

## CuI-Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 超イオン伝導性ガラスのナノ相分離

東北大学金属材料研究所 鶴井隆雄  
東北大学多元物質科学研究所 河村純一

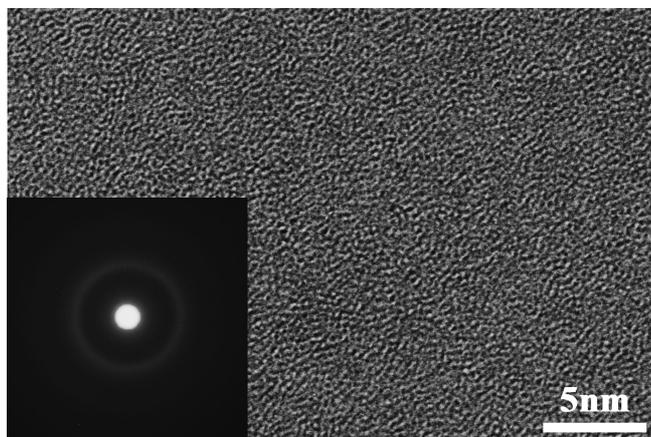


Fig. 1 (CuI)<sub>0.52</sub>-(Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)<sub>0.48</sub> ガラスの HREM 像および対応する SAED パターン.

(CuI)<sub>1-x</sub>-(Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> ガラスは、高いイオン伝導性を示す超イオン伝導性ガラスの 1 つとして知られている。本物質において、我々はこれまでに、試料組成や熱処理条件を変えることによってナノレベルで構造を制御することが可能であり、構造変化に伴ってイオン伝導度が劇的に変化することを報告してきた<sup>(1)</sup>。その特異なイオン伝導機構を解明するためには、微細構造をより詳細に明らかにする必要がある。

試料は、市販の CuI, Cu<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> 粉末を所定組成に秤量し、石英ガラスに Ar 封入し、973 K で溶解した後に急冷することにより作製した。TEM 観察用試料は、イオンミリング法により行った。また、粉碎法による観察も同時に行い、イオンミリングによる試料損傷の可能性がないことを確認した。

Fig. 1 は、(CuI)<sub>0.52</sub>-(Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)<sub>0.48</sub> ガラスの HREM 像および対応する制限視野電子線回折 (SAED) パターンを示している。SAED パターンにおいて、アモルファス相の存在を示すハローリングが得られている。また、HREM 像においては、アモルファス構造特有のメイズパターンが観察されているが、ナノサイズの不均一性を示すコントラストは得られていない。

Fig. 2 は、(CuI)<sub>0.52</sub>-(Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)<sub>0.48</sub> ガラスの HAADF-STEM 像および対応する EDS スペクトルを示している。Fig. 2 (b), (c) の EDS スペクトルは、それぞれ、領域 A, B の分析結果に対応する。HAADF-STEM 像において、5-10 nm サイズの不均一な白黒のコントラストが得られていることから、ナノ尺度の構造の不均一性が現れていることが明らかとなった。さらに、EDS 分析の結果から、領域 A においては Mo/Cu at% 比が 5 であるが、領域 B においては Mo/Cu at% 比が 1/2 であることから、HAADF-STEM 像の白黒のコントラストが nm サイズの相分離に対応していることが明らかとなった。酸化ガラスにおいては、相分離が生じることがよく知られているが、通常 SiO<sub>2</sub> ガラスなどでみられる相分離のサイズは数十 nm から数百 nm 程度のサイズである<sup>(2)</sup>。本実験では、通常の回折実験法や高分解能 TEM 観察では確認することができない数 nm サイズのガラスの相分離を、分析電子顕微鏡を用いて実証することができた。

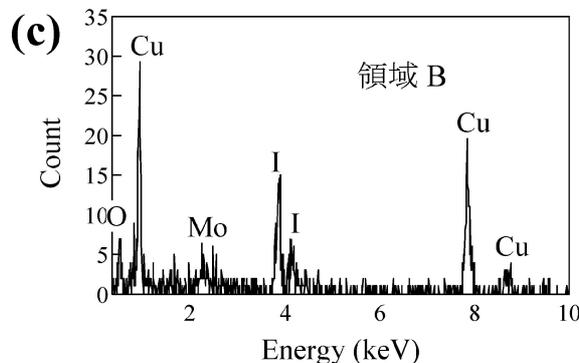
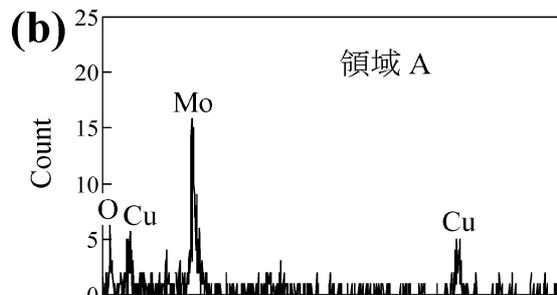
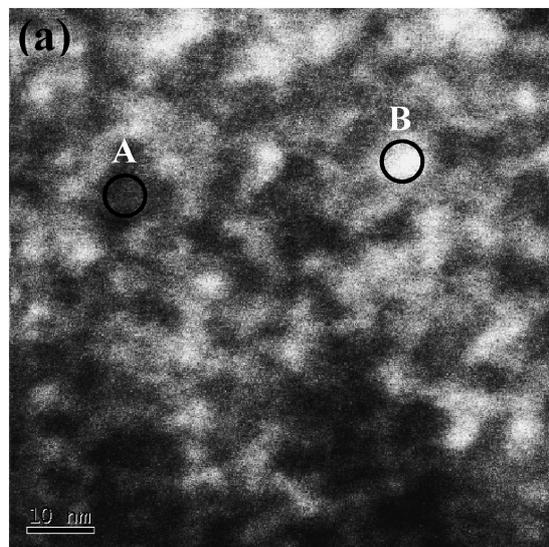


Fig. 2 (CuI)<sub>0.52</sub>-(Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)<sub>0.48</sub> ガラスの (a) HAADF-STEM 像および (b), (c) 対応する EDS スペクトル.

### 文 献

- (1) T. Tsurui, J. Kawamura and K. Suzuki: J. Non-Crystalline Solids, **353** (2007), 302.
- (2) Y. Bando, S. Iijima, Y. Kawamoto and M. Tomozawa: J. Non-Crystalline Solids, **43** (1981), 379.

(2009年7月23日受理)

Nano-phase Separation in CuI-Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> Superionic Conducting Glass; Takao Tsurui\*, Junichi Kawamura\*\* (\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*Institute for Multidisciplinary Research of Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)

Keywords: ionic conductor, STEM, EDS

TEM specimen preparation: ion milling (Fischione Model 1010, condition 2-3 keV, Ar<sup>+</sup>)

TEM utilized: JEM-4000EX (400 kV), JEM-3000F (300 kV) TEM observation condition: HREM, STEM, EDS