論文

CuCl-CuI-P₂O₅ 系ガラスの電気的性質

土谷 敏雄・山川 宏*

(東京理科大学基礎工学部材料工学科, 278 千葉県野田市山崎 2641)
(*東京理科大学理工学部工業化学科, 278 千葉県野田市山崎 2641)Electrical Properties of the Glasses in the System CuCl-CuI-P₂O₅

Toshio TSUCHIYA and Hiroshi YAMAKAWA*

(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Industrial Science and Technology,
Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278
*Department of Chemical and Industry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

Cuprous ion-conducting glasses were prepared in the system CuCl-CuI-P₂O₅. These glasses had high ionic conductivities of 10^{-4} to 10^{-3} S cm⁻¹ at room temperature. The conductivities of these glasses increased with increasing CuI content. The ratio $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+})$ and the mobility of cuprous ion were measured to clarify the relation between CuI content and ionic conductivity. Both the ratio $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+})$ and the mobility of cuprous ions in these glasses increased with increasing CuI content. The conductivities of these glasses depended on both concentration and mobility of cuprous ions. Therefore, the conduction mechanism in these glasses was considered to be the diffusion path model. Glass transition temperature decreased with increasing CuI content. Infrared spectra and laser Raman spectra were measured to study structure of these glasses. The results showed that Cu^+ , Cu^{2+} , Cl^- , and I^- ions are not involved glass network but existed as simple ions in these glasses and these glasses shows open structure with increasing CuI content. [Received February 2, 1990; Accepted May 24, 1990]

Key-words : High ionic-conducting glass, Cu⁺ ion conductor, Oxyhalide glass, Solid electrolytes, Electrical properties

1. 緒 言

非常に高いイオン導電率を持つ超イオン伝導体は、固体電池用電解質、燃料電池、表示素子用材料、センサー材料、キャパシタ材料などへの応用が期待されている。このような材料がガラスとして得られるならば、結晶体とは異なり粒界を持たず、均質で等方性で、成形が容易であり、薄膜化も比較的容易であるといったガラス特有の性質を生かした材料の開発が可能となる。更にガラスは開放的構造をとるため結晶に比べてイオン導電率が大きくなることも確認されており、超イオン伝導ガラスの研究の大きな発展が期待されている。

これまでは Ag⁺ 及び Li⁺ を荷電担体とするガラスについて多くの研究がなされ、特に Ag⁺ イオン伝導ガラスにおいては、AgI-Ag₂O-MoO₃ 系、AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系で 25°C における導電率が 10^{-2} (S/cm) のオーダーに達するという報告もされている^{1)~3)}。しかし、Ag⁺ イオンの場合原料のコストが高いなどの問題がある。

そこで最近 Ag⁺ イオンと同様な d¹⁰ という電子配置をもち、更に Ag⁺ イオンよりもイオン半径の小さい Cu⁺ イオンを荷電担体とするガラスが研究され始めた^{4)~6)}。また、室温で現在、最も高いイオン導電率を示

す固体として、Rb₄Cu₁₈I₇Cl₁₃ 中の Rb の一部を K で置換したものが報告されており⁷⁾、その Cu⁺ イオン導電率は 4.7×10^{-1} (S/cm) にも達するといわれている。このようなことから Cu⁺ イオン伝導ガラスへの期待が高まっている。しかし Cu⁺ イオン伝導ガラスは作製が困難であること、銅はガラス中で 1 価のみで存在するより 1 価と 2 価の共存系になる場合が多いことなどまだ未解決の問題が多い。そこで本研究では、CuCl-CuI-P₂O₅ 系ガラスを作製し、このガラスの直流導電率及びそのほかの物性を測定し、物性への Cl⁻ イオン及び I⁻ イオンの導入の影響について検討した。

2. 実験方法

出発原料として、CuCl, CuI (いずれも和光純薬工業製, 95.0%) 及び P₂O₅ (和光純薬工業製, 98.0%) を用い、ドライボックス中で、所定量を秤量した後、乳鉢中で混合した。この原料の混合物をアルミナ製のふた付きるつばに移し、乾燥窒素雰囲気下の管状炉で、900°C で 30 分間熔融した。その後、融液をステンレス板上に流し出し、すばやく上からステンレス板で挟み込むことにより急冷して、厚さ 3~4 mm の円板上のガラスを得た。

このガラス試料を研磨し、三電極配置に金蒸着しこれを電極として直流導電率測定用試料とした。また熱膨張の測定試料は同様にして得た融液をステンレス製の円柱型の型に流し込むことにより急冷して、直径約5 mmの円柱状のガラスを得た。このガラス試料を長さ約10 mmに研磨することにより作製した。

ガラス化範囲の決定は、得られた試料を粉碎し、理学電機製ガイガーフレックス CN 2013 型 (CuK α) を用いた粉末X線回折分析により行った。直流導電率は、安藤電気製恒温槽付固体用電極 SE-1 型に試料をセットし、タケダ理研製 TR-8641 エレクトロメーターを用いて、30 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$ C の範囲で、電流電圧法で測定を行った。この測定において、定電圧を印加した瞬間における電流値を用いて試料の抵抗を算出した⁸⁾。熱膨張の測定は理学電機製熱機械分析装置 TMA 8140 により、圧縮荷重法の原理を用いて示差膨張方式で行った。赤外吸収スペクトルの測定は、島津製作所製赤外分光光度計 IR-440 を用いて KBr 錠剤法によって行った。レーザーラマンスペクトルの測定は、日本電子製レーザーラマン分光光度計 JRS-400 D を用いて測定した。ハロゲンイオンの含有量の分析は、硝酸銀水溶液による重量分析により行った。Cl $^{-}$ イオンと I $^{-}$ イオンが共存する場合は AgCl と AgI の混合物として沈殿させ秤量し、その後アンモニア水により AgCl のみを溶解させ AgI を秤量して、それぞれの存在量を求めた。また、銅の価数分析は PAN 指示薬 (同仁化学製) を用いたエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (同仁化学製 99.5%) 水溶液による滴定により行った。

3. 結果及び考察

3.1 ガラス化範囲の決定

図1に CuCl-CuI-P₂O₅ 系ガラスのガラス化範囲を示

Fig. 1. Glass-forming region in the system of CuCl-CuI-P₂O₅.

● : Glass, ■ : Crystal, ▲ : Glass and Crystal.

した。図中の●印はガラス、▲印はガラス中に結晶成分を含んでいるもの、■印は結晶であったことを示す。●印の組成については、熱膨張の測定を行いガラス転移点を持つことを確認した。▲印の組成については、粉末X線回折分析により非晶質特有のハローパターンと結晶

(CuCl) によるシャープなピークの両方が見られた。■印の組成についてはハローパターンは見られず結晶 (CuI) によるピークのみが見られた。

3.2 Cl $^{-}$ イオン、I $^{-}$ イオンの定量結果

表1に Cl $^{-}$ イオン、I $^{-}$ イオンの定量結果を示した。表中の値は、バッチ組成に対する分析値を比で表した。このようにすべての組成で、Cl $^{-}$ イオンは約70%、I $^{-}$ イオンは約80%、分解せずにガラス中に存在していることが認められた。

3.3 直流導電率の温度及び組成依存性

図2に a CuCl-(40- a)CuI-60P₂O₅ 系ガラスの直流導電率の温度及び組成依存性を示した。このようにすべての組成において、温度の上昇に従い導電率は増加し、アレニウス式を満足した。また a の減少に従い導電率は上昇した。

図3に b CuCl-(50- b)CuI-50P₂O₅ 系ガラスの直流導電率の温度及び組成依存性を示した。この組成においても先の系と同様に、温度の上昇とともに導電率は上昇し、アレニウス式を満足した。そして $b=10\sim50$ (mol%) の組成範囲で b の減少に従って導電率は上昇した。 $b=$

Table 1. Quantitative analysis value of Cl $^{-}$ ions and I $^{-}$ ions.

COMPOSITION	Cl $^{-}$ _{anal} /Cl $^{-}$ _{batch}	I $^{-}$ _{anal} /I $^{-}$ _{batch}
$a = 0$	—	0.78
$a = 10$	0.69	0.79
$a = 20$	0.70	0.74
$a = 30$	0.68	0.83
$a = 40$	0.66	—
$b = 0$	—	0.78
$b = 10$	0.69	0.82
$b = 20$	0.71	0.86
$b = 30$	0.74	0.82
$b = 40$	0.70	0.83
$b = 50$	0.77	—

Fig. 2. Temperature dependence of conductivity in the glasses of $a\text{CuCl}-(40-a)\text{CuI}-60\text{P}_2\text{O}_5$.

Fig. 3. Temperature dependence of conductivity in the glasses of $b\text{CuCl}-(50-b)\text{CuI}-50\text{P}_2\text{O}_5$.

10の組成が $b=20$ の組成に比べて導電率の上昇がほとんど見られないのと、 $b=0$ の組成が著しく導電率が低下したのは、 $b=0$ と $b=10$ の組成は図1に示したとおり、ガラス化範囲外の組成で、結晶化したために、ガラスのような開放的構造をとらず、構造が密なので Cu^+ イオンが移動しにくいからであると考えられた。ガラスのほうがその結晶化物よりも導電率が高いという現象はイオン伝導体の一つの特徴であり電子伝導と対照的である。

Fig. 4. Composition dependence of activation energy for conduction.

また、 $40\text{CuCl}-60\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスを除く他の試料において、直流電圧を加えた際に時間経過に従って電流値が小さくなっていくというイオン伝導体に特徴的な充電電流が観察されたことから、イオン伝導が支配的であると考えられた。

3.4 直流伝導の活性化エネルギー

図4に直流伝導の活性化エネルギーの組成依存性を示した。このようにガラス化範囲内の組成においては、両系で CuCl の導入量が増加するのに従って活性化エネルギーの値は大きくなった。また、結晶を含めたすべての組成においても、直流導電率の組成依存性に対応する結果が得られた。この活性化エネルギーは Cu^+ イオンがガラス中を移動するのに必要なエネルギー、つまりネットワーク中を通りぬけるのに必要なエネルギーである。含有するハロゲンイオンの Cl^- と I^- を比較するとイオン半径が小さい Cl^- イオンが減少し、大きい I^- イオンが増加すると、ネットワークがより開放的になり、 Cu^+ イオンが移動できる空間が大きくなるために、 Cu^+ イオンが移動しやすく、活性化エネルギーが小さくなるものと考えられた。

3.5 銅イオンの価数比の組成依存性

図5に両系の銅イオンの価数比 $[R = \text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+})]$ の組成依存性を示した。両系ともに CuCl の導入量が増加するに従って価数比が小さくなる傾向が認められた。また、 P_2O_5 の導入量が 50 mol% の系の方が、60 mol% の系に比較して Cu^+ イオンの存在比が大きくなることが認められた。

3.6 直流導電率の価数比依存性

図6、図7に直流導電率の価数比依存性を示した。両

Fig. 5. Composition dependence of $R[\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+})]$ ratio.

Fig. 6. $R[\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+})]$ ratio dependence of conductivity in the glasses of $a\text{CuCl}-(40-a)\text{CuI}-60\text{P}_2\text{O}_5$.

系ともに価数比が大きくなるに従って導電率が上昇した。これは Cu^+ イオンの濃度が導電率を支配していることを示している。このことから Cu^+ イオンがこれらのガラスの荷電担体であるといえる。

しかし、価数比に対して導電率が直線的に変化せず、 $R=60\sim 70\%$ 付近における導電率の急激な低下と、 $R=60\%$ 以下における導電率の比較的緩やかな低下が認められた。これは、ただ単にこれらのガラスにお

Fig. 7. $R[\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+})]$ ratio dependence of conductivity in the glasses of $b\text{CuCl}-(50-b)\text{CuI}-50\text{P}_2\text{O}_5$.

いて、 Cu^+ イオンの濃度のみで導電率が決まっていないうことを示している。 $R=60\sim 70\%$ 付近における導電率の急激な低下は、ガラス中の Cu^{2+} イオンが、 Cu^+ イオンに比べて電荷密度が高いためにガラス中に存在する非架橋酸素などのアニオンとの静電相互作用により、荷電担体である Cu^+ イオンが移動できる空間を狭くしてしまい、 Cu^+ イオンによるイオン伝導が妨げられるからであると考えられた。また、 $R=60\%$ 以下における導電率の比較的緩やかな低下は、 $R=50\%$ 付近では、 $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ などと同様な、 $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ 間での電子のホッピングによる電子伝導が存在していると考えられ、この電子伝導が、 Cu^+ イオンによるイオン伝導に加わり、全導電率としては純粋なイオン導電率の値よりも大きくなって測定されたからであると考えられた。

40 $\text{CuCl}-60\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスは、定電圧をかけた際に充電電流が観察されず、電流値が時間に対して変化しなかったことよりこのガラスは、電子伝導が支配的であると考えられた。また抵抗の電圧依存性を検討したところ、40 $\text{CuCl}-60\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス以外のガラスは電圧の上昇とともに抵抗は減少し、200~400 mV 以上になると抵抗は一定値を示すようになった。この現象はこれらがイオン伝導体であることを示しており、これらのガラスの分解電圧が200~400 mV であると考えられた。

3.7 Cu^+ イオンの移動度

表2に各ガラスの移動度を相対値で示した。移動度は、

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

(1) 式を用いて算出した。ここで σ は導電率、 n はアルキメデス法によって求めた密度を考慮した荷電担体の

Table 2. Relative comparison of mobility in the glasses of $\text{CuCl-CuI-P}_2\text{O}_5$.

SYSTEM	$a\text{CuCl}-(40-a)\text{CuI}-60\text{P}_2\text{O}_5$		$b\text{CuCl}-(50-b)\text{CuI}-50\text{P}_2\text{O}_5$	
TEMP.	30°C	110°C	30°C	110°C
a, b=0	8.48E1	1.39E3	3.07E0*	6.93E1*
a, b=10	2.00E1	6.52E2	1.02E2*	1.09E3*
a, b=20	1.69E-1	1.62E1	6.99E1	1.13E3
a, b=30	3.10E-4	8.15E-2	2.84E1	1.07E2
a, b=40	3.48E-6	2.19E-3	1.00E0	7.59E1
b=50	—	—	1.00E-1*	1.57E1*

Mobility of $40\text{CuCl}-10\text{CuI}-50\text{P}_2\text{O}_5$ glass at 30°C decided 1.00E0 (1.00×10^0) as a standard value of this table. *: Out of glass-forming region

濃度, e は電荷, μ は移動度を表している。

移動度は可動イオン (Cu^+ イオン) の濃度を考慮しているため Cl^- イオンと I^- イオンの導入効果を検討できる。表 2 より, 移動度の大きさの順は, ほぼ導電率の大きさの順と同じであった。このことから, これらのガラスでは, 導電率を支配するのは荷電担体 (Cu^+ イオン) の濃度だけでなく, その移動度にも支配されていることを示している。つまり Cl^- イオンを I^- イオンで置換していくと図 5 に示したように荷電担体の濃度も増加するが, 導電率への影響が大きい荷電担体の移動度も増加することが認められた。現在, 導電機構を説明するモデルの内, 最も有力とされている拡散路モデルでは, 「荷電担体の移動や拡散に好都合な道筋がガラス中に存在し, 荷電担体はその拡散路を移動する。そして, 拡散路の長さは移動度の大きさと密接に関係し, それはガラスの組成や構造によって変化する」と考えられている⁹⁾。 I^- イオンの導入はこの拡散路の長さを長くする効果があると考えられた。この機構の特徴は, 組成によって荷電担体の量とその移動度の両方が変化し導電率に大きく影響することである。 $\text{CuCl-CuI-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスにおいても, 組成によって Cu^+ イオンの量とその移動度が変化しこれが導電率を決定する重要な要因となっていることが認められた。これより, これらの系のガラスの導電機構として拡散路モデルを支持する結果が得られた。

3.8 T_g 及び T_d の組成依存性

図 8 に両系のガラスのガラス転移温度 T_g , 軟化温度 T_d の組成依存性を示す。両系において CuCl の導入量が増加するに従って, T_g , T_d はともに高くなった。これは, Cl^- イオンと I^- イオンのイオン半径の差によるものであると考えられた。イオン半径が非常に大きいイオンをガラス中にとり込むと, ガラスの骨格を作ってい

Fig. 8. Composition dependence of T_g and T_d in the glasses of $\text{CuCl-CuI-P}_2\text{O}_5$.

○ and ● : T_g , □ and ■ : T_d

Fig. 9. Infrared spectra in the glasses of $a\text{CuCl}-(40-a)\text{CuI}-60\text{P}_2\text{O}_5$.

るネットワークの結合力が弱くなるために, つまり Cl^- イオンよりも大きい I^- イオンの量が増加するとネットワークの結合が弱くなるので T_g , T_d が低下したものだと考えられた。

3.9 赤外吸収スペクトル及びラマンスペクトルによるガラス構造の検討

図 9 に $a\text{CuCl}-(40-a)\text{CuI}-60\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの赤外吸収スペクトルを示した。 $1250\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に現れた吸収ピークは $\text{P}=\text{O}$ 結合の伸縮振動, 1000 cm^{-1} 付近のピークは $\text{P}-\text{O}$ 結合の伸縮振動, 900 cm^{-1} 付近のピークは

Fig. 10. Raman spectra in the glasses of α CuCl-(40- α)CuI-60 P₂O₅.

P-O-P 結合の伸縮振動, 700~750 cm⁻¹ のピークは P-O-P の環状メタリン酸によるピークで, 450~500 cm⁻¹ のピークは O-P-O 結合の変角振動によると, それぞれ帰属された¹⁰⁾.

また図 10 に α CuCl-(40- α)CuI-60 P₂O₅ 系ガラスのラマンスペクトルを示した. いずれのピークも P₂O₅ に帰属された¹¹⁾.

このように IR スペクトルとラマンスペクトルの両方の結果において, P と O からなる結合に帰属されるピークのみが観測されたことから, Cu⁺, Cu²⁺, Cl⁻, I⁻ といったイオンはガラスを作っている結合に含まれておらず, ガラス中においてこれらは修飾イオンとして存在していると考えられた. また IR スペクトルにおける吸収ピークが I⁻ の導入量の増加に伴い低波数側へシフトするのが観測された. 低波数側へのピークのシフトは, ピークに起因している結合の結合エネルギーが小さくなったことを示している. このことより I⁻ イオンの量が増加するに従ってこれらの結合は弱くなるといえる. この結果は図 8 に示した T_g , T_d の組成依存性を裏付けている. また, $\alpha=0$ (mol%) の組成に近づくに従って, ラマンスペクトルにおいて 650~670 cm⁻¹ に観測された P-O-P 結合によるピーク^{12), 13)} 及び IR スペクトルにお

ける P-O-P の環状メタリン酸によるピークが小さくなったことから I⁻ イオンの量が増加するに従って, P-O-P の結合が切断され, ガラスの構造が開放的になると考えられた.

4. 総 括

CuCl-CuI-P₂O₅ 系ガラスにおいて室温で $\log \sigma = -4 \sim -3$ (S/cm) に達する高い直流導電率を持つガラスが得られた.

また CuI の導入量の増加に伴い, 導電率が高くなることが認められた. これは CuI の導入量の増加に伴い, Cu⁺ イオンの濃度が増加することと, Cu⁺ イオンの移動度が増加することの二つの要因によると考えられた. したがってこれらのガラスの導電機構として, 拡散路モデルを支持する結果が得られたといえる.

ラマンスペクトルと赤外吸収スペクトルから CuI の導入量の増加に伴い, P-O-P 結合が切断されガラスの構造がより開放的になるものと考えられた.

そして熱膨張及び赤外吸収スペクトルのピークのシフトから, I⁻ イオンの割合が増加するのに伴い, ネットワークの結合力が弱くなり T_g , T_d が低下するものと考えられた.

文 献

- 1) T. Minami and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **38 & 39**, 289-94 (1980).
- 2) T. Minami, Y. Takuma and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1659-62 (1977).
- 3) T. Minami, K. Imazawa and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 469-76 (1980).
- 4) N. Machida and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 784-88 (1988).
- 5) H. Mochizuki, S. Morinaga and A. Imai, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 380-84 (1989).
- 6) N. Machida, Y. Shinkuma and T. Minami, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 1104-08 (1989).
- 7) 岩原弘育, 化学, **40**, 60-61 (1985).
- 8) S. Saito, "Electrical Behavior of Oxide Glasses in Static Field" (Private Paper).
- 9) 南 努, 化学, **41**, 52-53 (1986).
- 10) P. P. Tsai and M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 101-07 (1988).
- 11) Y. S. Bovovich, *Opt. Spectry Engl. Traens.*, **13**, 274 (1962).
- 12) 濱口宏夫, 平川暁子, "ラマン分光法", 学会出版センター (1988) pp. 229-48.
- 13) Y. Jin, X. Chen and X. Huang, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 147-50 (1989).