

Title	Interfacial Ionic Conduction Mechanisms in Alkali-ion Conductive Electrolytes
Author(s)	齋藤, 唯理亜
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3091083
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	齋 藤 唯 理 亜
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 4 7 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 4 年 12 月 15 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	Interfacial Ionic Conduction Mechanisms in Alkali-ion Conductive Electrolytes (複合化アルカリイオン導電体の界面導電メカニズム)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 河 合 七 雄 (副査) 教 授 海 崎 純 男 教 授 徂 徠 道 夫 教 授 川 合 知 仁

論 文 内 容 の 要 旨

イオン導電体は固体中のイオン移動により電気を導く物質である。その特性としては、化学的安定性と高イオン導電率が必要である。

イオン導電体の導電率向上を図る方法は大きく2つに分けられる。一つは結晶構造内のイオンを部分的に置換して可動イオン数及び易動度を上げるものであり、もう一つは絶縁体等の分散材を導電体粒子に分散させた複合化イオン導電体を調製し、粒子間界面の構造を変えるものである。後者の複合化イオン導電体については桁的な導電率向上が観測される場合があるにも関わらず、その導電メカニズムは不明な点が多い。そこで、その導電メカニズム解明のため粒子間界面での相互作用因子と、その結果生じる界面導電のメカニズムについて知ることを研究の目的とした。

イオン導電率増大を図るためには、導電体内にイオン導電に適したイオン欠陥（イオン空孔または格子間イオン）を形成する必要がある。そのための界面の相互作用因子として2つの可能性を考えた。一つは酸・塩基的相互作用であり、導電体粒子と絶縁体粒子の間で化学的な酸・塩基吸引相互作用により粒子表面に可動イオンを移動させればイオン空孔を形成することができる。もう一つの方法としては、絶縁体のもつ誘電的分極性を利用して導電体表面にイオンシフトを生じさせイオン空孔を形成するものである。

これらのモデルを検証するために、イオン導電体 $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (NZS) に固体超強酸及び強誘電体を分散材として添加し導電率変化を調べた。固体超強酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 及び SbF_5 吸着型超強酸分散の場合、導電率は 100°C で最高2桁増大した。またそのときの導電率増大量は固体超強酸の酸強度に依存することが分かった。強誘電体材料としてPZTあるいは BaTiO_3 を分散させた場合、導電率は 100°C で最高約2桁増大した。また、その導電率増大量は強誘電体の誘電率に依存することが分かった。

界面の導電メカニズムについて検討するため、周波数分散解析法を用いて導電率変化を可動イオン数と易動度に相当するホッピング速度に分離した。その結果、2桁の導電率増大がホッピング速度の増大に大きく依存するものが分かり、界面でのイオン空孔形成に伴う界面構造の変化が生じていることが分かった。

置換型のイオン導電体についても $\text{Na}_{1-x}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ (M: 3価イオン) 等について結

晶構造変化と、導電率、可動イオン数及び易動度との関係調べた。この場合、可動イオン数及び易動度両方が桁的に変化する場合がみられ、みかけ以上の可動イオン数の増大が生じていることが分かった。

イオン導電体の導電率増大は、可動イオン数の増大と、易動度増大の原因となる構造変化に起因するものである。そこでこの双方の変化を含む導電率増大の始まりとなる領域を、Defect Core Structure と名づけた。この概念は複合化イオン導電体の界面導電メカニズムと、置換型イオン導電体の結晶内導電メカニズムの両方を説明し得るものであり、イオン導電を体系化する考えとなった。

論文審査の結果の要旨

イオン導電体は、導電メカニズムの立場から、2つのタイプに分けられる。1つは、イオン置換することによる格子欠陥の増加、他は電気絶縁体と導電体との界面における導電率の増加である。後者は、表面・界面の構造や化学状態に支配されるため、不明な点が多い。本論文は、絶縁体として強酸性及び強誘電性微粒子を用い、物質、酸性度および誘電率を系統的に変え、表面電荷の導電率に及ぼす影響を明らかにした。特に、イオンの移動度と濃度を分離測定することによって、絶縁体表面の電荷による格子欠陥のメカニズムとイオン移動に及ぼす影響を解明した。

以上の研究結果と成果は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。