

京都大学	博士 (工学)	氏名	谷ノ内 勇樹
論文題目	High Oxide-Ion Conductivity and Phase Transition of Doped Bismuth Vanadate (元素置換されたビスマス-バナジウム複合酸化物が示す 高速酸化物イオン伝導と相変態挙動)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文では、ビスマス-バナジウム複合酸化物 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の酸化物イオン伝導性、多形間の相変態挙動、および熱分解反応の進行に対する各種ドーパントの影響を、温度や時間を様々に変化して評価した。ここで得られた知見に基づき、中温域(400–600 °C)において高伝導相(γ_f)を他の多形(β_f, α_f)や熱分解に対し安定化する機構の解明と、それに基づく材料設計の指針を提唱した。</p> <p>1章では、$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の層状構造と電気伝導性の概論、$\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x}\text{ME}_x)\text{O}_{5.5+\Delta}$ (ME: ドーパント, Δ: ドーパントの価数および部分還元による酸素量の変化)に関する従来の研究の総括を行い、本研究の背景と目的について述べた。</p> <p>第2章では、α, β, γ相に代表される種々の多形体について系統的な理解と整理をより簡便に行うため、酸化物イオン伝導性に深く関わり、多形体の対称性を構造的に特徴付ける V-O 層の原子配列に注目した。そして、V-O 層の酸素空孔の規則 - 不規則配列に特徴的な超格子回折ピークと酸化物イオン伝導度の挙動に基づき、α_f, β_f, γ_f という3つのグループに分類できることを示した。</p> <p>第3章では、$\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_{5.5+\Delta}$ ($0 \leq x \leq 8$) の電気伝導度、相変態挙動、長時間の相安定性を調査した。Bi 量の増加にともない、β_f/γ_f 相変態温度は 570 °C から、最大固溶限において 530 °C まで低下したが、中温域における熱分解は抑制されないことが明らかとなった。</p> <p>第4章では、$\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x}\text{MM}_x)\text{O}_{5.5+\Delta}$ (MM = Li^+ および Ag^+, $x = 0.05$ および 0.1) の電気伝導度、相変態挙動、長時間の相安定性を調査した。酸素空孔濃度を大きく増大させる Li^+ および Ag^+ をドーピングすることで、β_f/γ_f 相変態温度が大きく低下した。特に、10% ドープした試料については、いずれのドーパントについても、室温で γ_f が得られ、500 °C で $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という高い酸化物イオン伝導度を示すことが明らかとなった。しかし、熱分解に対する相安定性が低いため、中温域における高い酸化物イオン伝導度は時間とともに大きく減少してしまう。また、焼鈍実験により状態図を作成し、γ_f 単相の相安定領域がドーパント濃度の増大にともない縮小していることも明らかにした。</p> <p>第5章は、周期表でバナジウム近傍に位置する種々の遷移金属(Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Cr^{3+}, Mo^{6+}, W^{6+}) を、5% ドープしたことによる効果を調査した。遷移金属、特に Ti^{4+} と Nb^{5+} をドーピングした試料では、電気伝導度および相変態挙動がドーパントの種類だけでなく、試料の熱履歴によっても大きく変化することが明らかとなった。Li^+ と Ag^+ には及ばなかったものの、Cr^{3+} を除くドーパントにおいて、β_f/γ_f 相変態温度が低下した。ただし、遷移金属をドーピングすることの利点として、熱分解の抑制が確認され、特に、Ti をドーピングした場合に、その効果が顕著であった。</p> <p>第6章では、第5章で明らかにした熱履歴による相変態挙動の変化に着目し、その要因を探った。具体的には、$\text{Bi}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_{5.475-\delta}$ (δ: 部分還元による酸素空孔濃度の増大) を対象に、試料の熱履歴および形状を変化させ、示差走査熱量測定(DSC 測定)による検討を行った。例えば、昇温速度 10 K min^{-1} で DSC 測定を行った場合、α_f/β_f 相変態温度は、試料の平均構造に明確な差はないにもかかわらず、空冷した粉末試料では約 379 °C、徐冷した粉末試料では約 311 °C であった。これらの現象は、試料調整にともなう酸素空孔濃度の差 ($0 \leq \delta \leq 0.005$) により説明され、酸素空孔濃度の大きい試料ほど α_f/β_f 相変態温度が高温側に、β_f/γ_f 相変態温度が低温側にシフトするとして理解できることを明らかとした。</p>			

氏名	谷ノ内 勇樹
----	--------

第7章では、4価の遷移金属(Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+})を取り上げ、ドーパント濃度を10, 15%へと増加し、その効果について調べた。ドーパント濃度の増加により、 β_f/γ_f 相変態温度は減少したが、同時に γ_f の酸化物イオン伝導度も減少した。焼鈍実験を行い、熱分解に対する相安定性を確認するとともに状態図を作成した。その結果、酸素との結合力が強く、イオン半径が V^{5+} に近いという特徴を有する Ti^{4+} をドーピングした場合、熱分解は進行せず、 γ_f 単相の相安定領域が、室温へと拡大していることが分かった。

第8章では、1価金属と Ti^{4+} を複合ドーピングした試料 $Bi_2(V_{0.9}MM_{1-x}Ti_x)O_{5.5+4}$ ($MM = Li$ および Ag , $x = 0.04$ および 0.06) の評価を行った。この複合ドーピングは、 Li^+ および Ag^+ は、 β_f/γ_f 相変態温度の低下に最も有効だが、中温域では熱分解が時間とともに進行するという欠点を持ち、一方、 Ti^{4+} は、 Li^+ や Ag^+ と比べ β_f/γ_f 相変態温度の低下は小さいが、熱分解を抑制するというこれまでの章で述べた研究成果に基づいている。いずれの複合ドーピング試料についても、 γ_f が室温で得られ、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ で 10^{-1} S cm^{-1} という高い酸化物イオン伝導度を示した。また、熱分解に対する相安定性も高く、 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 200時間の焼鈍では、高い酸化物イオン伝導度はほとんど損なわれないことを明らかとした。しかし、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ で焼鈍を行うと、 γ_f から α_f への構造規則化が徐々に進行することが分かっており、さらなる組成改善が必要であることも示唆された。

第9章では、本研究で得られた知見・成果をまとめた。 β_f , α_f に対し、 γ_f を安定化するには、酸素空孔濃度やドーパント濃度の増大が効果的である。これは、酸素空孔の存在により β_f , α_f 構造が不安定化されるため、および格子欠陥の存在が γ_f の配位エントロピーを増大することや規則化速度の低下につながるためとして定性的に理解することができた。一方、相分解に対し、 γ_f を安定化するには酸素との結合力が強く、イオン半径が V^{5+} に近いドーパントが有利である。これは、熱分解に必要とされるドーパントの拡散の抑制と、 γ_f 構造を不安定化するドーパント周りの格子歪が小さいためとして定性的に理解することができた。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ビスマス-バナジウム複合酸化物 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の酸化物イオン伝導性および相変態挙動に及ぼす各種ドーパントの影響を、様々な温度における安定性を考慮し実験的に詳細に解析したものである。また、得られた知見に基づいて、中温域(400–600 °C)における酸化物イオン伝導性の高性能化を目指し、材料設計を行い検証している。以下にその概要を示す。

(1) 酸化物イオン伝導性に深く関わり、多形体の対称性を構造的に特徴付けるバナジウム、ドーパント、酸素で構成される原子配列に着目し、本系で観察される種々の多形体が酸化物イオン伝導特性を反映した $\alpha_f, \beta_f, \gamma_f$ という3つのグループに分類できることを提唱した。

(2) V^{5+} サイトに対し、価数・サイズの大きく異なる1価金属(Li^+, Ag^+)をドーブし、その効果を明らかにした。ドーブにより、 β_f, α_f に対して γ_f が安定化され、500 °Cで $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という高い酸化物イオン伝導度を示すことを見出した。しかしながら、熱分解に対する安定性は低く、高い酸化物イオン伝導性が長時間の焼鈍により失われることが分かった。

(3) 周期表でバナジウム近傍に位置する種々の遷移金属($\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$)をドーブし、その効果を明らかにした。 Li^+ と Ag^+ には及ばなかったものの、 Cr^{3+} を除くドーパントにおいて、 β_f/γ_f 相変態温度が低下することを明らかにした。また、これらのドーパントについて、熱分解が抑制されることが確認された。特に、酸素との結合力が強く、イオン半径が V^{5+} に近い Ti^{4+} をドーブした試料において、熱分解抑制効果が顕著であった。

(4) 物性の最適化を目指し、1価金属と Ti^{4+} の複合ドーピングを行った。複合ドーブした試料では、 γ_f が室温まで凍結され、500 °Cで $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ という高い酸化物イオン伝導度が得られた。また、熱分解に対する安定性も高く、500 °C, 200 時間の焼鈍では、高い酸化物イオン伝導度がほとんど損なわれないことも明らかにした。

以上、本論文では、電気伝導性と相安定性に対する各種ドーパントの影響が決定されるとともに、中温域でより高い性能を持つ酸化物の作製に成功しており、学術上は言うまでもなく、実用上も重要であり、本 Bi-V-O 系の酸化物イオン伝導特性と構造相変態の理解において大きな進展を見た。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月29日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。