

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 安田 直人

本論文は、「高酸化物イオン伝導性ビスマス層状構造酸化物の設計」と題し、燃料電池など各種の応用が進められている酸化物イオン伝導体の中でも層状結晶構造に由来した特異な物性をもつビスマス層状構造酸化物に着目し、高いイオン伝導度と安定な結晶構造を示す材料の設計を目的として、育成した単結晶を用いて酸化物イオン伝導性の起源および結晶構造依存性、イオン伝導と電子伝導に及ぼす元素置換効果などを調べた研究をまとめたものである。

本論文は、全7章から構成されている。第一章は序論であり、本研究の行われた背景を概説するとともに、本研究の目的と意義を述べている。

第二章では研究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ている。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伝導性を示す。この高温安定相の室温での安定化の研究や、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、研究方針を説明している。

第三章では、ビスマス層状構造酸化物の単結晶において観察される、結晶軸方向により異なる導電率の起源について調べた結果を述べている。単結晶c軸方向では、酸化ビスマス層とペロブスカイトブロックが直列に並んだ結晶構造をしており、そのため交流インピーダンスでは両者の寄与が独立に発現する。 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系において交流インピーダンスを解析して両者の導電率を独立に求め、その温度依存性、結晶相転移による変化を調べている。その結果、酸化ビスマス層の導電率はVサイトのCo置換や相転移に依存しない小さな値であるのに対し、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することを見い出している。高温安定相を室温まで安定化させた試料では、ペロブスカイトブロックの導電率はビスマス層に比べ最大3桁程度高くなっており、これが電氣的異方性の起源であることを明らかにしている。

第四章では、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系酸化物イオン伝導体で実用上問題となる電子伝導性の発現について、幅広い酸素分圧下での導電率の変化挙動を調べた結果を述べている。イオン伝導性の高い単結晶a軸方向の導電率は酸素分圧が 10^{-15} 気圧までの範囲においてイオン伝導が支配的であるのに対し、単結晶c軸方向では酸素分圧が 10^{-10} 気圧程度から電子伝導が観察された。また、高温相安定化のために固溶させたCoの置換量の増加に伴い、電子伝導の発生が顕著になることを見い出している。これらより、低酸素分圧で見られる電子伝導はペロブスカイトブロックから発現し、置換元素種およびその濃度に著しく依存することを明らかにしている。

第五章は、本来酸素空孔を含まない化合物である $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ のペロブスカイトブロックに元素置換により酸素空孔を導入した場合の導電性変化を調べた結果を述べている。BaのK置換により酸素空孔を導入した多結晶体では、低温領域の導電率が最大2桁まで上昇することを確認している。しかし、導電率の値は $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系より低く、他のビスマス層状構造酸化物での報告値も含めて検討した結果、高い酸化物イオン導電率は酸素空孔位置の不規則化によりもたらされると結論している。さらに、その不規則化には酸化ビスマス層の影響を受けやすい層間距離の小さなペロブスカイトブロックを持つビスマス層状構造酸化物が適すると考察している。

第六章では、酸化物イオン伝導に対して絶縁層となっている酸化ビスマス層に酸素空孔を導入し、高い酸化物イオン導電率の実現を試みた結果を述べている。BiをPbで置換した $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系単結晶を育成し、その結晶構造をX線回折法で解析するとともに、酸化物イオン導電率を結晶軸方向ごとに測定している。しかし、構造解析からは、酸素空孔はビスマス層内よりもペロブスカイトブロック内に存在することが示唆され、導電率もPb無置換体と同等の値であった。これらより、元素置換により酸化ビスマス層に酸素空孔を導入し導電率を向上させることは困難であり、導電率の低い酸化ビスマス層の影響が少ない結晶配向多結晶などが応用には適することを明らかにしている。

第七章では本研究で得られた成果をまとめ、総括を行っている。

以上、本論文は、ビスマス層状構造酸化物の結晶構造と酸化物イオン伝導の相関、酸化物イオン伝導と電子伝導の発現機構を明らかにしたものである。その成果は、層状構造をもつイオン伝導体の材料設計指針を示すとともに、種々の応用に展開するための重要な基礎的知見を与えるものであり、今後の固体化学、材料科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は、博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。