

Title	M203添加Zr02中の粒界偏析メカニズムの解明及び偏析現象を積極利用したイオン伝導度の向上指針の獲得
Author(s)	横井, 達矢
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52199
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (横井達矢)

論文題名

M₂O₃添加ZrO₂中の粒界偏析メカニズムの解明及び偏析現象を積極利用したイオン伝導度の向上指針の獲得

論文内容の要旨

本論文では高O²⁻イオン伝導性材料として期待されるM₂O₃添加ZrO₂中の、添加元素およびO²⁻空孔の粒界偏析メカニズムと粒界偏析が粒界面付近のイオン伝導性に及ぼす影響を、計算機実験による原子レベルの解析を用いて明らかにした結果を報告している。

第1章では本研究の背景と目的について述べた。

第2章では本研究で用いた計算モデルと計算手法について述べた。また粒界偏析駆動力を評価するために用いた計算モデルについて述べた。

第3章では粒界面付近のエネルギー的に安定な点欠陥配置の結果について述べた。また、より一般的な知見を得るために行った、様々な3価カチオンやGBモデルにおける解析結果について述べた。その結果、粒界面付近の添加元素配置はランダムではなく、特定のサイトを占有しやすい事が明らかとなった。またO²⁻空孔も不均一な分布をとることが明らかとなった。

第4章では、第3章で得られた点欠陥配置を基に粒界偏析のメカニズムについて解析した。その結果、母相元素であるZr⁴⁺の安定化が粒界偏析の主な駆動力となることが明らかとなった。また様々なGBモデルを用いて解析を行い、粒界偏析メカニズムに関するより一般的な知見を得た。

第5章では、結合歪みと偏析サイトとの相関について解析を行った。その結果、結合歪みという短距離的な変化のみでは偏析サイトは予測できず、添加元素とO²⁻空孔との空間的な位置やクーロン相互作用といった長距離的な相互作用も考慮する必要がある事が明らかとなった。

第6章ではエネルギー的に安定な点欠陥配置がO²⁻の粒界拡散に及ぼす影響を、分子動力学法を用いて解析した。その結果、点欠陥配置は有意に粒界拡散特性に影響する因子であることが明らかとなった。また粒界構造と粒界面付近の点欠陥配置との関係を明らかにすることで、粒界偏析を積極利用してイオン伝導度を向上させられる可能性があることが示唆された。

第7章では、平均二乗変位の結果を用いて粒界拡散を評価する事の問題点について議論した。またその問題点を解決するために用いた、電場印加による分子動力学法及び評価方法を提案した。

第8章では本論文の結論を述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (横 井 達 矢)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	准教授 吉矢 真人
	副 査	教授 南 埜 宜俊
	副 査	教授 中谷 彰宏
	副 査	教授 安田 秀幸 (京都大学大学院工学研究科)
	副 査	教授 浅田 稔
	副 査	教授 菅沼 克昭
	副 査	教授 平田 勝弘

論文審査の結果の要旨

点欠陥の粒界偏析は、通常粒界面から数 nm の範囲で起こるミクロな現象だが、多結晶材料の巨視的な材料特性に大きく影響する。高 O^{2-} イオン伝導性材料として期待される M_2O_3 添加 ZrO_2 においても、添加元素と O^{2-} 空孔といった点欠陥の粒界偏析が巨視的なイオン伝導度に影響することが知られている。しかし現状としては、原子レベルでの粒界面付近の点欠陥配置や粒界イオン伝導機構に関する詳細な理解には至っておらず、なぜ粒界偏析がイオン伝導度に影響するかについては未だ不明な点が多い。このような課題に対し、本論文では粒界面付近の点欠陥配置及び粒界偏析が粒界イオン伝導特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、計算機実験による原子レベルの解析を用いて研究を行った。

第 3 章では粒界偏析に伴う、粒界面付近のエネルギー的に安定な点欠陥配置について報告している。また体系的な知見を得るために、様々な 3 価カチオンや粒界モデルで解析を行った結果について報告している。その結果、どの添加元素及び粒界モデルにおいても、点欠陥の分布はランダムではなく特定のサイトを占有しやすいことを明らかにしている。

第 4 章では粒界偏析の起源を明らかにするため、粒界偏析駆動力をエネルギー的な観点から解析した結果を報告している。その結果、母相元素である Zr^{4+} の安定化が粒界偏析の主な駆動力となることを明らかにしている。

第 5 章では結合歪みと偏析サイトの相関を解析した結果を報告している。その結果、結合歪みのみでは偏析サイトを正確に予測することは困難であり、点欠陥どうしの位置関係やクーロン相互作用といった長距離的な相互作用も考慮する必要があることを明らかにしている。

第 6 章では、粒界面付近の点欠陥配置と O^{2-} の粒界拡散特性との関係について解析した結果を報告している。その結果、エネルギー的に安定な点欠陥配置は有意に粒界拡散特性に影響を及ぼすことを明らかにしている。よってこの結果は多結晶体のイオン伝導度を制御及び向上させるためには、粒界面付近の点欠陥配置を考慮する必要があることを示している。

第 7 章では、平均二乗変位の結果を用いて粒界拡散を評価する事の問題点について報告している。またその問題点を解決するために用いた、電場印加による分子動力学法及び評価方法を提案している。

本論文は原子レベルで粒界面付近の点欠陥配置を明らかにしたのみではなく、さらに粒界偏析機構の体系的な知見についても示している。また点欠陥配置が粒界拡散特性に及ぼす影響を明らかにし、その起源を議論している。以上のように本論文は学術的価値の高い内容であり、博士論文として価値のあるものである。