ヨウ化銀系超イオン伝導ガラスの転移領域における粘性挙動と熱的性質

李 相基・辰巳砂昌弘・南 努

大阪府立大学工学部機能物質科学科, 593 大阪府堺市学園町 1-1

Transformation-Range Viscosities and Thermal Properties of AgI-Based Superionic Glasses

Sang-Ki LEE, Masahiro TATSUMISAGO and Tsutomu MINAMI

Department of Applied Materials Science, College of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuencho, Sakai-shi, Osaka 593

[Received July 23, 1993; Accepted October 7, 1993]

Differential scanning calorimetric measurements were performed for the superionic glasses in the systems $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$). Since the heat capacity change (ΔC_p) in glass transition was decreased with an increase in the AgI content in all of the systems, the fragility seemed superficially to be decreased with the AgI content from a viewpoint of ΔC_p . Transformation-range viscosities were also measured for the same glasses above by using a beam-bending method. The fragility was not changed with an increase in the AgI content from a viewpoint of $E\eta/T_g$, where $E\eta$ and T_g are respectively the activation energy for viscous flow and the glass transition temperature. It is thus concluded that only network part in the glass structure contributes to the value of ΔC_p and thus the decrease of ΔC_p with increasing AgI content is caused by the fact that the portion of the glass network is decreased with increasing AgI content.

Key-words: Superionic conductor, AgI-based glass, Glass transition temperature, Viscosity, Heat capacity, Fragility

1. 緒 言

AgI系超イオン伝導ガラスは、室温で $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という電解質溶液に匹敵するほどの高いイオン伝導性を示すことから、全固体電池や表示素子への応用が期待されて活発に研究が行われている^{1)~3)}。このAgI系超イオン伝導ガラスの熱的性質に関してはこれまで多くの報告があり、いずれの系においてもAgI含量が増加するほどガラス転移温度(T_g)が減少する傾向のあることが知られている^{4)~6)}。更に、最近ガラス転移に伴う比熱の変化量(ΔC_p)がAgI含量の増加に伴い減少する傾向があることが報告された^{5)~7)}。

一方、無機、有機、高分子、低分子を問わず、多くのガラス性液体に対して、温度をガラス転移温度(T_g)で規格化し、広い温度域にわたって粘度の温度依存性を示したプロットは、Arrhenius的なものと、非Arrhenius的なものに分類できる⁸⁾。図1は両者のガラス性液体の粘度の温度依存性を模式的に示したものである。一般に、ガラス転移に伴う比熱の変化量(ΔC_p)の小さいガラス性液体は粘度の温度依存性がArrhenius的になり、このような物質

はstrongな液体と呼ばれる。一方、 ΔC_p の大きいガラス性液体は粘度の温度依存性が非Arrhenius的であり、このような物質はfragileな液体と呼ばれる⁸⁾。このように熱分析における ΔC_p 及び粘度の温度依存性における非Arrhenius性がfragilityの尺度になる。

また、図1に示すように、 $\log \eta$ と $1/T$ との関係は、ガラスの粘度を広い温度範囲にわたって測定すると直線関係を満足しないが、ガラス転移温度付近の狭い温度域では、Arrhenius式を満足し直線関係が成立することが知られている⁹⁾。また、温度無限大での極限粘度は、本研究で取り扱った系では組成によらずほぼ一定と考えられる。したがって、ガラス転移温度付近での粘性流動の活性化エネルギーを $E\eta$ とすると図1でArrhenius的な系はガラス転移点付近における直線の傾き $E\eta/T_g$ が小さくなり、逆に非Arrhenius的な系は T_g 付近における直線の傾き $E\eta/T_g$ が大きくなる。このように $E\eta/T_g$ は粘度の温度依存性における非Arrhenius性とよく対応しており、非Arrhenius性の尺度、すなわちfragilityの尺度として用いることができる。

前報では $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスに対して、組成を変化させた際の ΔC_p と $E\eta/T_g$ の変化について検討した¹⁰⁾。その結果、 Na_2O 含量の増加に伴い ΔC_p 及び $E\eta/T_g$ がともに

Fig. 1. Schematic illustration of temperature dependence of viscosity for strong and fragile glass-forming liquids.

増加し、 ΔC_p と $E\eta/T_g$ の両方の観点から fragility が増加することが分かった。

先に述べたように、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ (M_xO_y は種々の酸化物) 系超イオン伝導ガラスの ΔC_p は AgI 含量の増加に伴い減少することが分かっており、 ΔC_p の観点からは AgI の増加とともに液体構造が fragile なものから strong なものに変化していくように見える。そこで $E\eta/T_g$ の観点から fragility がどのように変化するかは興味をもたれるところであるが、このような系に対する粘度の温度依存性についてはこれまで検討がなされていない。

本研究では、示差走査熱量計 (DSC) と熱機械分析計 (TMA) を用いて、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) 系超イオン伝導ガラスのガラス転移点付近における比熱変化と粘度を測定し、 AgI 含量の変化に対する ΔC_p 及び $E\eta/T_g$ の変化について検討し、fragility に対して考察を行った。

2. 実験

2.1 ガラスの作製

各系に対し、 Ag_2O と M_xO_y のモル比を $\text{Ag}_2\text{O}/\text{M}_x\text{O}_y = 1$ と固定し、 AgI 含量を変化させた組成についてガラスを作製した。出発原料として、ヨウ化銀 AgI (特級)、酸化銀 Ag_2O (特級)、三酸化ホウ素 B_2O_3 (特級)、二酸化ゲルマニウム GeO_2 (特級)、リン酸二水素アンモニウム $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (特級)、三酸化モリブデン MoO_3 (特級) を用いた。これらを所定の組成になるように秤量、混合したものを一端を封じた石英ガラス管に入れ、電気炉中 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度域で、 $30 \sim 60$ 分間空気中で熔融し、出し出した融液を2枚の金属板で挟みつけるプレス急冷法によりガラスを作製した。冷却速度は $10^2 \sim 10^3 \text{ K/s}$ 程度である。得られた試料についてはX線回折測定により、ガラスであるか否かの判定を行った。示差走査熱量測定により、得られたガラスのガラス転移温度 (T_g) 及びガラス転移の際の比熱の変化量 (ΔC_p) を見積もった。 T_g と ΔC_p の値は Moynihan ら¹¹⁾の方法によって決定した。測定には理学電機製示差走査熱量計 (DSC-8230) 及びパーキンエルマー社製示差走査熱量計 (DSC-7) を用いた。昇温速度は 10 K/min で測定した。

2.2 粘度測定

粘度測定は、 $8 \times 3 \times 1 \text{ mm}$ 程度の直方体のガラス試料に対して、ビームペンディング法により行い、Hagy¹²⁾により導かれた粘度式を用いて種々の温度における粘性係数を算出した^{10),13)}。装置はマックスサイエンス社製熱機械分析装置 (TMA4000) を用いた。National Bureau of Standards の717ガラス (borosilicate glass) を標準試料に選り、装置の校正を行った。

3. 結果と考察

図2は $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) 系ガラスに対しガラス転移温度 (T_g) の組成依存性を示したものである。 M_xO_y が $\text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$

Fig. 2. Composition dependence of T_g of the $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) glasses.

Fig. 3. Composition dependence of ΔC_p of the $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) glasses.

のいずれの系においても、 AgI 含量が増加するほど T_g は減少する傾向が見られる。これらの値はすでに以前報告した結果⁴⁾と一致しているし、更に $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系と $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスに対する Hallbrucker と Johari⁵⁾及び Shastri と Rao⁶⁾のデータともほぼ一致した。

図3は、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) 系ガラスに対しガラス転移温度での比熱の変化量 (ΔC_p) の組成依存性を示したものである。 M_xO_y が $\text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$ のいずれの系においても、 AgI 含量の増加に伴い ΔC_p は減少する傾向がみられる。 ΔC_p の観点からは fragility が小さくなっているように見える。今回得られた $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスにおける比熱の変化量 (ΔC_p) は Hallbrucker らのデータ⁵⁾とほぼ一致した。

図4は $50 \text{ AgI} \cdot 25 \text{ Ag}_2\text{O} \cdot 25 \text{ M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) 系ガラスの粘度の温度依存性を示したものである。いずれの系においても測定温度範囲内での粘度は $10^8 \sim 10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の値をとり、このような比較的狭い温度域では $\log \eta$ と $1/T$ の間に直線関係が得られた。この直線

Fig. 4. Temperature dependence of viscosity of the 50AgI·25Ag₂O·25M_xO_y (M_xO_y=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃) glasses in the temperature range at around T_g .

の傾きを用いて、ガラス転移温度域における粘性流動に対する見掛けの活性化エネルギー ($E\eta$) を算出した。

図 5 は、AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_y=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃) 系ガラスに対し $E\eta$ の組成依存性を示したものである。 $E\eta$ は B₂O₃ 系の場合 410~490 kJ/mol の値をとり、GeO₂ 系では 480~490 kJ/mol, P₂O₅ 系では 500~530 kJ/mol, MoO₃ 系では 480~540 kJ/mol の値をとった。 $E\eta$ は M_xO_y が B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃ の順に大きくなることが分かった。また、いずれの系においても AgI 含量が増加するほど $E\eta$ は減少する傾向を示した。

図 6 は、AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_y=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃) 系に対し、 $E\eta/T_g$ の組成依存性を示したものである。 $E\eta/T_g$ は M_xO_y が B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃ の順に大きくなっており、この順に $E\eta/T_g$ の観点から fragility が大きくなると考えられる。

一方、いずれの系においても AgI 含量の変化に伴う $E\eta/T_g$ の変化はほとんどみられず、 $E\eta/T_g$ の観点から fragility は AgI 含量によってほとんど変化しないことが分かった。この結果から、AgI 含量の増加に伴う ΔC_p の減少は fragility の低下ではなく、他の要因が関係しているものと考えられる。

AgI 系超イオン伝導ガラスの構造解析から、AgI 成分は酸化物ガラスのネットワークの形成には関与せず、微小な AgI クラスターとして存在することが指摘されている^{1),14)~17)}。例えば、Börjesson らは AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系の Brillouin 散乱を測定し、マイクロ波領域での音速は α -AgI 結晶の値の室温への外挿値と一致することを見だし、 α -AgI 類似の局所的クラスターの存在を支持した¹⁷⁾。もし、ガラス転移の際のエンタルピー変化が、酸化物ガラスのネットワーク部分のみに関し、AgI のクラスター部分には関与していないと考えると、AgI 含量の増加に伴う ΔC_p の減少は、酸化物ガラスのネットワーク部分が減少するために見られる現象と考えられる。このような現象は、ガラスの中に部分的に結晶が析出したような系で、

Fig. 5. Composition dependence of activation energy for viscous flow $E\eta$ of the AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_y=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃) glasses.

Fig. 6. Composition dependence of $E\eta/T_g$ of the AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_y=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃) glasses.

析出結晶が増加するほどガラス転移の際の ΔC_p が減少する現象⁵⁾と類似のものである。

更に、 $E\eta/T_g$ も AgI 含量の変化に対してほとんど変化していないことから、この値も酸化物ガラス部分に主として関係していると考えられるが、 ΔC_p のように酸化物ガラスのネットワークを形成する部分の量に依存する示量的なパラメーターではなく、示性的なパラメーターであると考えられる。以上のことから、これらの系では fragility は主として微小な AgI クラスターを除く酸化物ガラス部分の影響を受け、AgI 含量によってほとんど変化しないと結論することができる。

4. 結 論

AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_y=B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, MoO₃) 系超イオン伝導ガラスのガラス転移点付近における粘度と ΔC_p を測定したところ、AgI 含量の増加に伴い ΔC_p は単調に減少するのに対し、 $E\eta/T_g$ はほとんど変化しないこ

とが分かった。加えた AgI 成分が酸化物ガラスのネットワークの形成には関与せず、微小な AgI クラスターとして存在し、このクラスター部分がガラス転移の際のエンタルピー変化に関与していないと考えると、AgI 含量の増加に伴う ΔC_p の減少はガラスのネットワーク部分の量が減少するために起こるものと考えられる。また、 $E\eta/T_g$ が AgI 含量に対してほとんど変化していないことは、 $E\eta/T_g$ も主として酸化物ガラス部分に支配されるが、 ΔC_p のように示量的なパラメーターではなく、示性的なパラメーターであることを意味している。結局、 $E\eta/T_g$ の観点からは fragility は AgI 含量によってほとんど変化せず、それをもとに考えると、 ΔC_p の観点からも fragility は大きくは変化していないものと考えられる。

文 献

- 1) T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 273-83 (1985).
- 2) D. Ravaine, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 285-303 (1985).
- 3) K. Pathmanathan, R. Mlcak and G. P. Johari, *Phys. Chem. Glasses*, **30**, 180-85 (1989).
- 4) T. Minami, Y. Ikeda and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, 159-69 (1982).
- 5) A. Hallbrucker and G. P. Johari, *Phys. Chem. Glasses*, **30**, 211-14 (1989).
- 6) M. C. R. Shastri and K. J. Rao, *Solid State Ionics*, **37**, 17-29 (1987).
- 7) M. D. Ingram, J. M. Hutchinson and A. J. Pappin, *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 121-28 (1989).
- 8) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 1-17 (1985).
- 9) 岸岡 昭, 宮石 徹, 木下真喜雄, 窯協, **87**, 422-29 (1979).
- 10) 李 相基, 辰巳砂昌弘, 南 努, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1018-20 (1993).
- 11) C. T. Moynihan, A. J. Easteal and M. A. Debolt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 12-16 (1976).
- 12) H. E. Hagy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 93-97 (1963).
- 13) M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay and C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1549-52 (1990).
- 14) J. P. Malugani and R. Mercier, *Solid State Ionics*, **13**, 293-99 (1982).
- 15) M. Tachez, R. Mercier, J. P. Malugani and P. Chieux, *Solid State Ionics*, **25**, 263-70 (1987).
- 16) A. Fontana, F. Rocca and A. Tomasi, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 230-33 (1990).
- 17) L. Börjesson, S. W. Martin, L. M. Torell and C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **18-19**, 431-36 (1986).