

## 「高イオン伝導性ガラスの構造」

甲南大学 理学部 化学科

町田 信也

## “Structure of High Ion Conducting Glasses”

Nobuya MACHIDA

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Konan University  
Okamoto 8-9-1, Higashinada-ku, Kobe 658, Japan*

## Abstract

This review deals with three topics on structures of high ion conducting glasses; 1)  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of binary phosphate glasses  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{and Ag}$ ), 2) molybdate and phosphate structure of  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AgPO}_3$  glasses, 3) inhomogeneous aspects on the structure of  $\text{AgI-AgPO}_3$  glasses. The structure and amounts of phosphate units of the glasses in the system  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{and Ag}$ ) only depend on  $\text{M}_2\text{O}$  contents and do not depend on kinds of  $\text{M}^+$  ion species. Small angle neutron scattering and neutron diffraction of the  $\text{AgI-AgPO}_3$  glasses suggest that the  $\text{AgPO}_3$  glass is made up of long chains of  $\text{PO}_4$  tetrahedra and that the addition of  $\text{AgI}$  does not modify the network forming unit. The existence of  $\text{AgI}_4$  units is confirmed by difference RDF experiments and SANS data suggests that the size of  $\text{AgI}$  micro domains is about 2.5 nm.

## 1. はじめに

固体でありながら、電解質溶液や熔融塩電解質に匹敵する高いイオン伝導性を有するガラスは、高イオン伝導ガラスと呼ばれ、固体電池をはじめとする種々の電気化学素子への応用が期待される材料である。しかしながら現在のところ、室温で電解質溶液に比する高いイオン伝導度を有するガラスは可動イオン種として  $\text{Ag}^+$  あるいは  $\text{Cu}^+$  イオンを含むものにほぼ限られており、リチウムイオンをはじめとするアルカリ金属イオンや  $\text{Mg}^{2+}$  などの多価イオンを可動イオン種とするガラスの開発が応用上の視点

からも望まれている。このような高イオン伝導性ガラスの研究開発において、構造解析の果たす役割はきわめて大きい。その高いイオン伝導性の起因を探るという基礎的な面に加えて、より高いイオン伝導性を実現させるための構造を思い描き上で、新しいイオン伝導性ガラスの設計・合成に役立てるためである。

結晶性固体電解質の場合、その構造およびイオン伝導機構の解明に回折実験が大きな役割を果たしてきた。しかしガラスの場合、回折実験によっても結晶化合物ほどの情報を得難い。このため、多種多様の構造解析手段を用いて、複合的にガラス構造を推定して行くこととなる。実際に、X線回折、中性子線回折、AXS、EXAFS、準弾性光散乱、ラマン散乱、赤外線吸収、NMR、ESRなどの方法を用いて構造解析が行

われてきている。一方、化学組成の面からイオン伝導性ガラスを見てみると、リン酸塩などの比較的ガラスになりやすいと考えられるオキソ酸塩に第2のオキソ酸塩を組み合わせた、ハロゲン化物を加えた組成で高いイオン伝導性が得られる場合が多い。ここでは、比較的単純な組成であるリン酸塩ガラスの構造について述べた後、リン酸塩にモリブデン酸塩を組み合わせた系、さらにヨウ化物とリン酸塩を組み合わせた系について述べたい。

## 2. 多量のアルカリイオンを含むリン酸塩ガラスの構造

高いイオン伝導性を得るためには荷電担体となるイオンの濃度を増加させる必要がある。この観点から多量のアルカリイオンを含むガラスの作製が双ローラー超急冷法を用いて試みられている。これらのガラスは室温で電解質溶液ほどのイオン伝導度は示さないものの、高イオン伝導性ガラスを開発するためのベースとなるもので、重要である。リン酸塩ガラスでは、 $PO_4$ 四面体ユニットが鎖状に繋がったり、リングを構成したりして無秩序網目構造を形成する。この $PO_4$ 四面体ユニットには、図1に示すような4つの種類がある。それぞれ、3個の架橋酸素と1個の非架橋酸素を持つ branching unit ( $Q^3$ )、2個の架橋酸素と2個の非架橋酸素を持つ middle unit ( $Q^2$ )、1個の架橋酸素と3個の非架橋酸素を持つ end unit ( $Q^1$ )、非架橋酸素のみを4つ持つ monomeric unit ( $Q^0$ ) 構造単位である。これらの各構造ユニットの存在割合はイオン伝導性に影響を与える。このような各構造ユニットの分別定量は Magic Angle Spinning (MAS)-NMR で可能になる<sup>1),2)</sup>。

図2に  $M_2O-P_2O_5$  (M=Li, Na, K, and Ag) 系のガラス化領域を示す。図中、白丸はガラスが得られた組成、黒丸は結晶しか得られなかった組成である。またハッチングをして示した組成領域は超急冷法によってのみガラスが得られ

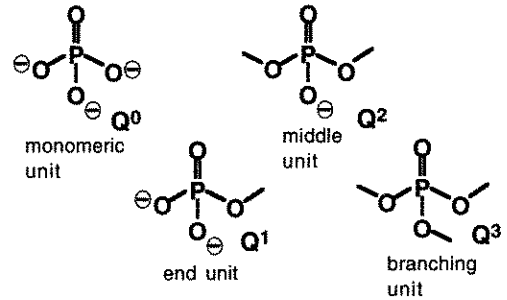


Fig. 1 Schematic diagrams of some phosphate units.

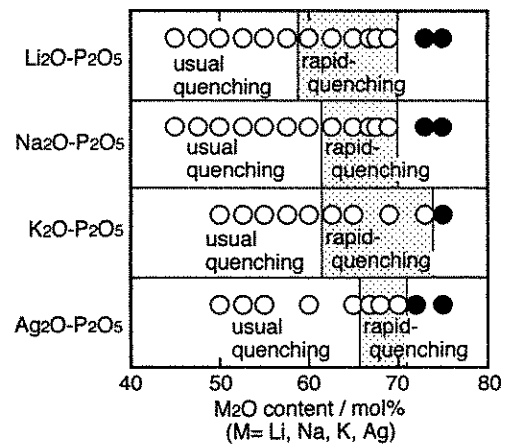


Fig. 2 Glass forming regions of the systems  $Li_2O-P_2O_5$ ,  $Na_2O-P_2O_5$ ,  $K_2O-P_2O_5$ , and  $Ag_2O-P_2O_5$ .

た組成であり、超急冷法を用いることによりガラス化領域が拡大されていることがわかる。次に  $^{31}P$  MAS-NMR の一例として、 $Li_2O-P_2O_5$  系ガラスのスペクトルを図3に示す。図中、-38 ppm 付近のピークは  $Q^3$  unit、-20 ppm 付近のピークは  $Q^2$  unit、-3 ppm 付近は  $Q^1$  unit、10 ppm 付近のピークは  $Q^0$  unit にそれぞれ帰属できる。図中の白三角および白丸を付したピークはそれぞれ  $Q^1$  unit、 $Q^2$  unit のピークのスピンサイドバンドである。これらのスペクトルを波形分離し、各構造単位の存在量を見積もることができる。その結果を化学組成の関数として図4に示す。図中には、Li系、Na系、K系、Ag系の結果をあわせて示している。リ

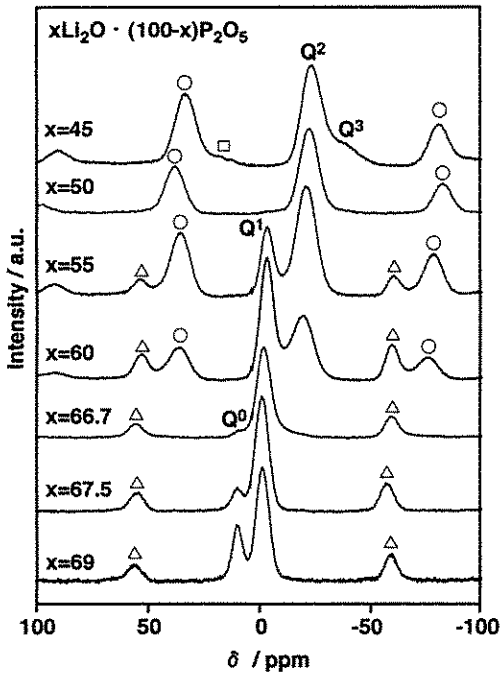


Fig. 3 Compositional dependence of the  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{P}_2\text{O}_5$  glasses.

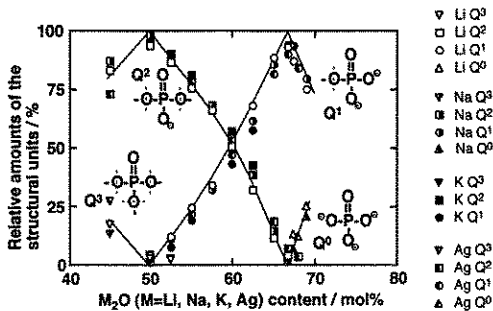


Fig. 4 Relative contents of phosphate structural units  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^1$ , and  $\text{Q}^0$  in the glasses  $x\text{M}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{and Ag}$ ).

ン酸塩ガラスの場合、荷電担体であるイオンの種類を変化させても、各リン酸構造単位の存在割合はあまり変化せず、 $\text{M}_2\text{O}$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  の組成にのみ依存することがわかる。

一方、ガラスを作製する際の融液中では、各構造単位の存在量を  $F$  とすると、次のような平衡反応が成立している。



ここで、荷電単体イオンの種類によらず、各平衡反応の平衡定数が無限に小さいと仮定して理論的に算出される各構造単位の存在割合を、図中、実線で示した。このように、各構造単位の存在割合は平衡定数をゼロと近似したときに算出される理論値と良い対応を示している。このことは、Van Wazer によって約半世紀前に提出された“reorganization theory”<sup>3)</sup>がリン酸塩ガラスにおいて高濃度で修飾酸化物を含む化学組成領域においても成立することを示すものである。

### 3. $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AgPO}_3$ 系ガラスにおける混合アニオン効果とガラス構造

ガラス中に2種のオキソ酸塩を混在させるとイオン伝導度が極大を示す混合アニオン効果はより高いイオン伝導性を有するガラスを開発する上で重要である。この混合アニオン効果を示す代表的なガラス系に  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AgPO}_3$  系がある<sup>4)</sup>。このガラス系におけるイオン伝導度の組成依存性をみると、 $30\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 70\text{AgPO}_3$  組成付近でイオン伝導度が極大を示す。このようなイオン伝導度の極大とガラス構造の関連が、 $^{31}\text{P}$  MAS-NMR,  $^{95}\text{Mo}$  MAS-NMR,  $\{^{31}\text{P}\}\text{-}^{95}\text{Mo}$  SEDOR (Spin Echo Double Resonance) NMR により検討された。図5に  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AgPO}_3$  系ガラスの  $^{95}\text{Mo}$  MAS-NMR スペクトルを示す。図中85 ppm 付近の比較的鋭いピークは酸素に四配位された Mo に帰属される。また、0 ppm 付近に中央値を持つ非常に幅の広いピークは酸素に6配位された Mo に帰属され、この Mo は非常にゆがんだ配位構造を持つため四重極効果により、ピークが広がっているものと考えられる。また、この四重極効果による幅の広いピークは、ガラス中の  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  含量が30 mol%以下の組成で顕著になっている。このことは、ガラス中の Mo 周

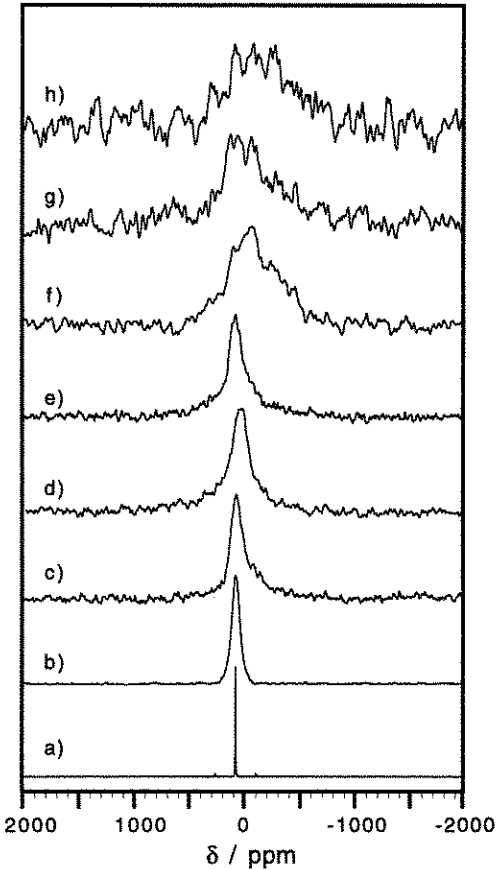


Fig. 5 Compositional dependence of  $^{95}\text{Mo}$  MAS-NMR spectra of the  $x\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot (100-x)\text{AgPO}_3$  glasses; a)  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  crystal, b)  $60\text{AgI} \cdot 40\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , c)  $60\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 40\text{AgPO}_3$ , d)  $50\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 50\text{AgPO}_3$ , e)  $40\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 60\text{AgPO}_3$ , f)  $30\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 70\text{AgPO}_3$ , g)  $20\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 80\text{AgPO}_3$ , h)  $10\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 90\text{AgPO}_3$  (mol%)

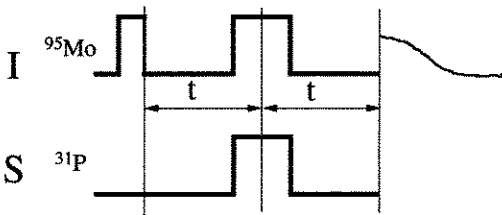


Fig. 6 SEDOR pulse sequence for measuring heterodipolar second moments between observe nucleus I and heteronucleus S.

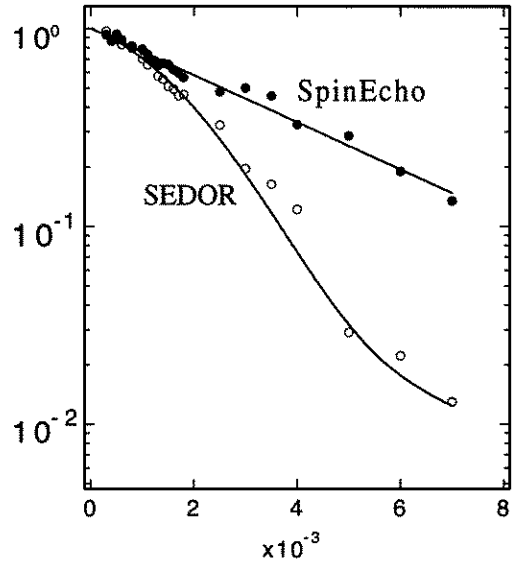


Fig. 7  $\{^{31}\text{P}\}$ - $^{95}\text{Mo}$  spin echo double resonance (SEDOR) NMR results for  $20\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 80\text{AgPO}_3$  glass normalized  $^{95}\text{Mo}$  spin echo intensities as a function of evolution time  $2t$ , (a) with out and (b) with application of the  $^{31}\text{P}$  pulse.

りの構造がこの組成付近で大きく変わっていることを示している。さらに、 $^{95}\text{Mo}$ - $\{^{31}\text{P}\}$  SEDOR NMRにより、Mo 周りに酸素を介して結合しているリン元素について検討された。SEDOR のパルス系列を図6に示す。SEDOR は  $^{95}\text{Mo}$  核の Spin-Echo 系列において、 $^{95}\text{Mo}$  核の  $180^\circ$  パルスと同期して  $^{31}\text{P}$  核にも  $180^\circ$  パルスを加えて、 $^{95}\text{Mo}$  核の FID シグナル強度の変化を観測することにより、Mo 核とその周りの P 核との相互作用を測定する方法である<sup>6)~8)</sup>。 $^{31}\text{P}$  核への  $180^\circ$  パルスがない場合の信号強度の減衰を  $F(2t)/F(0)$  とすると、SEDOR による信号は次式で表される。

$$I(2t)/I(0) = F(2t)/F(0) \cdot \sum \exp \{ -(2t)^2 \cdot M_{2\text{Mo-P}}/2 \}$$

式中、 $M_{2\text{Mo-P}}$  は二次モーメントと呼ばれる値で元素の種類と原子間距離の関数であり、構造モデルから算出される。また、 $t$  は  $90^\circ$  パルスと  $180^\circ$  パルスの間の時間である。図7に

20Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 80AgPO<sub>3</sub> ガラスにおける SEDOR の結果を示す。図中、実線は Mo 元素の周りに酸素を介して P 元素が 3 つ配位したときの結果を理論的に計算した結果である。この理論値と実験結果とがよく対応することから、これらのガラス中では、Mo は酸素 6 配位で存在し、さらに平均 3 個の P 元素と結合していることが明らかになった。またこの結果は、<sup>31</sup>P MAS-NMR の結果ともよく対応することがわかった。これらの結果より、ガラス中の非架橋酸素濃度を見積もったところ、非架橋酸素濃度は伝導度が極大を示す組成付近で極小を示すことが明らかになった。つまり、このガラス系におけるイオン伝導度の増大は、ガラスの構造が変化し、非架橋酸素濃度がこの組成付近で大きく減少することと関連するものと考えられる。

#### 4. AgI-AgPO<sub>3</sub> 系ガラスにおける不均一構造

ハロゲン化銀とオキソ酸塩からなるガラスは室温で非常に高いイオン伝導性を示し、高イオン伝導性ガラスの代表とも言えるガラス系である。このガラスの構造とイオン伝導機構を考える場合、南によって提案された拡散路モデルが出发点となる。このモデルが提案された後、様々な構造解析が行われたが、このモデルを支持し、より精密にしようとする結果か、あるいは批判するかという点が最も大きな論争点になっている。このモデルにおいて重要な点は以下の 2 点である。

- (1) ヨウ化物イオンと銀イオンは酸化物イオンが作るネットワークの中に入らない。このヨウ化物イオンが銀イオンが通る拡散路を形成する。
- (2) 荷電担体である銀イオンは 2 種類に大別され、ヨウ化物イオンに囲まれて主にイオン伝導に関与するものと、酸化物イオンと強く相互作用し伝導に関与しないものがある。

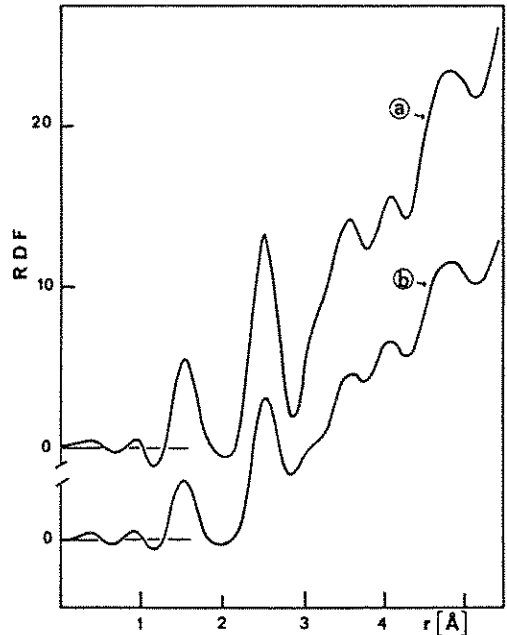


Fig. 8 Total radial distribution functions of (a) AgPO<sub>3</sub> and (b) 50AgI · 50AgPO<sub>3</sub> glasses.

AgI-AgPO<sub>3</sub> 系ガラスについて、上記の観点から検討された例を最後に紹介したい<sup>9),10)</sup>。まず、このガラス系について<sup>31</sup>P MAS-NMR が検討された結果、ガラス中のリン酸構造単位として middle unit (Q<sup>2</sup>) が支配的に存在しており、ヨウ化銀を加えてもリン酸構造単位に変化はほとんどないことが示された。次に中性子線回折実験が行われた。図 8 に RDF スペクトルを示す。図中、a) のスペクトルは AgPO<sub>3</sub> のみからなるガラス、b) は 50AgI · 50AgPO<sub>3</sub> 組成のガラスである。ここで特徴的なことは次の 2 点である。1) その組成を反映して、b) のスペクトルにおける 1.6 Å 付近の第一ピークの強度が、a) のスペクトルに比べて約 5/7 の強度しかないこと、2) 50AgI · 50AgPO<sub>3</sub> ガラスのスペクトルには 3 Å 付近と付近に 4.8 Å 新たなピークが現れている点である。この点についてさらに見てみるために、a) と b) の差スペクトルを図 9 に示す。この図から明らかなように、2.83 Å, 4.2 Å, 4.8 Å 付近にピークが顕著

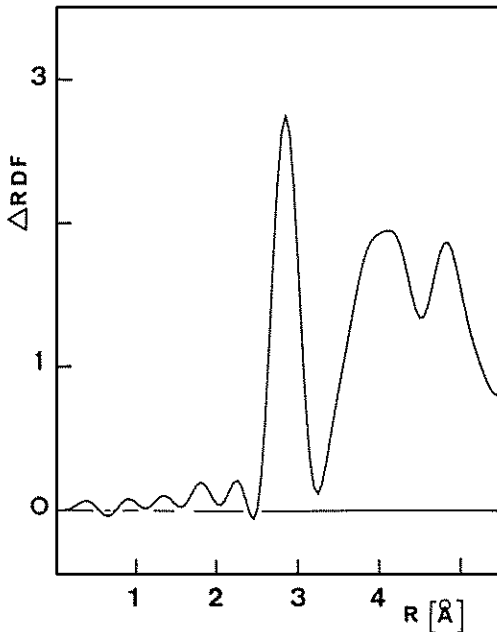


Fig. 9 Radial difference distribution functions obtained by subtraction of 0.69 times the amplitudes of  $\text{AgPO}_3$  RDF from the amplitudes of  $50\text{AgI} \cdot 50\text{AgPO}_3$  RDF.

に現れ、これらのピークはそれぞれ Ag-I, Ag-Ag, I-I のペアに帰属できる。この 2.83 Å のピーク強度から算出される配位数は 1.05 であり、AgI クラスタがガラス中に存在していることを支持する。さらに中性子小角散乱の実験から、この AgI クラスタの半径が約 25 Å 程度であり、クラスタ間の距離が約 70 Å 程度であることが報告されている。このようなことから上記モデルにおけるポイント(1)についてはほぼ間違いないと考えられる。しかし(2)のポイン

トについてはさらに広い時間スケールでの測定が必要であり、今後の成果が期待される。

以上、高イオン伝導性ガラスの構造についてトピックス的なことを紹介させて頂いた。しかし、著者の浅学のため、多くの重要な実験結果について十分な解説ができず、偏った内容になったことをお詫し頂きたい。

#### 参考文献

- 1) R. Brow, R. Kirkpatrick and G. Turner, *J. Non-Cryst. Solids*, **103** (1988) 311.
- 2) N. Machida, K. Ogawa, I. Hosokawa, T. Shigematsu, H. Sakai, N. Nakanishi, M. Takahashi, and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, submitted for publication.
- 3) J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds" vol. I and II, Interscience Publishers, New York (1951).
- 4) N. Machida, H. Tanaka, T. Shigematsu, N. Nakanishi, and T. Minami, *Chem. Lett.*, (1993) 1755.
- 5) N. Machida, L. van Wullen and H. Eckert, *J. Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, submitted for publication.
- 6) H. Eckert, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **24** (1992) 159.
- 7) S. E. Shore, J. P. Ansermet, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1989) 953.
- 8) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford (1961).
- 9) H. A. Howe, R. L. McGreevy and E. W. J. Mitchell, *Z. Phys. B. Cond. Matter*, **62** (1985) 15.
- 10) M. Tachez, R. Mercier, J. P. Malugani and P. Chieux, *Solid State Ionics* **25** (1987) 263.