

論文要旨

論文題目

Electronic States of Silver and Copper Halides Superionic Conductors

(銀, 銅ハライド化合物超イオン導電体の電子状態)

イオン結晶中のイオン伝導は金属や半導体の電子伝導に比較して小さい。しかし、通常のイオン結晶と異なり、固体でありながら電解質溶液中のイオン伝導と同程度の高いイオン伝導を示す物質群がある。このような物質群は超イオン導電体として知られている。多くの超イオン導電体物質は固体と液体の性質を合わせ持つ副格子融解構造を示すため、物性理論では興味深い物質である。さらに、超イオン導電体の性質を明らかにするためには、イオンのダイナミクスだけでなく、イオン移動に伴う電子による化学結合の変化を考慮しなければならない。

本論文では代表的な超イオン導電体を含めた銀, 銅ハライド化合物の電子状態を DV-X α 法に基づいて解析を行った。第1章では導入部として、超イオン導電体の説明を行っている。第2章では DV-X α 分子軌道計算の理論の説明を行っている。第3章では、 γ -相(低温相)での銀, 銅ハライド化合物 (AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CuI) の電子状態を議論している。 γ -相の状態密度の結果から銀ハライド化合物 AgCl, AgBr, AgI の p - d 混成が銅ハライド化合物 CuCl, CuBr, CuI よりも強い事を確認した。実験で求められている銀, 銅ハライド化合物の導電率は $\sigma(\text{AgI}) > \sigma(\text{AgBr}) > \sigma(\text{AgCl}) > \sigma(\text{CuCl}) > \sigma(\text{CuBr}) > \sigma(\text{CuI})$ となっており銀ハライド化合物が銅ハライド化合物よりも高い値をとっている。つまり、 γ -相ではイオン導電率が高い銀ハライド化合物で p - d 混成が強まっている。また共有結合の結果では、6配位の AgBr, AgCl よりも4配位の AgI, CuCl, CuBr, CuI の共有結合が強くなる結果が得られた。この配位の違いによる共有結合の相違は Phillips のイオン性度 $F_i = 0.785$ から求まる共有性度 $F_c = 0.215$ を境にして生じているため、我々の結果は Phillips の結果と矛盾していない。第4章では、 α -相(超イオン導電相)での超イオン導電体 α -AgI, α -CuBr の電子状態を議論している。AgI と CuBr は α -相において共に同じ平均構造を持つため、DV-X α 法による計算ではモデルクラスター M_4X_{15} を用いて結晶を再現している。DOS の結果から α -相では AgI, CuBr 共に p - d 混成を確認することができた。特に注目する点は、 γ -相で p - d 混成が確認出来なかった CuBr が α -相では p - d 混成が強まっている事である。 γ -相と α -相を p - d 混成についてまとめるとイオン導電率が高いと p - d 混成が強まる傾向がある事である。また、オーバラップポピュレーションの結果から AgI, CuBr 共に結合と反結合の強さがほぼ等しく、打ち消し合っている事を確認する事ができた。この打ち消し合いが固体内のイオンの可動性が良くなる1つの起源であるという報告もある。さらに、共有結合の結果を星埜等の中性子回折実験のデータと比較する事で化学結合に対する可動イオン間の相関を解析した。解析から、超イオン導電体 α -AgI, α -CuBr では cation-anion 間の共有結合は強く、cation-cation 間の共有結合は弱いながら確認する事ができた。さらに anion-anion 間の共有結合はほぼゼロである事も確認できた。さらに、可動イオン間の距離変化によって cation-anion 間の結合が変化する事を確認できた。

氏名 下地 伸 明

(様式第5-2)

2007年 2月 20日

琉球大学大学院
理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査 氏 名

副査 氏 名

副査 氏 名

友寄友造

賀教清孝

中山章久



学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 総合知能工学 氏名 下地伸明 学籍番号 XXXXXXXXXX
指導教員	友寄友造
成績評価	学位論文 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格 最終試験 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格
論文題目	Electronic States of Silver and Copper Halides Superionic Conductors
審査要旨（2000字以内）	超イオン導電体は固体電解質として高いイオン伝導を示し近年燃料電池、固体電池等への応用が考えられ注目されている。超イオン導電体中では通常のイオン結晶と異なり可動イオンは液体中のように動きやすく、強い相関をもって固体中を動いている。

(次頁へ続く)

審査要旨

本研究はこの様な特異な性質を持つ超イオン導電体について、可動イオン間の相関が固体中のイオン間の電子結合状態へどの様な影響を与えるかを、電子論的な観点から研究した論文である。

本論文では銀、銅ハライド化合物超イオン導電体の構造に近いクラスターモデルを仮定し、DV-X α 法を用いて銀、銅ハライド化合物の低温相と高温相について電子状態の計算が報告されている。

低温相の研究では具体的には、閃亜鉛鉱構造結晶であるAgI、CuCl、CuI、CuBrと岩塩構造であるAgCl、AgBrの電子状態密度、結合電子数を計算している。

計算から求めた閃亜鉛鉱構造の銀、銅ハライド化合物 AgI、CuCl、CuI、CuBrの結合

電子数は岩塩構造のAgCl、AgBrのそれより大きく共有性結晶とイオン性結晶の特性を

定性的によく再現している。高温相については、典型的な超イオン導電体である

α -AgI、 α -CuBrについて可動イオン間の相関がイオン間の電子結合状態に及ぼす

影響を詳細に調べている。高温相での研究結果によると、超イオン導電体中の可動イ

オンはある一定以上のイオン間距離を保ち、弱い共有結合の相関を及ぼしあいながら

サイト間を移動していることが示された。また、可動イオン間の相関の影響を受け、

可動イオンと陰イオン間の相関は強い共有性結合を示しているが、陰イオン間の結合は

非常に弱いことが示された。

本論文は、超イオン導電体中で相関を保って移動している可動イオンが、超イオン

導電体中のイオン間の電子結合状態に強く影響を及ぼしている点を明らかにした点が

重要で、この点において本論文は、オリジナルな研究として十分評価できる。

本論文については2度の研究発表会を行い、その後、審査員の質疑応答がなされ、

最終試験、本論文の記述、研究についての評価、審査を行った。以上の結果、本論文は

博士の論文（理学）に充分かなうものであることが確認され、最終試験は合格である。