

京都大学	博士（工学）	氏名	松本 潮
論文題目	Crystal Structure and Oxide Ion Diffusion in Pyrochlore Related Oxides (パイロクロア類縁酸化物の結晶構造と酸化物イオン拡散)		
（論文内容の要旨） 本論文は、酸化物イオン伝導体として知られるパイロクロア類縁酸化物の結晶構造および酸化物イオン拡散について主として第一原理計算に基づく電子状態計算により解析した成果をまとめたものであり、6章からなっている。 第1章は緒言である。まず、脱炭素社会に向けて、非炭素型のエネルギー源として水素が関心を集めていることを述べ、水素を燃料とする発電装置として固体酸化物型燃料電池を紹介している。固体酸化物型燃料電池の電解質として用いられるイットリウム安定化ジルコニアは熱安定性に優れる一方、高い酸化物イオン伝導性を得るには 1200 K 前後の高温での動作が必要とされる。それ故、激しい熱サイクルによりセル部材の熱膨張率の違いなどに起因する破損が電池の耐久性を損なう原因となっており、低温でも高い酸化物イオン伝導性を発現する材料の開発が急がれていると現状の課題を述べている。酸化物イオン伝導性を有するパイロクロア類縁酸化物 $A_2B_2O_7$（A は 3 価希土類イオン、B は 4 価遷移金属イオン）は、固体酸化物燃料電池の電極・固体電解質の候補材料として研究されていることに触れ、パイロクロア類縁酸化物の規則・不規則構造についての既往研究を紹介している。最近の研究動向を踏まえつつ、既往研究におけるパイロクロア類縁酸化物における不明点を明確にし、論文の目的を示している。 第2章では、Al を添加したパイロクロア酸化物 $Y_2Ti_2O_7$（以下、$Y_2Ti_2O_7:Al$）について添加 Al の局所構造を調べることを目的として、^{27}Al 核磁気共鳴測定および格子欠陥の第一原理計算を行っている。測定に用いる $Y_2Ti_2O_7:Al$ 試料は、超音波噴霧熱分解法により作成している。X 線構造解析の結果から Al がパイロクロア $Y_2Ti_2O_7$ に固溶することを確認している。$Y_2Ti_2O_7:Al$ について核磁気共鳴測定を行い、実験スペクトルを取得している。実験スペクトルに現れた重畳シグナルに対しピーク分離を行い、配位環境の異なる 3 種類の Al が試料に含まれていることを明らかにしている。次いで、実験スペクトルをさまざまな欠陥を含むモデルの計算スペクトルと比較検討することにより、添加 Al は主に Ti サイトで置換され格子欠陥（Al_T）を形成していると結論している。また、状態図における端組成物質の実験スペクトルとも比較し、$Y_2Ti_2O_7:Al$ 試料は Al_2O_3 を少量含有することを明らかにしている。さらに、核磁気共鳴測定において会合欠陥が観測されなかった事由を格子欠陥（Al_T）と酸素空孔との会合自由エネルギーに基づいて考察している。 第3章では、パイロクロア酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ について酸化物イオン拡散を調べることを目的として、酸化物イオン拡散の素過程を抽出する手法を開発し、第一原理分子動力学法を用いた計算結果に適用している。開発手法は、各時刻において酸化物イオンを理想的なパイロクロア酸化物の陰イオン位置に帰属させることにより、格子上のイオン位置の経時変化を取得するものであると説明している。第一原理分子動力学計算の結果に上記手法を適用し、長距離拡散に寄与する酸化物イオンの移動を捕捉することに成功している。捕捉した酸化物イオンの移動を詳細に調べ、酸化物イオンの拡散は協調機構により進行することを明らかにしている。この協調機構の移動障壁は、従来説である段階的機構よりも低いことを示し、また実験で報告されている活性化エネルギーともよく一致すると述べている。さらに、第一原理分子動力学計算において、酸素空孔は低温ではスプリット空孔（$v_O \cdot O_i \cdot v_O$）、高温			

京都大学	博士（工学）	氏名	松本 潮
ではシングル空孔（v_0）になる傾向が見られたことに触れ、スプリット空孔の滞在時間を評価する指標として、全時間に対するスプリット空孔の滞在時間比を新たに定義している．滞在時間比の温度依存性を統計熱力学的に基づいて説明する試みとして、格子欠陥を含むモデルに対しフォノン計算を行い、得られた自由エネルギーからスプリット空孔の存在確率を評価している．そして、滞在時間比と存在確率の温度依存が一致することから、マッピングされた欠陥状態の妥当性を確認している． 第4章では、$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$組成における低温規則相の探索を行っている．$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$化合物はパイロクロア構造を取ることが知られているものの、焼結後の冷却速度を変化させるとX線回折パターンにおいてパイロクロアの存在を示す100ピークの強度が変化することから、構造相転移の可能性があるとして述べている．$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$組成を含む$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$組成の構造は、規則・不規則によらず欠陥蛍石型構造をプロトタイプにもつことから、未知の構造もまた欠陥蛍石型構造の超構造として表現できるとする仮説を立て、さまざまな超構造に対して系統的な第一原理計算を行っている．最もエネルギーの低い構造は、<i>20III</i>型ウェバライト構造を基にした部分占有サイトをもたない規則構造であり、ウェバライト構造の一種であることを示している．また、格子振動の寄与を取り入れた自由エネルギー計算を行い、550 Kを境に、低温ではウェバライト型構造、高温ではパイロクロア構造のエネルギーが低いことを示している．次いで、$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$から$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$へ組成範囲を広げ、パイロクロア構造に対するウェバライト型構造の安定性を調べている．ここで、A陽イオンは12種の3価希土類陽イオン（Lu^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, La^{3+}）、B陽イオンは4種の4価遷移金属陽イオン（Sn^{4+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+}）の組み合わせ全48組成を対象に選んでいる．スズ酸化物では、A陽イオンの種類によらずパイロクロア構造が安定となっており、実験報告と符合すると述べている．一方、ハフニウム酸化物やジルコニウム酸化物では、A^{3+}陽イオンのイオン半径1.1 Å以下の組成範囲において、ウェバライト型構造の方が相対的に安定であると述べている．この組成範囲は、局所構造としてウェバライト型構造が観測された$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$組成を含むこと、また、実験で欠陥蛍石型構造と報告されている組成範囲と重なることに触れ、欠陥蛍石型構造がその内部にウェバライト型構造を形成することにより熱的に安定化されていると結論している． 第5章では、$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$組成におけるウェバライト型構造およびパイロクロア構造について酸化物イオン拡散を調べることを目的として、第一原理分子動力学計算を行っている．まず、ウェバライト型構造における酸化物イオンの自己拡散係数は、パイロクロア構造よりも一桁程度大きいことを示している．また、両構造の酸化物イオン存在密度を示し、ウェバライト型構造とパイロクロア構造とで酸化物イオンの拡散経路の様相が大きく異なると述べている．具体的には、パイロクロア構造では酸化物イオンは三次元的に拡散するのに対し、ウェバライト型構造では二次元的に拡散することを示している．また、ウェバライト型構造は、Ti—O層上でTiを中心とするハニカム上で酸化物イオン存在密度が高いことから、ウェバライト型構造は高温ではTiを中心とする対称性の高い平面上の6サイトを利用することで効果的に拡散すると考察している． 第6章は結言であり、本論文の成果を要約している．			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、パイロクロア類縁酸化物について結晶構造および酸化物イオンの拡散を第一原理計算に基づく電子状態計算により解析した成果をまとめたものであり、主たる成果は次のとおりである。

1. Alを添加したパイロクロア酸化物 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に対し ^{27}Al 核磁気共鳴測定および格子欠陥の第一原理計算を行い、添加Alが主としてTiサイトで置換されていることを解明している。また、X線回折では観測されない少量の Al_2O_3 を検出している。添加Alの局所構造の決定に核磁気共鳴測定と理論計算の併用が有効であることを示している。
2. 第一原理分子動力学計算の結果から拡散の素過程を抽出する手法を開発し、パイロクロア酸化物 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に適用している。パイロクロア酸化物 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に対し第一原理分子動力学計算を行い、開発手法を用いてその結果から協調的な酸化物イオンの移動を抽出し、パイロクロア酸化物 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における酸化物イオンの拡散機構として提案している。また、酸素空孔は低温と高温とでは支配的な欠陥状態が異なることを発見し、その温度依存性は欠陥を含むモデルの自由エネルギー計算による予測と一致すると述べている。
3. $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 化合物に対し第一原理計算による配置探索を行い、従来説であるパイロクロア構造とは異なるウェバライト型構造が低温の安定構造であることを発見している。さらに、 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ から $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Aは3価希土類イオン、Bは4価遷移金属イオン)へ組成範囲を拡張し、パイロクロア構造とウェバライト型構造の安定性を比較している。スズ酸化物では、A陽イオンの種類によらずパイロクロア構造が安定である一方、ハフニウム酸化物やジルコニウム酸化物では、 A^{3+} 陽イオンのイオン半径 $1.1\text{ \AA}$ 以下の組成範囲において、ウェバライト型構造の方が相対的に安定であると結論している。
4. $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 組成のパイロクロア構造とウェバライト型構造に対し第一原理分子動力学計算を行い、両構造の酸化物イオン拡散を議論している。ウェバライト型構造の自己拡散係数はパイロクロア構造と比較して、およそ一桁大きいことを示している。また、両構造の酸化物イオン密度を示し、パイロクロア構造では酸化物イオンは三次元的に拡散するのに対し、ウェバライト型構造では二次元的に拡散すると述べている。熱力学的に安定かつ酸化物イオン伝導性が優れていることから、ウェバライト型酸化物はパイロクロア類縁酸化物における新しい酸化物イオン伝導体になりうると結論している。

以上、本論文はパイロクロア類縁酸化物について、さまざまな第一原理計算により結晶構造および酸化物イオン拡散を追求したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また令和4年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なって、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。