

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14123

研究課題名(和文) 固体酸化物中における高速水酸化物イオン伝導機構の解明

研究課題名(英文) Fast diffusion mechanism of hydroxide ions in oxides

研究代表者

豊浦 和明 (Toyoura, Kazuaki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60590172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高いOH-イオン伝導性を有するピロリン酸塩について、結晶中におけるOH-イオンの存在状態と伝導挙動の微視的描像を第一原理解析より明らかにした。その結果、まず、結晶中に存在するOH-イオンは単に格子間にOHユニットとして存在するのではなく、結晶内に存在するP207ユニットが2つのP04ユニットに解離し、その間にHが配置する特殊な構造をとることが明らかとなった。また、移動経路に沿ったエネルギープロファイル評価を行った結果、粒内伝導は非常に遅いことが明らかとなった。これは、過去に報告されている高い伝導性は、粒内伝導以外の別の要因(e.g. 粒界伝導、表面伝導)が存在することを示唆している。

研究成果の概要(英文)：The incorporation and conduction mechanisms of hydroxide ions in tin pyrophosphate (SnP207) have been investigated theoretically on the basis of first-principles calculations. Hydroxide ions are not simply incorporated into interstitial sites in the crystal, and the incorporation is accompanied by dissociation of a P207 unit (pyrophosphate ion) into two P04 units. The long-range migration of the hydroxide ion was observed in the first-principles molecular dynamics simulations, but its frequency during the simulation was extremely low. In fact, the calculated potential barrier for the conduction pathway was extremely high (1.92 eV), and the estimated bulk conductivity in SnP207 was much lower than the experimentally reported conductivities. These results indicate that the experimentally observed hydroxide-ion conductivity of SnP207 cannot be simply explained by motion of hydroxide ions through the crystal lattice.

研究分野：計算材料科学

 キーワード：水酸化物イオン伝導 プロトン伝導 ピロリン酸塩 第一原理分子動力学法 nudged elastic band法
Kinetic Monte Carlo法

1. 研究開始当初の背景

水酸化物イオン (OH^-) 伝導体を電解質とするアルカリ形燃料電池は、 200°C 以下の低い作動温度、高価な白金系触媒が不要、多様な燃料を使用可能など多くの利点を有しており、同温度域で動作するプロトン伝導性固体高分子形燃料電池より大幅に製造コストを削減できる可能性を秘めている。しかしながら、これまでに水酸化物イオン伝導性電解質として検討されてきたアルカリ水溶液や陰イオン交換膜などは化学的安定性に克服困難な課題を抱えており、これらに代わる新たな電解質材料の開発が強く望まれてきた。この状況下において、近年、水酸化物イオン伝導性を有する新たな電解質材料候補として、低温域において 10^{-1} S/cm を超える高い伝導度を有し、化学的安定性に優れるピロリン酸塩 (MP_2O_7) が報告された。この化合物は、化学両論組成で水や水酸基を含有していないという点で従来の材料系と本質的に異なっており、結晶格子中への OH^- イオンの固溶機構やその伝導挙動に関する知見は皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では、第一原理計算に基づいた理論的アプローチを用いて、ピロリン酸塩の中で最も優れた水酸化物イオン伝導性が報告されている SnP_2O_7 を対象に、結晶中における OH^- イオンの存在状態と伝導挙動の微視的描像を原子レベルで明らかにすることを目的としていた。そして、従来系で支配的とされる Grotthuss 機構や Vehicle 機構とは異なる新たな高速伝導発現メカニズムの解明に挑戦した。

3. 研究の方法

本研究では、ピロリン酸塩 SnP_2O_7 中における高速水酸化物イオン伝導のメカニズム解明に向け、以下に挙げた 2 項目を実施した。

- (1) OH^- イオンの安定・準安定構造の同定
- (2) OH^- イオンの伝導挙動解析(分子動力学法および nudged elastic band 法)

さらに、本系において、水酸化物イオン伝導と同様に高速伝導が報告されているプロトンについても、安定・準安定サイトの同定および伝導メカニズムの解明を行った。

4. 研究成果

(1) OH^- イオンの安定・準安定構造

図 1 に、網羅的な構造最適化計算により見出された SnP_2O_7 結晶中における OH^- イオンの安定・準安定構造を示す。図 1(a)の最安定構造より、 OH^- イオンは単に格子間に OH ユニットとして存在しているのではなく、結晶内に存在する P_2O_7 ユニットが 2 つの PO_4 ユニ

ットに解離し、その間に H が配置する“ PO_4HPO_4 構造”をとることが明らかとなった。また、準安定構造として、 OH^- が P_2O_7 ユニットから独立して存在する“格子間 OH 構造”や P_2O_7 ユニットに取り込まれた“ HP_2O_8 構造”が存在することがわかった。これらふたつの準安定構造のエネルギーは、図 1(a)に示す最安定構造を基準として、それぞれ 0.66 eV 、 0.78 eV であった。

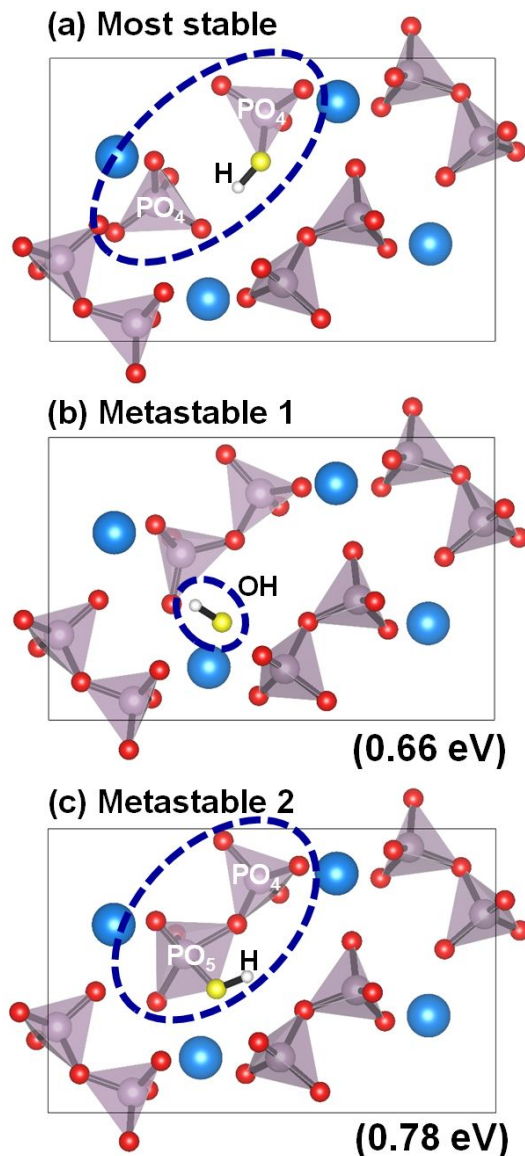


図 1 SnP_2O_7 中における OH^- イオンの安定・準安定サイト。(a) 最安定サイト、(b)(c) 2 つの準安定サイト。

(2) OH^- イオンの伝導挙動解析

同定された OH^- イオンの最安定構造を始状態として第一原理分子動力学法に基づく拡散シミュレーションを行ったところ、上述の安定・準安定構造を経由する長距離経路が確認された。ただ、 2000 K という高温にもかかわらず、 OH^- イオンの移動頻度は 100 ps の間

にわずか2回であった。さらに、見出された移動経路に対するエネルギープロファイルをも nudged elastic band (NEB) 法より評価したところ(図2)、ポテンシャル障壁は1.92 eVと非常に高いことが明らかとなった。この結果は、過去に報告されている高い水酸化イオン伝導性(活性化エネルギー: 0.15 eV)と矛盾するものであり、本研究の計算対象である粒内伝導以外に何らかの高速伝導機構(e.g., 粒界伝導や表面伝導)が存在することを示唆するものである。

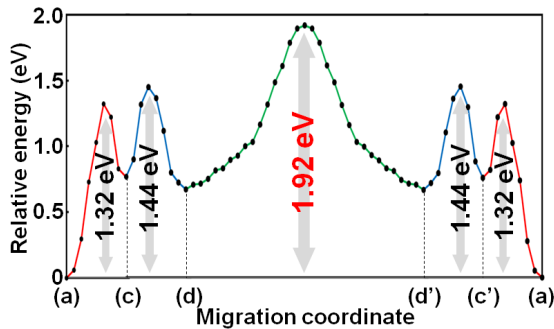


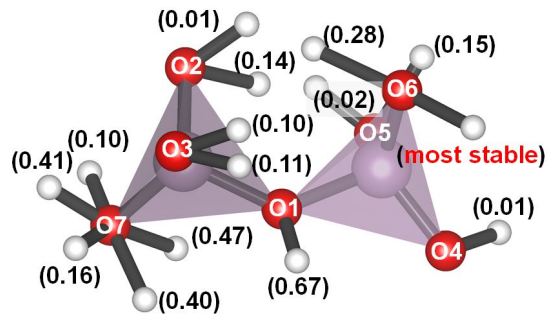
図2 nudged elastic band 法で得られた OH⁻イオン伝導のエネルギープロファイル。

(3) プロトン伝導性評価

SnP₂O₇ 中において、同じく高速伝導が報告されているプロトンについても同様の検討を行った。まず、図3に、本研究で明らかとなったプロトンの安定・準安定サイトを示す図のように、計15種類のプロトンサイトが存在し、これらは全て酸素イオン周囲(O1-O7)に位置していることが明らかとなった。また、見出されたプロトンサイトのうち、点共有酸素イオン(O1)周囲に存在するサイトはただ1つであり、そのサイトエネルギーは全15サイトの中で最も高いことがわかった。このようなプロトンの酸素イオン選択性は他のリン酸塩中에서도確認されており、OH結合を形成する酸素イオンの種類によってプロトンの安定性が大きく異なることが明らかとなった。

次に、プロトンサイトを繋ぐ伝導経路のエネルギープロファイル評価(NEB法)およびKinetic Monte Carlo法に基づく拡散シミュレーションを行った。図4に、本研究で見積もられたプロトン拡散係数のアレニウスプロットを示す。図のように、本系のプロトン伝導には異方性があり、その見かけの活性化エネルギーは0.57 - 0.64 eVであった。ただ、この段階では、結晶中にプロトンを導入するために不可欠なドーパントの影響を考慮していない。一般に、負電荷をもつドーパントと正電荷をもつプロトンの間には引力相互作用が存在するため、プロトンはドーパント周囲にトラップされることが知られている。本研究では、このプロトントラッピング効果

を定量評価するために、両者の会合エネルギー E_{as} の算出した。その結果、 $E_{as} \sim 0.6$ eVとなり、先に見積もった拡散係数の活性化エネルギーと考え合わせると、プロトン伝導度に対する見かけの活性化エネルギーは1.1 - 1.2 eVとなる。この値は実験報告値(~ 0.2 eV)と比して非常に大きいことから、先のOH⁻イオン伝導と同様、本系における高速プロトン伝導の起源は粒内伝導ではなく、表面や粒界伝導等にあることが示唆された。



*Values in parentheses:
Potential energies (eV) vs. the most stable

図3 SnP₂O₇ 結晶中で見いだされたプロトンの安定・準安定サイトおよび最安定を基準としたサイトエネルギー。

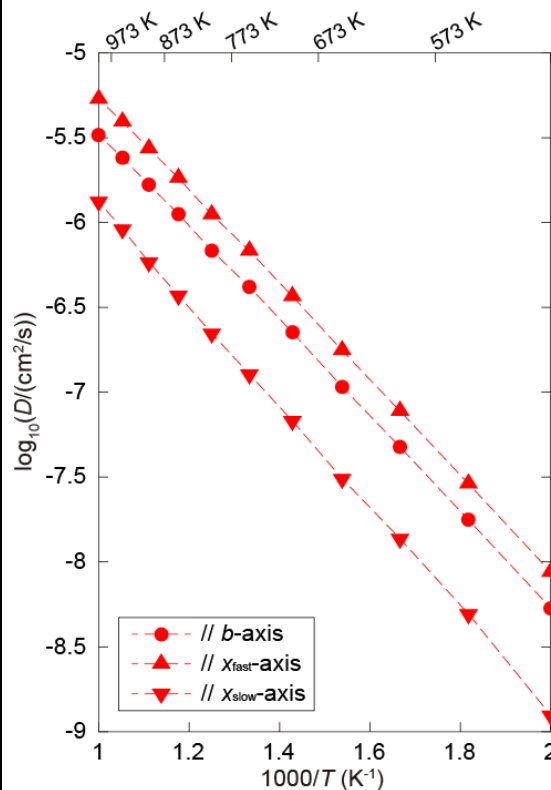


図4 本研究により見積もられた SnP₂O₇ 中のプロトン拡散係数の温度依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

J. Terasaka, *K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga, "Hydroxide-ion incorporation and conduction mechanisms in tin pyrophosphate – a first-principles study," *J. Mater. Chem. A* **3**, 11905-11911 (2015)

*K. Toyoura, J. Terasaka, A. Nakamura, K. Matsunaga, "A first-principles study on proton and hydroxide-ion conduction in acceptor- and donor-doped tin pyrophosphate," *AMTC lett.* **5**, 86-87 (2016).

*K. Toyoura, J. Terasaka, A. Nakamura, K. Matsunaga, "A First-Principles Study on Proton Conductivity of Acceptor-Doped Tin Pyrophosphate," *J. Phys. Chem. C* **121**, 1578-1584 (2017).

〔学会発表〕(計 2 件)

[招待講演] 豊浦 和明, "第一原理計算によるイオン伝導経路探索と燃料電池材料への応用" 日本金属学会東海支部・日本鉄鋼協会東海支部主催 平成 27 年度学術討論会, 愛知県名古屋市, 2016/1/19.

K. Toyoura, J. Terasaka, A. Nakamura, K. Matsunaga, "A first-principles study on proton and hydroxide-ion conduction in acceptor- and donor-doped tin pyrophosphate," 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), Nagoya, Japan, May 11-13, 2016.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

豊浦 和明 (TOYOURA KAZUAKI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60590172

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

(4)研究協力者
なし