

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	矢口 寛		指導教員 (主)： 八島 正知 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

#### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、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含む絶縁層と酸化物イオン伝導層を組み合わせる構造設計を行い、試料の合成、イオン伝導度の測定、X 線および中性子回折による構造解析、密度汎関数理論(DFT)に基づく計算などから、新規酸化物イオン伝導性層状金属酸塩化物を発見するとともに、その酸化物イオン伝導度と結晶構造の関係を明らかにした研究をまとめたものである。本論文は「酸化物イオン伝導性層状金属酸塩化物の構造設計」と題し、全 4 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の背景と目的について記している。酸化物イオン伝導体を研究する意義と重要性について触れた上で、特に低温で高い酸化物イオン伝導度を持つ材料が求められていることを述べている。既往の研究の問題点を指摘し、低温で高い酸化物イオン伝導度を示す材料を探索するために複合アニオン化合物(金属酸塩化物)に注目する意義を記している。さらに金属酸塩化物の既往の研究について述べている。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含む金属酸塩化物が、有望な酸化物イオン伝導体の候補であるにも関わらず、研究が殆ど行われていない幅広い未踏領域をもつことを説明したうえで本研究の目的を述べている。

第 2 章では、塩化物イオンおよび金属イオンからなる絶縁層と酸化物イオン伝導層を組み合わせた Ruddlesden-Popper(RP)相  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_2ScO_3Cl$  が、金属酸塩化物で初となる酸化物イオン伝導性を示す材料であることを見出し、イオン伝導経路を明らかにした研究について論じている。いくつかの RP 相金属酸塩化物は RP 相酸化物よりも自由体積および格子体積が大きく、高い酸化物イオン伝導度を示すことが期待されると指摘している。固相反応法で合成した  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_2ScO_3Cl$  の直流分極測定において定電圧印可時に電流値が一定であったことから、イオン伝導が示唆されたと述べている。また、直流分極測定後の  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$  について電子線マイクロアナライザー分析により、全ての構成元素が均一に分布していることから、イオンの供給源がない陽イオンや塩化物イオン伝導が起きていないことを示唆している。さらに、 $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_2ScO_3Cl$  は、全電気伝導度が酸素分圧に殆ど依存しない電解質領域を有すること、広いバンドギャップを持っているので、電子伝導やホール伝導の寄与が小さいことを示唆している。DFT 計算から塩化物イオンが拡散する際のエネルギー障壁は、酸化物イオンが拡散する際のエネルギー障壁よりも低いことも明らかにしている。以上の実験と計算結果より、 $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_2ScO_3Cl$  において主要な伝導キャリアは酸化物イオンであることが示されたと論じている。DFT 計算から  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$  の酸化物イオンは主に -O1-O1- 経路、さらに -O2-O1-O2- 経路を介して YO<sub>5</sub> 四角錐の稜に沿って Y-O 距離を一定に保ちながら二次元的に拡散すること明らかにしている。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: 頂点)酸素である。計算および実験から得られた  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$  における酸化物イオン移動のエネルギー障壁および酸化物イオン伝導度に対する活性化エネルギーは、最高クラスの酸化物イオン伝導体  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.95}Mg_{0.05}O_{3-\delta}$  に匹敵するほど小さい値であり、 $LaGaO_3$  系酸化物イオン伝導体と同様、化学組成を変えてキャリアを導入することで、RP 金属酸塩化物の酸化物イオン伝導度が向上すると期待されると述べている。

第 3 章では、塩化物イオンからなる絶縁層と酸化物イオン伝導層を組み合わせた新規高酸化物イオン伝導性層状金属酸塩化物を発見した研究について論じている。試料を固相反応法で合成し、直流四端子法および交流インピーダンス法により酸化物イオン伝導度を測定し、新規高酸化物イオン伝導性層状金属酸塩化物は電荷キャリアを導入することで酸化物イオン伝導度が向上する事を明らかにしている。特にバルク伝導度は低温で既存の酸化物イオン伝導体よりも高い値を示す有望な材料であると述べている。高温で測定した中性子回折データを用いた結晶構造解析と最大エントロピー法を用いた中性子散乱長密度解析、結合原子価に基づいたテストイオンのエネルギー計算、第一原理分子動力学計算により、酸化物イオンが二次元的に拡散することを示している。さらに発見した新規高酸化物イオン伝導性層状金属酸塩化物は、幅広い酸素分圧範囲で極めて高い化学的・電気的安定性を示すこと、加湿雰囲気と CO<sub>2</sub> 中で極めて高い化学的安定性を示すことを明らかにしている。新規高酸化物イオン伝導性金属酸塩化物の高い酸化物イオン伝導度と高い化学的・電気的安定性から、低温での高性能固体酸化物形燃料電池の開発につながると期待されると述べている。

第 4 章では、第 3 章までを総括し、本研究の位置付け及び将来展望について述べている。

これを要するに、本論文は塩化物イオンを含む絶縁層と酸化物イオン伝導層を組み合わせる構造設計により、はじめの酸化物イオン伝導性酸塩化物や、既存の酸化物イオン伝導体よりも高い伝導度をもつ材料を見出し、その材料におけるイオン伝導経路やメカニズムを明らかにしている。

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 1copy 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： 化学 系  
Department of Graduate major in 化学 コース  
学生氏名： 矢口 寛  
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)  
Academic Degree Requested Doctor of  
指導教員 (主)： 八島正知  
Academic Supervisor(main)  
指導教員 (副)：  
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The present thesis is entitled, “Structural design of high oxide-ion conducting layered oxychlorides” and consists of four chapters. Oxide-ion conductors have attracted much attention for their energy applications such as solid oxide fuel cells (SOFCs) and solid oxide electrocatalysis cells (SOECs). Crucial to the developments of these applications is the discovery of a class of oxide-ion conductors. Chapter 1 describes the background and purpose of this research. Chapter 2 describes Ruddlesden-Popper (RP) phases  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ , and  $Sr_2ScO_3Cl$  as first examples of oxide-ion conductors based on metal oxychlorides. The crystal structure of these materials consists of insulating chloride-ion layers and oxide-ion conductive slabs. The predominant conducting species in  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ ,  $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ , and  $Sr_2ScO_3Cl$  is strongly suggested to be oxide ion by direct-current (DC) polarization measurements, electrolyte domains observed in the oxygen partial pressure dependence of DC electrical conductivities at constant temperatures, and wide optical band gaps. DFT calculations of  $Ba_3Y_2O_5Cl_2$  show a lower energy barrier for oxide-ion migration than that for chloride-ion migration, which supports the oxide-ion conduction. Chapter 3 describes the discovery of new high oxide-ion conductors based on layered oxychlorides. The crystal structure of these materials also consists of insulating chloride ion layers and oxide ion conducting slabs. The bulk conductivity of the new oxide-ion conductor is higher than those of the leading oxide ion conductors at low temperatures. Furthermore, this oxychloride exhibits extremely high chemical and electrical stability. The maximum-entropy method analysis of neutron diffraction data and ab initio molecular dynamics simulations indicate that the oxide ions of this material migrate two-dimensionally in the slab. Chapter 3 also discusses the oxide-ion diffusion mechanism and origin of high conductivity. Chapter 4 summarizes the results and discussion of this thesis and discusses future prospects.

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).