

京都大学	博士（理学）	氏名	松 本 和 也
論文題目	酸素欠損ペロブスカイト $\text{AFeO}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$)の構造変化と酸素イオン拡散及び再配列に関する研究		
(論文内容の要旨)			
固体中の酸素イオン拡散は酸素イオン伝導体や酸素吸蔵放出物質の性能を決定する重要な特性である。特に近年、その性能の向上や動作温度の低温化が強く求められており、そのための材料開発や基礎物性理解へ向けた研究が活発に行われている。固体における酸素イオンの拡散は構造及び酸素欠損等と深く結びついているため、酸化・還元過程における構造変化やそれに伴う酸素イオンの取り込み・放出の振る舞いを調べることで酸素イオンの拡散についての知見を得ることが出来る。本論文では、酸素欠損ペロブスカイト $\text{AFeO}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$)に着目し、酸化・還元過程における構造変化と酸素イオンの拡散・再配列について、粉末、薄膜、及び人工超格子薄膜といった異なる形態の試料を用いて評価を行った。 1. 無限層構造 AFeO_2 粉末の酸素取り込み過程の解析 本研究では無限層構造 AFeO_2 からブラウンミレライト構造 $\text{AFeO}_{2.5}$ への酸化による酸素イオンの取り込み反応に着目し、粉末試料を用いて A サイトイオンの違いによる酸素取り込み反応の違いを評価した。熱重量変化測定の結果から、SrFeO_2 では CaFeO_2 よりも低温から酸素の取り込み反応が起こり、反応速度も速いことを明らかにした。また、酸素取り込みの反応速度の解析から、反応の活性化エネルギーは SrFeO_2 が CaFeO_2 より低いことも明らかにした。この酸化反応の違いは、Sr イオンが Ca イオンに比べて大きいために SrFeO_2 の結晶格子が大きくなり、伸ばされた弱い Fe-O 結合に起因するものであることを解明した。 2. $\text{AFeO}_{2.5}$ 薄膜の還元過程及び AFeO_2 薄膜の再酸化過程における反応異方性の解明 薄膜試料では試料の配向を制御することが可能であり、還元・再酸化過程における酸素イオン拡散の異方性を評価することが出来る。本研究では異なる配向のブラウンミレライト $\text{AFeO}_{2.5}$ 薄膜を作成し、その還元・再酸化過程における酸素イオンの拡散・再配列について、その反応異方性を検討した。$\text{CaFeO}_{2.5}$ 薄膜の還元過程においては、試料の配向によって CaFeO_2 への還元反応時間に大きな違いがあり、また再酸化過程においては、(010)配向 $\text{CaFeO}_{2.5}$ へと優先的に変化する。一方、$\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜では配向の異なる試料においても SrFeO_2 への還元反応時間に大きな違いはなく、また再酸化においても優先配向方位がなく、還元反応前と同じ配向の $\text{SrFeO}_{2.5}$ へと変化することを確認した。これらの結果から、$\text{CaFeO}_{2.5} \rightleftharpoons \text{CaFeO}_2$ の構造変化では酸素イオンの拡散・再配列を伴う反応異方性が大きいのに対し、$\text{SrFeO}_{2.5} \rightleftharpoons \text{SrFeO}_2$ では、同様の結晶構造にもかかわらず反応異方性が小さいことを明らかにした。 3. 無限層構造人工超格子薄膜の作成 人工超格子薄膜では、その積層構造によって単一の物質とは異なる構造変化や酸素イオン拡散が起こる可能性がある。本研究ではブラウンミレライト構造を含む人工超格子薄膜を低温還元することにより、無限層構造人工超格子を作成した。ブラウンミレライト構造 $[\text{CaFeO}_{2.5}]_m/[\text{SrFeO}_2]_n$ 人工超格子薄膜では、低温還元反応によってどちらの構成要素も還元され、無限層構造 $[\text{CaFeO}_2]_m/[\text{SrFeO}_2]_n$ 人工超格子薄膜へと変化した。これは人工超格子構造においてもブラウンミレライトの骨格構造を保ったまま還元反応によって酸素イオンが抜けていくことを示している。一方、ブラウンミレライト/ペロブスカイトのヘテロ構造 $[\text{CaFeO}_{2.5}]_m/[\text{SrTiO}_3]_n$ 人工超格子薄膜では、還元反応によっても SrTiO_3 層は変化せず、$\text{CaFeO}_{2.5}$ 層のみが還元され、無限層構造/ペロブスカイトのヘテロ構造 $[\text{CaFeO}_2]_m/[\text{SrTiO}_3]_n$ 人工超格子薄膜へと構造変化することを明らかにした。この結果は、人工超格子構造において還元反応における酸素イオンの拡散が2次的に制御できる可能性を示している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は酸素欠損ペロブスカイト $A\text{FeO}_{3-\delta}$ ($A=\text{Sr}, \text{Ca}$)の酸化・還元反応における構造変化とそれに伴う酸素イオンの拡散や再配列について、粉末、薄膜、及び人工超格子薄膜という異なる形態の試料を用いて詳細に調べたものである。酸素イオンの拡散・再配列は固体の酸素イオン伝導としての基礎物性のみならず、エネルギー関連材料への応用の観点からも重要な特性であり、近年多くの注目を集めている研究分野である。

無限層構造 $A\text{FeO}_2$ 粉末試料を用いた実験では、再酸化反応による酸素イオンの取り込みについて、熱重量変化測定から反応速度の定量的な検討を行っている。その結果、 SrFeO_2 が CaFeO_2 よりも酸素取り込み反応の活性化エネルギーが低く、酸素取り込み反応も低温から起こることを明らかにした。また、 A サイトイオンの違いによる反応の活性化エネルギーの違いについて、結晶格子の大きさとの関連から議論している。固体中の酸素イオンの取り込み温度や速度に関する結果は、イオン伝導の基礎物性としても重要な知見である。

薄膜試料を用いた実験では、ブラウンミレライト構造 $A\text{FeO}_{2.5}$ の還元・再酸化過程での酸素イオンの拡散と再配列の異方性が明らかにされた。おのおの配向方位を変えたブラウンミレライト構造 $\text{CaFeO}_{2.5}$ と $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜の還元・再酸化過程に要する時間と構造変化の比較から、 $\text{CaFeO}_{2.5} \rightleftharpoons \text{CaFeO}_2$ の構造変化では酸素イオンの拡散・再配列の反応異方性が大きいのに対し、同様の結晶構造を有するにも関わらず $\text{SrFeO}_{2.5} \rightleftharpoons \text{SrFeO}_2$ ではその異方性が小さいことを明らかにしている。この実験の結果は、粉末試料での結果を受けて、薄膜試料を使うことで還元・酸化反応ではミクロスコピックなスケールでは異方性があることを初めて解明したものである。

人工超格子薄膜を用いた実験では、ブラウンミレライト構造を含む人工超格子薄膜に低温還元法を適用することで、人工超格子構造においても骨格構造が保たれたまま酸素イオンが脱離して無限層構造を含む人工超格子薄膜が作成できることを初めて示したものである。特に、ブラウンミレライト/ペロブスカイト $[\text{CaFeO}_{2.5}]_m/[\text{SrTiO}_3]_n$ 人工超格子薄膜の還元反応では、 SrTiO_3 層の構造は変化せずに $\text{CaFeO}_{2.5}$ 層のみが無限層構造 CaFeO_2 へと還元されており、この人工超格子薄膜では、低温還元反応に伴う酸素イオンの拡散が 2 次元的な平面内でのみ起こっている可能性が示されている。この結果は、人工超格子構造を作成することで酸素イオンの拡散方位を制御できる可能性があることを示したものであり、今後の固体イオン伝導材料開発へ向けても新しい物質設計指針を示す重要なものである。

以上の一連の研究成果は、酸素欠損ペロブスカイト構造 $A\text{FeO}_{3-\delta}$ に注目して、低温での還元・酸化過程における固体への酸素イオンの取り込み、拡散、および再配列に関する基礎物性を明らかにしたもので、非常に意義が大きい。また、酸素イオンの拡散方位を制御出来る可能性を示した人工超格子薄膜の研究は、今後の材料開発の指針ともなり得るものであり、応用展開上も重要な結果を報告している。

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、平成 25 年 1 月 15 日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。