

## 有機・無機複合系高イオン伝導性ガラス

北海道大学大学院理学研究科化学専攻

河村 純一

## Organic-inorganic mixed fast ion conductor glasses

Junichi Kawamura

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, 060 Japan.

## Abstract

Recent studies on organic-inorganic mixed fast ion conductor glasses are reviewed. Those glasses are good candidates for photo-electrochemical applications for their good optical characters and high ionic conductivity at room temperatures. Their structures and ionic transport mechanism are reviewed, especially in relation to percolation transition problems.

## §1 はじめに

無機ガラスと有機物とを複合化する技術は、ゾル・ゲル法、表面加工、多孔質ガラスへの導入など既に多くの研究がなされている。分子レベルで複合化するには、有機物の分解温度が高々200°C程度であるため、様々な工夫が必要となる。その一つとして、低融点ガラスとの組み合わせが考えられる。実際、フッリン酸ガラスへの有機色素添加によるレーザー発振やホールバーニングなどが知られている<sup>1),2)</sup>。しかし、固体イオニクス材料としてのガラスとの組み合わせの例はほとんど知られていない。

本特集でも多数紹介されているように、高イオン伝導性ガラスは、固体イオニクス材料の一つとして活発に研究されている。中でもAgI

を含むガラスは古くから知られ、詳しく研究されている<sup>3)</sup>。これらの系のガラス転移温度は、室温から300°C付近までと低く、有機分子との複合化を行うには都合が良い。

実際に、有機無機複合系高イオン伝導性ガラスの出発点となったのは、AgI-CsI系のハライド・ガラスである。このガラスは、赤外光ファイバー用<sup>4)</sup>として研究される一方、酸化物を含まない高イオン伝導性ガラスとしても研究されていた<sup>5)</sup>。この系は、60AgI-40CsIの組成付近でガラス化しガラス転移点は40°Cと低い。また、融点は199°Cと報告されており、有機分子を溶かせると予想された。有機分子としてはイオン性を持たせて相溶性を高めるためアルキルアンモニウム塩が用いられた。

こうした背景の下で、AgI-CsI-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>I<sup>-</sup>系のガラスが最初に見いだされ、AgI70%以上では高いイオン伝導性が見られた<sup>6)</sup>。更に、CsIの代わりに(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>I<sup>-</sup>を用いて、より伝導度の高いガラスが得られた。その後、有機イオン

〒060 札幌市北区北10条西8丁目  
TEL 011-706-3504(DI)  
FAX 011-746-2548  
E-mail: kawajun@s1.hines.hokudai.ac.jp

表1 Typical organic-inorganic mixed fast ion conductor glasses.

	$T_g/^\circ\text{C}$	$\sigma_{rt}/\text{S/cm}$
AgI-CsI-TMAI (70-20-10)	35	$2.2 \times 10^{-3}$
AgI-TMAI-TEAI (80-10-10)	55	$3.2 \times 10^{-3}$
AgI-TEAI-TPAI (80-10-10)	52	$1.1 \times 10^{-4}$
AgI-TEAI-TBAI (70-10-20)	27.6	$< 10^{-8}$
AgI-HMEDl (89-11)	51.7	$9.8 \times 10^{-3}$
AgI-HMEDl-HMPDI (90-5-5)	46.9	$7.6 \times 10^{-3}$
CuI-TMAI-TEAI (75-20-5)	60.5	$2.3 \times 10^{-4}$
LiI-(MeOEt)EtMe <sub>2</sub> NI (41-59)	-19	$1 \times 10^{-7}$ (a)
TMAI (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI		TEAI (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NI
TPAI (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NI		TBAI (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NI
HMEDl (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>		
HMPDI (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>		
(MeOEt)EtMe <sub>2</sub> NI (CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NI		

(\*)注 室温では液体状態 (Ref. 7)

や無機塩の種類を様々に変えることにより、表1に示すような幾つかの無機・有機複合系の高イオン伝導性ガラスが見いだされている。

本稿では、これらの有機無機複合系高イオン伝導性ガラスの主な物性とガラス構造について紹介する。その際、オキシハライド系の無機高イオン伝導性ガラスおよび有機ポリマー固体電解質と比較する。最後に、それらをつなぐ新しい材料分野の可能性を展望しよう。

## §2 有機無機複合ガラスの物性

有機無機複合系高イオン伝導性ガラスとして、これまでに最も詳しく調べられているのは、ヨウ化銀とヨウ化アルキルアンモニウム塩からなるガラスである。表2には、これらのガラスの主な構成イオンの電荷とイオン半径を示した。比較のため、無機系のAgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>系ガラスも示した。赤外吸収などから、これらの構成イオンは、そのまま孤立イオンとしてガラス中に存在することが分かっている。

### 電気的性質

AgI-アルキルアンモニウム系ガラスでは、室温で $10^{-3}$  S/cm以上のイオン伝導度を示す物も存在し、起電力法で求められた銀イオン輸率はほぼ1である。温度依存性はアレニウス則に従う。この点はオキシハライド系の高イオン伝導性ガラスと良く似ており、ポリマー固体

表2 Constituent ions of organic-inorganic mixed glasses and oxy-halide glasses.

	( ) ionic radii (Å)	
	oxy-halides	organic-inorganic
mobile ion	Ag <sup>+</sup> (1.26)	Ag <sup>+</sup> (1.26)
immobile ions	I <sup>-</sup> (2.16)	I <sup>-</sup> (2.16)
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (3.00)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (3.47)
		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (4.0)
		(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (4.52)

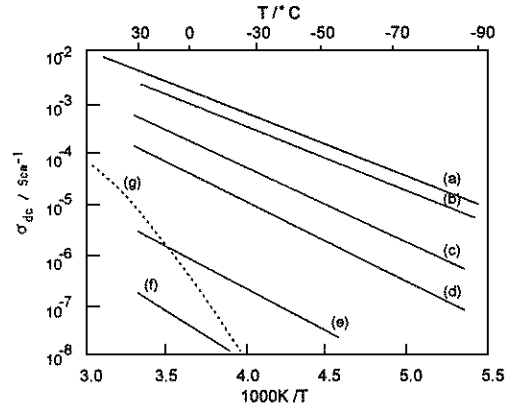


図1 Temperature dependence of AgI-tetraalkylammonium iodide glasses. AgI-TMAI-TEAI-TPAI mol% (a) 80-10-10 (b) 80-8-10-2 (c) 80-2-10-8 (d) 80-0-10-10 (e) 75-5-10-10 (f) 75-0-10-15 (g) PEO-LiClO<sub>4</sub> polymer solid electrolyte.

電解質とは異なる(図1)。もう一つ特徴的な点は、イオン伝導度の絶対値は組成により異なるが、傾き、即ち活性化熱は余り変わらないことである。この点は、オキシハライド系の高イオン伝導性ガラスとも異なる。後者では、組成によるイオン伝導度の変化は活性加熱の変化と対応することが知られている。このことから、有機無機複合系高イオン伝導性ガラスの伝導機構は、無機のオキシハライド系やポリマー固体電解質とは異なることが予想される。

### 光学的性質

固体イオニクス材料の重要な応用分野としてエレクトロクロミズム、フォトクロミズムなどを利用した光電気化学素子がある。ガラスは優れた光学的特性を持ち、この目的にはセラミッ

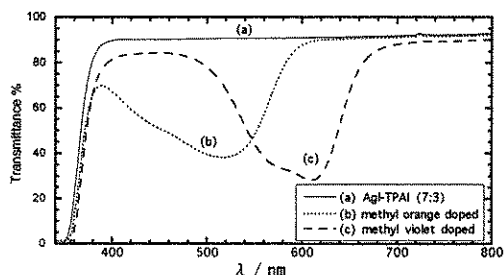


図2 Optical transmittance of AgI-TPAI glass (a), and the glass doped with methyl violet (b), and methyl orange (c).

クス材料よりも有望である。しかし、銀オキシハライド系の高イオン伝導性ガラスは、一般に600 nm 付近に基礎吸収端が存在し、強い可視吸収を持つため濃い赤色から黄色を示す。それゆえ、光電気化学の場としては余り好ましくない。一方、AgI-アルキルアンモニウム系ガラスの吸収端は470 nm 付近で紫外領域に近く、無色透明ないしは薄い黄色を示す程度である。しかも、有機分子を多く含むため有機色素分子を良く溶かし、意図的に着色する事も容易である(図2)。

### 熱的性質

AgI とアルキルアンモニウム系ガラスのガラス転移温度は、最大で80°C程度と低く、AgI の体積分率が大きいほど高くなる。この傾向は、AgI-酸化物系ガラスとは反対である。結晶化温度は組成で異なるがTgの10から50°C上であり、250°C以上では分解する。一般に、有機分子の分子量が大きいほどガラス化範囲は広く容易にガラス化する。しかし、熱的安定性や以下に述べる高イオン伝導性発現条件とは両立しない。

### イオン伝導度の組成依存性 (高イオン伝導体・絶縁体転移)

表1に示したガラスは、いずれも比較的高いイオン伝導度を示す組成であるが、実際には、有機無機複合系ガラスの多くは絶縁体であ

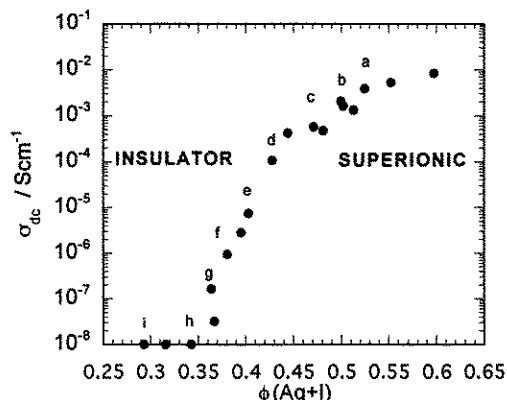


図3 Ionic conductivity of AgI-TMAI-TEAI-TPAI glass as a function of volume% of AgI (25°C). The symbols a-i are the same as figure 4.

る。イオン伝導度とガラス組成の関係を詳しく調べると、AgIの体積分率で良くスケールされ、AgI体積分率が30%以下では絶縁体であり、それ以上では急激にイオン伝導度が上昇して高イオン伝導体に転移することが明らかになった(図3)。このようなイオン伝導度の急激な変化は有機分子による伝導経路の遮断によってもたらされるパーコレーション転移によるものと考えられる<sup>8)</sup>。オキシハライド系の高イオン伝導性ガラスでは、様々な議論があるが、これほど明瞭な高イオン伝導体・絶縁体転移は観測されていない。

### §3 有機無機複合ガラスの構造

さて、上で述べた特徴が、ガラスの構造とどう関係しているのか検討してみよう。まず、イオン伝導機構に最も関係が深い、可動イオンである銀の周りの構造を、Ag-K端EXAFSと<sup>109</sup>Ag-NMRで検討した。図4には、種々の組成のAgI-ヨウ化アルキルアンモニウム系ガラスと代表的な無機高イオン伝導性ガラスであるAgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系とを比較して示した。後者ではAg-I相関とAg-O相関の二つのピークが明確に見られるが、前者ではAg-I相関に相当するピーク一本しか見られない。しかも、ガラ

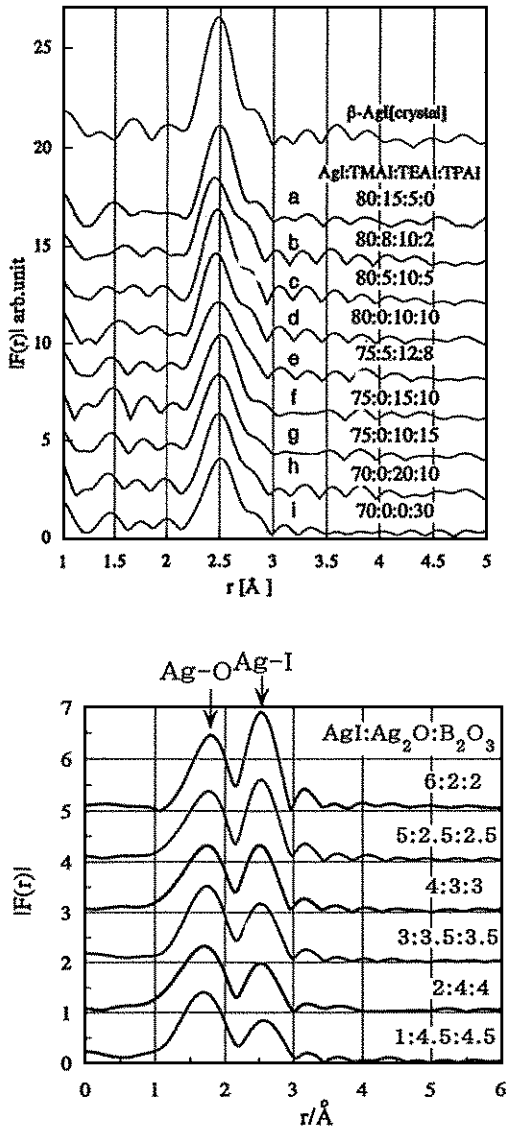


図4 (A) Ag K-edge EXAFS radial function of AgI-TMAI-TEAI-TPAI glasses. (B) Those for AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.

ス組成の違いにより高イオン導電体から絶縁体まで変わるにもかかわらず、Ag 周辺の構造に変化は見られない。従って、AgI-有機物系では Ag<sup>+</sup> は I<sup>-</sup> のみに囲まれ、ガラス組成が変わっても、その周辺局所構造は殆ど不変であると言える<sup>9)</sup>。

同様の結論は NMR からでも得られる。AgI-

酸化物系ガラスでは、<sup>109</sup>Ag-NMR の化学シフトは、ガラス組成により Ag-I 結合と Ag-O 結合の割合に比例して大きく変化するが、AgI-有機物系のガラスは、組成に依らず β-AgI 結晶とほぼ同じ -800 ppm 付近の値になる。この事からも、Ag<sup>+</sup> 周辺の局所構造は AgI 結晶とよく似ていることが予想される。

このような局所構造の違いは、表2に示したイオンの電荷を考えれば当然の事である。AgI-ヨウ化アルキルアンモニウム系ガラスでは、陰イオンは I<sup>-</sup> のみであり、Ag<sup>+</sup> から見て最近接イオンは I<sup>-</sup> 以外には有りえない。一方、AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系などのオキシハライドガラスでは、Ag<sup>+</sup> は I<sup>-</sup> と酸化物イオンとに結合でき、実際そうになっている。

ガラスの光学的性質の違いも銀イオン周辺の局所構造の差で理解できる。AgI-酸化物系ガラスの可視吸収は、I と酸化物イオンから Ag<sup>+</sup> への電荷移動を伴うバンド吸収である。AgI-有機物系ガラスでは酸化物を含まない分、吸収端は高エネルギー側にシフトする。

赤外吸収から有機分子の分子内振動モードの情報が得られるが、それらは溶液中や結晶の有機分子と殆ど変わらない。一方、中性子非弾性散乱からは有機分子と I<sup>-</sup> や Ag<sup>+</sup> の関係する低いエネルギーのモードが観測される。AgI-CsI-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ni 系ガラスについて詳しく調べたところ、これらは、純粋な (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ni 結晶とは異なり、中間化合物結晶である Ag<sub>13</sub>I<sub>15</sub> ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> と極めて良く一致することが分かった<sup>9)</sup>。Ag<sub>13</sub>I<sub>15</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> は、Geller らにより過去に詳しく結晶構造解析されており、AgI<sub>4</sub> の四面体が面共有でつながった一次元的な伝導経路を持つ高イオン伝導体である。これら経路が交差しながら三次元的に広がり、所々 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> により切断されている<sup>10)</sup>。

#### 構造とイオン伝導機構(パーコレーション理論)

AgI-有機物系ガラスのイオン伝導度がガラス組成に極めて敏感に依存することは、通常の

酸化物系ガラスなどで知られた, Anderson-Stuart のモデルや弱電解質モデルのような可動イオンと配位子との化学結合に注目した理論<sup>11),12)</sup>では全く説明できない。何故なら, 上で見たように, 銀イオンから見た局所構造は AgI 結晶と同じ AgI<sub>4</sub> 四面体からなり, 陽イオンを束縛する非架橋酸素のようなイオンは存在しない。化学結合の点からは, AgI-有機物系ガラスは全て高イオン伝導度を示す素地がある。それにも拘わらず, 有機物を増やすと絶縁体になるのは, 表 2 に示したイオン半径の大きな有機分子がイオン伝導経路を妨害すると考えないと説明がつかない。

さて, 以上の結果から, AgI-有機物系ガラスの構造を模式的に示すと, 図 5 のようになる。小さい黒丸で示した Ag<sup>+</sup> は, 大きい丸で示した I<sup>-</sup> のみによって囲まれ, この AgI の四面体単位が繋がって伝導経路のクラスターを形成する。その間にかさだかいアルキルアンモニウムイオンが分散し, 伝導経路を切断してイオン伝導を妨げている。有機分子の体積が大きかったり数が多いと, この切断頻度が高くなり, 遂には遠方まで伝導経路が繋がらずに絶縁体に転移してしまう。これはパーコレーション転移と呼ばれるものの一種であり, 半導体やカーボン分散ゴム, 金属分散セラミックスなどでも観測される<sup>8)</sup>。

図 5 に示した模式図は, ガラス構造の観点からは中距離秩序に関係し実証は難しい。これまでに, X 線および中性子線回折と小角散乱の結果が一部得られている。それによると, 低角領域には 1Å<sup>-1</sup> 付近に有機イオンのピーク, 0.6Å<sup>-1</sup> 付近には AgI クラスターによるピークが見られる。また, AgI-CsI-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NI 系では強い中性子線小角散乱が見られ, そのフラクタル次元は 2.8 となりパーコレーション・クラスターの理論値 2.48 に近い値となった<sup>13)</sup>。

一方, イオンダイナミクスからも情報が得られる。図 5 の模式図を眺めると, マクロには絶縁体でも局所的には銀イオンの動ける領域が

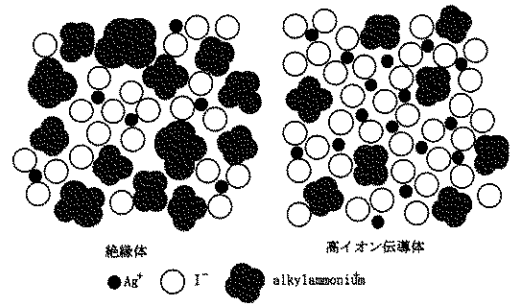


図 5 Structure model for AgI-alkylammonium iodide glasses. An Ag<sup>+</sup> ion can diffuse through an infinite size AgI cluster which disappears in the insulator region.

存在する。その場合には, 直流伝導度は 0 だが高周波伝導度は極めて高いと予想される。実際, マイクロ波 (10 GHz) での伝導度は, いずれのガラスも 10<sup>-2</sup>S/cm 以上の高い値を示し絶縁体への転移は示さない。

#### § 4 ポリマー固体電解質との比較

さて, アモルファス構造を持つ有機系の固体イオニクス材料としては, PEO (polyethylenoxide)-LiClO<sub>4</sub> 系などのポリマー固体電解質が知られ, 既にリチウム電池材料としても利用されている<sup>14)</sup>。そこで, 最後にポリマー固体電解質との比較について述べよう。

これまでにも見てきたように, 有機無機混合系ガラス中の銀イオンは, 有機分子とは直接結合しておらず, AgI クラスター中を液体のように自由に拡散できる。このような物質をデカップル系と呼ぶ<sup>15)</sup>。この点では, AgI-酸化物系の無機の高イオン伝導性ガラスと同じ系列に属する。これに対して, ポリマー固体電解質はカップル系と呼ばれ, 可動イオン (例えばリチウム) は高分子鎖のエーテル酸素と結合している。可動イオンは勝手に移動することはできず, ポリマー鎖のミクロブラウン運動によりバケツリレー的に運ばれる (図 6)<sup>16)</sup>。

もう一つ重要な相違点は, ガラス転移温度と

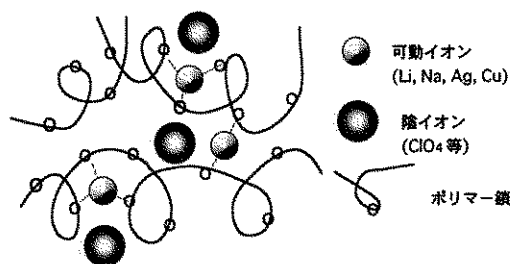


図6 Structure model of a solid polymer-electrolyte composed of  $\text{LiClO}_4$  and PEO. Mobile ions are partly trapped by oxygens in PEO which make micro-Brownian motion to transfer mobile ions.

の関係である。有機無機複合系高イオン伝導性ガラスは、室温以上にガラス転移温度があり、これをサブ  $T_g$  物質と呼ぶ<sup>15),16)</sup>。これに対して、ポリマー固体電解質はオーバー  $T_g$  物質と呼ばれ、ガラス転移温度は一般に室温以下 ( $-50^\circ\text{C}$ 程度) である。室温では、高分子鎖の絡み合いや架橋によりゴム状固体となっている。これは、前述のイオン伝導機構と密接に関係しており、高分子鎖のミクロブラウン運動を利用するためには  $T_g$  は低くなければならない。

## §5 今後の展望

本稿で紹介した有機無機複合系高イオン伝導性ガラスは、従来の無機高イオン伝導性ガラスと有機ポリマー電解質の中間に位置する。実際、表1に示した  $\text{AgI-HMED}$  等のガラスはイオノン型高分子電解質に良く似た構造である。一方、ポリマー電解質の側からも、高分子に大量に無機塩を加えた polymer-in-salt 型の新しい固体 (ゴム) 電解質が Angell<sup>17)</sup> や渡辺<sup>18)</sup> により提案されている。これらの系はカップル系とデカップル系、オーバー  $T_g$  とサブ  $T_g$  系の両方にまたがり、アモルファス固体電解質の新しい分野として発展する可能性を秘めている。

既に高分子の世界では、ポリマー固体電解質

をあたかも電解質水溶液のように見立てて様々な電気化学反応場の構築が試みられている<sup>19)</sup>。これまで、無機のイオン伝導性ガラスの世界では、酸化タングステンなどの遷移金属酸化物を用いたエレクトロクロミズムや電池反応が知られているが、有機分子の利用は限られていた。本稿で紹介した有機無機複合系高イオン伝導性ガラスは、無機物質の多様性と有機分子の設計自由度とを組み合わせることにより、ガラス中での電気化学の可能性を大きく広げてくれると期待される。

本稿では、ヨウ化銀とアルキルアンモニウム塩を主成分にした有機・無機複合系高イオン伝導性ガラスを中心に紹介したが、他の無機塩や有機物の組み合わせでも優れた材料が見いだされる可能性は高い。また、種々の低温合成法や薄膜技術を用いたり、電子伝導体や光応答分子との組み合わせなど無限のバリエーションが考えられる。是非、多くのガラス研究者の方々にも関心を持っていただければ幸いである。

## 参考文献

- 1) 川副博司, 郡島友紀, 岩本俊夫, 若林常生「高分子素材 One Point 30 高分子機能化ガラス」高分子学会編 共立出版 1991年
- 2) 南 努「ガラスへの誘い: 非晶体の科学入門」産業図書 1993年.
- 3) T. Minami, K. Imazawa, M. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 42 (1980) 469. 南 努「新素材 100 電気を通すガラス」冬樹社 1989年.
- 4) J. Hulme, A. Jha, J. M. Parker and A. W. Whitehouse, Phys. Chem. Glasses, 30 (1989) 254. J. Nishii, Y. Kaite and T. Yamagishi, J. Non-Cryst. Solids, 74 (1985) 411.
- 5) C. Liu, H. G. K. Sundar and C. A. Angell, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 442.
- 6) J. Kawamura and S. Hiyama, Solid State Ionics, 53-6 (1992) 1227.
- 7) E. I. Cooper and C. A. Angell, Solid State Ionics, 9 & 10 (1983) 617.
- 8) 小田垣孝「パーコレーションの科学」裳華房 (1993年)

- スタウファー「浸透理論の基礎」小田垣孝訳  
吉岡書店 (1988)
- A. Bunde, S. Havlin (eds.) "Fractals and Disordered Systems", (2nd. Ed.) Springer, 1996.
- 9) J. Kawamura, H. Itoigawa, T. Kamiyama and Y. Nakamura, PF Active Report 1995 13 166 1996.
  - 10) S. Geller and M. D. Lind, J. Chem. Phys., 52 (1970) 5854.
  - 11) J. Kawamura, T. Itagaki, K. Arakawa, T. Kamiyama, Y. Nakamura, Solid State Ionics, 86-88, (1996) 517.
  - 12) M. D. Ingram, Phys. Chem. Glasses, 28 (1987) 215.
  - 13) J. Kawamura, K. Arakawa, T. Kamiyama and Y. Nakamura, Solid State Ionics, 79 (1995) 264.
  - 14) 山本隆一・松孜永「高分子素材 One Point 27 ポリマーバッテリー」高分子学会編 共立出版 1990年
  - 15) C. A. Angell, Solid State Ionics, 9 & 10 (1983) 3/18 & 19 (1986) 72/Ann. Rev. Phys. Chem., 43 (1992) 693.
  - 16) J. R. Owen, Superionic Solids and Solid Electrolytes, Academic Press, Boston, (1989) 111.  
渡辺正義 熱測定, 24 (1997) 12.
  - 17) C. A. Angell, C. Liu and E. Sanchez, Nature, 362 (1993) 137.
  - 18) M. Watanabe, S. Yamada, K. Sanui and N. Ogata, J. Chem. Soc. Chem. Commn., (1993) 929.
  - 19) 緒方直哉・渡辺正義, 機能材料 11 (1991) 24.