

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 _{1-x} ScxO ₄
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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	白岩 大裕	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	八島 正知		教授	植草 秀裕	准教授
	審査員	小松 隆之		教授		
		腰原 伸也		教授		
		河野 正規		教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は BaNdInO_4 、 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、 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 BaNdInO_4 、 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 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 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、 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 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 “ BaNdScO_4 as a New Structure-Type Proton Conductor”では 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と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 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 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。 BaNdScO_4 は BaSmScO_4 、 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 BaNdInO_4 -Related Materials”では 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、 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。

これを要するに、本論文は BaNdInO_4 、 BaNdScO_4 とそれらの固溶体の酸化物イオン伝導度、プロトン伝導度、および結晶構造を明らかにしたもので、理学的に貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。