

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：53401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871035

研究課題名(和文) 融体におけるガラス化及び結晶化に伴う輸送過程の微視的機構

研究課題名(英文) The microscopic mechanism of transport processes accompanied by vitrification and crystallization of the melt

研究代表者

池田 昌弘 (Ikeda, Masahiro)

福井工業高等専門学校・一般科目(自然系)・講師

研究者番号：80597667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：粘性に対する結合強度・配位数揺らぎ(BSCNF)モデルが、VFT則に帰着することを見出した。当モデルから定義される協同運動性を示す量NBがガラス転移温度近傍で拡散係数と関連することを示した。固体電解質が示すイオン伝導度の非アレニウス性に対する表式をBSCNFモデルの拡張により提案し、6配位-4配位の構造変化が生じるイオン度の閾値からの逸脱が揺らぎと相関があることを明らかにした。また本課題では、シリカガラスの失透化が、アルカリ金属化合物の接触下でどう進行するかを実験的側面から探求した。900 から1000 付近の失透深度の変化率が、SiO₂結晶相の構造変化と密接に関連していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：It was found that a model of viscosity, the bond strength-coordination number fluctuation (BSCNF) model, reduces to the VFT law. It was shown that in terms of the model, a quantity NB, which gives the degree of cooperativity, is related with the diffusivity. We proposed a model for the non-Arrhenius ionic conductivity in solid electrolytes based on the BSCNF model. However, its meaning was extended to the ionic transport in solid state. According to the current model, the degree of a deviation in ionicity from the borderline that demarcates between the six-fold and four-fold coordinated compounds is correlated with the fluctuations in both the bond strength and the coordination number. In the present study, our group also tackled the problem of devitrification in silica glass with the contact of alkali metal compounds. The result suggested that the variation in the devitrification depth around 900 °C and 1000 °C is associated with the structural change that might occur in SiO₂ crystal.

研究分野：無機工業材料

キーワード：非晶質 結晶 拡散 イオン伝導 失透

1. 研究開始当初の背景

我々の現代社会はガラスに関連する数多くの工業材料に多大な恩恵を受けているが、ガラス転移や結晶・非晶質間遷移など、それら基礎物性に対する理解は十分ではない。本課題に着手するまでに、報告者は共同研究者が過去に提案していた粘性モデルの拡張を試みており、モデルの発展可能性を示してきた。Strong系からFragile系までの液体の粘性挙動を系統的に説明するそのモデルにおいて（後に、結合強度・配位数揺らぎモデルと命名）パラメーター間の相互関係を見出し、非アレニウスの挙動に対する新しい理解の仕方を提案してきた。また本研究の開始当初、イオン拡散、局所構造の再配置、等の観点から研究協力者と討議した結果、協力者がそれまでに行っていたシリカガラスの失透現象に関する実験的研究といくつかの接点や類似点が浮き彫りになった。NaCl結晶片の接触下でシリカガラスの失透過程を観測すると、その失透深度の温度依存性に2つの明瞭な活性化領域がみられる。この深度の温度変化が著しく変わる特徴的溫度付近を詳しく調べることで、非アレニウスの挙動が広い温度範囲で現れることがまずは予想された。

2. 研究の目的

(1) 融点やガラス転移温度等のガラスの特性温度付近にみられる物性値を調べ、ガラス形成過程と結晶化過程の関係性を明らかにする。Stokes-Einstein則やNernst-Einstein則などの従来から用いられてきた輸送特性に対する理論的枠組みによる微視的描像が、当該粘性モデルの観点からどのように見直されるか検討する。

(2) 非アレニウス性の起源について、結合論的観点から理解を試みると共に、現象をモデル化する。それにより、液体状態から、またガラス状態からの温度変化の両過程にみられる輸送特性を理解する。

(3) 失透に伴うシリカガラス中の結晶相の構造変化とアルカリ金属元素の内部拡散との関係を理解する。また様々な条件下で測定を行い、シリカガラスの失透抑制に最適な条件を探る。

3. 研究の方法

当該研究内容では、数値計算を駆使し主に理論的な手法により研究が進められた。結晶化に関する内容については実験研究をベースとし、ガス置換対応の常用最高温度1200の電気炉を用いた。試料分析は、SEM、XRDを用いて表面観察並びに結晶性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) BSCNFモデルは、ある条件下でVogel-Fulcher-Tammann (VFT) 則に帰着することを見出した。この発見により、経験的VFTパラメーターに対して新たな解釈が与えられた。有効活性化エネルギーに相当する B_{VFT} は構

造単位間の平均結合エネルギーに、Vogel温度 T_0 はその揺らぎに直接対応する。VFT方程式は多くの研究で用いられてきた経緯がある。本研究でVFTパラメーター間の意味付けを明らかになったことから、得られた知見は物質探索の際の一つの指針となり得る。

(2) Fragile系の分子性液体における協同運動性に関して、BSCNFモデルの観点から協同運動に関わる構造単位の数 N_B を求めた。また、物質を構成する基本構造単位を想定し、ガラス転移温度におけるその特徴的な長さを算出した。その結果、1~3 nm程度となることが分かった。

(3) ガラス転移温度付近での拡散係数 D と協同運動性を表す N_B の関係を調べた。以前の研究で両者の間の関連性が指摘されたが、本研究でも概ねその関係は認められた。イオン伝導をつかさどるイオン拡散と N_B の間においても、Nernst-Einstein則の観点から上記の関係は整合性がある。これら結果から、イオン拡散は分子間の結合の形成と解離を経て駆動されるという描像が示唆される。

(4) 固体電解質が示すイオン伝導度について、BSCNFモデルを拡張することで固体中の非アレニウス型イオン伝導に対する表式を得た。このモデルによるとイオン伝導度の非アレニウス性は、イオン拡散経路上に異なる結合状態のサイトが存在することに起源をもつ。また2元化合物において6配位-4配位の構造変化が生じるイオン度の閾値からの逸脱の度合いは、結合力ならびに配位数の揺らぎと相関をもつことが明らかになった。また、銀系イオン伝導体とペロブスカイト構造をもつリチウム系イオン伝導体では、互いに異なる相関を示すことも分かった。

(5) ガラス転移域を跨るGe-Se系の弾性と粘性の関係について考察した。体積弾性率の温度依存性を用いてDyreのShovingモデルを適用した結果、ガラス状態からの加熱過程で振る舞う粘性率は、ガラス転移点を跨り液体側まで、体積弾性率を用いて記述されるShovingモデルでよく再現されることが分かった。またBSCNFモデルの解析から、Se過剰の組成域で、Geのドーピング量が増加するに従って系統的に結合強度が増すことが本研究で示唆された。

(6) アルカリ金属化合物の接触下でシリカガラスの失透(結晶化)の進行過程を実験的側面から探求した。900~1000の温度範囲において、失透深度の変化率がSiO₂結晶の構造変化と密接に関連していることを示唆する結果を得た。また、微量のH₂OがNaClの分解を促進し、シリカガラスと反応し易い状況を形成していることも分かった。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Elastic properties and activation energy profiles of viscosity in Ge-Se system across the glass-transition range, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.431, 査読有, 2016, 52-56.

Yohei Okada, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Non-Arrhenius ionic conductivity in solid electrolytes: A theoretical model and its relation with the bonding nature, *Solid State Ionics*, Vol.281, 査読有, 2015, 43-48.
Masaru Aniya, Masahiro Ikeda, Sahara, Jean Leopold Ndeugueu, Development of a model for analyzing the temperature dependence of the viscosity of ion conducting polymers and ionic liquids, *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol.39, 査読有, 2014, 6627-6633.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Ionization condition scaled with molecular cooperativity in ionic liquids-lithium salt mixtures, *Proc. 14th Asian Conf. Solid State Ionics (ACSSI-2014 Singapore)*, 査読無, 2014, 207-216.

Yohei Okada, Sahara, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A model for the non-Arrhenius ionic conductivity on solid electrolytes, *Proc. 14th Asian Conf. Solid State Ionics (ACSSI-2014 Singapore)*, 査読無, 2014, 130-137.

Masaru Aniya, Masahiro Ikeda, Analysis of cooperativity in metallic glass forming liquids, *Mater. Sci. Forum*, Vol.783-786, 査読有, 2014, 1889-1894.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Analysis of the ionic conductivity in lithium salt-containing ionic liquids based on the bond strength-coordination number fluctuation model, *Solid State Ionics*, Vol.262, 査読有, 2014, 476-481.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A relationship between diffusivity and cooperativity of supercooled liquids in the proximity of glass transition, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.383, 査読有, 2014, 44-48.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Understanding the Vogel-Fulcher-Tammann law in terms of the bond strength-coordination number fluctuation model, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.371-372, 査読有, 2013, 53-57.

Masaru Aniya, Masahiro Ikeda, A study

on the correlation between fragility and cooperativity in wide class of glass-forming substances, *Physics Procedia*, Vol.48, 査読有, 2013, 113-119.

[学会発表](計40件)

池田昌弘, 安仁屋勝, 広い温度領域にわたる高分子および分子性液体の緩和時間: アレニウス - 非アレニウス型挙動の記述, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月22日, 東北学院大学

岡田陽平, 池田昌弘, 安仁屋勝, 非アレニウス型イオン伝導度を示す物質の分類, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月21日, 東北学院大学

Masaru Aniya, Yohei Okada, Masahiro Ikeda (Invited), A Theoretical Model for the Non-Arrhenius Ionic Conductivity of Solid Electrolytes, EMN Meeting on Ceramics, 25 January 2016, Hong Kong (China).

岡田陽平, 池田昌弘, 安仁屋勝, 固体電解質における非アレニウス型イオン伝導度: 理論的モデル及び結合性との関係 II, 第41回固体イオニクス討論会, 2015年11月25日, 北海道大学

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya (Invited), Non-Arrhenius Transport Property in Glass-Forming Materials, ISAMMDoF 2015, 2nd International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degree-of-Freedom, 3 November 2015, Kumamoto (Japan).

Yohei Okada, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A Theoretical Model for the Non-Arrhenius Ionic Conductivity in Solid Electrolytes, ISAMMDoF 2015, 2nd International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degree-of-Freedom, 2 November 2015, Kumamoto (Japan).

Takafumi Morishita, Eita Hirano, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Configuration Entropy of Polymer Electrolytes: Evaluation based on the Bond Strength-Coordination Number Fluctuation Model, ISAMMDoF 2015, 2nd International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degree-of-Freedom, 2 November 2015, Kumamoto (Japan).

Masaru Aniya, Masahiro Ikeda (Invited), Degree of Cooperativity in the α -Process and its Relation with the Diffusivity in Polymers and Molecular Liquids, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), 15 October 2015, Qinhuangdao (China)

Naohiro Horii, Nobu Kuzuu, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Devitrification of Chlorine-Containing Silica Glass, PNCS-XIV, 14th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 25 September 2015, Niagara Falls, NY (USA)

池田昌弘, 安仁屋勝, 超イオン導電相における蛍石型結晶のイオン伝導度に対するモデル, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 19 日, 関西大学

平野詠大, 池田昌弘, 安仁屋勝, イオン導電体における拡散係数とグリューナイゼン・パラメータ, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 19 日, 関西大学

Naohiro Horii, Nobu Kuzuu, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Phase Transition of Silica Crystal and Impurity Distribution in the Devitrification of Silica Glass, EM-NANO 2015, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 18 June 2015, Niigata (Japan)

岡田陽平, 池田昌弘, 安仁屋勝, 固体電解質におけるイオン伝導度のアレニウス - 非アレニウス転移, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 23 日, 早稲田大学

池田昌弘, 安仁屋勝, ガラス転移域を跨る Ge-Se 系の弾性と粘性, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 22 日, 早稲田大学

堀井直宏, 桑名秀太, 高野真也, 葛生伸, 池田昌弘, 安仁屋勝, 青山義弘, 野村保之, 反応雰囲気気体がシリカガラスの失透に及ぼす影響 (II), 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日, 東海大学

Masaru Aniya, Masahiro Ikeda (Invited), Medium Range Structure, Ionic Conductivity and Fragility of Superionic Glasses, EMN Meeting on Ceramics, 28 January 2015, Florida (USA)

岡田陽平, Sahara, 池田昌弘, 安仁屋勝, 固体電解質における非アレニウス型イオン伝導と結合性, 第 120 回日本物理学会九州支部例会, 2014 年 12 月 6 日, 崇城大学

岡田陽平, 池田昌弘, 安仁屋勝, 固体電解質における非アレニウス型イオン伝導度: 理論的モデル及び結合性との関係, 第 40 回固体イオニクス討論会, 2014 年 11 月 16 日, 東京工業大学蔵前会館

堀井直宏, 寺岡智巳, 葛生伸, 池田昌弘, 安仁屋勝, 青山義弘, シリカガラスの失透に対する反応雰囲気気体の影響, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日, 北海道大学

池田昌弘, 安仁屋勝, AgI 系イオン伝導性

ガラス形成液体における粘性の非アレニウス - アレニウス型転移, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 9 日, 中部大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 昌弘 (IKEDA MASAHIRO)

福井工業高等専門学校 一般科目教室 (自然科学系) 講師

研究者番号: 80597667