

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 イオン導電体におけるイオンの拡散機構と熱的性質の研究
(A study on diffusion mechanism of ions and thermal properties
in ionic conductors)

熊本大学大学院自然科学研究科 理学専攻 物理科学講座
(主任指導 安仁屋 勝 教授)

論文提出者 谷口 祥
(Sachi Taniguchi)

主論文要旨

イオン導電体におけるイオン伝導メカニズムや熱的振舞いを微視的な観点から明らかにすることは、基礎物性の立場からだけでなく、エネルギー関連材料など応用の面からも重要である。例えば、機能性セラミックス材料の分野で注目され、固体電解質型燃料電池 (SOFC) の電極材料として用いられるペロブスカイト型酸化物について、その熱膨張率とイオン導電率は比例関係にあることが報告されているが、その理論的背景は明らかではない。本論文では、複合ペロブスカイト型酸化物の熱膨張とイオン伝導の関係を2つの観点から明らかにする。また、イオン導電体における輸送熱の理論的モデルやペロブスカイト酸化物のイオン伝導と電子伝導特性に関して行なった研究について述べる。

第1章では、ペロブスカイト酸化物についての概要、イオン導電体の拡散や熱膨張など、後の章で用いる様々な基礎的事項を紹介する。

第2章では、ペロブスカイト型酸化物の熱膨張とイオン伝導を化学結合論の観点から議論し、その関係を明らかにする。計算結果から、物質内の各結合の違いによって可動イオンの動きやすさが変化し、結合の安定性によって熱膨張率やイオン伝導度の大きさが決まることを示す。更には、構造歪みの目安を与える許容因子および自由体積は、イオン度の差と比例関係にあることを示す。

第3章では、原子間ポテンシャルを用いた活性化エネルギーの理論的モデルを提案し、イオン導電体の熱膨張率とイオン導電率の具体的な結びつきを議論する。また、モデルの妥当性を検証するため、実験結果との比較を行う。ペロブスカイト型酸化物を始め、イオン伝導性を示す様々な物質群がこの関係式に従う。モデルをもとに実験値を解析し、各物質群の相関から見積られる粒子の振動エネルギーはイオン拡散の活性化エネルギーとほぼ同じ値をもつことを示す。

第4章では、イオン導電体の熱電効果に関して、熱起電力測定から求められる輸送熱 Q と活性化エネルギー E_a の関係を議論する。本研究で提案しているイオン導電体における輸送熱の理論的モデルによると、どのようなフォノンがイオンの拡散に寄与するかによって、 Q と E_a の関係が決まる。モデルを基にイオン輸送メカニズムを検討することにより、いくつかの予測が立てられる。この予想の妥当性を検証するためモデルと実験との比較を行い、モデルからの予想は実験結果と一致していることを示す。

第5章では、ペロブスカイト型酸化物におけるイオン伝導と電子輸送特性の関係を議論する。単純ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の電子伝導の大まかな特徴は、イオン原子価 Z_i やイオン半径 r_i を用いて分類できることが知られている。この分類法を複合酸化物に拡張し、複合ペロブスカイトは電子の局在・非局在性の境界線付近の非局在側に位置することを見出した。一方、電子伝導性の分類と酸素イオン伝導度との関係から、 Z_A/r_A 値の増加に従って酸素イオン伝導度が減少する。以上の結果は、複合ペロブスカイト酸化物における電子伝導の性質がイオン伝導に影響を及ぼすことを示唆している。

第6章では、本研究で行われた内容のまとめと、今後の研究の展望について述べる。