

京都大学	博士 (工 学)	氏名	GAO SHENGHAN
論文題目	Anion Engineering on Functional Antiperovskites: From Solid-state Electrolytes to Polar Materials (アニオン視点による逆ペロブスカイトの機能開拓：固体電解質から極性物質まで)		
(論文内容の要旨)			
<p>ペロブスカイト ABX_3 は、最も化学的に多様な結晶の 1 つであり、その多彩な機能性と柔軟な構造骨格により、常に固体化学や物理学の主要な役割を担ってきた。また、X_3BA 逆ペロブスカイトは、A サイトと B サイトにアニオン、X サイトにカチオンを持ち、超伝導、負の熱膨張、磁性、触媒活性など多くの特性を示すことが可能であり、電子反転ペロブスカイトと呼ばれる。ペロブスカイトとは対照的に、このような「逆」類似物にはあまり注意が払われてこなかったが、これは主に逆ペロブスカイト化合物の報告が比較的少ないことに起因している。</p> <p>逆ペロブスカイトの混合アニオン配置は、アニオン中心の化学反応によって新しい材料を設計するための理想的なプラットフォームとなる。本論文では、電荷、イオン半径、電気陰性度、分極率などの異なるアニオン特性を利用・組み合わせ、逆ペロブスカイト型材料の構造、ひいては物性を制御・調整することを目的としている。第 1-2 章では、2 種の分極性アニオンを組み合わせ、超イオン伝導に有利なソフトアニオン副格子を構築した。11 種類の新しい M_3BCh ($M = Li^+, Na^+$; $B = H^-, F^-$; $Ch = S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$) 逆ペロブスカイト型固体電解質を合成し、相安定性とイオン伝導におけるアニオンの役割を考察した。第 3 章では、無機分子アニオンの導入により、$Na_3H(ZnH_4)$ 逆ペロブスカイトの極性歪みの起源を初めて明らかにした。また、第 4 章では、3 次元ナトリウム八面体骨格の空間に平面状炭酸基が c 軸に沿って右巻きヘリックスに配列した、極性を持ちキラルな無機 Na_3FCO_3 逆ペロブスカイトを初めて合成することに成功した。</p> <p>第 1 章では、ヒドリドアニオンの大きな分極率をカルコゲナイドアニオン ($Ch = S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$) とともに利用し、アルカリ金属に富む M_3HCh ($M = Li^+, Na^+$) 逆ペロブスカイトを高圧法により合成した。中性子回折、放射光 X 線回折、核磁気共鳴などの構造解析を行い、斜方晶の Na_3HS を除く M_3HCh 逆ペロブスカイトが理想的な立方体構造を示すことを確認した。これらのヒドリド系逆ペロブスカイトにおける特異な立方体構造の嗜好性を調べた。立方晶 M_3HCh 逆ペロブスカイトは、体心立方 (bcc) で柔らかく分極しやすいアニオン副格子を持ち、金属イオン伝導に優れた物質であることが明らかになった。さらに、理論計算と電気化学測定により、高いイオン伝導度と低い活性化障壁エネルギーを確認し、逆ペロブスカイトのイオン伝導を促進する柔らかい格子モードを初めて見出した。</p> <p>第 2 章では、相安定性とイオン伝導性におけるアニオンの役割を調べるために、八面体中心の分極性 H-アニオンをイオン性の F-アニオンに置き換えた。得られた M_3FCh 逆ペロブスカイトを理論的および実験的に検討した。M_3FCh の高圧下での格子動力学計算を行い、高圧法を用いての合成に成功した。M_3FCh の金属イオン伝導の活性化障壁エネルギーを計算し、M_3HCh や M_3FCh 族と比較した。ソフトモードと移動障壁の微視的な関連性を解明し定量化した。また、逆ペロブスカイト導体の許容因子と活性化障壁エネルギーの一般的な相関をさらに確立した。</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	GAO SHENGHAN
------	------------	----	--------------

第 3 章では、A サイトに分子アニオン ZnH_4^{2-} を含む新しい逆ペロブスカイト $\text{Na}_3\text{H}(\text{ZnH}_4)$ の合成を行った。放射光粉末 X 線回折と中性子回折により、 $\text{Na}_3\text{H}(\text{ZnH}_4)$ は $P4/ncc$ 空間群に結晶化し、B サイトヒドリドアニオンはその HNa_6 配位環境の中心から変位していることが確認された。本研究では、ペロブスカイト強誘電相における d^0 遷移金属カチオンの 2 次ヤーンテラー歪みを想起させる、分子アニオン含有逆ペロブスカイトにおける B サイトの中心ずれとそれに伴う大きな八面体歪みの原因を実験と理論によって明らかにした。さらに、 $\text{Na}_3\text{H}(\text{ZnH}_4)$ の $P4/ncc$ から $I4/mcm$ への高圧相転移を、H の変位と ZnH_4^{2-} の再配向と共に理論的に観測した。

第 4 章では、極性またはキラルな有機配位子に頼らず、無機分子アニオンを用いて、逆ペロブスカイトの中心対称性骨格の反転対称性を崩すことに成功した。新しい逆ペロブスカイト Na_3FCO_3 は、高圧合成法により実験的に得られた。3 次元電子回折、放射光 X 線回折、単結晶 X 線回折による精密構造解析によって、 Na_3FCO_3 逆ペロブスカイトは $P3_1$ 空間群に結晶し、 CO_3^{2-} 三角形分子アニオンが c 軸に沿って右巻きヘリックスを形成するように配置されていることが確認された。結合価数和計算と格子動力学計算を行い、極性とキラルなアンチペロブスカイト構造の安定性を理解した。

結論では本論文で得られた結果を要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、新規な X_3BA 逆ペロブスカイトを合成し、アニオンの特性を活かした機能性材料、主に固体電解質と極性材料の開発を行なった。

第 1 章では、高い分極率をもつ水素とカルコゲンからなるアニオン副格子をもつ逆ペロブスカイト M_3HCh ($M = Li, Na, Ch = S, Se, Te$) を高圧法により合成し、 Na_3HS を除き、理想的な立方晶構造をもつことを見出した。また、高いアルカリ金属イオン伝導をもつ固体電解質であること、イオン移動の活性化障壁エネルギーが小さいこと、高対称性に由来して生じる八面体回転のソフトモードがイオン伝導をアシストする可能性を示した。

第 2 章では、 H^- の代わりに硬い F^- アニオンを含む M_3FCh を合成した。意外にも、 M_3HCh と同様、立方晶相が広い組成にわたって安定であり、アルカリ金属イオン伝導性も高いことを見出した。また、 M_3HCh と M_3FCh の両系で許容因子との活性化障壁エネルギーの関連性を見出し、逆ペロブスカイト固体電解質の新たな設計原理を提案した。

第 3 章では、分子アニオン ZnH_4^{2-} を A サイトに含む逆ペロブスカイト $Na_3H(ZnH_4)$ の合成に成功した。 ZnH_4^{2-} アニオンの異方的形状に起因して、 HNa_6 八面体は、中心の H^- アニオンが中心からずれるなど、大きく歪むことが明らかになった。このような歪みは、将来の逆ペロブスカイト型強誘電体の設計に重要な示唆を与えるものである。

第 4 章では、炭酸イオン CO_3^{2-} を A サイトに含む逆ペロブスカイト Na_3FCO_3 の合成に成功し、構造解析などの結果、同物質が極性かつキラルな構造をもつことを発見した。有機無機ハイブリッドペロブスカイトでは、極性やキラルのある有機配位子を用いることで極性が得られるのに対し、本研究では、非極性の分子アニオンを用いたにもかかわらず極性が得られており、第 3 章の結果とあわせて逆ペロブスカイトの大きな可能性を示すものである。

以上のように本論文は、アニオンの特性を活かした固体電解質と極性逆ペロブスカイトの合成と特性について新規性と独創性のある結果を報告するものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。よって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。また、令和 4 年 8 月 8 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。