

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Proton and Oxide-ion Conduction, and Crystal Structure of BaNdIn <sub>1-x</sub> ScxO <sub>4</sub>
著者(和文)	白岩大裕
Author(English)	Masahiro Shiraiwa
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11900号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:八島 正知,小松 隆之,腰原 伸也,河野 正規,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11900号, Conferred date:2021/3/26, 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

(博士課程)

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	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	白岩 大裕		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)

本論文は  $\text{BaNdInO}_4$ 、 $\text{BaNdScO}_4$  とそれらの固溶体について、試料の合成、酸化物イオン伝導度とプロトン伝導度の測定、中性子および X 線回折データを用いた結晶構造解析などを行い、 $\text{BaNdInO}_4$  固溶体の酸化物イオン伝導度と構造の関係を調べた研究、及び新構造型プロトン伝導体を発見した研究をまとめたものである。本論文は“Proton and Oxide-ion Conduction, and Crystal Structure of  $\text{BaNdIn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ” ( $\text{BaNdIn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$  のプロトン伝導、酸化物イオン伝導と結晶構造)と題し全 5 章で構成されている。

Chapter 1 “Introduction”では新構造型のイオン伝導体の探索及び発見の重要性や  $\text{BaNdInO}_4$ 、 $\text{BaNdScO}_4$  とそれらの固溶体の結晶構造、伝導度の既往の研究をまとめ、問題点を指摘し、本論文の目的を記している。

Chapter 2 “Crystal Structure and Oxide-ion Conductivity of  $\text{Ba}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{InO}_{4-x/2}$ ”では  $\text{Ba}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{InO}_{4-x/2}$  の酸化物イオン伝導度を測定し、単結晶 X 線回折と中性子粉末回折により結晶構造を解析している。 $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  の酸化物イオン伝導度は  $\text{BaNdInO}_4$  より高く、 $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  の活性化エネルギーは  $\text{BaNdInO}_4$  より低いことを明らかにしている。 $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  の構造解析により、過剰 Ba が Nd サイトに存在することで、酸素空孔が形成すること、 $\text{BaNdInO}_4$  に比べて  $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  のボトルネックは広いことを示している。このことから、 $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  の酸化物イオン伝導度が  $\text{BaNdInO}_4$  より高い原因は、酸素空孔濃度の増加によるキャリア濃度の増加、およびボトルネックの拡大による移動度の増加であることを示している。また緻密な焼結体の作製に成功し、酸素のトレーサー拡散係数を測定している。

Chapter 3 “ $\text{BaNdScO}_4$  as a New Structure-Type Proton Conductor”では  $\text{BaNdScO}_4$  およびその固溶体の電気伝導度を水蒸気雰囲気と乾燥雰囲気中で測定することにより、(110)層状ペロブスカイトでは初めての例となる新構造型プロトン伝導体  $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$  と  $\text{BaNdScO}_4$  を発見している。Nd の一部を Ca に置換するとプロトン伝導度が向上することを見出している。中性子粉末回折データを用いた結晶構造解析により、水蒸気雰囲気下で処理した  $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$  における結晶構造中の水素の存在と酸素空孔の形成を示している。さらに密度汎関数理論計算により、精密化したプロトンの位置が正しいことを示している。 $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$  のプロトン伝導度が  $\text{BaNdScO}_4$  より高い要因は、主として酸素空孔濃度の増加によるプロトン(キャリア)濃度の増加であることを示している。また  $\text{BaNd}_{1-x}\text{Ae}_x\text{ScO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ae} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ )において、 $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$  の電気伝導度が一番高いことを確認している。 $\text{BaNdScO}_4$  は  $\text{BaSmScO}_4$ 、 $\text{BaGdScO}_4$  に比べ高い電気伝導度を示すことを確認している。

Chapter 4 “Composition Dependencies of Lattice Parameters and Electrical Conductivity of  $\text{BaNdInO}_4$ -Related Materials”では  $\text{BaNdInO}_4$  関連物質の固溶体を合成し、生成相、格子定数と電気伝導度を研究している。高角度分解能放射光 X 線回折データの Le Bail 解析により格子定数を精密化している。合成した新物質は水蒸気雰囲気下で、 $10^{-20} \sim 10^{-10}$  atm の酸素分圧領域においてプロトン伝導を示すこと、 $\text{BaNdScO}_4$  と比較して  $600 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度範囲でプロトン伝導度が高いことを見いだしている。

Chapter 5 “Conclusion”では Chapter 4 までを総括し、本研究の結果を要約している。

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 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).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	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	白岩 大裕		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)

This thesis, entitled, “Proton and Oxide-ion Conduction, and Crystal Structure of  $\text{BaNdIn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ” consists of five chapters. Proton and oxide-ion conductors are important due to a variety of applications such as fuel cells, sensors and batteries. Critical to the development of clean energy applications is the study of new proton and oxide-ion conductors. This thesis reports the crystal structure, proton and oxide-ion conduction of  $\text{BaNdInO}_4$ -based materials and  $\text{BaNdScO}_4$ -based oxides and their solid solutions. The oxide-ion conductivity of  $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  at  $858^\circ\text{C}$  was found to be  $4.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , which was about 12 times higher than that of  $\text{BaNdInO}_4$ . The crystal structure analysis of  $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  indicated that the excess Ba cation substitutes for Nd cation and that oxygen vacancies exist. The carrier (oxygen vacancy) concentration of  $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  is higher than that in  $\text{BaNdInO}_4$ , leading to higher oxide-ion conductivity of  $\text{Ba}_{1.1}\text{Nd}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$ . I have discovered new structure-type proton conductors  $\text{BaNd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{4-x/2}$  ( $x = 0$  and  $0.2$ ), which is the first example of proton conductors of the (110) layered perovskites.  $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$  was found to exhibit about 30 times higher proton conductivity at  $800^\circ\text{C}$  than  $\text{BaNdScO}_4$ . The higher proton conductivity of  $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$  is mainly ascribed to higher carrier (proton) concentration. Careful structure analyses using neutron powder diffraction data indicate the existence of proton in the crystal structure. The refined occupancy factor of O atom indicates the higher concentration of oxygen vacancies in  $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$ , compared with  $\text{BaNdScO}_4$ , giving higher proton conductivity in  $\text{BaNd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ScO}_{3.9}$  by incorporation of  $\text{H}_2\text{O}$ . This work contributes to the science and engineering of structure and ion conduction of  $\text{BaNdInO}_4$ -based materials and  $\text{BaNdScO}_4$ -based oxides and their solid solutions. The present findings will give new routes for design of new proton and oxide-ion conductors based on the (110) layered perovskites.

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).