

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ba7Nb4MoO20系材料の発見と二量体を介した 超高速イオン伝導機構
Title(English)	
著者(和文)	作田祐一
Author(English)	Yuichi Sakuda
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12644号, 授与年月日:2024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,谷口 耕治,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12644号, Conferred date:2024/3/26, 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)： 博士 (理学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	作田 祐一		審査員主査： Chief Examiner
			八島 正知

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、本質的な酸素欠損層を持つ六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の Nb を Cr や Mo で部分置換した新物質の合成、電気的・輸送的特性の評価、中性子回折データを用いた結晶構造解析、第一原理分子動力学(AIMD)シミュレーションを行い、高い安定性とイオン伝導度をもつ新材料を発見し、そのイオン伝導度と結晶構造の関係を明らかにした研究をまとめたものである。ここで、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の結晶構造は、Ba と O で最密充填層 BaO_3 層と一部酸素が欠損した BaO_2 層、および Nb と Mo で構成されており、 BaO_2 層が本質的な酸素欠損層(c層)である。本論文は『 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の発見と二量体を介した超高速イオン伝導機構』と題し、全四章で構成されている。

第一章「序論」では、酸化物イオン伝導体、プロトン伝導体、デュアルイオン(酸化物イオン+プロトン)伝導体の既往の研究についてまとめている。これまでのイオン伝導体に関する研究の問題点を指摘し、本研究で目標とする伝導度について記している。また、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料におけるイオン伝導機構が明らかにされていない問題点を指摘し、解決するための手法を説明したうえで本研究の目的を述べている。

第二章「 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の Cr^{6+} ドーピングによる酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導度の抑制」では、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ における Nb の一部を Cr に置換した材料を合成し、電気的特性評価から酸化物イオン伝導度が向上し、プロトン伝導度が抑制されたことを見出し、精密な結晶構造解析によって酸化物イオンの拡散経路を明らかにしたことを述べている。組成 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$) のうち、大気中で最も直流四端子法で測定した直流電気伝導度が高い組成 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ は、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ より酸化物イオン伝導度が 500°C で 3.7 倍高いことを示している。乾燥雰囲気と湿潤雰囲気下における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ の直流電気伝導度の差が小さく、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に比べて $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ のプロトン輸率が低いことから、新物質 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ でプロトン伝導が抑制されたことと述べている。高温中性子回折データを用いたリートベルト解析と最大エントロピー法を用いた中性子散乱密度解析によって、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ において、c層で酸化物イオンが準格子間機構によって二次元的拡散しており、予備解析によって部分置換された Cr が 6 価で c層付近に存在していると述べている。六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ への Cr^{6+} ドーピングにより、同時に酸化物イオン伝導度を向上させ、プロトン伝導を抑制させたと結論付けている。

第三章「六方ペロブスカイト関連酸化物における二量体を介した超高速イオン伝導の協同機構」では、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ における Nb の一部を Mo に置換した新物質 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ 材料の合成、電気的・輸送的特性、精密結晶構造解析、AIMD シミュレーションおよびイオンの移動機構について述べている。組成 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$) の合成と電気的特性の評価を行い、大気中で最も直流電気伝導度が高い組成が $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ であることを発見したと述べている。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は乾燥雰囲気における直流電気伝導度が 302°C と 603°C で酸素分圧に依存しない領域が広く、酸素濃淡電池による起電力測定では、乾燥雰囲気における酸化物イオンの輸率は $597\text{--}903^\circ\text{C}$ で 1 に近いことから、乾燥雰囲気では酸化物イオン伝導が支配的であると述べている。交流インピーダンス測定によって、乾燥雰囲気におけるバルク伝導度は既往の酸化物イオン伝導体より高いことが示され、特に低温における酸化物イオン伝導度が高い特徴があると述べている。さらに、酸化物イオンとプロトンのデュアルイオン伝導度も既往のデュアルイオン体より高いと述べている。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ について、高温中性子データを用いたリートベルト解析と最大エントロピー法による中性子散乱長密度解析によって、c層で酸化物イオンが準格子間機構で二次元的に拡散していることを示している。また、AIMD シミュレーションにより動的局所構造を調べ、 $(\text{Nb}/\text{Mo})_2\text{O}_9$ 二量体、 $(\text{Nb}/\text{Mo})\text{O}_5$ 単量体、 $(\text{Nb}/\text{Mo})\text{O}_4$ 四面体が生成・消滅することにより酸化物イオンが超高速移動していると述べている。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料が同じ六方ペロブスカイト関連酸化物かつ同じ元素で構成されている $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ より低い活性化エネルギーを持つ要因について、c層を挟んでいる Ba と Nb/Mo の距離が長く、それは c層に存在している酸素の量が少なく、c層の電荷が大きいことに起因していると論じている。また、AIMD シミュレーションによって、水和した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ では、プロトンが主として最密充填層(h層)で

移動していることを明らかにしたと述べている。高い酸化物イオン伝導度、高いプロトン度、高いデュアルイオン伝導度を示す $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ を発見し、ユニークな酸化物イオン拡散機構とプロトン拡散に関する新しい知見を得たと結論づけている。

第四章「総括」では、第二章と第三章の研究結果をまとめ、本研究における位置付けと将来展望について述べている。本論文で高い酸化物イオン伝導度、高いプロトン伝導度、高いデュアルイオン伝導度を示す新規 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料を発見し、高いイオン伝導機構を明らかにしたことは、酸化物イオン伝導体、プロトン伝導体、およびデュアルイオン伝導体の科学と工学を発展させると期待されることを述べている。

これを要するに、本論文では高いイオン伝導度を示す新規 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料を発見したことに加え、緻密な構造解析や理論計算によってイオン伝導機構を明らかにすることで、高いイオン伝導度を示す要因を明らかにしている。以上の成果は、理学上貢献するところが大きく、よって本論文は、博士(理学)論文として十分に価値があるものと認める。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

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	作田 祐一		審査員主査： Chief Examiner	八島 正知	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This dissertation, entitled, “Discovery of $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -based materials and ultrafast ion conduction mechanism via dimers” consists of four chapters.

In Chapter 1, “Introduction”, previous researches on oxide-ion conductors, proton conductors, and dual-ion (oxide ion & proton) conductors are summarized, and the backgrounds and purposes of the present researches were explained.

In Chapter 2, “Improved oxide-ion and lower proton conduction of hexagonal perovskite-related oxides based on $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ by Cr^{6+} doping”, researches on Cr-doped $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ are summarized. Through the syntheses and electrical conductivity measurements of new materials $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0.05 \sim 0.5$), it was found that $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ (δ : amount of oxygen deficiency) exhibits higher oxide-ion conductivity in static air and lower proton transport number under wet conditions compared to $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$. Therefore, the oxide-ion conductivity and suppression of proton conductivity are simultaneously improved by the Cr doping. Maximum entropy method analysis of neutron diffraction data has shown that oxide ions two-dimensionally migrate through the lattice O1 and interstitial O5 sites in the oxygen-deficient c' layer via the interstitialcy diffusion mechanism, which enables the high oxide-ion conduction.

The Chapter 3, “Dimer-mediated cooperative mechanism of ultrafast-ion conduction in hexagonal perovskite-related oxides,” summarizes research on $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ materials with excess Mo. In this research, the new material $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ was found to exhibit highest total conductivity among $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x = 0 \sim 0.3$). $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ shows high oxide-ion and proton conductivity, high chemical, and electrical stability. Ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations and neutron-diffraction studies of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ indicated that the excess oxygen atoms are incorporated by the formation of both 5-fold coordinated (Nb/Mo) O_5 monomer and its (Nb/Mo) O_9 dimer with a corner-sharing oxygen atom and that the breaking and reforming of the dimers lead to the high oxide-ion conduction in the oxygen-deficient $\text{BaO}_{2.1}$ c' layer. AIMD simulations also showed that high proton conduction can be attributed to proton migration in the hexagonal close-packed BaO_3 layers of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$.

In Chapter 4, “Summary,” the research results described in the Chapters 1, 2 and 3 are summarized and the prospects are explained.

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).