

論文審査の結果の要旨

氏名 岡 真悠子

固体イオン伝導体は、燃料電池の電解質等に応用されており、高いイオン伝導性を持つ物質の開発が望まれている。代表的な例として、固体酸化物形燃料電池に用いられる O^{2-} イオン伝導体である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) が挙げられるが、動作温度が高いという問題があり、低温でも十分なイオン伝導性を有する材料が求められている。また近年、 F^- イオン二次電池も開発されつつあり、 F^- イオン伝導体の需要も高まっている。イオン伝導体の設計には、母物質の選択、ドーピング、構成原子の秩序配列、薄膜界面を利用したエピタキシャル歪みの導入など様々な戦略が考えられる。本論文では、蛍石構造を持つ 2 種類の化合物 ZrO_2 及び LaOF に注目し、理論計算によってイオン伝導機構の考察を行っている。構成イオンの半径比及び、格子歪み、ドーピング、アニオン配列などが異なる様々な条件下でのイオン伝導機構を多角的に調べ、報告している。

本研究は以下の 6 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、本論文の背景および目的が述べられている。この章では、まず固体イオン伝導体の基礎的物性について言及している。先行研究を概観し、物質設計の観点からイオン伝導性を制御するアプローチについて述べている。また、イオン伝導性の評価方法について実験及び理論計算の両面から解説し、理論計算を用いることの利点を挙げている。本研究では、蛍石構造を持つ ZrO_2 及び LaOF を対象とし、理論計算を用いてイオン伝導機構を比較することにより、イオン伝導性の制御について俯瞰的考察を行うことを目的として掲げている。

第 2 章は計算手法とその原理の説明である。まず、本研究で用いた密度汎関数法 (DFT) について概略を記述している。シミュレーションの空間・時間スケールと精度の観点から分子動力学 (MD) 計算手法の分類を行い、本研究で用いた *ab initio* MD 計算の特長について説明している。続いて、イオン伝導性の解析手法として平均二乗変位 (MSD)、結合強さの評価方法として Crystal Orbital Hamilton Population (COHP)、拡散障壁の評価方法として Nudged elastic band (NEB) について詳述している。

第 3 章はエピタキシャル歪み下における YSZ の構造変化とイオン伝導性について議論している。YSZ と SrTiO_3 の界面でイオン伝導性の増大が実験的に報告されて以来、格子歪みが YSZ にもたらす影響について多くの理論的検討がなされてきたが、歪みが母物質 ZrO_2 の結晶構造に及ぼす効果及びドーパントの寄与を切り離れた議論はなかった。本研究では、上記現象について、3 つのパラメーター（歪み、 Y^{3+} ドーパント、酸素欠損）を抽出し、それぞれが結晶構造及びイオン伝導性に与える影響について考察している。その結果、歪みが ZrO_2 の酸素副格子構造の再構成をもたらすことをフォノン計算によって明らかにしている。さらに、上記の構造変化だけではイオン伝導性に及ぼす効果は小さく、酸素欠損によって本構造に乱れが導入されることでイオン伝導性が増大するという機構を提案し

ている。

第4章では第3章の考察に基づき、アニオンドープ (N^{3-} 、 F^- ドープ) した ZrO_2 系について、イオン伝導機構の検討を行っている。その結果、歪み下の ZrO_2 についてアニオンドープの効果を観測し、歪み下で再構成された ZrO_2 構造の反転現象や結合強度の変化から、アニオンドープの影響を考察している。 N^{3-} と F^- で $\text{Zr}-\text{O}$ 結合にもたらす効果は異なるものの、いずれの場合にもイオン伝導性が増加することを指摘している。さらに、これらの系において、 ZrO_2 系で一般的に報告されている格子欠陥を介したイオン拡散とは異なる、格子間サイトを経由した格子イオンのホッピングを観察している。この現象は、面内引っ張り歪みによって格子間サイトが開いたことにより生じたと考えられ、歪み下でのイオン伝導について新たな機構の寄与を示唆する。

第5章は複合アニオン化合物である LaOF のイオン伝導性について議論している。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ は組成比によりアニオン配列やイオン伝導種が異なることが知られており、特に LaOF ($x = 0$) では F^- イオンの選択的伝導が報告されているが、その機構について理論的な考察はなされていなかった。本論文では、キャリア生成及び動力的観点から、 F^- イオンの選択的伝導が確認された。また、 F^- イオン伝導に最も寄与しているのは、格子間 F^- イオンの interstitialcy 機構であり、さらにこの機構が $[001]$ 方向に F^- と O^{2-} が秩序配列した時に特異的に生じることを指摘している。この結果は、アニオン配列の制御によりイオン伝導性を増大できる可能性を示唆している。

第6章は結論と総括である。本論文で取り上げた ZrO_2 と LaOF の2物質につき、カチオンとアニオンの半径比の観点からイオン伝導機構について総括している。カチオン半径の比較的小さい Zr^{4+} を有する ZrO_2 においては、面内引っ張り歪みによって格子間サイトが開くが、カチオンのイオン半径の大きい LaOF では、歪みがない場合でも格子間サイトを介した拡散機構が働く可能性を指摘している。最後に、イオン半径や歪みの組み合わせによるイオン伝導機構の制御について総括している。

以上のように、本論文は、歪みやイオン半径比、アニオン配列などによるイオン伝導機構の変化を理論計算に基づき多角的に考察しており、今後のイオン伝導体設計に大きく貢献する。これらの研究は理学の展開に大きく寄与する成果であり、博士(理学)に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与は十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。