

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012 ～ 2012

課題番号：24656382

研究課題名（和文）

第一原理格子ダイナミクスによるアパタイト型高速イオン伝導体の拡散機構解明

研究課題名（英文）

Investigation of ionic conduction mechanism of apatite-type fast ionic conductors from first principles

研究代表者

松永 克志 (MATSUNAGA KATSUYUKI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20334310

研究成果の概要（和文）：

アパタイト型結晶構造を有するランタンシリケート ($\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$) について、そのイオン伝導メカニズムを定量的に解明するため、第一原理計算を用いた理論解析を行った。まず格子間酸素イオンの最安定・準安定サイトを探索し、それらのサイト間を經由して伝導していくメカニズムを解析した。イオン伝導メカニズムとしては、格子間酸素イオンが格子間をすり抜ける格子間機構ではなく、酸素イオン同士の連動による準格子間機構がエネルギー的に安定であることがわかった。このようなイオン伝導機構は従来報告に無いメカニズムであり、アパタイト型酸素イオン伝導体の高速なイオン伝導を説明するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：

An ionic conduction mechanism of apatite-type fast oxide ion conductors ($\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$) was investigated by first principles calculations. Initially, most stable and metastable sites of interstitial oxide ions were analyzed, and diffusion pathways and their energy barriers between the most stable and metastable interstitial sites were calculated. The present calculations showed that interstitial oxide ions do not diffuse through the apatite-type crystal structure by an interstitial mechanism but via an interstitial mechanism.

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	3,100,000	930,000	4,030,000

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：第一原理計算、拡散、活性化エネルギー

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題を解決するイノベーションとして燃料電池の果たす役割は大きい。固体酸化物燃料電池の固体電解質として、ランタンガレートやイットリア安定化ジルコニア(YSZ)などが用いられている。一方で、Nakayama ら(Chem. Lett.(1995))により、アパタイト型構造をもつランタンシリケ-

ト ($\text{La}_{10-2x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x}$) が 500°C 付近の比較的低温でも YSZ 以上の酸化物イオン伝導性を示すと報告され、新規固体電解質として大きな期待が寄せられている。しかし固体電解質として実用化するためには、さらなるイオン伝導性の向上が切望されている。その設計指針として、酸化物イオンの拡散機構に関する知見が極めて重要である。

拡散機構に関する従来研究によると、

$\text{La}_{10-2x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x}$ の高イオン伝導のキャリアは、 La^{3+} 組成変化や異種陽イオンのドーピングにより過剰に結晶格子間に導入される酸化イオンとされている (Yoshioka et al., J. Alloys. Comp.(2006))。一方、Leon-Reina ら (J. Mater. Chem.(2004)) や Yashima(Chem. Mater.(2008))らが中性子回折/リートベルト解析に基づいて、伝導キャリアとなる酸化イオンの分布や拡散経路を検討しているが、原子レベルの拡散経路としては異なる機構を提案している。この相違の一因は、アパタイト型構造が複雑であり、実験結果のみで高速イオン拡散経路を原子レベルで同定することが困難であるためと推察される。さらに、拡散の活性化エネルギーの実験値も 0.4~0.8 eV と報告例に依存して異なるのが現状である。

2. 研究の目的

以上のような背景から、高性能な酸素イオン伝導体としてアパタイト型酸素イオン伝導体を実用化するためには、そのイオン伝導メカニズムを解明し、さらなるイオン伝導度向上のための指針を得ることが重要である。そこで本研究では、第一原理計算を用いて複雑な原子配列構造を有する $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ における酸化イオン伝導経路の精密評価を行った。

3. 研究の方法

アパタイト型ランタンシリケートにおける酸素イオン伝導経路を解明するためには、格子間酸素イオンの最安定サイトおよび準安定サイトを明らかにする必要がある。しかしながら、アパタイト型結晶構造 (六方晶) は図 1 に示すような複雑な原子配列を持つため、イオン半径の大きな格子間酸素イオンを収容する格子間サイトを幾何学的に推定することは困難である。そこで本研究では、第一原理計算に先立って、原子間相互作用ポテンシャルモデルに基づく格子静力学計算を用いて、格子間酸素イオンの最安定・準安定サイトを調べた。相互作用ポテンシャルモデルとしてイオン性 2 体ポテンシャルを用い、短距離相互作用を表す関数として Buckingham potential を採用した。ポテンシャルのパラメータについては過去の文献を参照した。また本研究では、ランタンシリケート $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ の化学組成 x を $x=0$ とした ($\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$)。

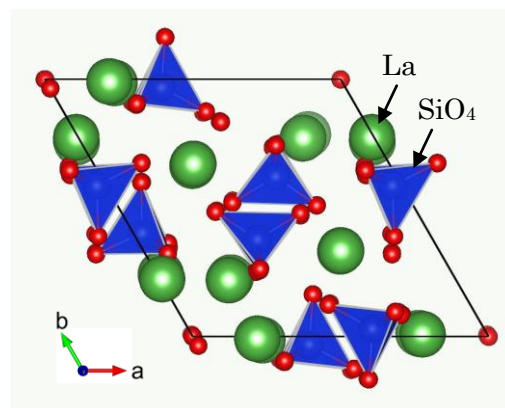


図 1. $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ の結晶構造

次に、上述の格子静力学計算により得られた格子間酸素イオンの安定・準安定サイトについて、第一原理計算により再度構造最適化を行った。第一原理計算には密度汎関数理論に基づく平面波基底 PAW 法 (VASP) を用いた。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 $2 \times 2 \times 2$ のメッシュを用いた。

また伝導経路探索及びエネルギープロファイル評価には Nudged Elastic Band 法および分子動力学法を用いた。このとき、アパタイト構造の六方晶ユニットセルを c 軸方向に 2 倍拡張したスーパーセルを用いて計算を行った。

4. 研究成果

第一原理計算で最終的に得られた格子間酸素イオンの安定・準安定サイトを図 2 に示す。最安定サイトは、 c 軸に沿って並ぶ酸素イオンカラム近傍であった。また、最安定サイトとは 0.11 eV だけエネルギーの高い準安定サイトが SiO_4 四面体近傍に存在することがわかった。このとき、図 3 に示すように、 SiO_4 四面体が格子間酸素イオンと結合した SiO_5 というユニット構造を形成していた。

従来の実験研究では、本研究で検討した $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ とは異なる化学組成やドーパントを含んだ試料について、格子間酸素イオンサイトが検討されている。それらの結果は、図 2 に示す 2 つの酸素サイトのいずれかを格子間イオンサイトとして提案している。本研究で判明した最安定・準安定サイトもエネルギー差が 0.1 eV 程度の小さいことから、現実材料ではこの 2 つの格子間酸素サイトの相対的安定性は化学組成や不純物・ドーパントに影響されているのではないかと考えられる。

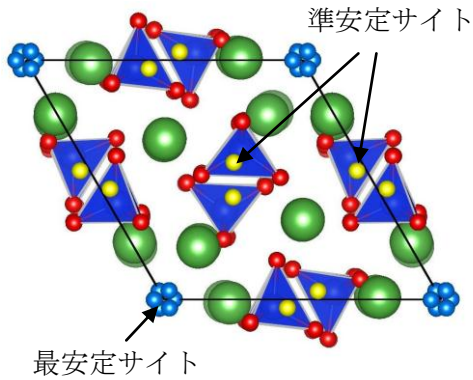


図2. 格子間酸素イオンの最安定・準安定サイト（結晶学的に等価な格子間サイトをすべて示している）

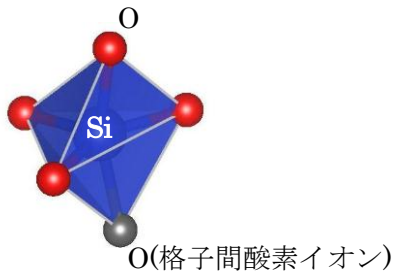


図3. 格子間酸素イオンが準安定サイトに存在するとき形成される SiO_5 構造

次にイオン伝導経路とそのエネルギー障壁を調べた。先に求めた最安定サイトを出発点にして、隣接する最安定・準安定サイトへのイオン伝導を検討した。このとき、 c 軸に沿った伝導と ab 面に沿った伝導の2つの場合がある。最安定サイトからの c 軸に沿ったイオン伝導については、最安定格子間サイトを直接ジャンプして伝導する格子間機構が考えられる。しかし格子間機構を想定して拡散のエネルギー障壁を計算したところ、 1 eV を超えるような高いエネルギー障壁高さとなった。実験的には $0.5 \sim 0.9 \text{ eV}$ の活性化エネルギーが報告されていることから、 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ では格子間機構による酸素イオン伝導は困難であると考えられる。

そこで格子間機構に代わるイオン伝導機構として、準格子間機構を検討することにした。この機構では、最安定格子間サイトの酸素イオンと c 軸に沿って存在する酸素イオンとが連動しながら c 軸に沿って伝導する。つまり図4に示すように、格子間酸素イオンが c 軸に沿った酸素サイトを占有すると同時に、元の格子酸素イオンが格子間サイトに押し出される機構である。この機構によるイオン伝導のエネルギー障壁は 0.02 eV であった。

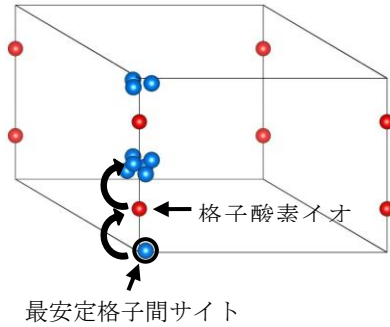


図4. c 軸に沿った準格子間機構によるイオン伝導機構

次に ab 面方向へのイオン伝導について検討した。これは、最安定サイトから最近接となる準安定サイト (SiO_5 を形成) へのイオン伝導に相当する。この場合も格子間機構、準格子間機構によるイオン伝導の可能性はあるが、格子間機構による酸素イオン伝導はエネルギー障壁が高かったため、準格子間機構によるイオン伝導経路とエネルギー障壁を詳細に検討した。

図5に準格子間機構による格子間酸素イオンのトラジェクトリとそれに対するエネルギープロフィールを示す。このときのエネルギー障壁は 0.51 eV となり、この値は実験値 ($0.5 \sim 0.9 \text{ eV}$) により近い値となった。

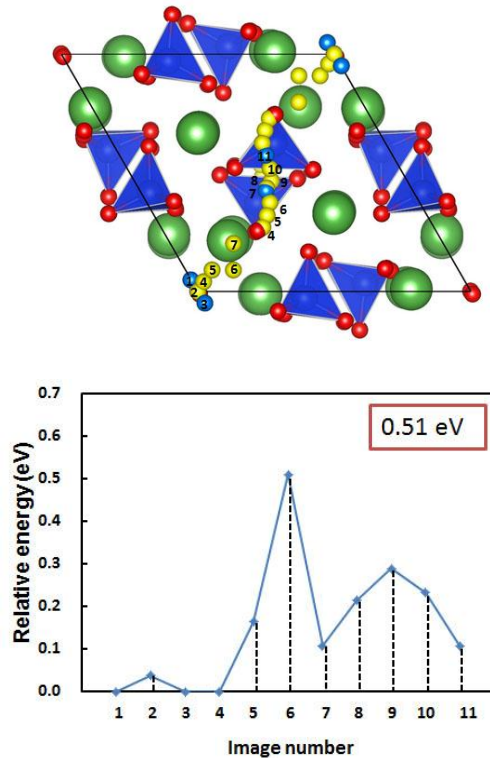


図5. ab 面方向の格子間酸素イオンのトラジェクトリ（上図）とエネルギープロフィール

上述の結果は、特定のイオン伝導経路に対する Nudged Elastic Band 法による計算であったが、同じスーパーセルを用いた第一原理分子動力学によっても同様なイオン伝導が起こることが確認できた。したがって、 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ のイオン伝導は、酸素イオン同士の連動による準格子間機構によって起こると考えられる。

実験もしくは理論による従来研究では、格子間機構しか検討されてこなかったため、本研究によって新しいイオン伝導機構を見出すことができたといえる。しかし、c 軸方向のエネルギー障壁が実験値より低い値となり、実験を再現するまでに至らなかった。この原因として、スーパーセルサイズの影響が考えられる。実際、ユニットセルを c 軸方向に 3 倍拡張したスーパーセルを用いると、エネルギー障壁が大きくなる傾向が得られている。このようにスーパーセルサイズの影響についてさらに検討が必要になったため、本年度内には、本研究で予定していたフォノン計算による第一原理格子ダイナミクス計算には至らなかった。しかし準格子間機構の重要性を見出すことができたので、今後のさらなる検討により、 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ におけるより定量的なイオン伝導経路とエネルギー障壁の解明が可能になると考えられる。

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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① Kouta Imaizumi, Kazuaki Toyoura, and Katsuyuki Matsunaga: “Theoretical analyses on interstitial oxygen sites in apatite-type oxide-ion conductors”, IUMRS-ICEM2012 (Yokohama, Sep.23-28, 2012)
- ② 今泉孝太、豊浦和明、松永克志: ”アパタイト型酸素イオン伝導体におけるイオン伝導経路の計算解析”, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (名古屋、2012 年 9 月 18~20 日)
- ③ 今泉孝太、豊浦和明、松永克志: ” $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$ おける酸素イオン伝導経路の計算解析”, 日本金属学会秋季大会 (松山、2012 年 9 月 17~19 日)

[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 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松永 克志 (MATSUNAGA KATSUYUKI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号: 20334310

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし