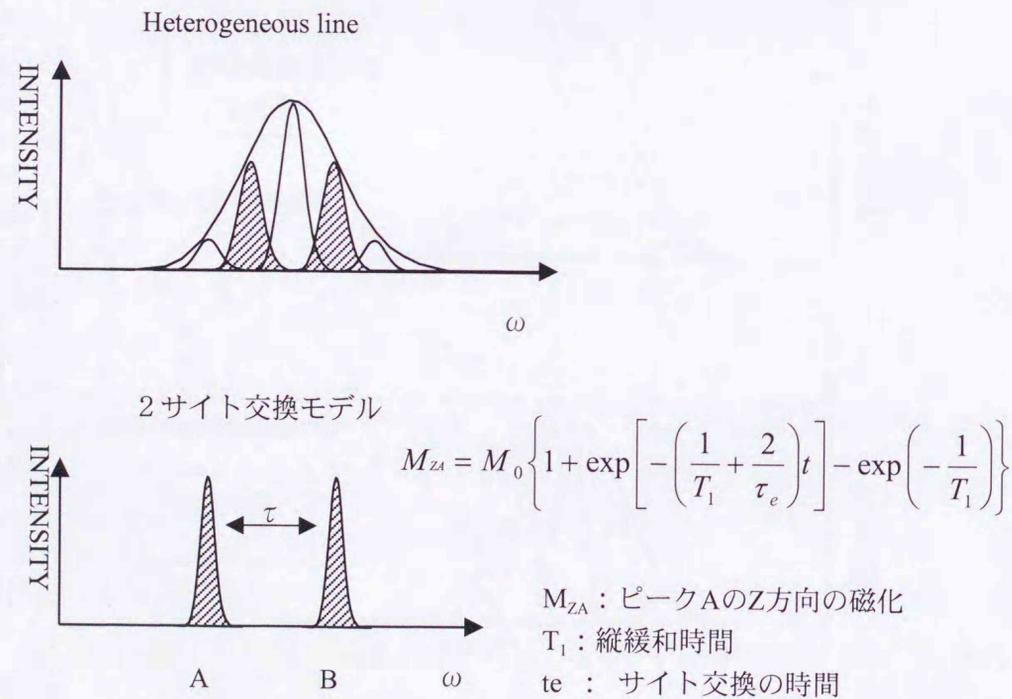


図4-8 サイト交換が有る場合のNMRホールバーニングの原理

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、τ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、スピネ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になるが、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、スピンの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。

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

ここで、M<sub>0</sub>は初期強度で、T<sub>1</sub>は通常の縦緩和時間、τ<sub>e</sub>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<sub>e</sub>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-AgPO<sub>3</sub> 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

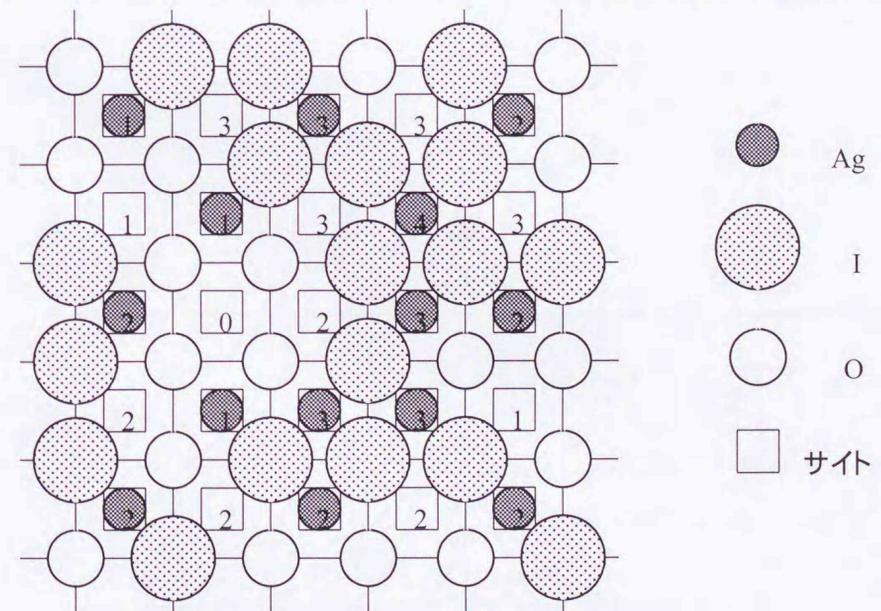
れぞれのサイトの数  $P_i$  は、構成イオンの組成が決まれば一意的に決まり、二項定理により中心付近で最大になる。

$$P_i = N_{tetra} \left( \frac{N_I}{N_I + N_O} \right)^{4-i} \left( \frac{N_O}{N_I + N_O} \right)^i {}_4C_i \quad (22)$$

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  $\Delta \epsilon$  をパラメータとする ((23) 式)。

$$f_i = \frac{\exp(\Delta \epsilon_i / kT)}{\sum_{j=0}^4 \exp(\Delta \epsilon_j / kT)} \quad (23)$$

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-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>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  $\langle \delta \rangle_{ave}$  は、次の式で表わされる。

$$\langle \delta \rangle_{AVE} = \sum_{i=0}^4 f_i P_i \delta_i \quad (24)$$

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、 $\delta_i$  はサイト  $i$  固有の

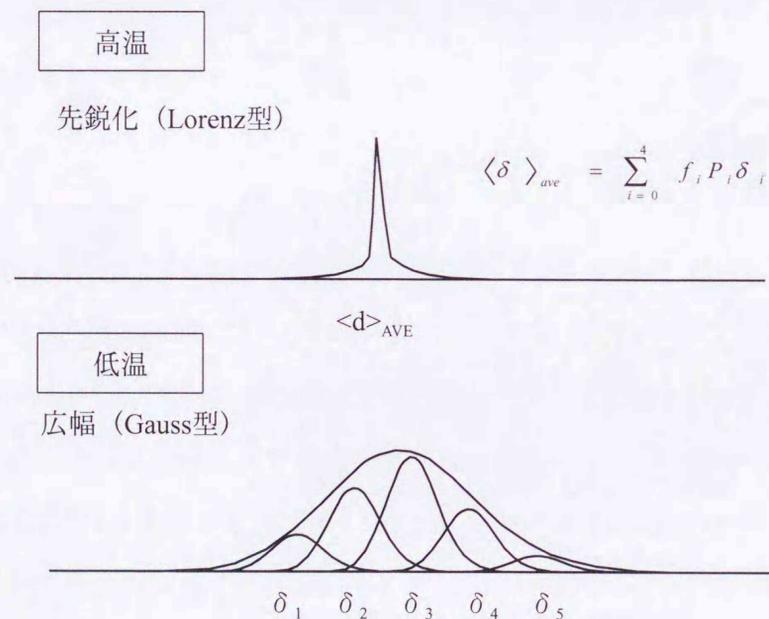


図4-10 マルチサイト交換モデルにおけるAg-109NMRスペクトルの模式図

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点となる。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  $\text{AgPO}_3$  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  $\delta_i$ 、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

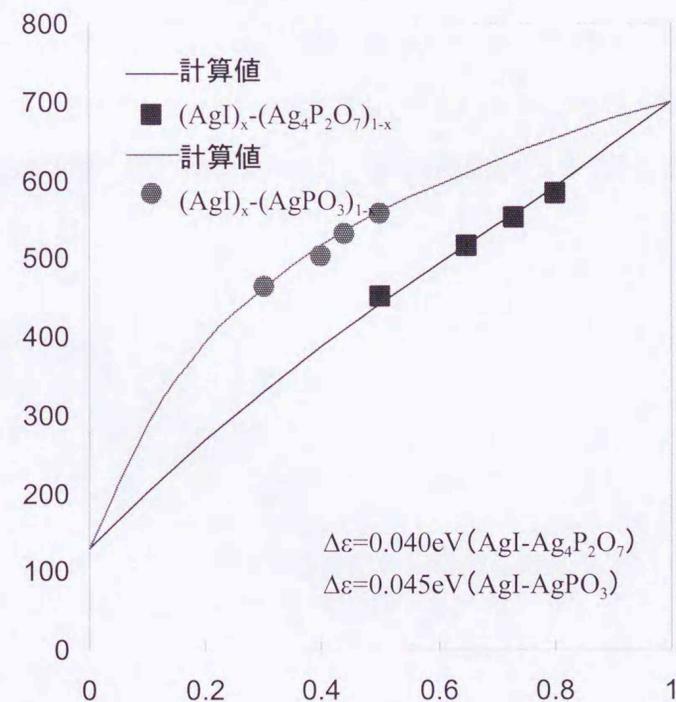


図4-11 マルチサイト交換モデルによるAg-109 NMR平均化学シフトの計算値と実測値との比較

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。

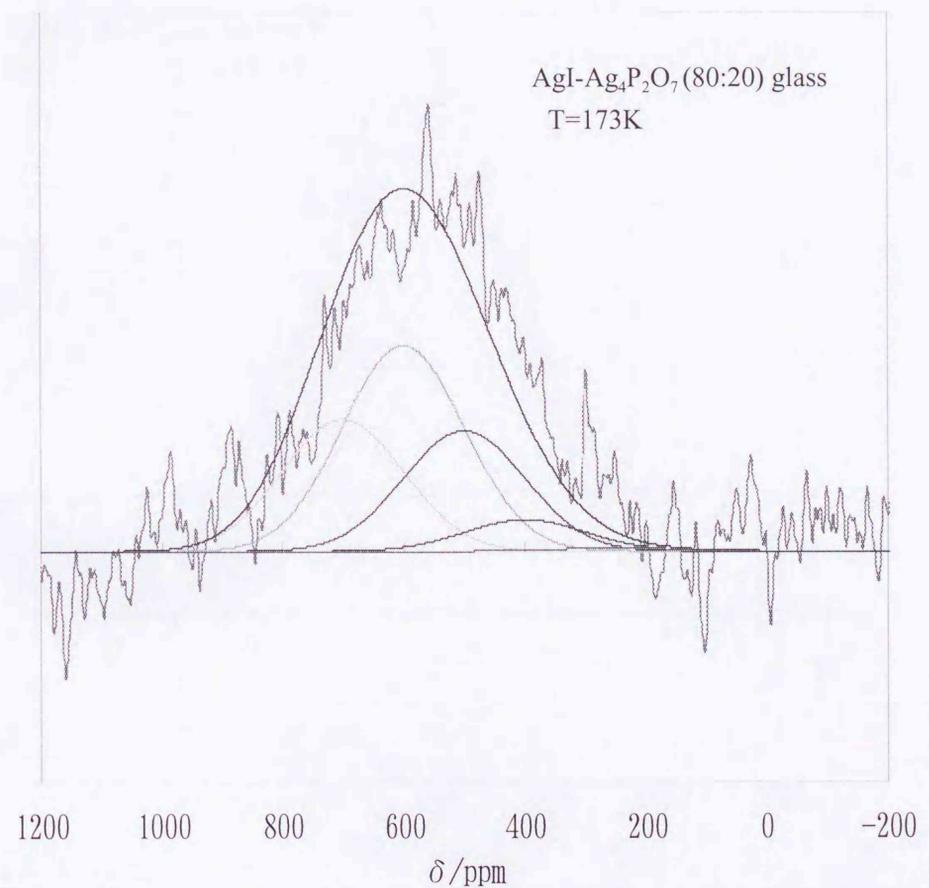


図4-12 マルチサイト交換モデルを用いて計算した低温でのスペクトル線形と実測値との比較：AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(80:20) ガラス

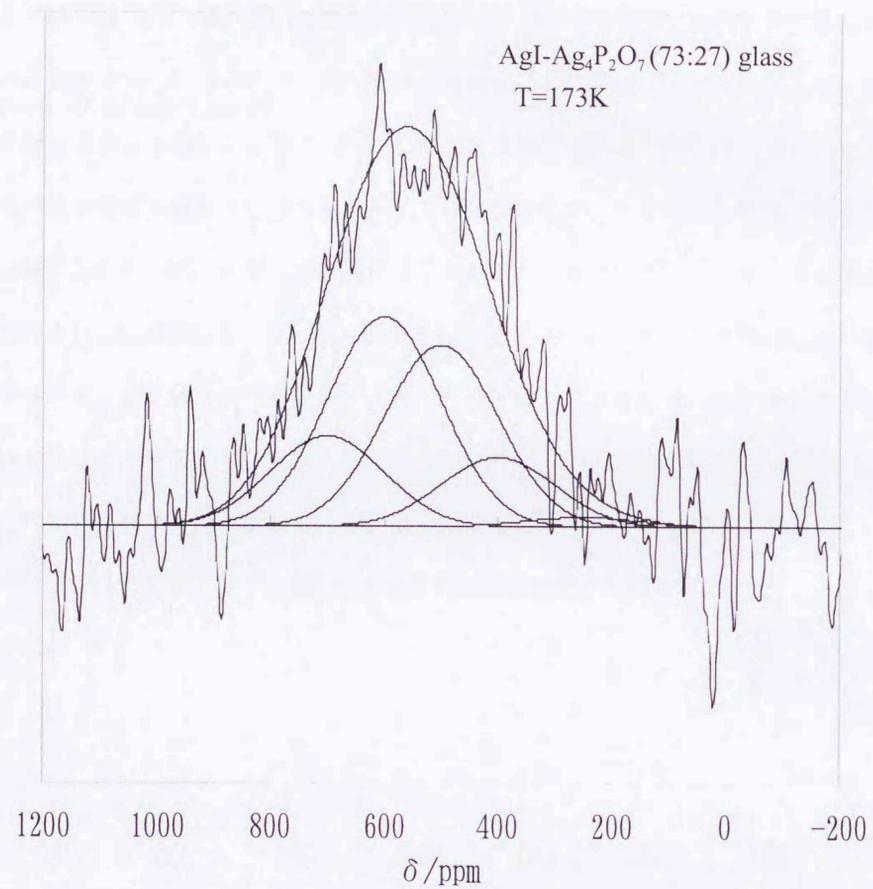


図4-13 マルチサイト交換モデルを用いて計算した低温でのスペクトル線形と実測値との比較：AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(73:27) ガラス

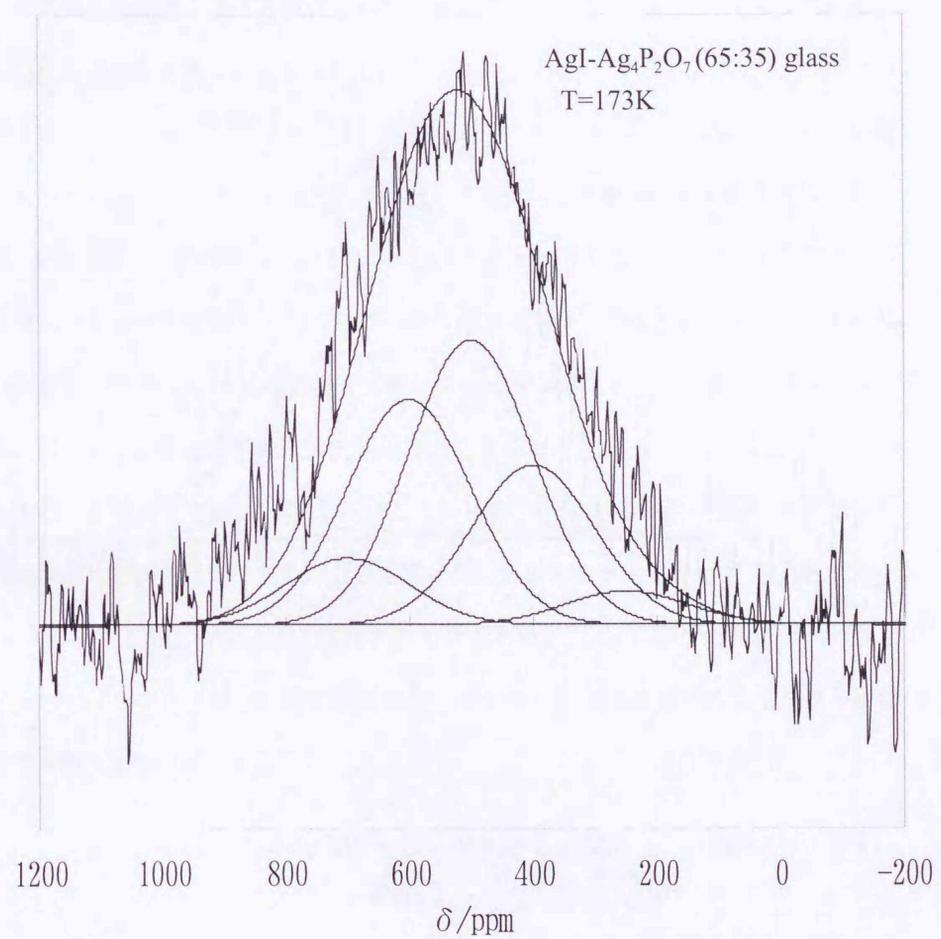


図4-14 マルチサイト交換モデルを用いて計算した低温でのスペクトル線形と実測値との比較：AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(65:35) ガラス

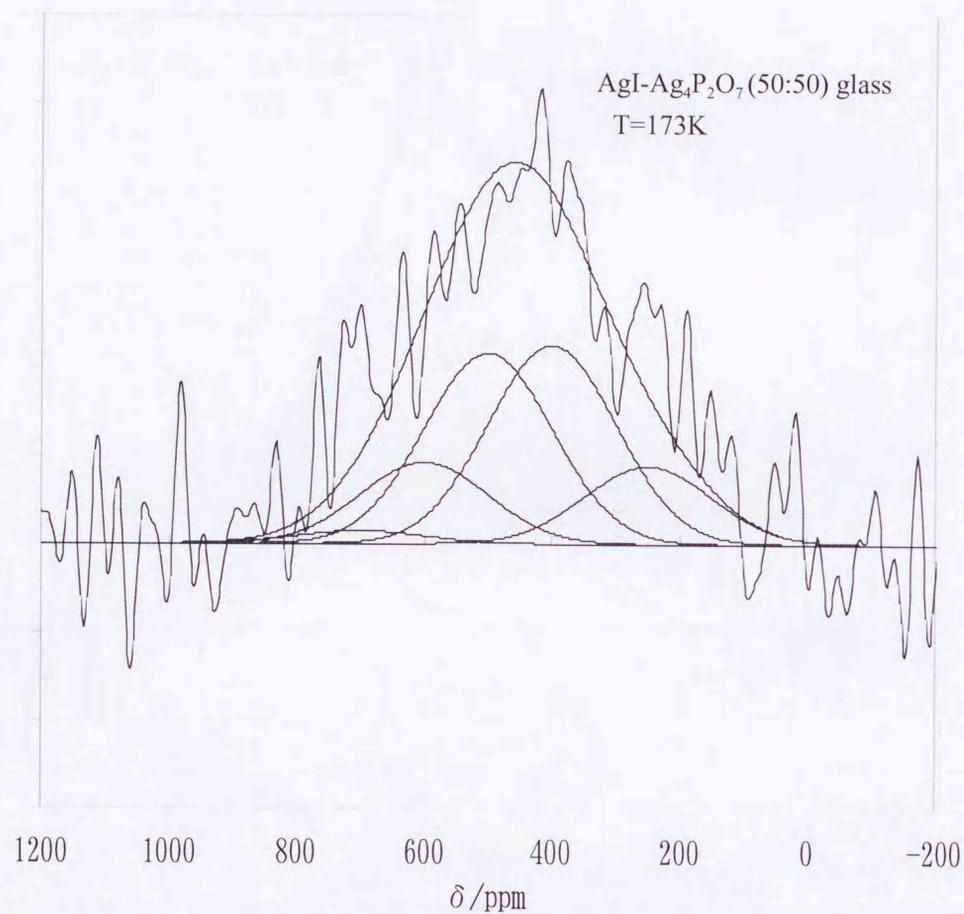


図4-15 マルチサイト交換モデルを用いて計算した低温でのスペクトル線形と実測値との比較：AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (50:50) ガラス

#### 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 $\Delta \epsilon$ 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 ( $T_1$ 、 $T_2$ )、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 $\alpha$ -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-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、AgI-AgPO<sub>3</sub>系、AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系、AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>系、AgI-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>系、AgI-alkylammonium系ガラスのそれぞれの調製法について述べ、また $\alpha$ -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。 $\alpha$ -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。 $\alpha$ -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<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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-AgPO<sub>3</sub> 系ガラスの幅広ピークの一部を飽和させた NMR スペクトルの観測に成功した。ホールバーニングの  $\tau$  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、 $-20^\circ\text{C}$  の AgI-AgPO<sub>3</sub> 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)  $\alpha$ -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、 $\alpha$ -AgI、 $\beta$ -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、 $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.
6. 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.
10. R. Mercier, M. Tachez, J. P. Malugani, and a. C. Rousselot, *Mater.Chem.Phys.* 23 (1989) 13.
11. 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.
15. 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.
33. 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.
35. M. Villa, G. G. Chiodelli, A. Magistris, and G. Licheri, *J.Chem.Phys.* 85 (1986) 2392.
36. V. Berbenni, A. Marini, S. Scotti, and M. Villa, *Solid State Ionics* 53-6 (1992) 1245.
37. P. Mustarelli, C. Tomasi, E. Quartarone, A. Magistris, M. Cutroni, and A. Mandanici, *Phys.Rev.B* 58 (1998) 9064.
38. P. Mustarelli, C. Tomasi, A. Magistris, and M. Cutroni, *J.Non-Cryst.Solids* 232-234 (1998) 532.
39. Tomasi, P. Mustarelli, and A. Magistris, *J.Solid State Chem.* 140 (1998) 91.
40. N. Kuwata, J. Kawamura, Y. Nakamura, K. Okuda, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Solid State Ionics* ((2000?)) in press.
41. Ravaine and J. L. Souquet, *Phys.Chem.Glassses* 18 (1977) 27.
42. Ravaine and J. L. Souquet, in *Solid Electrolytes: general Principles, Characterization, Materials, Application*, edited by P.Hagenmuller and W. V. Gool (Academic Press, Academic Press, 1978), p. 277.
43. Kone and J. L. Souquet, *Solid State Ionics* 18&19 (1986) 454.
44. J. L. Souquet and W. G. Perera, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 595.
45. S. W. Martin, *Solid State Ionics* 18&19 (1986) 472.
46. L. Anderson and D. A. Stuart, *J.Amer.Ceram.Soc.* 37 (1954) 573.
47. M. Aniya, *Solid State Ionics* 79 (1995) 259.
48. M. C. R. Shastry and K. J. Rao, *Solid State Ionics* 37 (1989) 17.
49. Pradel and M. Ribes, *Mater.Sci.Eng.* B3 (1989) 45.
50. J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York, 1973).
51. M. Aniya, *Solid State Ionics* 70 (1994) 673.
52. M. Aniya, *Solid State Ionics* 50 (1992) 125.
53. M. Aniya, *Journal of the Physical Society of Japan* 61 (1992) 4474.

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

71. N. F. Ramsey, *Phys.Rev.* 78 (1950) 699.
72. K. Yoshida and T. Moriya, *J.Phys.Soc.Jpn* 11 (1956) 33.
73. J. Kondo and J. Yamashita, *J.Phys.Chem.Solids* 10 (1959) 245.
74. S. Hafner and N. H. Nachtrieb, *J.Chem.Phys.* 40 (1964) 2891.
75. S. Hafner and N. H. Nachtrieb, *J.Chem.Phys.* 42 (1964) 631.
76. J. Jameson and H. S. Gutowsky, *J.Chem.Phys.* 40 (1964) 1714.
77. R. G. Pearson, *J.Chem.Educ.* 45 (1968) 581.
78. W. L. Jolly, *The Principles of Inorganic Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1976).
79. N. Uchida, Maekawa, T., Yokokawa, T., *J. Non-Cryst. Solids* 85 (1986) 290.
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) 497.
82. J. Kawamura and M. Shimoji, *Mater.Chem.Phys.* 23 (1989) 99.
83. J. Kawamura and M. Shimoji, *J.Non-Cryst.Solids* 88 (1986) 295.
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. Pinter and R. Blinc, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7299.
87. Kanert, R. Kuchler, 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.
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.

95. N. Itakura, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (12) (1997) 3209.
96. M. Tatsumisago, N. Torata, T. Saito and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996) 193.
97. M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Thermochimica Acta* 280/281 (1996) 333.
98. T. Saito, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (2) (1996) 667.
99. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Saito and T. Minami, *Solid State Ionics* 50 (1992) 273.
100. M. Hanaya, M. Nakayama, M. Oguni, M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Solid State Commun.*, 87 (6) (1993) 585.
101. Taniguchi, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Chem. Soc.* 78 [2] (1995) 460.
102. M. Tatsumisago, T. Saito, T. Minami, M. Hanaya and M. Oguni, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2005.
103. 桑田直明：修士論文（北海道大学、1997）
104. P. M. Richerds, in *Physics of Superionic Conductors*, edited by M. B. Salamon (Springer, Berlin, 1979), p. 141.
105. 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 $\alpha$ -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。

