

Title	Studies on Divalent Ion Conducting Solid Electrolytes
Author(s)	李, 源洛
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/73550
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (李 源 洛)

論文題名

Studies on Divalent Ion Conducting Solid Electrolytes

(2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)

論文内容の要旨

本研究では、新規な伝導2価イオン種として、2価カチオンの中でMg²⁺イオンよりイオン半径が小さなNi²⁺イオン及び2価カチオンの中でも安定に2価を保持するアルカリ土類金属イオンに着目した。さらに、固体中における2価イオン伝導性を決定する要因を解明するため、等方的な三次元網目構造を有するNASICON型構造を選択し、構造中の構成カチオン及び伝導2価イオン種が2価イオン伝導性に与える影響を調べた。本研究で得られた主な成果を以下に記す。

第1章では、新規な2価イオン種として、Mg²⁺イオンよりイオン半径が小さなNi²⁺イオンに着目した。Hf⁴⁺イオンやNb⁵⁺イオン、P⁵⁺イオンといった高価数カチオンで構成されたNASICON型構造を有するHfNb(PO₄)₃を母体として選択し、Hf⁴⁺イオンサイトをNi²⁺イオンで部分置換した(Ni_xHf_{1-x})_{4/(4-2x)}Nb(PO₄)₃を合成し、そのイオン伝導性を調べた結果、固溶限界組成である(Ni_{0.06}Hf_{0.94})_{4/3.88}Nb(PO₄)₃において最も高い導電率を示し、600°Cにおいて導電率はNiZr₄(PO₄)₆と比較して約23倍、Mg²⁺イオン伝導体である(Mg_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}Nb(PO₄)₃と比較して約2倍高いことが明らかになった。

第2章では、数ある2価カチオンの中でも安定に2価を保持し、かつ電気陰性度がMg (1.31) よりも小さなCa (1.00) を伝導イオン種として選択した。高価数カチオンで構成されたNASICON型構造を有するHfNb(PO₄)₃のHf⁴⁺イオンサイトにCa²⁺イオンを部分置換した試料を合成し、そのイオン伝導性について調べた。合成した(Ca_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃はCaZr(PO₄)₆と比較して約1000倍高いCa²⁺イオン伝導性を有し、これまでに報告されているCa²⁺イオン伝導体の中で最も高いことがわかった。また、電気陰性度が小さいイオン伝導種を選択することで高い導電率を示すことがわかった。

第3章では、イオン伝導性に与える伝導2価イオン種の影響を調べるため、相対的なイオンの伝導経路について考察を行った結果、NASICON型2価イオン伝導体(M_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃ (M = Ni, Mg, Ca, Sr) における2価カチオン伝導は、相対的なイオン伝導経路の大きさに強く依存し、電気陰性度にも依存することが明らかになった。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (李 源 洛)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	佐伯 昭紀
	副 査	教授	能木 雅也
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

申請者は、2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2価イオン伝導性を決定する要因の解明を目的とし、様々な2価イオン伝導性固体の合成を行った。

高いイオン伝導性を得ることを目的に、伝導2価イオン種として、 Mg^{2+} イオンよりイオン半径が小さな Ni^{2+} イオンに着目した。高価数カチオンである Hf^{4+} イオンや Nb^{5+} イオン、 P^{5+} イオンにより構成されたナシコン型構造を有する $HfNb(PO_4)_3$ を母体として選択し、その Hf^{4+} イオンサイトに、イオン半径が小さな Ni^{2+} イオンを部分置換した結果、 $600^{\circ}C$ における導電率は Mg^{2+} イオン伝導体である $(Mg_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}Nb(PO_4)_3$ と比較して約2倍、従来報告されている $NiZr_4(PO_4)_6$ と比較して約23倍高いことを明らかにした。また、本成果により、2価イオン伝導性は、伝導イオン種のイオン半径および高価数イオンの導入による伝導2価イオンと O^{2-} イオンとの間に働く静電的相互作用の低減が大きく影響することを明らかにした。

また申請者は、結晶構造中での構成イオン間に働く相互作用がイオン伝導性に与える影響を調べるため、電気陰性度が Mg (1.31) よりも小さな Ca (1.00) を伝導イオン種として選択したところ、これまでに報告されている Ca^{2+} イオン伝導体の中で最も高いイオン伝導性を得ることに成功した。さらに、本成果により、ナシコン型構造を有する2価のイオン伝導体では、電気陰性度が小さいイオン伝導種を選択することで高い導電率が得られることを見出した。

さらに申請者は、上記の各要因が固体中での2価イオン伝導に与える影響をより詳細に調べるため、異なる2価イオン種を伝導種とする種々のナシコン型 $(M_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$ ($M = Ni, Mg, Ca, Sr$) を合成し、導電率および活性化エネルギーと相対的な伝導経路サイズとの相関を調べた結果、伝導2価イオン種以外の構成イオンが同じである場合、導電率は相対的なイオン伝導経路のサイズに強く依存すること、また伝導種の電気陰性度にも依存することを明らかにした。

以上のように、本論文では伝導2価イオン種が2価イオン伝導性に与える影響を詳細に調べることで、固体中での2価イオン伝導性を決定する要因の解明に貢献しうる重要な知見を得ており、ナシコン型2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。