



Title	Structure and Dynamic Properties of NASICON-type Compounds, $\text{Na}_{1+x} \text{Sc}_x \text{Ti}_{2-x} (\text{PO}_4)_3$ ($x=0-2$) , as Studied by Electric Measurements and ^{23}Na Two-Dimensional NMR
Author(s)	増井, 大二
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42548
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	増井 大三
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 15815 号
学位授与年月日	平成12年12月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Structure and Dynamic Properties of NASICON-type Compounds, $\text{Na}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0-2$), as Studied by Electric Measurements (電気伝導率測定および ^{23}Na 二次元NMRによるNASICON系化合物 $\text{Na}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0-2$)の構造と動態に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 中村 亘男
	(副査) 教授 祖徳 道夫 教授 小林 光 助教授 江口 太郎

論文内容の要旨

NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_x\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x=0-3$)) に類似の構造を持つ一連の化合物は、その結晶中に 2 種類の Na^+ サイトが存在し、それらの間で Na^+ の化学交換と輸送が可能であるために高いイオン伝導性を示すことが知られている。本研究では、NASICON 系化合物である $\text{Na}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0-2$) を初めて合成し、交流電気伝導率測定ならびに固体 NMR 分光法を用いて、その構造と動態に関する研究を行った。

まず、5 Hz-13MHz の周波数における交流伝導率測定から、2 種類の伝導機構が存在することがわかった。これらのうち、伝導率の高い成分については、その活性化エネルギーがナトリウムの含有量によらずほぼ一定で 14-22 kJmol^{-1} であり、粒界伝導に同定した。一方、伝導率の低い成分はナトリウムの含有量が増加するのに伴って活性化エネルギーが約 35 kJmol^{-1} から約 13 kJmol^{-1} へ減少しており、それゆえバルクの伝導に同定した。これは、ナトリウムイオンが多いほど伝導率が高くなることによく対応しており、ナトリウムイオンのサイト間の交換が伝導に寄与することを示唆している。

次に、固体高分解能 NMR スペクトルの測定を行った。 ^{31}P マジック角回転 (MAS) スペクトルの共鳴線の位置や幅は試料の組成によって大きく変化した。このスペクトルは、P の周りの環境を考慮した簡単なモデルで説明することができ、このことから、 ^{31}P MAS スペクトルの測定は試料の評価に非常に有効であることがわかった。

^{23}Na 一次元スペクトルは、2 種類の Na^+ ($\text{Na}(1)$: 特殊等価位置と $\text{Na}(2)$: 一般等価位置) からの信号が重なって観測され、また、運動による尖鋭化を受けていると考えられるため、通常の測定から $\text{Na}(2)$ サイトに関する情報を得ることは極めて困難であった。この問題を解決するために、最近開発された四極子核 NMR における高分解能の手法である二次元多量子マジック角回転 (2D MQMAS) NMR 法を適用した。高分解能スペクトルとして得られる 2D MQMAS スペクトルの F_1 軸への投影が低温で分離することから、室温における一次元スペクトルは運動の影響を受けていたことが明らかになった。また、 F_1 軸投影スペクトルの組成依存性から、室温において充分に速い速度で交換がおこっていると仮定すると、 $\text{Na}(2)$ の核四極結合定数 (v_Q) が 2-3 MHz と大きいことがわかった。

論文審査の結果の要旨

本研究は、新しいNASICON系超イオン伝導性化合物である $\text{Na}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0\text{-}2$) を合成し、交流電気伝導率測定と固体NMR法によってその構造とイオンの動態を研究したもので、組成 x の増加に伴って電気伝導の活性化エネルギーが急激に減少すること、結晶学的に異なる二種のナトリウムイオンが存在し、互いに速い化学交換を行っていることを見出し、これらの実験結果に基づいてその伝導機構について考察を行ったものである。よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。