OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	7Li NMR studies of low-frequency motion of lithium ions in fast ion conducting glasses
Author(s)	赤井, 智子
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129284
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏名	赤井智子（あかいともこ）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 13254 号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	^{7}Li NMR studies of low-frequency motion of lithium ions in fast ion conducting glasses. （^{7}Li NMRによるイオン伝導性ガラスの低周波数領域におけるリチウムイオンの運動の研究）
論文審査委員	（主査） 教授 中村 亘男 （副査） 教授 川合 知二　教授 徂徠 道夫

論文内容の要旨

いくつかのリチウムイオン伝導性を示すガラス（Li_2O-B_2O_3-Li_2SO_4, Li_2S-B_2S_3, Li_2S-Ga_2S_3-GeS_2）を合成し，その低周波数領域におけるリチウムイオンの運動を^{7}Li NMR及び電気伝導度測定を用いて調べた。

インピーダンス測定により今回初めて合成したLi_2S-Ga_2S_3-GeS_2系のガラスの25℃における導電率（$\sigma_{25℃}$）と活性化エネルギー（E_a）を求めた。$6Li_2S$-Ga_2S_3-$6GeS_2$系は5×10^{-5} S cm^{-1}という高い導電率を示すことがわかった。また導電率の緩和時間の温度依存性を$50Li_2O$-$50B_2O_3$について決定した。

これらのガラスの微視的な運動を調べるため^{7}Li NMRの線幅の温度変化を測定した。イオン伝導性ガラスの線幅の温度変化は現在まで定量的に扱われたことがなかったが，本研究において数値計算を用いて，相関関数がKohlraush-Williams-Watt式で表される場合の線幅の相関時間依存性を計算することにより，線幅の温度変化を初めて定量的に扱うことに成功した。その結果線幅の温度変化から求められる相関関数τはスピン格子緩和時間（T_1）から求められるτとほぼ等しいことがわかった。この方法によって今回作製した種々のガラスの運動のモードを決定した。

また，$50Li_2O$-$50B_2O_3$系について導電率から求めたτとNMR の線幅解析から求めたτとを比較したところ，高イオン伝導性ガラスにおいてT_1でこれまでに観察されていたように導電率から求めたτと比較してNMR から求めたτのほうがこれらのガラスにおいても10倍以上長いことがわかり，これは高アルカリ含有ガラスに特有のものであることが明らかになった。

その原因を調べるために，長距離のイオンのmobilityを表す拡散係数をパルス磁場勾配法を用いて測定した。その結果，$70Li_2S$-$30B_2S_3$, $6Li_2S$-Ga_2S_3-$6GeS_2$の180℃における拡散係数が決定でき，導電率と同程度異なることが明らかになった。また，それらのパラメータからイオン伝導のメカニズムについて議論した。

以上のように，本研究により導電率と低周波数領域のミクロな運動を関係づけることができ，イオン伝導についてのメカニズムの議論が可能であることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

本論文は，リチウムを含む酸化物および硫化物ガラスにおけるイオン電気伝導のミクロな機構を調べるために交流

電気伝導度測定とリチウムの核磁気共鳴(NMR)スペクトルおよび緩和時間測定を行ったものである。本論文では，特にイオンの極めて遅い拡散の実体を把握するために非常に有効な手段であるリチウムのNMR スペクトルの線形解析に重点をおき，Kohlrausch-Williams-Watt関数に基づく線形解析の方法を開発し，リチウムの拡散運動に対する活性化エネルギーと相関時間を定量的に抽出することに成功した。つぎに，この方法で得られたリチウムイオンの局所的な運動がマクロな現象であるイオン伝導にどのように寄与するかを調べるために，超イオン伝導体である硫化物ガラスについてパルス磁場勾配法を適用してリチウムイオンの拡散係数の直接測定を試み，これに成功した。これらの一連の実験データを電気伝導度およびリチウムのスピン- 格子緩和時間の測定結果と合せて総合的に分析し，酸化物および硫化物ガラスにおいては，ガラス中に欠陥やクラックの多いドメイン的な構造が存在し，その領域にイオンを比較的容易に通すpathが形成されることによってイオン伝導が実現すること，リチウムイオンは結晶状態に近い領域においても局所的な拡散を頻繁に繰り返しているが，その内のごく僅かのイオンが長距離の拡散を起こすことによって電気伝導に寄与すること，などの知見を得た。本研究はイオン伝導性ガラスの伝導特性に直結する新しい情報を提供しており，今後のこの分野の研究の発展に貢献すること大であると判断できる。よって，本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。