

論文の内容の要旨

論文題目 高酸化物イオン伝導性ビスマス層状構造酸化物の設計

氏名 安田 直人

次世代のエネルギーシステムとして固体電解質燃料電池が注目されるにつれ、その電解質としてより低温で、高いイオン伝導度を示す物質の開発が望まれている。様々なイオン伝導体が知られる中で、中温度域(800-600℃)で高いイオン伝導性を示す物質としてビスマス層状構造酸化物に属するバナジウム酸ビスマス($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$)が知られている。

このビスマス系層状構造酸化物は、一般式が $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ (ただし、A:Pb, Bi, Ba, Ca, K, Sr ..., B:Ti, Nb, Ta, Fe..., m:BO₆ 8面体数 1~5)で表され、酸化ビスマス層 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ とペロブスカイトブロック $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ がc軸方向に交互に積層した層状の結晶構造をしている。 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ は温度変化に伴い低温安定 α 相から高温安定 γ 相へと相転移を起こすが、バナジウム(V)サイトをCu, Niのような異種原子価を持つ元素で置換すると、酸素空孔位置が無秩序化した高温相の γ 相が室温まで安定し、低い温度領域でも高い酸化物イオン伝導性を示す事が知られている。その為、現在までに様々な元素による置換が報告され、高温安定 γ 相の室温での安定化が研究されてきた。しかし、層状構造に起因する酸化物イオン伝導の異方性の解明や低酸素分圧下での安定性など、基本的な物性については殆ど明らかにされていない。

本研究では、安定性に優れた高酸化物イオン伝導性材料をビスマス層状構造酸化物において設計する事を目指し、結晶を構成する酸化ビスマス層・ペロブスカイトブロックそれぞれの導電率の分離評価、低酸素分圧下での導電率変化、mの値の異なる系での導電性評価を行い、層状構造に由来する酸化物イオン伝導性の解析を行った。

第一章は序論であり、研究の目的と意義について、現在までに知られている酸化物イオン伝導体とその研究の流れ、応用が期待される燃料電池に要求される特性などの観点から述

べた。燃料電池としての応用を視野に入れて固体電解質を開発する場合、より低い温度で高い導電率を示す材料、低酸素分圧下でも安定な材料の設計が必要である。様々な酸化物イオン伝導体の研究状況、問題点などを挙げ、固体電解質型燃料電池の電解質として応用可能な物質としてビスマス層状構造酸化物系のイオン伝導体の可能性を検討した。

第二章では研究の対象物質として選んだ、ビスマス層状構造酸化物の基本物性と現在までの報告をまとめた。高い酸化物イオン伝導性を示す事で知られる $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系の酸化物は、高温安定相において結晶内に含まれる酸素空孔が無秩序化して高酸化物イオンを示す。この高温安定相の室温での安定化の研究の流れや、高酸化物イオン伝導体を設計していくうえでの問題点、調査されていない不明点などを紹介し、研究方針を説明した。

第三章では、ビスマス層状構造酸化物の単結晶において報告されている a, c 軸方向の導電率の電気的な異方性について、酸化ビスマス層、ペロブスカイトブロックそれぞれの電気的な特性の違いを確認するため、 $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) の組成の試料の単結晶を用いて、その原因を調査した。試料のインピーダンスプロットから、室温では、低温安定 α 相である試料($x=0, 0.05$) で低温部の単結晶 c 軸方向のインピーダンスプロットが2つの円弧に分離できるという特徴が見られ、 α 相から β 相への相転移温度である 450°C を境に、高周波側の円弧成分が消失するという現象が確認された。ビスマス層状構造酸化物は、a 軸方向には酸化ビスマス層とペロブスカイトブロックが並列に、c 軸方向には直列に並んだ結晶構造をしている。そのため、この2つの円弧はそれぞれ酸化ビスマス層、ペロブスカイトブロックに由来するものと考えられる。a 軸方向の抵抗率との比較から、高周波側の円弧をペロブスカイトブロック、低周波側の円弧を酸化ビスマス層にそれぞれ由来するものと判断し、インピーダンスプロットのシミュレーションフィッティングを行った。また、円弧の分離が出来ない、相転移後の高温領域では、a 軸方向 c 軸方向それぞれの抵抗値を等価回路から計算で算出した。その結果、酸化ビスマス層の導電率は V サイトの Co 置換や相転移による変化を示さず、温度上昇と共に一定の上昇を示した。それに対して、ペロブスカイトブロックの導電率は Co の置換量や相転移によって大きく変化した。高温安定相を室温まで安定化させた試料では、酸化ビスマス層とペロブスカイトブロックの導電率の差は最大3桁程度になっており、多結晶において γ 相の導電率を向上するにはビスマス層の導電率の向上や結晶配向性の制御が有効であると考えられた。

第四章では、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系イオン伝導体で危惧されている電子伝導について、幅広い酸素分圧下での導電率の酸素分圧依存性の測定を行った。試料は無置換体と Co 置換体の多結晶、単結晶を用いて 700°C において測定した。その結果、多結晶と単結晶 a 軸方向の導電率は $\text{PO}_2=10^{-15}$ (atm) までの範囲において 酸素分圧に全く依存せず、電子伝導と思われる導電率の上昇は確認されなかった。それに対し、単結晶 c 軸方向では $\text{PO}_2=10^{-10}$ (atm) 程度から導電率の上昇が見られた。また、Co の置換量の増加に伴い、電子伝導の発生領域は高酸素分圧側にシフトした。これらのことから、電子伝導の発生は高い酸素分圧下では問題とならず、 $\text{PO}_2=10^{-10}$ (atm) より低い酸素分圧においてペロブスカイト層から生じることが予想された。Co 量の増加で電子伝導の発生領域が変化したことから、低酸素分圧で発

生ずる電子伝導は、BiやVなどの構成元素によるものではなく、置換によって導入された元素による影響であることが考えられた。

第五章は、酸素空孔を含まない $m=2$ に属する化合物 $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ のペロブスカイトブロック内の元素を他の元素(K)で置換することにより、酸素空孔を導入した場合の、導電率の変化、低酸素分圧下での安定性を検討した。酸素空孔を含まない $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ と比較して酸素空孔を導入した $\text{Bi}_2\text{KNb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{K}_{0.65}\text{Nb}_2\text{O}_{8.35}$ では導電率の値が低温部では最大2桁上昇した。また高温部においても導電率の値は0.5桁程度上昇しており、酸素空孔の導入による導電率の上昇が確認された。しかし、導電率の値は $m=1$ に属する化合物と比較すると非常に低く、酸素空孔位置の不規則化は生じていないと考えられる。他の報告でも同様に m が2以上の化合物では、導電率の値が $m=1$ の化合物と比較すると非常に小さくなることが報告されている。これより、酸素空孔位置の不規則化は酸化ビスマス層に隣接するペロブスカイトブロックで生じやすいことが予想され、 $m=1$ のビスマス層状構造酸化物が酸化物イオン伝導体としては最も適すると考えられた。

第六章では、理想的なイオン伝導体をビスマス層状構造酸化物で実現するため、高温安定 γ 相を室温で安定化した $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ について、イオン伝導において絶縁層となっていると考えられる酸化ビスマス層に、Pbを置換する事により、酸素空孔の導入を試みた。しかし、リートベルト解析からは、Pbの置換により導入された酸素空孔位置が酸化ビスマス層内よりもペロブスカイトブロック内に位置している可能性が高いという解析結果が得られた。また、単結晶を用いた導電率の評価でも、 c 軸方向の導電率に向上は見られず、酸素空孔がペロブスカイトブロック内に導入されるというリートベルト解析の結果を支持するものとなった。これにより、酸化ビスマス層にPbを置換することでは酸素空孔を酸化ビスマス層内に導入できる可能性が低いことが想像され、酸化ビスマス層の導電率を酸素空孔の導入によって向上させる方法は難しい事が考えられた。

第七章では本研究の総括を行った。 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系($m=1$)の単結晶で酸化ビスマス層・ペロブスカイトブロックそれぞれの導電率を分離して評価した結果、高イオン導電率はペロブスカイトブロックによるものであることが実証された。また、低酸素分圧下ではペロブスカイト層から電子伝導の寄与が生じることを確認した。 $m=2$ のビスマス層状構造酸化物 $\text{Bi}_2\text{K}_{0.65}\text{Nb}_2\text{O}_{8.325}$ では、酸素空孔の導入により導電率は向上するが、酸素空孔の不規則化によると考えられる高イオン導電率は見られなかった。これらから、酸化ビスマス層はそれ自身はイオン導電性が低いが、ペロブスカイトブロックでの酸素空孔不規則化に寄与するものと考えられた。また、酸化ビスマス層の導電率の向上を目指し、Pb置換によるビスマス層内に酸素空孔導入を試みたが、酸素空孔はペロブスカイトブロック内に生成していることが予想され、導電率の向上は見られなかった。結論として、酸化ビスマス層の導電率の向上は実現できなかったが、層状構造という結晶構造の特長を生かし、結晶配向性の制御をする事により、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系ビスマス層状構造酸化物は非常にイオン伝導度の高い酸化物イオン伝導体として有望であると考えられた。しかし、現時点では適当な電極材料は見つかっておらず、電極材料の開発が望まれる。