

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 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	矢口 寛	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	八島 正知	教授	沖本 洋一	准教授
	審査員	腰原 伸也	教授		
		谷口 耕治	教授		
前田 和彦		教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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述べている。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と述べている。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  $YO_5$  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)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電荷キャリアとなる格子間酸素を導入した酸化物イオン伝導層を組み合わせる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過剰酸素(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、はじめて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。以上の成果は、理学上貢献するものが大きく、よって本論文は、博士(理学)として十分に価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。