

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	KOEDTRUAD Anucha
論文題目	SYNTHESIS OF NOVEL METAL HALIDES AND THEIR STRUCTURE-PROPERTY RELATIONS (新規金属ハライドの合成とその構造物性相関)		
(論文内容の要旨)			
<p>In this thesis, the Ag-Bi-I solid solution system which can be used for absorbers in solar cells and antiperovskite Li-OH-X (X = Cl and Br) compounds for solid electrolytes in all-solid Li-ion batteries were studied. The detailed crystal structures and properties were presented and their relations were discussed.</p>			
<p>1. Structure-property relations in Ag-Bi-I compounds: potential Pb-free absorbers in solar cells In <math>\text{Ag}_{2-3x}\text{Bi}_x\text{I}_2</math> (<math>0.33 \leq x \leq 0.60</math>) compounds, Ag-rich compositions (<math>x = 0.45 - 0.48</math>) were found to stabilize a rhombohedral <math>\text{CdCl}_2</math>-type phase, while Bi-rich compositions (<math>x = 0.52 - 0.57</math>) crystallized in a defect-spinel-type crystal structure. Both rhombohedral and cubic crystal structures had similar cubic close-packed I-ion arrangements, and thus the small variation in the Ag/Bi composition caused the structure difference. Both phases showed suitable band-gap energies for potential absorbers in solar cells, but the rhombohedral compounds exhibited shallower valence band energies, larger indirect band gap energies, and higher electrical conductivity with lower activation energy than the cubic compounds.</p>			
<p>2. Crystal structures and ionic conductivity in <math>\text{Li}_2\text{OHX}</math> (X = Cl, Br) antiperovskites The antiperovskite <math>\text{Li}_2\text{OHCl}</math> was found to show a phase transition from an orthorhombic to cubic structure between 27 and 37 °C. <math>\text{Li}_2\text{OHBr}</math>, in contrast, showed a cubic structure and no structural phase transition was observed. The significant size mismatch in <math>\text{Li}_2\text{OHCl}</math> induced Li-ion vacancy ordering, giving rise to the structural phase transition. While the cubic phase showed high Li-ion conductivity, the orthorhombic one exhibited significantly reduced conductivity because of its distorted two-dimensional structure.</p>			
<p>3. Ruddlesden-Popper phases of lithium-hydroxide-halide antiperovskites: Two dimensional Li-ion conductors The <math>n = 2</math> Ruddlesden Popper (RP) lithium-hydroxide-halide antiperovskite <math>\text{LiBr}(\text{Li}_2\text{OHBr})_2</math> was found to be stabilized in a tetragonal structure. Li-ion vacancies were introduced selectively in the antiperovskite layers but not in the rock-salt type LiBr layers. Ionic conductivity of <math>1.27 \times 10^{-7}</math> S/cm at 30 °C with the activation energy of 0.57 eV was observed. The Li-ion conduction occurred through the Li-ion vacancies within the antiperovskite layers, yielding the two-dimensional ion conduction.</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

本論文は金属ハライドに注目し、Pbフリー太陽電池の光吸収材として応用可能なAg-Bi-I化合物やLiイオン伝導を示す逆ペロブスカイト構造Li化合物を対象に、結晶構造解析と物性測定の結果からその構造物性相関を明らかにしている。特に放射光X線回折を使った精密結晶構造解析により、構造歪みがエネルギー関連材料の特性を大きく左右することを明らかにしている。

Ag-Bi-I化合物では、同じIイオンの細密充填構造でもAg過剰組成 ( $x = 0.45 - 0.48$ ) ではCdCl<sub>2</sub>型構造、Bi過剰組成 ( $x = 0.52 - 0.57$ ) では欠陥スピネル構造となり、両者ではバンドギャップ、価電子帯エネルギー、電気伝導特性が異なることが示されている。イオン伝導を示す固体材料では、逆ペロブスカイト構造Li化合物に注目し、Li<sub>2</sub>OHX (X = Cl, Br) が高いイオン伝導を示すことを示した。特に、Li<sub>2</sub>OHClでは格子ミスマッチによる構造歪みにより斜方晶-立方晶の構造相転移が起こり、これに伴いイオン伝導特性が大きく変化することを見出している。さらに、逆ペロブスカイト構造ユニットを含む層状化合物の合成にも成功し、選択的なLiイオン欠損サイトを通した2次元的なイオン伝導が起こることを明らかにしている。

以上のように本研究では金属ハライドに注目し、太陽電池の光吸収材やイオン伝導固体材料などのエネルギー関連材料への応用が可能な材料を高品質で作成することに成功している。これらの試料を用いて、結晶構造と基礎物性を実験的に明らかにし、構造と物性の相関に関する知見を得ている。特に構造上の特徴に注目した2次元的なイオン伝導特性など、固体イオン伝導材料において重要な物性も明らかにした。本研究で得られた結果は、金属ハライドの基礎固体化学の本質を理解し、エネルギー関連材料の開発を進める上で重要なものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降