

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23577

研究課題名(和文)プロトン伝導性酸化物のドーパントの位置と理論計算のための格子エネルギーの評価

研究課題名(英文)Evaluation of Dopant Configuration and Lattice Energy in Proton Conducting Oxides

研究代表者

藤崎 貴也 (Fujisaki, Takaya)

東北大学・多元物質科学研究所・学術研究員

研究者番号：30846564

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、水蒸気電解や燃料電池の電解質に応用可能なプロトン伝導性酸化物に注目した。これはペロブスカイト構造に三価のカチオンが一部添加されている。有限温度におけるカチオンの位置を、密度汎関数理論とクラスター展開・モンテカルロ法によって調査したところ、それはクラスターを作らず孤立していることが示された。また、新たに東北大学の研究グループとの共同研究も始まり、三価のカチオンの位置が体積弾性率に与える影響も明らかにすることができた。この研究は日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウムではベストプレゼンテーション賞を受賞した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池の電解質に応用可能なプロトン伝導性酸化物の物性を、原子スケールから理解するためには、コンピュータを使った理論的研究手法が欠かせない。この手法を実施する上で、「原子配置に依存したプロトン伝導体の静電ポテンシャルの和が、理論計算で最小であれば、その原子配置は実験的にも再現されるべきである」との認識は研究者コミュニティの間で半ば常識となっていた。しかしながら、申請者は密度汎関数理論(DFT)とクラスターエキスパンション・モンテカルロ(CEMC)法を用いることで、上記の常識は必ずしも当てはまらないことを示唆することが出来た。

研究成果の概要(英文)：This study focuses on proton-conducting oxides that can be applied as electrolytes in steam electrolysis and fuel cells. This is a perovskite structure with some trivalent cations added. The positions of the cations at finite temperatures were investigated by density functional theory and cluster expansion and Monte Carlo simulation, and it was shown that they do not form clusters but are isolated at around 1300 K. In addition, a new collaboration with a research group at Tohoku University was started, and the effect of the position of the trivalent cation on the bulk modulus was clarified. This research was awarded the Best Presentation Award at the 33rd Autumn Symposium of the Ceramic Society of Japan.

研究分野：プロトン伝導性酸化物

キーワード：第一原理計算 クラスター展開法

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇を見据え、再生可能エネルギーと水素の組み合わせによる水素社会が注目を集めている。水素は大規模な電力貯蔵に優れ、水素社会の鍵となる燃料電池の電解質にプロトン伝導性酸化物（プロトン伝導体）を応用することは、より効率の高い燃料電池を作ることが出来ると期待されている。プロトン伝導体は、図1に示すようにペロブスカイト構造（組成式： ABO_3 ）のBサイトに3価のカチオンを一部導入することで結晶が電気的中性条件を保つために酸素空孔を持つ。この3価のカチオンはドーパントと呼ばれ、図1ではM原子のことを指す。この酸素空孔へ水和が起こることで、水分子の水素原子がプロトンを供給し、プロトン伝導が発現すると理解されている。

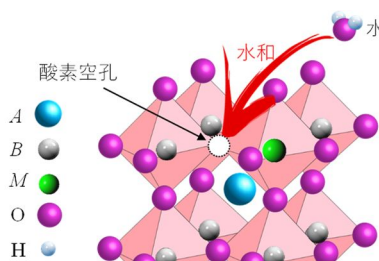
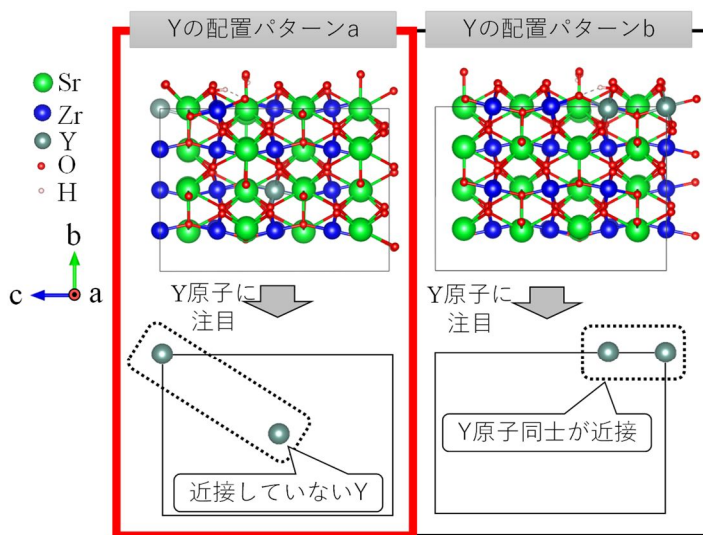


図1 プロトン伝導体の結晶構造と水和の模式図

近年、コンピュータの計算能力の向上から、金属酸化物の物性を理論的に明らかにする試みが盛んである。プロトン伝導体も例外では無く、多くの研究者が理論的側面から評価を始めており、年々活発になっている。これまでプロトン伝導体の物性を理論的に評価する上で前提となっていたのが、結晶構造の格子エネルギーが最も小さくなるように構造最適化することであった。格子エネルギーは各原子の静電エネルギーの和として定義されるが、本研究では実際のプロトン伝導体において、最も小さな格子エネルギーを取っていない可能性を学術的な問として挙げた。これまでプロトン伝導体の水和による体積膨張(化学膨張)の評価を理論計算と実験的手法によって行ってきたが、ドーパントの配置に依存した格子エネルギーが最小でない時の計算結果が実験事実と一致した[1]。具体的には、実験事実として、固相反応法によって作成されたプロトン伝導体の一つの水分子が格子体積の膨張に与える影響を調べたところ、Yを添加したストロンチウムセレートは、Yを添加したストロンチウムジルコネートより水和による体積膨張が大きかった。理論計算で一つの水分子がセレートとジルコネートに与える影響について調査したところ、図2のように、2つのY原子が最遠方であるときの状態がプロトン伝導性酸化物の実験の傾向とよく一致した。但し、そのY原子の持つ結晶構造は、理論計算によると格子エネルギーが最小では無く、従って最安定な結晶構造ではなかった。

[1] Fujisaki, T et.al.,(2019) Solid State Ionics 333, 1-8.



Y原子同士が近接していない時、実験結果と傾向が一致！
但し第一原理計算によると再安定な状態に達していない。

図2; 第一原理計算によるYを添加したSrZrO₃のYが近接した結晶構造(パターンa)とYが近接していない結晶構造(パターンb)

2. 研究の目的

本研究の目的は、プロトン伝導性酸化物のドーパントの配置を実験的に明らかにし、かつ、理論計算のための格子エネルギーを評価することである。

3. 研究の方法

固相反応法によりバルクのプロトン伝導体であるYを添加したSrZrO₃とSrCeO₃を作成し、数ナ

ノメートルの厚さにイオンミリングにより研磨する。その後、透過型電子顕微鏡(TEM)により隣り合ったY原子同士の距離の評価を試みる。プロトン伝導体のドーパントの位置は、試料の厚み方向における元素の比しか分からないが、少なくともY原子が多い領域と少ない領域は示すことが出来ると思われる。

その後、スーパーセルプログラムにより結晶構造の原子配置を網羅的に探索し、TEM観察によって得られたY原子同士の距離を持つものを複数絞り込む。絞り込まれた結晶構造が多くなる場合が想定されるため、計算時間の短縮のために開発されたクラスターエクспанション・モンテカルロ(CEMC)法[2]によって格子エネルギーを算出する。これによって、プロトン伝導体の格子エネルギーを明らかにする。

[2] Kim, N. *et.al.*, (2019) Chemistry of Materials, 31(1), 233-243.

4. 研究成果

本研究では、複数のプロトン伝導体の原子位置の実験的な決定を行い、更にその位置情報を基に密度汎関数理論(DFT)もしくはクラスターエクспанション・モンテカルロ(CEMC)法を用いて格子のエネルギーを算出することを試みた。研究代表者はまずイリノイ大学アーバナシャンペーン校のElif Ertekin准教授の研究グループに約一か月間滞在し、上記のクラスターエクспанション・モンテカルロ(CEMC)法を用いて、有限温度でのプロトン伝導体の原子配置の理論計算を行った。その結果、当初の予想通り、プロトン伝導性酸化物のドーパントは焼成時の温度においてクラスターを作っていないことが理論的に示された。この結果は現在、国際学会誌への投稿準備を進めており、2021年度中の受理を目指している。また、上記の理論計算による結果を実験的に明らかにするため、ドーパントの位置を三次元的に解析することを試みたが、分解能の問題から、満足のいく結果は得られなかった。また、上記のクラスターエクспанション・モンテカルロ(CEMC)法による理論研究の結果を基に、新たに共同研究も始まり、プロトン伝導体のドーパントの位置が体積弾性率に与える影響について明らかにすることが出来た。この共同研究は、複数の組成のプロトン伝導体の体積弾性率の差の評価を実験と理論の両方によって行われ、結果は国内学会で発表された。また、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウムではベストプレゼンテーション賞を受賞した研究結果となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤崎 貴也・アレクサンダー スティコフ・クワティ レオナルド・ユーハン ジン・ナラヤン アルール・松本 広重 |
| 2. 発表標題 Roles of Oxide Ion Vacancies and Covalency to Explain Chemical Expansion Difference between Yttrium-Doped Strontium Cerate and Zirconate |
| 3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤崎 貴也・スティコフ アレクサンダー・松本 広重・日當 圭佑・井口 史匡 |
| 2. 発表標題 超音波透過法と密度汎関数法によるY を添加した SrZrO3 とSrCeO3 の機械的強度の評価 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|