OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Fluoride Ion Conducting Solids Based on Rare-Earth Oxyfluoride
Author(s)	百相, 瑞貴
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96041
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　（　百相　瑞貴　）	
論文題名	Studies on Fluoride Ion Conducting Solids Based on Rare-Earth Oxyfluoride (希土類オキシフッ化物を母体とするフッ化物イオン伝導性固体に関する研究)

論文内容の要旨

フッ化物イオンはイオン半径が比較的小さいアニオン種であり、固体中においても高い伝導性が期待できることから電池材料などへの応用に向けたフッ化物イオン伝導体の研究が世界各国で盛んに行われている。これまでに開発されているフッ化物イオン伝導体の中でも$PbSnF_4$は室温で10^{-3} S cm^{-1}程度のフッ化物イオン伝導性を示すことから、電池材料としての応用が期待されている。しかしながら、$PbSnF_4$は非常に還元されやすく電池への応用を考えると還元耐性の付与が必要不可欠であるが、$PbSnF_4$系材料の化学的安定性の向上には至っておらず、化学的安定性を有し、高いフッ化物イオン伝導性を示す新規材料の開発が求められている。

このような背景の下、本研究では化学的安定性を有するフッ化物イオン伝導体の候補として、構造中に酸素を含むことから大気中でも安定に存在できる希土類オキシフッ化物（ROF）に注目した。希土類オキシフッ化物は用いる希土類イオンにより構造が異なることが報告されている。また、それらの結晶相間で相転移することも知られているが、これらの結晶相を決定する要因は未だ解明されていない。さらに、希土類オキシフッ化物のイオン伝導性に関しても、LaOFがイオン伝導性を有することが知られているのみで、伝導種がフッ化物イオンまたは酸化物イオンのいずれかについても明確にされていない。

本研究では、希土類オキシフッ化物について、組成と結晶相およびイオン伝導性との関係を解明し、さらには希土類オキシフッ化物におけるフッ化物イオン伝導性の向上を目的とした。本論文は3章から構成されており、各章により得られた主な成果を以下に示す。

第1章では、イオン伝導性が報告されているLaOFについて、結晶相転移の抑制とフッ化物イオン伝導性の向上を目的とし、LaOFのLa^{3+}イオンサイトをよりイオン半径が小さくかつ低価数のMg^{2+}イオンで部分置換することで、酸化物イオン欠陥を生成させると同時に格子を意図的に収縮させた$La_{1-x}Mg_xO_{1-\delta}F$ ($0 \leq x \leq 0.3$)を合成した。その結果、Mg^{2+}イオン添加量の増加に伴い相転移が抑制され、正方晶（P4/nmm）相が安定化することがわかった。さらに、Mg^{2+}イオン添加量の増加に伴いイオン伝導性は向上し、合成した試料の中では$La_{0.8}Mg_{0.2}O_{1-\delta}F$が最も高いフッ化物イオン伝導性（800℃で$6.9\times10^{-3}$ S cm^{-1}）を示すことが明らかになった。

第2章では、LaOF格子中により多くのFを導入することでフッ化物イオン伝導性を向上させることを目的とした。LaOFのLa^{3+}イオンサイトをよりイオン半径が大きくかつ低価数のSr^{2+}イオンで部分置換し、酸化物イオン欠陥を生成させると同時に格子を意図的に拡大させ、さらに組成中のアニオン比をF過剰とした結果、正方晶が安定化し、そのフッ化物イオン伝導性が向上することがわかった。さらに、Sr^{2+}イオンを添加することでLaOF格子中にさらなる過剰Fの導入が可能となり、$La_{0.7}Sr_{0.3}O_{0.4}F_{1.9}$において最も高いフッ化物イオン伝導性（300℃で$2.9\times10^{-4}$ S cm^{-1}）が得られた。

第3章では、希土類オキシフッ化物の希土類の種類が結晶相やイオン伝導性に与える影響を系統的に調査するため、一連の希土類オキシフッ化物($RO_{1-y}F_{1+2y}$; $0 \leq y \leq 0.4$)を合成し、それらの結晶相ならびにイオン伝導性を調べた。その結果、YbOFを除くすべてのROF ($y = 0$)は三方晶（R-3m）相を形成し、希土類イオンのイオン半径の減少に伴い導電率が増加することがわかった。また、非化学量論組成の$RO_{1-y}F_{1+2y}$($0.1 \leq y \leq 0.4$)では、格子中に過剰なFを導入することで、構造が変化し、R = La, Prでは正方晶(P4/nmm)、R = Nd, Sm, Euでは斜方晶(Pmmn)、R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybでは斜方晶(Abm2)がそれぞれ生成することが明らかになった。さらに、高い対称性をもつ結晶相ほどイオン伝導性が高くなる傾向が認められた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　百相　瑞貴　）		
		(職)	氏　名
論文審査担当者	主 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	藤内　謙光
	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	佐伯　昭紀
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	古川　森也
	副 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

申請者は、化学的安定性を示すフッ化物イオン伝導体の新規母体材料として希土類オキシフッ化物を選択し、その結晶構造とフッ化物イオン伝導性の関係を系統的に調査している。

申請者は、希土類オキシフッ化物の中でもイオン伝導性が報告されているLaOFのLa^{3+}イオンサイトをよりイオン半径が小さくかつ低価数のMg^{2+}イオンで部分置換することで、酸化物イオン欠陥を生成させると同時に格子を意図的に収縮させた結果、Mg^{2+}イオン添加量の増加に従い相転移が抑制され、正方晶(P4/nmm)相が安定化することを見出している。また、一連の試料の中では$La_{0.8}Mg_{0.2}O_{1-\delta}$が最も高いフッ化物イオン伝導性（800℃で$6.9\times10^{-3}$ S cm^{-1}）を示すことを明らかにしている。

また申請者は、LaOFの組成中のアニオン比をF過剰とし、LaOF格子中により多くのFを導入させた結果、正方晶が安定化し、そのフッ化物イオン伝導性が向上することを明らかにしている。さらに、La^{3+}イオンサイトをよりイオン半径が大きくかつ低価数のSr^{2+}イオンで部分置換し、酸化物イオン欠陥を生成させると同時に格子を意図的に拡大させことで、LaOF格子中にさらなる過剰Fの導入が可能となり、$La_{0.7}Sr_{0.3}O_{0.4}F_{1.9}$において最も高いフッ化物イオン伝導性（300℃で$2.9\times10^{-4}$ S cm^{-1}）が得られることを明らかにしている。

さらに申請者は、一連の希土類オキシフッ化物（$RO_{1-y}F_{1+2y}$; $0 \leq y \leq 0.4$, R = 希土類）の希土類の種類および組成が結晶相やイオン伝導性に与える影響を系統的に調査した結果、YbOFを除くすべてのROF（y = 0)は三方晶（R-3m）相を形成し、希土類イオンのイオン半径の減少に伴い導電率が増加することを明らかにしている。また、非化学量論組成の$RO_{1-y}F_{1+2y}$ ($0.1 \leq y \leq 0.4$)では、格子中に過剰なFを導入することで構造が変化し、R = La, Prでは正方晶（P4/nmm）、R = Nd, Sm, Euでは斜方晶（Pmmn）、R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybでは斜方晶（Abm2）がそれぞれ生成することを明らかにしている。さらに、高い対称性を示す結晶相ほどイオン伝導性が高くなることを明らかにしている。

以上のように、本論文では希土類オキシフッ化物の結晶相とイオン伝導性の関係について系統的な研究を行った結果、構造中の希土類イオンの周囲の局所構造の対称性が形成する結晶相を決定し、対称性の高い結晶相ほどイオン伝導性が高くなるといった重要な知見を得ている。さらに、格子中への過剰Fの導入によりフッ化物イオン伝導性の向上に成功している。本研究により得られた成果は、今後のフッ化物イオン伝導体の開発において極めて重要な学術的知見を与えるものであり、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。