

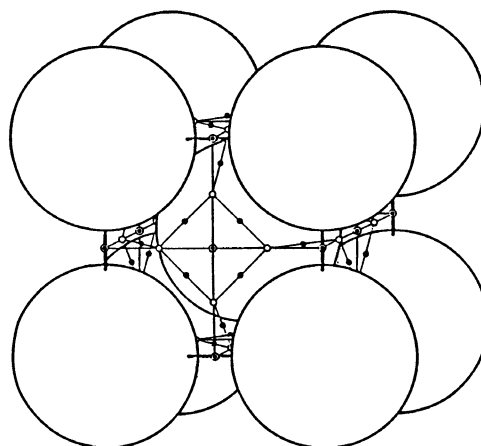
高イオン伝導体の熱容量 — 結晶中イオンの disorder を測る —

固体内に存在するイオンが電気伝導に寄与し、結果として電解質水溶液なみの高い電導率をもつに至った物質群を一般には、超イオン伝導体あるいは固体電解質と呼んでいます。しかし、極低温で起こる超伝導状態とは違って抵抗が零にはならないので、ここでは高イオン伝導体と呼ぶことにします。

これらの物質を熱力学的な立場から理解するため、イオン結晶全体を三つのグループに分類しようという試みが行われてきました。第一は普通のイオン結晶、つまり陽イオン、陰イオンともに、融解によってはじめて位置に disorder がみられるグループ。第二は、固体状態で相転移があって、これによって一方のイオンがある温度で、融解と同程度の大きなエントロピー増加を伴って disorder し（副格子融解）、もう一方のイオンは融点に至ってはじめて disorder が可能となるもの。第三のグループは、さほど大きなエントロピー増加を伴わず、高次の相転移によって一方のイオンが disorder するものです。

本研究で対象とする物質は、第二および第三のグループにあります。イオンの位置に関する disorder が電気伝導を担うわけですが、その disorder の目安となる量は言うまでもなくエントロピーです。そこで、これを熱容量測定によって決定し、それをもとに相転移が起こる機構について考察を加えようというわけです。このようなイオンの位置の disorder は、一般に常温よりも高い温度で起こるので、すでに開発した中高温域断熱型熱量計（本レポート No. 1 参照）を用いて測定しています。

先ず最初に取り上げた物質は、高イオン伝導体の代表としてよく知られたヨウ化銀結晶です。420 K 以上の α 相で銀イオンの位置に disorder がみられることが構造研究からわかっています（図 1）。上の分類では第二のグループのひとつと考えられていますが、これまでの



○ : Position of iodide ion

●●●● : Site of silver ion

Fig. 1 Structure of α -AgI.

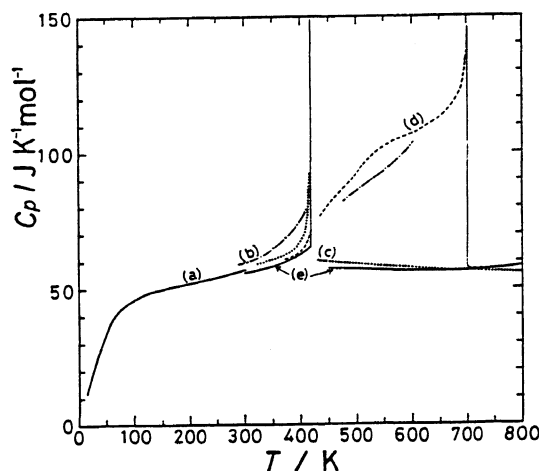


Fig. 2 Heat capacity of AgI so far obtained.

熱容量測定は、大ざっぱに言って二通りの結果を与えています (図 2)。最も顕著な違いは α 相での熱容量の挙動です。なかでも α 相にもうひとつ相転移が存在するとする Perrot らの結果は、確度の高い再測定を不可欠なものとしたわけです。しかし、われわれのこれまでの結果によれば、試料の処理によって熱容量値にわずかな差がみられるものの、700 K 付近に大きな異常はないという結論が得られました (図 3)。

つぎに対象とした結晶は Ag_2HgI_4 です。やはり転移温度 (324 K) 以上で陽イオンに disorder がみられることが構造研究からわかっています (図 4)。ヨウ化銀の場合と異なる点は、相転移に伴って陰イオンが作る格子に大きな変化がみられないことです。つまり、相転移に伴うエントロピー変化のほとんどが陽イオンの disorder によるものとみなせるわけです。

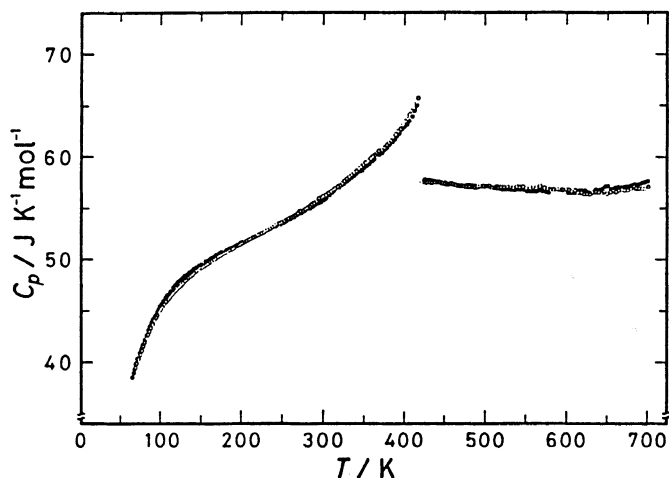


Fig. 3 Our results of the heat capacity of AgI.

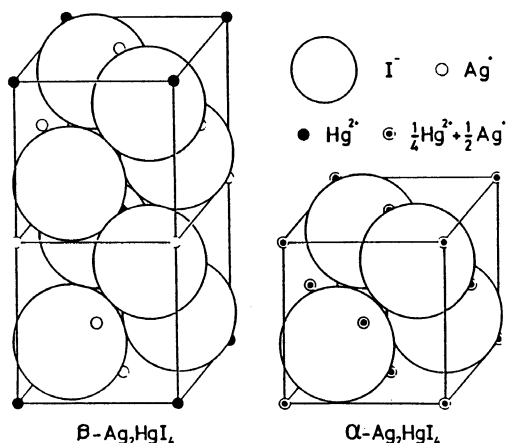


Fig. 4 Structure of α - and β - Ag_2HgI_4 .

以上の結晶はいずれも固体内の陽イオンが電気伝導を担う高イオン伝導体ですが、陰イオンが disorder する系もあり、大変興味深い物質群と言えましょう。最近、ミシガン大学の Westrum Jr. らもこの種の一連の結晶についての熱容量測定を始めており、今後豊富な熱力学的知見が得られるものと期待されております。

参考論文

藤井 均, 稲葉 章, 第19回熱測定討論会 (東京), 2203B (1983).