α -AgI 微結晶析出ガラスの生成過程と 2 液相分離現象^{*1}

野崎 潔^{*2} 伊丹俊夫^{*3}

北海道大学大学院理学研究院化学部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 6 (2007), pp. 517-521
© 2007 The Japan Institute of Metals

Liquid Phase Separation and Precipitation of α -AgI Nano-Crystallites from AgI-Ag₂O-B₂O₃ Melt

Kiyoshi Nozaki^{*2} and Toshio Itami^{*3}

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810

The dc electrical conductivity, σ_{dc} , of the liquid (AgI)_x-(Ag₂O)_y-(B₂O₃)_{1-(x+y)} ($x=0.7\sim0.9$; $y=0.05\sim0.2$) was measured using an ac impedance method, particularly concerned with the precipitation mechanism of the α -AgI precipitated glass. The twin-roller apparatus was applied to obtain the α -AgI precipitated glass. The σ_{dc} on cooling process exhibited two inflection points on its temperature dependence curve. This implies the existence of the two liquid phase separation, which was confirmed rigorously by measuring the dc electrical conductivity on cooling process with the use of a specially designed conductivity cell. In addition, the rapidly quenched samples were analyzed by the X-ray diffractometry (XRD) and the scanning electron microscopy (SEM). The α -AgI crystallites were precipitated in the glass matrix in the case of a higher holding temperature, whereas the β -AgI precipitated glass was obtained in the case of a lower holding temperature. These results indicate the role of two liquid phase separation on the precipitation process of nano α -AgI crystallites in the glass matrix.

(Received February 6, 2007; Accepted March 19, 2007)

Keywords: superionic conductor, molten salt, electrical conductivity, two-liquid phase separation

1. 緒 言

固体であるにもかかわらず、水溶液程度の高いイオン伝導性を示す超イオン導電体については、近年、電池材料やセンサー材料など、さまざまな分野における応用が検討されている¹⁾。その中でも、 α -AgI は、高いイオン伝導性を示す代表的な超イオン導電体として、注目を集めている。しかし、 α -AgI の高イオン伝導性は 420 K 以上の高温度域に限られる。 α -AgI は AgI 結晶の高温相であり、420 K 以下の温度では、低イオン伝導性の低温相 β -AgI へ相転移するからである²⁾。そこで、常温においても α -AgI の高いイオン伝導性を維持する方法が、いくつか、提案されている。その一つとして、多量の AgI を含む酸化物系ガラス融体を超急冷する方法が考案された。この方法で得られる不均質ガラスは、分散析出したナノスケールの α -AgI 微結晶を非平衡相として含有している³⁾。この“ α -AgI 微結晶析出ガラス”は、常温においてかなり高いイオン伝導性を保持している^{3,4)}。しかし、追跡困難な超急冷過程を実験的に含むため、 α -AgI 微

結晶の析出過程についての理解は十分ではない。本研究の目的は、この α -AgI 微結晶の析出機構の解明のための手がかりを得ることである。 α -AgI 微結晶析出ガラスの生成のための出発組成に対応した (AgI)_x-(Ag₂O)_y-(B₂O₃)_{1-(x+y)} ($x=0.7\sim0.9$; $y=0.05\sim0.2$) 系融体について、電気伝導度の実験的研究を実施した。その結果、電気伝導度の温度依存性に 2 液相分離の証拠を見いだした。この 2 液相分離と X 線回折および走査型電子顕微鏡 (SEM) により解明された超急冷試料の性状を併せて考えることにより、 α -AgI 微結晶の出発融体からの析出機構について考察した^{5,6)}。

2. 実験方法

α -AgI 微結晶析出ガラスの生成のための原料試料として、高純度化学製 99% AgI、および、99% 以上の純度を持つ和光純薬製 Ag₂O および B₂O₃ を採用した。石英試験管内に入れた試料を、電気炉内において、加熱溶解後、923 K にて保持した。この保持試料を双ローラー超急冷装置により超急冷することで、 α -AgI 微結晶析出ガラスを得た。保持温度の影響を調べるため、幾つかの試料については、1223 K の熔融保持状態からの超急冷も実施した。試料の組成範囲は、(AgI)_x-(Ag₂O)_y-(B₂O₃)_{1-(x+y)} と表した化学式において $x=0.7\sim0.9$ および $y=0.05\sim0.2$ である。Cu 対陰極 X 線回折装置 (Rigaku MultiFlex) による超急冷試料の構造解析を、室温において実施した。また、走査型電子顕微鏡

^{*1} Mater. Trans. 47 (2006) 251-254 に掲載

^{*2} 北海道大学大学院生

現在：宇宙航空研究開発機構 宇宙科学本部 (Graduate Student, Hokkaido University, Present address: Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

^{*3} Corresponding author, E-mail: itami@sci.hokudai.ac.jp

Fig. 1 The schematic figures of U-type (A) and H-type (B) cell; a: tube for sheathed thermocouple; b: tungsten electrode.

(JEOL JSM-5800LV)を使用して、試料破断面のミクロ構造の観察を実施した。

インピーダンスの測定を、交流 2 端子法により実施した。この測定のために使用した測定セルは、電極としてタングステン線を溶封したパイレックス製の U 型 2 電極セル (Fig. 1A) である。測定試料中の水分の除去のため、このセル内に試料を充填し、373 K において、24 時間におよぶ真空下の溶解保持を実施した⁷⁾。その後、0.3 atm の Ar 下で密封した。密封セルを電気炉内に配置し、873 K からの降温過程においてインピーダンス測定を実施した。熔融試料の温度測定をアルメル-クロメル熱電対により実施した。正確な試料温度の測定のため、熱電対を U 型セルの熱電対挿入用ガラス管 (Fig. 1A の部位 a) を介して、熔融試料中に浸漬させた。使用熱電対の補正を、Pb, Sn および Zn の融点を用いて行った。このような熱電対の配置と補正により、試料温度の測定精度は、 ± 0.5 K 以内である。インピーダンスの測定を、HIOKI 3532-20 High Tester を使用して実施した。掃引周波数の範囲は 47 Hz から 5 MHz までである。複素インピーダンス法解析により、位相がもっとも小さくなる周波数におけるインピーダンスから直流電気伝導度、 σ_{dc} を決定した。この直流電気伝導度の測定値の再現性は、複数回の測定値の差から評価すると $\pm 0.9\%$ 以内である。なお、以下の議論では、この直流電気伝導度を、簡単のため、単に電気伝導度と記している。

3. 実験結果

Fig. 2 に、今回作製した超急冷試料の X 線回折パターンの典型例を示す。結晶相、および、均質ガラス相の存在を、X 線回折パターンにおけるブラックピーク、および、ハローパターンから、それぞれ確認した。Fig. 3 は、 $(\text{AgI})_{0.80}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.14}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 組成融体に対する超急冷試料の SEM 写真である。この試料の X 線回折パターンは、 α -AgI のブラックピークのみがハローパターンの中に存在

Fig. 2 Typical X-ray diffraction patterns; A: $(\text{AgI})_{0.88}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.09}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.03}$, (β -AgI precipitated glass); B: $(\text{AgI})_{0.82}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.13}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.05}$, C: $(\text{AgI})_{0.80}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.14}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.06}$, and D: $(\text{AgI})_{0.79}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.14}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.07}$ (nano α -AgI precipitated glasses); E: $(\text{AgI})_{0.73}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.18}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.09}$ (homogeneous glass).

Fig. 3 The SEM image at the room temperature of the cross-section surface of the sample, $(\text{AgI})_{0.80}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.14}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.06}$ (quenched at 923 K). The fine white spots and the dark background indicate the α -AgI crystallites and the glass matrix respectively.

している状況を示している。一方、SEM 写真は、多数の細かな白いスポットが黒い均一相の中に分散している状況を示している。 α -AgI の微粒子は細かな白いスポットとして、ガラスマトリックスは黒いマトリックスとして検出されている。

Fig. 4 は、X 線回折より決定された生成ガラス相の種類を示す相図である。この特徴を要約すると以下ようになる：均質ガラスの生成領域は AgI 濃度 75 mol% 以下である；AgI 濃度 85 mol% 以上の領域は、 β -AgI 析出ガラスの生成領域である； α -AgI 微結晶析出ガラスは、75 mol% から 85 mol% までの AgI 濃度領域で出現する； α -AgI 微結晶析出ガラスの生成濃度領域 (75~85 mol% AgI) 付近において、 Ag_2O の不足、あるいは、過剰があれば、 α -AgI および β -AgI 微結晶の共存するガラスが出現する。

Fig. 5 において、 $(\text{AgI})_{0.85}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.07}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 組成融体を 923 K および 1223 K から超急冷した試料の破断面の

Fig. 4 The phase diagram which represents the existing phases; ○: the phase of α -AgI precipitated glass; ●: the phase of β -AgI precipitated glass; △: the glass phase with both α - and β -AgI precipitates; ■: the homogeneous glass phase.

Fig. 6 The typical example of the dc electrical conductivity, σ_{dc} , of the melt of $(\text{AgI})_{0.88}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.09}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.03}$ on cooling process as a function of temperature, T .

Fig. 5 The SEM images of the cross section of the sample, $(\text{AgI})_{0.85}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.07}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.08}$; A: quenched at 923 K (white coarse dots correspond to β -AgI crystal); B: quenched at 1223 K (white fine particles correspond to α -AgI crystallites).

Fig. 7 The concentration dependence of the inflexion temperatures of the dc electrical conductivity as a function of AgI mole fraction, x , for the quasi binary system, $(\text{AgI})_x-((\text{Ag}_2\text{O})_3-(\text{B}_2\text{O}_3))_{1-x}$.

極大値 823 K を示している。

4. 考 察

SEM 画像を比較した。923 K から超急冷した場合、数 μm の粗大粒が見られるのに対し、1223 K から超急冷した試料では、同一組成にもかかわらず、10 nm 程度の微細粒がみられる。X 線回折の結果、923 K から超急冷した試料における粗大粒は、 β -AgI であり、1223 K から超急冷した場合の微細粒は、 α -AgI 微結晶である。

$(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{O})_y-(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}$ 系融体の電気伝導度について、降温過程の挙動の典型例 ($(\text{AgI})_{0.88}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.09}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.03}$) を Fig. 6 に示す。2 つの屈曲点が高温側と低温側に見られる。Fig. 7 は、この屈曲点の AgI 濃度依存性を示している。低温側の屈曲点は、567 K 付近で一定となり、高温側の屈曲点の組成依存性は、AgI モル分率 0.84 において

ここで、超急冷プロセスにおける α -AgI 微結晶の析出機構について考察する。まず、生成ガラスの種類を表す相図、Fig. 4、において、 α -AgI 微結晶析出ガラスの生成領域に注目する。この領域は、均質ガラスの AgI 溶解度の限界を越えた AgI 濃度領域に対応する。さらに、この領域は、85 mol% 以下の AgI 濃度領域である。85 mol% 以上の AgI 濃度領域では、 β -AgI 析出ガラスが形成される。 α -AgI が常温においても存在するためには、大量の AgI の存在とともに、ある程度のガラス相の存在も重要である。 α -AgI から β -AgI への相転移の際に生じる体積膨張を考慮すると、 α -AgI 周辺に存在するガラス相は、この体積膨張を抑え、相転移を抑制する役割を果たすと考えられる。また、Fig. 3 に示す SEM 画像から、粒径がある程度揃った球状の α -AgI 微

結晶が析出していることがわかる。固相拡散によりこのような α -AgI 微結晶が生成したとは考えがたい。むしろ、過飽和となった AgI が液滴としてガラス相融液中に分散した“2液相分離状態”が、超急冷により凍結されたと考えるほうが妥当である。

したがって、超急冷プロセスにおける α -AgI 微結晶の析出機構を考える上で、2液相分離状態の存在を検証することが重要である。2液相分離は、固相転移、融解、凝固などとは異なり、転移熱は非常に小さい。そのため、熱分析による二液相分離の検出は必ずしも容易ではない。これに対し、電気伝導度は、融体中の構造に非常に敏感である⁸⁻¹¹⁾。そこで、超急冷プロセスにおける2液相分離状態の存在を検証するため、出発融体について、降温過程における電気伝導度の挙動を詳細に検討した。Fig. 6 に示すように、降温過程における電気伝導度の温度依存性には2つの屈曲点がみられた。この屈曲点の組成依存性から作成された Fig. 7 に示す擬二成分系、 $(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{O})_3-(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (x : AgI モル分率) の状態図において、高温側の屈曲点温度は $x=0.84$ において最大値 823 K を示している。一方、低温側の屈曲点温度は 567 K と一定である。なお、 $x=0.6\sim 0.7$ の範囲の低温側の屈曲点温度が、 $x=0.8\sim 0.9$ の領域と比べて低下しているように見える。しかし、これは、2液相分離の完了温度が平衡値と判断される 567 K よりも、粘性の効果により、低温側に検出されたと考えられる。その理由は、ガラス形成物質 (Ag_2O および B_2O_3) 濃度が増加した (AgI 濃度が減少した) この濃度領域の液体状態の粘性は、ネットワーク構造の存在ため、非常に大きくなっている。温度低下によりこの粘性はさらに増加する。この粘性の増大は大きな過冷却を引き起こし、2液相分離の完了温度についても、低温側の実験値を与えたと考えられる。この Fig. 7 に示す擬二成分系状態図が Bi-Ga, Li-Na 系など2液相分離領域を持つ状態図と類似していることに気づく。 $(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{O})_y-(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}$ 系融体については、AgI モル分率について、 $x>0.84$ の液体 (今後、AgI rich 融体と呼ぶ) および $x<0.84$ の液体 (今後、 Ag_2O - B_2O_3 rich 融体と呼ぶ) の二種類が、823 K 以下の温度域に存在する、すなわち、二液相分離が存在すると推論することができる。

もし、 $(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{O})_y-(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}$ 系融体の冷却過程に、このような AgI rich 融体と Ag_2O - B_2O_3 rich 融体から構成される二液相分離状態が出現するならば、重力の効果により、密度差に対応して上下二液相に分離した状態が出現するはずである。そこで、上部の電気伝導度を測定できるセル (H 型: Fig. 1B) および下部を測定できるセル (U 型: Fig. 1A) を使用して電気伝導度の測定を実施し、両者を比較した。Fig. 8 に、 α -AgI 微結晶析出ガラスの生成組成に対応した $(\text{AgI})_{0.80}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.15}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.05}$ 融体についての比較を示す。約 790 K 付近から低温側において、電気伝導度に明瞭な差が見られ、温度の低下と共にその差は顕著となっている。これは、低電気伝導性の上部融液と高電気伝導性の下部融液の2液相に分離し、低温になるほど、その分離傾向が強まることを示している。 $(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{O})_y-(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}$ 系においては、ネットワーク構造を持つガラス生成成分

Fig. 8 The comparison between the dc electrical conductivity, σ_{dc} , for $(\text{AgI})_{0.80}-(\text{Ag}_2\text{O})_{0.15}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.05}$ melt measured by the U-type cell and that by the H-type one.

Ag_2O - B_2O_3 を多く含む Ag_2O - B_2O_3 rich 融体よりも、ネットワーク構造を持たない AgI を多く含む AgI rich 融体の電気伝導度のほうが大きい。すなわち、下部融液の電気伝導度を反映する U 型セルの測定値は、密度の大きな AgI rich 融体の電気伝導度に対応している。また、上部融液の電気伝導度を反映する H 型セルの測定値は、密度の小さな Ag_2O - B_2O_3 rich 融体の電気伝導度に対応する。この結果は、 α -AgI 微結晶析出ガラス生成のための出発融体の超急冷過程に2液相分離状態が存在することを示している。

さらに、保持温度の微結晶析出ガラスの性状への影響を比較した Fig. 5 も、 α -AgI 微結晶析出ガラスの生成過程に2液相分離状態が出現することを示している。この保持温度の違いの影響を、2液相分離傾向を示すと考えられる状態図、Fig. 7 に基づいて考察する。より高温の 1223 K における保持からの超急冷過程においては、2液相分離状態の高温側の状態が凍結される。言い換えると、二液相分離領域における滞在時間が短い。すなわち、AgI 相とガラス相からなる2液相への分離があまり進行していない状態が凍結されることが考えられる。その結果、ガラス相が、 α -AgI の周囲に十分に存在した状態が凍結される。このため、 α -AgI から β -AgI への体積膨張を伴う相転移が阻止され、 α -AgI 微結晶析出ガラスが生成される。一方、より低温の 923 K における保持からの超急冷過程においては、2液相分離状態の低温側の状態が凍結される。すなわち、二液相分離領域における滞在時間が長い。その結果、2液相分離が十分に進行し、 α -AgI が十分に発達した状態が凍結される。したがって、ガラス相が α -AgI を十分に取り囲むことができず、体積膨張を阻止することが不可能となる。このため、低温保持からの超急冷では、粗大化した β -AgI を含むガラスが生成される。

5. 結 論

α -AgI 微結晶析出ガラスの生成は組成のみならず超急冷開始時の融体の状態にも依存する。2 液相分離状態の存在は、 α -AgI 微結晶析出ガラスにおける α -AgI 微結晶の析出プロセスの理解に重要である。

SEM 撮影は、北海道立工業試験場において長野伸泰氏、および斎藤隆之氏のご指導の下に実施いたしました。この場を借りまして御礼申し上げます。

文 献

- 1) B. C. H. Steele and A. Heinze: *Nature* **414**(2001) 345.
- 2) K. Funke: *Prog. in Solid State Chem.* **11**(1976) 345.
- 3) M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Saito and T. Minami: *Solid State Ionics* **50**(1992) 273.
- 4) K. Nozaki and T. Itami: *J. Phys: Condens. Matter* **18**(2006) 3617-3627.
- 5) K. Nozaki and T. Itami: *Mate. Trans.* **47**(2006) 251-254.
- 6) K. Nozaki and T. Itami: *Corrected Abstracts of the 2005 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals* (2005) pp. 417.
- 7) T. Muraki, H. Hayashi, T. Kamiyama and Y. Nakamura: *High Temperature Materials and Processes* **18**(1999) 49.
- 8) T. Itami, N. Takahashi and M. Shimoji: *J. Phys. F* **14**(1983) 427.
- 9) T. Masaki, T. Itami, K. Kuribayashi, M. Hinada and K. Kawasaki: *Review of Scientific Instruments* **67**(1996) 2325.
- 10) T. Itami, T. Masaki, K. Kuribayashi, E. Sato, M. Hinada, M. Yamasita and K. Kawasaki: *J. Non-Cryst. Solids* **207**(1996) 375.
- 11) T. Masaki, T. Onogi, K. Ogura, I. Kudo and T. Itami: *J. Non-Cryst. Solids* **207**(1996) 338.