

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	新規六方ペロブスカイト関連酸化物の構造規則・不規則性とイオン伝導
Title(English)	
著者(和文)	安井雄太
Author(English)	Yuta Yasui
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12320号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:八島 正知,腰原 伸也,河野 正規,植草 秀裕,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12320号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（理学）
学生氏名： Student's Name	安井 雄太		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	八島 正知	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

イオン伝導体は、燃料電池や酸素透過膜などに応用が期待される重要な材料である。本論文は、未開拓分野であった六方ペロブスカイト関連構造を持つイオン伝導性酸化物における構造規則・不規則性とそのイオン伝導度への影響を、合成やイオン伝導度測定、共鳴 X 線回折や NMR などの実験によって明らかにした論文である。本論文は『新規六方ペロブスカイト関連酸化物の構造規則・不規則性とイオン伝導』と題し、全六章で構成されている。

第一章「序論」では、イオン伝導体を研究することの重要性を述べたのち、六方ペロブスカイト関連構造を持つイオン伝導体の過去の研究を概括して問題点を指摘した。そして、その問題点はイオン伝導体一般において構造規則・不規則性が重要であることを指摘し、その分類と研究手法をまとめたうえで本研究の目的を述べている。イオン伝導において重要な不規則性には主に原子の位置不規則性と占有不規則性がある。

第二章「手法と用語」では、六方ペロブスカイト関連構造の記述で重要な最密充填の表記法、および本研究で用いた実験手法を解説している。

第三章「 $\text{Ba}_3\text{MNbO}_{8.5}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) の酸素の占有不規則性、イオン伝導経路および伝導度」では、高イオン伝導度を持つ重要な材料 $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$ のイオン伝導経路を明らかにした上で、イオン伝導度と酸素の占有規則・不規則性の関係を論じた。 $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$ の高温その場中性子回折データを測定し最大エントロピー法(MEM)により解析することで、 $-\text{O}2-\text{O}3-\text{O}2-$ という酸化物イオン伝導経路を初めて実験的に可視化した。 $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$ と同じ構造の $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の伝導経路上の酸素 $\text{O}2$, $\text{O}3$ の個数の温度変化から、 $\text{O}2/\text{O}3$ 占有不規則性が大きくなることで酸化物イオン伝導度が上昇することがわかった。その結果として $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$ のバルク伝導度の見かけの活性化エネルギーが高くなっていることがわかった。本研究で用いた中性子回折による占有率の決定と MEM によって求める核密度解析の組み合わせは、戦友不規則性が重要な幅広い材料の解析に適用できる。

第四章「 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ における Nb と Mo 原子の占有規則」では、高イオン伝導体 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ で未解決問題であった Nb と Mo の占有規則を、共鳴 X 線回折と固体核磁気共鳴(NMR)、および DFT 計算の組み合わせにより明らかにした。固体 NMR により、Mo が酸素欠損イオン伝導性 c' 層の近くである $M2$ 席に集まっていることが判明した。 $M2$ 席の Mo の占有率が 0.50 であり、他の $M1$, $M3$, $M4$ サイトの Mo の占有率は 0.0 であると定量的に決めることができた。この結果はイオン伝導において Mo が本質的に重要な役割を果たしていることを示している。本研究では中性子回折も用いることでプロトンの位置も決定した。これにより、水和した $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20} \cdot 0.15 \text{H}_2\text{O}$ について、プロトンの位置と Mo の占有規則も含む正確な結晶構造が得られた。この構造データは

今後、材料開発やイオン伝導メカニズム研究の基礎になると考えられる。DFT 計算によって Mo が規則占有していない場合とした場合について水和エンタルピーを求めたところ、Mo が規則占有した場合に水和エンタルピーが負に大きくなり、水和しやすくなることが示された。この物質は水和によって高いプロトン伝導度が発現するため、Mo の規則占有が高イオン伝導度を発言させていると言える。本研究で用いた共鳴 X 線回折と固体 NMR と DFT 計算の組み合わせ手法は幅広い範囲の粉末や多結晶材料に応用できる。

第五章「ルビジウムを含む新しい酸化物イオン伝導体の発見」では、コンピュータによるスクリーニング、イオン伝導度測定、結晶構造解析を組み合わせることで新たな酸化物イオン伝導体を発見した。Rb を含む酸化物を固相反応法で合成し、酸素濃淡電池を用いた酸化物イオン輸率測定と交流インピーダンス測定によって $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ よりも高い酸化物イオン伝導度を中低温 134–517 °C で持つことを示した。この酸化物の X 線回折データと中性子回折データを用いてリートベルト解析を行い、六方ペロブスカイト関連酸化物であることを示した。中性子回折データにより異方性原子変位パラメータを精密化でき、陽イオン–酸素結合に垂直な方向に大きな原子変位パラメータ、すなわち大きな位置不規則性を持つことがわかった。これが中低温でも高い酸化物イオン伝導度をもつ理由の 1 つであると考えられる。発見した酸化物イオン伝導体は大きなイオン半径を持つ Rb^+ を陽イオンの比率で 10% 以上含む初めての酸化物イオン伝導体であり、Rb を含む酸化物イオン伝導体という新領域を開拓したといえる。

第六章「総括」では、第三章から第五章までの研究の概要を記述した上で俯瞰し、本研究の位置付けおよび将来展望について述べている。

本論文は未開拓分野であった六方ペロブスカイト関連構造を持つイオン伝導体において、複合的な手法を活用することでイオン伝導度と構造の規則・不規則性の関係を明らかにした。また、Rb を含む新たなイオン伝導性材料の発見にも至っている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	安井 雄太		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	八島 正知	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Ionic conductors have attracted much attention because of their potential applications as electrolytes in solid oxide fuel cells. Hexagonal perovskite-related oxides are a new class of ionic conductors. This thesis reports a new rubidium-containing oxide-ion conductor and the relationship between structural order/disorder and ionic conductivity in hexagonal perovskite derivatives. This thesis is entitled "Structural Order-Disorder and Ionic Conductivity of Novel Hexagonal Perovskite-Related Oxides," and consists of following six chapters. Chapter 1 describes the background, problems in the literature, and purposes of this thesis. Chapter 2 describes the experimental and computational methods. Chapter 3 describes Rietveld and maximum-entropy method (MEM) analyses of neutron-diffraction data of $\text{Ba}_3\text{MNbO}_{8.5}$ ($M = \text{Mo}, \text{Nb}$) measured from room temperature to 800 °C. The results reveal that two-dimensional oxide-ion diffusion occurs through the octahedral O2 and tetrahedral O3 sites in the intrinsically oxygen deficient layer in $\text{Ba}_3\text{MNbO}_{8.5}$. Structure analyses also indicate that the O2/O3 disordering makes the minimum nuclear density on the O2–O3 path higher, which enhances oxide-ion conductivity. In chapter 4, a combined technique of resonant X-ray diffraction (RXRD), solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) and first-principle calculations revealed hidden occupational order of Mo atoms in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20} \cdot 0.15 \text{H}_2\text{O}$. NMR provided direct experimental evidence that Nb and Mo atoms occupy three and only $M2$ sites, respectively, where the $M2$ cation site is located near the intrinsically oxygen-deficient ion-conducting layer. RXRD determined the occupancy factors of Mo atoms at the $M2$ and other sites to be 0.50 and 0.00, respectively. In chapter 5, a rubidium-containing oxide ion conductor was discovered by a technique combining computational screening and experiments. The bulk conductivity was $1.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 300 °C, and higher than that of yttria stabilized zirconia between 134 and 517 °C. The high oxide-ion conductivity is attributable to the high positional disorder of the oxygen atoms. Chapter 6 summarizes the results and discussion of this thesis, and discusses future work and impact of this thesis.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).