

|      |             |
|------|-------------|
| 報告番号 | 甲 第 12049 号 |
|------|-------------|

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Theoretical Study of Oxygen Ion  
Conduction Mechanisms in Apatite-type  
Oxide**  
(理論解析を用いたアパタイト型酸化物に  
おける酸素イオン伝導機構の解明)

氏 名 今泉 孝太

## 論 文 内 容 の 要 旨

現在、化石燃料燃焼に伴う二酸化炭素や窒素酸化物等の温室効果ガス排出による地球環境への懸念より従来の化石燃料に替わる新しいエネルギー源が求められている。その代替エネルギー源のひとつとして挙げられるものに水素エネルギーがあり、それらを用いた発電システムに燃料電池がある。燃料電池を用いた発電では、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変更することで高い発電効率が期待でき、さらにその過程で発生する排出ガスは水蒸気のみであるとい環境負荷低減の利点もある。燃料電池は電解質の種類によっていくつかに分類されているが、その中でも固体酸化物型燃料電池(SOFC)は高い理論発電効率と高電極反応性による白金触媒不要といった利点があり広い実用化が多く検討されている。しかし、その背反として 1000 °C 付近の高温で作動するため、電池構成材料の制約や熱劣化等の多くの課題が存在する。作動温度が高くなる理由のひとつに電解質中の酸素イオン伝導性を確保することがあり、現在 300~700 °C の中温域で高酸素イオン伝導性を示す新しい電解質材料の研究が盛んに行われている。

アパタイト型酸化物(一般式:  $M_{10-x}(XO_4)_6O_{2+y}$  ( $M = La, Nd, Sm \text{ or } Ca$ ;  $X = P, Si \text{ or } Ge$ ) は 600 °C 近傍の中温領域において高い酸化物イオン伝導性を示すことから、既に燃料電池等の固体電解質として実用化されている  $Y_2O_3$  安定化ジルコニア(YSZ)に代わる新材料として近年期待されている。その中でもランタンジャーマネートおよびランタンシリケート ( $La_{9.33+0.67x}(GeO_4)_6O_{2+x}$ ,  $La_{9.33+0.67x}(SiO_4)_6O_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )) は、両系共に従来の YSZ を超える高い酸素イオン伝導性が報告されており、本研究はこれらの系に着目した。これらの酸化物は、 $x > 0$  の組成において結晶中に格子間酸素イオンが導入され、それに伴い酸素イオン伝導度が大幅に増加することが実験的に報告されている。これまでに種々の組成のアパ

タイト型酸化物に対して酸素イオン伝導度およびその伝導機構について実験的、理論解析的なアプローチがされてきたが、原子レベルでのイオン伝導メカニズムについては統一的な見解が得られておらず、現在、更なるイオン伝導性改善に向けて、網羅的な材料開発が行われている。

そこで本研究では、材料設計指針を理論的に構築することを念頭に、第一原理計算に基づくイオン伝導挙動解析より、 $x = 1$  組成である  $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$  (LGO)、 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (LSO)における格子間酸素イオンを介した酸素イオン伝導機構の微視的描像で明らかにすることを目的とした。イオン伝導機構挙動解析に向けて、まず両結晶中の格子間酸素イオンの安定サイトおよび安定構造について同定した。その後、その安定サイトを繋ぐ酸素イオン伝導経路について網羅的に探索し、各経路のエネルギープロファイルを作成・比較することで格子間酸素イオンの伝導経路について検討した。その結果、両結晶間で酸素イオン伝導経路、伝導機構が大きく異なることが明らかになり、その差異は安定サイトが両結晶間で大きく異なることに起因することがわかった。また、La 空孔導入による組成変化に伴う酸素イオン伝導の組成依存性についても検証し、今後の材料設計の指針を考察することができた。以下に、各章の概要をまとめる。

第1章は序論であり、アパタイト型酸化物について報告されている酸素イオン伝導度、結晶構造および酸素イオン伝導機構についてまとめ、さらに本学位論文の概要を説明する。

第2章は本研究で用いた計算手法についてまとめている。LGO および LSO 結晶中の酸素イオン伝導挙動解析についての全体の流れを示す。まず、La 空孔を含まない組成( $x = 1$ )の宿主格子に格子間酸素イオンを一つ導入して構造最適化計算を行い、結晶中の格子間酸素イオンの安定・準安定サイトを決定した、次に、得られた安定構造に対して nudged elastic band (NEB)法により結晶中の格子間サイトを繋ぐ伝導経路のポテンシャル障壁を評価し、結晶中の支配的な伝導機構および経路について探索した。その後、求めたポテンシャル障壁より各経路の拡散ジャンプ頻度を算出し、その頻度で重み付けされたジャンプイベントを繰り返し実施させることで拡散シミュレーションを実施した。拡散シミュレーションには Kinetic Monte Carlo (KMC)法を使用し、各温度で拡散係数を算出することにより結晶中の酸素イオン伝導度を見積もった。これらの計算は、すべて密度汎関数理論を用いた第一原理平面波基底 PAW 法(VASP)に基づいている。平面波のカットオフエネルギーは 400 eV に設定し、 $k$  点サンプリングには  $2 \times 2 \times 1$  のメッシュを用いた。また、両結晶の計算セルには  $c$  軸方向に拡張した  $1 \times 1 \times 3$  ユニットセルを使用した。

第3章では、両結晶における格子間酸素イオンの安定サイトについて述べる。アパタイト型酸化物の結晶中には4種類のOサイトが存在し、O1~O3とGe(またはSi)によって $\text{GeO}_4$ ( $\text{SiO}_4$ )四面体を形成している。またO4は $c$ 軸上に等間隔で配列し、O4カラムを形成している。LGO中の格子間酸素イオンは、隣接するふたつの $\text{GeO}_4$ 四面体間で最も安定し、局所構造として $\text{Ge}_2\text{O}_9$ 構造を形成していた、一方、LSO中の最安定格子間サイトはO4カラム周辺に存在し、格子間酸素イオンは等間隔に配列しているO4の間隙位置で最も安定した。さらにLSO中では、LGOで最安定サイトであった四面体間の格子間酸素イオンサイトは、0.29 eV 高い準安定サイトとして存在し、その局所構造は格子間酸素イオンがひとつの四面体に接近することで $\text{SiO}_5$ 六面体構造を形成していた、両系において異なる格子間酸素イオンサイトが得られたが、それぞれの安定サイトは過去に中性子粉末回折法により報告されている格子間サイトとよく一致した。

第4章では、第3章にて同定した格子間酸素イオンサイトを繋ぐ伝導経路について、NEB法により解析した。まずLGOについては、最安定 $O_{int}$ サイトを繋ぐことで形成される長距離伝導経路のポテンシャル障壁をNEB法により算出した。今回サイト間の伝導機構として、格子間酸素イオンが直接格子間サイトを伝導する機構(格子間機構)と、正規サイトのOイオンと協働的に伝導する機構(準格子間機構)の2種類の機構を考慮した。その結果、準格子間機構は格子間機構に比べて約半分のポテンシャル障壁で伝導が可能であり、支配的な伝導機構であることが明らかになった。準格子間機構では、格子間サイトと正規サイトのOが協働するため格子間機構に比べて一定のO-O距離で伝導できる。そのため、準格子間機構により伝導することでOイオン同士の反発力が低減し、ポテンシャル障壁が減少したと考えられる。また、 $c$ 軸方向および $ab$ 平面方向の長距離伝導経路のポテンシャル障壁はそれぞれ0.64 eV、0.76 eVとなり、酸素イオン伝導がほぼ等方的であることがわかった。この計算で得られたポテンシャル障壁は、過去に報告されている伝導度の見かけの活性化エネルギー(0.6~0.8 eV)とよく一致するものであった。

次にLSOについてもLGOと同様に格子間サイトを繋ぐ長距離伝導経路のポテンシャル障壁の算出を行った。LSOでは、O4カラム内の最安定サイトを $c$ 軸方向に繋いで形成される長距離伝導経路のポテンシャル障壁が $ab$ 平面方向の伝導経路に比べて極端に低く、 $c$ 軸方向の高速イオン伝導経路が示唆された。しかし、実際の結晶中ではO4カラム内の格子間酸素イオンは近接しており、互いの動きを阻害することが予想される。したがって、一次元的なO4カラム内を $c$ 軸方向に高速伝導することは原理的に不可能であり、格子間酸素イオンがカラムから抜け出す機構がその長距離伝導を可能にする重要な役割を担っていることが明らかになった。その結果、 $c$ 軸方向および $ab$ 平面方向の長距離伝導経路のポテンシャル障壁はそれぞれ0.58 eV、0.61 eVとなり、本系においてもLGOと同様、酸素イオン伝導が等方的であることが明らかとなった。

第5章では、LGO中にLa空孔が存在する結晶構造に対して第3、4章と同様なイオン伝導挙動解析を実施し、La空孔が与える酸素イオン伝導機構への影響について検討した。まず、La空孔を含む組成 $La_{9.33}(GeO_4)_6O_2$ を宿主格子に格子間酸素イオンを導入し、安定サイトを決定した。その結果、安定サイトはすべてLGO同様に隣接する $GeO_4$ 四面体間に存在したが、 $c$ 軸方向に沿ってサイトエネルギーが0~0.33 eV異なる4種類のサイトが存在した。これよりLa空孔が導入されることで結晶中の対称性が低下し、本来LGOでは1種類の等価な格子間サイトが、La空孔との距離とサイト周辺の局所構造の要因によって4種類のサイトエネルギーの異なる格子間サイトに分割されることを明らかになった。次に4種類のサイト間を繋ぐ伝導経路について解析し、結晶中の最も支配的な伝導経路はLGOと同様に $GeO_4$ 四面体間を準格子間機構にて $c$ 軸方向に伝導する経路であることがわかった。しかし、その経路のポテンシャル障壁は0.92 eVであり、LGOに対して0.28 eV高い値となった。この値はサイトエネルギーの値にほとんど一致することから、La空孔によって格子間酸素イオンサイトの安定性が低下し、伝導経路のポテンシャル障壁の増加をもたらすことが示唆された。

第6章は結論であり、本研究で取り組んだLGOおよびLSO中の格子間酸素イオンの伝導挙動解析の結果と、La空孔の酸素イオン伝導への影響について要約する。