超イオン伝導体を含む不均質物質の電気伝導挙動

野 崎 潔* 伊 丹 俊 夫**

1. は じ め に

超イオン伝導体⁽¹⁾とは、融点よりもかなり低い温度において、電解質溶液と同程度のイオン伝導度を示す固体のことである。近年、イオンセンサー⁽²⁾、エレクトロクロミック表示デバイス⁽³⁾、電池材料⁽⁴⁾などとしての応用を目指し、活発な研究が行われている。応用を考える上で第一に重要であるのは、高いイオン伝導性を示す物質の探索である。しかし、実用材料の機能性向上を考える際、それだけでは、実はまだ不十分である。バルク材料中には、超イオン伝導相と共に、必ず不純物、粒界、空孔などに起因する絶縁相が存在している。このため、様々な絶縁相が存在するバルク材料中を超イオン伝導相がどのようにつながっていくかという“パーコレーション”的な観点から、不均質物質の電気伝導挙動を捉えていく必要がある。

これまで、電子伝導体および絶縁体からなる不均質物質に関して、数多くの理論的および実験的な研究がなされてきている。その主要な目的は、「不均質材料について所望の電気伝導度を得るには、どの程度の高伝導度相を材料中に存在させる必要があるのか」すなわち「不均質材料の電気伝導度と高伝導相の体積分率の関係」を探索することである。これらの研究の理論的背景には、電磁気学から導出される有効媒質近似⁽⁵⁾および母相中の高伝導相のつながりに注目したパーコレーション理論⁽⁶⁾が存在している。実験的研究は、金属、カーボンなどの電子伝導体と希ガス、酸化物、半導体などの絶縁体または低伝導相から構成される複合材料のモデル物質を用いて、数多く実施されてきた⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。さらに、計算機の発達により、モンテカルロ法等による計算機シミュレーション⁽¹²⁾⁽¹³⁾も数多く遂行されている。これらの経緯については、Clarke⁽¹¹⁾、Kirkpatrick⁽¹⁴⁾、Bergman および Stroud⁽¹⁵⁾、Ce-Ben Nan⁽¹⁶⁾などによる優れた総説により紹介されている。

これらの研究成果は次のように要約される；『3次元複合材料内の低伝導母相中に高伝導相の体積分率が増加していくと共に、複合材料の電気伝導度は、べき乗則で徐々に増加していく。母相に対して高伝導相の体積分率が16%を越えると、電気伝導度は急上昇する。その後、その体積分率の増加と共に、再び、べき乗則に従い高伝導相の電気伝導度へ徐々に収束していく』(詳細は、3章(2)節)。実用材料の機能制御の観点からは、高伝導相が体積として“わずかに16%強”含まれていれば、あとの母材が絶縁相であっても、材料全体の電気伝導性を高く保てるということになり、材料制御およびコストの面でも興味深い研究成果である。

しかし、これらの研究成果は、すべて、電子伝導体および絶縁体から構成される電子伝導性の不均質物質に関するものである。これまでの超イオン伝導体を含む高イオン伝導体材料の電気伝導挙動の研究においては、伝導体および絶縁体から構成される複合材料として取り扱う視点についてあまり注意が払われてこなかった。後述するように、一部には、イオン伝導系不均質物質についての実験結果の解釈に、パーコレーション理論が用いられた例⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾が存在する。しかし、それらの結果は、電子伝導性の不均質物質系における実験および計算機シミュレーションの結果と大幅に異なる。にもかかわらず、これまで、その原因の検証は全く行われなまま放置されている。したがって、これまでの電子伝導系不均質材料を対象とした理論的および実験的研究の成果をイオン伝導系に適用することの妥当性について検証する必要がある。

近年、このイオン伝導系不均質物質へのパーコレーション

* 宇宙航空研究開発機構プロジェクト研究員(相模原市由野台3-1-1)

** 北海道大学准教授；大学院理学研究院化学部門

Ion Conduction in Heterogeneous Systems Containing Solid State Ionics; Kiyoshi Nozaki*, Toshio Itami** (*Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagami-hara. **Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: percolation, ion conduction, superionic conductor, complex material

2006年10月30日受理

理論の適用について著しい進展があった^{(22)–(26)}。本稿では、この紹介のため、最初に超イオン伝導体について簡単に説明する。次に、不均質材料の電気伝導挙動の解析に多く用いられてきた、“有効媒質近似”、“パーコレーション理論”、および“一般化された有効媒質近似”について解説する。さらに、これらの理論を用いた電子伝導体および超イオン伝導体を含む不均質材料のこれまでの研究をまとめる。そして、我々が近年行ったイオン伝導性モデル不均質物質についての基礎的研究成果について述べる。さらに、応用例として、母相である低イオン伝導相ガラスマトリックス中に超イオン伝導相が自発的に析出した「 α -AgI 微結晶析出ガラス」の高イオン伝導性の発現挙動について解説する。

2. 超イオン伝導体とは⁽¹⁾

本稿の議論の中心は、「超イオン伝導体を含む不均質物質の電気伝導挙動」である。そこで、まず、「超イオン伝導体とは何か」について簡単に解説する。超イオン伝導体とは、超イオン導電体、固体電解質、固体イオニクス材料などとも呼ばれており、「電解質溶液と同程度の高イオン伝導度を示す固体」を指す呼称である。厳密な定義として、どの程度以上のイオン伝導度を示すものを指すのかは、明確に決まっているわけではない。しかし、一般には、 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を持つ物質を指す場合が多い。超イオン伝導体の構造的な特徴は、大量の空隙を有していることである。大別して以下の4種に分けられる。

- (1) 可動イオンが様々なサイトに存在できる平均構造が存在する(α -AgI)，
- (2) 大量の格子欠陥の生成および拡散によって構成イオンが移動する(安定化ジルコニア)，
- (3) イオンが移動するのに適した大きさの層状構造が存在する(β -アルミナ)，
- (4) 乱れた構造内に生じた空隙をイオンが移動する(超イオン伝導性ガラス)。

したがって、超イオン伝導体においては、空隙に対して適当なサイズを持つイオンが移動すると考えることができる。あらゆるイオンが移動可能である電解質溶液と異なり、超イオン伝導体においては、通常1種のみイオン、たいていの場合、1価の陽イオン、のみが移動できる。いわば、あるイオン種で作られた格子の中を、別のイオン種が液体におけるように容易に動き回るとみることが可能である。イオンの移動が、欠陥間をホッピングすることによって生じるイオン伝導においては、上記のような空隙の多い構造は、イオンの伝導に関する活性化エネルギーを大幅に低下させる要因となる。超イオン伝導体については、超イオン伝導性を示さない通常のイオン結晶と比較した際、可動イオンが大量に存在し、移動における活性化エネルギーも非常に低いという特徴を挙げることができる。

3. 不均質物質の電気伝導挙動の理論的な取り扱い

ここでは、不均質物質の電気伝導挙動について議論する。一般に電気伝導度は印加電圧の周波数に依存するが、本論文において議論する電気伝導度は直流電場における電気伝導度、直流電気伝導度に限定することとする。

(1) 有効媒質近似^{(5) (27) (28)}

二相系の不均質媒体の電気伝導挙動については、古くから多くの理論式が提案されてきた⁽²⁹⁾。しかし、それぞれ成立する範囲が狭く、広く実用材料に適用するという観点からは問題があった。有効媒質(Effective Medium)近似は、これらの理論式を特別な場合として含み、より広い適用範囲を持つことで知られている。

図1に二相系有効媒質近似の模式図を示す。図1(a))は、体積分率 ϕ_1 で存在する電気伝導度 σ_1 の媒質1と、体積分率 ϕ_2 で存在する電気伝導度 σ_2 ($\gg \sigma_1$)の媒質2が、さまざまな粒径を持ちランダムに存在する不均質物質を示している。有効媒質近似では、図1(b))のように、この不均質物質を σ_m の電気伝導度を持つ均質な有効媒質とみなす。この中心部にキャビティを設け、媒質1だけを埋め込んだときに誘起される分極を P_1 (式(1)第一項括弧内の量)、媒質2だけを埋め込んだときに誘起される分極を P_2 (式(1)第二項括弧内の量)とする。キャビティに、媒質1および媒質2の両方を、不均質物質中における体積分率と同じ割合で埋め込む場合、埋め込まれた物質および周りの有効媒質の間には、もしこの有効媒質がこの不均質系をよく表しているとする、分極は生じないと考えることができる。

この有効媒質近似の下では、 σ_1 、 σ_2 、 σ_m 、 ϕ_1 および ϕ_2 の間には

$$\phi_1 \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + A\sigma_m} \right) + \phi_2 \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_2 + A\sigma_m} \right) = 0, \quad (1)$$

の関係が成立する。ただし $A = (1 - \phi_c)/\phi_c$ である。 ϕ_c は電気伝導度が急上昇し始める伝導相の体積分率で、後述するパーコレーション現象のしきい値である。中心に置く媒質を球

図1 有効媒質近似の模式図。

形とする場合、 $A=2$ となり、しきい値としては $\phi_c=1/3$ となる。しかし、多くの電子伝導体系不均質物質に対する実験および計算機シミュレーションの結果は、しきい値として $\phi_c=0.16$ を与え、有効媒質近似が与える $\phi_c=1/3$ とは大きく異なっている。しきい値付近では有効媒質近似は良好には成立しない。

(2) パーコレーション理論⁽⁶⁾

パーコレーション理論は「浸透理論」ともいわれ、ある物質が系内でどのように繋がっているか、さらに、その特徴が系全体の性質にどのように反映しているかを解明する理論である。

このパーコレーション理論は、これまで示した金属-非金属転移以外にも、磁性-非磁性転移⁽³⁰⁾、高分子のゲル化⁽³¹⁾、森林火災鎮火のモデル⁽⁶⁾、渦状星雲の生成⁽³²⁾など、広範な領域の現象の解析に適用されている。

このようなパーコレーション過程を考える上で重要な2つのモデルを図2に示す。サイト過程では、格子点(サイト)をある確率 p である物質が占有すると考える。もし、 $p=1$ ならば格子全体にわたりその物質によりサイトが占有される。 $p \approx 0$ の場合には、その物質により占有されたサイトは殆どない。占有されたサイトがあったとしてもそのサイトは孤立し、その周りのサイトは占有されていない可能性が高い。サイトを占有した物質が隣り合うことによりできた集団は、クラスターと呼ばれる。

ボンド過程では、格子点の代わりに格子点を結ぶボンドに着目する。ボンド上を太いボンドが占めることで繋がり、クラスターを形成していく。占有サイトあるいは占有ボンド(太いボンド)がある濃度を越えると、系の一端から他端まで繋がるクラスターが出現する。このとき不均質材料の物性に転移が発生する。この濃度をパーコレーションのしきい値と呼ぶ。

表1に、モンテカルロ法から求められた代表的な格子構造についてのサイト過程およびボンド過程のしきい値を示す⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽³³⁾。ここで示されるように、しきい値、 p_c は格子構造ごとに異なっている。しかし、Schler および Zallen⁽³⁴⁾ は、各サイトへ同じサイズの剛体球を割り当て格子構造に対応した充填率を評価した。この充填率およびサイト過程のしきい値、 p_c の積を利用することで、体積分率で表したしき

図2 サイトモデルおよびボンドモデル。

い値、 ϕ_c を導入した。その結果、格子構造にかかわらず三次元では $\phi_c=0.16 \pm 0.02$ が普遍的に成立していることを見出した。これら、計算機シミュレーションのバックグラウンドには、「大きさの揃った球形(等方的な形状)の伝導相が媒質中に明瞭な界面をもつ異相として分散している」という描像が存在しているといえる。

パーコレーション理論による電気伝導度は、この体積分率のしきい値、 ϕ_c を用いて

$$\sigma = \sigma_H (\phi - \phi_c)^t, \quad \phi > \phi_c; \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_L (\phi_c - \phi)^{-s}, \quad \phi < \phi_c. \quad (3)$$

という形のべき乗則で表される⁽³⁵⁾。ここで σ_H および σ_L は高伝導相および低伝導相の電気伝導度である。また t および s はそれぞれ臨界指数である。図3にしきい値および臨界指数の意味を表す模式図を示す。 t は高伝導相の体積分率 ϕ の増加による電気伝導度の σ_H への収斂傾向に関係する。一方 s は、 ϕ の増加による電気伝導度の σ_L からの増加傾向を表す。この臨界指数 s は、伝導相のクラスターサイズに相当する相関距離 ξ が、伝導相の連結によりマクロスケールな距離へ発散する傾向を表すべき乗則

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu} \quad (4)$$

における臨界指数 ν に相当する⁽³⁶⁾。ここで p_c はすでに述べたサイトの占有確率のしきい値である。また、上述のモンテカルロ法を用いて計算された結果に加えて、ボンド過程のボンドを抵抗網に置き換えた回路網モデルを用いて、 $\phi_c=0.16$

表1 計算機シミュレーションにより決定されたしきい値⁽³³⁾。

格 子	配位数	しきい値(占有確率), p_c		しきい値 (体積分率), ϕ_c
		サイト過程	ボンド過程	
ダイヤモンド	4	0.428	0.388	0.6
単純正方	6	0.3117	0.2492	0.5236
体心立方	8	0.246	0.1785	0.6802
面心立方	12	0.198	0.119	0.7405

図3 電気伝導度 σ 、伝導相体積分率 ϕ 、しきい値 ϕ_c 、および臨界指数 s および t を用いたパーコレーション理論の模式図。

$\pm 0.02^{(37)}$, $t=2.0$ および $s=0.88\sim 0.89^{(15)(38)}$ が求められている．有効媒質近似は， ϕ_c の近傍の電気伝導度の挙動の表現には適当ではない．一方，パーコレーション理論は， ϕ_c から離れた領域においては，あまりよい近似とはならない．

(3) 一般化された有効媒質近似

Wu および McLachlan⁽³⁵⁾ は，有効媒質近似にパーコレーション理論のスケーリング則を導入した．その結果，以下に示される“一般化された有効媒質 (Generalized Effective Medium: GEM) 近似”を提案した．GEM の理論式は以下のとおりである．

$$\phi \left(\frac{\sigma_1^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_1^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} \right) + (1-\phi) \left(\frac{\sigma_2^{1/s} - \sigma_m^{1/s}}{\sigma_2^{1/s} + A\sigma_m^{1/s}} \right) = 0. \quad (5)$$

この式で ϕ は相 1 の体積分率， σ_i は相 i の電気伝導度 ($\sigma_1 \gg \sigma_2$)， σ_m は有効媒質の電気伝導度である．指数 t および s は，パーコレーションのべき乗則，式 (2) および式 (3)，に現れる不均質系の電気伝導度の $\sigma_H (= \sigma_1)$ への収斂，および $\sigma_L (= \sigma_2)$ からの立ち上がりにそれぞれ関係した指数である．また A は，有効媒質近似と同様に，電気伝導度が急激に増加する体積分率のしきい値 ϕ_c と $A = (1-\phi_c)/\phi_c$ の関係にある．伝導相が希薄な近似および濃厚な近似などを導入することで，この式は式 (2)，式 (3) などのべき乗則へそれぞれ変換できる．GEM の特徴は，希薄領域から転移点そして濃厚な領域までと，広い領域に適用可能である点にある．

4. 不均質材料の電気伝導挙動のこれまでの研究

(1) 電子伝導系不均質物質

表 2 に，電子伝導体および絶縁体からなる不均質物質の電気伝導度について，パーコレーション解析から得られた ϕ_c ， t ，および s の代表例を示す．これらの結果を，前章の計算機シミュレーションから得られたパーコレーション特性値， $\phi_c = 0.16 \pm 0.02$ ， $t = 2.0$ ，および $s = 0.88 \sim 0.89$ ，と比較する

表 2 電子伝導系不均質物質に対するパーコレーション解析の実施例^{(11)(42)–(44)}．

系	ϕ_c	t	s	参考文献
Na x WO ₃	0.16 ± 0.03	1.8 ± 0.2		10
W-Al ₂ O ₃	0.47 ± 0.05	1.9 ± 0.2		7
Ni-polyethylene powders	0.15–0.5			39
Al-plastic spheres	0.15	1.4		40
ZnO-ZnS	0.1351 ± 0.02	1.7 ± 0.2		11
C black in wax	0.07			8
CsXe alloys	0.17	2.0 ± 0.5		9
Li, Na-NH ₃ solutions	≈ 0.15	≈ 1.6		41
G-BN	0.1309	4.8	0.47	42
water-oil emulsion	0.2	1.85	1.15	42
Stainless steel fiber-poly vinylidene fluoride	0.094	2.02	0.36	43
Fe ₃ O ₄ /C 300 K	0.212	3.88 ± 0.2	0.18 ± 0.01	44
Fe ₃ O ₄ /C 77 K	0.21	3.18 ± 0.26	7.74 ± 1.17	44

ϕ_c : 体積分率のしきい値 ; t, s : 臨界指数

と，しきい値は，計算機シミュレーションと比較的一致した 0.16 付近の値をとる．しかし， t および s については，かなりばらついている．この不一致の原因として， t については，伝導の異方性，伝導相-絶縁相界面の酸化物などで生じるトンネル現象⁽⁴⁵⁾ および粉体試料内のキャビティなどが考えられている⁽³⁵⁾．また， s については，1997 年に Wu および McLachlan⁽³⁵⁾ によって初めて実験的に決定されて以来，まだ実験的な決定例が少なく，試料内のマイクロ構造との相関を議論するにいたってはいない．

測定結果からしきい値および臨界指数を求め，描像が明確な計算機シミュレーションと比較することは，試料の電気伝導に関連した局所構造を解明することを意味する．しかし，これまで，しきい値および臨界指数ともに計算機シミュレーションを再現する実在物質を用いた“理想的パーコレーション実験”の実施例は存在していない．実在物質についてパーコレーション特性値が計算機シミュレーションから得られるものと一致するかどうかを検証することは，伝導種が電子かイオンに関わらず，パーコレーション研究の基礎として重要である．

電子伝導は，電子の量子力学的な波動伝播現象であり，粒界を多数含む複合材料においては，界面における散乱の影響が非常に大きい．さらに，伝導電子のトンネル現象が存在すればパーコレーション理論の描像は成立しなくなる．これに対し，イオン伝導は，単純に古典粒子的なイオンのホッピングであり，界面は抵抗成分にはなりうるものの，電子伝導と比較した場合，その影響は少ない．したがって，イオン伝導系不均質物質は，本質的にパーコレーション研究の対象として適した系であるといえる．

(2) イオン伝導系不均質物質

イオン伝導系不均質物質についてのこれまでのパーコレーションの研究結果を表 3 にまとめる．均一ガラス系(代表例：AgI-有機物⁽¹⁷⁾)，ヨウ化物-Al₂O₃ 系(代表例：AgI-Al₂O₃⁽²⁰⁾)，安定化ジルコニア系複合材料系(代表例：YSZ-Y₂O₃⁽²¹⁾)などが，パーコレーション的観点からの電気伝導挙動の研究対象となってきた．これらの系の電気伝導度の体積分率のしきい値はすべて 0.3 程度となり，計算機シミュレーションの 0.16 ± 0.02 とは大きく異なっている．この差異については，これまで全く議論されてこなかった．さらに，臨界指数 t および s についても，多くの研究では触れられてこ

表 3 イオン伝導系不均質物質に対するパーコレーション解析の実施例．

系	ϕ_c または x_c	参考文献
AgI-TMAI-TEAI	0.35 (ϕ_c)	17
Ag _x -(GeSe ₃) _{1-x}	0.33 (x_c)	18
AgI-AgPO ₃	0.3 (ϕ_c)	19
AgI _{1-x} -(Al ₂ O ₃) _x	0.2 (x_c)	20
(ZrO ₂ : 8 mol% Y ₂ O ₃) + m mol% Y ₂ O ₃	0.28 (ϕ_c)	21

ϕ_c : 体積分率のしきい値 ; x_c : モル分率のしきい値

なかったのが現状である。

電子伝導系およびイオン伝導系不均質物質の間でしきい値が大きく異なる原因を議論するにあたり問題となるのは、既存のイオン伝導系不均質物質の研究において、伝導成分の体積分率が正確に評価されてこなかったと考えられることである。上述の均一ガラス系⁽¹⁷⁾においては、均一なガラスの中に伝導相および絶縁相ドメインが連続的に混在している。このため、両相の間に明確な境界が存在せず、伝導相の体積分率を定量的に決定することは困難である。場合によっては計算値を使用せざるを得なかったと推察される。ヨウ化物- Al_2O_3 系⁽²⁰⁾では、ヨウ化物と Al_2O_3 との反応により界面に高伝導相が出現する。この高伝導相の存在は、反応条件に依存するため、高伝導相の体積分率を配合試料量から定量的に評価することは困難である。さらに、安定化ジルコニア系⁽²¹⁾複合材料に関しては、絶縁相であるイットリア濃度の増加に伴い、伝導相である安定化ジルコニアの粒径および空孔濃度が変化していく。この事は理想的パーコレーションの描像の前提である「伝導相の量的な増加に対し、構成相の質的な変化(各成分の電気伝導度の変化、粒径の変化、界面での反応)は伴わない」という状況が、成立していないことを意味している。

したがって、イオン伝導系不均質物質においてもパーコレーション的現象は存在してはいるものの、既存の研究例⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾においては、正確な体積分率の算出が不可能であったと考えられる。イオン伝導系と電子伝導系のしきい値の違いが本質的なものか否かについては、体積分率を正確に評価可能なイオン伝導系不均質物質について研究を実施する必要がある。

5. イオン伝導系モデル物質を用いた「パーコレーション理論の適用性」の検証⁽²²⁾⁽²³⁾

上述のようなイオン伝導系不均質物質の持つ問題点を考慮して、イオン伝導系パーコレーションの研究のためのモデル物質として求められるべき条件を以下に列記する。

- ・伝導相は、3次元的に等方的な伝導機構を持つ。
- ・結晶構造がはっきりしていて、体積分率が算出可能である。
- ・伝導相および絶縁相の電気伝導度の差が大きい。
- ・伝導相および絶縁相はお互いに反応せず、両者には明瞭な界面が存在する。

これらから、伝導相としてAgI、絶縁相としてBNを採用した。AgIは高温相である α -AgIが代表的な超イオン伝導体として有名であるが、低温相である β -AgIもまた、イオン伝導性を示す。試料ホルダーにセットした同一サンプルについて、測定温度を変えることにより、 α -AgI-BN系、および、 β -AgI-BN系、2種類のパーコレーション系の電気伝導度を測定した。混合した試料を円盤状ペレットに真空引きをしながら圧縮整形した。その後、作製した小円盤状の試料を自作の二電極伝導度測定セルに入れ、電気炉内で測定温度に加熱保持した。測定温度として β -AgI-BN系について

298 K、 α -AgI-BN系について453 Kを採用した。電気伝導度測定は、HIOKI 3532-20High Testerを用い、47 Hzから5 MHzまでの掃引周波数において実施した。直流電気伝導度は、複素インピーダンス法の解析において、位相が最も小さくなる周波数における電気伝導度から決定した。

測定結果を図4に示す。黒点は電気伝導度の実験値、実線は実験値の挙動を最もよく表す“一般化された有効媒質近似”による最適合曲線(GEM最適合曲線)である。この曲線におけるパーコレーション特性値は、 α -AgI-BN系について $\phi_c = 0.16 \pm 0.003$ および $t = 2.00 \pm 0.004$ となり、 β -AgI-BN系については $\phi_c = 0.17 \pm 0.003$ および $t = 2.0 \pm 0.04$ となった。これら結果は、上述の計算機シミュレーションの結果と非常に良い一致を示している。したがって、この実験において、しきい値および高伝導相 rich 領域における臨界指数 t の決定には成功した。しかし、しきい値以下の絶縁体 rich 領域では、イオン伝導度が低すぎ、臨界指数 s の決定には至らなかった。

そこで、高伝導相の体積分率がしきい値以下においても、測定可能な電気伝導度を示す超イオン伝導体-低イオン伝導体の組み合わせを探索した。前述の実験において高伝導相であった β -AgIを低伝導相、常温でも α -AgIと同程度の電気伝導度を示す Ag_4RbI_5 を高伝導相とする組み合わせをモデル系として採用した。電気伝導度測定の方法および手順は、AgI-BNの場合と同様とし、測定温度は室温とした。

電気伝導度についての実験値および“一般化された有効媒質近似”による最適合曲線を、図5に示す。この解析より、パーコレーションの特性値は、 $\phi_c = 0.162 \pm 0.005$, $t = 2.0 \pm 0.05$, および $s = 0.88 \pm 0.005$ と決定された。この結果は、しきい値および臨界指数の全てについて計算機シミュレーションの結果と良好に一致している。“パーコレーションの標準物質”の発見に初めて成功したといえる。特に、臨界指数 s に関しては、これまで電子伝導系についても実験的な決定に成功した例はあまり多くはない。この原因として、AgI-BN系の場合と同様に、電気伝導度の測定が不可能であったか、または測定精度が悪かったことが考えられる。今回の s まで含めた良好な一致は、高伝導相および低伝導相ともに適

図4 AgI-BN系の直流電気伝導度 σ のAgI体積分率依存性⁽²²⁾.
(a) β -AgI-BN(298 K), (b) α -AgI-BN(453 K)
◆: 実験値; —: GEM最適合曲線

図5 AgI-Ag₄RbI₅系の直流電気伝導度 σ の Ag₄RbI₅ 体積分率依存性⁽²³⁾.
(a) $\phi=0\sim\phi=0.2$, (b) $\phi=0\sim\phi=1$
■: 実験値; —: GEM 最適曲線

切な電気伝導度の系を選択したためと考えられる. 今回の同一モデル物質に対するパーコレーション特性値の完全な組, ϕ_c , t , および s の決定は, パーコレーション理論自体の発展にとっても重要である.

今回選択した2つのモデル系についてのパーコレーションの解析結果は, 驚くべきことに, 従来の電子伝導体-絶縁体系の実験を含めたこれまでの研究例の中で, 計算機シミュレーションとの一致が最も良い. 特に, パーコレーション特性値すべてにおいて, 計算機シミュレーションを再現した AgI-Ag₄RbI₅ 系の実験は“パーコレーションの標準物質”を用いた“理想的なパーコレーション実験”といえる. この標準物質の発見と理想的パーコレーション実験の実現は, 前章で議論したように, パーコレーションの実験に適したイオン伝導系不均質物質を選択したためと考えられる. さらに, 伝導相の AgI および Ag₄RbI₅ は“平均構造”といわれる結晶構造⁽⁴⁶⁾を持ち, Ag イオンの伝導が3次的に等方的である. その結果, 電気伝導に異方性が存在しない. この事は, 4章(2)節で述べた他の超イオン伝導体と比較しても, パーコレーションのモデル材料としては好都合であったといえる.

6. 応用例: “一般的な有効媒質近似”に基づいた「 α -AgI 微結晶析出ガラス」の高イオン伝導性の解析⁽²⁴⁾

ここまで得られた知見として, 超イオン伝導体および絶縁体(あるいは低イオン伝導体)からなるイオン系不均質物質に対しても, 電子伝導系に対するパーコレーション実験および計算機シミュレーションの成果を適用することが可能であることがわかった. そこで, これまで対象とした人工的に混合成型した試料に限らず, 多くのイオン系不均質物質へパーコレーション解析を適用することが重要である. 今回, 「 α -AgI 微結晶析出ガラス」⁽⁴⁷⁾という超イオン伝導体(α -AgI 微結晶相)および低イオン伝導体(ガラス相)からなるイオン伝

図6 α -AgI 微結晶析出ガラスの電子顕微鏡写真⁽²⁵⁾.

導系不均質物質に着目した. この不均質物質は, 図6の走査型電子顕微鏡写真⁽²⁵⁾に示されるように, 超イオン伝導体である α -AgI 結晶が147°C (420 K) 以下で非平衡相の微結晶として分散析出し, 低イオン伝導性のガラスマトリックス内に保持されている. このため, 超イオン伝導体としては数少なく常温でも高い電気伝導度を示す興味深い物質である. しかし, 高伝導相発現の機構については未解明である. 「 α -AgI 微結晶析出ガラス」としては, AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系を選択した. 他に AgI-Ag₂O-V₂O₅, AgI-Ag₂O-P₂O₃, AgI-Ag₂O-GeO₄ 系⁽⁴⁸⁾などでも同様の析出ガラスが生成される. 今回選択した AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系は最も α -AgI 微結晶の生成濃度領域が広い. このため, 超イオン伝導相である α -AgI の体積分率を最も広く変化させることが可能である.

均一なガラス形成域の AgI 組成よりも過剰量の AgI およびガラス骨材原料を攪拌混合したのち石英試験管内にいれ, 650°C (923 K) のマッフル炉内において均一化融解させた. その後, 均一化融体を双ローラー超急冷法に供し微結晶析出ガラスを作成した. このガラス試料を小円盤状に成型し, 交流電気伝導度測定に供した. さらに, モデル物質系の場合と同様に直流電気伝導度を評価した.

“一般化された有効媒質近似”を適用するには, 不均質試料の電気伝導度, 各成分相の電気伝導度および各相の体積分率が必要である. 147°C (420 K) 以上において安定な α -AgI の常温における電気伝導度は, 147°C (420 K) 以上における電気伝導度を室温へ外挿することで評価した. ガラス母相の電気伝導度としては, α -AgI を析出限界濃度として含む均一ガラスの電気伝導度を採用した. 「 α -AgI の体積分率が変化しても, ガラス母相の電気伝導度は変化しない」と仮定した. この仮定の妥当性については, 後に議論する.

また, 超イオン伝導相である α -AgI の試料内における体積分率の評価を実施した. AgI は, 結晶相およびガラス母相の両方に存在する. そこで, Ag イオンの配位環境を分離したピークとして示しうる ¹⁰⁹Ag 核 NMR⁽⁴⁹⁾を用いて, 各相に含まれる Ag 量の見積もりを実施した. 図7の ¹⁰⁹Ag NMR スペクトルは, Ag イオンが低伝導相ガラス, 高伝導相 α -AgI 微結晶, および, ガラス相より電気伝導性の悪い析出 β -AgI 結晶相(常温安定結晶相)の三状態の中に存在していることを示している. NMR のピークの面積強度比は, それ

図7 α -AgI 微結晶析出ガラスの ^{109}Ag 核 NMR スペクトルの典型例⁽²⁴⁾.

それぞれの相に含まれる Ag イオンの質量比である。結晶構造のはっきりしている α -AgI および β -AgI の密度および試料中の AgI の重量から、 α -AgI 相および β -AgI 相の体積を求め、残りをガラス母相の体積とした。これにより、材料中の α -AgI の体積分率を正確に評価した。

α -AgI 微結晶析出ガラスは、3 相系である。また、実用材料は、モデル物質と異なり、伝導相および絶縁相以外に、さまざまな不純物、生成物などが含まれて、多相系不均質物質であるものも多い。そこで我々は、2 相系に対する式(5)を3(多)相系へ拡張して、電気伝導度の解析に適用した。その導出は文献(24)を参照されたい。 α -AgI 微結晶析出ガラスの直流電気伝導度について、 α -AgI の体積分率依存性を図8に示す。図中の黒点は、測定値を示す。また、実線は、3 相系に拡張された“一般化された有効媒質近似”の実験値への最適合曲線である。この解析から、 $\phi_c = 0.144$, $t = 1.98$, および $s = 0.86$ というパーコレーション特性値が得られた。これらの値は、上述の計算機シミュレーションの結果と非常に良く一致している。超イオン伝導相 α -AgI 微結晶は、パーコレーション的に理想的である「ほぼ同じ大きさの球形で、母相と反応しない状態」で存在し、伝導相が試料の端から端までつながった際に高イオン伝導性が実現していることが判明した。

さらに、この非常に良好な一致は、「 α -AgI の体積分率が変化しても、ガラス母相の電気伝導度は変化しない」という仮定が妥当であったことを示している。さらに、「ほぼ同じ大きさで球形」である α -AgI 微結晶析出物は、固相内における凝固後の核生成-核成長によるものではなく、ガラス融体中にすでに AgI 融体相として存在していたと考えるほうが自然である。出発組成が、均一ガラスの溶解限界以上に AgI を含んでいることから、この α -AgI 微結晶析出ガラスは、均一-熔融状態の冷却時に、ガラス相融体に溶解しきれない AgI が AgI 融体として出現する二液相分離状態から生

図8 α -AgI 微結晶析出ガラスの直流電気伝導度 σ の α -AgI 体積分率依存性⁽²⁴⁾.

■：実験値；—：GEM 最適合曲線

成した可能性が高い。この出発ガラス融体の冷却過程に二液相分離状態が出現することは、熔融試料の電気伝導度測定により確認した。詳しくは参考文献(25)および(26)を参照されたい。凝固試料の電気伝導度の解析から、試料の生成過程まで考察することが可能であることは“一般化された有効媒質近似”が非常に有用であることを示している。

7. お わ り に

高伝導相および絶縁相(あるいは低伝導相)からなる不均質物質の電気伝導挙動について、電子伝導系およびイオン伝導系の研究をまとめ、“理想的なパーコレーション実験”の実現、“パーコレーション標準物質”の発見および“パーコレーション的解釈”のイオン伝導系不均質材料への応用例について述べた⁽²⁶⁾。

電子伝導系不均質材料より量子論的な効果の影響の少ないイオン伝導系不均質材料は、パーコレーション理論の研究において、重要な役割を果たす。今後、イオン伝導系へのパーコレーション理論の適用が蓄積されることで、臨界指数 t および s とミクロ構造との関連がより詳細に解明されることが望まれる。そして、 s , t および ϕ_c がユニバーサルな値から大きく外れる系⁽⁵⁰⁾⁻⁽⁵²⁾についても“理想的なパーコレーション”からの偏倚として、伝導のミクロ構造に新たな知見が期待される。イオン伝導系不均質材料については、積極的に母相内空孔を制御した系⁽⁵³⁾、電子伝導-イオン伝導混在系⁽⁵⁴⁾、伝導相-絶縁相の界面が伝導に寄与する系⁽⁵⁵⁾など、多様な伝導メカニズムの発見および探求が日々なされている。このような複雑な系に対しても、今後、パーコレーショ

最後に、本研究の端緒を開いていただいた東北大学 河村純一教授および桑田直明博士に感謝いたします。また、SEM 撮影は、北海道立工業試験場において長野伸泰氏、および斎藤隆之氏の下に実施しました。また NMR 測定は、北海道大学工学部の山田英二氏のご協力の下に実施しました。この場を借りまして御礼申し上げます。

- (1) T. Kudo and K. Fueki: Solid State Ionics, John Wiley & Sons Inc, New York, (1991).
- (2) P. Elumalai and N. Miura: Solid State Ionics, **176**(2005), 2517–2522.
- (3) C.-Y. Li, L.-M. Huang, T.-C. Wen and A. Gopalan: Solid State Ionics, **177**(2006), 795–802.
- (4) B. C. H. Steele and A. Heinze: Nature, **414**(2001), 345–352.
- (5) N. E. Cusack: The physics of Structurally Disordered Matter: An introduction, Adam Hilger, Bristol, (1986).
- (6) D. Stauffer and A. Aharony: Introduction to Percolation Theory, Taylor & Francis, London and Philadelphia, (1994).
- (7) B. Abeles, H. L. Pinch and J. I. Gittleman: Phys. Rev. Lett., **35**(1975), 247–250.
- (8) F. Bueche: J. Appl. Phys., **44**(1973), 532–533.
- (9) D. J. Phelps, R. Avci and C. P. Flynn: Phys. Rev. Lett., **34**(1975), 23–26.
- (10) P. A. Lightsey: Phys. Rev. B, **8**(1973), 3586–3589.
- (11) P. S. Clarke, J. W. Orton and A. J. Guest: Phys. Rev. B, **18**(1978), 1813–1817.
- (12) V. A. Vyssotsky, S. B. Gordon, H. L. Frisch and J. M. Hammersley: Phys. Rev., **123**(1961), 1566–1567.
- (13) H. L. Frisch, E. Sonnenblick, V. A. Vyssotsky and J. M. Hammersley: Phys. Rev., **124**(1961) 1021–1022.
- (14) S. Kirkpatrick: Rev. Mod. Phys., **45**(1973), 574–588.
- (15) D. J. Bergman and D. Stroud: in Solid State Physics: Advances in Research and Applications, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull, **46**, Academic, New York, (1992).
- (16) C.-Wen Nan: Prog. Mater. Sci., **37**(1993), 1–116.
- (17) J. Kawamura, N. Kuwata and Y. Nakamura: Solid State Ionics, **113–115**(1998), 703–709.
- (18) M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura and M. Niya: Solid State Ionics, **123**(1999), 259–269.
- (19) M. Mangion and G. P. Johari: Phys. Rev. B, **36**(1987), 8845–8846.
- (20) N. F. Uvanov, P. Vaněk, M. Savinov, V. Željezný, V. Studnička and J. Petzelt: Solid State Ionics, **127**(2000), 253–267.
- (21) F. C. Fonseca and R. Muccillo: Solid State Ionics, **166**(2004), 157–165.
- (22) K. Nozaki and T. Itami: J. Phys: Condens. Matter, **16**(2004), 7763–7767.
- (23) K. Nozaki and T. Itami: J. Phys: Condens. Matter, **18**(2004), 2191–2198.
- (24) K. Nozaki and T. Itami: J. Phys: Condens. Matter, **18**(2006), 3617–3627.
- (25) K. Nozaki and T. Itami: Mater. Trans., **47**(2006), 251–254.
- (26) K. Nozaki and T. Itami: in Progress in Condensed Matter Research, NOVA publishers, New York, (2006).
- (27) R. Landauer: J. Appl. Phys., **23**(1952), 779–784.
- (28) R. Landauer: AIP Conference Proceedings, No. 40(1978), 2–

- 45.
- (29) J. M. Wimmer, H. C. Graham and N. M. Tallan: Electrical conductivity in ceramics and glass, ed. M. Tallan, Government publication, New York, (1974), p. 619.
- (30) G. S. Rushbrooke and D. J. Morgan: *Molecular Physics*, **4**(1961), 1–15.
- (31) M. Takeda, T. Norisuye and M. Shibayama: *Macromolecules*, **33**(2000), 2909–2915.
- (32) L. S. Schulman and P. E. Seiden: *Science*, **233**(1986), 425–431.
- (33) R. Zallen: *The Physics of Amorphous Solids*, (Wiley, New York, 1983).
- (34) S. H. Scher and R. Zallen: *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 3759–3761.
- (35) J. Wu and D. S. McLachlan: *Phys. Rev. B*, **56**(1997), 1236–1248.
- (36) M. Sahimi: *J. Phys. A*, **18**(1985), 1543–1550.
- (37) I. Webman, J. Jortner and M. H. Cohen: *Phys. Rev. B*, **14**(1976), 4737.
- (38) D. B. Gingold and C. J. Lobb: *Phys. Rev. B*, **42**(1990), 8220.
- (39) A. Malliaris and D. T. Turner: *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 614.
- (40) J. P. Fitzpatrick, R. B. Malt and F. Spaepen: *Phys. Lett.*, **47**(1974), 207–208.
- (41) M. H. Cohen and J. Jortner: *Phys. Rev. B*, **11**(1976), 2885–2892.
- (42) D. S. McLachlan, C. Chitame, W. D. Heiss and J. Wu: *Physica B*, **338**(2003), 256–260.
- (43) Y.-J. Li, M. Xu, J.-Q. Feng and Z.-M. Dang: *App. Phys. Lett.*, **89**(2006), 072902–072904.
- (44) X.-Y. Zhang and Y.-J. Chen: *J. Magn. Magn. Mater.*, **242–245**(2002), 476–478.
- (45) I. Balberg: *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 1305–1308.
- (46) K. Funke: *Prog. in Solid State Chem.*, **11** Pt4 (1976), 345–402.
- (47) M. Tatsumisago, Y. Shinkuma and T. Minami: *Nature*, **354**(1991), 217–218.
- (48) M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Saito and T. Minami: *Solid State Ionics*, **50**(1992), 273–279.
- (49) N. Kuwata, J. Kawamura, Y. Nakamura, K. Okuda, M. Tatsumisago and T. Minami: *Solid State Ionics*, **136–137**(2000), 1061–1066.
- (50) R. P. Kusy: *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 5301–5305.
- (51) P. M. Kogut and J. P. Straley: *J. Phys. C*, **12**(1979), 2151–2159.
- (52) B. Jouchier, C. Allain, B. Gauthier-Manuel, E. Guyon and Ann. Isr.: *Phys. Soc.*, **5**(1983), 167–185.
- (53) H. Mackawa, R. Tanaka, S. Takashi, Y. Fujimaki and T. Yamamura: *Solid State Ionics*, **175**(2004), 281–285.
- (54) Y. Ji, J. A. Kilner and M. F. Carolan: *Solid State Ionics*, **176**(2005), 937–943.
- (55) P. Knauth, J.-M. Debievre and G. Albinet: *Solid State Ionics*, **121**(1999), 101–106.