

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23760638  
 研究課題名（和文）  
 プロトン伝導性無機リン酸塩の材料設計  
 研究課題名（英文）  
 Materials design of proton-conducting phosphates  
 研究代表者  
 豊浦 和明 (TOYOURA KAZUAKI)  
 名古屋大学・工学研究科・助教  
 研究者番号：60590172

## 研究成果の概要（和文）：

本研究は、第一原理計算を用いてランタンリン酸塩中のプロトン伝導機構を原子レベルで明らかにし、伝導度向上の材料設計指針を獲得することを目的としている。具体的には、オルトリン酸塩  $\text{LaPO}_4$  およびポリリン酸塩  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  について「結晶内のプロトンサイトの同定」、「サイト間を結ぶ伝導経路探索およびそのポテンシャル障壁の評価」、および「プロトン伝導に対するドーパントの会合効果」について調査した。その結果、プロトンの長距離伝導に対する活性化エネルギーは、 $\text{LaPO}_4$  では全方位に対して 0.7 eV と等方的であるのに対し、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$  では  $bc$  面内で 0.34 eV、 $a$  軸方向で 1.0 eV と大きな異方性があることが明らかとなった。また、プロトンと Sr ドーパントの会合により、プロトン伝導度の見かけの活性化エネルギーが  $\text{LaPO}_4$  で 0.1-0.2 eV、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$  では 0.5-0.6 eV 増大することがわかった。

したがって、ポリリン酸塩  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  の方がプロトン伝導体としてのポテンシャルは高く、結晶配向の制御や最適ドーパントの探索を行うことで、実用に供することのできる伝導度を達成する可能性を秘めていることが示唆された。

## 研究成果の概要（英文）：

In the present study, the proton conduction mechanisms in lanthanum phosphates have been theoretically evaluated at the atomic levels using first-principles calculations, to obtain a guideline for materials design of proton-conducting oxides. Specifically, the proton sites, migration paths, potential barriers, and dopant-association effects have been investigated in the lanthanum orthophosphate ( $\text{LaPO}_4$ ) and polyphosphate ( $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ). As the results, the calculated proton conductivity of  $\text{LaPO}_4$  is almost isotropic with a potential barrier of 0.7 eV. On the other hand,  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  has large anisotropic proton conductivity, whose potential barriers are 0.34 eV in  $bc$ -plane vs. 1.0 eV along  $a$ -axis. In addition, the Sr-H association makes the apparent activation energies of proton conductivities steeper by 0.1-0.2 eV in  $\text{LaPO}_4$  and 0.5-0.6 eV in  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ .

The above results indicate the proton conductivity of lanthanum polyphosphate ( $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ) can be drastically improved by controlling the crystal orientation and selecting more appropriate dopants.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：計算材料学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：イオン伝導，第一原理計算，プロトン，リン酸塩

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、発電効率が高く、環境負荷が小さいため、次代を担う発電システムとして期待を集めている。とくに、300 - 600 °C の温度域で動作する中温・固体電解質型燃料電池は、小型化、廃熱利用による高効率化、白金系触媒の使用量低減、安価な部材の使用およびバイオ燃料の改質など、多くの点でメリットを有している。しかしながら、この温度域において化学的に安定かつ高いプロトン伝導性を示す電解質は未だに開発されておらず、実用化のめどは立っていない。申請者は、この温度域で  $10^{-4}$  S/cm 程度の高いプロトン伝導性を示すと報告されている La リン酸塩 ( $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ) に注目した。とくに  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  は、プロトン伝導度が水蒸気分圧にほとんど依存せず、低水蒸気分圧の乾燥雰囲気下においてもプロトン伝導性を維持することが知られている。これは、加湿不要な燃料電池用プロトン伝導性電解質として、大きな強みである。しかしながら、これまでに報告されている伝導度では実用化には届かず、さらに 2 桁程度改善する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、プロトン伝導性無機リン酸塩で有望視されている  $\text{LaPO}_4$ 、および  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  の伝導度向上に有効な手段を探ることを念頭に、第一原理計算を用いた理論的アプローチより、プロトン伝導メカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) プロトンサイトの同定

$\text{LaPO}_4$  および  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  の結晶構造は複雑で、プロトン安定・準安定サイトのおおよその見当をつけることでさえ困難である。そこで、まず、ホスト結晶を固定した状態でプロトンのポテンシャルエネルギー曲面を作成した。ついで、得られたエネルギー極小点を初期構造として構造最適化を行い、構造緩和を考慮したプロトンサイトを決定した。

### (2) 伝導経路探索

Nudged elastic band 法を用いて、近接する安定・準安定サイト間のプロトン伝導経路の探索およびそのエネルギープロファイルの評価を行った。 $\text{La}$  リン酸塩は対称性の低い構造を有しており、数十以上の伝導経路に対して、エネルギープロファイルの評価が必要であった。

### (3) 可動プロトン濃度の見積もり

本来プロトンが存在しない  $\text{La}$  リン酸塩は、2 価の Sr で 3 価の La の一部を置換することで、電荷補償機構を利用してプロトンを系内に導入する。このとき、正に帯電するプロト

ンは、負に帯電するドーパントによる引力的な静電相互作用のため一部がトラップされる。そして、実質的に伝導に寄与する可動プロトン濃度が低下する現象が見られる。本研究では、ドーパント-プロトンの会合エネルギーを算出することにより、可動プロトン濃度の温度依存性を見積もった。

## 4. 研究成果

### (1) プロトンサイトの同定

図 1 に、 $\text{LaPO}_4$  および  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  で同定したプロトンサイトを示す。図のように、リン酸塩中のプロトンは、 $\text{PO}_4$  四面体の頂点に存在する O イオンと OH 結合を形成し、安定に存在することがわかった。また、 $\text{LaPO}_4$  中では、結晶学的に存在する 4 種類全ての O イオン周りでプロトンサイトが存在したが、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$  中では、5 種類のうち 2 種類の O イオン周りにプロトンサイトが集中していた。これらの O イオンは、すべて非共有酸素イオンであり、プロトンは、 $\text{PO}_4$  四面体を繋ぐ点共有 O イオン周りを好まないことがわかった。

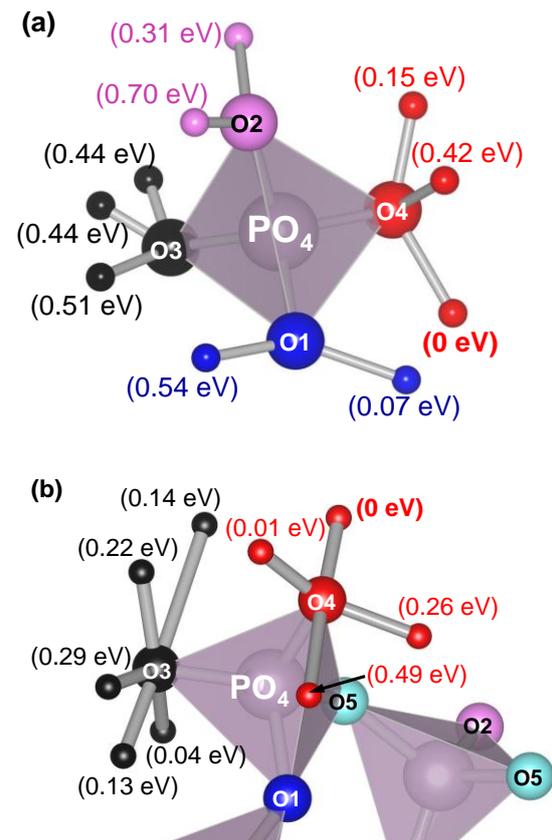


図 1 (a)  $\text{LaPO}_4$  および (b)  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  中のプロトン安定・準安定サイト。

### (2) 伝導経路探索

次いで、Nudged elastic band 法を用いて、近

接する安定・準安定サイト間のプロトン伝導経路の探索およびそのエネルギープロファイルを評価した。その結果、プロトンの長距離伝導に対するポテンシャル障壁は、 $\text{LaPO}_4$ で全方位に対して0.7 eVとほぼ等方的であったのに対し、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ではbc面内で0.34 eV、a軸方向で1.0 eVと大きな異方性が存在することが明らかとなった。これは、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ のプロトン伝導度は、結晶をbc面内のいずれかの方向に揃えることで向上することを示唆している。

#### (3) 可動プロトン濃度の見積もり

プロトンとSrドーパントの会合エネルギーを評価した結果、その会合エネルギーは、 $\text{LaPO}_4$ で~0.3 eV、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ で~0.6 eVであり、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ の方が、プロトンがよりドーパントに束縛され、実質的に伝導に寄与する可動プロトン濃度が著しく低下していることがわかった。その結果、300 - 600 °Cの中温域において、プロトン伝導度の見かけの活性化エネルギーは、 $\text{LaPO}_4$ で0.1-0.2 eV、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ では0.5-0.6 eV程度増大することがわかった。

#### (4) まとめ

$\text{LaPO}_4$ および $\text{LaP}_3\text{O}_9$ の伝導度は、実験的にはほぼ同程度であると報告されているが、その内訳は大きく異なることがわかった。 $\text{LaPO}_4$ は、主にプロトン長距離伝導に対するポテンシャル障壁が伝導度の見かけの活性化エネルギーを決めているのに対し、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ では、ドーパントとの会合による可動プロトン濃度の低下が支配的であることがわかった。これは、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ の方がプロトン伝導体としてのポテンシャルは高く、結晶配向の制御や最適なドーパントの探索を行うことで、実用に供することのできる伝導度を達成する可能性を秘めていることを意味している。

### 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 10 件)

(全て査読有)

- ①“Vapor Pressure Measurements on Lanthanum Polyphosphate and Ultraphosphate by Transpiration Method”, \*N. Hatada, K. Toyoura, Y. Nose, T. Uda, J. Chem. Thermodyn. **61**, 147-153 (2013).
- ②“Proton-conducting network in lanthanum orthophosphate”, \*K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, I. Tanaka, K. Matsunaga, and T. Uda, J. Phys. Chem. C **116**, 19117-19124 (2012).
- ③“Nitrogen and hydrogen defect equilibria in  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ : a combined experimental and

computational study”, J. M. Polfus, K. Toyoura, C. H. Hervoches, M. F. Sunding, I. Tanaka, \*R. Haugrud, J. Mater. Chem. **22**, 15828 (2012).

④“Defect chemistry of a  $\text{BaZrO}_3$  sigma3 (111) grain boundary by first principles calculations and space charge theory”, J. M. Polfus, K. Toyoura, F. Oba, I. Tanaka, and \*R. Haugrud, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 12339-12346 (2012).

⑤“Proton transfer mechanism in lanthanum orthophosphate”, \*K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, T. Uda, I. Tanaka, and K. Matsunaga, AMTC letters **3**, 130-131 (2012).

⑥“Theoretical calculations of oxide-ion diffusion pathway in apatite-type lanthanum silicate”, \*K. Matsunaga and K. Toyoura, AMTC letters **3**, 246-247 (2012).

⑦“First principles calculations of point defects in acceptor-doped  $\text{BaZrO}_3$ ”, \*A. Kuwabara, K. Toyoura, Y. Koyama, C. Fisher, F. Oba, K. Matsunaga, H. Moriwake, I. Tanaka, AMTC letters **3**, 120-121 (2012).

⑧“First-principles analysis of oxide-ion conduction mechanism in lanthanum silicate”, \*K. Matsunaga and K. Toyoura, J. Mater. Chem. **22**, 7265-7273 (2012).

⑨“Effect of cation disorder on the solubility and result of doping in oxides”, W. Xing, K. Toyoura, and \*T. Norby, Int. J. Hydrogen Energy **37**, 8062-8065 (2012).

⑩“First-principles thermodynamics of  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  pseudobinary system”, \*K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, T. Uda, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **84**, 184301-1-6 (2011).

[学会発表] (計 13 件)

(国際)

①○K. Toyoura, K. Matsunaga, “First-Principles study of proton incorporation and transfer mechanism in lanthanum arsenate”, The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, June 2-7, 2013.

②○K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, T. Uda, I. Tanaka, K. Matsunaga, “Proton diffusivity in lanthanum phosphates - A first principles study”, IUMRS-ICEM 2012, Yokohama, Japan, September 23-28, 2012.

③○K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, K. Matsunaga, T. Uda, “Anisotropic proton diffusivity in lanthanum phosphates”, 16th International Conference "Solid State Protonic Conductors" (SSPC16), Grenoble, France, September 10-14, 2012.

④○K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, T. Uda, K. Matsunaga, I. Tanaka, “Proton transfer mechanism in lanthanum orthophosphate”, 3rd International Symposium on Advanced

Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), Gifu, Japan, May 9-11, 2012.

⑤○K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, and T. Uda, “Correlation between crystal structures and proton conduction in lanthanum phosphates - A first principles study”, 2011 MRS Fall Meeting, Boston, USA, November 28 - December 2, 2011.

⑥○T. Higashino, Y. Nose, K. Toyoura, T. Uda, “Bulk Crystal Growth of Chalcopyrite Semiconductors of the Zn-Cd-Sn-P System Based on the Phase Diagram”, 2011 MRS Fall Meeting, Boston, USA, November 28 - December 2, 2011.

⑦○K. Shunji, Y. Nose, K. Toyoura, T. Uda, “Preparation of ZnS Thin Film For Compound Semiconductor Solar Cells”, Fray International Symposium, Cancún, Mexico, November 27 - December 1, 2011.

⑧○N. Hatada, K. Toyoura, Y. Nose, T. Uda, “Thermal Stability of  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  and  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  Proton Conductors”, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan, September 11-16, 2011.

(国内)

⑨○豊浦 和明, 松永 克志, “第一原理計算による  $\text{LaAsO}_4$  中のプロトン伝導挙動解析” 日本金属学会 2013 年春季大会, 東京, H25/3/27-29.

⑩○豊浦 和明, 畑田 直行, 野瀬 嘉太郎, 宇田 哲也, 松永 克志, “ランタンポリリン酸塩中の高速プロトン伝導チャンネル”, 第 38 回固体イオニクス討論会, 京都, H24/12/3-5.

⑪○豊浦 和明, 松永克志, 畑田 直行, 野瀬 嘉太郎, 田中 功, 宇田 哲也, “希土類リン酸塩中のプロトン伝導挙動解析”, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋, H24/9/19-21.

⑫○豊浦 和明, 宇田 哲也, 桑原 彰秀, 田中 功, H. Fjeld, R. Haugrud, T. Norby, “第一原理計算を用いたイオニクス材料設計”, 第 7 回固体イオニクスセミナー, 富山県氷見市, H23/9/4-6, (依頼講演).

⑬○豊浦 和明, 畑田 直行, 野瀬 嘉太郎, 宇田 哲也, 田中 功, “第一原理熱力学に基づいた  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  擬二元系の相安定性”, 日本金属学会 2012 年春季大会, 横浜, H23/3/28-30.

[図書] (計 1 件)

①“第一原理計算 ~構造最適化に向けた材料・デバイス別事例集~”, 伊藤 聡, 松永 克志, 豊浦 和明 他 27 名, 全 342 頁, 情報機構 (2012).

[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)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60590172

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし