

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	蛍石型La _{0.9} Sr _{0.1} O _{0.45} F ₂ におけるイオン伝導機構の解明
Title(English)	
著者(和文)	日比野圭佑
Author(English)	Keisuke Hibino
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11901号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:八島 正知,小松 隆之,植草 秀裕,沖本 洋一,前田 和彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11901号, Conferred date:2021/3/26, 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

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	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	日比野 圭佑		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	八島 正知	
			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、中性子回折実験などにより $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造、伝導イオン種、およびイオン伝導経路を明らかにした研究をまとめたものである。本論文は「蛍石型 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ におけるイオン伝導機構の解明」と題し、全 5 章で構成されている。第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的について述べている。外部電場によりイオン伝導を示す物質である「イオン伝導体」が燃料電池等の電気化学デバイスへ応用できることを指摘して、近年のエネルギー問題に対する社会の関心の高まりからイオン伝導体が一層注目を集めていると述べている。イオン伝導体を電気化学デバイスに応用する際にはイオン伝導度が重要であり、イオン伝導度は結晶構造の影響を大きく受けることを示したうえで、イオン伝導体の結晶構造を研究する重要性について述べている。高イオン伝導体が多く報告されている結晶構造の一つとして蛍石型構造を挙げ、YSZ や $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x > 0$) といった具体例を挙げながら蛍石型イオン伝導体に関する既往の研究について概観している。また、複数のアニオンから構成される化合物である「複合アニオン化合物」の重要性を議論している。すなわち酸化物など単一のアニオンを含む化合物に比べ、複合アニオン化合物では多様な配位状態をとりうるために、材料設計の選択肢を広げると述べている。イオン伝導体の研究においても複合アニオン化合物は注目されており、中でも $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ は YSZ よりも高いイオン伝導度を示すことを指摘している。 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ 、LaOF と $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ ($x > 0$) など LaOF 系材料の結晶構造とイオン伝導度に関する既往の研究をまとめ、これらの研究の問題点について述べている。それを踏まえて $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造、伝導イオン種とイオン伝導経路を明らかにし、複合アニオン化合物におけるイオン伝導機構に関する知見を得ることを本研究の目的としている。また、本研究で用いた手法について、その概要を示している。第 2 章「 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造の決定」では、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ および LaOF の中性子および放射光 X 線粉末回折実験および結晶構造解析を行うことで、それらの結晶構造を研究している。室温 (294 K) および低温 (30 K) において測定した $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の中性子粉末回折データを 8 つの結晶構造モデルを用いて解析し、どの結晶構造モデルが妥当であるか論じている。さらに、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造を LaOF と比較している。 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造における原子の占有率、原子間距離および結合原子価の総和 (BVS) から結晶構造解析の結果が妥当であることを確認している。第 3 章「 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ における伝導イオン種の研究」では、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ において伝導するイオンが何であるのかを明らかにするため、実験を中心とした研究を行っている。第 4 章「 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ におけるイオン伝導経路とイオン伝導機構の解明」では、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ におけるイオン伝導機構を明らかにするために、室温だけではなく、イオン伝導度が高い高温において $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ と LaOF の中性子回折データをその場測定している。得られた回折データのリートベルト解析により結晶構造を精密化している。さらに最大エントロピー法を用いた中性子散乱長密度の解析により、高温における $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ のアニオン拡散経路を可視化している。また、この結果から、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ におけるイオン伝導機構を明らかにすると共に、結晶構造とイオン伝導の関係について論じている。第 5 章「結言」では、第 4 章までを総括し、本研究の位置付けおよび将来展望について述べている。これを要するに、本論文において、高温中性子回折実験、リートベルト法による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により、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造とイオン伝導経路を明らかにしており、本論文の成果は複合アニオン化合物の固体化学の発展に貢献するものと考えられる。

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： Department of, Graduate major in	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	日比野 圭佑		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	八島 正知	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis, entitled “Elucidation of the ion-conduction mechanism in the fluorite-type $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ ”, consists of 5 chapters. Anion conductors are attractive due to a wide variety of applications such as fuel cells, batteries and sensors. All-solid-state fluoride-ion batteries can theoretically provide higher energy densities and can be alternatives to Li-ion batteries. Oxide-ion conductors can be utilized as electrolyte and electrode materials for solid-oxide fuel cells (SOFCs). For the developments of the anion conductors, it is important to study the crystal structure and the ion-diffusion mechanism at an atomic scale. Although the mixed-anion compounds have attracted much attention, experimental visualization of anion-diffusion pathways is rare in these compounds. Lanthanum oxyfluoride LaOF-based materials such as $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ are mixed-anion compounds exhibiting high anion conductivities. The X-ray powder diffraction pattern of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ was reported in the literature and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ has been believed to be the LaOF phase, however, the crystal symmetry, space group and crystal structure of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ are unknown. In the present thesis, I report the crystal structure and anion-diffusion pathways in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$. Furthermore, I discuss the mobile ion species in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$. The structure and structural disorder of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ and LaOF are studied by neutron and synchrotron X-ray powder diffraction, Rietveld and maximum-entropy methods (MEM). Neutron-diffraction data were measured with Echidna and SuperHRPD diffractometers. It was found that the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ has a cubic fluorite-type structure between -243 °C and 600 °C. I have succeeded in experimental visualization of anion-diffusion pathways in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$. Based on the anion-diffusion pathways, I have discussed the anion-diffusion mechanism in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$. I found that $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ forms a three-dimensional network of anion-diffusion pathways. The elucidation of the crystal structure and anion-diffusion mechanism in this thesis might provide useful knowledge for the design of superior anion conductors, which would develop the next-generation batteries and fuel cells.

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).