

超イオン伝導ガラス $(AgI)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ ($x=0, 0.1$) の誘電特性

栗田満史・中川紀美雄

岡山理科大学工学部電子工学科

(2003年11月7日 受理)

1. まえがき

電子伝導性を示す特殊な組成を除けば、ガラスの電気伝導はイオンがキャリアとなる電解伝導である。最近、室温において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が見出され、「超イオン伝導ガラス (Super-ionic conducting glass: 以下、SICGと略す)」と呼ばれている。SICGは、①高いイオン導電性の実現が可能、②薄膜化が容易、③化学組成の選択による特性値の制御が容易などの理由から、固体電池のキーマテリアルとして期待は大きく、企業・大学をはじめとする各研究機関で活発な研究開発が行われている¹⁾。現在、室温で非常に高い銀イオン伝導性を示すAgIを含むSICGのイオン伝導のメカニズムが盛んに研究されている。

本研究ではSICGの $(AgI)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) に着目した。この系のガラスではAgIの組成比xの増加によりイオン導電率が指数関数的に増加する²⁾。また、 $x \neq 0$ のとき銀 (Ag) イオンの周囲には酸素 (O) とヨウ素 (I) が配位し、その中でもIに囲まれたAgイオンはガラス中を容易に拡散すると考えられている^{3, 4)}。交流容量法は、平行板試料を、電極で挟むことによりコンデンサを形成し、その電気容量と誘電正接 $D (= \tan \delta)$ の値から誘電特性を求めるもので、可動イオンの拡散メカニズムを調べる方法として有効である。しかし、 $(AgM)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ ($M=I, Br, Cl$) の誘電測定の結果は少ない^{5, 6)}。

本稿では、容量法を用いて熔融法で作製した $(AgI)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ の $x=0, 0.1$ における誘電緩和の基礎データを報告する。その結果、 $x=0.1$ では少なくとも2つの緩和過程が存在することを確認できた。また、その結果より、イオン導電率の評価を行った。

2. ガラスの誘電損失機構と $AgPO_3$ ガラスの単位構造

誘電体に交流電界を印加すると、誘起される分極には一般に位相の遅れ (δ) があり、誘電損失が生じ、熱が発生する。ガラスの誘電損失については、図1に示すような4つの型に分類される損失が観測される⁷⁾。すなわち、(a) 伝導損失 (conduction loss) : 移動性の高い可動イオンが交流電界により比較的長い距離を移動

することによる電気抵抗の損失で、誘電分散は起こらない。(b) 移動損失 (migration loss) : 交流電界によって可動イオンが短い距離を往復するときに電気双極子を形成し、その双極子が向きを変えることによる損失で、緩和型吸収が観測される。(c) 変形損失 (deformation loss) : ガラス網目構造が小変位することによる損失で、マイクロ波領域で緩和型吸収が観測される。(d) 振動損失 (vibration loss) : イオンの熱振動と共鳴することによる損失で、遠赤外域で共鳴吸収が観測される。

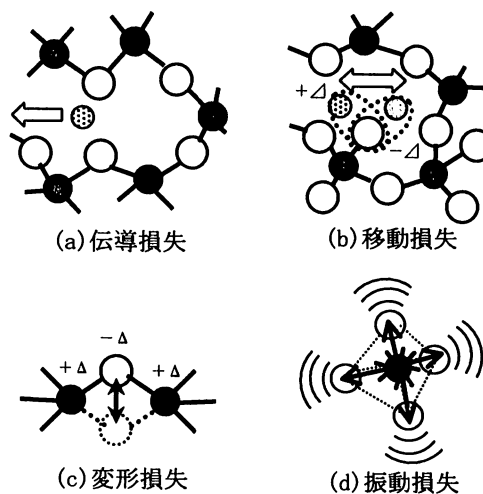


図1. ガラスにおける誘電損失機構

○, ● はガラスの網目構造を構成するアニオンとカチオン、⊙ は可動性イオンを表す。

一方、図2に示すように、 $AgPO_3$ ガラスのP-O-Ag結合には架橋酸素 (α)、非架橋酸素 (β) の他に2重結合酸素 (γ) があると考えられている。また、AgIが添加されるに従って非架橋酸素 (β) が増え、ガラス構造が開放的になると考えられている^{4, 8, 9)}。これらのことから、室温で数kHzから数MHzの交流電界を $AgPO_3$ ガラスに印加すると、Agイオンの移動損失による誘電分散が起きることが期待され、また、Debye型緩和からずれた複数の緩和をもつブロードな誘電損失曲線が観測されるものと考えられる。

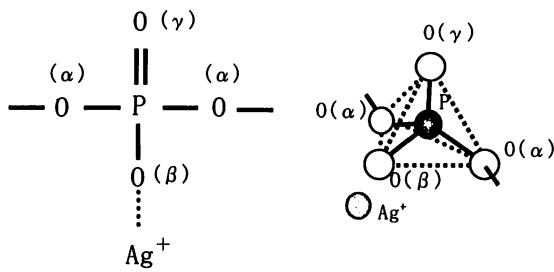


図2 AgPO₃ガラス網目構造中のP-O-Ag結合とPO₄四面体

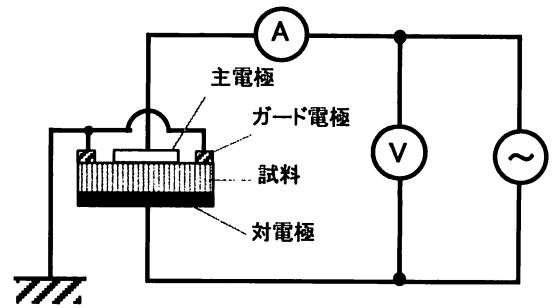


図3 Agilent16451Bの測定治具及び3端子測定の概略図

3. 実験方法

3-1 試料作製

出発原料粉末としてAgNO₃、NH₄H₂PO₄およびAgI (レアメタリック社製)を用いた。これらの粉末を所定のモル比に混合し、大気雰囲気下600℃で数時間加熱した後、融液をアルミ板上でプレス急冷して大きさφ10mm×1.5mm程度のペレット状のガラス試料を作製した。

3-2 試料研摩

試料を円柱形治具に固定し、粒径9μmの炭化ケイ素研磨剤で#2000まで平行研摩した。測定用試料の厚さを0.670mm(x=0)、0.635mm(x=0.1)とした。尚、試料の厚さはマイクロメータで測定した。

3-3 誘電緩和測定

表面研摩・洗浄した試料を図3に示すようなAgilent16451Bの測定治具の電極面(主電極φ5mm)に平行にセットし、インピーダンスアナライザ4294Aで測定した。尚、測定は、交流3端子法を用い、測定電圧は500mVで、1kHzから30MHzまでの周波数を対数掃引して行った。また、測定ケーブルや治具の容量、抵抗による影響があるために、オープン、ショートならびにロード補正を行った測定値をデータとした¹⁰⁾。

4. 実験結果および考察

4-1 SiO₂とAgPO₃ガラスの誘電特性の比較

図4(a)、(b)、(c)に誘電特性におけるイオン伝導の効果を検討するため、市販の石英(SiO₂)ガラスとAgPO₃ガラス(x=0)の誘電損失角δ(=tan⁻¹D)、複素比誘電率ε_r^{*}(=ε_r'-jε_r'')の実部ε_r'並びに、虚部ε_r''の角周波数(ω=2πf)依存を示す。

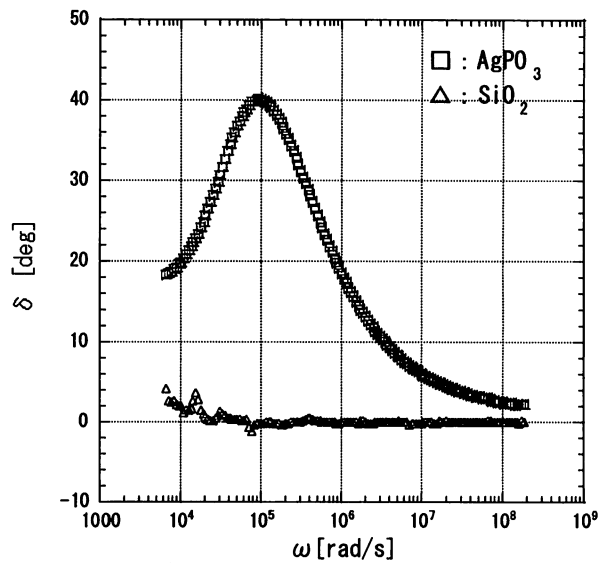
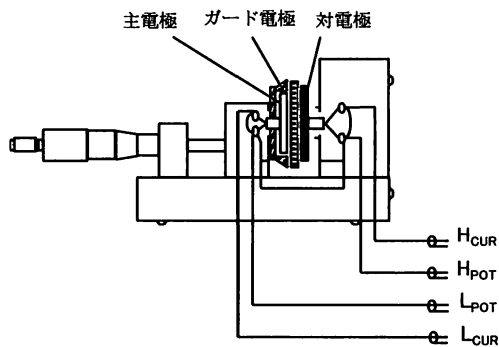


図4(a). SiO₂ガラスとAgPO₃ガラスの誘電損失角δ

図4(a)より、SiO₂ガラスではδの値は小さく、ω(1kHz ≤ f ≤ 30MHz)に依存しないことがわかる。イオン導電性AgPO₃ガラスではδの値はωに関係があり、大きな値をとることがわかる。これは、誘電損失があることを表している。

図4(b)、(c)より、石英ガラスではε_r'、ε_r''の値はωに依存せず、AgPO₃ガラスのその値に比べて小さいことがわかる。AgPO₃では実部ε_r'に極大や極小が現れず、ωが高くなるにつれて単調に減少した後、一定の値(ε_r' ≈ 10.2)をとることがわかる。この誘電分散は、



外部電界に伴うガラスネットワークのPO₄チェーン(基本構造単位PO₄四面体の頂点酸素)からのAgイオンの相対変位に起因する緩和によるもの(図1(b)、図2を参照)と考えられる。一方、虚部 ϵ_r'' のスペクトルは幅の広いピークになっており、そのピーク周波数($f_m = \omega_m / 2\pi$)は5kHz程度であることがわかる。

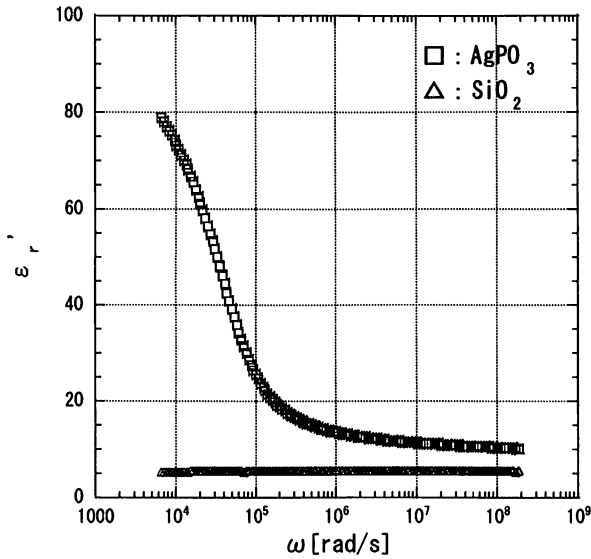


図4(b). SiO₂ガラスとAgPO₃ガラスの ϵ_r'

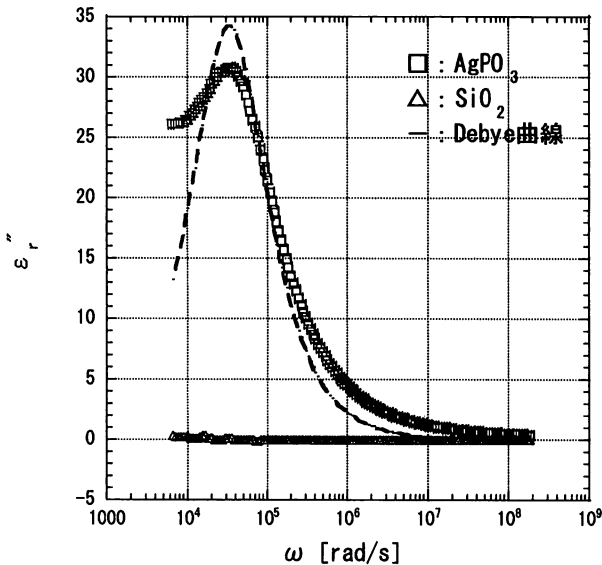


図4(c). SiO₂ガラスとAgPO₃ガラスの ϵ_r''

今回、 ϵ_r'' のスペクトルの半値幅を評価するために、式(1)のようなDebye型緩和を仮定し、パラメータフィッティングを行った。

$$\epsilon_r''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (1)$$

ここで、 ω は角周波数で、 ϵ_s は $\omega \rightarrow 0$ のときの、 ϵ_∞

は $\omega \rightarrow \infty$ のときの比誘電率、 τ は緩和時間である。図中(c)の破線は ϵ_∞ の値を10.2としたDebye型緩和の理論曲線である。図4(c)からわかるように、AgPO₃ガラスの $\epsilon_r''(\omega)$ は理論曲線より半値幅がいくらか広がり、Debye型からずれている。このずれの原因は、単一指数関数型で記述できない緩和(緩和時間の分布:例えばHaviliak-Negami型緩和)が存在するためである¹¹⁾。また、その物理的な要因として、Agイオンが複雑なランダムネットワーク構造の影響を受けながら徐々に緩和していることが考えられるが、その詳細は現在考察中である。

これらのことは、試料におけるイオン伝導の違いによって誘電特性が異なり、AgPO₃の誘電分散が移動損失に基づく複雑な緩和型吸収であることを示唆している。

4-2 (AgI)_{0.1}-(AgPO₃)_{0.9}ガラスの誘電特性

次に、図5(a)、(b)に $x=(0, 0.1)$ の違いによる ϵ_r' の f 依存性を示す。図5(a)からわかるように、 $x=0.1$ においても実部 ϵ_r' に極大や極小が現れず、 f が高くなるにつれて徐々に減少した後、一定の値($\epsilon_\infty \approx 12.5$)をとる緩和型の誘電分散を生じる。

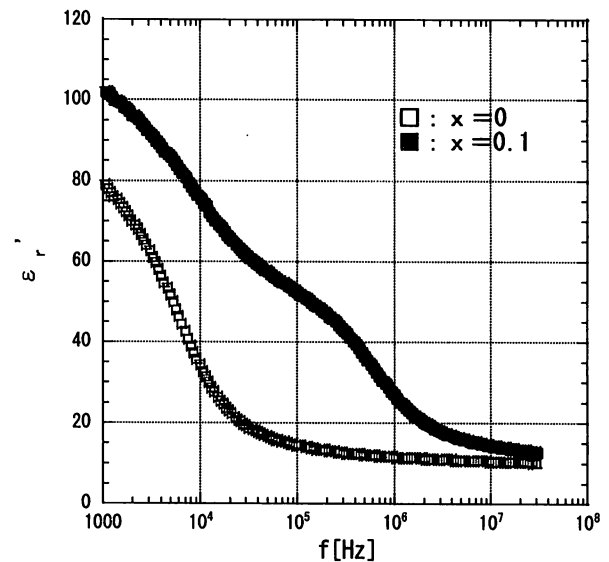


図5(a). $x=0$ と $x=0.1$ の違いによる(AgI)_x-(AgPO₃)_{1-x}ガラスの ϵ_r'

図5(b)から、 $x=0$ のガラスは少なくとも1つの f_m をもつスペクトルであるのに対し、 $x=0.1$ のガラスは少なくとも2つの f_m をもった誘電緩和があることがわかる。また、 $x=0.1$ ではイオン導電率の増加に伴い、 f_m は、 $x=0$ の値より2桁程度高周波側にシフトし、519kHzになる。この高周波側のピーク周波数は0イオンと1イオンに囲まれたサイトで拡散している平均緩和時間 $\tau_a (= 1/f_m)$ に依存しているものと考えられる。以上のことから、2つの ϵ_r'' のピークが存在する原因

は、2つのタイプのイオン運動がガラス中に存在していることが示唆され、1つはAgイオンとPO₄チェーンから形成された局所的な運動と、もう一つは高速拡散のAgイオンの運動から成ることが考えられる。

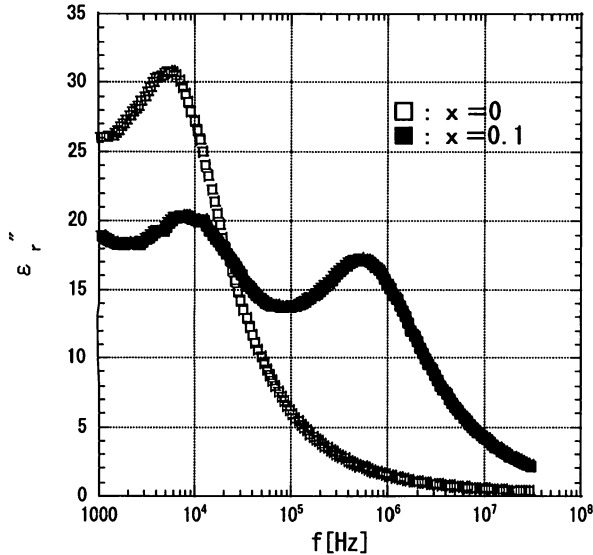


図5 (b). $x=0$ と $x=0.1$ の違いによる $(AgI)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ ガラスの ϵ''

4-3 イオン伝導と誘電緩和

現象論的に、ガラスの電気伝導度は常に低周波誘電分極を伴うことから、ガラスの直流伝導度とイオン伝導度に付随して観測される誘電緩和の間に密接な関係があることが知られている¹⁾。SICGにおける直流イオン伝導度 σ_{dc} の評価には、式(2)を用いた。

$$\sigma_{dc} = p \epsilon_0 \epsilon_\infty / \tau_a = p 2\pi f_m \epsilon_0 \epsilon_\infty \quad (2)$$

ここで、 τ_a は平均緩和時間、 $\epsilon_0 (=8.854 \times 10^{-12} [F/m])$ は真空中の誘電率、 $f_m (=1/\tau_a)$ は誘電緩和吸収のピークでの周波数であり、 p は相関係数で混合アルカリガラスなどを除くとほぼ1である。表1は誘電スペクトルのデータから見積もった誘電特性の値と、 $p=1$ として σ_{dc} を求めた値をまとめて示したものである。表1より、AgI添加により σ_{dc} が大きな値を示すことがわかる。また、この値は σ_{dc}^* の文献値とほぼ一致することがわかった。

表1 $(AgI)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ における誘電特性と直流伝導度

x	ϵ_∞	f_m [Hz]	σ_{dc} [S/m]	σ_{dc}^* [S/m]
0	10.2	5.63×10^3	3.21×10^{-6}	9.9×10^{-6}
0.1	12.5	5.19×10^5	3.61×10^{-4}	9.0×10^{-4}

ここで、 σ_{dc}^* は電気伝導測定による σ_{dc} の文献値を表す。

5. むすび

$(AgI)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ ガラスの $x=0$ 、 $x=0.1$ の違いによるAgイオンの拡散過程の影響を調べるために、誘電緩和測定を試みた。ガラス中のAgIの有無により、Agイオンの拡散過程に顕著な影響が現れることを実験的に示した。この結果は、AgI添加により、SICGの高イオン導電性の実現を保證しており、高速緩和のAgイオンが増加していることが示唆される。

今後の課題としては、物理的に意味のある緩和モデル(例えば、Kohlrausch-Williams-Watts型緩和モデル等)を用い測定データの誘電緩和のフィッティング解析・評価を行うことであるが、これは将来の課題としたい。また、 $(AgM)_x-(AgPO_3)_{1-x}$ ($M=Br, Cl, x=0.1$)について誘電測定を行い、その緩和過程を調べていく予定である。

謝辞 日ごろご鞭撻を頂く本学理学部若村国夫教授に深謝する。また、本研究を進めるに当り実験に協力してくれた本学卒業生の亀田和紀君、北井豊和君に感謝する。

参考文献

- 1) 山根正之ほか編：ガラス工学ハンドブック，朝倉書店(1999)。
- 2) C. Roussenlot, J. P. Malugani, R. Mercier *et. al.* : Solid State Ionics 78, pp211-221(1995)。
- 3) Y. Kowada, H. Adachi, M. Tatumisago, T. Minami: J. Non-Cry st. Solid 232-234, pp497-501(1998)。
- 4) 白石浩司：AgPO₃ガラス中のAgIの構造とPASスペクトル，岡山理科大学修士論文(2002)。
- 5) M. B. M. Mangion and G. P. Johari : Phys. Chem. Glasses. 29, pp225-234(1988)。
- 6) 小林比呂志：固体物理, 36, pp11-18(2001)。
- 7) 作花済夫ほか編：ガラスハンドブック，朝倉書店(1975)。
- 8) 作花済夫：ガラス科学の基礎と応用，内田老鶴圃(1997)。
- 9) H. Takahashi, E. Matsubara, Y. Waseda: J. Materials Science, 29, pp2536-2540(1994)。
- 10) アプリケーションノート380-3, アジレント・テクノロジー社(2000)。
- 11) 高安秀樹編：フラクタル科学，朝倉書店(1993)。

Dielectric Properties of the AgPO_3 and $(\text{AgI})_{0.1}(\text{AgPO}_3)_{0.9}$ superionic glasses

Mitsufumi KURITA and Kimio NAKAGAWA

Department of Electronics, Faculty of Engineering,

Okayama University of Science

Ridai-cho 1-1, Okayama 700-0005, Japan

(Received November 7, 2003)

The dielectric constants of $(\text{AgI})_x - (\text{AgPO}_3)_{1-x}$ glasses have been measured for $x=0$ and $x=0.1$ in frequency range of 1-30000 kHz at room temperature. The real and imaginary parts of the dielectric constants show considerably different behaviors from those of non-ionic conductive glass SiO_2 . The frequency dependencies of the dielectric constants for $x=0$ and 0.1 show two humps or shoulders rapidly increasing in the higher frequency region. From those behaviors, we suggest a small relaxation time for Ag^+ -ions in the AgPO_3 glass.