OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Studies on Bromide Ion Conducting Solids Based on Lanthanum Oxybromide |
| Author(s) | Misran, Radzi Iqbal Bin Muhammad |
| Citation | 大阪大学, 2021, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/82214 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

# 論　文　内　容　の　要　旨

| 氏　名 | （MUHAMMAD RADZI IQBAL BIN MISRAN） |
|---|---|
| 論文題名 | Studies on Bromide Ion Conducting Solids Based on Lanthanum Oxybromide<br>(オキシ臭化ランタンを母体とする臭化物イオン伝導体に関する研究) |

論文内容の要旨

In solid electrolytes (ion-conducting solids) field, it has been accepted an idea that the ion conduction is strongly influenced by the size of migrating ion, and therefore, the reports on the migration of large anionic species in rigid crystals are considerably fewer than those for the cation species. In particular, bromide ion whose ionic size is extraordinarily larger has been accepted to be an extremely poor migrant in solids. To date, although only $Pb_{0.98}K_{0.02}Br_{1.98}$ and $CsPbBr_3$ have been reported as the bromide ion conducting solids, these bromide compounds had a low melting point and water-soluble nature, which are significant drawbacks restricting their $Br^-$ ion conductivity and applicability. In previous studies by Imanaka et al., high $Br^-$ ion conduction has been realized for lanthanum oxybromide (LaOBr) having high thermal stability and water durability by doping divalent $Sr^{2+}$ ion species into the trivalent $La^{3+}$ ion sites to generate $Br^-$ ion vacancies in the LaOBr lattice. Among the prepared samples, the $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ solid showed ca. 300 times higher conductivity than that of LaOBr. While the enhancement of $Br^-$ ion conductivity in the LaOBr solid has been realized by the introduction of $Br^-$ ion vacancies into the LaOBr structure, there remained unclear aspects such as the relationship between the lattice size, the amount and the species of dopant, and the $Br^-$ ion conductivity, which are important information for developing a practically applicable $Br^-$ ion conductor. In addition, quantitative $Br^-$ ion conduction in the $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ solid has not been demonstrated yet.

Based on the above described background, in the study of this thesis, the key factors contributing to the $Br^-$ ion conducting properties in lanthanum oxybromide, LaOBr were clarified.

In Chapter 1, for clarifying the effects of $Br^-$ ion vacancy and lattice size on the $Br^-$ ion conduction in the LaOBr-type structure, the $La^{3+}$ ions in the LaOBr were partially replaced with alkaline earth metal cations of $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, and $Ba^{2+}$ ion. The doping of divalent cations enhanced the conductivity of LaOBr caused by the formation of $Br^-$ ion vacancies. Among the samples prepared, the $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ solid (amount of $Br^-$ ion vacancy ($\delta_{Br-}$) = 0.10) having the largest lattice volume in the samples obtained as the single-phase solid showed the highest $Br^-$ ion conductivity. Therefore, it was clarified that the enhancement of the $Br^-$ ion conductivity is achieved by the introduction of $Br^-$ ion vacancy and the enlargement of $Br^-$ ion conducting pathway. In addition, the $Br^-$ ion conduction in the $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ solid was quantitatively demonstrated by means of modified Tubandt electrolysis method.

In Chapter 2, for improving the $Br^-$ ion conductivity of the $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ solid, the smaller ionic-radius of $Ca^{2+}$ ion was doped together with $Sr^{2+}$ ion to introduce higher amount of $Br^-$ ion vacancy in the LaOBr structure with the intentional control of the lattice size. Co-doping of $Ca^{2+}$ ion realized the inhibition of lattice collapse caused by the introduction of higher amount of $Br^-$ ion vacancy and the $La_{0.85}Sr_{0.10}Ca_{0.05}OBr_{0.85}$ solid ($\delta_{Br-}$ = 0.15) whose $Br^-$ ion vacancies were increased than the $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ solid ($\delta_{Br-}$ = 0.10) exhibited the highest $Br^-$ ion conductivity which was ca. 5 times higher than that of $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ at 800°C.

In Chapter 3, in order to investigate strictly the factors that affect the $Br^-$ ion conduction in the LaOBr-type solid other than lattice volume, $Mg^{2+}$ and $Zn^{2+}$ ions having similar ionic radius and different electronegativity were selected as the co-dopant together with $Sr^{2+}$ ions into the $La_{1-x-y}Sr_xM_yOBr_{1-x-y}$ (M = Mg, Zn) solids. From the structural analysis of the $La_{0.80}Sr_{0.15}M_{0.05}OBr_{0.80}$ (M = Mg, Zn; $\delta_{Br-}$ = 0.20) solids having the same amount of $Br^-$ ion vacancies, it was found that the lower electronegativity of dopant can weaken the bond strength between Br and La site and shorten the $Br^-$ ion conducting path. From this result, it was revealed that the $Br^-$ ion migration in the LaOBr-type structure was greatly influenced by both the amount of $Br^-$ ion vacancies and the $Br^-$ ion conducting environment in the lattice which can be controlled by adjusting the ionic size and the electronegativity of doping cations.

様式 7

# 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏　名 | （MUHAMMAD RADZI IQBAL BIN MISRAN） | | |
|---|---|---|---|
| 論文審査担当者 | | （職） | 氏　名 |
| | 主 査 | 教授 | 今中　信人 |
| | 副 査 | 教授 | 佐伯　昭紀 |
| | 副 査 | 教授 | 能木　雅也 |
| | 副 査 | 教授 | 櫻井　英博 |
| | 副 査 | 教授 | 林　高史 |
| | 副 査 | 教授 | 南方　聖司 |
| | 副 査 | 教授 | 宇山　浩 |
| | 副 査 | 教授 | 桑畑　進 |
| | 副 査 | 教授 | 藤内　謙光 |
| | 副 査 | 教授 | 中山　健一 |
| | 副 査 | 教授 | 古澤　孝弘 |

## 論文審査の結果の要旨

申請者は、化学的・熱的安定性を有するオキシ臭化ランタン、LaOBr について、固体中での $Br^-$イオン伝導性を決定する要因を系統的に調べた。

最初に申請者は、$La^{3+}$イオンサイトを異なるイオン半径を有する $Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$、$Sr^{2+}$、または $Ba^{2+}$イオンで部分置換し、格子サイズおよび $Br^-$イオン欠陥と $Br^-$イオン伝導性との相関を調べた。合成した $La_{0.90}M_{0.10}OBr_{0.90}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) はいずれも母体である LaOBr と比較して高い導電率を示し、$Br^-$イオン欠陥の生成が伝導性の向上に寄与することを明らかにした。また、単相として得られた試料の中で最大の格子体積を有する $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ ($Br^-$イオン欠陥量 ($\delta_{Br-}$) = 0.10) が最も高い $Br^-$イオン伝導性を示したことから、$Br^-$イオン欠陥の生成および格子体積の増大によりイオン伝導性が向上することを明らかにした。さらに、改良型 Tubandt 電気分解により $La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ の伝導種が $Br^-$イオンであることを定量的に確認した。

また申請者は、$La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ の $Br^-$イオン欠陥量の増加を目的とし、$Sr^{2+}$イオンとともによりイオン半径の小さな $Ca^{2+}$イオンを共ドープすることで、LaOBr の格子サイズを制御しつつ $Br^-$イオン欠陥量を増加させた $La_{1-x-y}Sr_xCa_yOBr_{1-x-y}$ を合成した結果、$Br^-$イオン欠陥量の多い $La_{0.85}Sr_{0.10}Ca_{0.05}OBr_{0.85}$ ($\delta_{Br-}$ = 0.15) を合成し、$La_{0.90}Sr_{0.10}OBr_{0.90}$ ($\delta_{Br-}$ = 0.10) と比較して 800°C で約 5 倍高い導電率を得た。以上のことから、格子サイズを制御することで $Br^-$イオン欠陥量を増加させることができ、導電率が向上することを見出した。

さらに申請者は、LaOBr 構造中における $Br^-$イオン伝導に影響を与える要因を詳細に調べるため、イオン半径が同程度であり、かつ電気陰性度が異なる $M^{2+}$ (M = Mg, Zn) イオンを $Sr^{2+}$イオンと共ドープした $La_{1-x-y}Sr_xM_yOBr_{1-x-y}$ (M = Mg, Zn) を合成し、精密構造解析により、電気陰性度の違いが Br 周囲の局所構造変化に影響することを明らかにした。具体的には、電気陰性度の小さなイオンの添加により La−Br 間の結合が弱くなることに加え、Br−Br のイオン間距離が減少することで、$Br^-$イオン伝導性が向上することを明らかにした。

以上のように、本論文では LaOBr の $Br^-$イオン伝導性について系統的な研究を行った結果、$Br^-$イオン欠陥量および $Br^-$イオン周囲の局所構造変化が固体中での $Br^-$イオン伝導性を決定する要因となる重要な知見を得た。本研究によって見出された結果は、今後の固体電解質の開発において、一つの重要な指標となり得るものであり、学術的に同分野の発展に大きく貢献するものであると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。