

氏 名 DYAH SULISTYANINGTYAS

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1137 号

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 19 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 STRUCTURE-FUNCTION RELATIONSHIPS IN FAST
COPPER ION CONDUCTORS

論文審査委員	主 査 教授	池田 進
	教授	飯田 厚夫
	准教授	大友 季哉
	教授	神山 崇
	教授	西山 樟生(高エネルギー 加速器研究機構)
	教授	佐久間 隆(茨城大学)

Structure-Function Relationships in Fast Copper Ion Conductors

Crystalline superionic conductors of copper iodide (CuI) and $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ with cubic symmetry have been investigated using time-of-flight (TOF) neutron powder diffraction techniques at KEK Neutron Science Laboratory, Japan. The aim has been to clarify the ionic conduction mechanism in the fast copper ions conductors. Conventional Rietveld method and the Maximum Entropy Method (MEM) have been used extensively to analyze the crystal structure and to visualize the nuclear density distribution of the both systems. Local structure analysis of CuI was carried out by means of the Pair Distribution Function (PDF) and the Reverse Monte Carlo (RMC) to modeling the mobile copper ions disorder. For CuI system, the results suggest that the most possible conduction pathways inside the one unit cell are along $\langle 001 \rangle$ directions, with local Cu-Cu correlation observed between the neighboring tetrahedral $8c$ - $32f$ sites and neighboring tetrahedral $32f$ - $32f$ sites, as represented by the split atom model in the space group $Fm\bar{3}m$. For $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ system, the results reconfirm that copper ions at Cu(1) and Cu(2) sites that moving at temperature above 100 K along the pathways of $-\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2)\text{-Cu}(1)-$ play the important role for increasing the total conductivity in the $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ system.

イオンが高い導電性を示す超イオン導電体は、電池やガスセンサーなど実用面からの関心から物質開発が行われてきた。例えば、リチウムイオン電池を全固体化する方策のひとつとして、リチウムイオンの導電性の高い固体を用いた固体電解質の研究が盛んである。同時に、導電メカニズムの解明など基礎に焦点を当てた研究も少なくない。

本論文は、銅イオン導電体に注目し、主としてCuIの構造と導電性について基礎科学的視点から研究を行ったものである。室温で導電性が低いCuIの研究に加え、室温で高い導電性を示す、 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ についても研究を行っているが、発表はCuIについて行われた。

CuIは642Kで γ 相から β 相へ、680Kで β 相から α 相へ相転移するが、 α 相では室温 γ 相の5桁上の導電性 (1 S cm^{-1}) を示す。この物質の各温度における結晶構造については、これまで幾つかの異なる構造モデルがあり、ディア氏はまず粉末中性子回折データを各温度で測定し、得られた回折データに対して複数のモデルに基づいてリートベルト解析を行い、さらに、マキシマム・エントロピー法を用いて、原子核密度（正確には散乱長密度）を求めた。その結果、Cuイオンが極めて異方的に広がった分布をしていること、 $32f$ - $32f$ sites同士が近づいて伝導パスを形成するという従来の考え方に矛盾しないこと、しかし Octahedral siteに僅かにCuが分布していること、等が明らかになった。結晶構造解析では、 $32f$ - $32f$ sites同士が近づいているのはわかっていても、それは平均のCuイオン分布である。そこで、局所構造を求める目的で、中性子全散乱測定を行い、得られた結果をフーリエ変換して、2体分布関数や動径分布関数を得た。2体分布関数をさらにリバーズ・モンテカルロ(RMC)法で解析し部分2体分布関数を得た。それによると、最近接の $32f$ - $32f$ が同時に存在することはなく、一方は空孔と考えられること、すなわち、Cuイオンの導電が100方向に隣接する空孔を経由すると推測される。このことは導電パスが100方向であるという従来の説と矛盾せず、 $32f$ siteが重要な役割をしている初めての直接的な証拠である。一方で、Octahedral siteと $32f$ siteの間にも相関がなく、このサイトを経由した導電パスの存在もあり得る。一方、温度上昇とともに2体分布関数のピークが分裂しシャープになることを初めて見出した。さらに、 α 相のCu原子の部分2体分布関数のピークも分裂しシャープになることから、 $32f$ siteが明確に存在することが示唆された。 $32f$ siteは単にCuイオンの広い分布を表現するために導入されたが、 $32f$ siteが導電において重要であることを示した点で意味がある。

本審査委員会はこれらの学術的成果に対して、この分野における新しい展開に重要な貢献をすると認められることから、本論文は、学位論文として十分な資格があると認めた。