



Title	ゲルマネート塩非晶質ならびにふっ化物および塩化物 溶融塩の構造に関する研究
Author(s)	梅咲, 則正
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33224">https://hdl.handle.net/11094/33224</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていない ため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利 用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文につい て</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	梅 咲 則 正
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 6 4 8 号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 冶金学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ゲルマネート塩非晶質ならびにふっ化物および塩化物溶融塩 の構造に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 岩本 信也  教授 森田善一郎 教授 荻野 和巳 教授 稔野 宗次

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ゲルマネート塩非晶質ならびにふっ化物および塩化物溶融塩の構造に関する研究成果をまとめたもので、序論および5章から構成されている。

第1章では、非晶質および液体のX線構造解析の原理を概述した後、本研究の対象となる無機化合物非晶質および融体の実験法と解析法の開発ならびにそれらに伴って発生する問題点について詳細な検討を行なっている。

第2章では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 系、 $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ 系ゲルマネート塩非晶質および融体の構造をX線構造解析ならびにラマン散乱の測定により系統的に検討し、以下の知見を得ている。すなわち、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 系非晶質においては、 $\text{Na}_2\text{O}$ の添加によりGeの周囲の酸素数が4から6に変化するゲルマン酸異常現象が生ずることを明らかにしている。また、 $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ 系非晶質および融体では、ゲルマン酸異常が認められず、しかも非晶質および融体中のPbの周囲の酸素の配位状態が異なることを明らかにしている。

第3章では、溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩( $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 系、 $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ 系)の静的液体構造をX線構造解析により、そして動的液体構造を各イオンの自己拡散係数の測定から検討し、これら溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩中の錯陰イオンの形態ならびに錯陰イオンと金属陽イオンの配位状態についての知見を得るとともに、各イオンの自己拡散挙動を説明する機構を提案している。さらに、溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩と溶融アルカリ土類珪酸塩の静的および動的液体構造が本質的に類似し、両系の間に相応状態原理が成立していることを実証している。

第4章では、溶融アルカリ土類塩塩化物とその溶融混合塩( $\text{ACl}-\text{BCl}_2$ 系、 $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

; B = Ca, Sr, Ba) の構造を X 線構造解析ならびにラマン散乱の測定により検討し, これら溶融塩の液体構造を明らかにしている。さらに得られた結果を総括し, これらの溶融アルカリ土類塩化物混合塩中での錯陰イオン形成能力について新たな知見を得ている。

第 5 章は総括であり, 本研究で得られた成果を要約している。

## 論文の審査結果の要旨

ゲルマネート塩非晶質ならびにふっ化物および塩化物溶融塩は, 機能材料からエネルギー工学材料まで幅広い応用が期待されている。しかし乍ら, これら材料の物性を支配する微細構造に関する研究は行なわれていない現状であり, 基礎的知見を得ることが重要な課題となっている。本研究はこの観点に基づいて, これらゲルマネート塩非晶質ならびにふっ化物および塩化物溶融塩の構造を X 線構造解析を中心にして, ラマン散乱ならびに各イオンの自己拡散係数の測定により明らかにしたもので, その主な成果を要約すると次の通りである。

(1)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 系,  $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ 系ゲルマネート塩非晶質および融体の X 線構造解析ならびにラマン散乱の測定から以下の知見を得ている。すなわち,  $\text{GeO}_2$ 非晶質は  $\text{GeO}_4$ 四面体を基本構造単位として, 短範囲構造で quartz 型  $\text{GeO}_2$ 結晶に類似した構造になっていることを明らかにしている。この  $\text{GeO}_2$ 非晶質に  $\text{Na}_2\text{O}$ を添加した  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 系非晶質では,  $\text{Na}_2\text{O}$ の添加により Ge の周囲の酸素数が 4 から 6 に変化するゲルマン酸異常現象が生ずることを明らかにしている。一方,  $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ 系非晶質および融体では  $\text{Pb}^{2+}$ イオンの影響によりゲルマン酸異常が認められず, しかも非晶質と融体中での Pb の周囲の酸素の配位状態が異なることを見出している。

(2) 溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩の静的液体構造を X 線構造解析から検討して, これら溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩中に存在する錯塩イオンの形態と, その錯陰イオンの周囲に配位する金属陽イオンの平均位置を明らかにしている。一方, 溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩の動的液体構造を各イオンの自己拡散係数の測定から検討して, これら溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩中での各イオンの拡散挙動を明らかにすると共に, 各イオンの拡散挙動を説明する機構を提案している。さらに得られた結果を総括して, 溶融アルカリフルオロベリリウム酸塩と溶融アルカリ土類珪酸塩の静的および動的液体構造が本質的に類似していることを明らかにし, 両系の間に相応状態原理が成立していることを実証している。

(3) 溶融アルカリ土類塩化物とその溶融混合塩の X 線構造解析とラマン散乱の測定から, これら溶融塩の液体構造を明らかにし, しかも判明した液体構造からこれら溶融塩の巨視的な物性挙動との関連まで言及している。さらに得られた結果を総括し, これら溶融アルカリ土類混合塩での錯陰イオンの形成能力についての新たな知見を得ている。

以上の研究成果は, 無機化合物非晶質および溶融塩についての新たな知見を得, 材料工学ならびに冶金工学に寄与することが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。