

| | |
|---------|--|
| 氏名 | 和田 保 |
| 学位の種類 | 博士 (理学) |
| 学位記番号 | 甲博理工第460号 |
| 学位授与年月日 | 平成25年9月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 学位論文題目 | 赤銅鉱型 Ag_2O のプレス圧力効果と散漫散乱 |
| 審査会 | 主査 佐久間 隆 委員 高橋 東之 委員 平出 哲也 委員 藤原 高德 |

論文内容の要旨

現在いろいろな種類の電池が私たちの身の回りで使用されている。腕時計や電卓などに装着される電池として酸化銀電池がある。酸化銀電池の電極材料として用いられている材料が酸化銀(Ag_2O)である。また、 Ag_2O は超イオン導電ガラスの重要な構成要素であり、X線及び中性子線回折等により研究されている。 Ag_2O は赤銅鉱(Cuprite)構造に属し、200 K 以下において負の熱膨張を示す等、興味深い特性を持っている。

Ag_2O に対し、プレス圧力効果の研究はこれまで余り行われていない。特に残留状態についての研究は報告されていない。プレス圧力効果を研究することは、構造に対しての理解はもちろん、製造等への応用技術においても重要である。

この論文は、Cuprite 構造である Ag_2O に対し、プレス圧力効果及び散漫散乱の温度依存性について、X線回折、中性子線回折及び熱分析等の手法を用いて研究した結果をまとめたものである。本論文は、八章で構成されている。第一章では、本研究の背景と目的を述べる。第二章では、基本概念と原理について述べる。X線回折強度及び散漫散乱について、理論的な説明を行う。第三章では、試料の作製方法と実験について述べる。 Ag_2O 粉末をプレスする方法を説明し、各種実験装置及び、それらの実験方法について解説する。

第四章では、X線回折法による Ag_2O の構造解析結果について、熱処理を行わない試料(アニール無し試料)と 200°C でアニールを行った試料(アニール有試料)について報告する。プレス圧縮された Ag_2O 試料では、残留効果としてブラッグラインの半値幅が広がる傾向であることを明らかにした。リートベルト解析により構造パラメーターのプレス圧力依存性について分析を行った。Williamson-Hall plot を用い、歪及び結晶子径に対し、プレス圧力依存性を検討した結果を報告する。 Ag_2O の結晶形は 400 MPa 程度で Cuprite から Hexagonal に変化することが報告されており、今回の研究結果である 300 MPa 程度で歪が飽和することは、この値と近く、関連性が考えられる。アニール有試料では、アニール無し試料に対し格子定数が増加することを確認した。歪はアニール無し試料に比べ 1/2 程度に減少し、この結果は、鈴木による従来の研究結果と傾向が一致している。TEM 分析法を用いて、プレス圧力による結晶の変化を観察するとともに Williamson-Hall plot で求めた結晶子径との良い一致を確認できた。

第五章では、各種の熱分析を行った結果について報告する。 Ag_2O 粉末をプレス圧縮した試料に対し、アニール無し試料とアニール有試料について各種の熱分析を行った。TMA 測定により、プレスされた Ag_2O 試料では通常物質よりも非常に大きな熱膨張率を示すことを明らかにした。TG 分析を行い、分解がプレス圧力に従い増加し、300 MPa 程度で飽和する傾向を確認した。X線回折及び TG の結果を用いて TMA の熱膨張の原因について議論し、TMA による熱膨張に対する歪と分解の関係について考察した。

第六章では、プレス圧力による電気伝導度の違いを比較検討した結果を報告する。電気伝導度の測定試料は、これまで、高い圧力(751 MPa) でプレスし作製されていたので、今回、低圧力(65 MPa)で試料を作製して測定を行い比較した。この研究により、プレス圧力により電気伝導度の増加傾向に違いがあることを見出した。

第七章では、低温(8 K)及び室温(295 K)で測定した Ag_2O 粉末の中性子回折実験データに対する散漫散乱強度の解析結果について述べる。散漫散乱強度は温度と結晶構造に依存し、これまで、いろいろな物質の散漫散乱が検討されてきた。今回の研究では、まず、 Ag_2O における原子の熱振動の熱相関効果について温度による違いを議論する。そして、散漫散乱強度を解析し、原子の熱振動による熱相関効果に対し原子間距離と温度による依存性について検討する。最近接原子の熱相関効果が大きいと考えられるが、第二、第三及び第四近接原子までの分析を行った。熱相関効果の値が他の物質とは違い、低温においても大きいことを明らかにできた。力定数は、熱相関効果およびデバイ-ワラー温度パラメーターから計算され、他の結晶構造型のものと比較し、室温の第一近接原子の力定数は、たとえば KBr の値とほぼ等しい値であることを確認できた。第八章では、まとめと今後の課題について述べる。

以上、本研究により、プレス圧縮された Ag_2O 試料では、残留効果としてブラッグラインの半値幅が広がる傾向があること、歪には強いプレス圧力依存性があり、300 MPa 程度で一定値になることを明らかにした。TEM 観察からは、プレス圧力により再結晶化が起こっていることを突き止め、Williamson-Hall plot で求めた結晶子径と良く一致することを確認できた。TMA 測定により、プレスされた Ag_2O 試料が非常に大きな熱膨張率を有すること、その熱膨張率が、プレス圧力に強く依存し 300 MPa 程度で一定値になることを見出した。更に、散漫散乱を分析することにより、 Ag_2O においては、振動的な散漫散乱強度が 8 K および 295 K の両方で観測され、近接原子の熱相関効果の値が、他の物質とは異なり低温においても大きいことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

酸化銀電池は、腕時計や電卓など様々な装置で使用されている。酸化銀 (Ag_2O) は赤銅鉱構造に属し、200 K 以下において負の熱膨張を示す等、特異な物性を示す。 Ag_2O に対し、プレス圧力効果、特に残留歪についての研究はほとんど行われていない。

この論文は、 Ag_2O に対するプレス圧力効果及び散漫散乱の温度依存性について、X 線・中性子線回折及び熱分析等の手法を用いて研究した結果をまとめたものである。本論文は、八章で構成されている。第一章は、酸化銀の概略及び本研究の背景、第二章では、測定と解析に関連する基本概念と原理、第三章では、試料の作製方法と実験について説明する。第四章では、X 線回折法による Ag_2O の構造解析について、アニール無しの試料と 200°C でアニールした試料について報告する。TEM 分析法を用いて、プレス圧力による結晶サイズの変化を観察するとともに Williamson-Hall plot で求めた結晶子径との比較を行う。第五章では、 Ag_2O 粉末をプレス圧縮した試料に対し、各種の熱分析 (TMA 測定及び TG 分析) を行った結果についてまとめ、第六章では、プレス圧力による電気伝導度の違いを比較検討した結果を報告する。第七章では、低温 (8 K) 及び室温で測定した Ag_2O 粉末の中性子回折実験データに対する散漫散乱強度の解析結果について述べる。第八章では、まとめと今後の課題について記述する。

本研究により、プレス圧縮された Ag_2O 試料では、残留効果としてブラッグラインの半値幅が広がる傾向があること、歪には強いプレス圧力依存性があり、300 MPa 程度で一定値になることを見出した。この理由として Ag_2O の結晶が 400 MPa 程度で赤銅鉱型構造 から六方晶系 に相変化することとの関連を明らかにした。

TEM 観察からは、プレス圧力により再結晶化が起こっていることを突き止め、Williamson-Hall plot で求めた結晶子径と良く一致することを確認できた。TMA 測定により、プレスされた Ag_2O 試料が異常に大きな熱膨張を示すこと、その熱膨張率が、プレス圧力に強く依存し 300 MPa 程度で一定値になることを見出した。更に、散漫散乱を解析することにより、振動的な散漫散乱強度が 8 K および 295 K の両方で観測され、近接原子の相関効果の値が、他の物質とは異なり低温においても大きいことを明らかにした。

学位論文の核心となる、熱振動に関連する散漫散乱の測定とその解析はすでに学術論文誌に掲載されている。学位論文、学術誌論文などの内容と最終試験の結果を総合して、学位申請者は、本学大学院理工学研究科博士後期課程の基準を満たし、博士 (理学) として認定できるものと判定する。