



Title	Studies on Trivalent Cation Conduction in Solids
Author(s)	田村, 真治
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3184472">https://doi.org/10.11501/3184472</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	田村 真治
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第16272号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Studies on Trivalent Cation Conduction in Solids (固体中の3価イオン伝導に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 足立 吟也
	(副査) 教授 甲斐 泰 教授 小松 満男 教授 新原 皓一 教授 大島 巧 教授 城田 靖彦 教授 田川 精一 教授 野島 正朋 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一

### 論文内容の要旨

本論文は、イオン伝導体である固体電解質、中でも3価イオン伝導体について、固体中における3価イオン伝導性および新規な3価イオン伝導体の開発に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論4章、および結論から構成されている。

緒論では、これまでの固体電解質の研究背景を紹介すると共に、本研究の目的と意義、およびその背景について述べている。特に、3価イオン伝導を実現するために必要な条件に関して詳述している。

第1章では、近年報告された  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型固体電解質中の3価イオン伝導性を現象論的な考察ではなく、結晶構造の観点から3価イオン伝導性を検討している。 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 結晶中のポテンシャルエネルギーを絶縁体である $\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較することで、 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 中では3価イオンが十分に伝導できる環境にあることを明らかにしている。さらに、拡散係数からも同じ知見を得ている。また、 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型構造中を3価イオンが伝導する際、周囲のイオンとの静電気力変化を計算することで、 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型構造中の3価イオン伝導性に軸異方性が存在する理由を考察している。

第2章では、イオン伝導に適した構造の一つであるナシコン型構造を選択することで、 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型固体電解質が有する欠点を克服する新規な3価イオン伝導体の開発を行っている。ゾルゲル法により合成した  $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R}$ :希土類)について、ナシコン型構造を持つ1価イオン伝導体の研究結果から3価イオン伝導に最適な格子サイズの存在を推測すると共に、 $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中の3価イオン伝導性を調べている。さらに、固体電解質を材料へ応用する際に要求される緻密な焼結体を得ることにも成功している。

第3章では、ゾルゲル法で合成した固体電解質の結晶性が低い問題点を克服するため、新規な合成法としてボールミルを用いた固相反応法を提案し、 $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R}$ :希土類)の合成に適用している。その結果、ボールミル法を用いて合成した固体電解質では、結晶性が大幅に向ふことに加えて、試料の分解温度も高くなり、より高温まで安定な試料が得られるだけでなく、その3価イオン伝導度もゾルゲル法により合成した試料と比較して約3倍に増大することを明らかにしている。

第4章では、新規な  $\text{Sc}^{3+}$ イオン伝導体である  $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いて炭酸ガスセンサを作製し、炭酸ガス検出特性を調べている。 $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた炭酸ガスセンサは理論通りの応答を示し、70°Cの飽和水蒸気を含む被検ガスにおいても炭酸ガスにのみ高選択性的に応答することに加え、酸素、窒素酸化物などの雑ガスの影響も受けないこ

を明らかにしている。さらに、その応答は1分以下と迅速であり、かつ可逆的であることから実用型の炭酸ガスセンサであることを実証している。

結論では、各章で得られた結果を簡潔かつ明瞭に記述している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、固体中の3価イオン伝導について様々な観点から考察を行い、固体中の3価イオン伝導性を多角的な評価及び既報の3価イオン伝導性固体電解質の持つ欠点を克服した新規な3価イオン伝導体の開発と材料への応用を目的としたものであり、主な結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 既報の3価イオン伝導体である $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型構造を有する固体電解質について、結晶中のポテンシャルエネルギー状態を調べることで、 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型構造中を3価イオンは十分伝導できる環境にあることを明らかにしている。
- 2)  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型構造中の3価イオン伝導性に軸異方性が存在することを、各軸方向へ3価イオンが伝導する際に周囲のイオンとの静電気力が変化することを計算により明らかにしている。
- 3) 3価イオンの拡散係数を求めることにより、結晶構造を厳選すれば3価イオンは低価数の2価イオンと同程度の伝導性を示すことができることを明らかにしている。
- 4) イオン伝導に適した構造の一つであり、還元されにくい $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{P}^{5+}$ イオンを含むナシコン型構造を選択することで $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型3価イオン伝導体の持つ欠点を克服した新規な3価イオン伝導体である $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R}$ : 希土類) のゾルゲル法による合成に成功している。
- 5) 一連の $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ について、同ナシコン型構造を持つ1価イオン伝導体の $\text{Li}^+$ イオン伝導体の研究結果から3価イオン伝導性と結晶格子サイズの関係を推測し、実際に推測通りの結果を得ることに成功している。
- 6) ゾルゲル法に代わる新規な合成法として、ボールミルを用いた固相反応法を $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ に適用することで、ゾルゲル法により合成した固体電解質と比べ高い結晶性を持ち、分解温度が約50°C向上することを見出し、また、これにより3価イオン伝導性を大幅に向上させることに成功している。
- 7)  $\text{Sc}^{3+}$ イオン伝導体である $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ は相対密度が99.9%と非常に高く、 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ より緻密で硬い焼結体が得られることを明らかにしている。
- 8)  $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いて作製した炭酸ガスセンサは、高濃度の水蒸気を始めとした他の雑ガスの影響を全く受けず、高選択性の炭酸ガス検出が可能であることに加え、炭酸ガスへの応答が迅速で可逆的であることから、実用型の炭酸ガスセンサであることを明らかにしている。

以上のように、本論文は固体中における3価イオンの伝導性に関する理論的な考察、及び新規な3価イオン伝導体の開発とそのガスセンサへの応用を行い、多大な成果を得ている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。