

Title	Studies on the New Trivalent Al <sup>3+</sup> Ion Conducting Solid Electrolytes and Their Application
Author(s)	長谷川, 泰則
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46977">https://hdl.handle.net/11094/46977</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 はせがわ 泰 のり  
長谷川 泰 則

博士の専攻分野の名称 博士(工学)

学位記番号 第 20282 号

学位授与年月日 平成 18 年 3 月 24 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 the New Trivalent Al<sup>3+</sup> Ion Conducting Solid Electrolytes and Their Application  
(3 価のアルミニウムイオンを伝導種とする固体電解質の開発とその応用に関する研究)

論文審査委員 (主査)  
教授 今中 信人

(副査)  
教授 町田 憲一 教授 桑畑 進 教授 甲斐 泰  
教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 小松 満男  
教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 田川 精一

## 論文内容の要旨

本研究では、様々な電気化学デバイス材料として実用可能なアルミニウムイオン伝導性固体電解質を開発し、種々の環境汚染ガスセンサへの実用化を目的とした。以下に得られた主な成果をまとめた。

第 1 章では、実用的な 3 価のアルミニウムイオン (Al<sup>3+</sup> イオン) 伝導性固体電解質の開発を目指し、結晶構造としてイオン伝導性に優れる三次元網目構造の NASICON 型構造を選択し、更に Al<sup>3+</sup> イオンとその周囲に存在する O<sup>2-</sup> イオンとの間に働く静電的な相互作用を低減させることのできる高価数カチオン (Zr<sup>4+</sup> イオン、Nb<sup>5+</sup> イオン、P<sup>5+</sup> イオン) を構造中に含む新規なナシコン型リン酸塩 (Al<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>(4-x)Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を合成した。x=0.2 の組成において、これまでに唯一 Al<sup>3+</sup> イオン伝導性固体電解質として報告されている Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と比較して 600°C で約 106 倍、400°C で約 225 倍高い Al<sup>3+</sup> イオン導電率を示し、500°C 以上では実用領域 (>10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>) に入る高いイオン導電率が得られることがわかった。また、その熱安定性は、結晶構造中に高価数の Nb<sup>5+</sup> イオンを含めることで、従来の 3 価イオン伝導体である R<sub>1/3</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (R=3 価イオン) と比較し、大幅に向上することがわかった。更に、直流電気分解等の結果から、(Al<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>(4-x)Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (x=0.2) は純粋な Al<sup>3+</sup> イオン伝導性固体電解質であることが明らかとなった。また、上記 Al<sup>3+</sup> イオン伝導体以外にも、種々の 3 価の希土類イオン伝導体 (M<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>(4-x)Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M=Sc<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>) の開発にも成功した。

第 2 章では、第 1 章で開発した新規な Al<sup>3+</sup> イオン伝導性固体電解質 (Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>)<sub>20/19</sub>Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の Zr サイトによりイオン半径の小さな Ti<sup>4+</sup> イオンを、Al サイトによりイオン半径の大きな La<sup>3+</sup> イオンをそれぞれドーブし、格子サイズを意図的に制御することにより結晶格子サイズと Al<sup>3+</sup> イオン伝導性との関係について調べた。その結果、[(Al<sub>0.2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>0.8</sub>]<sub>20/19</sub>Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (x=0.2) の時に Al<sup>3+</sup> イオン伝導に最適な格子サイズが得られることがわかった。

第 3 章では第 1 章で開発した、高い Al<sup>3+</sup> イオン伝導性・化学的安定性を有する (Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>)<sub>20/19</sub>Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> に対し、酸化ホウ素を添加することにより焼結性の向上を試みた。酸化ホウ素を 6 wt% 添加することで、緻密性の向上は勿論のこと、機械的強度及びイオン導電率が添加前と比べ、いずれも約 2 倍向上することがわかった。酸化ホウ素を添加

することにより、優れた緻密性・機械的強度を付与した実用的な  $\text{Al}^{3+}$  イオン伝導性固体電解質が得られることが明らかとなった。

第4章では第3章で開発した実用的な  $\text{Al}^{3+}$  イオン伝導性固体電解質 ( $\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}/_{20/19}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$  添加)) を用いた  $\text{CO}_2$  ガスセンサや  $\text{SO}_2$  ガスセンサを開発し、そのガス検出特性を調べた。いずれのセンサも被検ガス濃度を可逆的に精度よく測定でき、更にセンサ応答は理論的であったことから、その場計測が可能な優れた  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  ガスセンサとなることが明らかとなった。更に  $\text{CO}_2$  センサに関しては、センサ素子の小型化を行うことにより、 $\text{CO}_2$  ガスの迅速かつ定量的な検知が可能なポータブルタイプのガスセンサとなることを明らかにした。また、第1章で開発した  $\text{Ce}^{3+}$  イオン伝導体 ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0.1$ ) を用いた  $\text{CO}_2$  ガスセンサの開発にも成功した。

### 論文審査の結果の要旨

申請者はこれまで固体電解質の分野において不可能であると考えられていた3価イオン伝導体の開発、特に原料が安価で、かつ人体や環境に無害であることから実用性の高い3価のアルミニウムイオンを伝導種とする固体電解質の開発を行い、実用領域の高い3価イオン伝導性を示す固体電解質を得ることに世界で初めて成功している。ここで申請者は、結晶構造としてイオン伝導性に優れた3次元網目構造を有するナシコン型構造を選択し、さらにはその構造中に、アルミニウムイオンとその周囲に存在するアニオンとの間に働く強い静電的な相互作用を低減させることのできる3価よりも高価数のカチオンを含め、3価イオンが伝導しやすい環境を意図的に整えることで、既に酸素センサ等に実用化されている2価の酸化物イオン伝導体に匹敵する高い3価イオン導電率を得ている。さらに、上述のアルミニウムイオン伝導体に焼結助剤として酸化ホウ素を添加することにより、電気化学デバイス材料として実用上十分な優れた緻密性ならびに機械的強度の付与にも成功している。また、固体中のアルミニウムイオン伝導に及ぼす格子サイズの影響についても明らかにしており、格子サイズを意図的に制御することでアルミニウムイオン伝導性の更なる向上にも成功している。

さらに申請者は、本研究で開発した実用的なアルミニウムイオン伝導体(酸化ホウ素添加)を、 $\text{CO}_2$  や  $\text{SO}_2$  等の環境汚染ガスセンサ材料として用いることで、小型かつ優れたガス検出能を示すガスセンサが開発できることも明らかにしており、 $\text{CO}_2$  センサに関しては、酸化ホウ素を添加した優れた機械的強度を持つアルミニウムイオン伝導体を用いることでセンサ素子の小型化を実現し、 $\text{CO}_2$  ガスを迅速かつ定量的に検知できるポータブルタイプガスセンサの試作に成功している。

以上のように、本論文は実用領域に入る高い3価イオン伝導性を有する固体電解質の最初の例として、固体電解質分野での先駆的な研究と位置づけることができ、その学術的な意義は極めて高い。また、本論文は実用領域の高いイオン導電率を有する3価イオン伝導体を  $\text{CO}_2$  や  $\text{SO}_2$  等の環境汚染ガスセンサ材料として用いることで、実用的なガスセンサの開発に成功した初めての例であり、3価イオン伝導体の種々の電気化学デバイスへの実用化を考える際の一つの重要な指標となり得る優れた論文である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。