

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis, structure, and electrochemical properties of ion conductive oxides with layered oxycarbonate and K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> structures
著者(和文)	MUHAMMADIQBAL
Author(English)	Muhammad Iqbal
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9259号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,大坂 武男,川路 均,中村 二郎,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9259号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	IQBAL MUHAMMAD	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	菅野 了次	教授	平山 雅章	講師
	審査員	大坂 武男	教授		
		川路 均	教授		
		中村 二朗	連携教授		

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis, structure, and electrochemical properties of ion conductive oxides with layered oxycarbonate and  $K_2NiF_4$  structures」と題し、固体酸化物型燃料電池用固体電解質材料を探索し、構造と電気化学特性を調べた成果をまとめたものであり、英語で記述され七章から構成されている。

第一章「Introduction」では、固体酸化物型燃料電池の中温作動化の重要性と課題について概説し、中温で高い酸化物イオン導電性を示す固体電解質材料の必要性を述べたうえで、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、固体電解質材料の合成法、放射光 X 線や中性子を用いた結晶構造解析手法、熱安定性評価法、電気化学特性の評価法について述べている。

第三章「Synthesis, structure and electrochemical properties of layered  $La_2Li_{2x}(CO_3)_{1-x}O_{2+2x}$ 」では、層状構造を有するオキシ炭酸塩  $La_2Li_{2x}(CO_3)_{1-x}O_{2+2x}$  ( $x = 0.15$ ) の構造と酸化物イオン拡散現象について記述している。  $Li^+$  を導入することで、  $450\text{ }^\circ\text{C}$  において  $5.5 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$  の酸化物イオン導電率を示した。結晶構造解析から、  $Li^+$  導入により  $CO_3^{2-}$  層から  $(CO)^{2+}$  ユニットが脱離、構造内に生じる歪みにより C に結合していた他の酸素が層間位置に移動したことを明らかにした。この Li 導入による結晶構造変化により、酸化物イオン導電経路が形成される。本章により、これまで酸化物イオン導電の研究対象とされてこなかったオキシ炭酸塩について、酸素欠損や層間酸素の導入により、酸化物イオン導電が可能であることを見出した。

第四章「High-pressure synthesis of new oxygen deficient Ruddlesden–popper type oxide ion conductor」では、  $La_2LiO_{3.5}$  の構造と酸化物イオン拡散現象について記述している。高圧合成法を用いることで、Ni 位置に Li が導入された  $La_2LiO_{3.5}$  の合成に成功し、  $K_2NiF_4$  型構造を有することを見出した。イオン導電率は  $2.68 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  ( $358\text{ }^\circ\text{C}$ ) を示した。  $K_2NiF_4$  型構造は酸化物イオン導電性を示すことが知られているが、中温域で  $10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  以上の導電率を示した報告はなく、  $La_2LiO_{3.5}$  は酸化物イオン固体電解質の有望な候補である。結晶構造解析から  $La_2LiO_{3.5}$  では構造中に酸素欠陥が多く存在すること、Li と O の結合距離が大きく相互作用が小さいことを見出した。以上より、酸素欠陥と配位金属種との結合性の制御が中温域における高速な酸化物イオン拡散を実現する鍵であることを明らかにした。

第五章「Synthesis and characterization of  $La_{1-x}Ce_xLiO_{3.5+8}$  and  $La_2Li_{1-x}Mg_xO_{3.5+8}$  solid solution of  $La_2LiO_{3.5}$  with Ruddlesden-Popper type structure」では、  $La_2LiO_{3.5}$  のイオン導電率を向上させるために、カチオン置換試料により酸素欠陥量と格子サイズを制御した  $La_{2-x}Ce_xLiO_{3.5+x/2}$  ( $x = 0.1$ ) と  $La_2Li_{1-x}Mg_xO_{3.5+x/2}$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) を合成、構造と酸化物イオン拡散現象について検討した結果を記述している。  $La_2Li_{1-x}Mg_xO_{3.5+x/2}$  ( $x = 0.1$ ) において、  $2.41 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) と  $La_2LiO_{3.5}$  よりも高い導電性を示した。結晶構造解析から、  $La_2Li_{1-x}Mg_xO_{3.5+x/2}$  は Mg 置換により  $La_2LiO_{3.5}$  より少ない酸素欠損量を有したことから、酸化物イオン導電に最適な酸素欠陥量が存在し、原子置換により制御が可能であることを明らかにした。

第六章「Summary」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文では固体酸化物型燃料電池用固体電解質材料の探索、結晶構造と酸化物イオン導電との相関について記述し、固体電解質材料として有望な物質を見いだしたうえで、設計指針として酸素欠損量制御の重要性を実証しており、理学的に貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。