

超イオン導電体：物質科学の交差点

安仁屋 勝

〈熊本大学大学院自然科学研究科 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1 e-mail: aniya@gpo.kumamoto-u.ac.jp〉

超イオン導電体は固体電解質とも呼ばれ、電気化学の分野では 19 世紀末から研究されてきた。また、最近ではリチウムイオン二次電池や燃料電池などに用いる材料として多くの注目を集めている。しかしながら、超イオン導電体の基礎物性が十分に理解されているとは言い難い。超イオン導電体の最大の特徴は融点より遥かに低い温度で、一部のイオンがあたかも液体中におけるイオンのように動き回ることにある。何故このような現象が起こりうるのか、どういった条件を満たす物質が超イオン導電性を示すのか。本解説の前半部では、超イオン導電体の初歩的な内容と代表的な物質系について概説した後、高いイオン導電性を生み出す原因を筆者が提案している超イオン導電体の結合揺らぎモデルの観点から考察する。後半部では、超イオン導電ガラスが示す物性の例、イオン導電体の応用例、イオン伝導と関連した現象の例をトピック的に紹介する。

1. はじめに

超イオン導電体とは大雑把に言って、固体状態において $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度以上のイオン伝導度を有する物質のことを指す。¹⁾ 超イオン導電体の研究の歴史は意外に古く、有名なファラデーの研究日誌にも、Ag カルコゲン化物で高いイオン伝導度を観測したとの記述がある。²⁾ 固体における電気分解の法則や、現在の酸素センサーの研究に繋がる物質の研究は 19 世紀末には行なわれていた。超イオン導電体の研究として多くの文献で引用されているのは AgI のイオン伝導に関する 1914 年の Tubandt と Lorenz の論文である。³⁾ 従って、超イオン導電体に関する実質的な研究は、今から 100 年程前に始まったといってもよいであろう。この一世紀の間に超イオン導電体の研究は大きく進展し、 Li^+ イオン電池に見るように、現代社会において必要不可欠な技術を支える材料の一つとして応用されている。

以下では、最初に超イオン導電体の初歩的な内容と代表的な物質系について概説する。次いで、高いイオン伝導度をもたらす原因について考察する。これに関しては、これまでに多くのモデルや考え方が提案されているが、それらの紹介は最小限に留め、ここでは筆者が提案しているモデルを中心に紹介する。超イオン導電体の研究における一つの特徴は、取り扱う物質と関連した現象の多様性にある。これを見るため、解説の後半部では、超イオン導電ガラスが示す興味深い物性の例、イオン導電体の応用例、イオン伝導と関連した現象の例をトピック的に紹介する。

2. 超イオン導電体とは

2.1 典型的な例

超イオン導電体、超イオン伝導体、高イオン導電体、固体電解質はいずれも同義語である。超イオン導電体とは、融点より遥かに低い温度で高いイオン伝導度を示す固体につけられた呼称であるが、具体的なイオン伝導度の大きさに、はっきりとした基準値がある訳ではない。冒頭で述べたように、一般的に $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度以上というのが目安のようである。以下でも述べるように、超イオン導電体には多くの異なるタイプのものがあり、イオン伝導の特性

も多様である。ここに、最低限のイオン伝導度の基準値を明確に定めることの難しさがある。NaCl のような熔融塩が示すイオン伝導度は $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度である。固体のイオン伝導度が $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上というのが如何に大きな値であるか理解できるであろう。そもそも、固体中で原子が拡散すること自体が信じられない時代もあった。⁵⁾ ましてや、固体中でイオンが液体中のイオンと同程度に動き回っているとは言わずもがなである。

図 1 に Tubandt の歴史的な論文からのデータを転載する。超イオン導電体の代表例である AgI について見てみよう。この物質は 828 K の融点に対し、408 K も低い 420 K で超イオン伝導を示す α 相に転移する。図からははっきりしないが、非超イオン導電相である β 相から α 相への転移に際してイオン伝導度は 4 桁近く増加する。これらの数値から、 α -AgI は上述の超イオン導電体の条件を確実に満たしていることが分かる。 α -AgI が典型的な超イオン導電体だから

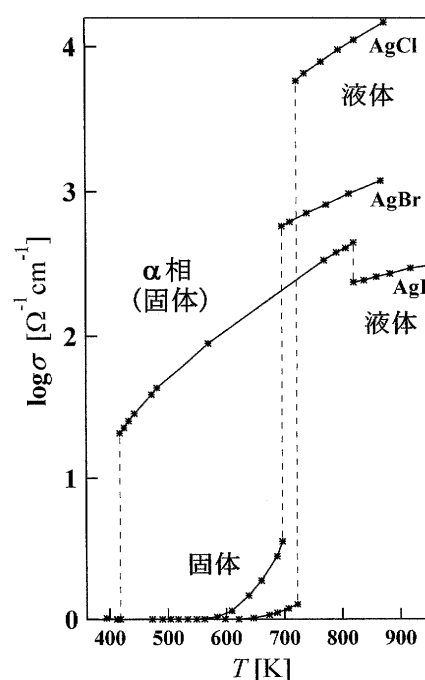


図 1 ハロゲン化銀のイオン伝導度の温度依存性。^{3,4)}

といって、この物性が完全に解明されているかという、必ずしもそうではない。AgIの性質に関しては現在でも新しい現象が発見され、⁶⁾ 多くの謎が未解決のまま残されている。その一つの例を図1で見ることができる。通常、液体でのイオン伝導度は固体のものより大きい。しかし、AgIのデータを見ると、固体のイオン伝導度は液体のものより大きい。この振る舞いに関して、“液体では構造が乱れ、イオンが通るチャンネルが阻害されるため、イオン伝導度が小さくなる”との説明を時々聞くが、それは正しくない。何故ならば、その説では、通常物質の振る舞いを説明できないし、AgIに他の成分を混ぜ、ガラス化させることで得られる高いイオン伝導度の原因等が説明できないからである。液体AgIでのイオン伝導度の減少の謎を解明するには、固体と液体状態での研究はもちろんのこと、周辺物質を含む幅広い観点からの研究が必要である。本解説の最後の部分で、このような研究の一例を紹介する。

AgIと類似物質であるAgBrやAgClも図から確認できるように、融点近傍では高いイオン伝導度を示す。しかし、これらの物質では、AgIで見られたような超イオン導電相への相転移が観測されないため、通常は超イオン導電体として分類されない。

2.2 超イオン導電体の種類

超イオン導電体を分類するにはいくつかの方法がある。電荷を運ぶイオンの種類による方法、相転移や構造上の特徴に従う方法、イオン拡散の機構に基づいて分類する方法などがある。^{1, 7-10)} いずれの方法も一長一短である。可動イオン種に基づく方法は単純明快であるが、現象の本質を見るには適さない。相転移や構造上の特徴に従う方法は、物性の起源を理解する上で多くの示唆を与えるが、どこまで細かく見るかで、分類数が増え複雑になる。イオン拡散の機構に基づく方法は最も本質に迫る分類法かもしれないが、肝心の機構を本当に分かっているかという点で疑問が残る。大事なことは、何のための分類かという基本に立ち返り、あらゆる分類法を組み合わせ、超イオン導電体の謎の解明に挑むことである。

以下ではごく簡単に代表的な超イオン導電体について見ていく。高いイオン伝導度に寄与するイオンとしてAg⁺、

Cu⁺, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻, O²⁻等が昔から知られているが、最近ではAl³⁺やGe⁴⁺イオン導電体なども合成されている。表1にいくつかの超イオン導電体のイオン伝導度を示す。

AgやCuを含む結晶性のハロゲン化物やカルコゲン化物は、導入部でも述べたとおり、長い研究の歴史を持っている。これらは一次の結晶構造相転移を示し、通常、高温相から α , β , γ 相と名付けられ、 α 相(物質によっては β 相も)を超イオン導電相と呼ぶ。AgI, Ag₂S, Ag₂Se, CuBr等は α 相でbcc構造をとり、CuI, Ag₂Te等はfcc構造をとる。^{1, 12, 13)} いずれの物質においても、可動イオンであるAgやCuは陰イオンが形成する三次元立方格子の中を拡散することで高いイオン伝導度をもたらす。

AgやCuのカルコゲン化物など、物質によっては、イオンのみならず、電子(あるいはホール)も電荷輸送に寄与する。これらの物質は混合導電体と呼ばれ、イオン導電体の電気化学的性質を利用する際に重要な役割を果たす。⁸⁾

AgやCuのハロゲン化物やカルコゲン化物などが示す高いイオン伝導度は、昔から構造の観点から議論されてきた。例えば、 α -AgIの場合、体心立方格子を形成するI⁻イオンの周りには、Ag⁺イオンの占めることが可能なサイトが単位格子中に42個ある。^{1, 12, 13)} これらの内、Ag⁺イオンによって実際に占められているサイトの数は2個である。従って、Ag⁺イオンが残りのサイトを動き回ることによって、高いイオン伝導性が実現する。Ag⁺イオンは42個のサイトを統計的に平均して占めるため、しばしば α -AgIは平均構造をとると言われる。この見方はこれらの超イオン導電体の特徴をよく捉えている。例えば、 α -AgIなどの構造実験などでは、結晶を特徴付ける鋭いピークと液体に特徴的なハローパターンが観測される。¹³⁾ この振る舞いをどう説明するかに関しては諸説あるが、現象としては、副格子融解が起きているとみなせる平均構造の観点から理解できる。このことは表2に示す熱力学的測定データ¹⁴⁾とも矛盾しない。表のデータから、融解に伴うエントロピーの変化は超イオン導電相への相転移に伴うエントロピーの変化と同程度であることが分かる。なお、平均構造的なモデルは不完全であると主張する研究例もある。¹⁵⁾

CaF₂, PbF₂, SrCl₂等はCaF₂型の結晶構造を持ち、可動イオンはF⁻やCl⁻等の陰イオンである。イオン伝導度は

表1 いくつかの超イオン導電体のイオン伝導度。比較のため、NaClと水溶液のデータを含む。^{8, 11)}

物質	イオン伝導度 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	温度 (K)
α -AgI	2	470
α -CuBr	5	750
RbAg ₄ I ₃	0.28	300
CaF ₂	3×10^{-4}	1,000
Na ₂ O-11Al ₂ O ₃	1.4×10^{-2}	300
0.85ZrO ₂ -0.15CaO	2×10^{-2}	1,070
Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	0.2	570
La _{2/3-x} Li _{3x} Nb ₂ O ₆	4×10^{-3}	5,000
0.85AgI-0.15Ag ₃ P ₂ O ₇ ガラス	1.5×10^{-2}	300
0.45LiI-0.35Li ₂ S-0.18P ₂ S ₅ ガラス	1×10^{-3}	300
NaCl (融点は1,073 K)	1×10^{-5}	770
5%NaCl水溶液	6×10^{-2}	300

表2 超イオン導電相への転移と融解に伴うエントロピーの変化。¹⁴⁾ CuBrは温度上昇に伴い γ , β , α , 液相と変化する。664 Kの転移温度は γ - β 転移に関するものである。 β 相も α 相と同程度のイオン伝導度を示す。

物質	超イオン導電相への転移		融解	
	転移温度 (K)	ΔS_T ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	融点 (K)	ΔS_m ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
AgI	419	14.5	830	11.3
Ag ₂ S	452	9.3	1,115	12.6
CuBr	664	9.0	761	12.6
SrBr ₂	918	13.3	930	11.3
BaCl ₂	1,193	14.4	1,233	13.3

温度上昇と共に低温 β 相から徐々に増加し、 α 相に転移後はイオン伝導度の増加率は緩やかになる。これらの物質の特徴は、ショットキー型と呼ばれる幅広い比熱のピークを伴う二次相転移を示すことである。^{1,9,10)} これらの物質のイオン伝導特性は、大まかには温度上昇に伴って増加する欠陥濃度の観点から理解できる。

上のフッ化物イオン導電体と関連しているものに CaO-AO ($A=\text{Zr, Hf, Th}$ など) や $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ ($M=\text{La, Sm, Y}$ など) の安定化ジルコニア系の物質群がある。^{8,16)} ジルコニア ZrO_2 は低温では単斜晶系、1,423 K 以上の高温では正方晶系の結晶構造をとる。 ZrO_2 のままでは Zr^{4+} のイオン半径が小さいため理想的な CaF_2 型構造から歪んでしまうが、 Zr^{4+} イオンの一部をイオン半径の大きい2価や3価のイオンで置換することで、安定な CaF_2 型構造をとるようになる。これによって、温度を上げ下げする際に起きていた構造相転移に伴う体積変化を避けることができる。原子置換による安定化効果には格子欠陥の制御という重要な効果が付随する。例えば、 Zr^{4+} を Y^{3+} や Ca^{2+} で置換すると、電気的中性を保つため酸素イオンのサイトから酸素が抜け点欠陥が生ずる。この点欠陥を介して酸素が移動し、高いイオン伝導度をもたらす。これらの物質が示す酸素のイオン伝導度は1,300 K で $10^{-1}\text{-}10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度であり、燃料電池用の材料として使用されている。¹⁶⁾

高いイオン伝導度と層状構造という特殊な構造を有するため、多くの研究がなされた系に、 β -アルミナ型の物質群 $\text{A}_2\text{O-nB}_2\text{O}_3$ ($A=\text{Na, K, Rb, NH}_4, \text{Ag, Tl}$ など, $B=\text{Al, Ga, Fe}$ など) ($n=5\text{-}11$) がある。 β -アルミナでは、例えば、スピネル構造を持つ $\text{Al}_{11}\text{O}_{16}$ ブロックが Na_2O からなる層を挟み、層状構造をとる。 Na^+ イオンはこの層内で移動するため、二次元的拡散を示し、相転移は見られない。^{1,9,17)}

一次元イオン伝導を示す物質群も合成されている。ルチル TiO_2 型構造の基本である TiO_6 八面体が鎖状に連なってトンネル構造を形成し、その中を K^+ イオンが拡散する $\text{K}_{2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ や $\text{K}_2\text{Ga}_{16+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}$ などが知られている。

水素は質量が最も小さい元素であり、サイズも小さい。このイオンであるプロトンが $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Nd, Y, Yb, In, Se}$ など) で電荷を運ぶことが確認されて以来、¹⁸⁾ 多くのプロトン導電体が合成されてきている。 $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{AZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($A=\text{Ba, Sr, Ca}$) などプロトン導電体の多くはペロブスカイト型構造を持つ。しかし、パイロクロア型構造を持つプロトン導電体 $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-\delta}$ や蛍石型類似の構造を持つ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, 更には $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 等の水和金属酸化物、ポリエチレンオキシド PEO 系の高分子も高いプロトン伝導性を示す。^{19,20)} $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ [$M=\text{K, Rb, Cs, X}=\text{S, Se}$] 型水素結合系におけるプロトン伝導に関しては詳細な解説を参照されたい。²¹⁾

電池材料として、 Li^+ イオン導電体は近年大きな注目を集めている。 Li_3N , Li_2SO_4 等、従来から知られていたもの

に加え、NASICON 型 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, LISICON 型 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, 六方晶系の LiBH_4 等、多くの化合物が合成されており、いずれも室温で $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度の高いイオン伝導度を示す。^{19,22-24)} Li^+ イオンは Ag^+ や Cu^+ と異なり、分極率が小さく d 電子を持たない。従って、イオン半径、価数、分極率などがイオン伝導においてどのような役割を果たすのかを調べる物質として、基礎物性の観点からも興味深い。

イオン導電体の応用の観点から、また界面科学の観点から興味深いのはコンポジット系である。²⁵⁻²⁸⁾ 例えば、 LiI と Al_2O_3 を単に混合することで、イオン伝導度は10倍以上増加する。²⁷⁾ その起源に関しては、半導体物理学で知られているような空間電荷層モデルを用いての説明がなされているが、²⁸⁾ より物理的な観点からの説明が可能だと思われる。関連した事項として、コンポジット系の振る舞いにヒントを得て、高イオン導電性超格子におけるイオン伝導度増大の可能性が指摘された。²⁹⁾ その予想の正しさは、10年後、実験的に確認された。³⁰⁾ 最近では微細加工技術等を用いて人工的に設計された系の研究も増え、興味深い結果が報告されている。³¹⁾

一昔前にナノテクノロジーという言葉が流行してから、多くの分野でナノ〇〇という用語が定着した。ナノイオニクスという研究分野もその一つであり、多くの研究者がその研究に取り組み、21世紀の固体イオニクス研究の中核になると考える研究者もいる。³²⁾ サイズを小さくすることで、 AgI のような単純でよく知られた物質であっても、新しい現象が見出されている。³³⁾

上で述べてきた超イオン導電体の多くは、格子に規則性を持つ結晶質のものである。通常、ガラスでのイオン伝導度は結晶のものより大きい。例えば、 Ag^+ イオン導電体で

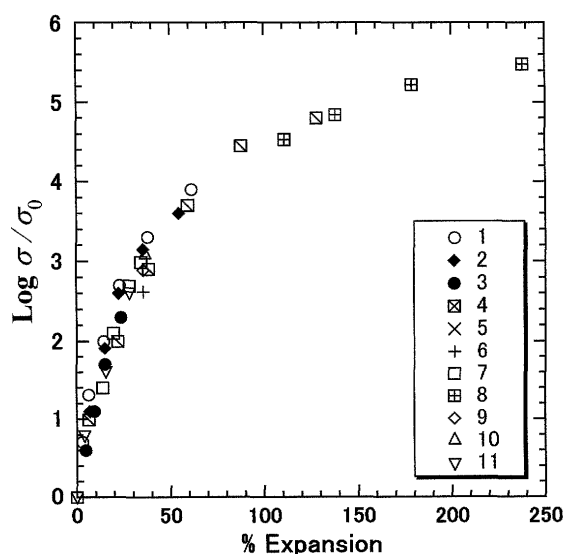


図2 ガラス形成ネットワークの膨張とイオン伝導度との関係。番号は各種のガラスを表す。Expansion は $(V_d - V_m)/V_m$ で定義される。例えば、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスの場合、 V_m は $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ のモル体積を、 V_d は $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ のモル体積を表す。 σ_0 は塩(例の場合には AgI)を含まない場合のイオン伝導度である。³⁴⁾

ある $\text{AgI-Ag}_2\text{O-MoO}_3$ ガラス系のイオン伝導度は結晶化物よりも約 10 倍大きい。¹¹⁾ その理由として、ガラスの密度は結晶のものより数%小さく、隙間の多い構造をとるためイオンが動きやすくなるためといわれている。このことと関連して、イオン伝導度をガラス形成ネットワークの膨張の観点から捉えた興味深い研究がある。³⁴⁾ 図 2 に示されたその結果は、ガラス中でのイオン輸送における自由体積の重要性を反映している。しかし、全てが自由体積で説明できる訳ではない。詳しくは後で述べるが、ガラスでのイオン伝導度はガラスの化学組成に依存するため、結合性や中距離構造まで考えて議論する必要がある。

その他、多くのタイプのイオン導電体が知られている。例えば、様々な構造を持つ 2 価 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} など)、3 価 (Al^{3+} , Sc^{3+} など)、4 価 (Zr^{4+} , Ge^{4+} など) の多価イオン導電体、³⁵⁾ ポリマーやゲルイオン導電体、^{20, 36)} 液晶イオン導電体、²⁰⁾ 有機・無機ハイブリッド系イオン導電体、³⁷⁾ フラーレンをベースとしたポリマーイオン導電体³⁸⁾ などがある。Ag を含んだイオン導電性カルコゲナイドガラス³⁹⁻⁴¹⁾ や最近話題のイオン液体^{42, 43)} など、周辺物質までを含むとその数はさらに増える。

3. 高いイオン伝導のメカニズムと結合ゆらぎモデル

超イオン導電体あるいは固体イオニクスの研究は極めて学際的な研究分野である。半導体、誘電体、構造不規則系などが関係する物理学と応用物理学の分野、化学、電気化学、高分子科学、セラミックスや複合材料などを含む材料科学、その展開や応用まで含めて考えれば、地球科学、エネルギー関連工学など多岐に渡る研究分野が関係する。物理学のサイドからは、これまでに多くの貢献がなされてきた。最近では電池など、応用面が強調される傾向があるが、固体イオニクスの基礎物性は謎だらけであり、この分野の物理学的側面を研究している研究者へ求められている課題は多い。これまでに行われてきた超イオン導電体の基礎物性の研究例として一部を列挙すると、構造の決定、^{1, 10, 12, 13)} 力学的性質、⁴⁴⁾ 格子力学、^{1, 45, 46)} 熱力学的性質、^{47, 48)} 電子分光、⁴⁹⁾ 光学的性質、^{50, 51)} NMR、^{52, 53)} 拡散、^{54, 55)} DC および AC 電気伝導、^{1, 7-9, 28, 56, 57)} 圧力効果、^{6, 58)} 熱電効果、^{59, 60)} 分子動力学計算、⁶¹⁾ 電子状態計算、^{62, 63)} 各種の理論計算^{7, 9, 64)} などがある。この他にも多くの興味深い性質が見出され報告されている。ここでそれらの解説を行なうと、分量が膨大になるため、以下では的を絞って、代表的な超イオン導電体である Ag や Cu のハライドやカルコゲナイドに対して提案されたイオン伝導機構を中心に話を進めたい。

イオン伝導機構に関して、これまでに多くのモデルが提案されてきた。^{7, 9, 28, 54-56, 64)} 点欠陥などイオン結晶中での物質輸送の議論で使われる古典的なモデルに基づくもの、可動イオンと格子との相互作用にその起源を求めるモデル、

統計力学的な観点からのモデル、格子力学の要素を取り込んだモデルなどがある。多くの場合、固体中をイオンが動き回っているとか、可動イオン間には相互作用があるなど、理想化された状況や特定の状況を仮定した上でモデルが構築され、物質を特定しない。その意味でこれらのモデルは極めて物理的であり、超イオン導電体がどのように振舞うのかに関して、多くの示唆を与える。しかし、これらのモデルは、なぜ特定の物質でしか高いイオン伝導が得られないのか等、基本的な疑問に関しては何も答えてくれない。

上の疑問点を説明すべく、イオン導電体、イオン結晶、半導体、誘電体など数多くの物質の性質を整理し、比較することで、超イオン導電体になる物質は次の 3 つの条件を満たすことが見出された。⁶⁵⁾ 1) 可動イオンの配位数は小さく、4 配位を持つものが多い。2) 低圧力下で構造相転移を示す。3) 2 元化合物の場合、 $Y = Z_A Z_B / \epsilon_0$ で定義される量が小さい。ここで、 Z_A および Z_B は 2 元化合物を形成する元素 A および B の価数、 ϵ_0 は静的誘電率である。1) はイオンが動く際にスペースが必要なことを、2) は格子が不安定になりやすいこと、特にボンド変角力が弱いことを、3) はイオン間のクーロン相互作用が小さく、分極率が大きい、つまり歪みやすいことを反映する。なお、ここで注意すべき点は、これら 3 つの条件全てを満たす必要があるということである。

I-VII, II-VI, III-V 族等の 2 元 AB 型化合物の分類法に関しては、フィリップスの理論がよく知られている。これによると、AB 型化合物は共有性結合とイオン性結合を合わせ持ち、その割合で定義されるイオン度がある値、 $f_c = 0.785$ を超える場合にはイオン性結合が支配的になり、その化合物は 6 配位構造をとる。一方、0.785 より小さいイオン度を持つ化合物では、共有性結合が支配的になり 4 配位構造をとる。⁶⁶⁾ イオン導電体の観点から興味深いのは、高いイオン伝導度を示す Ag と Cu のハロゲン化物は臨界値 $f_c = 0.785$ に近いイオン度を持つことである。更にいえば、これらの内、超イオン導電体として分類されない AgCl と AgBr はいずれも 6 配位構造をとる。このことは上で述べた条件 1) とも符合する。

イオン導電体は伝統的にイオン結晶の観点から理解され、説明が試みられてきたように思える。しかし、上の議論から、少なくとも Ag と Cu のハロゲン化物に関しては、イオン結晶としてよりも電子伝導性が無視できる程度に小さい (化合物によっては無視しなくてもよい場合もある) 半導体として考えた方がよいことを示している。混合伝導を示す Ag と Cu のカルコゲナイドにおいては、この見方は自然に受け入れられる。更には、陰イオン伝導を示す CaF_2 型化合物についても、バンド構造の観点から、共有結合性の要素を多く持っていることが分かる。⁶⁷⁾ 超イオン導電体に対するこれらの認識は、よく知られている事柄を異なる観点から見ることで、新しい展開が開ける可能性を示唆している。

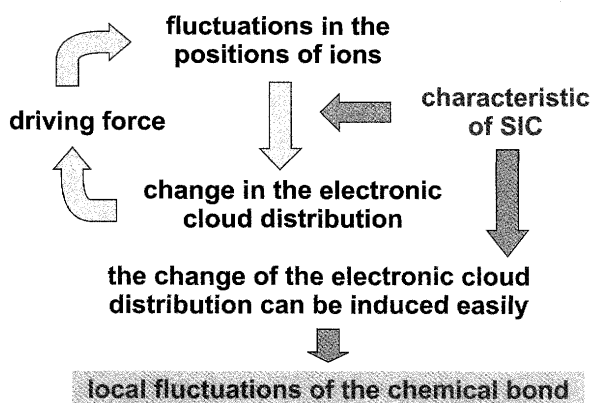


図3 結合揺らぎモデルによるイオン伝導機構の概念図。

上で述べた超イオン導電性を示す物質の3つの条件とフィリップスの理論を背景に、図3に示すイオン伝導機構が提案された。⁶⁵⁾ ループの部分は全ての物質で起きている格子のダイナミクスを表す。超イオン導電体を示す物質の特徴はイオンの運動に伴ってイオン周りの電子の分布も大きく変化することにある。これらの物質が示す大きな分極率はこのことと関係する。可動イオン周りの電子分布は、可動イオン周りにある格子イオンの配置に依存する。低温では4配位構造をとっているの、電子分布は共有性固体特有の4つの手を伸ばしたような分布をとる。温度上昇と共にイオンの運動が激しくなり安定位置からの変位が大きくなると、運動の途中で可動イオンは4とは異なる配位をとるようになる。その中には6配位も含まれる。結晶学的な観点から、6配位サイトは結晶中で可動イオンがとりうる準安定なサイトの一つである。^{1,10)} ある特定の可動イオンが6配位をとっている間は、そのサイト周りの電子分布はイオン結合的になっている。従って、結晶を全体として見た場合の結合性は共有結合的であるが、温度上昇と共にイオン結合サイトが揺らぎとして生じる。当然、これらの揺らぎは空間的および時間的に起きる。揺らぎが起きているサイト数が増えることで超イオン導電状態が出現する。AgとCuのハロゲン化物のように、場合によっては、これらの揺らぎの増加に伴い格子が不安定化し、構造相転移を起こす。

ここで述べてきたような機構に基づくモデルは“結合揺らぎモデル”と命名され、超イオン導電体を示す多くの性質の説明や物性予測に使われている。⁶⁸⁾ 超イオン導電体では可動イオンは相関を持って運動すると昔から言われてきた。⁶⁹⁾ しかし、その起源に関しては、はっきりしていなかった。結合揺らぎモデルの観点からは、局所的な電子分布の変化に伴い隣接イオンの運動が誘起されるため、イオン相関の起源は至極明確である。

結合揺らぎモデルは当初、単純な化合物、主としてAgやCuのハロゲン化物やカルコゲン化物をモデル物質として開発された。そのため、4配位の共有結合を母体に6配位のイオン結合サイトが揺らぎとして起きるという描像で

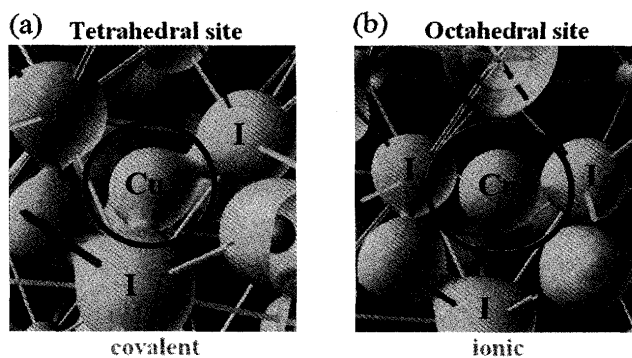


図4 拡散するCu⁺イオンが4配位サイトと6配位サイトを占めているときの電子分布の様子。⁷⁰⁾

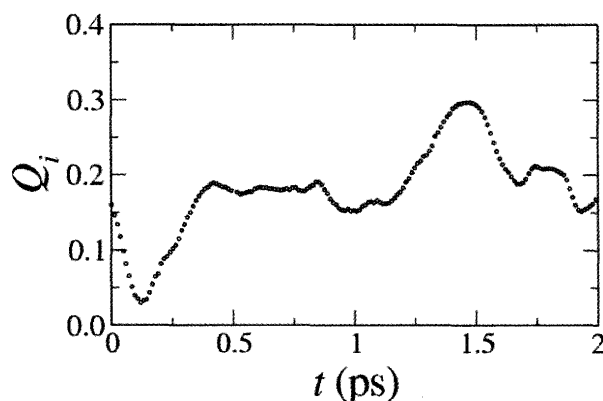


図5 Population解析を用いて求められた、拡散イオン上の電荷 Q_i の時間変化。⁷⁰⁾

説明された。しかし、ここで大事なことは、共有性とかイオン性とか4配位とか6配位ではない。結合性に関して言えば、他の結合形態であってもよい。配位数に関して上記以外ののもであってもよい。重要な点は、“異なる結合形態が共存するとき、イオン配置に局所的な不安定化が起きやすく、イオンは動きやすくなる”というモデルからのメッセージを読み取ることである。なお、上の議論で高いイオン伝導度というのは、厳密には移動度のことを指す。本解説の後半部でこの概念を使って説明できるいくつかの事例を紹介する。

結合揺らぎモデルの妥当性は多くの観点から検討された。⁶⁸⁾ 遠赤外反射率から求められたAg₃SIの有効電荷は温度上昇と共に増加し、モデルの予想を支持した。最も直接に結合の揺らぎの存在を示したのが、第一原理分子動力学法による計算結果である。⁷⁰⁾ 以下にCuIに対して得られた結果を簡単に紹介する。CuIは典型的な超イオン導電体の一つであり、 $T_c=681\text{ K}$ で α 相と呼ばれる超イオン導電相に転移する。図4にCu⁺イオンが拡散し、4配位サイトを占めているときと6配位サイトを占めているときの電子分布の様子を示す。上で議論してきたことが視覚的に示されていることが分かる。図5はマリケンのpopulation解析を用いて求められた、拡散イオン上の電荷 Q_i の時間変化である。Cu⁺イオンが四面体の中にあるとき($t < 1.2\text{ ps}$ および $t > 1.7\text{ ps}$)は Q_i は0.2程度かそれ以下の値を持つが、

拡散と共に Q_i は増加し、八面体サイト ($t=1.5$ ps 付近) では 0.3 程度になることが分かる。

第一原理分子動力学法による計算結果は、結合の揺らぎが起こっていることの確認だけではなく、これらの物質の構造的特徴⁷⁰⁻⁷⁴⁾にも光を当てた。通常物質の局所構造を2体分布関数で見た場合、あるイオンの周りには異種イオンが配位する。しかし、超イオン導電状態の CuI においては、Cu の周りに Cu が集まる傾向が現れる。その理由は、Cu-I 間だけではなく Cu-Cu 間にも共有結合的な相互作用が働き、引力を生み出していることによる。こういった特徴は、 Ag_2Se や AgI の超イオン導電相や熔融相においても見られ、超イオン導電性を示す物質に共通して現われることも分かってきている。

超イオン導電体の結合揺らぎモデルは、単純なアイデアに基づくモデルであるが、それが 1992 年に提案された後、超イオン導電性発現機構に関するアプローチの仕方は大きく変わったように思われる。それ以前にも、イオンダイナミクスにおける電子論の重要性を示唆する研究は行なわれているが、^{66, 75, 76)} 構造と統計力学的な観点からのアプローチが主流であった。今では、多くの研究者が電子論とイオンダイナミクスを組み合わせ研究を行なっている。^{15, 63, 77, 78)}

4. 超イオン導電ガラス

上でも述べたとおり、ガラス化することで、イオン伝導度は一般的に高くなるだけでなく、元素の組み合わせによる物性制御、加工性、粒界や異方性の無さなど、応用の観点からのメリットも増える。基礎物性の面では、電気緩和と構造緩和のカップル・デカップルの問題、⁷⁹⁾ 混合カチオン効果、⁸⁰⁾ ボゾンピークとの関係⁸¹⁾ など興味深い話題を提供している。ここでは、結合揺らぎモデルを適用する一つの例として、ガラス中のイオン伝導と中距離構造との関係を見てみよう。

ガラスが中距離構造を有し、この存在は回折実験において FSDP (First Sharp Diffraction Peak) となって観測されることはよく知られている (回折条件によっては観測されない場合もある)。⁸²⁾ また、多くの典型的なガラスにおいて、FSDP は波数が $1\text{--}1.2 \text{ \AA}^{-1}$ あたりで観測される。しかし、超イオン導電性を示す AgI を含む酸化物ガラス (例えば $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ など) においては、FSDP の波数位置は $0.6\text{--}0.8 \text{ \AA}^{-1}$ 程度と非常に小さい。^{82, 83)} そこで、いくつかのガラスが示すイオン伝導度と FSDP の波数位置の関係を調べたところ、イオン伝導度は FSDP の波数の減少と共に増加するという興味深い振る舞いが見出された。イオン伝導の活性化エネルギーは、図 6(a) に示すように、FSDP の波数と共に増加する。⁸⁴⁾ この振る舞いは次のように説明された。ガラス中にある Ag^+ イオンは大きく分けて、3つのタイプに分類される。一つ目はガラスネットワークに組み込まれた Ag であり、主として酸素と結合して

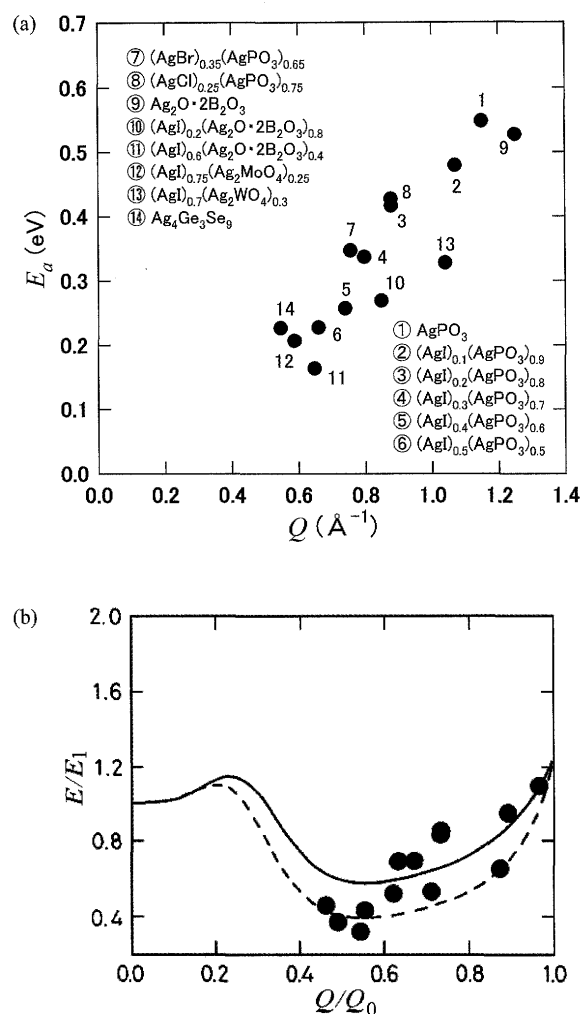


図 6 (a) イオン伝導の活性化エネルギーと FSDP の波数の関係、(b) 活性化エネルギーと FSDP の波数を AgI の活性化エネルギー E_1 と波数 $Q_0=1.2 \text{ \AA}^{-1}$ で規格化し、結合揺らぎモデルに基づく結果と比べたもの。⁸⁴⁾

いる。2つ目はガラス中のネットワーク間に AgI として導入される Ag で、主として I と結合する。そして3つ目はネットワーク中の酸素とドーパされた塩の I と結合する Ag である。結合揺らぎモデルの観点からは、3つ目の Ag が非対象な力のかかっているため、局所的に動きやすい。一方、中距離構造を特徴付ける距離として、ネットワーク間の平均距離を考えることができる。従って、AgI の濃度を増やすことでネットワーク間の平均距離が伸び (FSDP の低波数側へのシフト)、同時に3つ目のタイプの Ag の数が増えるためイオン伝導度は増加し、活性化エネルギーは減少する。しかし、AgI の濃度を増やし過ぎると、3つ目のタイプの Ag の数は減少に転じるので、活性化エネルギーは増加する。図 6(b) はこの振る舞いの理論予想と実験値を比べたものである。 $Q/Q_0=0.5$ より低波数側に FSDP を有するイオン導電性ガラスが合成されていないため、 $Q/Q_0=0.4$ 近傍での立ち上がりは検証されていないが、今後の観測結果を待ちたい。なお、イオン輸送における中距離構造の役割と、図 2 の説明で述べたネットワーク構造の膨張とは密接に関係している。⁸⁴⁾

多くの系で普遍的に見られる交流イオン伝導度に関して

も多くの研究が行なわれている。イオン伝導度の周波数依存性 $\sigma \propto \omega^n$ は、直流領域 ($n=0$)、Jonscher 領域 ($n \approx 0.6$)、Nearly Constant Loss 領域 ($n=1$)、高周波領域 ($n=2$) と変化するが、⁸⁵⁾ Jonscher 領域や Nearly Constant Loss 領域のベキ依存性に関して多くのモデルが提案されている。^{56, 57)} 多くのモデルにおいて Jonscher 領域の指数 n はイオン間の相互作用を反映すると考えられているが、最近、この指数は拡散イオンが乗り越えなければならないエネルギー障壁の中距離構造に渡るパターンを反映するとの新しい解釈が提案された。⁸⁶⁾ この解釈は、指数 n をイオン拡散の次元性と結びつけた研究の結果と符合する。⁸⁷⁾

5. 超イオン導電体の応用

これまで、超イオン伝導を示す物質と基礎物性の研究を中心に述べてきた。固体イオニクスは基礎研究と応用研究が絶えず手を取り合って進歩してきた。このような研究分野の雰囲気を感じてもらうため、ごく簡単に固体イオニクスの応用について触れておきたい。

固体イオニクス材料は燃料電池や携帯用機器の電池、ガスセンサーなどの各種化学センサーなどに応用されている。燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換するエネルギー変換デバイスである。変換効率は高く 40–70% である。^{16, 19)} 安定化ジルコニアや LaGaO_3 等の酸素イオン導電体、もしくはプロトンを送送する高分子等が固体電解質として用いられる。電解質の片側に酸素を、もう一方の側に水素を流すと、酸素分圧、あるいは水素分圧に従ってイオンが固体電解質中を拡散し、反対側に達したところで酸素と水素が化学反応を起こす。その際の燃料(水素)の燃焼反応 ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$) は、酸化反応 ($\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) と酸素の還元反応 ($1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$) に分けて考えることができる。水素に接する電極(負極)の電子は酸素に接する電極(正極)のそれより高いエネルギーを持つため、電極間に負荷を繋げば電流による仕事を取り出せる。¹⁶⁾ 現在、燃料電池を家庭用発電、自動車用電池、モバイル機器用の電池、火力発電所代替システムなどに利用するための研究開発が進められている。⁸⁸⁾

これまでに多くの研究が行なわれてきた Li^+ イオン電池は、正極に層状構造を持つ LiCoO_2 、負極に炭素材料を用いた電池であり、充電時には CoO_2 層間からの Li^+ イオンの脱離反応と黒鉛層間への Li^+ イオンの挿入反応が生じ、放電時には逆の反応が生じる。充電の場合、正極での反応式は $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ 、負極での反応式は $\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{Li}_x$ で表される。^{19, 89)} この反応で生じる電子を外部回路に流して利用する。最近では、元素戦略的な見地からより安価な LiFePO_4 等 Fe 系の正極材料の開発や高容量化、長寿命化を実現するために、Si や Sn 系の負極材料の開発が進められている。⁹⁰⁾ 電池や各種イオニクス素子の安全性や信頼性の向上、小型化を目指して、イオニクス素子の全固体化の研究も進められている。⁹¹⁾

固体電解質センサーは応答信号の種類によって平衡電位型、混成電位型、電解電流型、複素インピーダンス型に分類することができる。いずれも、(検知極|固体電解質|参照極)で表される電気化学セルを構成し、被検ガスとの接触によりセルに発生する起電力の変化、あるいは被検ガスとの電気化学的な反応により発生する電流を応答信号として取り出す。¹⁹⁾

6. 超イオン伝導が関係する現象の例

カルコゲナイドアモルファス半導体が様々な光誘起現象を示すことは良く知られている。⁹²⁾ それらの現象のなかで、光ドープ現象、光誘起析出現象、光誘起化学修飾現象は光照射によるイオン輸送が伴うため、超イオン導電現象と密接に関係する。^{39, 93)} 光誘起現象を説明するため、昔から多くのモデルが提案されているが、どういう訳かイオン導電体と関連付けた研究は少ない。関連物質として $\text{Ag}(\text{Cu})\text{-Ge}(\text{As})\text{-S}(\text{Se})$ など多くの物質があるが、これらの系は組成比によって多様な性質が現れるため、^{41, 94, 95)} アモルファス固体だけでなく、液体での物性も興味深い。

Ag や Cu のカルコゲン化合物は固体状態で混合伝導を示すが、液体 Ag-S 系と Ag-Se 系では極めて特異な電子伝導度の組成依存性を示すことが見出されている。⁹⁶⁾ 通常の液体混合系では、化学量論的組成で電子伝導は極小値を示すが、これらの系では、化学量論的組成 Ag_2S と Ag_2Se 近傍で極大値を示す。なお、電子伝導度が極大値を示す組成ではイオン伝導度も極大値をとる。⁹⁷⁾ 最近、超イオン導電体の結合揺らぎモデルの観点から、この不思議な振る舞いの起源に対して定性的な説明が与えられた。⁹⁸⁾

過冷却液体の研究においてフラジリティーの概念は大きな役割を果たし続けている。^{56, 99)} フラジリティーは $F = (R/T_g) \partial \ln \eta / \partial (1/T)$ で定義され、粘性 η の温度依存性を記述する。ここで R は気体定数である。超イオン導電ガラス形成液体が示すフラジリティーの振る舞いはガラス中のイオン輸送を理解する上でとても示唆的である。例えば、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-MoO}_3$ 系において、フラジリティーの値はネットワークを形成する $\text{Ag}_2\text{O-MoO}_3$ によって決定され、 AgI の濃度には依存しない。¹⁰⁰⁾ この結果は、この系がガラス化したとき、 $\text{Ag}_2\text{O-MoO}_3$ と AgI は分離された状況を取りやすいことを示唆する。構造解析による実験結果⁸²⁾ や図2の結果、更には第4節で紹介した結果などは、この示唆と矛盾しない。

近年多くの注目を集めている物質群にイオン液体がある。^{42, 43)} イオン液体は、イオンのみからなる溶媒、液体でありながら蒸気圧がなく不燃性、高い耐熱性と広い液体温度範囲、高いイオン導電性、といった特徴を持つ。表面的には、イオン液体は固体イオニクスと繋がらない。しかし、電気化学系に用いる新しい電解質という観点からは超イオン伝導との関連も深く、両研究分野に関わっている研究者も少なからずいる。今後の研究の発展が楽しみな物質系で

ある。

7. さいごに

本解説では超イオン導電体と超イオン伝導が関係する現象を概観した。ここで取り上げたもの以外にも多くの物質や現象が報告されている。可能な限り全体像が見えるように書くことを心がけたが、完全からは遠い。最近の研究の傾向として、実験手法・技術の高度化や計算機の発展に伴い、細かい議論ができるようになってきている。固体イオニクスの研究分野は学際的であり、その境界線は今後も間違いなく広がる。若い方々のチャレンジング精神に期待したい。

固体イオニクスを研究するきっかけを与えて下さった新潟大学の岡崎秀雄名誉教授と小林迪助名誉教授、多くの議論に付き合って頂いた東北大学の河村純一教授や固体イオニクス研究の仲間の皆様に感謝申し上げる。本解説で取り上げた研究の一部は熊本大学の下條冬樹氏と行なわれた。

参考文献

- 1) 星埜禎男:『物理学最前線 28』(共立出版, 1991).
- 2) M. Faraday: *Experimental Researches in Electricity*, April 1833 (Dover, 1965).
- 3) C. Tubandt and E. Lorenz: *Z. Phys. Chem.* **87** (1914) 513.
- 4) P. Knauth and H. L. Tuller: *J. Amer. Ceram. Soc.* **85** (2002) 1654.
- 5) 平野賢一著: 齋藤安俊, 北田正弘編:『金属学のルーツ』(内田老鶴圃, 2002).
- 6) O. Ohtaka, H. Takebe, A. Yoshiasa, H. Fukui and Y. Katayama: *Solid State Commun.* **123** (2002) 213.
- 7) S. Chandra: *Superionic Solids* (North-Holland, 1981).
- 8) 工藤徹一, 笛木和雄:『固体アイオニクス』(講談社サイエンティフィック, 1986).
- 9) J. B. Boyce and B. A. Huberman: *Phys. Rep.* **51** (1979) 189.
- 10) S. Hull: *Rep. Prog. Phys.* **67** (2004) 1233.
- 11) 南 努:『ガラスへの誘い』(産業図書, 1993).
- 12) S. Hoshino: *Solid State Ionics* **48** (1991) 179.
- 13) T. Sakuma: *Bull. Electrochem.* **11** (1995) 57.
- 14) M. O'Keeffe and B. G. Hyde: *Phil. Mag.* **33** (1976) 219.
- 15) N. L. Allan, S. Stølen and C. E. Mohn: *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 4124.
- 16) 工藤徹一, 山本 治, 岩原弘育:『燃料電池』(内田老鶴圃, 2005).
- 17) O. Kamishima, Y. Iwai, T. Hattori, K. Kawamura and J. Kawamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) Suppl. A 33.
- 18) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda: *Solid State Ionics* **3/4** (1981) 359.
- 19) マテリアルインテグレーション **14**(11) (2001)—特集: イオン伝導性固体とその応用.
- 20) 材料の科学と工学 **39**(3) (2002)—特集: 高分子系固体イオニクス材料.
- 21) 松尾康光, 羽取純子, 吉田幸彦, 池畑誠一郎, 上村 洸: *固体物理* **42** (2007) 213; 477.
- 22) M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada and R. Kanno: *Solid State Ionics* **170** (2004) 173.
- 23) 松尾元彰, 折茂慎一: *固体物理* **43** (2008) 921.
- 24) Y. Inaguma: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** (2006) 1103.
- 25) 永井正幸: *化学工業* **50** (1999) 828.
- 26) K. Nozaki and T. Itami: *J. Phys.: Cond. Matt.* **16** (2004) 7763.
- 27) C. C. Liang: *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1289.
- 28) J. Maier: *Physical Chemistry of Ionic Materials* (Wiley, 2004).
- 29) M. Aniya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 67.
- 30) N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier: *Nature* **408** (2000) 946.
- 31) T. Hasegawa, K. Terabe, T. Sakamoto and M. Aono: *MRS Bull.* **34** (2009) 929.
- 32) S. Kim, S. Yamaguchi and J. A. Elliott: *MRS Bull.* **34** (2009) 900.
- 33) R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato and M. Takata: *Nature Mater.* **8** (2009) 476.
- 34) J. Swenson and L. Börjesson: *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3569.
- 35) G. Adachi, N. Imanaka and S. Tamura: *Chem. Rev.* **102** (2002) 2405.
- 36) J. W. Fergus: *J. Power Source* **195** (2010) 4554.
- 37) N. Kuwata, J. Kawamura and Y. Nakamura: *Solid State Commun.* **124** (2002) 221.
- 38) M. Riccò, M. Belli, M. Mazzani, D. Pontiroli, D. Quintavalle, A. Jánossy and G. Csányi: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 145901.
- 39) K. Tanaka, N. Yoshida and Y. Yamaoka: *Phil. Mag. Lett.* **68** (1993) 81.
- 40) K. Ohara, L. S. R. Kumara, Y. Kawakita, S. Kohara, M. Hidaka and S. Takeda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) Suppl. A 141.
- 41) E. Bychkov, D. L. Price, C. J. Benmore and A. C. Hannon: *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 349.
- 42) K. Ueno, K. Hata, T. Katakabe, M. Kondoh and M. Watanabe: *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 9013.
- 43) K. Funke, M. Mutke, A. Šantić, R. D. Banhatti and W. Wrobel: *Electrochemistry* **77** (2009) 573.
- 44) H. Takahashi, Y. Hiki and H. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 213.
- 45) T. Tomoyose, A. Fukuchi and M. Kobayashi: *Solid State Ionics* **167** (2004) 83.
- 46) K. Wakamura: *Rec. Res. Develop. Solid State Ionics* **2** (2004) 125.
- 47) 東條壮男, 川路 均, 阿竹 徹: *熱測定* **27** (2000) 186.
- 48) Yu. Ya. Gurevich and Yu. I. Kharkats: *Phys. Rep.* **139** (1986) 201.
- 49) S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori and D. Yoshimura: *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 2357.
- 50) F. Fujishiro and S. Mochizuki: eds. J. Kawamura, *et al.*, *Superionic Conductor Physics* (World Scientific, 2007) p. 86.
- 51) 湯上浩雄, 石亀希男: *日本物理学会誌* **47** (1992) 92.
- 52) T. Yamanishi, T. Kanashiro, Y. Michihiro, Y. Kishimoto and T. Ohno: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 643.
- 53) D. Brinkmann: Eds. B. V. R. Chowdari, *et al.*, *Solid State Ionics: Trends in the New Millennium* (World Scientific, 2002) p. 763.
- 54) H. Mehrer: *Diffusion in Solids* (Springer, 2007).
- 55) A. R. Allnatt and A. B. Lidiard: *Atomic Transport in Solids* (Cambridge Univ. Press, 1993).
- 56) K. J. Rao: *Structural Chemistry of Glasses* (Elsevier, 2002).
- 57) J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling and D. L. Sidebottom: *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009) 046501.
- 58) G. A. Samara: Eds. H. Ehrenreich and D. Turnbull, *Solid State Physics* **38** (Academic Press, 1984) p. 1.
- 59) M. Ferhat and J. Nagao: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 813.
- 60) S. Taniguchi and M. Aniya: *Solid State Ionics* **180** (2009) 467.
- 61) F. Shimojo: Eds. T. Sakuma and H. Takahashi, *Physics of Solid State Ionics* (Research Signpost, 2006) p. 65.
- 62) M. Kobayashi: Eds. T. Sakuma and H. Takahashi: *Physics of Solid State Ionics* (Research Signpost, 2006) p. 1.
- 63) Y. Kowada, H. Adachi, M. Tatsumisago and T. Minami: *J. Non-Cryst. Solids* **232-234** (1998) 497.
- 64) W. Dieterich, P. Fulde, I. Peschel: *Adv. Phys.* **29** (1980) 527.
- 65) M. Aniya: *Solid State Ionics* **50** (1992) 125.
- 66) J. C. Phillips: *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic, 1973).
- 67) M. Aniya: *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 2054.
- 68) M. Aniya: *Integrat. Ferroelec.* **115** (2010) 81.
- 69) I. Yokota: *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** (1966) 420.
- 70) F. Shimojo and M. Aniya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 2702.
- 71) F. Shimojo, M. Aniya and K. Hoshino: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2148.
- 72) Y. Waseda, S. Kang, K. Sugiyama, M. Kimura and M. Saito: *J. Phys.: Cond. Matt.* **12** (2000) A195.
- 73) J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon, S. Takeda and Y. Kawakita: *J. Phys.: Cond. Matt.* **21** (2009) 075104.
- 74) 大友季哉: *固体物理* **44** (2009) 809.
- 75) M. Bucher: *Phys. Rev. B* **30** (1984) 947.
- 76) H. Bilz: *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater.* **12** (1985) 31.
- 77) 中山将伸, 脇原将孝: *熱測定* **32** (2005) 186.
- 78) M. Yashima, Q. Xu, A. Yoshiasa and S. Wada: *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 4393.

- 79) C. A. Angell: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 693.
- 80) S. Kojima, H. Anwar, J. H. Ko, M. Kodama, S. A. Feller, M. Affatigato, R. C. Nieuwendaal, W. J. Clarida and R. Leelasagar: *Phys. Chem. Glasses* **44** (2003) 88.
- 81) L. Börjesson, A. K. Hassan, J. Swenson, L. M. Torell and A. Fontana: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1275.
- 82) D. L. Price: *Curr. Opin. Solid State & Mater. Sci.* **1** (1996) 572.
- 83) L. Börjesson and W. S. Howells: *Solid State Ionics* **40/41** (1990) 702.
- 84) M. Aniya and J. Kawamura: *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 343.
- 85) K. Funke, C. Cramer and D. Wilmer: eds. P. Heitjans and J. Kärger: *Diffusion in Condensed Matter* (Springer, 2005) p. 857.
- 86) M. Aniya: *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 365.
- 87) D. L. Sidebottom: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 983.
- 88) 日本セラミックス協会編: 『燃料電池材料』(日刊工業新聞社, 2007).
- 89) J. B. Goodenough and Y. Kim: *Chem. Mater.* **22** (2010) 587.
- 90) 化学 **65**(5) (2010)一特集: リチウムイオン電池革命.
- 91) 辰巳砂昌弘, 林 晃敏: セラミックス **44** (2009) 808.
- 92) K. Shimakawa, A. Kolobov and S. R. Elliott: *Adv. Phys.* **44** (1995) 475.
- 93) M. Aniya: *J. Non-Cryst. Solids* **198-200** (1996) 762.
- 94) J. Z. Liu and P. C. Taylor: *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1938.
- 95) M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura and M. Aniya: *Solid State Ionics* **123** (1999) 259.
- 96) S. Ohno, A. C. Barnes and J. E. Enderby: *J. Phys.: Cond. Matt.* **6** (1994) 5335.
- 97) T. Usuki, K. Abe, O. Uemura and Y. Kameda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2061.
- 98) M. Aniya: *J. Therm. Anal. Calorim.* **99** (2010) 109.
- 99) C. A. Angell: *J. Non-Cryst. Solids* **131-133** (1991) 13.
- 100) S. K. Lee, M. Tatsumisago and T. Minami: *Phys. Chem. Glasses* **38** (1997) 144.

著者紹介



安仁屋 勝氏: 専門は固体イオンクスや構造不規則系の理論。物理学, 化学, 材料科学などの分野にまたがる学際的な研究に興味がある。

(2010 年 8 月 29 日原稿受付)

Superionic Conductors: The Meeting Point of Materials Science

Masaru Aniya

abstract: Superionic conductors or solid electrolytes have been studied from the end of 19th century. In recent years, these materials are attracting considerable interest for their applications in Li ion batteries, fuel cells and other devices. However, their fundamental materials properties are not sufficiently understood. The most peculiar property of these materials is that the ions forming the solid can move as in the liquid state. How this phenomenon can occur? What are the factors controlling the appearance of fast ion conduction? In the present report, after reviewing the fundamental aspects of solid electrolytes, the mechanism of superionic conductors is discussed based on the bond fluctuation model proposed by the author. In the last part, applications of superionic conductors and other topics related to the subject is briefly mentioned.