



Title	Studies on Tetravalent Ion Conducting Solid Electrolytes
Author(s)	布谷, 直義
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59909">https://hdl.handle.net/11094/59909</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">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	ぬの 布 谷 直 義
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 1 6 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Tetravalent Ion Conducting Solid Electrolytes (4価イオンを伝導種とする新規なイオン伝導性固体に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 今中 信人
	(副査) 教 授 安藤 陽一 教 授 町田 憲一 教 授 桑畑 進 教 授 井上 豪 教 授 大島 巧 教 授 林 高史 教 授 南方 聖司 教 授 宇山 浩 教 授 平尾 俊一 教 授 古澤 孝弘

## 論文内容の要旨

本研究では、固体中における4価イオンの伝導性を決定する要因を解明するため、構造中の構成カチオンおよび伝導4価イオン種が4価イオン伝導性に与える影響を調べ、さらに、4価イオン伝導経路に関する結晶学的考察を行なった。本研究で得られた主な成果を以下に記す。

第1章では、4価イオン伝導性に与える構成カチオンの影響を調べるため、NASICON型構造を有する $HfNb(PO_4)_3$ を母体とし、 $Nb^{5+}$ イオンおよび $P^{5+}$ イオンサイトを、イオン半径が異なり、かつ高価数の $W^{6+}$ イオンで部分置換した $Hf_{1-x/4}(Nb_{1-y}W_y)_{5/(5+y)}P_{3-x}W_xO_{12}$ を合成した。 $Nb^{5+}$ イオンおよび $P^{5+}$ イオンの各サイトへの $W^{6+}$ イオン置換量を制御した結果、4価イオン伝導性には、格子体積の増加による $Hf^{4+}$ イオン伝導経路の拡大による寄与、および高価数の $W^{6+}$ イオンの導入による $Hf^{4+}$ イオンと $O^{2-}$ イオンとの間に働く静電的相互作用の低減による寄与が影響していることを明らかにし、 $Hf_{3.85/4}(Nb_{0.8}W_{0.2})_{5/5.2}P_{2.85}W_{0.15}O_{12}$ において、最大の $Hf^{4+}$ イオン導電率を実現した。

第2章では、イオン伝導性に与える伝導4価イオン種の影響を調べるため、異なる4価イオン種を伝導種とする固体電解質のイオン伝導性を比較した。NASICON型4価イオン伝導体である $MNb(PO_4)_3$  ( $M$ : 4価イオン)について、導電率、活性化エネルギー、伝導経路サイズ、および伝導種の電気陰性度の関係を調べた結果、伝導4価イオン種以外の構成イオンが同じである場合、活性化エネルギーは伝導種の電気陰性度よりも伝導経路の大きさに、また、導電率は伝導経路サイズよりも伝導種の電気陰性度に依存することが明らかになった。さらに、本研究により、

これまでに報告されている伝導4価イオン種であるZr<sup>4+</sup>イオンおよびHf<sup>4+</sup>イオンに加えて、伝導4価イオン種としてTi<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Ge<sup>4+</sup>イオンも固体中を伝導できることが明らかになった。

第3章では、固体中における4価イオン伝導を結晶学的に実証するため、NASICON型構造よりも結晶構造解析に適した単純な構造・組成を有するTe<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>を合成し、そのイオン伝導特性を調べた。Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>の導電率は高温領域においてNASICON型4価イオン伝導体に匹敵する高い値であり、また、Tubandt電気分解により伝導種はTe<sup>4+</sup>イオンのみであることがわかった。また、Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>について、Rietveld法による結晶構造解析、および最大エントロピー法による電子密度分布解析を行なった結果、固体中におけるTe<sup>4+</sup>イオンの伝導経路を解明し、4価イオン伝導を結晶学的に実証することに成功した。

### 論文審査の結果の要旨

申請者は、4価イオンを伝導種とするイオン伝導性固体において、固体中での4価イオン伝導性を決定する要因の解説に成功している。ここで申請者は、NASICON型構造を有する4価のHf<sup>4+</sup>イオン伝導体(HfNb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を母体として選択し、そのP<sup>5+</sup>イオンおよびNb<sup>5+</sup>イオンサイトに、イオン半径が異なり、かつより高価数のW<sup>6+</sup>イオンを部分置換した結果、4価イオン伝導性には、格子体積の増加によるHf<sup>4+</sup>イオン伝導経路の拡大による寄与、および高価数イオンの導入によるHf<sup>4+</sup>イオンとO<sup>2-</sup>イオンとの間に働く静電的相互作用の低減による寄与が影響していることを明らかにしている。

また、申請者はこれまでに4価イオン伝導種として不適当とされてきたTi<sup>4+</sup>イオン、Ge<sup>4+</sup>イオン、およびSn<sup>4+</sup>イオンも、固体中を伝導できることを見出している。さらに、異なる4価イオン種を伝導種とするNASICON型4価イオン伝導体MNb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(M=Zr, Hf, Ti, Ge, Sn)に関して、導電率、イオン伝導の活性化エネルギー、伝導経路サイズ、および伝導種の電気陰性度の関係を調べた結果、伝導4価イオン種以外の構成イオンが同じである場合、活性化エネルギーは伝導種の電気陰性度よりも伝導経路の大きさに、また、導電率は伝導経路サイズよりも伝導種の電気陰性度に主に依存することを明らかにしている。

さらに申請者は、層状構造を有するTe<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>が、新規な4価のTe<sup>4+</sup>イオン伝導体であることを発見している。開発したTe<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>の結晶構造解析および電子密度分布解析を行なった結果、固体中におけるTe<sup>4+</sup>イオンの伝導経路を解明し、4価イオン伝導を結晶学的に実証することにも成功している。

以上のように、本論文は4価イオン伝導性に与える構成元素の影響および伝導4価イオン種の影響を調べ、さらに、結晶構造中の4価イオン伝導経路に関して結晶学的な考察を行うことにより、固体中での4価イオン伝導性を決定する要因の解説に成功している。4価イオン伝導体について体系的にまとめた本論文は、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と判断する。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。