

ガラス・ポリマー・液体のイオン伝導機構：蓄電池・燃料電池への視点

河村純一（東北大学研究推進支援機構 特任教授）

ガラスは、見た目は均一透明な固体であるが、ミクロには液体と同じランダム構造を持つ。液体とガラスの違いは、その原子運動の時間スケールが人間の観測時間スケール(-100秒くらい)より短いか長いかであり、両者を分けるのがガラス転移であると説明される。ここには、多くの研究者を魅了する哲学的な謎が潜んでいる。

一方で、固体と液体の間には、液晶や柔粘性結晶などのメソフェーズ(中間相)が存在する。超イオン導電体として知られる α -AgIも、マクロには結晶だが、ミクロにはI⁻が格子を組み、Ag⁺は隙間に液体として存在するメソフェーズの一種である。

1970年代に見つかった、超イオン導電体ガラス (AgI-Ag₂MoO₄など)は、マクロには均一透明なガラスであるが、イオン伝導度は液体に近く、液体とガラスの中間のメソフェーズ(?)と見なせる。しかし、その間を隔てるのは熱力学的な相転移ではなくガラス転移である。

1980年代から進んだ超イオン導電体ガラスのガラス転移に関する研究は、同時にガラス転移の多様性への理解につながり、運動モード間のdecouplingという概念が生まれ、多重ガラス転移も見いだされた。一方で、decouplingをもたらず要因として、ミクロな化学結合や分子論的な観点から、マクロな不均一構造・分相構造、パーコレーション問題、協働拡散など、様々な機構が提案された。

とりわけ、計測技術の進歩によりナノスケールでの不均一構造や、その中のイオンダイナミクスを異なる時間・空間スケールで調べられるようになった結果、不均一系の緩和や異常拡散、更には不均一構造の成因などが明らかにされてきた。

材料開発においては、むしろ積極的に不均一性を導入してマクロな強靱性と高イオン伝導性を両立させる事が目指された。無機ガラス分野では、酸化物・カルコゲン化物による骨格構造と空隙の可動イオン領域を共存させた材料が開発され、全固体リチウム電池等に应用されている。また、燃料電池に用いられるNafionなどの高分子電解質や、最近注目されているポリマーブレンド固体電解質なども、ナノスケールの不均一構造が重要な役割を果たしている。今では蓄電池や燃料電池の動作理解においては、ナノからマクロまでの階層構造的な理解が必須となっている。

こうした歴史を顧みると、20世紀の原子論的な単純系の物理学から、より複雑で階層的な対象をマルチスケールで扱う(扱える)物理学に変わりつつあるように思える。ガラスのイオン伝導は、その中では比較的単純な例と言えるかも知れないが、そのミクロからマクロをつなぐ数理的枠組みは未完成であり次代の皆さんに期待したい。