

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ペロブスカイト関連構造を有する陰イオン導電体の合成、構造、電気化学特性
Title(English)	
著者(和文)	松井直喜
Author(English)	Naoki Matsui
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11401号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,荒井 創,北村 房男,和田 裕之,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11401号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	松井 直喜		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文では、ペロブスカイト関連構造におけるヒドリドイオン、酸化物イオン、フッ化物イオン導電体を開拓し、同一陽イオン骨格を有するこれら陰イオン導電体の系統的な評価を行った。陰イオン導電性に優れるペロブスカイト骨格において、陽イオンサイズの減少や、陰イオン空孔の多量導入、空孔の不規則配列化によりイオン導電率が向上することを見出した。本論文は、陰イオン導電体の合成と結晶構造、イオン導電特性の関係をまとめたものであり、日本語で記述され七章から構成される。

第一章では、イオン導電体開発の概要とイオン導電体の設計指針を説明し、ペロブスカイト関連構造の特徴とイオン導電特性について述べた。さらに、ヒドリドイオン、酸化物イオン、フッ化物イオン導電体に関する研究背景と位置づけを説明した上で、本研究の目的、意義について記述した。

第二章では、陰イオン導電体の合成手法と構造解析手法及び電気化学測定的手法について記述した。

第三章では、常圧下における自己フラックス法を用いた  $\text{La}_2\text{LiHO}_3$  固体電解質の合成方法と、イオン導電特性、デバイス構築について記述した。  $\text{La}_2\text{LiHO}_3$  の原料である  $\text{LiH}$  を 200 wt.% 過剰量用いた自己フラックス法により直方晶系  $\text{La}_2\text{LiHO}_3$  が合成可能であることを明らかにした。常圧合成法で得た  $\text{La}_2\text{LiHO}_3$  焼結体を用いた水素濃淡電池は、Nernst 電位に近い起電力を示し、  $\text{La}_2\text{LiHO}_3$  焼結体が気相/固相/気相構成の電気化学デバイスに応用可能であることを示した。

第四章では、  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造を有するヒドリドイオン導電体  $\text{LnSrLiH}_2\text{O}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) を合成し、  $\text{Ln}$  置換がイオン導電率に及ぼす影響を記述した。  $\text{Ln}$  のイオン半径減少に伴い、活性化エネルギーが減少し、  $\text{GdSrLiH}_2\text{O}_2$  は  $\text{LnSrLiH}_2\text{O}_2$  における最も低い活性化エネルギー ( $E_a = 67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の値を示した。一粒子ポテンシャル法により、  $\text{Ln}$  のイオン半径減少に伴う活性化エネルギーの減少は、  $\text{H}$  の拡散の方向に沿った確率密度分布の増加に起因することを明らかにした。  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造を有するヒドリドイオン導電体において、小さな A サイト陽イオンを選択することで、A サイト-拡散 H 間の幾何学的反発を低減し、  $\text{H}$  導電特性の向上が可能であることを明らかにした。

第五章では、  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造を有する  $\text{La}_2\text{LiO}_{3.5}$  関連物質の合成と、その詳細な結晶構造について記述した。母構造である  $\text{La}_2\text{LiO}_{3.5}$  は単斜晶系  $P2_1/c$  に属し、酸素空孔がペロブスカイト層内において規則配列した超格子構造を有することを明らかにした。  $\text{Mg}$  置換に伴い高対称の構造に変化し、  $\text{La}_2\text{Li}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{3.55}$  ( $x = 0.10$ ) は特に高い酸化物イオン導電率 ( $\sigma(400^\circ\text{C}) = 1.38 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) の値を示した。酸化物イオン導電体  $\text{La}_2\text{LiO}_{3.5}$  において、僅かな酸素量の変化により酸素空孔が不規則配列化して、イオン導電率が向上することを明らかにした。

第六章では、計算科学を援用したペロブスカイト型フッ化物イオン導電体の探索結果を記述した。第一原理計算により、相安定性と拡散障壁を算出した結果、  $\text{K}$  置換  $\text{BaLiF}_3$  が比較的安定かつ低い拡散障壁  $E_{\text{mig}} = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  を有することを見いだした。メカノケミカル法で合成した一連の固溶体  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{LiF}_{3-x}$  は高いイオン導電率を示し、  $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}\text{LiF}_{2.65}$  が  $150^\circ\text{C}$  において最も高いイオン導電率  $\sigma = 1.23 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  を示すことを見出した。

第七章では本論文を総括している。ペロブスカイト関連構造において陰イオン組成を制御することで、酸化物イオン、ヒドリドイオン、フッ化物イオン導電特性が得られた。本研究で得られた物質系において、拡散種である陰イオンは  $\text{F}^- > \text{H}^- > \text{O}^{2-}$  の順に高いイオン導電率を示し、陰イオンサイトへの多量の空孔導入によるイオン導電率向上が可能であることを明らかにした。

本論文は、陰イオン導電体の新たな物質群を見出し、結晶構造とイオン導電特性の相関に関する新たな知見と陰イオン導電体の材料設計指針を記述した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	松井 直喜		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Ionic conductors are key materials as solid electrolytes for various electrochemical devices such as secondary batteries and fuel cells. This thesis focused on oxide ( $O^{2-}$ ), hydride ( $H^-$ ), and fluoride ion ( $F^-$ ) conductors with the perovskite-related structure to elucidate the distinct nature of these anion species for ionic conduction. Regarding the hydride ion conductors, the sintered pellets of  $H^-$  conducting  $La_2LiHO_3$  were prepared by a solid-state reaction with LiH flux. The feasibility of  $La_2LiHO_3$  as a solid electrolyte was confirmed using a hydrogen concentration cell. Besides, the direction for effective design of materials that enhances  $H^-$  conductivity was studied by exploring the relationship between cation size and  $H^-$  conductivity using  $LnSrLiH_2O_2$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) with the  $K_2NiF_4$ -type structure. The size of the A-site cation and the activation energy for  $H^-$  conduction was found to be strongly correlated.  $GdSrLiH_2O_2$  exhibits the lowest activation energy of  $67 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Crystal structure analysis and first principles calculations revealed that smaller A-site cation in  $LnSrLiH_2O_2$  results in lower activation energy due to less repulsion between A-site cations and  $H^-$ . For oxide ion conductors, highly oxygen-deficient  $La_2Li_{1-x}Mg_xO_{3.5+x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) with the  $K_2NiF_4$ -type structure were synthesized under high pressure. These compounds showed high oxide ion conduction at intermediate temperatures around  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . The highest ionic conductivity at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  of  $1.38 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  was observed in  $La_2Li_{0.90}Mg_{0.10}O_{3.55}$ . Structural analysis using synchrotron X-ray and neutron diffraction data suggested that clear oxygen-vacancy ordering occurred in the anion sites at  $x = 0$ , and changing the oxygen ion concentration ( $x \geq 0$ ) disrupted oxygen ordering and increased ionic conductivity. For the fluoride ion conductors,  $Ba_{1-x}K_xLiF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) with the perovskite structure were obtained by mechanochemical synthesis. It was confirmed that the introduction of the large amount of vacancy in anion sub-lattice enhances the  $F^-$  conductivity in the  $BaLiF_3$  system. The highest conductivity at  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  of  $1.23 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  was observed in  $Ba_{0.65}K_{0.35}LiF_{2.65}$ . It was revealed that the anion conductivity in the perovskite-related structure could be enhanced by (i) optimizing the A-site cation size, (ii) introducing the large amount of anion vacancy, (iii) controlling the order-disorder of anion vacancy. These findings provide insights that will contribute to the development of superior anion conductors.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).