

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 日比野光宏

本論文は、酸化バナジウムゲル、六方晶三酸化タングステン及び酸化タングステンクラスター凝集体をソフト化学的に合成するとともに、固体イオニクス材料としての観点から評価をおこなっている。いずれも構造を詳細に検討することにより物性との関連を明らかにしている。

第一章では、本研究の題目にあるソフト化学、固体イオニクスについて概観するとともに、各章の背景、目的について述べており、その中で本研究の意義、位置付けを明らかにしている。

第二章では、まず結晶にリチウムをインターカレーションした場合の、リチウム組成-平衡電位の関係を統計的手法で扱い、リチウム配列の秩序相形成の可能性及びその場合のリチウムイオン間反発エネルギーを評価している。従来の無秩序系の平均場近似により見積もられたリチウムイオン間の反発エネルギーは、場合によってはリチウムが秩序配列すべき程に大きくなることを指摘して、適用すべき理論式を検討している。後半部では、非晶質へのリチウム挿入による大きな電位降下の説明を試みている。リチウムイオン間の反発エネルギーに加え、サイトエネルギーの分布を考慮した組成-電位関係の理論式を提案し、新規な V-Mo-O 系非晶質に適用して実験との良い一致を確認している。さらに、V-Mo-O 系非晶質で、僅かな Mo 添加によりインターカレートされるリチウムの量が大きく増大することを見出している。

第三章では、層状構造の非晶質酸化バナジウムゲルを過酸化水素とバナジウム粉末とから合成し、その構造と物性を調べている。合成した酸化バナジウムゲルは周期的構造をもった単位層がランダムな方位を取りながら積層しているため、X 線回折データを単位層に平行な面(ab 面)内と、垂直な c 軸方向に分けて解析する新しい構造解析手法を試みている。この結果、従来から困難とされていた、隣接した幅広いピークをもった X 線プロファイルから、ベースラインの推定なしに ab 面内の単位格子長、結晶子サイズを見積もることに成功している。また回折のブラッグ角だけではなく、全ての回折角で構造因子、ローレンツ偏光因子等を計算する次元リートベルト解析プログラムを開発し、バナジウム、酸素及び水分子の c 軸方向での位置を精度良く求めることに成功している。

次に、リチウムインターカレーション特性に関して、構造解析の結果と熱処理によるリチウム挿入量の変化から、インターカレーションサイトは二箇所あり、酸素が平面四配位する位置と、頂点酸素付近の位置であると推定している。前者には 3.0 V (vs. Li⁺/Li) 前後、後者には 2.3 V 付近でリチウムが出入りすると結論している。また、試料を薄膜化し、電位ステップ後の過渡電流を測定し、従来の解析式より適用範囲の広い解析式を導出して拡散係数を算出している。その結果、自己拡散係数には、リチウム組成にほとんど依存しない二つの領域があり、Li_xV₂O₅ と表記した場合、 $x \sim 0.8$ でステップ状に 2×10^{-11} から 3×10^{-13} cm²/s に低下することを明らかにしている。

第四章では、六方晶三酸化タングステンの三種のリチウムインターカレーションサイトの安定性を評価するために、DV-X α 法を用いて電子準位及び W-O 間の結合・反結合の軌道占有状態を計算している。六方晶 WO₃ の構造中には、二種の一次元トンネルがあり、一方のトンネルには

二つのリチウムサイト(h-window, h-cavity)、他方には一つのリチウムサイト(t-cavity)が存在する。DV-X α 計算の結果とリチウム挿入に伴う格子定数変化の観測結果とが良好な対応関係を持つことを確認し、三種のリチウムサイトのうち t-cavity サイトが最も安定であると結論している。

六方晶 WO₃に電気化学的リチウムインターカレーションを行なうと、挿入過程と引き抜き過程でリチウム組成-電位関係に大きなヒステリシスがあることや、引き抜き末期に異常に大きな分極が観測されるなど、他のインターカレーション材料では見られない特徴がある。これらの挙動について六方晶 WO₃の構造的な特徴と DV-X α 計算の結果から考察している。電解質と六方晶 WO₃とのリチウムの出入りは最安定ではないサイトを通る必要があり、しかも最安定な t-cavity サイトへの移動時に非常に高い活性化エネルギーを必要とする。そのため平衡状態が実現せず、t-cavity サイト以外にもリチウムが配分されることを、リチウムの化学ポテンシャルの詳細な検討から説明している。

第五章では、過酸化ポリタングステン酸の構造とプロトン伝導性について論じている。

タングステンあるいはその炭化物や窒化物を過酸化水素と反応させることにより非晶質過酸化ポリタングステン酸を合成すると、含まれるポリアニオンが出発原料の違いによって異なり、プロトン伝導性にも影響を与えることを明らかにしている。特に、熱処理によるプロトン伝導性の低下がポリアニオン種により大きく異なる現象は、ポリアニオンの重合度に強く依存することを見出している。

最も高プロトン伝導性を示した、炭化タングステンを出発原料とした過酸化ポリタングステン酸のポリアニオンにはシュウ酸が配位している。シュウ酸配位子の役割を明らかにする目的で、シュウ酸配位子の配位量を調節して、その構造及びプロトン伝導性との相関を詳細に調べ、配位子がポリアニオンの重合を抑制するために高プロトン伝導性を示すと結論している。重合の抑制には、ポリアニオンの末端修飾を大きな配位子で行なうことが有効であると考え、大きなカルボン酸であるマロン酸を配位させることを試み、重合の抑制により、配位修飾していない試料と比較して3桁以上大きな 10⁻³ S cm⁻¹ 程度のプロトン伝導性を得ることに成功している。

第六章は総括であり、本研究を要約し、成果をまとめた上で、今後の展望を述べている。

以上に述べたように、本論文は、ソフト化学的に合成された酸化バナジウムゲル、六方晶三酸化タングステン及び酸化タングステンクラスター凝集体に対して、固体イオニクス材料としての評価を行う中で、構造の詳細な検討、構造と物性との関連及び機能を明らかにしており、材料科学・工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(工学)の学位請求論文として合格と認められる。