

Title	PbF <sub>2</sub> -MF <sub>n</sub> (M=K <sup>+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> ) 系ホタル石型構造固溶体の結晶構造とイオン伝導
Author(s)	伊藤, 嘉昭
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35202">https://hdl.handle.net/11094/35202</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">ご参照</a> ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【1】

氏名・(本籍)	いとうよしあき 伊藤嘉昭
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 6928 号
学位授与の日付	昭和 60 年 6 月 24 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	<b>PbF<sub>2</sub>-MF<sub>n</sub> (M=K<sup>+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>) 系ホタル石型構造固溶体の結晶構造とイオン伝導</b>
論文審査委員	(主査) 教授 金丸 文一 (副査) 教授 菅 宏 教授 河合 七雄 教授 小川 和英

論 文 内 容 の 要 旨

イオン導電体の伝導機構は、本質的には、結晶構造に大きく由来するが、それと同時に、化学組成における不定比性(固溶体形成)により左右されることが知られている。不定比性は格子欠陥を形成し、母結晶とは異なる局所的な構造をもたらす。したがって、格子欠陥の種類や局所構造ならびにそれらの分布状態の解析は、イオン伝導を研究する上で基本的な要素となる。本研究では、PbF<sub>2</sub>ならびに、その固溶体(Pb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>2±x</sub>)を対象に、X線回折の手法を通して、その格子欠陥や局所構造を解明し、イオン導電率の測定結果とあわせて、それらがイオン導電機構に及ぼす影響を構造化学的な立場から解明した。

ホタル石型構造をもつフッ化物、特にβ-PbF<sub>2</sub>は、他のフッ化物にくらべて比較的低い温度、710 K付近の温度領域で秩序・無秩序に起因する比熱異常を伴い、高イオン導電状態となる。高イオン導電状態での拡散イオンの挙動は、X線や中性子回折により詳しく研究され、イオン導電機構や導電率との関連が論じられている。他方、転移温度以下の温度領域でのイオン導電率は、試料中の不純物、あるいは、格子のstressにより種々の異なる値を示すが、この温度領域でのイオン導電機構に及ぼす諸因子を構造化学的な立場から系統的に解明する試みは未だ十分に行なわれていない。

本研究では、下記のような物理的・化学的手法により格子欠陥や母結晶の格子とは異なる局所構造を導入し、それらがイオン導電機構に及ぼす影響を検討した。

物理的手法、すなわち、高温における平衡状態から急冷や徐冷によって、非平衡な状態で格子欠陥(フレンケル欠陥)を凍結させた試料について、比較的低い温度領域でイオン導電率の測定とX線精密構造解析を行なった。それらの結果から、拡散イオンの無秩序構造とイオン伝導の関係を明らかにした。す

なわち、この温度領域で観測されるイオン導電率の種々の値は、冷却過程の違いによる可動Fイオンの無秩序構造の違いに大きく依存する事が明らかになった。

他方、化学的手法、すなわち、異なる原子価をもつ陽イオン添加によって、 $\text{PbF}_2$ にFイオンの欠損あるいは、過剰Fイオンを導入し、 $(\text{Pb}, \text{M})\text{F}_{2\pm\delta}$ の組成のずれに起因する欠陥構造とイオン導電率の関係を構造化学的な立場から明らかにした。

1価の陽イオン添加( $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2-x}$ )では、陽イオンの添加量に比例してFイオンの格子位置における占有率が減少し、Fイオン空孔の挙動がイオン伝導を支配することを明らかにした。3価の陽イオン添加( $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}=\text{Bi}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ))では、陽イオン添加によって格子間Fイオンと格子位置におけるFイオン空孔が同時に形成されるが、X線精密構造解析から、Fイオンの格子間位置とその占有率、ならびに、F格子位置における欠損量を定量的に求め、それらの格子欠陥が種々のクラスターを形成し、過剰に導入されるFイオンの量や、陽イオンの種類によってもクラスターが異なる事、さらに、それらのクラスターの導電率に与える影響を明らかにした。上記のFイオンの欠陥構造の解析から、低温領域におけるイオン伝導は、F格子位置における欠損量、格子間位置のFイオン、さらには、両者により形成されるクラスターと関連づけて説明された。

### 論文の審査結果の要旨

高イオン導電体として興味を持たれている $\text{PbF}_2$ は、ホタル石型構造をとり、可動イオンである $\text{F}^-$ イオンに関して、 $\text{F}^-$ 空孔と格子間 $\text{F}^-$ の二つの型の格子欠陥を導入することが出来る。したがって $\text{PbF}_2$ のイオン伝導機構を解明する上で、格子欠陥の種類やそれらの相互作用に基づく局所構造の解析は基本的な要素となる。伊藤君は下記のような物理的ならびに化学的手法によって、種々の型の格子欠陥を導入した $\text{PbF}_2$ ならびに固溶体 $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2\pm x}$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Bi}, \text{Y}$ )の単結晶を作成し、それぞれの系統的な精密構造解析とイオン伝導度の測定から $\text{PbF}_2$ ならびにその固溶体の導電機構を構造化学面から明らかにした。

まず、純粋な $\text{PbF}_2$ に各種の熱処理を行いフレンケル型格子欠陥における格子間位置の決定ならびにそれがイオン伝導に果たす役割を解析した。ついでK Fを固溶させることによって、格子欠陥として $\text{F}^-$ 空孔のみを含む $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$ 固溶体を作成し、その構造解析から0.24 eVという低い活性化エネルギーの空格子点機構が $\text{PbF}_2$ のイオン伝導に最も大きな寄与を及ぼすことを明らかにした。これらの結果を基礎として、 $\text{F}^-$ 空孔と格子間 $\text{F}^-$ の両者を格子内に同時に含む $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x^3+\text{F}_{2+x}$ 固溶体における3格子欠陥とイオン伝導の関係を解析し、(1) $\text{F}^-$ 空孔と格子間 $\text{F}^-$ が相互作用を持ち、2種類の基本的クラスター((204)と(240)クラスター)を形成する、(2)クラスターの種類は $\text{M}^{3+}$ の種類あるいは添加濃度に依存する、(3)クラスターの形成は $\text{F}^-$ 空孔の移動を疎害する、(4)(204)クラスターはフレンケル型欠陥、したがって過剰の $\text{F}^-$ 空孔の生成をもたらす、などの新しい多くの知見を導き出し、この系におけるイオン伝導機構を明らかにした。

以上のように本研究は固体電解質 $\text{PbF}_2$ ならびにその関連化合物の複雑なイオン伝導機構を構造化学面

から統一的に解明したもので，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。