

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸化物イオン伝導性層状金属酸塩化物の構造設計
Title(English)	
著者(和文)	矢口寛
Author(English)	Hiroshi Yaguchi
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12319号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:八島 正知,腰原 伸也,谷口 耕治,前田 和彦,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12319号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文

酸化物イオン伝導性層状金属酸塩化物の構造設計

矢口 寛

東京工業大学

理学院化学系化学コース

指導教員 八島正知 教授

2023 年 2 月 28 月

目次

第1章 序論.....	3
1.1 研究背景.....	3
1.1.1 地球環境と燃料電池.....	3
1.1.2 酸化物イオン伝導.....	4
1.1.3 複合アニオン化合物.....	6
1.1.4 複合アニオン化合物のアニオン伝導体.....	7
1.4 参考文献.....	9
1.4 図と表.....	15
第2章 Ruddlesden-popper 相の金属酸塩化物の酸化物イオン伝導.....	17
2.1 概要.....	17
2.2 緒言.....	18
2.3 実験方法.....	21
2.3.1 合成方法.....	21
2.3.2 電気伝導度測定.....	23
2.3.3 密度汎関数理論(DFT)計算.....	24
2.3.4 結合原子価に基づくエネルギー計算.....	25
2.4 結果考察.....	25
2.4.1 相同定、結晶構造解析、電気伝導度測定.....	25
2.4.2 キャリアの同定と酸化物イオンの拡散経路.....	29
2.5 結論と考察.....	31
2.6 参考文献.....	33
2.7 図表.....	41
謝辞.....	62
研究業績.....	64

第 1 章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 地球環境と燃料電池

地球環境・資源・エネルギー問題は昨今の大きな課題となっている。2014 年ごろからの原油価格下落、化石資源投資の低迷、新興国を中心に天然ガス等のエネルギー需要の増加、天候不順や災害等による風力発電の不調、水力発電量が低下、天然ガス等の需要が世界中で大きく伸びたことから、各国でエネルギー需給が逼迫した。このような背景からもエネルギー効率を向上させるとともにエネルギー源及びエネルギー供給を分散化することが求められている¹。近年、電力を中心にエネルギーの安定供給が議論され、沿岸部の大規模集中型発電システムからの脱却が重要な課題となっている²。そのため、小型分散型発電システムを電力需要地の近くに設置してエネルギーを高度に利用するスマートコミュニティが注目されつつある。このような問題の解決に向けて、燃料を高効率に利用する分散型発電システムが有効な手段と考えられる。高効率発電システムについては、天然ガスを利用した発電で発電効率 60%が達成されているが、発電所からの距離が長くなるにつれて、送電ロスが無視できない。そこで、高効率分散型発電システムとして燃料電池が期待されている。燃料電池は水素と酸素の燃焼反応を電気化学的に行うことにより外部回路に電力を得るもの

である。そのため CO₂ などの温室効果ガスの排出もなく環境負荷が小さいといったメリットが存在する。さらに固体酸化物形燃料電池(SOFCs : Solid Oxide Fuel Cells)はエネルギー変換効率が高く次世代の燃料電池として期待されている³。現在 SOFCs の固体電解質として最も普及している YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)^{4,5}は ZrO₂における Zr⁴⁺の一部を Y³⁺に置換した材料である。YSZ は高温で高いイオン伝導度を示し (8 mol% Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ は 1000°C で 0.15 S/cm の伝導度を示す)、化学安定性が高く、イオン輸率が H₂ 雰囲気中で >0.99 であり、機械的安定性も高い^{6,7}。しかしながら、YSZ は中低温領域 (600 °C 以下)でイオン伝導度が低いという問題を抱えているため、このような温度域で高い酸化物イオン伝導度を示す材料の発見が求められている⁸。

1.1.2 酸化物イオン伝導

酸化物イオン伝導体とは、物質中の電気伝導キャリアが酸化物イオンである物質である。固体酸化物形燃料電池(SOFCs)の電解質、酸素センサー、酸素透過膜への応用が期待される重要な材料で、これらのデバイスの性能の向上にはイオンがより流れやすい物質が求められている。イオン伝導体におけるイオンの伝導しやすさ(イオン伝導度)はキャリア濃度と移動度 (単位電場あたりのキャリアの移動速度) に比例する。結晶性固体の場合、キャリア濃度は結晶構造中

にどれだけ多くのキャリアが存在するか、移動度はイオンが結晶構造の中をどのような経路で伝導するかによって決まる。そのため、イオン伝導度と結晶構造は密接に関連している。1960年代に ZrO_2 の Zr^{4+} の一部を Ca^{2+} に置換した酸化物が高い酸化物イオン伝導度を発現することが発見された。更なる伝導度向上を求め、蛍石型構造の酸化物に酸化物イオン伝導体の研究が集中し、SSZ(Scandia Stabilized Zirconia)⁹、 Bi_2O_3 などの蛍石型構造^{10,11} の材料が発見されてきた。同様に、ペロブスカイト型の酸化物も高い酸化物イオン伝導度を示すことが発見され、研究が集中し、多くのペロブスカイト型構造の酸化物の材料が発見されてきた^{12,13}。このように酸化物イオン伝導体の研究は蛍石型構造やペロブスカイト型構造の酸化物に研究が集中してしまっている。酸化物イオン伝導度と結晶構造は密接にかかわっているため、より高性能な SOFCs の開発には酸化物イオン伝導体の新構造ファミリーの発見が重要である¹⁴。そのため近年では、アパタイト型構造、メリライト型構造などの酸化物や六方ペロブスカイト関連酸化物など新構造型酸化物イオン伝導体の開発が活発に行われている¹⁴⁻²²。このような探索意義の下、筆者も酸化物イオン伝導体の新構造ファミリーとして $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{CuPtO}_8$ 型 BaGdInO_4 系材料を発見した²³。このような探索を経て酸化物の酸化物イオン伝導体は多く発見されてきたが、例えば酸塩化物などの複合アニオン化合物の酸化物イオン伝導体では非常に稀である。より低温で高性能な SOFCs を作製するためには酸化物といった限定的な範囲での探

索だけでなく、酸塩化物などの複合アニオン化合物といったより広い範囲で探索する必要がある。

1.1.3 複合アニオン化合物

金属酸化物は、顔料、電池、蛍光体、磁石、電子デバイスなど様々な材料に応用可能であり、これまでカチオンの種類や組成比を変化させ、高性能な材料が合成されてきた。しかしながら、昨今の膨大な物質探索・固溶体形成の結果、カチオンの組成を変えることでの新材料の発見や機能向上は限界を迎えている。これはアニオンが酸化物イオンのみであるといった組成の制限などによるものである。

このような限界を打破すると期待されているのが複合アニオン化合物である。ここで、複合アニオン化合物とは単一化合物中に複数のアニオン種を含む無機固体の総称である。例えば金属酸塩化物はアニオンとして酸化物イオンと塩化物イオンを単一化合物中に含む材料である。アニオン種を変えることで形式電荷・圧縮率・電気陰性度・分極率・軌道のエネルギーなどのパラメータを変えられ、これを従来のカチオンを変化させた研究で得られた知見と合わせることで、新しい材料の開発を可能としている。このような特徴から近年、複合アニオン化合物は蛍光体、光触媒、超伝導体など様々な物性の材料が研究・発見されている有望な材料群である^{24,25}。

1.1.4 複合アニオン化合物のアニオン伝導体

複合アニオン化合物はアニオン伝導体としても非常に注目されている。酸フッ化物は酸化物イオンとフッ化物イオンが同じ席に入りうるため、価数の異なるアニオンを導入することでアニオンの数が制御でき、キャリアを導入する事が可能となる。蛍石型化合物または蛍石関連化合物である LaOF 系材料はイオン伝導に関する研究が行われている²⁶⁻²⁸。その中でも、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ をはじめとする化合物は YSZ よりも高いイオン伝導度を示すことが報告されている。他にも酸臭化物や酸ヨウ化物である PbFCl 型構造の LaOBr や LaOI 関連化合物なども、それぞれ臭化物イオン伝導性およびヨウ化物イオン伝導性が知られている^{29,30}。

金属酸塩化物についてもいくつかの材料がアニオン伝導体として報告されている。 LaOCl 系材料は塩化物イオン伝導体として報告されており^{31,32}、既報の塩化物イオン伝導体である CsPbCl_3 などよりも熱および水に対して安定性が高いといった特徴を持っている。そのため塩素センサー等への応用が期待されている³³。 LaOCl の結晶構造は PbFCl 型構造であり、アニオンに注目すると酸化物イオンと塩化物イオンは規則化した構造を取る。 LaOCl に塩素欠損を作る目的で Ca を 20%ドープした $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{OCl}_{0.2}$ はイオン伝導度が 800°C で $1.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であり、既報の塩化物イオン伝導体よりも高い塩化物イオン伝導度

を示す(Fig.1.1.a)。ここで塩化物イオンの拡散経路は Fig.1.1.b に示すように最近接の Cl-Cl 間を二次元的に拡散することが知られている³⁴。他に塩化物イオン伝導体として $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ が報告されている³⁵。イオン伝導度は 800 °C で約 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の組成をもつ同型の酸化物よりも $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の低い電気伝導度を示している。また、 BiSeO_3Cl についてはイオン伝導体であるという報告があるが、キャリアの同定は行っていない³⁶。 BiOCl についてもセルを組み発電の研究を行っているが、 BiOCl 単一相での電気伝導度については議論されていない³⁷。

酸塩化物は酸化物イオンよりもイオン半径の大きい塩化物イオンを単一相に含むことから、酸化物イオンが移動する際の隙間（ボトルネック）が大きくなり、低温で高い酸化物イオン伝導を示す材料の発見が期待される。さらに今までカチオンの比率を変えた酸化物イオン伝導体の探索しか行われていなかったが、単一相に複数のアニオン種を持つことから、アニオンの比率を変えることが出来るため莫大な範囲を探索可能となる。これらのような利点が金属酸塩化物の酸化物イオン伝導体の探索には存在するが、金属酸塩化物の酸化物イオン伝導性に関する報告は非常に稀である。2022 年に、Kluczny らによって Sillén–Aurivillius 相の $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ およびその固溶体の酸化物イオン伝導体の報告がなされた³⁸。 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の Bi の一部を Sr に置換した材料の酸化物イオン伝導度は 600 °C で $2.99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であり、最高クラスの酸化物イオン伝導体である

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM9182)に匹敵する高い酸化物イオン伝導度を発現する(**Fig.1.2.a**)¹²。さらに、この材料は Bi を含む材料の中では還元雰囲気では比較的高い安定性を持つ事が知られている。Sillén–Aurivillius 相の $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は Bi_2O_3 層と NbO_4 層と Cl 層からなる結晶構造を取り、格子間隙が存在しない構造である(**Fig.1.2.b**)。これに加え酸素空孔を導入したことで伝導度が向上したことから、酸化物イオンは空孔機構で拡散すると考えられる。

複合アニオン化合物はイオン伝導体としても注目されており、特に金属酸塩化物は有望な酸化物イオン伝導体になる可能性を持つ材料である。金属酸塩化物はカチオンの種類や比率に加えてアニオンの種類や比率も変えられることから、莫大な探索範囲があるにもかかわらず、Sillén–Aurivillius 相の $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 以外では研究されていない。そのため、金属酸塩化物の酸化物イオン伝導体の探索を行うことで有望な材料の発見につながると期待される。

1.4 参考文献

- (1) 経済産業省. エネルギー白書2022. <http://www.enecho.meti.go.jp/topics/hakusho/2022/index.html> 2022.
- (2) Tanaka, Y.; Momma, A.; Negishi, A.; Kato, K.; Takano, K.; Nozaki, K.; Kato, T. Progress towards Realizing Distributed Power Generation with Highly Efficient SOFC Systems. *Synth.*

English Ed. **2013**, (1), 12–26. <https://doi.org/10.5571/syntheng.6.12>.

- (3) 八島正知. 高イオン伝導度を示す六方ペロブスカイト関連酸化物の探索. *FC Report* **2023**, *41*, in press.
- (4) Kharton, V. V.; Marques, F. M. B.; Atkinson, A. Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: A Brief Review. *Solid State Ionics* **2004**, *174* (1–4), 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>.
- (5) Lamas, D. G.; Walsöe De Reca, N. E. X-Ray Diffraction Study of Compositionally Homogeneous, Nanocrystalline Yttria-Doped Zirconia Powders. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (22), 5563–5567. <https://doi.org/10.1023/A:1004896727413>.
- (6) Badwal, S. P. S. Zirconia-Based Solid Electrolytes: Microstructure, Stability and Ionic Conductivity. *Solid State Ionics* **1992**, *52* (1–3), 23–32. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90088-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90088-7).
- (7) Minh, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76* (3), 563–588. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x>.
- (8) Coduri, M.; Karlsson, M.; Malavasi, L. Structure–Property Correlation in Oxide-Ion and Proton Conductors for Clean Energy Applications: Recent Experimental and Computational Advancements. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (10), 5082–5110. <https://doi.org/10.1039/D1TA10326A>.
- (9) Barker, W. W.; Bailey, F. P.; Garrett, W. A High-Temperature Neutron Diffraction Study of Pure and Scandia-Stabilized Zirconia. *J. Solid State Chem.* **1973**, *7* (4), 448–453. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90173-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90173-4).
- (10) Takahashi, T.; Esaka, T.; Iwahara, H. High Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$. *J. Appl. Electrochem.* **1975**, *5* (3), 197–202. <https://doi.org/10.1007/BF01637269>.
- (11) Harwig, H.A., Phase Transition, 38, 127–220 (1992).

- (12) Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. Doped LaGaO₃ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (9), 3801–3803.
<https://doi.org/10.1021/ja00088a016>.
- (13) Li, M.; Pietrowski, M. J.; De Souza, R. A.; Zhang, H.; Reaney, I. M.; Cook, S. N.; Kilner, J. A.; Sinclair, D. C. A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (1), 31–35. <https://doi.org/10.1038/nmat3782>.
- (14) Zhang, W.; Yashima, M. Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Focusing on Dion–Jacobson Phases. *Chem. Commun.* **2022**. <https://doi.org/10.1039/D2CC05288A>.
- (15) Masubuchi, Y.; Higuchi, M.; Takeda, T.; Kikkawa, S. Oxide Ion Conduction Mechanism in RE_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Sr₂RE₈(SiO₄)₆O₂ (RE = La, Nd) from Neutron Powder Diffraction. *Solid State Ionics* **2006**, *177* (3–4), 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.015>.
- (16) Fujii, K.; Yashima, M.; Hibino, K.; Shiraiwa, M.; Fukuda, K.; Nakayama, S.; Ishizawa, N.; Hanashima, T.; Ohhara, T. High Oxide-Ion Conductivity in Si-Deficient La_{9.565}(Si_{5.826}□_{0.174})O₂₆ Apatite without Interstitial Oxygens Due to the Overbonded Channel Oxygens. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (23), 10835–10846.
<https://doi.org/10.1039/C8TA02237B>.
- (17) Kuang, X.; Green, M. A.; Niu, H.; Zajdel, P.; Dickinson, C.; Claridge, J. B.; Jantsky, L.; Rosseinsky, M. J. Interstitial Oxide Ion Conductivity in the Layered Tetrahedral Network Melilite Structure. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (6), 498–504. <https://doi.org/10.1038/nmat2201>.
- (18) Fop, S.; McCombie, K. S.; Wildman, E. J.; Skakle, J. M. S.; Irvine, J. T. S.; Connor, P. A.; Savaniu, C.; Ritter, C.; Mclaughlin, A. C. High Oxide Ion and Proton Conductivity in a Disordered Hexagonal Perovskite. *Nat. Mater.* **2020**, *2*. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0629-4>.
- (19) Murakami, T.; Shibata, T.; Yasui, Y.; Fujii, K.; Hester, J. R.; Yashima, M. High Oxide-Ion Conductivity in a Hexagonal Perovskite-Related Oxide Ba₇Ta_{3.7}Mo_{1.3}O_{20.15} with Cation Site

Preference and Interstitial Oxide Ions. *Small* **2022**, *18* (10), 2106785.

<https://doi.org/10.1002/sml.202106785>.

- (20) Yashima, M.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Yasui, Y.; Zhou, Y.; Fujii, K.; Torii, S.; Kamiyama, T.; Skinner, S. J. High Oxide-Ion Conductivity through the Interstitial Oxygen Site in Ba₇Nb₄MoO₂₀-Based Hexagonal Perovskite Related Oxides. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 556. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20859-w>.
- (21) Fop, S.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C.; Connor, P. A.; Irvine, J. T. S.; Smith, R. I.; Wildman, E. J. Oxide Ion Conductivity in the Hexagonal Perovskite Derivative Ba₃MoNbO_{8.5}. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (51), 16764–16769. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10730>.
- (22) Zhang, W.; Fujii, K.; Niwa, E.; Hagihara, M.; Kamiyama, T.; Yashima, M. Oxide-Ion Conduction in the Dion–Jacobson Phase CsBi₂Ti₂NbO_{10-δ}. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1224. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15043-z>.
- (23) Yaguchi, H.; Fujii, K.; Yashima, M. A New Structure Family of Oxide-Ion Conductors Based on BaGdInO₄. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (17), 8638–8647. <https://doi.org/10.1039/C9TA13704A>.
- (24) 陰山洋; 荻野拓; 長谷川哲也編. 複合アニオン化合物の化学. 丸善出版**2021**. p9-11
- (25) Kageyama, H.; Hayashi, K.; Maeda, K.; Attfield, J. P.; Hiroi, Z.; Rondinelli, J. M.; Poeppelmeier, K. R. Expanding Frontiers in Materials Chemistry and Physics with Multiple Anions. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 772. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02838-4>.
- (26) Hibino, K.; Tanaka, M.; Kozakai, S.; Fujii, K.; Ishihara, T.; Hester, J. R.; Yashima, M. Experimental Visualization of the Interstitialcy Diffusion of Anions in the LaOF-Based Oxyfluoride La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F₂. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (9), 8891–8900. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01097>.
- (27) Ando, M.; Enoki, M.; Nishiguchi, H.; Ishihara, T.; Takita, Y. Oxide Ion Conductivity and Chemical Stability of Lanthanum Fluorides Doped with Oxygen, La(Sr,Na)F_{3-2x}O_x. *Chem.*

- Mater.* **2004**, *16* (21), 4109–4115. <https://doi.org/10.1021/cm049186h>.
- (28) Oka, M.; Kamisaka, H.; Fukumura, T.; Hasegawa, T. Interstitialcy Diffusion of Fluoride Ions in LaOF by DFT-Based First-Principles Calculations. *Comput. Mater. Sci.* **2019**, *167*, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.028>.
- (29) Misran, M. R. I. Bin; Nunotani, N.; Tamura, S.; Imanaka, N. Enhancement of Bromide Ion Conductivity in Lanthanum Oxybromide Based Solids by Doping Divalent Zinc Ion with High Electronegativity. *J. Asian Ceram. Soc.* **2020**, *8* (3), 925–929. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1793877>.
- (30) Imanaka, N.; Misran, M. R. I. Bin; Nunotani, N. Evidence for Enormous Iodide Anion Migration in Lanthanum Oxyiodide–Based Solid. *Sci. Adv.* **2021**, *7* (43), 3–7. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abh0812>.
- (31) Imanaka, N.; Okamoto, K.; Adachi, G. Water-Insoluble Lanthanum Oxychloride- Based Solid Electrolytes with Ultra-High Chloride Ion Conductivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (20), 3890–3892. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021018\)41:20<3890::AID-ANIE3890>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021018)41:20<3890::AID-ANIE3890>3.0.CO;2-M)
- (32) Okamoto, K.; Imanaka, N.; Adachi, G. Chloride Ion Conduction in Rare Earth Oxychlorides. *Solid State Ionics* **2002**, *155*, 577–580. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00496-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00496-4)
- (33) Mizusaki, J.; Arai, K.; Fueki, K. Ionic Conduction of the Perovskite-Type Halides. *Solid State Ionics* **1983**, *11* (3), 203–211. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90025-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90025-5).
- (34) Shitara, K.; Kuwabara, A.; Hibino, K.; Fujii, K.; Yashima, M.; Hester, J. R.; Umeda, M.; Nunotani, N.; Imanaka, N. Ionic Conduction Mechanism in Ca-Doped Lanthanum Oxychloride. *Dalt. Trans.* **2021**, *50* (1), 151–156. <https://doi.org/10.1039/D0DT02502J>.
- (35) Schmidt, A.; Lerch, M.; Eufinger, J. P.; Janek, J.; Tranca, I.; Islam, M. M.; Bredow, T.; Dolle, R.; Wiemhöfer, H. D.; Boysen, H.; Hölzel, M. Chlorine Ion Mobility in Cl-Mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₂): An Investigation Combining High-Temperature Neutron Powder

Diffraction, Impedance Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. *Solid State Ionics* **2014**, 254, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.042>.

- (36) Berdonosov, P. S.; Stefanovitch, S. Y.; Dolgikh, V. A. A New Bismuth–Selenium Oxychloride, BiSeO_3Cl : Crystal Structure and Dielectric and Nonlinear Optical Properties. *J. Solid State Chem.* **2000**, 149 (2), 236–241. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8519>.
- (37) Xia, Q. X.; Shinde, N. M.; Yun, J. M.; Zhang, T.; Mane, R. S.; Mathur, S.; Kim, K. H. Bismuth Oxychloride/MXene Symmetric Supercapacitor with High Volumetric Energy Density. *Electrochim. Acta* **2018**, 271, 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.168>.
- (38) Kluczny, M.; Song, J. T.; Akbay, T.; Niwa, E.; Takagaki, A.; Ishihara, T. Sillén–Aurivillius Phase Bismuth Niobium Oxychloride, $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$, as a New Oxide-Ion Conductor. *J. Mater. Chem. A* **2022**, 10 (5), 2550–2558. <https://doi.org/10.1039/D1TA07335D>.

1.4 図と表

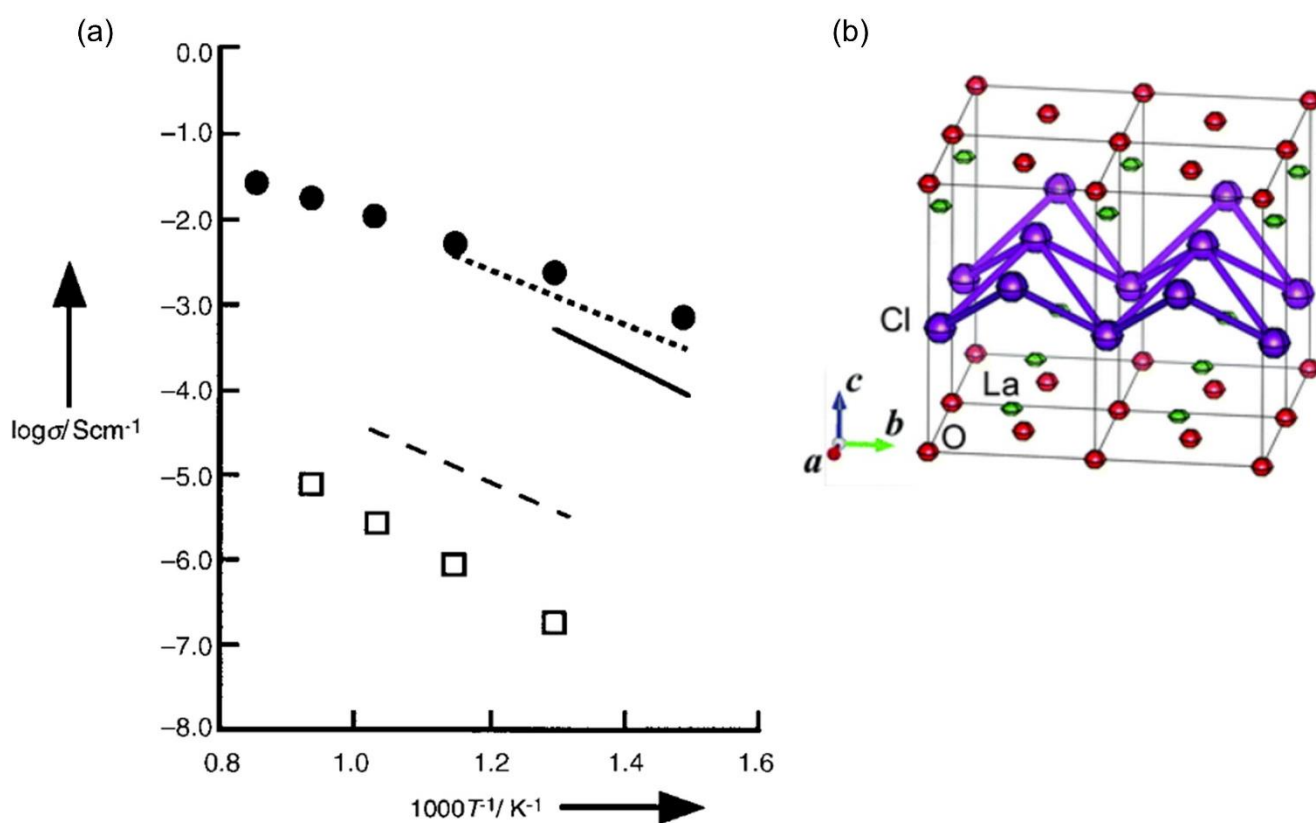


Fig.1.1 (a) A plot of the conductivity of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{OCl}_{0.8}$ solid solution (●) as a function of temperature. Also shown are the data for pure LaOCl (□), the $\text{La}_{0.984}\text{Ca}_{0.016}\text{OCl}_{0.984}$ solid solution (— — —), and the conventional Cl^- ion conductors PbCl_2 (—) and CsPbCl_3 (· · · ·) which exhibit a high Cl^- ion conductivity. Copyright © 2002 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.³¹ (b) Crystal structure of Ca-doped lanthanum oxychloride $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{0.932}\text{Cl}_{0.936}$ at 295 K, which was refined using the neutron-diffraction data. Purple line denotes the $\text{Cl}-\text{Cl}$ atomic pair, showing a possible Cl^- ion migration path. The thermal ellipsoids are drawn at the 99% probability level. Copyright © The Royal Society of Chemistry 2021.³⁴

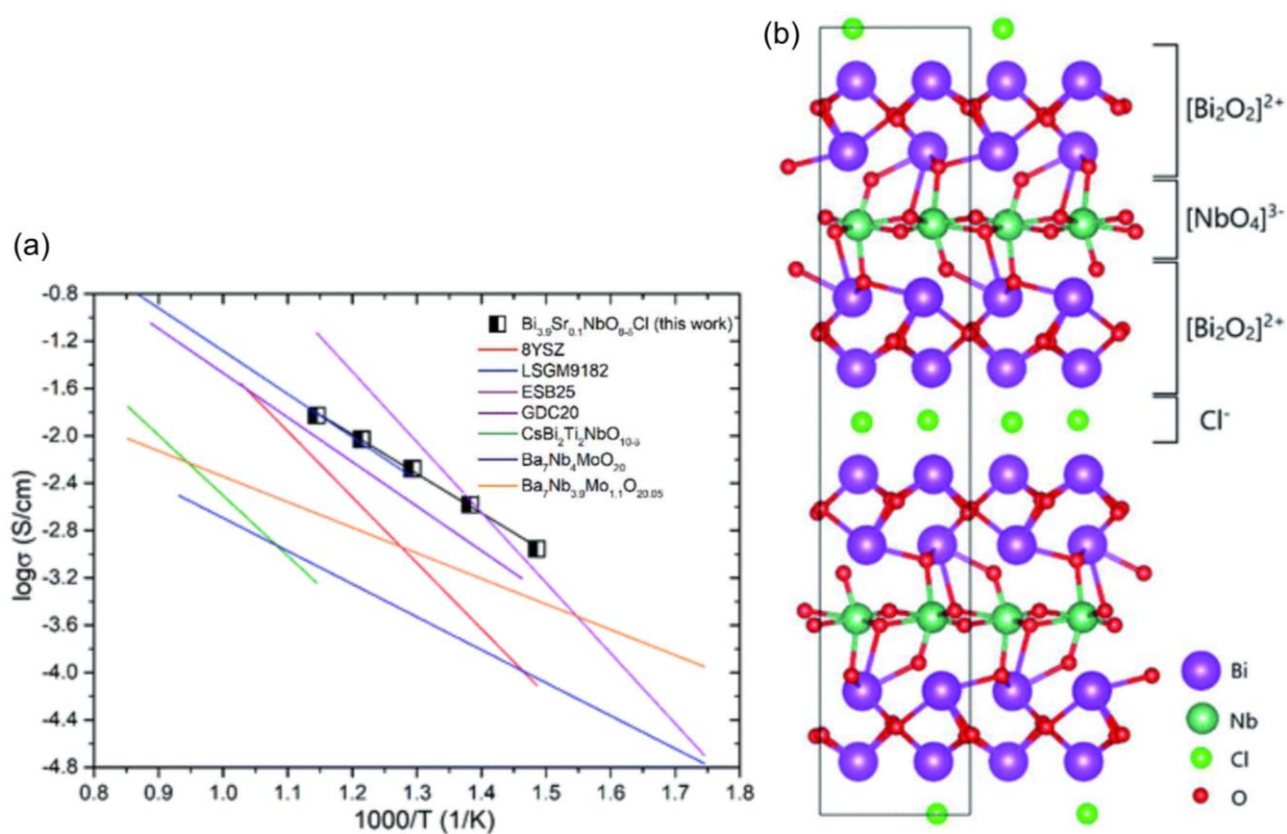


Fig.1.2 (a) Comparison of the oxide-ion conductivity in Bi-based and typical ion conductors in air (8YSZ, LSGM9182, Bi_2O_3 , GDC20, $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$, $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$). (b) Two-dimensional crystal structure model of the Sillén–Aurivillius phase, bismuth niobium oxychloride $\text{Bi}_4\text{Nb}_8\text{O}_8\text{Cl}$, as reported by Ackerman. The image of the structure was drawn using VESTA. Copyright © The Royal Society of Chemistry 2022.³⁸

第 2 章 Ruddlesden-popper 相の金属酸塩化物の酸化物イオン伝導

2.1 概要

酸化物イオン伝導体は、固体酸化物燃料電池などに応用が可能な材料である。この材料の開発にとって、新しい酸化物イオン伝導体の発見は必要不可欠である。いくつかの Ruddlesden–Popper (RP) 金属酸塩化物は、RP 金属酸化物よりも自由体積と格子体積が大きいと、活性化エネルギーが低く高い酸化物イオン伝導性を示すと期待される。本研究では $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ が金属酸塩化物では論文投稿時では初となる新規酸化物イオン伝導体であることを見出した。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ の主要なキャリアは、以下の四つの実験結果から酸化物イオンであるとわかった。(i) 直流(DC)分極測定で電流値が一定かつ、その後の EPMA 測定から全元素がサンプルに全体に均一に分布していた。(ii) DC 電気伝導度の酸素分圧依存性測定から伝導度が一定であった。(iii) 広いバンドギャップを持っている。(iv) DFT 計算から、塩化物イオンよりも酸化物イオンの拡散のエネルギー障壁が低い値を示した。

DFT 計算より、 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオンは主に YO₅ 四角錐のエクアトリアル(equatorial: 赤道面上の)酸素席を介して-O1-O1-経路に沿って 2 次元的に拡散することが示唆された(Fig. 2.1)。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオン伝導度は、

$\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ よりも高く、これは $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の自由体積と格子体積が大きく酸化物イオン伝導の活性化エネルギーが低いためである。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオン伝導の活性化エネルギーおよび DFT 計算から見積もった酸化物イオン拡散のエネルギー障壁は最高クラスの酸化物イオン伝導体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ に匹敵する低い値を示した。したがって、本研究から RP 金属酸塩化物は酸化物イオン伝導体として有望であることが示唆された。

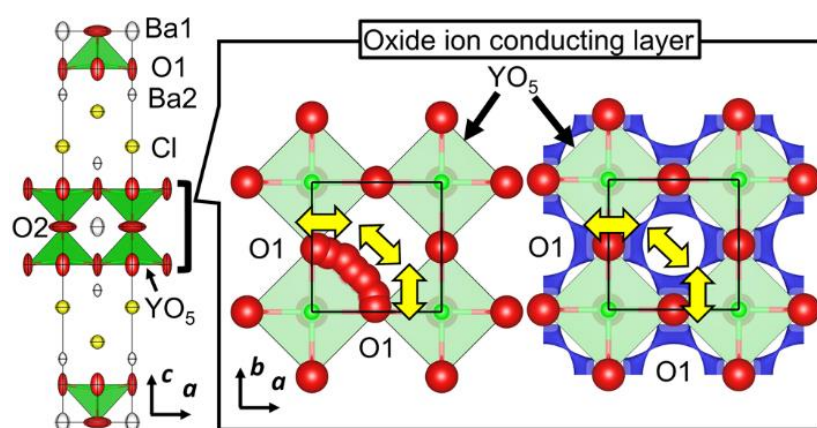


Fig. 2.1. Crystal structure and oxide ion diffusion path in $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

2.2 緒言

近年、複合アニオン化合物は特異的な結晶構造・化学結合や物性を持つため強い関心を集めている^{1,2}。例えば複合アニオン化合物の一つである酸塩化物ではリチウムイオンや塩化物イオンが伝導すると知られている³⁻⁹。しかし、酸化物イオンが伝導する例は報告されていない。酸化物イオンが固体の中を伝導する材料である酸化物イオン伝導体は SOFCs の電解質・触媒・ガスセンサーや

酸素分離膜などに応用が可能な材料である¹⁻¹⁹。したがって酸化物イオン伝導性を持つ金属酸塩化物の探索は科学の発展において重要である。本研究では Ruddlesden–Popper (RP) 相の金属酸塩化物の探索を行った。RP 相は一般式で $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ と記述でき、ペロブスカイト層(ABX_3)と岩塩層(AX)が交互に積層した構造である。ここで、 A は大きいカチオン、 B は小さいカチオン、 X はアニオン、 n は自然数である。 $Ba_8In_6O_{17}$ や $Sr_3Ti_{0.8}Co_{1.2}O_{7-\delta}$, $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ などの RP 酸化物は高い酸化物イオン伝導度を示す材料である¹²⁻²⁰。しかしながら、多くの RP 金属酸塩化物の報告がある²¹⁻²⁵ が、論文投稿時には単一相の RP 金属酸塩化物の酸化物イオン伝導性については報告がない。Xia ら²⁶ は $BiOCl$ が優れた酸化物イオン伝導性を示すと主張しているが、単一相での $BiOCl$ の酸化物イオン伝導度は調べられていない。また、Berdonosov らは²⁷ $BiSeO_3Cl$ がイオン伝導であることは報告しているが、伝導種については決定していなかった。

筆者は以下の四つの理由から、 $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ が酸化物イオン伝導体になると考えた。

- (1) $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ は $n=2$ の RP 相(Fig. 2.2.a)であり²⁸、広いバンドギャップを持つため、低い電子・ホール伝導度かつ高い酸化物イオン伝導度が期待される¹²⁻²⁰。
- (2) 高い酸化物イオン伝導度を持つ材料である $Pr_2NiO_{4+\delta}$ の構成元素である Pr^{3+} や Ni^{2+} と比較して、 Ba^{2+} および Y^{3+} はイオン半径が大きい。そのため Ba^{2+} お

よび Y^{3+} を含む RP 相は酸化物イオン伝導に対するボトルネックサイズが大きくなることが期待される。

(3) $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ のペロブスカイト層のエクアトリアル(equatorial: 赤道面上の)酸素および頂点(apical)酸素は大きな異方性原子変位パラメータを持ち(Fig. 2.2.a)²⁸、酸化物イオン伝導性を示す可能性が高い^{16,17,29-32}。

(4) $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ の自由体積は $n=2$ の RP 相の中では比較的大きいため(Fig. 2.3.a)、酸化物イオン伝導の活性化エネルギーが低くなることが期待される³³。ここで自由体積は格子体積から全構成イオンの体積を引いた値である³³。

また比較のため、 $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ と同じく酸化物イオンと塩化物イオンがオーダーした RP 相の $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ 、および Sr_2ScO_3Cl についての研究も行った。 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ は $n=2$ の RP 相であり、同じ相である $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ とはイオン半径の小さいカチオンからなる⁴²。 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ の自由体積・格子体積は $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ よりも小さいため、自由体積・格子体積と酸化物イオン伝導の活性化エネルギーの関係を調べる目的で行った。一方、 Sr_2ScO_3Cl は $n=1$ の RP 相であり、 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ とは構成元素は同じだがペロブスカイト層の数が異なる⁴²。そのため、酸化物イオン伝導度とペロブスカイト層の数の関係を調べる目的で行った。

本研究では(i) $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ 、 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ 、 Sr_2ScO_3Cl を固相反応法で合成、(ii)異なる温度と酸素分圧での酸化物イオン伝導度およびバルク伝導度の温度依存性を測定しイオン伝導性の評価、(iii)直流 (DC) 分極測定とその後の EPMA 測

定から実験的に可動イオン種の決定、(iv) 密度汎関数理論 (DFT) と結合原子価に基づくエネルギー計算による酸化物イオンと塩化物イオンの拡散経路および拡散障壁の研究を行った。

2.3 実験方法

2.3.1 合成方法

$\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の合成は固相反応法を用いて行なった。
 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ の合成は原料として乾燥させた SrCO_3 (99.9% purity), Sc_2O_3 (99.9% purity), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比で乾式混合を行なった後、一軸加圧成型(一軸プレス成型器で 63 MPa の圧力)により粉末試料をペレットに成型し、作製したペレットを空气中 900 °C で 12 時間仮焼 (冷却速度: 5 °C / min)した。仮焼後サンプルを粉砕し、乾式混合を約 1 時間行なった。一軸加圧成型(一軸プレス成型器で 63 MPa の圧力)により粉末試料をペレットに成型し、作製したペレットを空气中 1150 °C で 24 時間焼結 (冷却速度: 5 °C / min)した。 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の合成は原料として乾燥させた SrCO_3 (99.9% purity), Sc_2O_3 (99.9% purity), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比で乾式混合を行なった後、一軸加圧成型(一軸プレス成型器で 63 MPa の圧力)により粉末試料をペレットに成型し、作製したペレットを空气中 900 °C で 24 時間仮焼 (冷却速度: 5 °C / min)した。仮焼後サンプルを粉砕し、乾式混合

を約 1 時間行った。一軸加圧成型(一軸プレス成型器で 63 MPa の圧力)により粉末試料をペレットに成型し、作製したペレットを空气中 1000 °C で 60 時間焼結 (冷却速度: 5 °C / min)した。Ba₂Y₂O₅Cl₂ の合成は原料として乾燥させた BaCO₃ (99.99% purity), Y₂O₃ (99.9% purity), BaCl₂·2H₂O (99.9% purity)を化学量論比で乾式混合を行なった後一軸加圧成型(一軸プレス成型器で 63 MPa の圧力)により粉末試料をペレットに成型し、作製したペレットを空气中 900 °C で 24 時間仮焼 (冷却速度: 5 °C / min)した。仮焼後サンプルを粉砕し、乾式混合を約 1 時間行った。一軸加圧成型(一軸プレス成型器で 63 MPa の圧力)により粉末試料をペレットに成型し、作製したペレットを空气中 950 °C で 60 時間焼結 (冷却速度: 5 °C / min)した。焼成したペレットを用いて伝導度測定を行った。焼成したペレットの一部を粉砕混合し、粉末 X 線回折(XRD)測定した (Rigaku RINT2500, 線源 CuK α , 管電圧40 V, 管電流200 mA)。Ba₃Y₂O₅Cl₂, Sr₃Sc₂O₅Cl₂, Sr₂ScO₃Cl の構造パラメータは Z-code program³⁴ を用いてリートベルト解析することで精密化した。蛍光 X 線スペクトルから元素の比率がそれぞれ Ba₃Y₂O₅Cl₂ では Ba: Y: Cl = 3: 2: 2, Sr₃Sc₂O₅Cl₂ では Sr: Sc: Cl = 3: 2: 2, Sr₂ScO₃Cl では Sr: Sc: Cl = 2: 1: 1 であり、これらは理想的な比と矛盾しない結果となった。積分球ユニットを装着した分光光度計 V-650 (日本分光) を用いて、合成した試料の基準白板 (多孔質 BaSO₄; 日本分光製) に対する相対反射率 (紫外可視拡散反射スペクトル) を測定した。得られた反射率データは Kubelka-Munk 変換によっ

て吸収スペクトルに変換し、Tauc プロットを用いてバンドギャップ E_g を求めた³⁵。

2.3.2 電気伝導度測定

$\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ および $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ の全電気伝導度は直流四端子法を用いて測定した。相対密度が $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: 73.6%, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: 72.1%, $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$: 71.8%の円筒型のサンプルを用いて測定した。電極にはすべての組成で Au を用い、800 °C, 1 h で電極の焼き付けを行った。直流伝導度($\sigma_{\text{total}}^{\text{DC}}$)の温度依存性はすべての組成で乾燥空气中を使用して測定した。

直流伝導度の酸素分圧依存性の測定は $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: 702 °C, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: 702 °C, $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$: 708 °C で行い、酸素分圧は N_2/H_2 および N_2/O_2 混合ガスを用いて測定した。 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオン伝導度($\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$)は電解質領域で測定した(538 °C: $P(\text{O}_2) = 9.0 \times 10^{-20} - 1.2 \times 10^{-5}$ atm, 702 °C: $P(\text{O}_2) = 1.4 \times 10^{-23} - 1.2 \times 10^{-2}$ atm, 805 °C: $P(\text{O}_2) = 1.2 \times 10^{-15} - 3.1 \times 10^{-4}$ atm, 854 °C: $P(\text{O}_2) = 4.8 \times 10^{-21} - 2.0 \times 10^{-1}$ atm)。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$ は436 °C から 702 °C の間の電解質領域で測定した($P(\text{O}_2) = 3.0 \times 10^{-4}$ atm)。交流インピーダンス測定はサンプルと電極の界面抵抗を抑える目的で表面の研磨を行ない、乾燥 N_2 ガスを流しながら測定した。測定は Solartron 1260 impedance analyzer を用い、周波数: 10 MHz–0.1 Hz、電圧: 100 mV で測定した。等価回路を組み ZView software (Scribner Associates, Inc.)³⁶ を用いて解析し(Fig. 2.4)、各温度でのバルク伝導度(σ_b^{AC})および粒界伝導度($\sigma_{\text{gb}}^{\text{AC}}$)を決

定した。直流分極測定は乾燥 N_2 ガスを流しながら一定の電圧(100 mV)をかけて測定した。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ については直流分極測定後に、電子線マイクロアナライザー(EPMA)によりサンプル断面の元素の分布を調査した。

2.3.3 密度汎関数理論(DFT)計算

イオンの移動を調査するために、Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を使用して一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) で電子計算を実行した。空間群 $P1$ は文献 28 で報告されている $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の構造パラメータを初期値として使用し、収束条件は $0.02 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ で行った。O 空孔と Ba 空孔を持つモデル $\text{Ba}_{23}\text{Y}_{16}\text{O}_{39}\text{Cl}_{16}$ (超格子モデル: $2 \times 2 \times 1$) を使用し、酸化物イオンの拡散経路及びエネルギー障壁を計算した。同様に塩化物イオンの拡散経路及びエネルギー障壁を調べるために、2 つの Cl 空孔と 1 つの Ba 空孔を持つモデル $\text{Ba}_{23}\text{Y}_{16}\text{O}_{40}\text{Cl}_{14}$ (超格子モデル: $2 \times 2 \times 1$) を利用した。ここで Ba 空孔は電荷中性を維持するために導入した。Ba、Y、O、および Cl 原子の PAW(projector augmented wave)ポテンシャル、Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) GGA 関数を使用した。平面波基底のカットオフは 500 eV 、 k 点を $2 \times 2 \times 1$ のメッシュで行った。原子位置の緩和は、O および Cl アニオンを安定した 1 つの席から隣の空いている席に段階的に動かした、格子定数が固定された状態で収束基準が $0.02 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ で計算した。伝導経路を決定するために、初期構造と最終構造を構造最適化し、その後初期構造と最終構造の間を 5~8 分割し同

様に構造最適化した。エネルギー障壁は、初期状態と鞍点の間の総エネルギー差から O^{2-} および Cl^- の伝導経路のエネルギー障壁を計算した。

2.3.4 結合原子価に基づくエネルギー計算

$\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ および $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ の酸化物イオンの拡散経路を調査するために、プログラム SoftBV³⁷ を用いて結合原子価に基づくエネルギー(BVE: Bond Valence-based Energy) を計算した³⁸⁻⁴¹。BVE 計算における単位格子の空間分解能は 0.1 Å とし、構造パラメータはこれまでに報告されている値を用い^{28,42}、プログラム VESTA を用いて描画した。

2.4 結果考察

2.4.1 相同定、結晶構造解析、電気伝導度測定

粉末 X 線回折測定の結果、 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ と $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のすべての反射が正方晶系で指数付けできた(Fig. 2.5)。さらに得られた回折データのリートベルト解析の結果 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ と $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ はそれぞれ $n=2$ Ruddlesden–Popper (RP)相と $n=1$ RP 相であることが分かった(Fig. 2.6, 2.7 および Tables 2.1, 2.2)。これらの結果から、正方晶系 $P4/mmm$ $n=1$ RP 相の $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ と正方晶系 $I4/mmm$ $n=2$ RP 相の $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ が形成することが分かった。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の XRD の結果から、ほとんどのピークは正方晶系で指数付けできた。リートベルト解析の結果から、 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のサンプル中に 91.24(4) wt% 正方晶系 $I4/mmm$ $n=2$ RP 相の

Ba₃Y₂O₅Cl₂ 存在し、不純物相として 5.55(3) wt% BaCO₃ と 3.20(2) wt% Y₂O₃ 存在することが分かった(Fig. 2.8 および Table 2.3)。また得られた Ba₃Y₂O₅Cl₂, Sr₃Sc₂O₅Cl₂ および Sr₂ScO₃Cl の構造パラメータは過去の文献^{28,42} のものと矛盾しない結果が得られた。全ての組成で各元素について bond valence sums(BVS) を計算したところ、全ての元素で形式電荷と一致した。 $n = 2$ RP 相の Ba₃Y₂O₅Cl₂ と Sr₃Sc₂O₅Cl₂ の結晶構造は四つのペロブスカイト類似層($ABO_{2.5}Cl_{0.5}$ layers)と二つの岩塩層(ACl layers)がスタッキングシーケンス $-(ACl)-(ABO_{2.5}Cl_{0.5})_2-(ACl)-(ABO_{2.5}Cl_{0.5})_2-$ で積層している (Figs. 2.9.a,b)。ここで、 $A = Ba$ または Sr , $B = Y$ または Sc であり、 n は自然数である。二つの BO_5 四角錐が頂点酸素(O2)を点共有し B_2O_9 ダイマーを形成している。二つの隣り合った B_2O_9 ダイマーは O1 酸素を二ヶ所で点共有し、 $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に連なり、二次元の $[(BO_{2.5})_2]_{\infty} = [B_2O_5]_{\infty}$ スラブを形成している。また、Cl については二つの隣り合った Cl_5 四角錐が $\langle 100 \rangle$ 方向に点共有しながらつながり、二次元の $[Cl_2]_{\infty}$ 層を形成している。

$n = 1$ RP 相の Sr₂ScO₃Cl の結晶構造は二つのペロブスカイト類似層($ABO_{2.5}Cl_{0.5}$ layers)と岩塩層(ACl および AO layers)がスタッキングシーケンスが $-(ABO_{2.5}Cl_{0.5})-(ACl)-(ABO_{2.5}Cl_{0.5})-(AO)-$ で積層している(Figs. 2.9.c)。二つの BO_5 四角錐が頂点酸素(O2)を点共有し B_2O_9 ダイマーを形成している。二つの隣り合った B_2O_9 ダイマーは O1 酸素を点共有し、 $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に連

なり、二次元の $[BO_3]_\infty$ layer を形成している。また、Cl については二つの隣り合った Cl_5 四角錐が $\langle 100 \rangle$ 方向に点共有しながらつながり、二次元の $[Cl_2]_\infty$ 層を形成している。

$Ba_3Y_2O_5Cl_2$, $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$, Sr_2ScO_3Cl の直流全電気伝導度 (σ_{total}^{DC})は温度の上昇とともに上昇した(**Fig. 2.10**)。 $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ の σ_{total}^{DC} は $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ と Sr_2ScO_3Cl の σ_{total}^{DC} よりも 489 から 640 °C の範囲で高く、これは $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ の活性化エネルギー(E_a^{DC})が $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ と Sr_2ScO_3Cl よりも低いためである($Ba_3Y_2O_5Cl_2$: 0.96(3) eV, $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$: 1.32(6) eV, Sr_2ScO_3Cl 1.34(10) eV)。全ての組成で σ_{total}^{DC} は酸素分圧($P(O_2)$)に依存性しない領域が存在することが分かった($Ba_3Y_2O_5Cl_2$: $7.3 \times 10^{-15} \leq P(O_2) \leq 2.9 \times 10^{-4}$ atm, $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$: $2.9 \times 10^{-17} \leq P(O_2) \leq 9.5 \times 10^{-7}$ atm, Sr_2ScO_3Cl : $2.3 \times 10^{-15} \leq P(O_2) \leq 7.7 \times 10^{-6}$ atm, 電解質領域: [B], [D] and [F] (**Fig. 2.11**))。 $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ と Sr_2ScO_3Cl の光学バンドギャップ(E_g)はこれまでの文献でそれぞれ 5.4eV および 4.9 eV と報告があり^{28,42}、 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ の E_g は UV-vis 拡散反射スペクトル測定の結果 6.05 eV (**Fig. 2.12**)であり、三つの組成は真性半導体でないことが示された。これらの結果から、**Fig. 2.11** の酸素分圧に依存しない領域では支配的なキャリアがイオンであることが示された。 $Ba_3Y_2O_5Cl_2$, $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$, Sr_2ScO_3Cl のバルク伝導度(σ_b^{AC})は N_2 ガスを流しながらインピーダンス測定で決定した(**Fig. 2.13, 2.14, 2.15**)。 $n = 2$ RP 相の $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ の σ_b^{AC} (650 °C, $(5.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1})$)は $n = 1$ RP 相の Sr_2ScO_3Cl よりも 13 倍伝導度が高く

(Fig. 2.13)、これは単位格子中の酸化物イオン伝導層であるペロブスカイト類似層の数が $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の方が多いためである(Fig. 2.2.b,c)。このような挙動は RP 酸化物の $(\text{Sr}, \text{La})_{n+1}(\text{Fe}, \text{Co})_n\text{O}_{3n+1}$ ⁴³ や $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ⁴⁴ でも見られている傾向である。

四端子法を用いて $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ と $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオン伝導度($\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$)を還元雰囲気中で測定し、 $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$ は温度の上昇とともに上昇した(Fig. 2.16)。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の 520 °C での $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$ ($9.32 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) は $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の 537 °C での $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$ ($9.62 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) よりも 10 倍高い伝導度を示した。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の高い $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$ は $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ よりも活性化エネルギーが低いためである($\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: 1.490(9) eV , $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (1.94(9) eV at 702–854 °C, 1.73 eV at 537–702°C)。さらに $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の 550 °C での $\sigma_{\text{b}}^{\text{AC}}$ ($6.9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) は $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の 550°C での $\sigma_{\text{b}}^{\text{AC}}$ ($1.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) よりも 5 倍高く、これは $\sigma_{\text{b}}^{\text{AC}}$ に対する活性化エネルギーが $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の方が低いためである($\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: 0.69 eV, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: 0.86 eV)。 $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{\text{DC}}$ と $\sigma_{\text{b}}^{\text{AC}}$ の活性化エネルギーが $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ よりも $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の方が低いのは、 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の自由体積($165 \text{ \AA}^3$)が $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の自由体積($114 \text{ \AA}^3$)よりも大きいためである。また、 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の大きな自由体積は格子体積が $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($484 \text{ \AA}^3$)の方が $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($398 \text{ \AA}^3$)よりも大きいためである(Fig. 2.2.b)。従って、 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ よりも $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオン伝導度が高いのは $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の格子体積と自由体積が大きいためである。

2.4.2 キャリアの同定と酸化物イオンの拡散経路

キャリアを決定する目的で直流分極測定を行った。 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ に一定の電圧をかけた結果、電流値は時間とともに変化しなかった (Fig. 2.17, 2.18)。この結果はカチオンや塩化物は流れていないが、酸化物イオンが主要なキャリアであることを強く示唆している。ここで $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の σ_b^{AC} は他の二つよりも高いため、更なる研究を行った。直流分極測定後の $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のサンプル断面の EPMA による元素分析から、すべての元素でカソードからアノードの方向に沿ってプロファイルが系統的な変動を示さなかった。この結果はすべての元素がサンプル全体に均一に分布していることを示している (Fig. 2.19)、これより、 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ は酸化物イオン伝導体であることが示された。

$\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の O^{2-} と Cl^- の拡散のエネルギー障壁を拡散経路 $-\text{O1}-\text{O1}-$ 、 $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ 、 $-\text{Cl}-\text{Cl}-$ 経路について DFT を用いて計算した (Fig. 2.20.d–f)。ここで O1 と O2 はそれぞれエクアトリアル(equatorial: 赤道面上の)酸素と頂点(apical)酸素である。酸化物イオン拡散のエネルギー障壁は $-\text{O1}-\text{O1}-$ では 0.67 eV で $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ 経路は 1.08 eV であり、これは $-\text{Cl}-\text{Cl}-$ 経路(1.47 eV)よりもわずかに低い値である (Fig. 2.20.a–f)。各経路の遷移状態での BVS を計算すると、 $-\text{O1}-\text{O1}-$ は 1.87, $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ は 1.65, $-\text{Cl}-\text{Cl}-$ は 1.49 であった。遷移状態

の Cl^- について計算された BVS が形式電荷 1.00 から大幅に逸脱しているため、 $-\text{Cl}-\text{Cl}-$ 経路での Cl^- の拡散のエネルギー障壁は、 $-\text{O1}-\text{O1}-$ や $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ 経路での O^{2-} の拡散のエネルギー障壁よりも高い値となっている。ここで bond-valence parameters は過去に報告のある文献の値を用いて計算した⁴⁵。 O^{2-} のエネルギー障壁が Cl^- のエネルギー障壁よりも低いことから $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の主なキャリアが酸化物であることを示唆している。

また DFT 計算から $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 中の O^{2-} の拡散経路は Y-O 距離を一定に保ちながら YO_5 四角錐の稜に沿って円弧上に二次元的に拡散する (Fig. 2.20.d,e)。さらに酸化物イオンに対する結合原子価法に基づいたエネルギー (BVE: bond-valence-based-energy) 等値面からもこのような拡散経路が示唆された (Fig. 2.20.g,h)。また、 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ および $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ に関しても BVE から $-\text{O1}-\text{O1}-$ および $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ 経路を介して円弧上に二次元に酸化物イオンが拡散することが示された (Fig. 2.21)。 YO_5 四角錐または ScO_5 四角錐の稜に沿った拡散経路は、立方ペロブスカイト型構造、ダブルペロブスカイト型構造および Dion-Jacobson 相の酸化物イオンの拡散経路と類似している^{31,46-52}。DFT 計算から見積もった $-\text{O1}-\text{O1}-$ 経路のエネルギー障壁 (0.67 eV) は $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ 経路のエネルギー障壁 (1.08 eV) よりも低いため、 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の主要な酸化物イオンの拡散経路は $-\text{O1}-\text{O1}-$ 経路であることを示唆された。DFT 計算から見積もった $-\text{O1}-\text{O1}-$ 経路のエネルギー障壁は σ_b^{AC} の活性化エネルギーと一致した。

2.5 結論と考察

本研究では金属酸塩化物では初となる酸化物イオン伝導性を持つ材料 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ を発見した。以下の理由から、これらの金属酸塩化物中の主要なキャリアは酸化物イオンであることが示された。(1) $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ の直流分極測定では、定電圧印可時に電流値が一定であった(Fig. 2.17, 2.18)。直流分極測定後の $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の EPMA 測定から、全ての元素がサンプル中に均一に分布していることが分かった(Fig. 2.19)。(2) 電解質領域での全電気伝導度は酸素分圧($P(\text{O}_2)$)に依存しない(Fig. 2.11)。(3) $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ は広いバンドギャップを持っている。(4) DFT 計算から Cl^- よりも O^{2-} の拡散のエネルギー障壁の方が低い。

$\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオンは主に $-\text{O1}-\text{O1}-$ 経路、さらに $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ 経路を介して YO_5 四角錐の稜に沿って $\text{Y}-\text{O}$ 距離を一定に保ちながら二次元的に拡散することを示した(Fig. 2.20)。ここで O1 はエクアトリアル(equatorial: 赤道面上の)酸素であり、O2 は頂点(apical)酸素である。 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ と $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の酸化物イオンも $-\text{O1}-\text{O1}-$ および $-\text{O2}-\text{O1}-\text{O2}-$ 経路を介して拡散する (Fig. 2.21)。この RP 相の金属酸塩化物の酸化物イオンの拡散経路は既知の層状ペロブスカイト酸化物などと類似しており、酸化物イオン伝導性層状ペロブスカイト酸化物の構造設計は、RP 相の酸化物イオン伝導性金属酸塩化物の構造設計に適用可能である。計算および実験から得られた $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ のエネルギー障壁および活

性化エネルギーは、最高クラスの酸化物イオン伝導体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ に匹敵する値である^{53,54}。したがって、 LaGaO_3 と同様に化学組成を変えるなどしてキャリアを導入することで、RP相の金属酸塩化物の酸化物イオン伝導が向上すると期待される。さらにいくつかのRP金属酸塩化物はRP酸化物よりも自由体積および格子体積が大きいいため、高い酸化物イオン伝導度を示すことが期待される(**Fig. 2.2**)。本研究からRP金属酸塩化物が新しいタイプの酸化物イオン伝導体として高いポテンシャルを秘めている事を示唆した。また酸塩化物だけでなく酸ハロゲン化物も酸化物イオン伝導体になる可能性があるため、本研究は酸ハロゲン化物の酸化物イオン伝導という新しい研究領域の第一歩である。

2.6 参考文献

- (1) Kageyama, H.; Hayashi, K.; Maeda, K.; Attfield, J. P.; Hiroi, Z.; Rondinelli, J. M.; Poeppelmeier, K. R. Expanding Frontiers in Materials Chemistry and Physics with Multiple Anions. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 772. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02838-4>.
- (2) Bréard, Y.; Michel, C.; Hervieu, M.; Raveau, B. A Mixed Valent Iron Oxycarbonate Closely Related to the $n = 3$ Member of the RP Series $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}(\text{CO}_3)_x\text{O}_{10-4x-\delta}$. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10 (5), 1043–1045. <https://doi.org/10.1039/b000814l>.
- (3) Imanaka, N.; Okamoto, K.; Adachi, G. Water-Insoluble Lanthanum Oxychloride- Based Solid Electrolytes with Ultra-High Chloride Ion Conductivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41 (20), 3890–3892. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021018\)41:20<3890::AID-ANIE3890>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021018)41:20<3890::AID-ANIE3890>3.0.CO;2-M)
- (4) Schmidt, A.; Lerch, M.; Eufinger, J. P.; Janek, J.; Tranca, I.; Islam, M. M.; Bredow, T.; Dolle, R.; Wiemhöfer, H. D.; Boysen, H.; Hölzel, M. Chlorine Ion Mobility in Cl-Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$): An Investigation Combining High-Temperature Neutron Powder Diffraction, Impedance Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. *Solid State Ionics* **2014**, 254, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.042>.
- (5) Hu, X.; Chen, F.; Wang, S.; Ru, Q.; Chu, B.; Wei, C.; Shi, Y.; Ye, Z.; Chu, Y.; Hou, X.; Sun, L. Electrochemical Performance of $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ as a New Anode Material in Aqueous Chloride-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (9), 9144–9148. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21652>.
- (6) Gao, P.; Zhao, X.; Zhao-Karger, Z.; Diemant, T.; Behm, R. J.; Fichtner, M. Vanadium Oxychloride/Magnesium Electrode Systems for Chloride Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (24), 22430–22435. <https://doi.org/10.1021/am5064266>.
- (7) Nunotani, N.; Misran, M. R. I. Bin; Inada, M.; Uchiyama, T.; Uchimoto, Y.; Imanaka, N.

Structural Environment of Chloride Ion-conducting Solids Based on Lanthanum Oxychloride. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, *103* (1), 297–303. <https://doi.org/10.1111/jace.16727>.

- (8) Squires, A. G.; Dean, J. M.; Morgan, B. J. Aliovalent Doping Strategies for Enhancing Ionic Conductivity in Li_3OCl Solid Electrolytes : A First-Principles Assessment. **2021**. <https://doi.org/10.33774/chemrxiv-2021-hzrls>.
- (9) Saito, M.; Arima, H.; Shoji, M.; Kizuki, Y.; Munakata, H.; Kanamura, K.; Kajihara, K. Solid-State Rechargeable Lithium Metal Battery with $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ -Based Water-Resistant Lithium-Ion-Conducting Oxychloride Glass-Ceramic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (4), 040524. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf4b0>.
- (10) Orera, A.; Slater, P. R. New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 675–690. <https://doi.org/10.1021/cm902687z>.
- (11) Brett, D. J. L.; Atkinson, A.; Brandon, N. P.; Skinner, S. J. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (8), 1568. <https://doi.org/10.1039/b612060c>.
- (12) Zhen, Y. S.; Goodenough, J. B. Oxygen-Ion Conductivity in $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$. *Mater. Res. Bull.* **1990**, *25* (6), 785–790. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90207-I](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90207-I).
- (13) Shilova, Y. A.; Patrakeev, M. V.; Mitberg, E. B.; Leonidov, I. A.; Kozhevnikov, V. L.; Poeppelmeier, K. R. Order–Disorder Enhanced Oxygen Conductivity and Electron Transport in Ruddlesden–Popper Ferrite-Titanate $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6+\delta}$. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168* (1), 275–283. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9722>.
- (14) Nuansaeng, S.; Yashima, M.; Matsuka, M.; Ishihara, T. Mixed Conductivity, Nonstoichiometric Oxygen, and Oxygen Permeation Properties in Co-Doped $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (40), 11324–11331. <https://doi.org/10.1002/chem.201003644>.
- (15) Miyoshi, S.; Furuno, T.; Sangoanruang, O.; Matsumoto, H.; Ishihara, T. Mixed Conductivity and Oxygen Permeability of Doped Pr_2NiO_4 -Based Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (1), B57. <https://doi.org/10.1149/1.2387103>.

- (16) Yashima, M.; Yamada, H.; Nuansaeng, S.; Ishihara, T. Role of Ga^{3+} and Cu^{2+} in the High Interstitial Oxide-Ion Diffusivity of Pr_2NiO_4 -Based Oxides: Design Concept of Interstitial Ion Conductors through the Higher-Valence d 10 Dopant and Jahn-Teller Effect. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4100–4113. <https://doi.org/10.1021/cm3021287>.
- (17) Yashima, M.; Enoki, M.; Wakita, T.; Ali, R.; Matsushita, Y.; Izumi, F.; Ishihara, T. Structural Disorder and Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Doped Pr_2NiO_4 -Based Mixed Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (9), 2762–2763. <https://doi.org/10.1021/ja711478h>.
- (18) Kharton, V. V.; Viskup, A. P.; Naumovich, E. N.; Marques, F. M. B. Ionic Transport in Oxygen-Hyperstoichiometric Phases with K_2NiF_4 -Type Structure. *Solid State Ionics* **2001**, *143* (3–4), 337–353. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00876-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00876-1).
- (19) Kharton, V. V.; Viskup, A. P.; Naumovich, E. N.; Marques, F. M. B. Oxygen Ion Transport in La_2NiO_4 -Based Ceramics. **1999**. <https://doi.org/10.1039/A903276B>.
- (20) Skinner, S.; Kilner, J. A. Oxygen Diffusion and Surface Exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics* **2000**, *135* (1–4), 709–712. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00388-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00388-X).
- (21) Besara, T.; Ramirez, D. C.; Sun, J.; Falb, N. W.; Lan, W.; Neu, J. N.; Whalen, J. B.; Singh, D. J.; Siegrist, T. Synthesis and Crystal Structure of the Layered Lanthanide Oxychlorides $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (4), 1727–1734. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02265>.
- (22) Tsujimoto, Y.; Sathish, C. I.; Matsushita, Y.; Yamaura, K.; Uchikoshi, T. New Members of Layered Oxychloride Perovskites with Square Planar Coordination: $\text{Sr}_2\text{MO}_2\text{Cl}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$) and $\text{Ba}_2\text{PdO}_2\text{Cl}_2$. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (44), 5915–5918. <https://doi.org/10.1039/c4cc01422g>.
- (23) Romero, F. D.; Hayward, M. A. Structure and Magnetism of the Topotactically Reduced Oxychloride $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (9), 5325–5331. <https://doi.org/10.1021/ic300258f>.

- (24) Su, Y.; Tsujimoto, Y.; Miura, A.; Asai, S.; Avdeev, M.; Ogino, H.; Ako, M.; Belik, A. A.; Masuda, T.; Uchikoshi, T.; Yamaura, K. A Layered Wide-Gap Oxyhalide Semiconductor with an Infinite ZnO_2 Square Planar Sheet: $\text{Sr}_2\text{ZnO}_2\text{Cl}_2$. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (27), 3826–3829. <https://doi.org/10.1039/C7CC01011G>.
- (25) Tsujimoto, Y.; Yamaura, K.; Uchikoshi, T. Extended Ni(III) Oxyhalide Perovskite Derivatives: $\text{Sr}_2\text{NiO}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (17), 10211–10216. <https://doi.org/10.1021/ic402008n>.
- (26) Xia, Q. X.; Shinde, N. M.; Yun, J. M.; Zhang, T.; Mane, R. S.; Mathur, S.; Kim, K. H. Bismuth Oxychloride/MXene Symmetric Supercapacitor with High Volumetric Energy Density. *Electrochim. Acta* **2018**, 271, 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.168>.
- (27) Berdonosov, P. S.; Stefanovitch, S. Y.; Dolgikh, V. A. A New Bismuth–Selenium Oxychloride, BiSeO_3Cl : Crystal Structure and Dielectric and Nonlinear Optical Properties. *J. Solid State Chem.* **2000**, 149 (2), 236–241. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8519>.
- (28) Iwasa, Y.; Su, Y.; Tsuchiya, Y.; Tatsuda, M.; Kishio, K.; Yanagida, T.; Takada, F.; Nishio, T.; Tsujimoto, Y.; Fujii, K.; Yashima, M.; Ogino, H. Synthesis, Structure, and Luminescence Properties of Layered Oxychloride $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8 (48), 17162–17168. <https://doi.org/10.1039/D0TC04415F>.
- (29) Ali, R.; Yashima, M.; Izumi, F. Diffusion Path of Oxide Ions in an Oxide Ion Conductor $\text{La}_{0.64}(\text{Ti}_{0.92}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_{2.99}$ with a Double Perovskite-Type Structure. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (13), 3260–3264. <https://doi.org/10.1021/cm070321a>.
- (30) Yashima, M.; Sirikanda, N.; Ishihara, T. Crystal Structure, Diffusion Path, and Oxygen Permeability of a Pr_2NiO_4 -Based Mixed Conductor $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (7), 2385–2392. <https://doi.org/10.1021/ja909820h>.
- (31) Yashima, M.; Nomura, K.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y.; Chitose, N.; Adachi, K. Conduction

- Path and Disorder in the Fast Oxide-Ion Conductor $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{2.8}$. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380 (3–4), 391–396. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.08.121>.
- (32) Ali, R.; Yashima, M.; Matsushita, Y.; Yoshioka, H.; Izumi, F. Crystal Structure and Electron Density in the Apatite-Type Ionic Conductor $\text{La}_{9.71}(\text{Si}_{5.81}\text{Mg}_{0.18})\text{O}_{26.37}$. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182 (10), 2846–2851. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.053>.
- (33) Cook, R.; Sammells, A. On the Systematic Selection of Perovskite Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Fuel Cells. *Solid State Ionics* **1991**, 45 (3–4), 311–321. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90167-A](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90167-A).
- (34) Oishi, R.; Yonemura, M.; Nishimaki, Y.; Torii, S.; Hoshikawa, A.; Ishigaki, T.; Morishima, T.; Mori, K.; Kamiyama, T. Rietveld Analysis Software for J-PARC. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2009**, 600 (1), 94–96. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.056>.
- (35) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi* **1996**, 15 (2), 627–637.
- (36) Irvine, J.; Sinclair, D.; West, A. Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* **1990**, 2 (3), 132–138. <https://doi.org/093S-9648~90/0303-0132>.
- (37) Chen, H.; Wong, L. L.; Adams, S. SoftBV – a Software Tool for Screening the Materials Genome of Inorganic Fast Ion Conductors. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2019**, 75 (1), 18–33. <https://doi.org/10.1107/S2052520618015718>.
- (38) Adams, S. Modelling Ion Conduction Pathways by Bond Valence Pseudopotential Maps. *Solid State Ionics* **2000**, 136–137, 1351–1361. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00576-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00576-2).
- (39) Avdeev, M.; Sale, M.; Adams, S.; Rao, R. P. Screening of the Alkali-Metal Ion Containing Materials from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) for High Ionic Conductivity Pathways Using the Bond Valence Method. *Solid State Ionics* **2012**, 225, 43–46.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.014>.

- (40) Wong, L. L.; Phuah, K. C.; Dai, R.; Chen, H.; Chew, W. S.; Adams, S. Bond Valence Pathway Analyzer—An Automatic Rapid Screening Tool for Fast Ion Conductors within SoftBV. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (2), 625–641. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03893>.
- (41) Yashima, M. Invited Review: Some Recent Developments in the Atomic-Scale Characterization of Structural and Transport Properties of Ceria-Based Catalysts and Ionic Conductors. *Catal. Today* **2015**, *253*, 3–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.034>.
- (42) Su, Y.; Tsujimoto, Y.; Fujii, K.; Tatsuta, M.; Oka, K.; Yashima, M.; Ogino, H.; Yamaura, K. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Layered Perovskite Scandium Oxychlorides: $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, and $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (9), 5615–5623. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00573>.
- (43) Manthiram, A.; Prado, F.; Armstrong, T. Oxygen Separation Membranes Based on Intergrowth Structures. *Solid State Ionics* **2002**, *152–153*, 647–655. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00404-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00404-6).
- (44) Sirikanda, N.; Matsumoto, H.; Ishihara, T. Effects of Rock-Salt Layer on Electronic and Oxide Ionic Mixed Conductivity in Strontium Titanate, $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *Solid State Ionics* **2010**, *181* (5–7), 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.12.014>.
- (45) Brese, N. E.; O’Keeffe, M. Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *47* (2), 192–197. <https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>.
- (46) Chen, Y.-C.; Yashima, M.; Peña-Martínez, J.; Kilner, J. A. Experimental Visualization of the Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Layered Perovskite-Type Cobaltite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (13), 2638–2641. <https://doi.org/10.1021/cm4010618>.
- (47) Chen, Y.; Yashima, M.; Ohta, T.; Ohoyama, K.; Yamamoto, S. Crystal Structure, Oxygen Deficiency, and Oxygen Diffusion Path of Perovskite-Type Lanthanum Cobaltites

$\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (8), 5246–5254.

<https://doi.org/10.1021/jp210271n>.

- (48) Yashima, M. Crystal Structures, Structural Disorders and Diffusion Paths of Ionic Conductors from Diffraction Experiments. *Solid State Ionics* **2008**, *179* (21–26), 797–803.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.099>.
- (49) Yashima, M. Neutron Diffraction Study of the Perovskite-Type Lanthanum Cobaltite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ at 1260 °C and 394 °C. *Solid State Ionics* **2008**, *178* (39–40), 1939–1943. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.032>.
- (50) Yashima, M.; Tsuji, T. Structural Investigation of the Cubic Perovskite-Type Doped Lanthanum Cobaltite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ at 1531 K: Possible Diffusion Path of Oxygen Ions in an Electrode Material. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40* (6), 1166–1168.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807048637>.
- (51) Zhang, W.; Fujii, K.; Niwa, E.; Hagihara, M.; Kamiyama, T.; Yashima, M. Oxide-Ion Conduction in the Dion–Jacobson Phase $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1224.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15043-z>.
- (52) Zhang, W.; Fujii, K.; Ishiyama, T.; Kandabashi, H.; Yashima, M. Dion–Jacobson-Type Oxide-Ion Conductor $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$ without Phase Transitions. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (47), 25085–25093. <https://doi.org/10.1039/D0TA06135B>.
- (53) Gao, R.; Jain, A. C. P.; Pandya, S.; Dong, Y.; Yuan, Y.; Zhou, H.; Dedon, L. R.; Thoréton, V.; Saremi, S.; Xu, R.; Luo, A.; Chen, T.; Gopalan, V.; Ertekin, E.; Kilner, J.; Ishihara, T.; Perry, N. H.; Trinkle, D. R.; Martin, L. W. Designing Optimal Perovskite Structure for High Ionic Conduction. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (1), 1905178. <https://doi.org/10.1002/adma.201905178>.
- (54) Huang, K.; Tichy, R. S.; Goodenough, J. B. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 : I, Phase Relationships and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *75* (190693), 2565.

- (55) Yaguchi, H.; Fujii, K.; Tsuchiya, Y.; Ogino, H.; Tsujimoto, Y.; Yashima, M. Ruddlesden–Popper Oxychlorides $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, and $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$: First Examples of Oxide-Ion-Conducting Oxychlorides. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5 (1), 295–304.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02828>.

2.7 図表

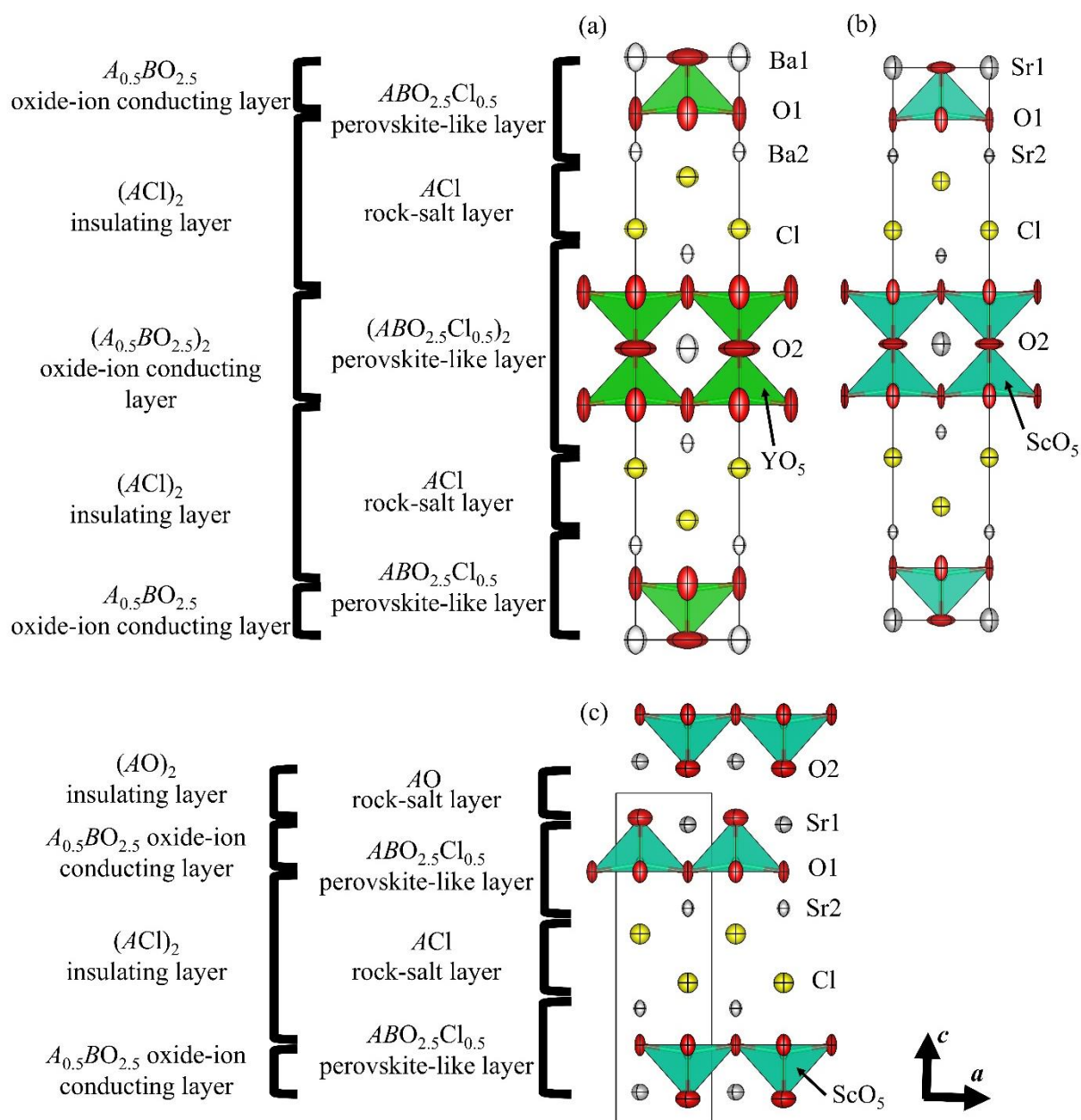


Fig. 2.2. Crystal structures of the tetragonal (a) $I4/mmm$ $n = 2$ Ruddlesden-Popper (RP) phase $Ba_3Y_2O_5Cl_2$, (b) $I4/mmm$ $n = 2$ RP phase $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ and (c) $P4/mmm$ $n = 1$ RP phase $SrScO_3Cl$. Red, yellow, grey and white ellipsoids, light green and green polyhedra, stand for O, Cl, Sr and Ba atoms, ScO_5 and YO_5 polyhedra, respectively. The solid lines represent the unit cell. Thermal ellipsoids are drawn at the 99% probability level. The crystal structures were depicted with the crystal data reported in our previous works.^{28,42} Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

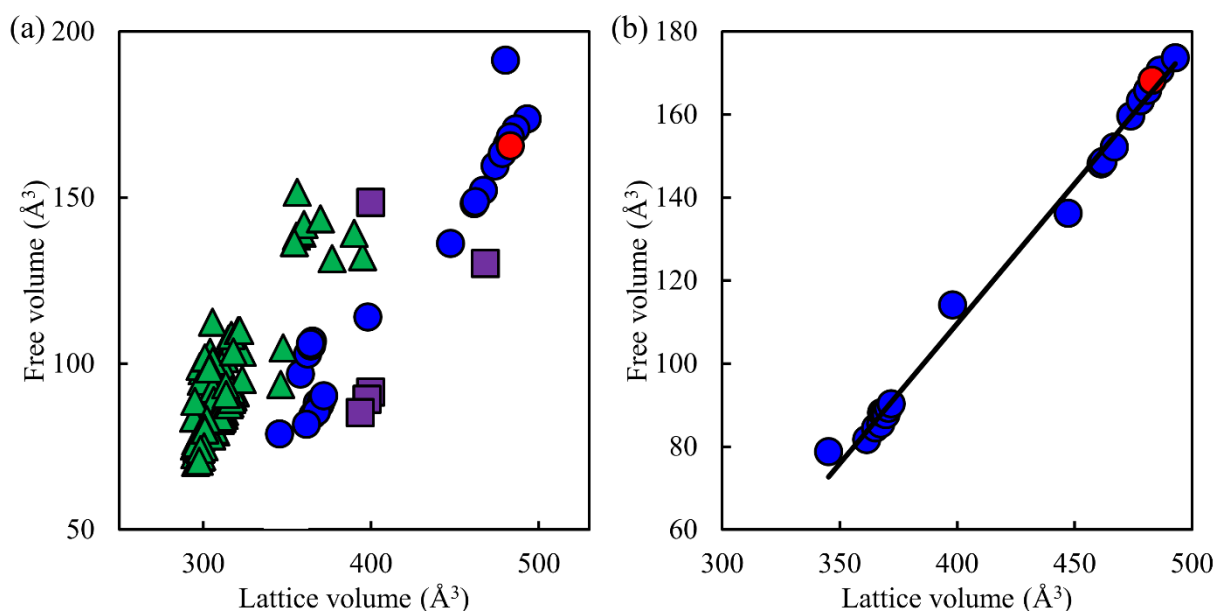


Fig. 2.3. (a) Relationship between the free volume and lattice volume of $n = 2$ Ruddlesden–Popper (RP) phases. $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (red circle), $n = 2$ RP oxychlorides (blue circles), $n = 2$ RP oxides (green triangles) and other $n = 2$ RP compounds (purple squares). The free volumes of $n = 2$ RP oxychlorides $\text{Ba}_3B_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($B = \text{Tl, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y}$) are larger than those of all the known RP oxides. (b) Relationship between the free volume and lattice volume of RP $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (red circle) and $n = 2$ RP $A_3B_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($A = \text{Ba, Sr, Ca, B = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In, Sc, Fe, Co}$) (blue circles). In the $n = 2$ RP $A_3B_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($A = \text{Ba, Sr, Ca, B = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In, Sc, Fe, Co}$), the free volume linearly increases with an increase of lattice volume (panel (b)). The inorganic crystal structure database, ICSD version 4.5.0 was used.³ Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

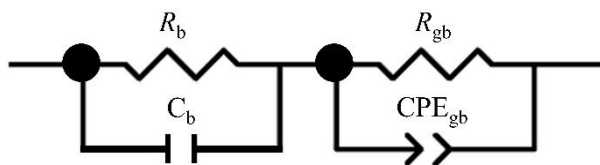


Fig. 2.4. Equivalent circuit used to fit the impedance spectroscopy data. R , C and CPE denote a resistor, a capacitor and a constant phase element, respectively, where the subscripts b and gb stand for bulk and grain boundary, respectively. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

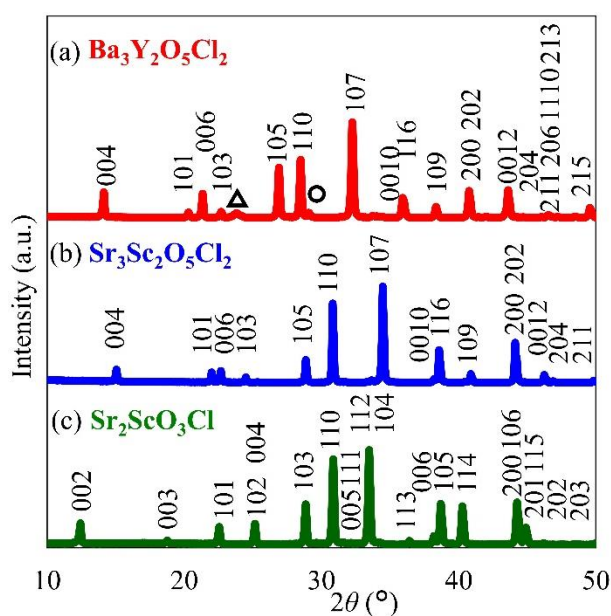


Fig. 2.5. A part of $\text{Cu } K\alpha$ X-ray powder diffraction patterns of (a) $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (red), (b) $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (blue) and (c) $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ (green) at 20 °C. The open circle represents Y_2O_3 impurity and open triangle denotes BaCO_3 impurity. hkl stands for the refraction index. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

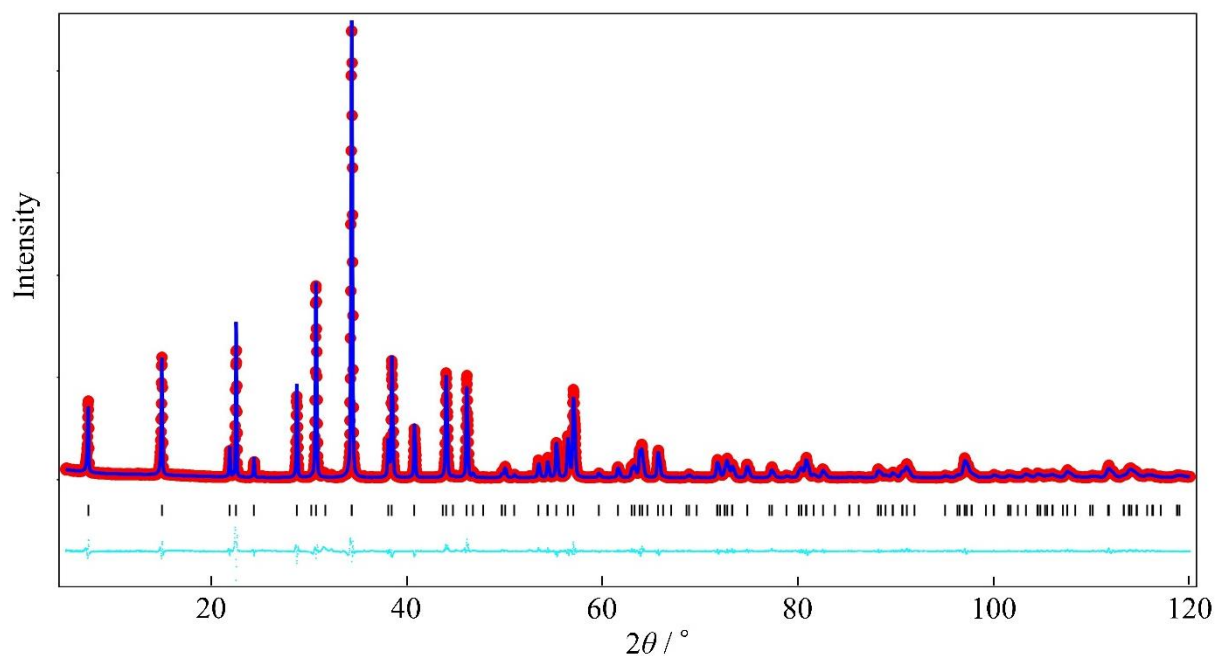


Fig. 2.6. Rietveld pattern for X-ray powder diffraction data of $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, showing the experimental data (Red closed circles), calculated intensities (blue solid line) and difference pattern (light blue dots). Black tick marks denote calculated Bragg peak positions of tetragonal $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

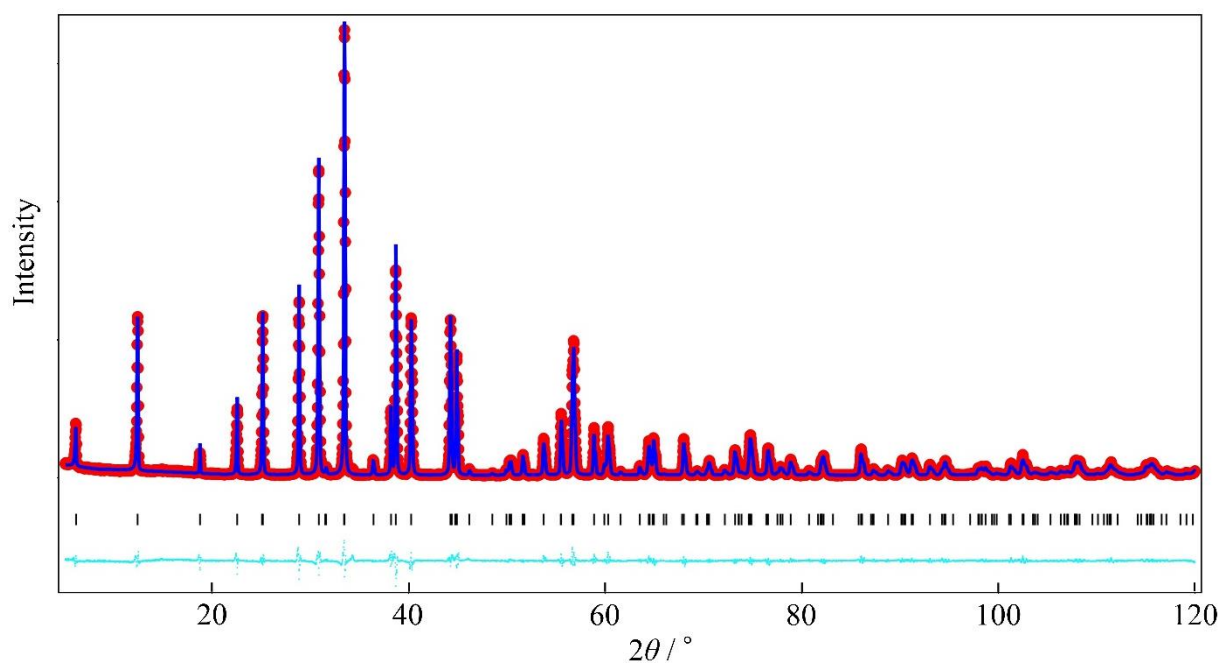


Fig. 2.7. Rietveld pattern for X-ray powder diffraction data of $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$, showing the experimental data (Red closed circles), calculated intensities (blue solid line) and difference pattern (light blue dots). Black tick marks denote calculated Bragg peak positions of tetragonal $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

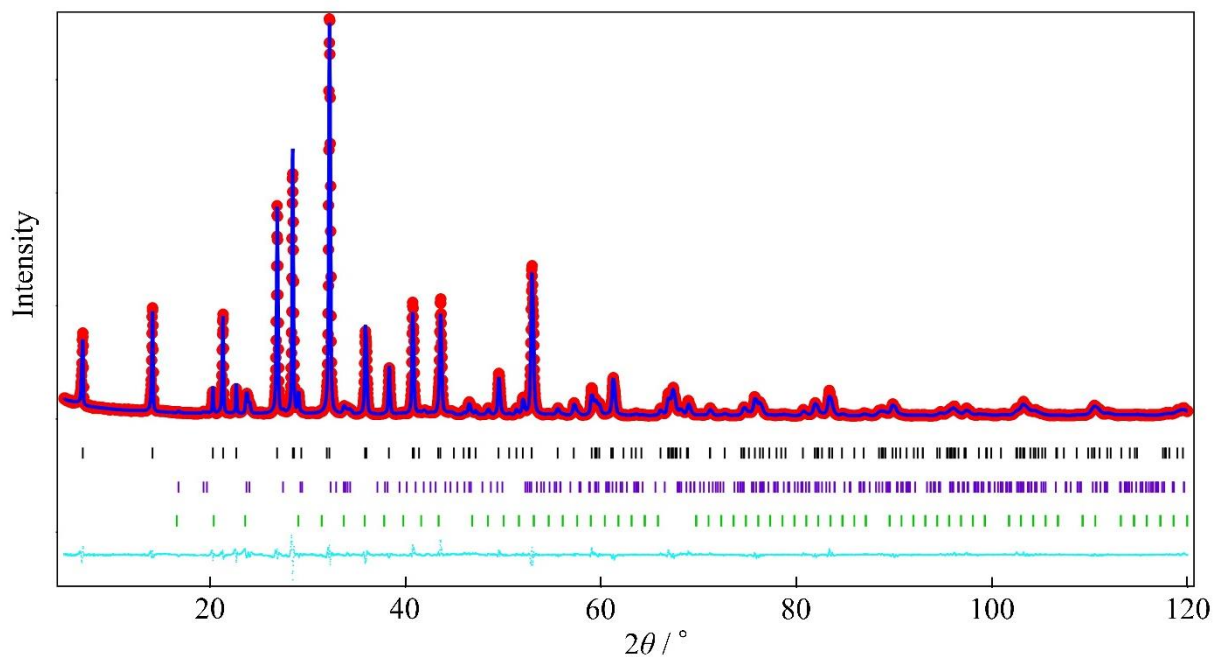


Fig. 2.8. Rietveld pattern for X-ray powder diffraction data of $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, showing the experimental data (Red closed circles), calculated intensities (blue solid line) and difference pattern (light blue dots). Black, green and purple tick marks denote calculated Bragg peak positions of tetragonal $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, BaCO_3 and Y_2O_3 , respectively. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵

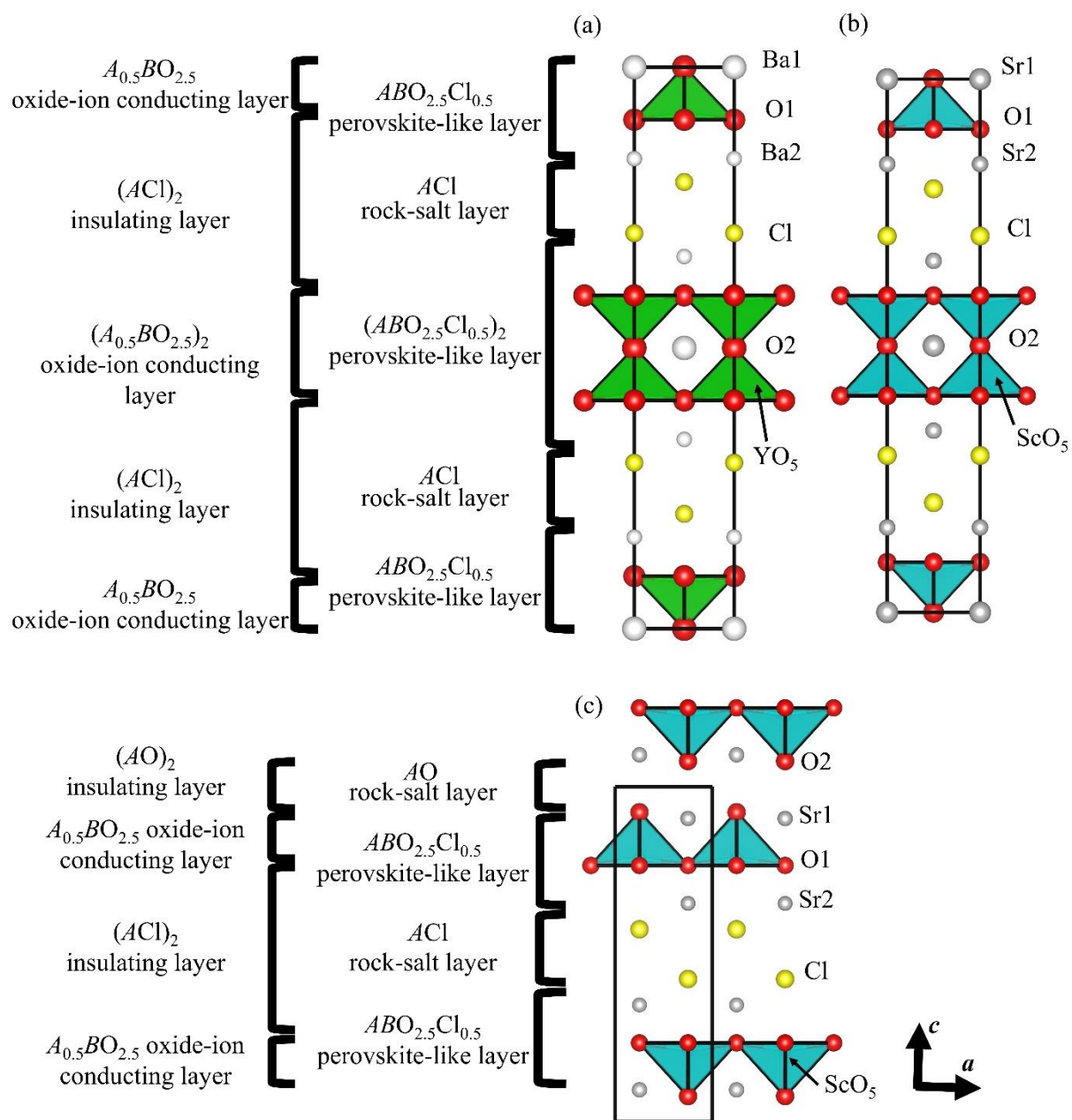


Fig. 2.9. Refined crystal structure of tetragonal (a) $I4/mmm$ $n = 2$ Ruddlesden-Popper (RP) $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, (b) $I4/mmm$ $n = 2$ RP $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ and (c) $P4/mmm$ $n = 1$ RP $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$. Red, yellow, grey and white spheres, light green and green polyhedra, stand for O, Cl, Sr, Ba, ScO_5 and YO_5 polyhedra, respectively. The solid lines represent the unit cell. Displacement spheres are drawn at the 99% probability level. The polyhedral volumes of YO_5 for $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, ScO_5 for $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ and ScO_5 for $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ are $3.4578(16) \text{ \AA}^3$, $2.8071(12) \text{ \AA}^3$ and $2.758(4) \text{ \AA}^3$, respectively. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

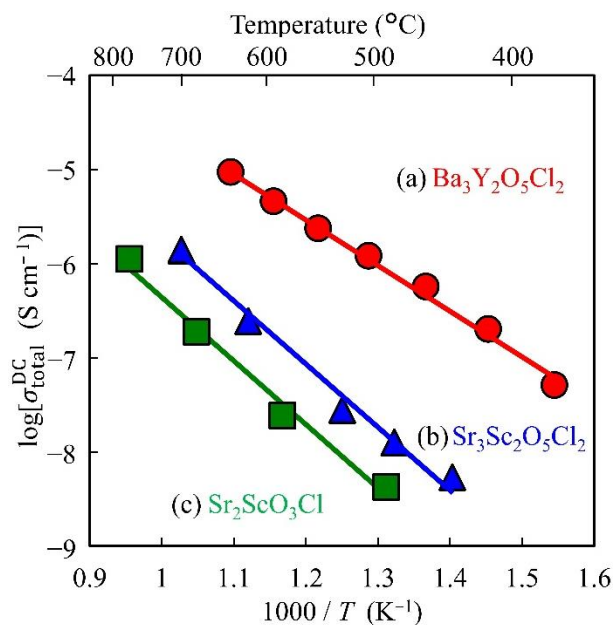


Fig. 2.10. Arrhenius plots of total DC electrical conductivities $\sigma_{\text{total}}^{\text{DC}}$ of (a) Ba₃Y₂O₅Cl₂ (red closed circles and solid line), (b) Sr₃Sc₂O₅Cl₂ (blue closed triangles and solid line), and (c) Sr₂ScO₃Cl (green closed squares and solid line) in dry air. Activation energies for $\sigma_{\text{total}}^{\text{DC}}$ of Ba₃Y₂O₅Cl₂, Sr₃Sc₂O₅Cl₂ and Sr₂ScO₃Cl were 0.96(3), 1.32(6) and 1.34(10) eV, respectively. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

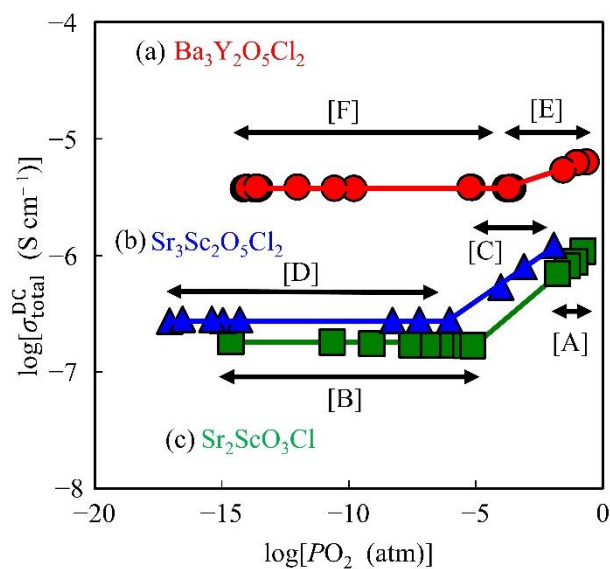


Fig. 2.11. Oxygen partial pressure $P(\text{O}_2)$ dependence of the total DC electrical conductivity $\sigma_{\text{total}}^{\text{DC}}$ of (a) $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ at 702 °C (red closed circles and solid line), (b) $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ at 702 °C (blue closed triangles and solid line) and (c) $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ at 708 °C (green closed squares and solid line). [B], [D] and [F] denote the electrolyte domains. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

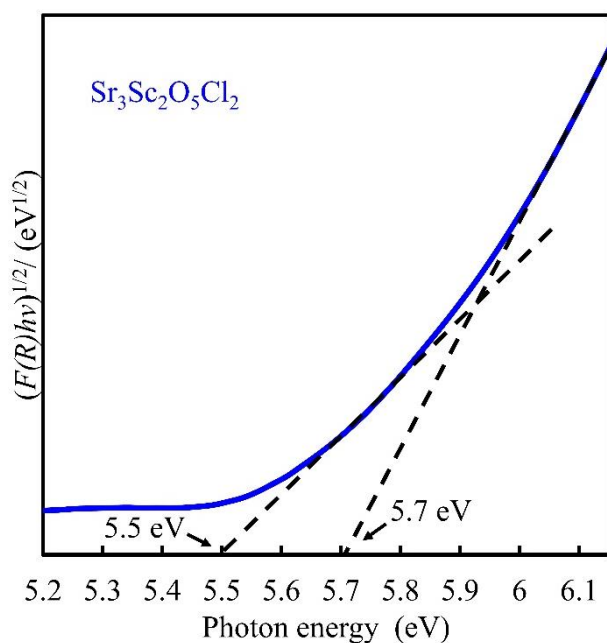


Fig. 2.12. Tauc plots for the indirect band gap of $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (blue solid line). The two interceptions of the straight lines on the energy axis give the values of $E_g - E_p$ and $E_g + E_p$, where E_g and E_p are optical band gap and phonon energy, respectively.⁴ The E_g value was determined to be 5.6 eV by taking the average of the two intercepts. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

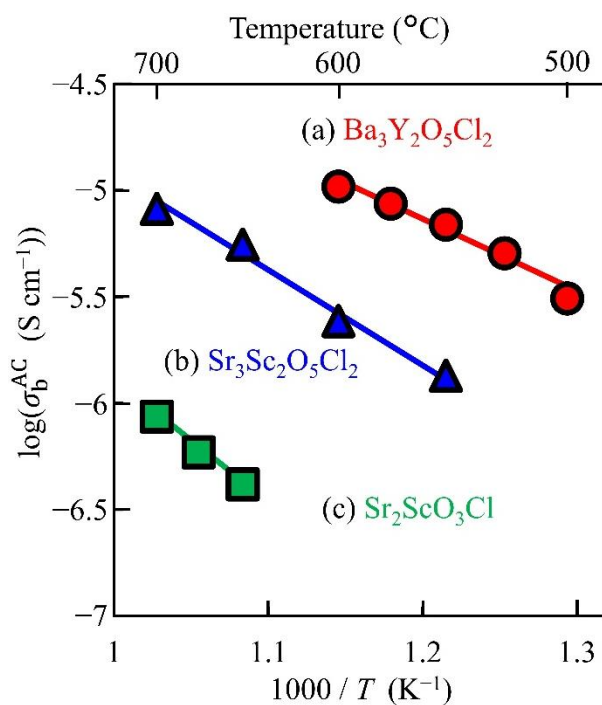


Fig. 2.13. Arrhenius plots of bulk conductivities σ_b^{AC} of (a) $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (red closed circles and solid line), (b) $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (blue closed triangles and solid line), and (c) $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ (green closed squares and solid line) in flowing dry N_2 gas. Activation energies of $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ and $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ were 0.69(7), 0.81(13) and 1.13(5) eV, respectively. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

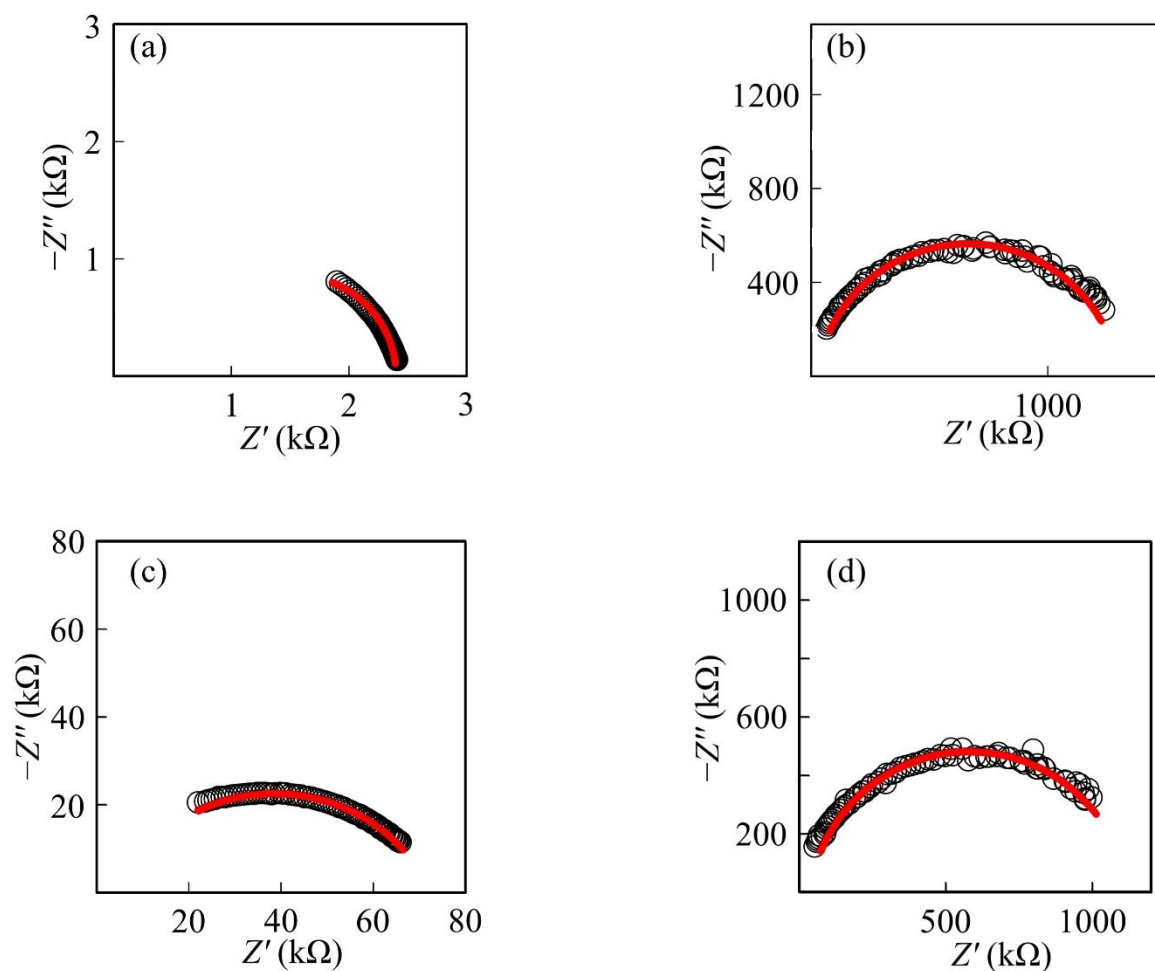


Fig. 2.14. Typical complex impedance plane plots recorded in flowing dry N₂ gas at (a) 650 °C for Ba₃Y₂O₅Cl₂, (b) 500 °C for Ba₃Y₂O₅Cl₂, (c) 700 °C for Sr₃Sc₂O₅Cl₂ and (d) 700 °C for Sr₂ScO₃Cl. The red line and black circles denote the fit to the data and experimental data, respectively. The equivalent circuit used to model the impedance data is shown in [Fig. 2.4](#). Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

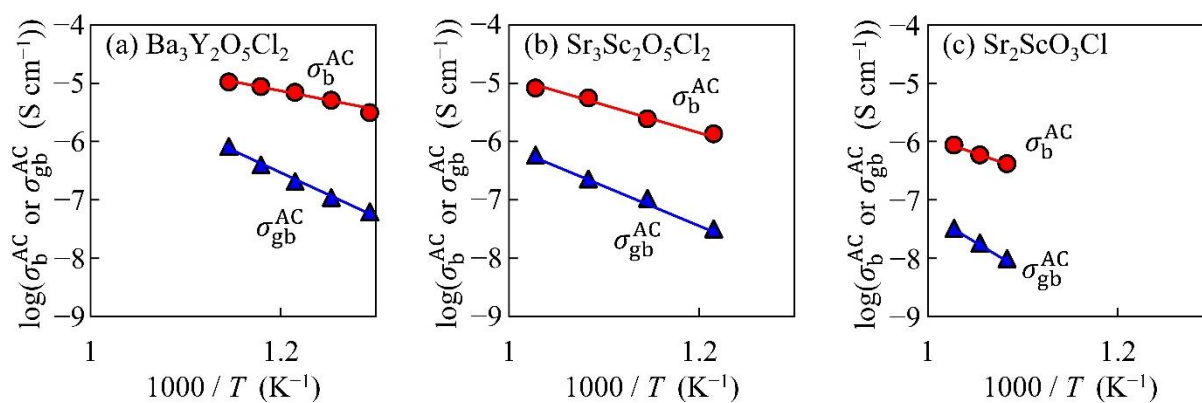


Fig. 2.15. Arrhenius plots of the bulk conductivity (red closed circles and red solid line, σ_b^{AC}) and grain-boundary conductivity (blue closed triangles and blue solid line, $\sigma_{\text{gb}}^{\text{AC}}$) in flowing dry N_2 gas of (a) $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, (b) $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ and (c) $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$. Error bars are smaller than the size of the symbols.

Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

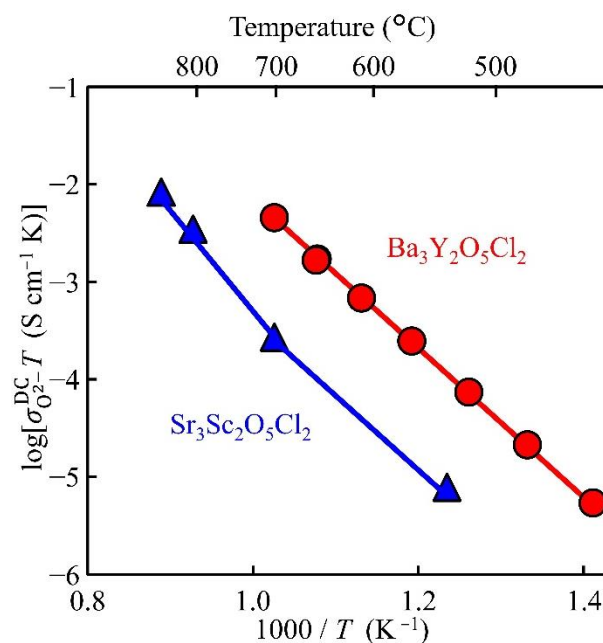


Fig. 2.16. Arrhenius plots of oxide-ion conductivities $\sigma_{\text{O}_2^-}^{\text{DC}} T$ of $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (red closed circles and solid line) and $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (blue closed triangles and solid line). $\sigma_{\text{O}_2^-}^{\text{DC}}$ was measured in electrolyte domains. The activation energies of $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ in the temperature range from 435 to 702 °C were 1.490(9) eV. The activation energies of $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ in the temperature ranges from 702 to 854 °C and from 538 to 702 °C were 1.94(9) and 1.73 eV, respectively. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

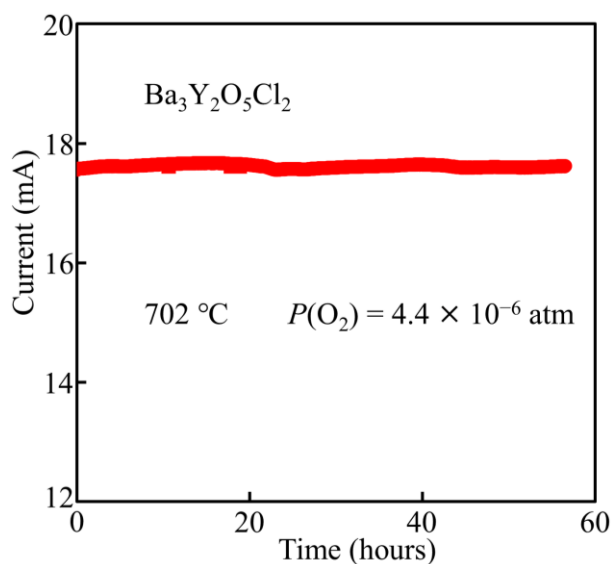


Fig. 2.17. Time dependence of DC current for 100 mV constant voltage in $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ at $702\text{ }^\circ\text{C}$ and $P(\text{O}_2) = 4.4 \times 10^{-6}\text{ atm}$ (red solid line). Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

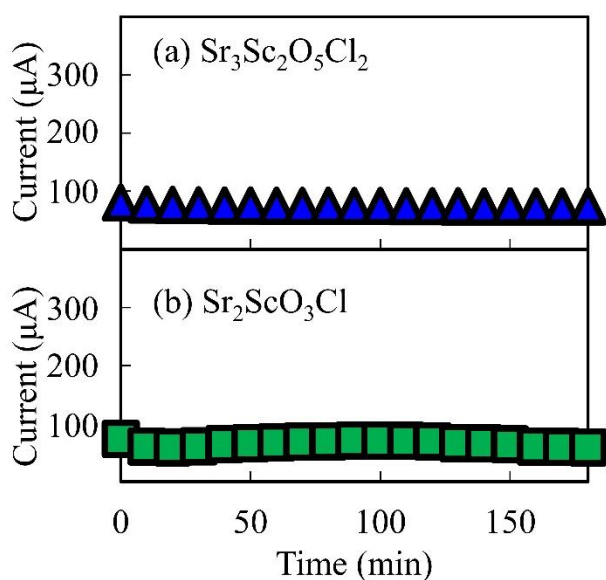


Fig. 2.18. Time dependence of DC current for 100 mV constant voltage in (a) $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (blue closed triangles) and (b) $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ (green closed squares) at $700\text{ }^\circ\text{C}$ in flowing dry N_2 gas. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

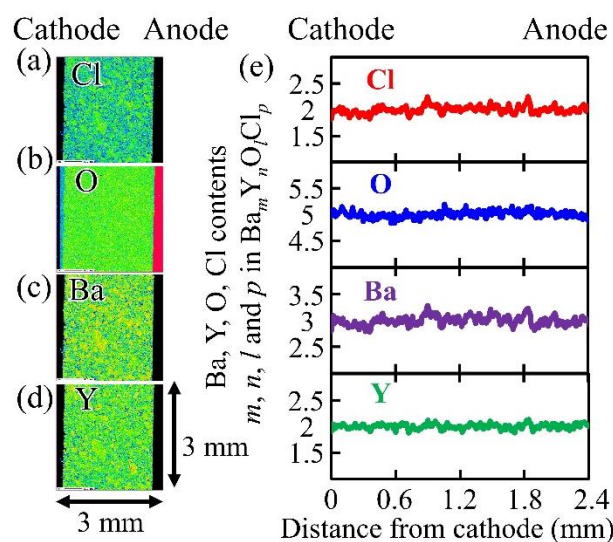


Fig. 2.19. Electron probe microscopic analysis (EPMA) of the cross-section for $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ after the DC polarization measurements. (a–d) EPMA measurements of (a) Cl, (b) O, (c) Ba and (d) Y. (e) The profiles of different elements for $\text{Ba}_m\text{Y}_n\text{O}_l\text{Cl}_p$. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

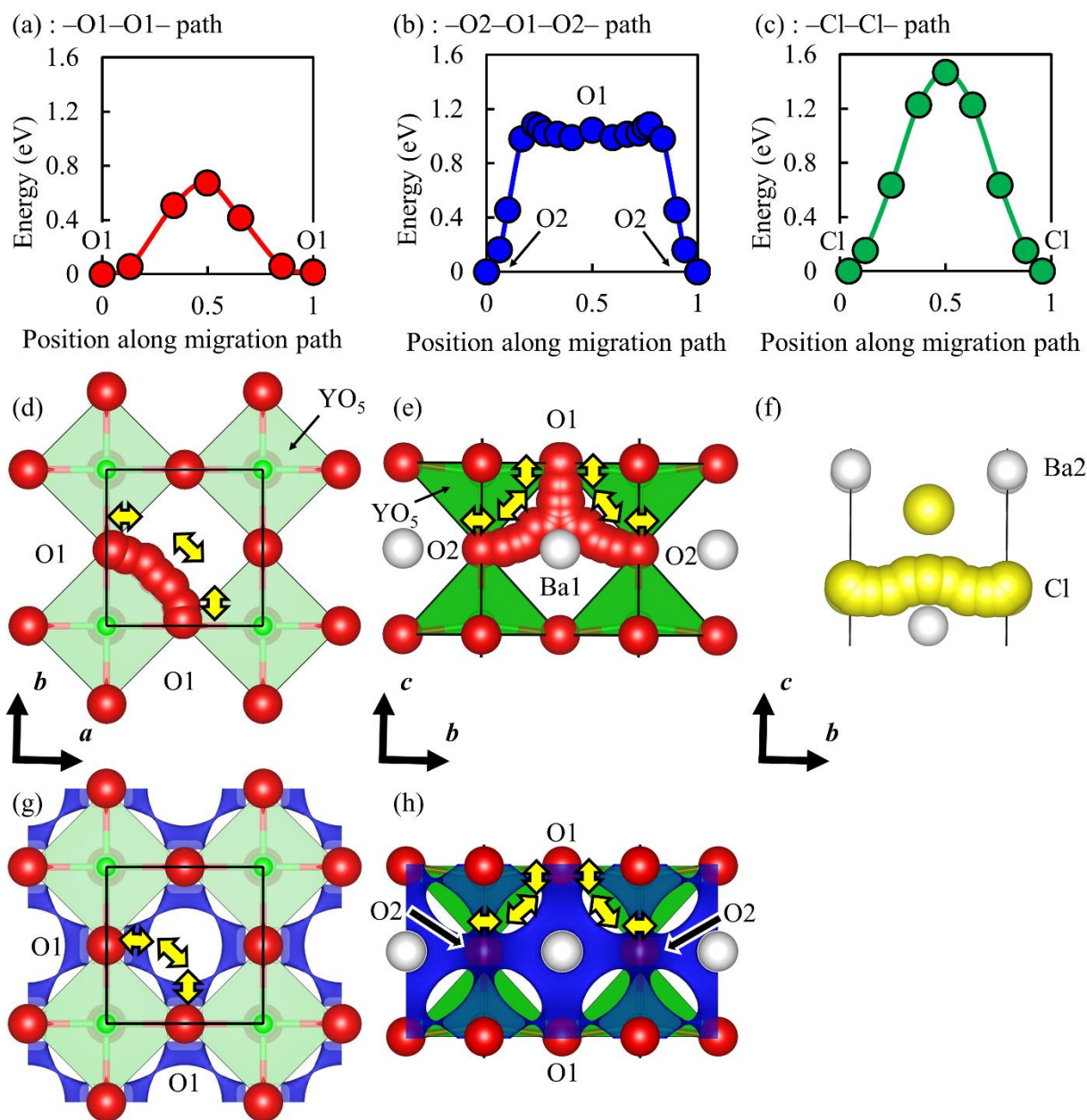


Fig. 2.20. Energy profiles of (a, b) oxide-ion and (c) chloride-ion migrations, and (d, e) oxide-ion migration paths, and (f) chloride-ion migration path in $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ obtained by the DFT calculations. (g, h) Bond-valence-based energy landscapes (blue isosurfaces) for a test oxide ion in $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ at the isosurface level of 2.67 eV. Crystal structure of $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ viewed (d, g) along the c axis ($0.0 \leq x \leq 1.0$; $0.0 \leq y \leq 1.0$; $0.55 \leq z \leq 0.6$) and (e, h) along the a axis ($0.0 \leq x \leq 1.0$; $0.0 \leq y \leq 1.0$; $0.4 \leq z \leq 0.6$). The black solid lines represent the unit cell. Red, green, white and yellow sphere denote the O, Y, Ba and Cl atoms, respectively. Green polyhedra denote the YO_5 . Yellow arrows denote diffusion

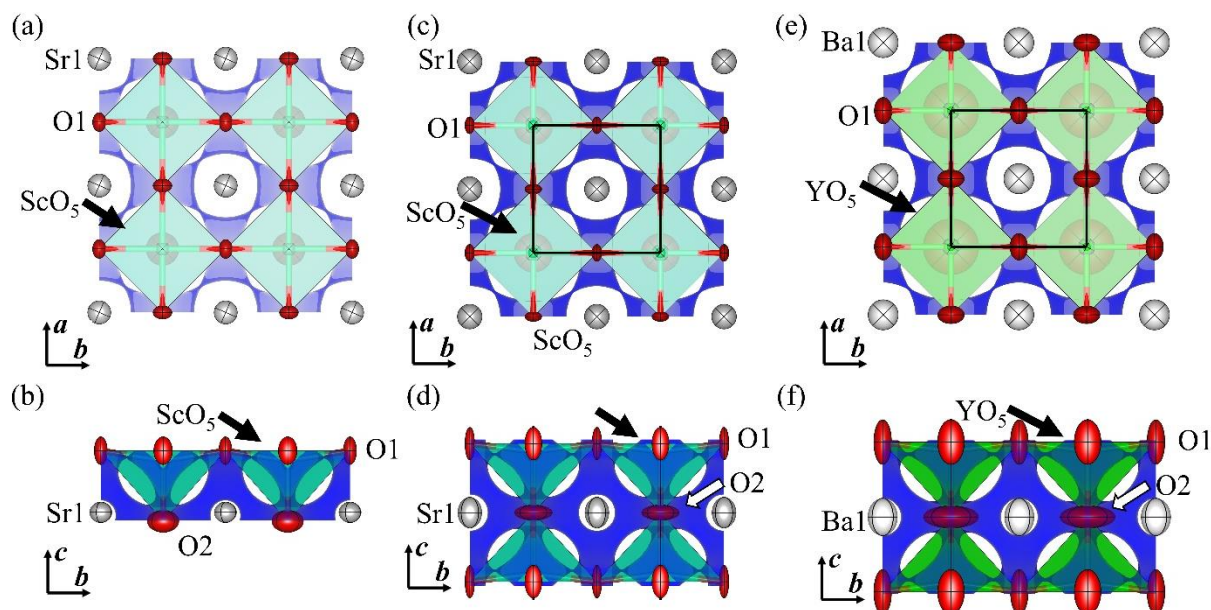


Fig. 2.21. Crystal structures and bond-valence-based energy landscapes for an oxide ion with blue isosurfaces at 3.52 eV viewed (a) along the c axis and (b) along the b axis ($0.25 \leq x \leq 2.25$; $0.25 \leq y \leq 2.25$; $0.0749 \leq z \leq 0.235$) of $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$. Crystal structures and bond-valence-based energy landscapes for an oxide-ion with blue isosurfaces at 2.58 eV viewed (c) along the c axis and (d) along the a axis ($-0.5 \leq x \leq 1.5$; $-0.5 \leq y \leq 1.5$; $0.4 \leq z \leq 0.6$) of $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Crystal structures and bond-valence-based energy landscapes for an oxide-ion with blue isosurfaces at 2.67 eV viewed (e) along the c axis and (f) along the a axis ($-0.5 \leq x \leq 1.5$; $-0.5 \leq y \leq 1.5$; $0.4 \leq z \leq 0.6$) of $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. The black solid lines represent the unit cell. Red, grey and white ellipsoids, light green polyhedron and green polyhedron, stand for O, Sr, Ba, ScO_5 and YO_5 , respectively. Thermal ellipsoids are drawn at the 99% probability level. Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

Table. 2.1. Refined crystal parameters, bond valence sum (BVS) and reliability factors in the Rietveld analyses of $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.^a

Site Atom label	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)^b$	BVS
Sr1	0	0	0	0.0208(2)	1.18
Sr2	0	0	0.159230(15)	0.01182(12)	2.15
Sc	0	0	0.41655(3)	0.0057(2)	3.11
O1	0.5	0	0.09389(6)	0.0152(5)	1.87
O2	0	0	0.5	0.0187(11)	1.93
Cl	0	0	0.29425 (4)	0.0157(3)	1.13

^aCrystal system: tetragonal, space group: $I4/mmm$, lattice parameters: $a = 4.107590(13) \text{ \AA}$, $c = 23.58485(7) \text{ \AA}$, $R_{\text{wp}} = 0.1022$, $R_{\text{B}} = 0.0418$, and $R_{\text{F}} = 0.0289$. ^bIsotropic atomic displacement parameter.

Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

Table. 2.2. Refined crystal parameters, bond valence sum (BVS) and reliability factors in the Rietveld analyses of Sr₂ScO₃Cl.^a

Site Atom label	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} (Å ²) ^b	BVS
Sr1	0.25	0.25	0.09508(2)	0.00922(13)	1.50
Sr2	0.25	0.25	0.34853(3)	0.00859(15)	2.12
Sc	0.75	0.75	0.21473(5)	0.0065(3)	3.15
O1	0.75	0.25	0.23523(9)	0.0117(5)	1.97
O2	0.75	0.75	0.07646(15)	0.0132(7)	1.70
Cl	0.75	0.75	0.42582(7)	0.0132(3)	1.14

^aCrystal system: tetragonal, space group: *P4/nmm*, lattice parameters: *a* = 4.081376(12) Å, *c* = 14.08987(4) Å, *R*_{wp} = 0.0937, *R*_B = 0.0351, and *R*_F = 0.0262. ^bIsotropic atomic displacement parameter.

Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

Table. 2.3. Refined crystal parameters, bond valence sum (BVS) and reliability factors in the Rietveld analyses of Ba₃Y₂O₅Cl₂.^a

Site Atom label	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} (Å ²) ^b	BVS
Ba1	0	0	0	0.0259(3)	1.08
Ba2	0	0	0.16292(2)	0.0143(16)	1.98
Y	0.5	0.5	0.08483(2)	0.0046(2)	3.29
O1	0.5	0	0.09355(13)	0.0213(10)	1.81
O2	0.5	0	0	0.026(3)	1.96
Cl	0.5	0.5	0.20439(8)	0.0141(5)	1.20

^aCrystal system: tetragonal, space group: *I4/mmm*, lattice parameters: *a* = 4.415582(17) Å, *c* = 24.84521(11) Å, *R*_{wp} = 0.0785, *R*_B = 0.0379, and *R*_F = 0.0296. ^bIsotropic atomic displacement parameter.

Copyright © 2021 American Chemical Society.⁵⁵

謝辞

本研究を遂行し修士論文をまとめるに当たり、多くの方々にご助力頂きましたことを、心より感謝申し上げます。なかでも、研究に対する姿勢から解析の方針の立て方、考察の仕方、論文の書き方など全てにおいて長期にわたり熱意のあるご指導を下さりました、指導教員の八島正知教授に心から厚く御礼申し上げます。特に解析においては解析結果をより確からしいものにしようと、根気強くご教授くださいました。いつも快く相談に乗って下さり、多くの時間をかけてご教授下さいましたことを、深く感謝致します。本論文の審査にあたりまして、理学院化学系の腰原伸也教授、谷口耕治教授、前田和彦教授、沖本洋一准教授に御指導頂きました。厚く御礼申し上げます。

藤井孝太郎助教には結晶構造解析や回折実験をはじめとする多くの技術的なご指導をしていただきました。また、張文鋭特任助教には電気化学に関する指導・議論をしていただきました。お二人の日頃のご指導や議論は本研究を進める上で重要なものでした。心より感謝申し上げます。(公財) 高輝度光科学研究センター (JASRI) の河口彰吾博士、KEK の齊藤高志博士には放射光 X 線・中性子回折実験でお世話になりました。心より感謝申し上げます。産業技術総合研究所の荻野拓博士、国立研究開発法人物質・材料研究機構の辻本吉廣博士には金属酸塩化物についての議論や合成方法をご教授いただき、心より感謝申し

上げます。東北大学の津田健治教授、森川大輔助教には電子顕微鏡の測定、議論でお世話になりました。心より感謝申し上げます。東京工業大学オープンファシリティセンター分析部門の多田大博士には EPMA の測定および解析でお世話になりました。心より感謝申し上げます。八島研究室のメンバーの皆さまには解析等の技術的な指導や研究に関する議論のみならず、研究室外においても非常にお世話になりました。卒業された先輩方を含む全ての八島研究室のみなさまには心より感謝申し上げます。

研究業績

原著論文

本博士論文に係る原著論文

- Hiroshi Yaguchi, Kotaro Fujii, Yoshinori Tsuchiya, Hiraku Ogino, Yoshihiro Tsujimoto, and Masatomo Yashima “Ruddlesden–Popper Oxychlorides $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, and $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$: First Examples of Oxide-Ion-Conducting Oxychlorides” *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, **5**, 295–304
- 審査中 1 件

その他の原著論文

- Hiroshi Yaguchi, Kotaro Fujii and Masatomo Yashima “A new structure family of oxide-ion conductors based on BaGdInO_4 ” *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 8638–8647

国際学会・シンポジウム等における発表

- 「New Structure Family of Oxide-ion Conductors Based on BaGdInO₄」

Hiroshi Yaguchi, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima

The Power of Interfaces 2021、2021/04/21

- Ruddlesden–Popper Oxychlorides Ba₃Y₂O₅Cl₂, Sr₃Sc₂O₅Cl₂, and Sr₂ScO₃Cl: First Examples of Oxide-Ion-Conducting Oxychlorides

Hiroshi Yaguchi, Kotaro Fujii, Yoshinori Tsuchiya, Hiraku Ogino, Yoshihiro

Tsujimoto, Masatomo Yashima

2-4, International Core-to-Core Conference on Mixed Anion Research for Energy Conversion, 2022/1/27

国内学会・シンポジウム等における発表

- 新規層状酸塩化物の結晶構造とイオン伝導

矢口 寛, 宮澤雅大, 藤井孝太郎, 八島正知

2P04, 第38回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 大宮, 2022/9/8

- 新規層状酸塩化物の結晶構造とイオン伝導

矢口 寛, 宮澤雅大, 藤井孝太郎, 八島正知

P18-17, 複合アニオン化合物の創成と新機能 最終発表会, オンライン,
2022/3/18

- 酸塩化物で初めての酸化物イオン伝導体の発見 -大きな自由体積による低い活性化エネルギーの実現-

矢口 寛, 藤井孝太郎, 土屋 佳則, 荻野 拓, 辻本 吉廣, 八島正知

1P1-026, セラミックス協会 **2022** 年年会, オンライン, 2022/3/10

- 層状ペロブスカイト型酸塩化物の酸化物イオン伝導

矢口 寛, 藤井孝太郎, 土屋 佳則, 荻野 拓, 辻本 吉廣, 八島正知

1PL07, 日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム, オンライン,
2021/9/01

- 層状ペロブスカイト型酸塩化物の酸化物イオン伝導

矢口寛, 藤井孝太郎, 土屋佳則, 荻野拓, 辻本吉廣, 八島正知

1PB116, セラミックス協会 2021 年年会, オンライン, 2021/3/23-25

- 層状ペロブスカイト型酸塩化物の結晶構造と電気伝導

矢口寛, 藤井孝太郎, 荻野拓, 辻本吉廣, 八島正知

1P052, セラミックス協会 2020 年年会, 東京, 2020/3/18

- 層状ペロブスカイト型酸塩化物の結晶構造と電気伝導

矢口寛, 藤井孝太郎, 荻野拓, 辻本吉廣, 八島正知

新学術領域研究「複合アニオン」若手スクール, 茨城, 2020/1/15

- 新構造型酸化物イオン伝導体 BaGdInO_4 の発見 矢口寛, 藤井孝太郎, 八島正知 1D06, セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム, オンライン, 2020/9/2-4

受賞

- ポスター賞 (第 38 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、大宮)

特許

公開前のため詳細は書けませんが、1 件出願中です