AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ 系 (Ch=O, S, Se) 超イオン伝導 ガラスの作製と伝導機構

(1985 年 7 月 8 日 受 理)

南 努*・清 水 琢 己

AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ 系 (Ch=O, S, Se) 超イオン伝導ガラスを作製し, ガラス転移温度, イオン伝導度, 電子伝導度, イオン輸率などを測定し, 陰イオンを O, S, Se と変化させた影響を調べるとともに, 伝導機構を考察した。

ガラス生成域は硫化物系がもっとも広く, 酸化物系とセレン化物系とは大差がなかった。ガラス転移温度は 50~230°C の範囲で変化し, 構成成分の含量が同じガラスについて比較すると, 酸化物系<硫化物系<セレン化物系の順に高くなる傾向があった。またガラス転移温度の組成依存性から, Ag⁺ イオンの一部は, 非橋かけの陰イオンと強い部分的共有結合を形成していることが示された。伝導度は各系とも室温で 10⁻² S·cm⁻¹ の値を示すものが得られた。イオン輸率の値から, ここで得られたガラスはすべて, ほぼ 100% Ag⁺ イオン伝導体とみなすことができ, 電子伝導度は全伝導度より 5~7 ケタも低い値であった。伝導機構として, ランダムサイトモデル, 弱電解質モデル, 拡散路モデルについて検討したところ, 全体として, 拡散路モデルがもっとも妥当であると結論した。

1 緒 言

高いイオン伝導性を有する固体, すなわち固体電解質あるいは超イオン伝導体に対する関心が非常に高まっている¹⁾。半導体をはじめとして, 各種エレクトロニクス機器が固体素子化によって信頼性が向上し, 小型, 軽量化が急速に進んだことは周知のとおりであるが, 荷電担体が電子や正孔であるエレクトロニクス分野にくらべて, イオンが主役を果たすイオニクス¹⁾と呼ばれる分野は, まだ固体素子化が十分とはいえない。イオニクス分野における固体素子化の強い要望が, 超イオン伝導体に対する関心を高める大きな理由の一つと考えられる。

超イオン伝導体というと, 通常結晶材料を指すことが多い。ところが, 同じ化学組成の固体では, イオン伝導度はガラスの方が結晶より一般に大きいので, Kunze²⁾ による超イオン伝導ガラスの偶発的な発見に端を発して, イオニクス分野ではガラスが注目されている³⁾。このようなイオン伝導性の高いガラスを, 結晶と区別するために, “超イオン伝導ガラス”⁴⁾ という表現がよく用いられる。

超イオン伝導ガラスについては, これまでにすでにかかなり多くの報告があり⁵⁾, このようなガラスは, 従来ガラス構造の特徴とされている三次元無規則網目だけでなく, むしろ低分子性のイオ

ンがおもな構成単位となっている“イオンガラス”と呼ぶことのできるものが多いこと, 100% Ag⁺ イオン伝導体であること, 結晶にくらべてガラスの方がかなり高い伝導度を示すことなどが明らかにされている^{3)~6)}。

このようなガラスの組成は AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_y は B₂O₃, GeO₂, MoO₃ など各種の酸化物) と表現できるものが多いが, ヨウ素を他のハロゲンで置換したときの伝導度におよぼす影響を調べるのが, 伝導機構を考察するうえで有効な方法であることが知られている⁷⁾⁸⁾。一方, もう一つの陰イオンである酸素を硫黄やセレンのような他の 6 族元素, いわゆるカルコゲン元素(この論文では Ch と略記する)で置換して, その影響を調べることもまた興味ある方法と考えられる。さらに, 酸素を他の 6 族元素で置換することは, 伝導度を向上させるのにも有効であるといわれており⁹⁾¹⁰⁾, より大きなイオン伝導性を示す材料を開発するうえでも期待がもたれる。

本論文では, AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ 系 (Ch=O, S, Se) のガラス

- 5) たとえば J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, **5**, 77 (1981); C. A. Angell, *ibid.*, **9/10**, 3(1983); 南 努, 表面, **23**, 92(1985)や, これらの中の引用文献参照。
- 6) T. Minami, K. Imazawa, M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 469(1980).
- 7) T. Minami, M. Tanaka, *Rev. Chim. Miner.*, **16**, 283 (1979).
- 8) T. Minami, T. Shimizu, M. Tanaka, *Solid State Ionics*, **9/10**, 597(1983).
- 9) J. L. Souquet, E. Robinel, *ibid.*, **3/4**, 317(1981).
- 10) E. Robinel, B. Carette, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids*, **57**, 49(1983).

大阪府立大学工学部応用化学科, 591 堺市百舌鳥梅町

- 1) 高橋武彦, 応用物理, **49**, 956(1980).
- 2) D. Kunze, “Fast Ion Transport in Solids”, ed. W. van Gool, North Holland Pub., Amsterdam (1973) p. 405.
- 3) T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 15(1983).
- 4) 南 努, 化学, **38**, 412(1983).

生成域をまず明らかにし, 得られたガラス転移温度, 伝導度, イオン輸率などの結果を示し, 伝導機構について考察する。なおこれらのガラスのうち, AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系についてはすでに報告したが¹¹⁾, ここではそれらの結果も引用しつつ, AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ 系として, まとめて報告する。

2 実 験

2.1 ガラス試料の作製

ガラス作製用原料としては, AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系の場合 AgI, Ag₂O, H₃PO₄ を, AgI-Ag₂S-P₂S₅ 系の場合 AgI, Ag₂S, P₂S₅ を, AgI-Ag₂Se-P₂Se₅ 系の場合 AgI, Ag, P, Se をそれぞれ用いた。これらの原料のうち, AgI は特級試薬の KI と AgNO₃ とから湿式法によって合成したもの, Ag₂O は特級試薬, Ag₂S は試薬級, P₂S₅ は一級試薬, P は一級試薬の赤リン, Ag は純度 99% 以上の粉末, Se は 99.999% の粒状試薬をそれぞれ用いた。リン酸塩ガラスにおける P₂O₅ 成分の原料としては正リン酸やアンモニウム塩などが用いられるが, 還元性雰囲気になるのを避けるために, ここでは正リン酸を用いた。また硫化物系とセレン化物系においては, 元素単体を原料として用いることがよく行なわれるが, これらの系のガラスは下記に述べるような封管反応で作製するさい, 爆発するおそれのあることがよく知られているので, 入手可能なざり化合物を出発原料とした。

これらの原料を総量が 5 g になるように所定量混合し, 内径 10 mm の石英ガラス管を反応容器として熔融反応させた。AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系の場合, このような反応容器の一端のみを封じた試験管状の形状で用い, 500°C で数時間熔融後, 融液をステンレススチール板状に流しだしてガラスを得た。その他の系の場合, 酸化を防ぐために, 原料を石英ガラス管中に真空封入し, 組成に応じて 650~1000°C で数時間~10 数時間熔融反応後, 真空封入した容器ごと, 氷水中に投入して急冷し, ガラスを得た。なお, この論文で以下に述べるガラス組成は分析組成ではなく, バッチ組成である。酸化物系において, バッチ組成とガラス組成との間にずれの生じるおそれがあるが, 二, 三の代表的な組成のガラスにおいて, 別の原料を用いて真空封入管で作製した試料との特性の比較検討により, 差異のないことが確かめられている¹¹⁾。

得られた試料がガラスであるか否かの確認は, 肉眼による観察, 粉末 X 線回折法, および示差熱分析 (DTA) で行なった。なお, DTA の測定は, すでに報告¹²⁾したのと同様, 理学電機製熱分析装置を用いて, 窒素ガス流量 70 ml/min, 昇温速度 10°C/min の条件で行ない, DTA 曲線からガラス転移温度 T_g を決定した。

2.2 電気伝導度, イオン輸率および電子輸率の測定

電気伝導度は, 乾燥窒素ガスを封入した黄銅製容器中で, ヒューレットパッカード社製ベクトルインピーダンスメーター 4800 A 型で測定し, 複素インピーダンスプロットより求めた。測定試料は平行平面に研磨し, その両面に Au を真空蒸着して電極とした。

イオン輸率は, すでに既報¹²⁾で詳しく述べたとおり,

$$(-) \text{Ag/ガラス試料/I}_2, \text{C}(+) \quad (1)$$

の型の電池を組み, その開放端電圧 (O. C. V.) を測定して,

$$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{I}_2 = \text{AgI} \quad (2)$$

の反応の標準起電力 (=686.7 mV, 25°C) との比から求める起電力法¹³⁾によった。

また, 電子輸率の測定も, 既報¹²⁾で述べたとおり,

$$(-) \text{Ag/ガラス試料/Pt}(+) \quad (3)$$

のように, 一方を可逆電極, 他方をブロッキング電極として, 直流電圧を印加したときの電流-電圧特性から求める Wagner の分極法¹⁴⁾によった。

ガラス中の Ag⁺ イオン濃度は, 比重を測定することによって分子容を求め, 式量中の Ag のモル数を考慮して算出した。

3 結果と考察

3.1 ガラス生成域

図 1 に, AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ 系 (Ch=O, S, Se) のガラス生成域を示す。図中, ○印はガラス, △印はわずかに結晶成分を含むもの, ×印は結晶であったことを意味する。得られたガラスの色調は, Ch=O の場合に透明淡黄色, Ch=S の場合に透明橙色, Ch=Se の場合に黒色であった。

ガラス形成能としては, Ch=O より S や Se, ことに S が優れていることがわかる。電子伝導性のカルコゲニドガラスにおいて, 硫化物系がもっともガラス化しやすいこと¹⁵⁾と合わせて, 酸化物系だけでなく, 非酸化物系も含めて, ガラス形成能を体系化する上で一つの参考になることが期待できる。

Fig. 1 Glass-forming regions in the systems AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ (Ch=O, S, Se)

The results for Ch=O are cited from Ref. 11.

○ : Glassy, △ : Partially crystalline,
× : Crystalline

11) T. Minami, Y. Takuma, M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1659(1977).

12) 南 努, 池田裕司郎, 田中雅美, 日化, 1981, 1617.

13) T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 647(1973).

14) C. Wagner, *Proc. C.I.T.C.E.*, **VII**, 361(1955).

15) A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 105(1966).

Fig. 2 Comparison of the present glass-forming regions with those in references

- (a): The pseudobinary systems AgI-AgPS₃
 (b): The binary system Ag₂S-P₂S₅
 ○: Glassy, ●: Crystalline

Fig. 3 Iso- T_g curves of glasses in the systems AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ (Ch=O, S, Se)

The numerals in the composition triangles are T_g in °C.

なお、AgI-Ag₂S-P₂S₅系において、Ag₂S/P₂S₅のモル比が1のAgI-AgPS₃擬二成分系¹⁶⁾と、AgIを含まないAg₂S-P₂S₅系¹⁷⁾については、すでに報告があるので、それらとの比較を図2に示す。図から、AgI-AgPS₃系は従来報告されているガラス生成域とよく一致していることがわかる。一方、Ag₂S-P₂S₅系では今回の結果の方がやや広がっているが、冷却速度に少し差異があるためであろうと考えられる。

3.2 ガラス転移温度

図3に、AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅系(Ch=O, S, Se)ガラスのガラ

ス転移温度(T_g)の等高線を示す。三つの系でガラス生成域に重なり部分が少ないので、直接の比較は困難であるが、同じAgI, Ag₂Ch, P₂Ch₅含量の場合、 T_g は酸化物系<硫化物系<セレン化物系の順に高くなる傾向がある。さらに、 T_g の等高線はいずれの系においてもほぼ直線的な変化をしているが、その傾きが酸化物系では水平(Ag₂OとP₂O₅を結ぶ線に平行)に近く、硫化物系ではかなり立ち上がった形(AgIとP₂S₅を結ぶ線に平行に近く)になり、セレン化物系ではAgIとP₂Se₅を結ぶ線とほとんど平行になっていることは注目に値する。

たとえば、酸化物系のように、Ag₂OとP₂O₅を結ぶ線に平行になっていることは、 T_g がAgI含量によってほぼ決定されていることになり、またセレン化物系のように、AgIとP₂Se₅を結ぶ線に平行になっていることは、 T_g がAg₂Se含量によって一義的に支配されていることを意味する。

一般の酸化物ガラスでは、Ag₂Oのようないわゆる網目修飾酸化物が導入されると、網目が切断されて T_g は減少することがよく知られている。ところが、ここで示されているガラスでは、AgIの導入はほぼつねに T_g を低下させているものの、Ag₂Chの導入は T_g を減少させず、むしろ増大させる効果があり、しかも酸化物系<硫化物系<セレン化物系の順に、その効果の大きくなっていることがわかる。このことは、Ag₂Chの導入によって、いわゆる非橋かけのCh⁻イオンが形成されて T_g を減少させるのではなく、むしろそのようなCh⁻とAg⁺との間で、かなり強い部分的共有結合が形成され、見かけ上、重合度が増大したような効果をもたらし、 T_g を増大させたものと解釈することができる。

Ag⁺イオンと、いわゆる非橋かけの酸素イオンとの間のこのような共有結合的相互作用は、すでにAgI-Ag₂O-MoO₃系¹⁸⁾、AgI-Ag₂O-B₂O₃系⁸⁾¹⁹⁾、さらにはここでもとりあげたAgI-Ag₂O-P₂O₅系²⁰⁾のガラスなどについて、イオン交換にともなう赤外吸収帯のピークシフトの実験で明らかにされているが、今回 T_g の組成依存性からも、このような共有結合的相互作用の存在が確認されたことになる。

ことに、酸化物系<硫化物系<セレン化物系の順に、その相互作用が強くなっていることは、Pearsonのいわゆる“軟かい酸”であるAg⁺が、酸化物、硫化物、セレン化物の順に分極されやすく、より軟かい塩基との間で相互作用が強くなっていることを明瞭に示していて興味深い。

3.3 伝導度

伝導度は複素インピーダンスプロットから求めたが、その測定結果の一例を図4に示す。試料組成は60AgI・10Ag₂Se・30P₂Se₅(mol%)であり、図中には測定温度と周波数を記入した。このような複素インピーダンスプロットにおける実軸(横軸)との交点として抵抗を求め、試料の厚さと電極面積から伝導度を算出した。

伝導度の温度依存性をAgI-Ag₂S-P₂S₅系ガラスを例として図5に示す。測定点の各記号は、挿入三角図の各試料組成に対応し

- 16) J. P. Malugani, G. Robert, R. Mercier, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 715(1980).
 17) Y. Kawamoto, M. Nishida, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 393(1976).

- 18) T. Minami, T. Katsuda, M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **29**, 389(1978).
 19) T. Minami, Y. Ikeda, M. Tanaka, *ibid.*, **52**, 159(1982).
 20) T. Minami, T. Katsuda, M. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1306(1979).

Fig. 4 Complex impedance plots for the determination of conductivities at various temperatures

The sample composition is 60 AgI·10 Ag₂Se·30 P₂Se₅ (mol%).

Fig. 5 Temperature dependence of conductivities in the AgI-Ag₂S-P₂S₅ glasses

The symbols in the conductivity plots correspond to those in the composition triangle inserted.

ている。伝導度 σ と絶対温度 T との積 σT が絶対温度の逆数に対して指数関数的に変化しており、

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

の関係式を満足している。ここで E は伝導の活性化エネルギー、 R は気体定数、 σ_0 は定数である。 E の値は AgI-Ag₂O-P₂O₅ 系では 5~7 kcal/mol, AgI-Ag₂S-P₂S₅ 系では 6~10 kcal/mol, AgI-Ag₂Se-P₂Se₅ 系では 6~8 kcal/mol であり、非常に小さいのが特徴である。また σ_0 はほとんど $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$ のオーダーで、

Fig. 6 Iso-conductivity curves of glasses in the systems AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ (Ch=O, S, Se)

The numerals in the composition triangles are the conductivities at 25°C.

Table 1 Electrolytic properties of AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ glasses (Ch=O, S, Se)

Composition (mol%)	$\sigma_t^{a)}$ (S·cm ⁻¹)	$\sigma_e^{b)}$ (S·cm ⁻¹)	O. C. V. ^{c)} (mV)	$t_{Ag^+}^{d)}$
67 AgI·25 Ag ₂ O·8 P ₂ O ₅	1.2×10^{-2}	4.7×10^{-9}	685.4	0.998 ₁
40 AgI·30 Ag ₂ S·30 P ₂ S ₅	2.6×10^{-3}	2.2×10^{-8}	677.7	0.986 ₉
50 AgI·25 Ag ₂ Se·25 P ₂ Se ₅	2.3×10^{-3}	8.4×10^{-8}	653.7	0.951 ₉

a) Total conductivity at 25°C.

b) Electron conductivity at 25°C.

c) Open circuit voltage of the cell(1).

d) Transport number of Ag⁺ ions.

ガラス組成の相違による変化は小さく、組成による伝導度の変化は活性化エネルギーの変化に支配されているといえる。

このような伝導度の温度依存性から求めた 25°C における伝導度 σ_{25} の等高線を図 6 に示す。いずれの系も 10^{-2} S·cm⁻¹ におよぶ非常に高い伝導度を示していることがわかる。硫化物系において、等高線に湾曲が見られるものの、酸化物系とセレン化物系では直線的であり、全般的に伝導度の値は AgI 含量によってほぼ支配されていることがわかる。この問題については 3.5 節でさらに検討する。

3.4 イオン輸率、電子輸率

表 1 に、各系から一つずつ代表例を選んで、それらの全伝導度 σ_t と Ag⁺ イオン輸率 t_{Ag^+} を示す。なお表中には、つぎに述べる Wagner の分極法¹⁴⁾によって求めた電子の伝導度 σ_e も示してある。

イオン輸率はこの表に示したものだけでなく、ガラスが得られた全試料について起電力法で求め、0.95~1.0 という値が得られた。

このようなイオン伝導体におけるわずかの電子伝導度を Wagner の分極法¹⁴⁾によって求めた結果を図 7 に示す。Wagner の分極法によれば、(3)式に示したようなセルに電圧を印加すると、初期にはイオン電流も流れるが、一方がブロッキング電極となっているので、定常状態では電子電流だけが流れ、そのときの全電流 I は

$$I = I_0 + I_h = \frac{RTA}{FL} \left\{ \sigma_e \left[1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] + \sigma_h \left[\exp\left(\frac{EF}{RT}\right) - 1 \right] \right\} \quad (5)$$

で与えられる。ここで I_0 と I_h はそれぞれ電子と正孔による電流、 σ_e と σ_h は電子と正孔による伝導度、 E は印加電圧、 F は Faraday 定数、 A は試料の断面積、 L は試料の厚さである。 $\sigma_e \gg \sigma_h$ のときは、(5)式における { } 内の第 2 項は無視できて第 1 項のみとなり、 I は E にほとんど依存しなくなる。また $\sigma_e \ll \sigma_h$ のときは、逆に第 2 項のみとなり、 I は E に対して指数関数的に増加することになる。

図 7 の結果は、いずれのガラスも $\sigma_e \gg \sigma_h$ の条件が成立していることを示している。表 1 に示した σ_e は、この(5)式を適用して求めたものである。全伝導度に対して、電子伝導度は 5~7 ケタ低い値になっており、全伝導度に対する電子伝導度の寄与はほとんど無視することができ、ほぼ 100% イオン伝導体と見なすことができる。

3.5 伝導機構

電気伝導度 σ は一般に、

$$\sigma = ne\mu \quad (6)$$

で表される。ここで n は荷電担体の濃度、 e は電荷、 μ は移動度である。図 6 で見られるように、ガラスの組成が変化すると伝

Fig. 7 Current-voltage characteristics at 25°C in the Wagner polarization cell of the type (-)Ag/glass/Pt(+)

○ : 67 AgI·25 Ag₂O·8 P₂O₅, □ : 40 AgI·30 Ag₂S·30 P₂S₅, ▽ : 50 AgI·25 Ag₂Se·25 P₂Se₅ (mol%)

導度は大きく変化する(図は割愛するが、ある組成の系列について伝導度の変化を見ると、ほとんどつねに、組成の変化に対して伝導度は指数関数的に変化する)。ガラス組成の変化に対するこのような伝導度の変化を説明するために、これまでに、以下に示すような三つの説が提案されている。

(1) 組成が変化するとき、 n はほとんど変化せず、 μ の変化が σ の変化を支配するというランダムサイトモデル²¹⁾²²⁾, (2) 逆に μ は一定で n の変化が σ の変化を支配するという弱電解質モデル²²⁾²³⁾, および著者らが主張しているように、(3) n も μ も変化し、その結果として σ が変化するという拡散路モデル³⁾⁶⁾²⁴⁾ である。

(1) のランダムサイトモデルでは、伝導に寄与する可能性のある陽イオンは、そのすべてが荷電担体となり、一方、活性化エネルギーがサイトごとに異なるために分布をもち、これを反映して移動度は組成の変化に応じて変化する。一般に、組成の変化によるイオン濃度の変化は小さいので、組成変化による伝導度の変化は主として移動度の変化によって支配されることになる²¹⁾²²⁾。

(2) の弱電解質モデルでは、伝導に寄与する可能性のあるイオンもすべては荷電担体として作用せず、弱電解質におけるのと同様、一部だけがイオンに解離し、この解離したイオンだけが伝導に寄与する。一方、移動度は組成によらず一定であり、したがって組成の変化による伝導度の変化は、解離したイオンの濃度(荷電担体の濃度)に支配されることになる²²⁾²³⁾。

(3) の拡散路モデルは、ガラス中には酸素酸イオンと部分的共有結合で強く結ばれていて動きにくい Ag⁺ イオンと、I⁻ イオンに取囲まれていて動きやすい Ag⁺ イオンと 2 種類あって、こ

Fig. 8 Relation between the conductivity at 25°C and the total concentration of Ag⁺ ions in the AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ glasses (Ch=O, Se)

○: AgI-Ag₂O-P₂O₅ glasses
▽: AgI-Ag₂Se-P₂Se₅ glasses

21) K. E. D. Wapenaar, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 667(1979).

22) A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3756(1980).

23) D. Ravaine, J. L. Souquet, *Phys. Chem. Glasses*, **18**, 271(1977).

Fig. 9 Relation between the conductivity at 25°C and the partial concentration of Ag⁺ ions brought to the AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ glasses from the AgI component (Ch=O, S, Se)

○: AgI-Ag₂O-P₂O₅ glasses
□: AgI-Ag₂S-P₂S₅ glasses (Ag₂S/P₂S₅ ≠ 2)
■: AgI-Ag₂S-P₂S₅ glasses (Ag₂S/P₂S₅ = 2)
▽: AgI-Ag₂Se-P₂Se₅ glasses

の動きやすい Ag⁺ イオンが、I⁻ イオンでできた道筋(拡散路)を移動するというものである。したがって、Ag⁺ イオンの一部が伝導に寄与し、拡散路の長さによって移動度も変化するようになる³⁾⁶⁾²⁴⁾。

この三つの説のいずれがもっとも妥当であるか、まだ結論の得られていないのが現状である²²⁾²⁵⁾。ここでとりあげた AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ 系について、このような問題をつぎに検討する。

図 8 に伝導度 (25°C) と銀イオン濃度との関係を示す。この図の横軸は、ガラス中のすべての銀イオンの濃度で表示してある。プロットが錯綜して図が煩雑になるのを避けるために、ここには Ch=O と Se の系のガラスのデータだけを示してある。図から、全銀イオン濃度が増加すると伝導度が増加する傾向はみられるが、全体としてかなりばらつきが大きく、相関性を論じることは困難である。

図 9 には、図 8 と同じ伝導度を縦軸に、横軸には AgI 成分から生じた Ag⁺ イオン濃度でプロットした。この図には Ch=O, S, Se のすべてのガラスの結果を示したが、図から明らかなように、図 8 ではばらついていたプロットが、各系ともそれぞれかなりよい直線に乗っている (Ch=S の場合、Ag₂S/P₂S₅ のモル比=

24) T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 273(1985).

25) D. P. Button, R. T. Tandon, H. L. Tuller, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 297(1980).

Fig. 10 Relation between the estimated mobility at 25°C and concentration of Ag^+ ions in the $\text{AgI-Ag}_2\text{Ch-P}_2\text{S}_5$ glasses ($\text{Ch}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

For the estimation of mobility the Ag^+ ion concentration in Fig. 9 was used as the concentration of charge carriers.

- : $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glasses
- : $\text{AgI-Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses ($\text{Ag}_2\text{S/P}_2\text{S}_5 \neq 2$)
- : $\text{AgI-Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses ($\text{Ag}_2\text{S/P}_2\text{S}_5 = 2$)
- ▽ : $\text{AgI-Ag}_2\text{Se-P}_2\text{Se}_5$ glasses

2 のガラスだけが異なる挙動を示しているが、このことは後で述べる。図 9 の結果は、これらのガラスの中では、すべての銀イオンが伝導に寄与しているのではなく、一部が寄与していることを示すものと解釈することができる。

以上の結果は、ランダムサイトモデルが成立しないことを意味する。

電気伝導度 σ は(6)式に示したように、 n , e , μ 3 者の積で表される。いま n として、図 9 に示した Ag^+ イオンの濃度を採用すると、(1)式から μ を算出することができる。こうして算出した μ の組成依存性を図 10 に示す。この場合、組成依存性を見る

ためには横軸としていろいろの表示法が可能であるが、種々試みた結果、図 9 と同じく、 AgI 成分から生じた Ag^+ イオン濃度を用いて図示した。この図の横軸はもちろん組成が変わっていることを意味するが、組成が変わったとき、明らかに移動度も変化している。

このことは弱電解質モデルも成立しないことを意味する。ただし、 $\text{Ch}=\text{S}$ のとき、 $\text{Ag}_2\text{S/P}_2\text{S}_5$ のモル比=2 の組成のガラスは、図 10 の黒い四角印で示されるように、組成が変わっても移動度はほとんど変化していない。このことは、ある特定の組成の領域では弱電解質モデルが成立している可能性を示しており、さらに今後の検討を要する。

しかしながら、全体としてみれば、陽イオンのすべてが伝導に寄与しているのではなく、一部が伝導に寄与しており、また組成が変わると移動度も変化していて、さきにあげた(3)の拡散路モデルの考え方が妥当であることを示していると解釈することができる。

最近、この種の超イオン伝導ガラスの長範囲 X 線吸収 (EXAFS)²⁶⁾ やラマンスペクトル²⁷⁾、さらには熱起電能の測定²⁸⁾ などから、 Ag^+ イオンには 2 種類あるという実験結果も示されており、(3)の説が有力になりつつある。ただ図 10 の黒い四角印のような現象もあり、今後の検討がなお必要である。また図 8~10 においては、 $\text{AgI-Ag}_2\text{Ch-P}_2\text{Ch}_5$ 三成分系について考察されていて、 AgI を含まない $\text{Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系は対象外になっている。しかしながら、図 6 からわかるように、 AgI を含まない系でも、ある程度の伝導度が得られている。このことは、ある伝導度の値 (たとえば $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度) よりも低い伝導度のガラスでは、 Ag_2O として導入された Ag^+ イオンも伝導に関与していることを示している (実際、 AgI を含まない多くのガラスに Ag_2O や Na_2O が導入されて、低いながらもある程度の伝導度が生じるのはこのためである)。伝導機構のより精確な解明のために、伝導度とは独立にキャリア濃度を算出することが非常に重要であると考えられる。現在、そのような測定を試みており、その結果をふまえて、これらのなお残された問題については、機会を改めて報告したい。

本研究の一部は文部省科学研究費の援助を受けた。記して謝意を表する。

26) G. Dalba, A. Fontana, P. Fornasini, G. Marotto, M. R. Masullo, F. Rocca, *Solid State Ionics*, 9/10, 579 (1983).

27) J. P. Malugani, R. Mercier, *ibid.*, 13, 293 (1984).

28) A. Schiraldi, E. Pezzati, P. Baldini, *J. Phys. Chem.*, 89, 1528 (1985).

Special Articles on
Electrically Conducting Materials and Their Applications

**Preparation and Conduction Mechanism of Superionic Conducting
Glasses in the Systems AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ (Ch=O, S, Se)**

Tsutomu MINAMI* and Takumi SHIMIZU

*Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture ;
Sakai-shi 591 Japan*

Superionic conducting glasses in the systems AgI-Ag₂Ch-P₂Ch₅ (Ch=O, S, Se) were prepared and their properties such as glass transition temperatures, ionic conductivities, electronic conductivities and ion transport numbers were measured. The effect of the replacement of anions, O, S and Se, on these properties and the conduction mechanism were discussed.

The glass-forming region was the widest in the sulfide system ; in oxide and selenide systems the region was smaller and similar each other in the area in the composition triangles. The glass transition temperatures ranged from 50 to 230°C and increased in the order of oxide, sulfide and selenide glasses, provided that the glasses contained the same amounts of AgI, Ag₂Ch and P₂Ch₅. The composition dependence of glass transition temperatures suggested the presence of partial covalency between Ag⁺ and nonbridging anions Ch⁻. The conductivity as high as 10⁻² S·cm⁻¹ at room temperature was obtained in each system. The measurement of ion transport numbers revealed that all the glasses obtained were nearly 100% Ag⁺ ion conductors. The electron conductivity was less by 5 to 7 orders of magnitude than the total conductivity. The diffusion path model was concluded to be a more reasonable mechanism of conduction than the random site or the weak electrolyte model.