

固体電解質用ニューガラス

大阪府立大学工学部

辰巳 砂 昌弘

New Glass for Solid Electrolyte

Masahiro Tatsumisago

Osaka Prefecture University

1. はじめに

電子やホールが電気を運ぶエレクトロニクスの分野は、全固体素子であるトランジスタの出現を契機に今日まで大発展を遂げてきた。一方、イオンが電気を運ぶイオニクスの分野では、いまだに液体電解質が主に用いられており、全固体化は大きく立ち後れているのが現状である。しかし、電池をはじめとするいわゆるイオニクス素子の安全性・信頼性向上、軽薄・短小化を図るためには、全固体化は必須であり、また、これが実現できればエレクトロニクス同様、イオニクス分野においても大イノベーションが期待できる。

イオニクス素子の全固体化を図るには、高いイオン伝導性を示す固体材料、すなわち固体電解質材料が必要である。この点ガラス材料は、固体電解質材料として非常に大きなポテンシャルを有している。本稿では、液体電解質に匹敵する高いイオン伝導度を有する「超イオン伝導ガラス」をはじめとする固体電解質用ニューガラスを紹介し、ガラス材料としての特徴、最近

のトピックスなどについて述べる。

2. 固体電解質材料としてのガラス材料の特徴

固体電解質材料はこれまで、有機高分子、無機結晶、無機ガラスを中心に研究が成されてきた。このような中でガラス材料は、粒界が無く、高分子には劣るものの成形性や加工性に優れ、異方性がないなどの材料本来のメリットに加えて、ガラス特有の開放構造をとるためイオンの移動度の高い材料を得やすいこと、イオン伝導緩和のモードが構造緩和のモードとカップリングしていないためカチオン輸率が1になること、比較的広い温度域で使用できることなど、電解質としての優れた特長を併せ持っている¹⁾。各材料間で電解質としての比較を行った結果を表1に示す。ここでは、リチウムイオン二次電池の実用化により、最近凌ぎを削る開

表1 リチウムイオン伝導体の比較

	ガラス	結晶	高分子	高分子ゲル	有機電解液
イオン伝導度(室温)	○	△	△	○	○
カチオン輸率	○	○	△	×	×
高電圧安定性	○	○	△	×	×
安全性/信頼性	◎	◎	○	△	×
実用性	?	?	?	△	◎

〒593 堺市学園町 1-1

TEL 0722-52-1161

FAX 0722-59-3340

E-mail: tatsu@chem.osakafu-u.ac.jp

発研究が展開されている Li^+ イオン伝導体に絞って比較した。

イオン伝導度の点からみると、現在実用に供されている有機電解液が $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ という値をもつのにに対し、ガラスと高分子ゲルは 10^{-3} Scm^{-1} をクリアしており、実用化に対する問題はほとんどない。結晶化合物でも 10^{-3} Scm^{-1} を超えるものは報告されているが、粒界抵抗が大きかったり、酸化・還元に対して不安定な遷移金属を用いているなどの問題がある。高分子は 10^{-4} Scm^{-1} が限界であり、実用化のためには少なくともあと1桁伝導度を高める必要がある。

カチオン輸率は、熱力学的に固体であるか液体であるかに大きく支配される。高分子ゲルや高分子は巨視的には固体であるが、微視的にはそれぞれ溶液、過冷却液体であるため、有機電解液同様アニオン輸率を小さくすることは本質的に困難である。

高温安定性は、元来固体であるか液体であるかということに加えて、無機材料か有機材料かということにも大きく左右される。高分子ゲルや高分子に比べてガラスは広い温度域で伝導度が安定しており、この点でも優れている。

安全性、信頼性の点では、ガラスや結晶は無機材料であるため「燃えない」というメリットの他、カチオン輸率が1、すなわちアニオンが動かないため電極上での副反応が起きにくいという大きな特長がある。数年前実用化されたリチウムイオン二次電池は、携帯電話に代表されるコードレス機器の発達と普及に伴い急成長を遂げたが、過充電の際正極上での副反応に伴い負極上に金属リチウムの樹枝状結晶が生成する可能性があり、これによる短絡から発火、爆発の危険性のあることが指摘されている。もちろん、現在市販されているリチウムイオン二次電池には何重にも安全機構が取り付けられているため心配はないものの、発火機構と燃料を併せ持った「爆弾」のような素子であり、本質的な危険性の高さは払拭できない。

現在、このリチウムイオン二次電池の全固体化に向けて精力的に研究が成されている。そのような中、ごく近い将来、高分子ゲルを用いた電池の実用化される可能性が高いという人が多い。しかし、ガラス転移温度以上で使用する高分子電解質やその中に有機電解液を残している高分子ゲル電解質は、姿が固体であっても、所詮本質は液体であり、安全性、信頼性を飛躍的に高めるには、ガラスに代表される本質的な固体材料を用いる必要があることは多くが認めるところである。

3. イオン伝導性ガラスのガラス生成系

イオン伝導性ガラスでは、前節で述べた Li^+ イオンの他、 Ag^+ イオン、 Cu^+ イオン、 Na^+ イオン、 F^- イオンなどの種々のイオンが伝導イオン種として知られている。表2に、これ

表2 イオン伝導ガラスの種類と伝導度

イオン種	ガラス系	伝導度の最大値 σ/Scm^{-1} at 25°C
Ag^+	$\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_n\text{O}_x$ ($\text{M}=\text{B, P, Ge, Mo, etc.}$)	$\sim 10^{-2}$
	$\text{AgX-Ag}_2\text{O-M}_n\text{O}_x$ ($\text{X}=\text{Br, Cl}$)	$\sim 10^{-3}$
	$\text{AgI-Ag}_2\text{O-CH}_3\text{-M}_n\text{O}_x$ ($\text{X}=\text{S, Se}$)	$\sim 10^{-2}$
	$\text{AgPO}_3\text{-PbX}_2$ ($\text{X}=\text{I, Br}$)	$\sim 10^{-2}$
	$\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AgPO}_3$	$\sim 10^{-2}$
	Ag-As-Se-Te	$\sim 10^{-4}$
	$\text{AgI-(CH}_3)_4\text{NI-(C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	$\sim 10^{-3}$
Cu^+	$\text{CuI-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$	$\sim 10^{-2}$
	CuI-CuCl-RbCl	$\sim 10^{-2}$
	$\text{CuI-Cu}_2\text{O-MoO}_3$	$\sim 10^{-2}$
	$\text{CuX-Cu}_2\text{MoO}_4\text{-CuPO}_3$ ($\text{X}=\text{I, Br, Cl}$)	$\sim 10^{-2}$
	$\text{CuI-Cu}_2\text{WO}_6\text{-CuPO}_3$	$\sim 10^{-2}$
	$\text{CuI-(CH}_3)_4\text{NI-(C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	$\sim 10^{-4}$
Li^+	$\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{BO}_3$	$\sim 10^{-6}$
	$\text{LiX-Li}_2\text{O-M}_n\text{O}_x$ ($\text{X}=\text{I, Br, Cl; M}=\text{B, Si, P, etc.}$)	$\sim 10^{-6}$
	$\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$	$\sim 10^{-3}$
	$\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$	$\sim 10^{-3}$
	$\text{LiX-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ($\text{X}=\text{I, Br, Cl}$)	$\sim 10^{-3}$
	$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$	$\sim 10^{-4}$
	$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$	$\sim 10^{-4}$
Na^+	$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_m\text{MO}_n$	$\sim 10^{-3}$
	$\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$	$\sim 10^{-4}$ at 100°C
	$\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$	$\sim 10^{-4}$ at 100°C
	$\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	$\sim 10^{-6}$ at 150°C
	$\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	$\sim 10^{-4}$ at 150°C
F^-	Zr-Ba-Cs-F	$\sim 10^{-3}$ at 200°C
	Zr-Th-Ba-Li-F	$\sim 10^{-4}$ at 200°C
	In-Sn-Pb-F	$\sim 10^{-3}$ at 200°C
	$\text{PbF}_2\text{-MnF}_2\text{-Al(PO}_3)_3$	$\sim 10^{-3}$ at 200°C

までに報告されたイオン伝導性ガラスについて、可動イオン種、代表的なガラス生成系、各系における最大の伝導度（温度表示のないものは25°Cにおける値）をまとめて示す。

このうち、高いカチオン伝導性を示すガラスのほとんどが、一般式 $A_2Ch-M_mCh_n$ ($A=Li, Na; M=B, Si, P, Ge \dots; Ch=O, S$) (系列I) および $AX-A_2Ch-M_mCh_n$ ($A=Li, Na, Ag, Cu; X=I, Br, Cl; M=B, P, Ge, Mo, W \dots; Ch=O, S$) (系列II) と書き表すことができる。 A^+ がキャリアイオンであるが、電気伝導度はキャリアイオンの濃度、電荷、移動度の積で表されるので、これらをできるだけ高めることによって高いイオン伝導性が得られている。一般に分極率の高いアニオンを用いるほど、移動度を高くすることが知られている。すなわち、 Ch は O よりも S の方が、系列I よりも系列II の方が、また系列II では X が $Cl < Br < I$ の順に伝導度が高くなる。また、キャリア濃度は、系列I では A_2Ch が多いほど、系列II では A_2X が多いほど大きくすることができる。しかし、キャリア濃度はガラス生成限界の制約を受けるので、超急冷法などを用いてガラス生成域を拡大することは、伝導性を高める上で非常に有効である²⁾。

A^+ イオン、すなわちキャリアイオンの種類によっても伝導度は制約を受ける。固体中をイオンが移動するので、直感的にはそのサイズが小さいほど伝導度は高くなると予想される。しかし実際には、同程度のキャリア濃度で比較すると、 $Cu^+ > Ag^+ > Li^+ > Na^+$ の順序になり、必ずしもイオンサイズの順序とは一致しない。これにはキャリアイオンの電子構造が重要な役割を果たしていると考えられている。

Li^+ や Na^+ は希ガス構造であり、いわゆる「硬い酸」に分類される。一方、 Cu^+ や Ag^+ の最外殻は d^{10} 電子であり、いわゆる「軟らかい酸」に分類される。後者のような分極しやすいキャリアイオンはその電子雲を変形しながら移動することができるため、より高い伝導度を

与えるものと解釈されている³⁾。

4. ガラス構造とイオン伝導機構

結晶中をかなりのサイズを持った荷電粒子であるイオンが高速で動くためには、欠陥構造、層状構造、平均構造といった特別な構造をとる必要がある。ガラスにおいてもその短・中距離構造がイオンの高速移動と密接に関係していることは疑う余地がない。しかし、結晶とは異なり、ガラス構造の完全解明は困難であり、このことが、ガラスにおけるイオン伝導機構の解明を困難にし、さらには高いイオン伝導性を得るための材料設計指針を曖昧なものにしている。

ガラスにおける代表的な構造解析手法を表3に示す。構造解析は静的なものと動的なものに大きく分けることができる。静的構造解析ではガラスの骨格構造単位とその連結様式、キャリアイオン周りの配位状態、クラスター化の有無等、構成原子の空間的配置を明らかにするものである。一方、動的構造解析ではキャリアイオンの運動状態や緩和時間等、構成原子の時間的変位を明らかにするものである。

様々なガラスについての構造解析が成されたが、前節で系列IIとして示した超イオン伝導ガラスについては、南の提案した構造モデルがその出発点になっている⁴⁾。これまでの研究のほとんどが、このモデルを検証し、精密化する方向で進められてきた。一例として、 $AgI-Ag_2MoO_4$ 系ガラスに対する構造模式図を図1に示

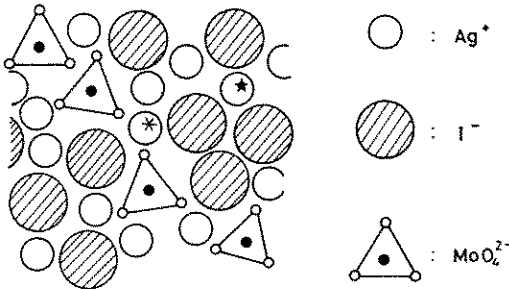
表3 イオン伝導ガラスの構造解析法

静的構造解析

X線回折、中性子線回折、電子線回折
X線小角散乱、中性子線小角散乱
NMR、ESR、EXAFS、XANES、Mossbauer
XPS、蛍光X線、電子顕微鏡
IR、Raman散乱、中性子非弾性散乱

動的構造解析

中性子準弾性散乱、遠赤外吸収、準弾性光散乱、
NMR、誘電緩和、超音波吸収、内部摩擦

図1 AgI-Ag₂MoO₄系ガラスに対する構造模式図

す。この系は、 $AX-A_2Ch-M_mCh_n$ において、 $A=Ag$, $X=I$, $Ch=O$, $M=Mo$ の場合ということになる。斜線を施した球が I^- イオン、白い球が Ag^+ イオン、三角形は MoO_4^{2-} イオンである。このモデルの大きな特徴は、 Ag^+ イオンに2種類あることである。黒い★印をつけた Ag^+ イオンのように、 I^- イオンだけに囲まれたものと、細い*をつけた Ag^+ イオンのように MoO_4^{2-} イオンの近くにあるものである。 MoO_4^{2-} イオンの近くにある Ag^+ イオンは、酸素とかなり強く部分的共有結合をしており、このイオンは実質的に伝導には寄与しないのに対し、 I^- で囲まれた Ag^+ イオンのみが伝導に寄与すると考えられている。このように、ガラス中の可動イオンのすべてではなく、一部だけが伝導に寄与しているとする考えは「拡散路モデル」として広く受け入れられている⁵⁾。拡散路モデルでは、イオンの移動や拡散に好都合な道筋（拡散路）がガラス中に存在し、イオンはその拡散路を移動する。拡散路の長さは移動度の大きさと密接に関係し、それはガラス組成や構造によって変化するというものである。

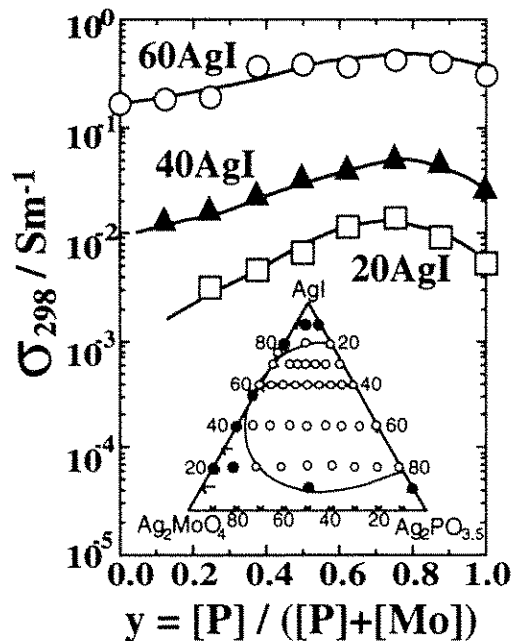
図1に示したようなガラスを構成する構造単位、イオンの周りの配位環境、いわゆる拡散路となる I^- イオンと Ag^+ イオンが形成するクラスター領域の広がり等については、表3の静的構造解析を駆使することにより明らかにされつつある。また、移動度の異なる2種の可動イオンが存在することについてはNMR、

中性子準弾性散乱、ブリュアン散乱をはじめとする様々な動的構造解析により検証されている。最近では、この南のモデルの発展形であるIngramのCluster bypass model⁶⁾やパーコレーションモデル⁷⁾がよく用いられるようになっている。

5. イオニクス用ニューガラスの最近のトピックス

(a) 混合フォーマー系超イオン伝導ガラス

新しいイオン伝導ガラスの探索についての最近の傾向として、2種以上のフォーマーを組み合わせたいわゆる混合フォーマー系ガラスに関する研究の増加が挙げられる。一例として、図2に、 $AgI-Ag_2MoO_4-Ag_2PO_3.5$ 系ガラスの室温における伝導度の組成依存性を示す⁸⁾。同じAgI含量であるにもかかわらず、2種のオキソ酸アニオンを混合することにより、伝導度に極大が現れている。このような現象は「混合アニ

図2 AgI-Ag₂MoO₄-Ag₂PO_{3.5}系ガラスの室温における伝導度の組成依存性

オン効果」又は「混合フォーマー効果」と呼ばれている。その機構はまだ完全には解明されていないが、高いイオン伝導材料を開発するうえで興味深い現象である。

硫化物系に酸化物を混合した混合フォーマーガラスが、リチウムイオン二次電池用固体電解質として、最近特に注目を集めている^{9)~10)}。図3に、 $0.6\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.4\text{SiS}_2$ 組成に Li_4SiO_4 を添加した系の超急冷ガラスに対する 25°C における伝導度の組成依存性を示す。結晶化に対するガラスの安定性はガラス転移温度 T_g と結晶化温度 T_c の差 T_c-T_g を一つの目安として評価できるので、この T_c-T_g の値も図中に併せて示した。5モル%オルトケイ酸リチウムを添加した場合、室温での伝導度は、 10^{-3}Scm^{-1} オーダーのベースガラスより高い値を示している。しかし添加量をさらに増加させると伝導度は減少する。 T_c-T_g の値は、約5モル% Li_4SiO_4 を添加したときに極大値を示しており、伝導性が向上する組成で結晶化に対する安定性も改善されている。

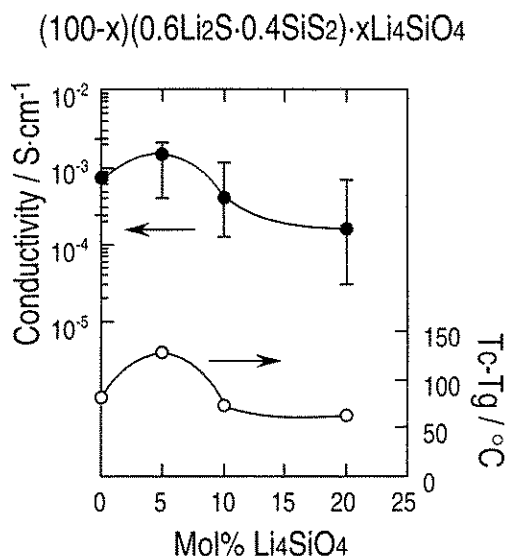


図3 $(0.6\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.4\text{SiS}_2)\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 系超急冷ガラスの 25°C における伝導度および結晶化温度とガラス転移温度の差の組成依存性

硫化物に少量の酸化物が混合されることによりガラスの伝導性の向上や安定性の改善がみられる現象には、イオンの移動やガラスの安定化に寄与する特別な構造の形成が関与しているものと考えられている。これらの系のガラスに対する構造解析が、表3で示した様々な静的構造解析手法により行われた。 ^{29}Si MAS-NMR測定より、一つのケイ素に硫黄と酸素の両方の配位した構造単位が少量の Li_4SiO_4 を添加したときに急激に生成することが示された¹¹⁾。結晶化合物中にはこのような構造単位の存在は知られておらず、そのため、結晶化に対する安定性が改善されたものと解釈される。

さらに、このような構造単位における硫黄および酸素の架橋、非架橋状態についての情報を得るためにXPS測定が行われた。 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 系ガラスの $\text{O}1s$ スペクトルより、5モル%の Li_4SiO_4 を添加したガラス中では、酸素のおよそ85%が架橋状態で存在し、20モル%添加した場合には、非架橋酸素がかなり増加することが示された¹²⁾。一方、 $\text{S}2p$ スペクトルからは、5モル%の Li_4SiO_4 を添加した時点で、ガラス中の硫黄のほとんどが非架橋の状態が存在することが示された¹²⁾。このように、オキソ酸リチウムを少量添加したオキシスルフィドガラス中の酸素はほとんど架橋状態で存在しており、リチウムイオンの強いトラップとして働く非架橋酸素が極端に少ないために高い伝導性を示したものと解釈される。

$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 系オキシスルフィドガラスを電解質とする3V級の全固体リチウム二次電池が、正極に TiS_2 と上記ガラスの混合物を、負極にリチウム金属を用いて試作された¹³⁾。この電池では、正極中の TiS_2 の含有率が約40%のとき、放電電圧、および正極活物質の利用率が最大となった。また、充放電効率は99%以上であり、単一キャリアのみが移動するため副反応がほとんど起こらないという、全固体系特有の良好な充放電サイクル特性を示すことが報告されている。最近、 Li_xCoO_2 や

Li_xNiO_2 を正極として用いることにより、さらに高い放電電圧を示す 4V 級二次電池も得られており¹⁴⁾、実用化に向けての期待が、ますます高まっている。

(b) 複合系超イオン伝導ガラス

各種材料間での固体電解質としての比較を表 1 に示したが、今後は、いかにこれらを組み合わせ、総合的に特性の優れた材料を開発できるかということが焦点の一つになる。そのような観点から、複合系イオン伝導材料が注目を集めている。

ガラス材料の範疇での有機-無機複合系として、AgI や CuI とヨウ化アルキルアンモニウム塩からなる複合系超イオン伝導ガラスが開発されている¹⁵⁾。このようなガラスは表 2 で示した無機系超イオン伝導ガラスと同じ $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の伝導度を有することが示された。この種の系は、無機系材料の持つ機能に有機物特有の自由度（サイズ、官能基等）を組み合わせることができ、一般の機能性材料の開発にも新しい可能性をもたらすものである。

結晶とガラスの複合化の例として、 $\alpha\text{-AgI}$ のガラスマトリックス中への常温凍結が挙げられる¹⁶⁾。 AgI は常温では通常 β 相として存在し伝導性は低い。しかし、融液超急冷法を用いると、表 2 に示した Ag^+ 系超イオン伝導ガラス中に、 $10^0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という極めて高い伝導度を有する高温相 $\alpha\text{-AgI}$ の微結晶を閉じこめた結晶-ガラス複合体を得ることができる。オルトホウ酸銀系で $82\text{AgI} \cdot 13.5\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4.5\text{B}_2\text{O}_3$ の組成をもつ融液超急冷試料の常温における X 線回折パターンからは、ほぼ単相の $\alpha\text{-AgI}$ が得られている。このような試料の破断面の FE-SEM 観察を行ったところ、粒径約 30 nm の球状微粒子が比較的均一に分散したメソスコピックレベルでの複合体組織を有することが示された¹⁷⁾。微粒子が $\alpha\text{-AgI}$ 結晶、マトリックスが $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系超イオン伝導ガラスと解釈されている。この複合体の伝導度を測定したところ、常温で $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という非常に

高い値を示した。また伝導の活性化エネルギーは 15 kJ/mol と $\alpha\text{-AgI}$ よりは大きな値をとった。これらの値は、凍結された $\alpha\text{-AgI}$ が連続相ではなくガラスマトリックス中で分散相として存在するという FE-SEM 観察の結果を支持するものである¹⁸⁾。

一方、 $\alpha\text{-AgI}$ 常温凍結複合体の得られる組成よりもわずかに AgI 含量の少ない $75\text{AgI} \cdot 18.8\text{Ag}_2\text{O} \cdot 6.2\text{B}_2\text{O}_3$ 組成の超急冷試料は、X 線回折からはガラスと判断されるにも関わらず、内部に数十 nm 程度の分散粒子が観察されることが FE-SEM 観察の結果から明らかになった。そこで、このような不均質組織をもつ $75\text{AgI} \cdot 18.8\text{Ag}_2\text{O} \cdot 6.2\text{B}_2\text{O}_3$ 組成の超急冷試料の加熱に伴う組織変化についての検討がなされた。その結果の一例を図 4 に示す。(a) は加熱前、(b) は 120°C まで加熱後の試料の破断面の

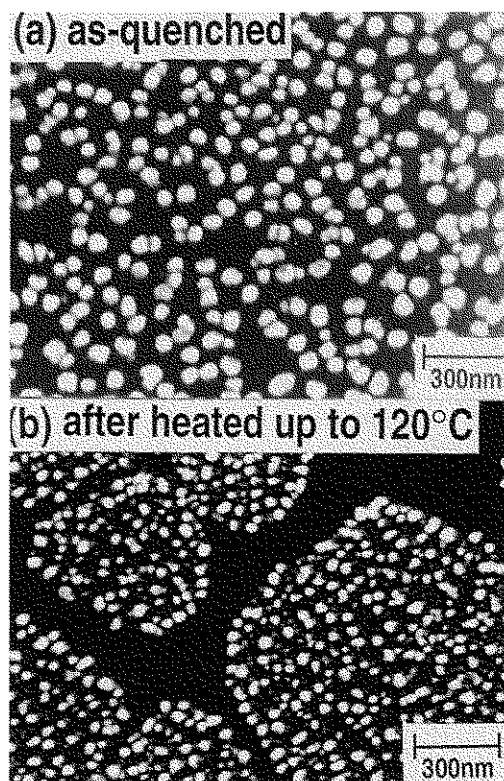


図 4 $75\text{AgI} \cdot 18.8\text{Ag}_2\text{O} \cdot 6.2\text{B}_2\text{O}_3$ 超急冷ガラスの加熱に伴う微細組織変化

SEM 写真である。加熱前には粒径 40~60 nm 程度の分散粒子が観察されるが、この粒子は分相によって生成した AgI に富むガラス相と考えられる。このガラスを 120°C まで加熱すると、数百 nm 程度の比較的大きな分散領域中に粒径 20~30 nm 程度の粒子の存在する組織へと変化している。一方、DSC 測定と高温 X 線回折測定の結果から、このガラスのガラス転移温度が約 80°C であり、120°C 付近では α -AgI が結晶化により生じていることが明らかになった。これらのことから、AgI に富んだガラス相の分散粒子は、マトリックスとしてのガラス相のガラス転移温度以上に加熱することにより凝集し、その凝集部分から、 α -AgI 結晶が析出し成長するという変化が起こったものと考えられる¹⁹⁾。

AgI 含量の多いオルトホウ酸銀系ガラスは、結晶化の速度論的考察により、ガラス中にすでに α -AgI 結晶の核が存在している可能性が指摘されている²⁰⁾。上に示した 75AgI·18.8Ag₂O·6.2B₂O₃ 組成の超急冷ガラス試料を加熱した際に平衡転移温度である 147°C 以下で α -AgI の結晶化が観測されたという結果は、この可能性を強く示唆するものである。それと同時に、このような超イオン伝導結晶と超イオン伝導ガラスからなるメゾスコピック複合体を作製する上での新しい手法を与えるものとして注目に値する。

6. おわりに

以上、固体電解質用ニューガラスの特徴、ガラス生成系、ならびにガラス構造について述べ、最近のトピックスをいくつか紹介した。今後、イオニクス分野においても、ガラス、高分子、結晶の境界領域での材料開発、複合化への取り組みがますます活発になるものと考えられる。

参考文献

- 1) 南 努, ガラスへの誘い, 産業図書 (1993).
- 2) M. Tatsumisago and T. Minami, *Mater. Chem. Phys.*, 18, 1 (1987).
- 3) 南 努, 化学, 43, 512 (1988).
- 4) T. Minami and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, 38/39, 289 (1980).
- 5) T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, 273 (1985).
- 6) M. D. Ingram, *Mater. Chem. Phys.*, 23, 51 (1989).
- 7) M. Mangion and G. P. Johari, *Phys. Rev. B*, 36, 8845 (1987).
- 8) N. Machida, A. Ueda, H. Tanaka, T. Shigematsu, N. Nakanishi, M. Takahashi, and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, 192/193, 326 (1995).
- 9) S. Kondo, K. Takada, and Y. Yamamura, *Solid State Ionics*, 53/56, 1183 (1992).
- 10) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada, and S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101, 1315 (1993).
- 11) K. Hirai, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Solid State Ionics*, 78, 269 (1995).
- 12) A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami, and Y. Miura, *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted for publication.
- 13) K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, 70/71, 658 (1994).
- 14) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, and S. Kondo, *Solid State Ionics*, 79, 284 (1995); K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, S. Kondo, *Solid State Ionics*, 79, 288 (1995).
- 15) J. Kawamura and S. Hiyama, *Solid State Ionics*, 53-6, 1227 (1992).
- 16) M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, and T. Minami, *Nature*, 354, 217 (1991).
- 17) T. Saito, N. Torata, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Phys. Chem.*, 99, 10691 (1995).
- 18) T. Saito, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Solid State Ionics*, 61, 285-291 (1993).
- 19) N. Itakura, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
- 20) A. Taniguchi, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 460 (1995).