

審査の結果の要旨

氏名 馮 斌

本論文は、蛍石構造を有する酸化セリウム及び酸化ジルコニウムの粒界構造を対象とし、その原子構造と局所物性の相関性に関する研究内容をまとめたものである。その中で、走査透過型電子顕微鏡と第一原理計算を駆使した定量的な解析を行い、構造と物性の関係を原子レベルで考察している。本論文で研究対象となっている酸化セリウムは、燃料電池の電解質や触媒として用いられている。この材料の特性は結晶粒界の存在に大きく影響されることが知られているが、原子レベルにおける機能発現メカニズムは未だに不明な点が多い。一方酸化ジルコニウムの粒界に関しては、粒界イオン伝導抵抗の起源として、熱力学に基づいたスペースチャージモデルが提案されている。しかしこのモデルは、原子スケールにおける粒界近傍の元素分布に関しても不明な点も多く、原子構造の観点からは未だ実証されるに至っていない。本研究では、走査透過型電子顕微鏡を用いて、各粒界の構造を原子レベルで明らかにするとともに、第一原理理論計算を併用することで、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの各粒界における機能発現メカニズムについて詳細な解析を行った。

本論文は、第1章の序論に始まり、第2章から第5章において、各研究項目の研究手法、実験結果および計算結果について記述し、第6章で総括を行っている。

第1章においては、本研究で対象とする酸化セリウムや酸化ジルコニウムに関する結晶構造、基本的な物性、応用等の背景、結晶粒界の幾何学的な記述方法、理論計算および実験手法等、本論文において必要とされる背景について記述されている。また、酸化物の粒界イオン伝導に関してこれまで報告されている一般的な知見をまとめ、現時点における未解明あるいは不明な課題を議論し、本研究の意義について述べている。

第2章では、酸化セリウムの $\Sigma 3$ 粒界について得られた結果を記述しており、走査透過型電子顕微鏡による粒界原子構造の決定、電子エネルギー損失分光法 (EELS) による粒界の価数評価、などを行った結果、本粒界が化学量論組成を有していることを明らかにしている。一方、これまでの報告において、 $\Sigma 5$ 粒界が酸素非化学量論組成の構造が安定であることを考慮すると、酸素非化学量論組成状態は粒界の性格に依存していることが明らかになった。続く第3章では、 $\Sigma 3$ と $\Sigma 5$ 粒界も含めた種々の回転軸と粒界面を有する5つのモデル粒界を系統

的に作製し、電子顕微鏡および第一原理計算により、各粒界における酸素非化学量論組成状態の解析を行った。その際まず、EELSにより粒界における酸素空孔濃度を推定し、その酸素空孔を導入した計算を行った。このようにして得られた緩和構造と電子顕微鏡で得られた各粒界の原子構造を比較し、各粒界構造を定量的に決定した。これら一連の研究により、原子レベルでの粒界酸素空孔の定量化に成功した。各粒界構造を考察したところ、酸素非化学量論組成状態は粒界における酸素の配位欠損密度と関連しており、この配位欠損密度の上昇に伴い酸素空孔量も上昇する、また酸素空孔を導入することで配位欠損密度が減少し、粒界が安定となることなどが明らかとなった。第4章では、近年開発された Electrochemical Strain Microscopy (ESM)を用いて、粒界における酸素の化学反応活性をナノスケールで計測した結果について述べている。前章の結果では、酸素空孔濃度が最も高い $\Sigma 5$ 粒界において最も高い反応活性が確認されたが、これと比較して粒界構造と反応活性の相関性について議論している。セラミック粒界においては従来、構造の複雑さから原子構造や局所物性等の解析はほとんど行われておらず、本研究のようなアプローチは、酸化物粒界における機能発現メカニズム解明のための重要な一歩となり、高性能材料の設計指針の構築に大きく寄与するものと考えられる。

第5章では、酸化ジルコニア粒界に対し、エネルギー分散型 X 線(EDS) マッピングにより、粒界近傍の酸素濃度や粒界コアにおける Y の偏析サイトについての解析を行った。粒界の特異的な幾何学構造を考慮した相対的濃度について検討した結果、 $\Sigma 3$ 粒界以外のすべての粒界において酸素の濃度が上昇していることがはじめて確認された。また EDS シミュレーションを行う事によって、電子線チャネリングの効果についても検討し、酸素濃度の上昇は材料組成由来に起因することが明らかになった。Y の偏析サイト観察については、 $\Sigma 3$ 粒界のみ、Y は特定の原子サイトに偏析する事が確認された。更にモンテカルロシミュレーションを行い、 $\Sigma 3$ 粒界における Y 偏析メカニズムについて詳細に議論を行った。さらに、酸素濃度分布と Y 偏析サイトの二点から、セラミックス界面におけるスペースチャージ理論について詳細に検討し、粒界一般における偏析現象の本質的な理解を得た。

最後に第6章において論文全体が総括されている。

本論文は全体として良くまとめて構成されており、当該分野において十分に意義のある研究がなされている。また、本研究で示された電子顕微鏡と理論計算を融合したアプローチは、粒界を根本的に理解するための極めて有効な手法であり、これらの結果を基に得られた結論は材料科学的にも価値が高いと判断できる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。