

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)	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	作田祐一	
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	腰原伸也		教授		
		河野正規		教授		
	谷口耕治		教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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  $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  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。本論文は『 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  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、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  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「 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  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、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  における Nb の一部を Cr に置換した新物質を合成し、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  $Ba_7Nb_{4-x}Cr_xMoO_{20+x/2}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$ ) 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  $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1}$  は、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  より酸化物イオン伝導度が  $500^\circ C$  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  $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1}$  の直流電気伝導度の差が小さく、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  に比べて  $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1}$  のプロトン輸率が低いことから、新物質  $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1}$  でプロトン伝導が抑制されたと述べている。高温中性子回折データを用いたり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、 $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1}$  において、酸素が欠損した立方最密充填層 c'層 ( $BaO_{2.1}$  層) で酸化物イオンが準格子間機構によって二次元的に拡散しており、部分置換した 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  $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  への  $Cr^{6+}$  ドーピングにより、酸化物イオン伝導度を向上させ、同時に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超高速イオン伝導の二量体を介した協同機構」では、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$  における Nb の一部を Mo に置換した新物質  $Ba_7Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2}$  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  $Ba_7Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$ ) 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  $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$  であることを発見したと述べている。 $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$  は乾燥雰囲気における直流電気伝導度が  $302^\circ C$  と  $603^\circ C$  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  $597-903^\circ C$  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伝導体より高いと述べている。 $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$  について、高温中性子回折データを用いたり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、 $(Nb/Mo)_2O_9$  二量体、 $(Nb/Mo)_5O_5$  単量体、 $(Nb/Mo)_4O_4$  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。六方ペロブ

スカイト関連酸化物  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  系材料の活性化エネルギーが、同じ元素で構成されている六方ペロブスカイト関連酸化物  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$  より低い要因について、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  系材料の  $c$  層を挟んでいる Ba と Nb/Mo の距離が  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$  より長く、それは  $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  系材料の  $c$  層に存在している酸素の量が  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$  より少なく、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$  系材料の  $c$  層の電荷が  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$  より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、本研究の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と述べている。

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、理学的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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。