

氏名	木村潤子
生年月日	
本籍	茨城県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第320号
学位授与の日付	平成11年9月30日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	超イオン伝導体 $Ag_xCu_{1-x}I$ の静的および動的構造
論文審査委員(主査)	須原 正彦(理学部・教授)
論文審査委員(副査)	遠藤 一央(理学部・助教授) 西川 清(理学部・教授) 上原 章(理学部・教授) 木原 國昭(理学部・教授)

学位論文要旨

Abstracts

^{63}Cu NMR(spectrum and T_1) and X-ray diffraction methods were used to determine the structure of $Ag_xCu_{1-x}I$ mixed crystals. We studied the mixed crystals which were classified as (a) $0 \leq x \leq 0.5$ and (b) $0.75 \leq x \leq 1$.

In the case of (a), the phase transition and static structures were revealed by X-ray diffraction method. From NMR measurements in γ phase, Cu^+ motion due to defects was observed around 300K. Diffusion of Cu^+ which has higher activation energy started at 400K. It is realized that Cu^+ moves at low temperature in γ phase.

For case (b), the phase transition and static structures has been determined by X-ray diffraction method. Dynamic structures of all phases in $Ag_xCu_{1-x}I$ were analyzed by NMR. In γ phase, a motion of Cu^+ motion due to defects was observed around 300K. It is reported that dynamic structure of α - AgI is highly probability at 12d site. Although it is clear that 6b site is dominated from chemical shift measurement and theoretical computation. It is interesting such a difference between this result and EXAFS.

1 序

融点よりもかなり低い温度で溶液中のイオンに匹敵するような高いイオン伝導度を示す物質を超イオン伝導体と呼んでいる。高い伝導性が、可動イオンは枠組みを作っている格子イオンの隙間を運動することにより引き起こされる。このような構造(超イオン伝導相)をとる温度よりも低温では可動イオンも格子を組み、伝導度の小さい絶縁相となる。この特異な性質から高温相に興味が集中しているが、低温相の構造もその高い伝導性に関係していると思われ、その静的および動的構造を調べることは重要である。

本研究では対象物質として固溶体 $Ag_xCu_{1-x}I$ を選んだ。それはこの物質が超イオン伝導体であり、全率完全固溶体を生成することができるからである。 $Ag_xCu_{1-x}I$ は $x=0.6$ を境に高温相が異なるので、 $0 \leq x \leq 0.5$ および $0.75 \leq x \leq 1$ の濃度範囲に分け、実験および解析を行った。

2 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の相転移

2.1 $0 \leq x \leq 0.5$

$\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の相転移と各相の静的な構造を調べるためにX線回折を行った。X線回折から求めた $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の格子定数の温度依存性を図1に示した。低温、高温で格子の膨張している温度領域をそれぞれ γ 、 α' 相とし、格子の縮小している温度領域を $\gamma + \alpha'$ 相と帰属した。X線回折図から γ 相の構造を閃亜鉛鉱構造、 α' 相の構造を部分的に四面体位置に配置した面心立方構造と決定した。

2.2 $0.75 \leq x \leq 1$

固溶体 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の回折角の温度変化から γ 相 \rightarrow $\gamma + \alpha$ 共存相 \rightarrow α 相の相転移点を決定し、また γ 相の静的な構造を閃亜鉛鉱構造、 α 相を体心立方構造であるとした。

γ 相と α 相の間の温度範囲で、 γ 相、 α 相のそれぞれの回折図の和が観測された。この回折図が現れた温度領域を $\gamma + \alpha$ 共存相とした。この相で温度とともに γ 相の構造に対応するピークが小さくなり、それに対して α 相に対応するピークは大きくなった。これは γ 相の構造が α 相の構造へ変わっていく相転移の様子を示している。

NMRスペクトルからも相転移を観測できた。 $\text{Ag}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{I}$ の ^{63}Cu 核NMRスペクトル(測定周波数:79.12MHz)を図2に示す。右側の縮小図は、共存相付近のスペクトルである。443から444Kの温度範囲で、 $\text{Ag}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{I}$ のスペクトルに2つのピークが現れ、高磁場側のピークを α 相の構造に対応するもの、低磁場側を γ 相に対応するものと帰属した。高磁場側のピークは温度とともに大きくなり、一方低磁場側のピークは小さくなる。これはX線回折図の強度に対する温度変化と似ている。

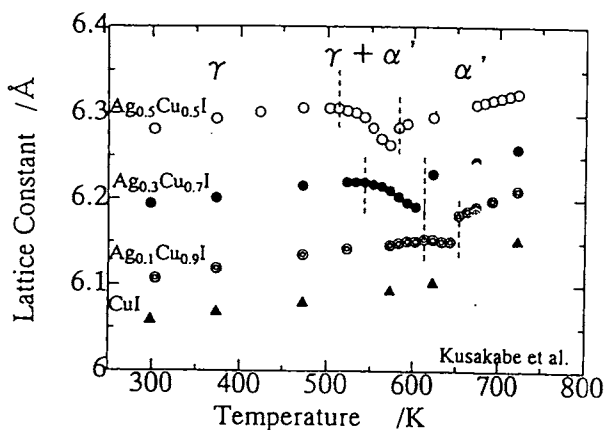


図1: 格子定数の温度変化

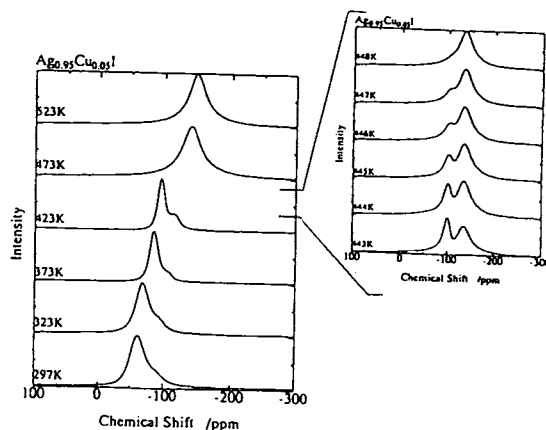


図2: ^{63}Cu NMR スペクトル

3 γ 相の Cu^+ の動的構造

陽イオンの動的構造を調べるために、 ^{63}Cu 核(測定周波数:79.12MHz)および ^{127}I 核(測定周波数:59.73MHz)のスピ格子間和時間 T_1 の測定を行った。 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ ($x=0,0.1$)の ^{63}Cu 核および ^{127}I 核 T_1 の温度変化を図3に示した。縦の破線は ^{63}Cu のスペクトル線幅が先鋭化した温度である。 T_1 の温度変化を説明するために、格子振動および陽イオンの運動による四極子相互作用による緩和を仮定した。CuIは化学量論比からずれており Cu^+ が少ないため、電気的中性を保つために Cu^+ の空格子点を有す。CuIの ^{63}Cu 核 T_1 の温度変化は、格子振動と Cu^+ の拡散による緩和の和で説明できる。これらの物質では空格子点による運動は含まれていないが、 Cu^+ の空格子点は存在するので、その運動が起こらないというのは考えにくい。 $\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{I}$ の場合、 AgI 濃度(x)が大きくなるに連れ T_1 の値が全体的に短くなっているため、この運動が緩和に寄与していないと考えることができる。空格子点の運動によって生ずる T_1 の最小値は、先鋭化後の温度に対応しており、CuIはスペクトルの先鋭化が固溶体 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ よりも高温側に生じているので、その温度では

T_1 は、急激に短くなるために Cu^+ の空格子点への運動が寄与しないと思われる。格子振動および Cu^+ の拡散で説明できた。

$\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ において陽イオンの運動として、 Cu^+ の空格子点への運動、陽イオンが α' 相の位置に配位する拡散および隙間位置にいる陽イオンの運動が考えられる。隙間位置にいる陽イオンは大きい電場勾配を受け、それらの共鳴周波数は閃亜鉛鉱構造の4a、4b、4c、4dの位置よりも著しくシフトするので Cu の信号が観測されないと考えられる[1]。 Cu^+ 空格子点の運動は、陽イオンの拡散よりも低い温度で起こることが知られている[2]ので、低温での運動を Cu^+ の空格子点への運動と仮定した。

$\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{I}$ および $\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{I}$ の ^{63}Cu 核 T_1 の温度変化は、格子振動、 Cu^+ の空格子点への運動および Cu^+ の拡散で説明できた。 $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{I}$ の ^{63}Cu 核 T_1 は、300K以下では温度 T の-2乗に比例することから、格子振動による電場勾配の揺らぎが緩和を支配しているとした。300Kから高温で T_1 は T^{-2} からずればじめ、400K付近で最小値が観測された。この最小値が現れる付近の温度は線幅の先鋭化が生じている温度とほぼ一致することから、 Cu^+ の空格子点への運動が緩和を引き起こしたと考えることができる。423K以上では T_1 が急激に短くなり、陽イオンの拡散により四極子相互作用が引き起こされたことを示している。 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}(x=0.1,0.3)$ で、 ^{63}Cu 核NMRにおいて CuI では観測されなかった空格子点の運動が T_1 の温度変化から観測された。またこの運動の活性化エネルギーは濃度によらず一定であった。空格子点のような欠陥に起因する運動は今まで詳しく研究されておらず、非常に意義深いものである。一方 Cu^+ の拡散の活性化エネルギーには濃度変化が現れ、いずれも CuI の値よりも大きかった。これは CuI の中での Cu^+ の運動は、固溶体中での大きさの異なる Ag^+ 、 Cu^+ の運動よりは容易であると考えられるからである。

CuI は化学量論比からずれており Cu^+ が少ないため、電気的中性を保つために Cu^+ の空格子点を有す。 CuI の ^{63}Cu 核 T_1 の温度変化は、格子振動と Cu^+ の拡散による緩和の和で説明できる。ここでは空格子点による運動は含めていないが、 Cu^+ の空格子点は存在するので、その運動が起こらないというのは考えにくい。空格子点の運動によって生ずる T_1 の最小値は、先鋭化後の温度に対応しており、 CuI はスペクトルの先鋭化が固溶体 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ よりも高温側に生じているので、その温度では T_1 は、急激に短くなるために Cu^+ の空格子点への運動が寄与しないと思われる。

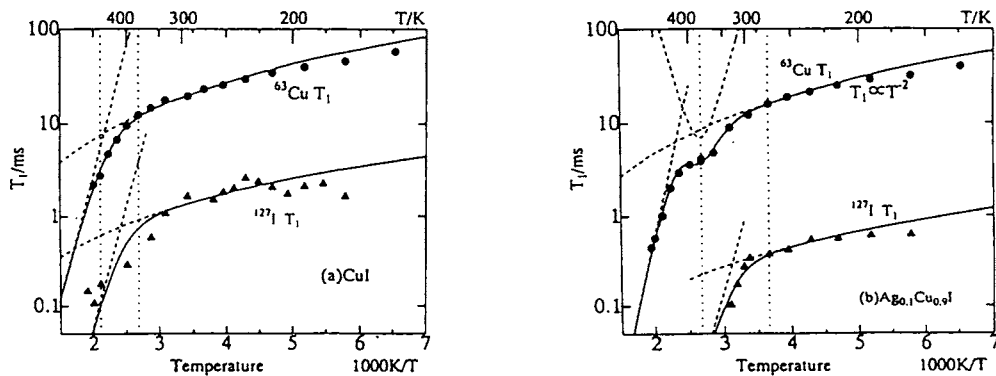


図3: ^{63}Cu および ^{127}I 核 T_1 の温度変化

4 化学シフトの温度変化

$\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の ^{63}Cu 核化学シフトの温度変化から動的構造を明らかにすることを試みた。 $\text{Ag}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{I}$ の ^{63}Cu 核化学シフトの温度変化を図4に示す。シフトの変化を各相に分けて述べる。

4.1 γ 相

γ 相で固溶体 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}(0 < x < 1)$ の ^{63}Cu の化学シフトは、室温付近から423Kの温度範囲で急激に大きく高磁場シフトした。それ以外の温度範囲では温度上昇に伴い直線的に高磁場シフトした。前者では

$\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の ^{63}Cu スペクトルは、 Cu^+ がその空格子点へ運動することにより先鋭化することを示した。以上のことから化学シフトの急激な変化が Cu^+ のこの運動により生じていると仮定し、 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の化学シフトの非線形の温度変化を説明することを試みた。

4.1.1 非線形部分の温度変化 ($0 < x < 1$)

Cu 錯体のスペクトルは、 γ 相の構造よりも高温相の構造のほうが高磁場シフトを与えるという計算結果を見出した。よって化学シフトの温度変化の非線形部分に起因しているのは、 Cu^+ が四面体サイトの空格子点から高温相のサイトに運動することを仮定する。

この運動を仮定し Negita らのモデル [3] を用いて最小二乗法で実験値を再現する曲線を求めた。すべての試料に対して曲線は実験値とよく一致し、300-400K の範囲で Cu^+ の空格子点への運動が生じていることを確認した。ここで求めた活性化エネルギー E_{ad} は、 T_1 の結果とほぼ同じであり、欠陥に負った運動の E_{ad} は Ag 濃度によらないことを結論づけた。 $\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{I}$ の場合、300K での Cu^+ が γ 相の位置に滞在する時間 ($=\tau_r$) と α 相の配置 ($=\tau_t$) にいる時間の比 τ_r/τ_t は、17.2 であり Cu^+ が四面体位置にいる時間が長いことを示している。温度上昇とともにその比は小さくなり 400K では Cu^+ はほとんど八面体位置に配位しているという結果が得られた。 τ_r/τ_t の温度変化は他の固溶体も同じ傾向を示し、その比は Ag 濃度が大きくなるに連れ小さくなっていった。このことは Ag 濃度が大きくなることに従い、 Cu^+ がより低温で動きやすくなっていることを結論づける。

4.2 α 相 ($0.75 \leq x \leq 1$)

α 相の動的構造を明らかにするために、陽イオンが存在するといわれている 3 つの位置、三角形 24h CuI_3^{2-} 、歪んだ四面体 12d CuI_4^{3-} 、八面体 6b CuI_4^{5-} 錯体と γ 相の Td CuI_4^{3-} の Cu の化学遮蔽の理論計算を行った。計算した遮蔽定数は

$$T_d(\gamma\text{相}) > \text{trigonal } 24(\text{h}) > T_d \text{ } 12(\text{d}) > O_h \text{ } 6(\text{b})$$

の順であった。この計算結果は、四面体構造よりも八面体構造のスペクトルのほうが高磁場側にあることを示している。 γ 相の構造が α 相の構造よりも低磁場にあり、計算結果と定性的に一致している。またこの結果は、 α 相のサイトが、主に八面体 6b 位置、部分的に四面体 12d 位置に配置していることを示す。これは X 線回折や EXAFS により報告されている既知の結果とは異なり非常に興味深い。

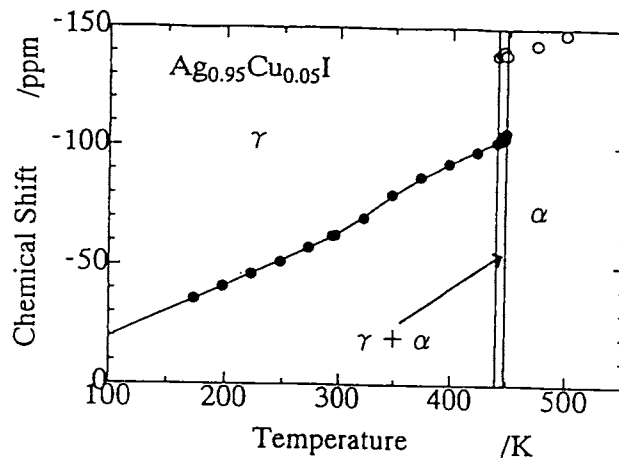


図4:化学シフトの温度変化

5 まとめ

X 線回折および NMR により各相の $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ の静的な構造あるいは相転移が明らかになった。NMR は他の手法と比べて特徴的な点は局所的な構造を観測できることである。NMR 測定より γ 相での動的な構

造を解析し、Cu⁺の空格子点への運動およびCu⁺の拡散運動が明らかになった。特に空格子点などの欠陥に負った動的構造は今まで報告されておらず、非常に意義深い。共存相の動的構造については明確になっていない。この相はかなり disorder 状態になっていると思われ、それを解析することにより相転移の機構など興味深い結果が得られることが期待される。

参考文献

- [1] J.B. Boyce, and B.A. Huberman, Solid State Commun., 21, 31(1977).
- [2] 高橋武彦、山本治, 電気化学, 第31巻, 45(1963).
- [3] K. Negita, N. Nakamura, and H. Chihara, Chem. Phys. Lett., 63, 187(1979).

学位論文審査結果の要旨

提出された学位論文ならびに学位申請書類を各審査委員により個別に審査し、平成11年7月30日第1回審査委員会を開催し口頭発表と口頭試問を行い、改良の望ましい点を本人に伝えた。平成11年8月12日公開口頭発表と質疑を行った後、引き続き行われた第2回審査委員会において審査の結果、次の通り判定した。

本論文は、超イオン導電体であるAg_xCu_{1-x}I混晶の局所的構造を静的ならびに動的側面から論じたものである。この混晶は完全固溶体を生成し、組成および温度により種々な相が出現し、多岐な構造や物性を有している。特にミクロな視点からの動的構造は未知であったので、これを明らかにする最適な研究手段として、X線結晶回析および核磁気共鳴を用いた。X線結晶回析により格子定数の温度変化を、核磁気共鳴により化学シフトの温度変化、磁気遮蔽定数の量子化学計算、およびスピン-格子緩和時間の温度変化などの測定と解析を行い、以下のような成果を得た。

1. Ag_xCu_{1-x}I (0 ≤ x ≤ 0.5) においては、格子定数からα'およびγ相では単純な熱膨張が認められ、γ + α'相においては陽イオンは四面体位置から八面体位置に動く動的な構造であることがわかった。γ相において、化学シフトよりCu-I結合距離の温度変化および格子欠陥への陽イオンの飛び移り運動の存在を、緩和時間より核スピンと格子振動とのラマン過程による緩和、格子欠陥への陽イオンの飛び移り運動、および陽イオンの拡散の存在を確認した。化学シフトの温度変化の原因は常磁性相互作用によることを示した。
2. Ag_xCu_{1-x}I (0.75 ≤ x ≤ 1) においては、格子定数からαおよびγ相は熱膨張はほとんどなく、γ + α相は二相共存相であった。化学シフトから、γ + α相は二相共存相で、格子欠陥への陽イオンの飛び移り運動の存在を確認できた。α相では陽イオンは0h 6b位置を占めることを理論的に明らかにした。

本論文は、超イオン導電体であるAg_xCu_{1-x}I混晶の局所的構造の静的ならびに動的構造を決定し、物性的にも新しい知見をもたらしたユニークな論文であり、博士論文として値すると結論した。