

Title	STRUCTURAL CHEMISTRY OF FAST ION CONDUCTORS IN THE SYSTEM AgI-AgBr
Author(s)	Yoshiasa, Akira
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2270
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	よし 吉	あさ 朝	あきら 朗
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	8 2 9 1	号
学位授与の日付	昭和 63 年 6 月 16 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文題目	AgI-AgBr 系超イオン伝導体の構造化学		
論文審査委員	(主査)	教授 金丸 文一	
	(副査)	教授 馬場 宏	教授 管 宏 教授 河合 七雄

論 文 内 容 の 要 旨

AgI-AgBr 系化合物は、超イオン伝導等の物性的な興味において、イオン拡散機構などの研究がなされて来た。AgBr はイオン結合性が卓越した両原子共に八配位の岩塩型構造、AgI は共有結合性に富む四配位構造をとり、I と Br が結晶学的に等価な位置を無秩序に占有する α -AgI 型 $\text{AgI}_{1-x}\text{Br}_x$ 固溶体及び岩塩型 $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ 固溶体での、局所構造について構造化学的見地から興味を持たれる。 β -AgI は、強い散漫散乱を示す最も共有結合性の寄与の少ないウルツァイト型化合物で、負の熱膨張係数をもち 420 K でより高密度の超イオン伝導体の高温相 α -AgI に転移するという特異な性質をもつことが知られている。

結晶構造の回折法に基づく解析精度の向上によって非調和熱振動等に関する詳細な知見が得られるようになった。EXAFS 法は、無秩序配列を有する構造や固溶体の、特定種類の原子のまわりの局所構造の研究に有力な測定法である。回折法と EXAFS 法を併用したマイクロ構造の解析から、熱膨張や固体中のイオンの拡散など、マクロな性質や原子の動的な振舞について新たな知見が得られる。

本研究では、1) β -AgI の X 線精密構造解析を 123 K から相転移点付近の 413 K まで行い、Ag と I 原子の確率密度分布を計算し単位胞中での原子の平衡位置のまわりの原子の平均の分布を決定した。両原子の熱振動の著しい非調和性をみだし、負の熱膨張率・相転移・ウルツァイト型化合物の安定性や系統的な構造変化と、非調和熱振動との関係を明らかにした。2) 回折法と EXAFS 法を併用して、固溶体中で化学結合性やイオンの大きさの異なった原子の局所構造が異なるために起きる、格子点からの原子位置の乱れを定量的に決定し、欠陥を介して Ag イオンが移動する岩塩型固溶体でのイオン伝導度の増加を構造化学的な立場から説明した。3) Ag の無秩序配列をもつ α -AgI 型及び α -AgI 型

AgI_{1-x}Br_x 固溶体の573Kでの局所構造解析の結果、かなりの量のBrを置換固溶しても、Agの平衡位置は四面体席であり、液体様に振るまうAgも長距離の秩序性に縛られた熱振動をしていることを明らかにした。また、Agの占める四面体席は非占有席より小さな体積をもち、Agの占有席と非占有席の間で息衝き振舞が起こっており、 α -AgIの大きな熱膨張率が非占有の四面体席の膨張に起因することを明らかにした。確率密度分布から α -AgIのAgイオンの伝導パスを決め、伝導パスに沿って計算した一粒子有効ポテンシャルから、隣接する四面体席との間の障壁の高さを0.07eVと決定し、イオン伝導度の測定結果をマイクロ構造の解析から得られた結果に基づいて説明した。熱的に活性化されたAgイオンは容易にこの障壁を越え隣接する席へ移動できるために、 α -AgIの無秩序構造が起こることが明らかになり、超イオン伝導体 α -AgI中でのイオンの拡散に関する多くの重要な知見が得られた。

論文審査の結果の要旨

固体電解質のなかでも特に高いイオン伝導を示す物質群は、philipsのイオン性のスケール(fi)で0.7~0.8の値を取ることが知られている。しかしこれらの物質は伝導イオンに関する欠陥構造や無秩序配列を有することが多く、化学結合性ならびに構造のゆらぎがイオン伝導にどのように関係しているかの詳細については不明の点が多い。本研究のAgI-AgBr系固溶体は等電荷陰イオン置換にもかかわらず、イオン伝導が顕著に増加するという興味ある現象がみられるが、fiの中広い変化に加え両端成分における陰イオン配位数が異なることから固溶体の局所構造のゆらぎを無視して導電機構を論ずることはできない。

吉朝君は、このような観点に立ち、AgI-AgBr系固溶体の合成と精密X線構造解析及びEXAFS解析を行い非調和熱振動や局所構造等、イオン伝導機構を支配するマイクロな要因を以下のように明らかにした。

β -AgIでは、著しい非調和熱振動の解析を行い、負の熱膨張及び α -AgIへの相転移の前駆現象を説明した。NaCl型及び α -AgI型各固溶体では、いづれもベガード則に従う固溶体であるにもかかわらず、Ag-I、Ag-Br距離は各固溶領域内で一定であること、さらに陰イオン置換によって生じるAg⁺の正規位置からの統計的なずれがイオン伝導に強く寄与することを明らかにした。

α -AgIでは、Agの移動に伴うI₄四面体の息衝き現象を実験的に始めて明らかにした。また確率密度分布と一粒子有効ポテンシャルからイオン伝導パスならびにポテンシャル障壁の高さ(0.07eV)を求め伝導機構をマイクロ構造から解析した。

以上のように吉朝君の研究はAgI-AgBr系固溶体の精密構造解析に立脚し、イオン伝導機構を支配する非調和熱振動や固溶イオン周辺の局所構造などのマイクロ要因を明らかにしたものであるが、この手法及び結果は他の固体電解質の研究に多くの示唆を与えるもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。