

## 博 士 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏名	毛見 隼之介
学位名	博士（工学）
学位番号	甲 第 736 号
論文題目	Na マイカおよびプロトンマイカのイオン伝導に与える影響因子の 解明
論文審査委員	主査 樽田 誠一 錦織 広昌 岡田 友彦 山口 朋浩 伴 隆幸（岐阜大学）

(博士論文審査の結果の要旨)

本学位論文では、Na マイカおよびプロトンマイカのイオン伝導性の向上を目指して、それらのイオン伝導へ影響を与える因子の解明を目的としている。特に、Na マイカにおいては、マイカ構造中で発生する負電荷の分布および層間イオンである Na<sup>+</sup>イオンの位置に着目し、プロトンマイカについては微細化とプロトンの結合状態に着目した。Na マイカおよびプロトンマイカを合成し、その構造を解析し、Na<sup>+</sup>イオンの位置と可動性の関連、プロトンの位置と可動性の関連、さらに Na<sup>+</sup>イオンおよびプロトンの可動性とそれらのイオン伝導性との関連を検討し、解明している。

本論文は以下の 5 章で構成されている。

第 1 章では、マイカの構造的特徴とイオン伝導について概説し、マイカのイオン伝導性の向上のための因子の重要性を明らかにし、本論文の目的を述べている。

第 2 章では、Na テニオライト (NTA: NaMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>)、Na 四ケイ素マイカ (NTSM: NaMg<sub>2.5</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>) および Na フッ素金雲母 (NFP: NaMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>) を合成し、Na マイカのイオン伝導に影響を与える因子を検討している。Na<sup>+</sup>イオンに、配置される位置が異なる 4 種類の Na<sup>+</sup>イオンが観測され、その位置によって Na<sup>+</sup>イオンの可動性が異なることを明らかにした。NTA は最も高いイオン伝導性を示し、これは可動性 Na<sup>+</sup>イオンを多く有し、負電荷の分布のために層と層間イオンの結合が弱いことが要因であることを突き止めている。一方、NTA にも、イオン伝導にあまり寄与しない ditrigonal hole の奥に位置する Na<sup>+</sup>イオンがあることを見出した。そのため、NTA のイオン伝導性を向上させるためには、ditrigonal hole を拡大させることが、有効と考え、次章につなげている。

第 3 章では、NTA の ditrigonal hole を拡大させるために、四面体シート中の Si<sup>4+</sup>イオンを Ge<sup>4+</sup>イオンで同形置換し、マイカ構造中の Na<sup>+</sup>イオンの位置やイオン伝導に与える影響を検討している。合成した Ge 置換 NTA (NaMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>, x = 0, 1, 2, 3, 4) は、Ge 置換量の増加に伴って構造的歪み（四面体の回転）が大きくなり、その結果、ditrigonal hole が小さくなることを明らかとした。Ge 置換 NTA のイオン伝導度は、Ge 置換量の増加に伴って低下した。これは、x = 0-3 では底面酸素と Na<sup>+</sup>イオンの間の結合が次第に強くなり、x = 4 ではほとんどの Na<sup>+</sup>イオンが 3 つの底面酸素および F<sup>-</sup>イオンに取り囲まれた可動性の低い四配位の Na<sup>+</sup>イオンを有していたとしている。これより、マイカの構造的歪みが Na マイカのイオン伝導に大きく寄与することが明らかとなった。

第 4 章では、NTA の層間イオンの Na<sup>+</sup>イオンを NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンとイオン交換し、そのイオン交換体を熱処理して得られたプロトンマイカのイオン伝導性を検討している。微細化によって NTA 粒子の比表面積が拡大し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換効率が 10%以上向上することを見出した。特に、遊星ボールミル粉碎した NTA の比表面積は最も大きくなり、最も高いイオン交換率 (95.9%) になること、また、プロトンマイカ構造中のプロトンは頂点酸素と結合し、- OH として存在していることを明らかとした。遊星ボールミル粉碎した NTA から作製したプロトンマイカは最も高いイオン伝導度 (7.97 × 10<sup>-5</sup> S/cm) を示し、Na マイカの微細化がプロトンマイカのイオン伝導の向上に有効であることを明らかとした。

第5章では、Naマイカおよびプロトンマイカのイオン伝導に関して明らかになった点のまとめ、および今後のイオン伝導性マイカの課題と展望を述べ総括とした。

以上の研究成果は、Naマイカの基礎科学や応用展開に対して非常に有用な知見を与える。これらの内容は、博士学位論文として十分な価値を持つものと認めることができる。また、本論文の一部は審査付原著論文2報（筆頭著者2報）にまとめられ、その2報とも学術雑誌への掲載が受理されており、所属分野の学位審査基準を満たす。

(公表主要論文名)

1. 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, 「Ge置換Na-テニオライトのイオン伝導に与える ditrigonal hole の大きさと Na<sup>+</sup>イオンの位置の影響」, 粘土科学, 第59巻 第1号 (2020年) 掲載予定
2. Junnosuke Kemi, Tomohiro Yamaguchi, Tomohiko Okada, Seiichi Taruta, “Influence of negative charge distribution and locations of Na<sup>+</sup> ions on ionic conductivity of Na-micas”, Clay Science, 23, 31-39 (2019)