



Title	Atomic arrangements near defects and dynamical lattice distortion in proton-conducting solid electrolytes evaluated by optical measurements
Author(s)	竹原, 輝
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92200
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名	(竹原 輝)
論文題名	Atomic arrangements near defects and dynamical lattice distortion in proton-conducting solid electrolytes evaluated by optical measurements (プロトン伝導性固体電解質における欠陥近傍の原子配置と動的格子歪みの光学的評価)
論文内容の要旨	
燃料電池はカーボンニュートラルを目指す次世代のエネルギー変換装置として注目を集めている。熱機関を介さずに高い変換効率で化学エネルギーから電気エネルギーに直接変換できる。実際に固体酸化物燃料電池は特に高い変換効率を有することから家庭用の電力源として実用化されており、酸素伝導形の固体酸化物が電解質に用いられる。近年はより高いエネルギー変換効率と動作温度の低減への期待から、プロトン伝導形の固体電解質が注目され、国内外で研究開発が進められている。 現在、化学的に安定でかつ中温域で最も高いプロトン伝導性を有するのはBaZrO₃系の物質群である。BaZrO₃は3価の希土類イオンを添加することで生じた酸素欠損に水を固溶させることでプロトンが導入できる。最近、BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ}においてより低い温度で実用可能域となる伝導度が報告された。これは理論計算での検証より、プロトンの伝導経路を決定づける欠陥の局所的な原子配置や格子歪みが寄与すると考えられている。しかし固体電解質研究における一般的な実験手法ではこのような情報を明確に抽出することが難しい。そこで本研究では、光学的な手法によってプロトン伝導に寄与する欠陥の局所配置や格子歪みの評価を行った。紫外から可視領域の光を用いて不純物周辺に光励起キャリアを注入することで欠陥近傍の原子配置の同定を行い、また中赤外領域とテラヘルツ周波数領域の光学応答から、プロトンの微視的運動と連動して格子が動的に歪む様子を初めて観測した。 まず光によって欠陥近傍に光励起キャリアを注入し、発光スペクトルやESR測定からこの物質の欠陥近傍の原子配置を評価した。この物質は発光材料としても研究されており、欠陥発光が周囲の環境を強く反映することが知られている。そこで酸素欠損による発光を選択的に取り出すことで、不純物周辺の局所構造を評価できると考えた。本研究では、プロトン導入の受け皿になるような酸素欠損近傍での束縛励起子発光を観測し、様々な種類や組成比のBaZr_{1-x}M_xO_{3-δ}焼結体について比較して検証した。その結果、M = Yでは酸素欠損がZrに隣接し、またM = Scでは酸素欠損がScに隣接して存在することを明らかにした。これらは数値計算から予測された原子配置と整合し、プロトンの伝導経路に大きな影響を与える。また光照射ESR測定から正孔を取り巻く原子配置がM = YとScとで異なることを見出した。 さらに、赤外-テラヘルツ領域での分光測定からプロトンの微視的運動とそれに連動した格子歪みに関する挙動を評価した。この物質中のプロトンの伝搬はGrotthuss機構によって記述され、10⁻¹² s程度で酸素の周りを回転拡散し、10⁻¹⁰ s程度で水素結合の切断と再結合を介して酸素サイト間をホッピングし伝搬する。このとき、プロトンの移動を補佐するように格子の歪みが生じている。このプロトンと格子の振る舞いに電子系におけるポーラロンとの類似性を見出した。そこでポーラロン研究の実験手法に倣い、プロトンドープによるフォノンへの影響を赤外反射分光で評価した。その結果、プロトンドープによって低周波数のフォノンのスペクトル形状が大きく広がることを見出した。テラヘルツ分光よりプロトンが10⁻¹² s程度で酸素の周りを回転拡散していることを確認しており、この運動が格子の動的歪みをもたらしていることを明らかにした。これまでの固体電解質研究ではプロトンによる格子の静的歪みのみが注目されてきたが、本研究から格子の動的歪みがプロトン伝導に大きく寄与する可能性を示唆している。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 竹 原 輝 ）		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	教 授
		芦 田 昌 明
		石 原 一
		宮 坂 博

論文審査の結果の要旨

燃料電池は、二酸化炭素を排出せず化学反応によって電気エネルギーを取り出す装置であり、脱炭素社会の実現に向けて性能の向上が求められている。その動作において、水素イオン（プロトン）が装置内を伝導する領域である電解質は重要な役割を演じている。このプロトン伝導性固体電解質材料の伝導特性は燃料電池の性能を決定づけるものと考えられる。これまで、電解質材料の評価には、X線回折を中心とした構造解析およびプロトン伝導に伴う電気伝導測定が用いられてきた。

申請者は 紫外から赤外域における分光測定を行うことで、電解質材料の評価を行うことを目論んだ。特に、高い性能が期待されているジルコニア系を対象に取り上げ、従来の方法では取得できない情報の獲得を目指した。まず、紫外励起下での可視発光スペクトル測定やスピン共鳴実験を行うことで、プロトン伝導に関わる材料中の格子欠陥や格子歪みなどの局所構造の同定に成功した。これは、平均的な構造評価に多用されるX線回折実験と相補的な情報を与えるものである。一方、格子振動の情報が収集できる赤外域の反射あるいは透過スペクトルを測定し、プロトンと結晶格子の相互作用を考察した。特に、遠赤外域（テラヘルツ帯）における時間領域分光法の特長を生かして、実用条件に近い高温多湿環境下でイオン伝導の動的な振る舞いを調べた。これはテラヘルツ帯のパルス波を使用することによって、高温物質からの黒体輻射による赤外域の背景的な放射の影響を抑制することで得られた結果である。そして、プロトンと格子歪みがピコ秒（一兆分の一秒）の時間スケールで相関を持つことで伝導に寄与している様子を明らかとした。こうした成果は、燃料電池における電解質の評価およびその新材料の探索に重要な意義をもつと考えられる。

実験手法や解析方法も含めて上記の成果が記載された本論文は、学術上、さらにその応用上も価値が高いものであると判断されるとともに、申請者の優れた研究能力を示すものである。

従って本論文は、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。