

博士論文の内容の要旨

氏名	毛見隼之介
学位名	博士（工学）
学位授与年月日	2020年3月20日
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

(博士論文の内容の要旨)

マイカ（雲母）は層状構造を有する物質で、特に電気絶縁体としては高温でも安定な材料として知られている。一方、電気絶縁性に優れたフッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の単結晶において、層間に対する電気抵抗の異方性から、層間にある K^+ イオンが層間に沿って移動することが示唆された。そのため、イオン半径が K^+ イオンより小さい Na^+ イオンやプロトンを層間イオンとした Na マイカおよびプロトンマイカが高いイオン伝導性を示すならば、新規イオン伝導体としての可能性が見出される。特にプロトンマイカが、高温での安定性を維持されるならば、中温燃料電池の固体電解質としての応用が期待される。

プロトンマイカは Na マイカを NH_4^+ イオンでイオン交換した後、熱処理することによって NH_4^+ イオンを分解させ、マイカ構造中にプロトンを残存させることで調製することができる。そのため、Na マイカ中の Na^+ イオンの層間域での可動性がプロトンマイカの調製に影響を及ぼすと考えられる。この Na マイカの Na^+ イオンの可動性は、Na マイカのイオン伝導性と関連するため、その可動性が影響を受ける要因を解明することが重要である。また、プロトンマイカは前述のようにイオン交換を通じて調製されるため、微細化が有効と考えられる。しかし、微細化が与えるプロトンマイカのプロトン伝導への影響やプロトンマイカ構造中のプロトンの結合状態とイオン伝導の関係性が明らかとなっていない。

本論文では、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た。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^+ 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。本論文の概要を以下に示す。本論文は 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た。

第 2 章では、Na テニオライト (NTA: $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)、Na 四ケイ素マイカ (NTSM: $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) および Na フッ素金雲母 (NFP: $\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) 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た。Na マイカ中の Na^+ イオンに、配置される位置が異なる 4 種類の Na^+ イオンが観測され、その位置によって Na^+ イオンの可動性が異なることが明らかとなった。NTA は最も高いイオン伝導度を示し、これは可動性 Na^+ 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った。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^+ イオンがみられた。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、その Na^+ イオンを少なくすることが有効と考えられた。

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^{4+} イオンを Ge^{4+} イオンで同形置換し、マイカ構造中の Na^+ イオンの位置やイオン伝導に与える影響を検討した。合成した Ge 置換 NTA ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}\text{F}_2$, $x = 0, 1, 2, 3, 4$) 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 の縮小を引き起こした。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^+ 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^+ イオンが 3 つの底面酸素および F^- イオンに取り囲まれた可動性の低い四配位の Na^+ イオンを有していたためであった。すなわち、マイカの構造的歪みが Na マイカ of 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^+ イオンを NH_4^+ 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た。微細化によって NTA 粒子の比表面積が拡大し、 NH_4^+ イオン交換効率が 10% 以上向上した。特に、遊星ボールミルした 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%) を示した。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、 $-OH$ として存在していた。遊星ボールミルした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 ($7.97 \times 10^{-5} S/cm$)を示したことから、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が明らかとなった。また、プロトンは結合位置に関わらず、酸素間距離の短いマイカ構造中に存在することがプロトンマイカのプロトン伝導性に有効であることが明らかとなった。

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。