

## 論文審査の結果の要旨

氏名： 大木葉 隆司

博士の専攻分野の名称： 博士（理学）

論文題目： 酸素欠損配列の制御による新規酸素透過・貯蔵材料および混合導電体の探索— $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}$ =ランタノイド, Y)の結晶構造および物性評価

審査委員：（主査） 日本大学教授 橋本 拓也

（副査） 日本大学教授 高橋 博樹

（副査） 日本大学教授 上岡 隼人

純酸素(100～90%程度の高濃度酸素を含む)は様々な用途がある．特に純酸素を使用した高温焼成は燃焼効率が非常に高く二酸化炭素の高効率回収も可能となるため，エネルギー，環境問題の解決に大きく貢献する．しかしながら，現在の純酸素主流製造方法である深冷空気分離は大規模なプラントを必要とするため，大企業しか導入が叶わない．このため中小企業への酸素供給は，大規模プラントで製造した酸素ガスをタンクローリー等で配送するなど二次的なエネルギー消費がありエネルギー効率が悪かった．本問題の解決には中小企業でも導入可能となるような小規模，安価な純酸素製造方法の開発が必要であり，現在は酸素透過膜の使用が注目されている．酸素透過膜の材料は酸化物イオンと電子が同時に流れる混合導電体であることが必要であり， $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 等が注目されていた．しかしながら，これらの材料は高価なCoなどを使用しているため価格や安定供給の面で課題があった．このような背景の下で，申請者は安価，安定供給，低環境負荷の条件を満たす元素のみからなる新規の酸素透過膜材料の開発を試みた．また，これらの物質合成において添加イオンの固溶サイトを予測するモデルを作ることによって材料合成の新たな指針を作ることにも試みた．

本論文の審査結果を論文の各章ごとに分けて以下のとおり報告する．

**第1章（研究背景）**：この研究の背景となる環境問題と進行中の対策が明確に記述されている．その中で申請者が注目する酸素透過膜の位置づけや特筆すべき利点が明確に記述されており，研究背景として適切と判断できる．

**第2章（研究目的）**：学界・産業界の背景を基に酸素透過膜材料に求められる特性と，現在抱える問題点が詳述されている．それを基に従来の「結晶構造対称性の高い物質に異価イオンを部分置換して酸素欠損を導入する」のではなく「酸素欠損は大量に含むがその配列が規則化している材料の酸素欠損配列を不規則化する」というユニークな発想に基づいて， $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}$ =ランタノイド, Y)系化合物を研究するに至った経緯，及び，試料の合成方法，測定・評価方法も詳述されている．申請者が採用した化合物，実験手法の妥当性が明瞭に主張されており，研究目的として適切と判断できる．

**第3章**：序論では申請者が $\text{N}_2$ 気流中で焼成した $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の研究から着手した経緯が詳述されている．結果と解析では室温での結晶構造とモル体積，及び，高温下での物性が記されている．結論として $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) が1 % $\text{O}_2/\text{N}_2$ 気流中で室温から1000 °Cで立方晶単相を維持すること，酸素を吸収する事，高い導電性を有することが示された．

これらは $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ が酸素透過膜材料として有望であることを示すと共に，以降の物性評価の指針，及び基準として重要な知見になっていると評価できる．

**第4章**：実用化を目指して大気中での試料焼成が行われた．また，高酸素分圧下での試料焼成によって酸素欠損， $\delta$ が消失しないか確認するために $\text{O}_2$ 気流中での焼成も行われた．また，酸素透過膜での実用化を視野に入れ，大気中での高温安定性も評価された．結論として $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.5$ ) が室温から1000 °Cで立方晶単相を維持することが示された．これは本物質系が申請者の設計通り，混合導電体として可能性が高いことを示している．

**第5章**：酸素不定比量が $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.5$ ) の物性に与える影響を調査するために，様々な酸素分圧下での試料焼成が試みられた．序論では3，4章の結果を基に $x=0.5$ が採用された経緯が詳述されており，この一連の流れは整合性がとれていると判断できた．室温でのモル体積，ヨウ素滴定，メスバウアースペクトルの結果から酸素欠損， $\delta$ が大きい相と小さい相のギャップが存在することと，それが磁気相転移に起因

するものであることが特定された。酸素透過膜への応用を想定し、600 °C下で熱重量測定が行われた。測定雰囲気はO<sub>2</sub>気流とN<sub>2</sub>気流を複数回切り替えて行いサイクル特性も評価された。また酸素分圧下で導電性が調査され本物質がBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>等と比較しても高い導電性を有する事が報告された。これらの結果からBa<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (x=0.5) が混合導電体として有望であることを明らかにし、申請者の目的である新たな混合導電体の提案に成功している。

第6章：さらなる性能の向上を求め、Lnサイトに様々なランタノイド等を置換したBa<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>が作製された。しかしながら、この実験過程で、Baイオンに比べてかなり小さいYイオン等を置換した試料は単相が得られないことが判明した。過去の学界・産業界の研究報告からYイオン等、イオン半径の小さいイオンはFeサイトに置換していると予想された。申請者はこれらの事実から置換イオンが固溶するサイトは母材イオンと置換イオンのイオン半径差で決まるという仮説を提唱した。これは置換イオンの固溶サイトの予測を可能とするものであり、学術的に高い価値を有する考えであった。

第7章：第6章で提唱された仮説を実証するためにBaサイト及びFeサイトにLn<sup>3+</sup>が置換した場合のイオン半径差、Ba<sup>2+</sup>-Ln<sup>3+</sup>及びLn<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>が算出された。Baサイト置換の場合のイオン半径差はLa置換時が最も小さく、原子番号の増加に伴い増加した。Feサイト置換の場合は原子番号の増加に伴い減少した。これはランタノイド収縮によるものであった。イオン半径差の大小がSm, Eu間で逆転したことより、La~SmはBaサイトへ、Eu~YbはFeサイトに置換し易いと考えられた。またイオン半径差が同程度のLn<sup>3+</sup>は両サイトに固溶する可能性も考えられた。これらの予測を検証するために、実際に試料作製が行われた。室温X線回折測定の結果から本理論の妥当性が証明された。

第8章：研究成果を基にしてBa<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>, BaFe<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (Ln=ランタノイド, Y)の総合的評価・展望が記述されている。

以上のように、本研究は酸化物イオン・電子混合導電体としてのBa<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>を基礎物性の立場から調査し、次世代の酸素製造・供給技術としての可能性を明確にした。さらに、無機物質の合成において添加されるイオンが固溶するサイトが母材イオンと添加イオンのイオン半径差のみによって決まることを初めて提唱し、実際に実験によって証明した。これは現在の学界・産業界の研究・開発レベルから見て高く評価でき、本研究によってこの分野の研究が大きく発展することが期待される。

以上のとおり、本申請論文は博士(理学) (日本大学) の学位に値するものと認められる。

令和2年1月17日