

Title	Studies on Trivalent Ion Conducting Solid Electrolytes
Author(s)	小林, 靖之
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40637">https://hdl.handle.net/11094/40637</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"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	小 林 靖 之
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 13868 号
学位授与年月日	平成10年3月25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 Ion Conducting Solid Electrolytes (3価イオンを可動種とする固体電解質に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 足立 吟也
	(副査) 教授 米山 宏      教授 甲斐 泰      教授 大島 巧 教授 野島 正朋    教授 小松 満男    教授 城田 靖彦 教授 平尾 俊一    教授 新原 皓一    教授 田川 精一

#### 論文内容の要旨

本論文は、全く新規な、3価イオンを可動種とする固体電解質を開発し、固体中での3価のイオン伝導の直接的かつ定量的な実証に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論5章、および結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特にこれまでの3価イオン伝導体の研究例とその問題点を指摘した。また、3価イオン伝導体を設計する指針について示し、さらに、本研究の概略についても示している。

第1章では、まず3価イオン伝導体の実現に向け適切な可動イオンおよび骨格構造の観点から $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型結晶構造を選択した。その構造を有する一連のタングステン酸塩の電気伝導特性を調べ、電気伝導性が3価イオン半径に大きく依存し、タングステン酸塩中では最適な伝導イオン種が存在することを見出している。

第2章では、希土類タングステン酸塩の3価の希土類イオン伝導性を、電気分解法および濃淡電池法を用いることにより検討している。電気分解によるカソード側への希土類元素の偏在、希土類濃淡電池による起電力測定結果から3価の希土類イオン伝導を定性的に実証することに成功している。

第3章では、 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ の $\text{Al}^{3+}$ イオン伝導を電気分解法によりマクロ的に、またアルミニウム濃淡電池により定量的に実証し、純粋な3価のアルミニウムイオン伝導体であることを明らかにしている。これは、固体中における3価のイオン伝導を直接的かつ定量的に実証した初めての研究である。

第4章では、 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 系固溶体を作製し、結晶格子サイズを種々に変化させ3価イオン伝導性と格子サイズの相関について考察し、3価イオン伝導に最適な結晶格子サイズが存在することを明らかにしている。

第5章では、フラックス法により $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 単結晶体の作製を行い、その3価イオン伝導性を多結晶体と比較し、粒子内および粒界による3価イオン伝導に関する考察を行っている。

結論では、以上の研究成果を体系的に述べている。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文は、全く新規な、3価イオンを可動種とする固体電解質を開発し、さらに固体中における3価イオン伝導を

実証することを目的としたもので、主な結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 固体中を3価イオンが伝導する構造として、可動イオン種および骨格構造の観点からタングステン酸スカンジウム型結晶構造を選択し、その構造を有する一連の化合物の伝導度測定および結晶構造解析を行い、格子体積と伝導性の相関について調べ、その構造中において最適な伝導イオン種が存在することを見出している。
- 2) 3価イオン伝導体の実証法として、電気分解法および濃淡電池法を適用することで、タングステン酸スカンジウム型構造を有する一連のタングステン酸塩が3価の希土類イオン伝導体であることを定性的に実証することに成功している。
- 3) 3価イオンの中でも最もイオン半径の小さなアルミニウムイオンを含むタングステン酸アルミニウムにおいて、電気分解法によりアルミニウムイオンが固体中をマクロ的に移動していることを明らかにしている。
- 4) アルミニウム-白金合金を電極として用いたアルミニウム濃淡電池により定量的に3価のアルミニウムイオン伝導を評価し、純粋な3価のアルミニウムイオン伝導体であることが明らかとなった。
- 5) タングステン酸スカンジウム中の3価イオンサイトを種々の3価イオンで置換することにより、結晶格子サイズが種々に変化することを明らかにした。さらに3価イオン伝導性と格子サイズの相関について考察し、3価イオン伝導に最適な結晶格子サイズが存在することを明らかにしている。
- 6) 酸化ビスマス-酸化タングステンをフラックスとして用いたフラックス法により、スカンジウムイオン伝導体である $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 単結晶体の作製を行い、その3価イオン伝導性を多結晶体と比較し、粒子内および粒界による3価イオン伝導に関する考察を行っている。

以上のように、本論文は学位論文として価値あるものと認められる。