

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) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第 | | 号 | 学位申請者氏名 | 日比野 圭佑 | |
|-------------|-----|-------|-----|---------|--------|-----|
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | | 氏名 | 職名 |
| | 主査 | 八島 正知 | 教授 | 審査員 | 前田 和彦 | 准教授 |
| | 審査員 | 小松 隆之 | 教授 | | | |
| | | 植草 秀裕 | 准教授 | | | |
| | | 沖本 洋一 | 准教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、本論文は、結晶構造解析によって $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ におけるイオン伝導経路を明らかにすることで、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ におけるイオン伝導機構を解明したものである。以上の成果は、理學上貢献するところが大きく、よって本論文は、博士 (理学) 論文として十分に価値があるものと認める。