

# 主 論 文 の 要 約

論文題目     アパタイト型希土類シリケートにおける酸素イオン伝導に及ぼすカチオン空孔の影響  
(Effect of Cation Vacancies on Oxide-ion Conduction in Apatite-Type Rare-Earth Silicates)

氏 名     小 椋 裕 介

## 論 文 内 容 の 要 約

イオン輸率の高い酸素イオン伝導体、すなわち高い酸素イオン伝導度を有すると同時に、電子に対しては絶縁体であるような材料は、電気化学セルをはじめとするエネルギー変換デバイス、つまり電気化学ポテンシャル差と電位差を相互変換する素子として用いることができる。その代表例が、酸素イオンを反応電極間のキャリアとする固体酸化物型燃料電池の電解質としての利用である。燃料電池の発電効率は回路の内部抵抗によって制約を受けるが、その内部抵抗の大きな割合を占めるのが、電解質の酸素イオン伝導に対するオーム抵抗である。つまり、固体酸化物型燃料電池の発電効率向上には、酸素イオン伝導性に優れた電解質材料の開発が重要である。

アパタイト型希土類シリケートは、幅広い温度域における優れた酸素イオン伝導性が注目されている材料系である。このアパタイト型希土類シリケートは、希土類サイトと Si サイトの 2 種類のカチオンサイトを有しており、このカチオンサイトのイオン充填率や希土類サイトのイオン種によって、酸素イオン伝導性が大きく変化する。このため、イオン伝導度の高い材料組成の探索や、それを電解質として用いた固体酸化物型燃料電池セルの開発が精力的に行われている。ただし、アパタイト型希土類シリケートの組成に応じて、その酸素イオン伝導性が変化する微視的なメカニズムは不明な点が多く、材料探索は試行錯誤的な取り組みによって進められているのが現状である。

そこで本研究では、第一原理計算を用いた解析により、アパタイト型希土類シリケートにおける酸素イオン伝導機構を決定づける微視的因子の解明を目指した研究を行った。こ

の際、伝導する酸素イオンと、その伝導経路の近傍にあるカチオンとの相互作用に特に着目し、それが材料組成および局所構造によってどのような影響を受けるのか、そしてその結果として実験的に得られる活性化エネルギーがどのように変化し得るのかを考察した。アパタイト型希土類シリケートの組成および局所構造が、その酸素イオン伝導性に影響を及ぼすメカニズムの解明は、新たな酸素イオン伝導材料の開発指針として有益な知見となることが期待できる。

本論文は5つの章で構成されている。以下に、各章の概要を示す。

第1章では序論として、アパタイト型希土類シリケートの酸素イオン伝導機構および材料探索に関する先行研究と、本論文で用いた第一原理計算手法について概説するとともに、それらを踏まえた研究目的について述べた。アパタイト型希土類シリケートの中でも、最も研究報告の多いランタンシリケート (LSO) に関しては、 $c$  軸に沿った伝導経路である O4 チャンネルに沿って、格子間  $O^{2-}$  イオンが push-pull 機構によって伝導することがわかっており、本研究では主にこの伝導機構に着目して考察を進めた。

第2章では、La 組成の異なる LSO ( $La_{9.33+0.67x}Si_6O_{26+x}$ ) における活性化エネルギーの違いについて、そのメカニズムの解明を目的とした解析を行った。具体的には、複数の組成の  $La_{9.33+0.67x}Si_6O_{26+x}$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) の第一原理計算を系統的に行った。その結果、 $La_{10}Si_6O_{27}$ ,  $La_{9.67}Si_6O_{26.5}$ ,  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  の各スーパーセルにおける、push-pull 機構による  $c$  軸方向のポテンシャル障壁は、それぞれ 0.01, 0.09, 0.28 eV と計算された。このように La サイトの空孔濃度が増加するのに伴って、ポテンシャル障壁が高くなる傾向は、イオン伝導度測定の実験結果と一致するものである。

更に、O4 チャンネル内の局所イオン構造と関連付けて考察した結果として、この La 空孔濃度とポテンシャル障壁の関係性は、3つの La 6*h* サイト (La 6*h* triangle) が、伝導キャリアである格子間  $O^{2-}$  イオンの伝導経路を取り囲んでいるという、アパタイト型希土類シリケートに特徴的な原子配置によって説明できることがわかった。La 6*h* triangle に伝導中の  $O^{2-}$  イオンが近づくと、カチオンである La 6*h* triangle はこの  $O^{2-}$  イオンに静電引力によって引き付けられ、La 6*h* triangle は格子間  $O^{2-}$  イオンの不在時よりも縮小する。つまり、 $O^{2-}$  イオンの伝導過程において近傍の La 6*h* triangle が  $c$  軸方向に変位すること、そしてこの La 6*h* triangle 収縮に要するエネルギーコストが、push-pull 機構のポテンシャル障壁の主要な決定因子と見なせることがわかった。

一方、O4 チャンネルを囲む La 6*h* triangle の更に外側には、La 4*f* サイトが存在するが、この La 4*f* サイトの空孔は静電引力で La 6*h* triangle を O4 チャンネルの外側に引き寄せている。つまり、La 6*h* triangle はその中心を伝導する  $O^{2-}$  イオンからと、周囲の La 4*f* 空孔から、逆方向の引力を同時に受けているとみなせる。La 4*f* サイト空孔濃度が高いほど、その引力に逆らう原子変位である La 6*h* triangle 収縮に要するエネルギーコストが大きくなり、push-pull 機構のポテンシャル障壁が高くなることが理解できる。このようにして、LSO の酸素イオン伝導度の、La 4*f* サイト空孔濃度、すなわち La 含有量に対する依存性の微視的

なメカニズムを説明することができた。

第 3 章では、Si 空孔を含有する LSO (Si 空孔 LSO) における酸素イオンの伝導機構を明らかにするために、酸素イオン伝導に対する Si 空孔の影響を第一原理計算により検討した。この Si 空孔 LSO は、Si 空孔を含まない化学量論組成の LSO よりも高いイオン伝導度、および低い活性化エネルギーを有することが実験的に確認されている。しかしながら、高速イオン伝導度をなすキャリア種をはじめとする、その伝導メカニズムには不明な点が多い。まずは、Si 空孔近傍に存在しうる酸素イオン伝導キャリア種について、それぞれのキャリアによる伝導のポテンシャル障壁を計算した結果、高速拡散に寄与しうるのは格子間  $O^{2-}$  イオンのみであることが確認された。

この格子間  $O^{2-}$  イオンが  $c$  軸に沿って push-pull 機構で伝導する際のポテンシャル障壁は、0.35 eV であった。また、格子間  $O^{2-}$  イオンは  $ab$  面に対しても準格子間機構によって長距離伝導することが可能であり、そのポテンシャル障壁は 0.83 eV であった。これらのポテンシャル障壁は、実験的に報告されている Si 空孔 LSO の活性化エネルギー ( $c$  軸方向に 0.38 eV、 $ab$  平面方向に 0.70 eV) と整合しており、Si 空孔 LSO においても、Si 空孔を含まない LSO と同様に、格子間  $O^{2-}$  イオンが酸素イオン伝導を担う支配的なキャリアであることを示している。また、2 章で見出された push-pull 機構における La 6h triangle 収縮とポテンシャル障壁高さの関係は、Si 空孔 LSO でも同様に確認された。La 6h triangle の収縮に必要なエネルギーコストが、push-pull 機構のポテンシャル障壁の高さに対応しているという解釈は、Si 空孔 LSO でも有効であるといえる。

第 4 章においては、近年その高い酸素イオン伝導性が着目されている一方で、そのイオン伝導機構に対する議論がほとんどなされていない、ネオジムシリケート (NSO) を対象とした。LSO との比較により、希土類元素の違いが希土類シリケートの伝導機構に及ぼす影響を検討することを目的として、NSO の格子間  $O^{2-}$  イオン安定サイトと伝導経路を、第一原理計算を用いて解析した。この際、LSO と異なり、 $O4$  チャネルの  $c$  軸近傍のみならず、 $O4$  チャネルの縁辺部である  $SiO_4$  ユニット近傍にも格子間  $O^{2-}$  イオンサイトの存在が確認された。このことも踏まえ、伝導経路の解析においては、過去に経験的ポテンシャルを用いたシミュレーションで提案されてきた sinusoidal-like 機構に類似した経路の可能性も含めて、複数の伝導機構を仮定して計算を行った結果について考察した。その結果、 $c$  軸方向に 2 種類、 $ab$  平面方向に 1 種類、計 3 種類の伝導経路が見いだされた。 $c$  軸方向に対しては、実験的な活性化エネルギーと整合する 0.57 eV というポテンシャル障壁を有する準格子間機構 (push-pull 機構) が、長距離伝導を担う支配的な伝導メカニズムであると考えられる。なお、 $c$  軸に沿ったもう 1 つの伝導経路は、 $O4$  チャネルの周辺を経由する非線形の格子間機構によるものであり、Nd 空孔の付近ではポテンシャル障壁が 1 eV 以上となる。この結果は、NSO の中性子回折実験の結果に基づいて従来提案されていた “dual-path” 伝導が、部分的にしか機能していないことを示唆するものである。

また、NSO における push-pull 機構のポテンシャル障壁を決定づける因子について考察

したところ、第 2,3 章と同様、格子間  $O^{2-}$  イオン伝導過程における Nd  $6h$  triangle の収縮量は、相対エネルギーの大きい伝導素過程で大きく、正の相関があることが明らかであった。第 2,3 章で述べた LSO の場合と同様、NSO の push-pull 伝導におけるポテンシャル障壁の起源も、Nd  $4f$  サイトの Nd 空孔からの引力に逆らってなされる、Nd  $6h$  triangle 収縮に伴うエネルギーコストであると考えられる。伝導過程におけるキャリア近傍の局所原子配置変位に要するエネルギーコストが、キャリアの伝導ポテンシャル障壁の高さに対応しているという解釈が、LSO と NSO の両方に適用できることが示された。

最後に、第 5 章において各章の結果および考察についての要約を行い、本論文の総括とした。

以上