

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709059

研究課題名(和文)酸素透過セラミックスにおけるイオンと電子のインタープレイ

研究課題名(英文)Role of Ion and Electron in Oxygen Permeation Ceramics

研究代表者

中山 将伸 (NAKAYAMA, Masanobu)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10401530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、燃料電池や酸素分離膜への応用が期待される酸素透過性セラミックスのイオン・電子の輸送特性を実験および計算の手法を組み合わせることで原子・格子スケールから理解することを目指した。ペロブスカイト系の材料において酸素空孔生成エネルギーの評価を第一原理計算と熱重量測定による比較検討し、800K以上の高温でも電子・ホールは局在化していることが明らかになった。このような知見に基づいて、イオン伝導性の最適化設計への提案を行った。具体的には遺伝的アルゴリズムとキネティック・モンテカルロ法を組み合わせることで計算手法によって10倍程度の伝導度向上が望めることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ion and electron transport properties have been investigated from the viewpoint of atom or lattice scale by computational and experimental techniques. Oxygen vacancy formation energies in perovskite compounds are evaluated by first-principles DFT and thermogravimetry. The results indicate that electron and hole are localized at lattice even at elevated temperatures (>800 K). In addition, we suggest optimization method to design high ionic conduction materials by using genetic algorithm and kinetic Monte Carlo simulation. The trial research results indicate that optimizing arrangement of ion make the conductivity increase by a factor of 10.

研究分野：無機固体化学

キーワード：酸素透過性セラミックス 第一原理計算 固体イオニクス

1. 研究開始当初の背景

酸素透過性セラミックスは特全固体酸化物燃料電池 (SOFC) における空気極材料としての利用が期待されており、これまでに多くの基礎・応用研究がなされてきた。SOFC は燃料電池の中でも作動温度域が 700 ~ 1000 °C となり高温であり、そのため単体の発電効率が高く、定置発電システムとして注目されている。しかし、SOFC はその作動温度の高さから以下のような材料選択性に関わるデメリットを有している。一つはデバイスの周辺材料が高い耐熱性・耐熱衝撃性を持ち、高温で強度を維持できるものに限られる点、もう一つはセル内部の電極/電解質界面において反応が生じないような材料の選択が必要になる点である。これらの問題を解消するため、SOFC 作動温度域の低温化が望まれている。600 ~ 700 °C という温度域で作動する SOFC は中温作動型固体酸化物燃料電池 (Intermediate Temperature SOFC : IT-SOFC) と呼ばれており、以上のような背景から IT-SOFC に関する研究が進められている。このような系の空気極における律速反応過程は温度や酸素分圧に依存した複雑な機構になることが知られている [1-3]。故に SOFC のさらなる性能向上には、高い氧化物イオン・電子混合伝導性を有する空気極材料が必要であると考えられている。空気極材料として実用化され、注目されているのがペロブスカイト型酸化物の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF6428) (図 1) である。

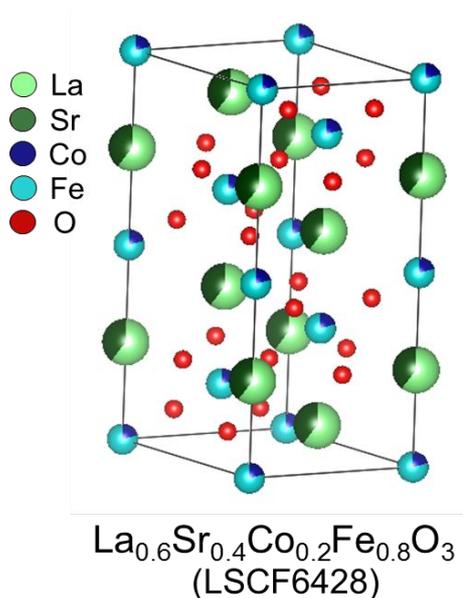


図 1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の結晶構造 (六法晶)。酸素の一部が空孔となることでイオン伝導性を示す。

LSCF は高い酸素透過能を持つために中温域でも実用的な作動が可能である。一部で家庭利用も始まった燃料電池の本格的な普及のためには、さらなる作動温度の低温化が求

められており、空気極におけるイオン・電子の輸送能と燃料電池関与する反応機構の解明が社会的な大きな要求となっている状況にある。

一方、研究代表者は研究期間開始前より蓄電池や燃料電池関連のイオン導電性材料について材料シミュレーションと実験を組み合わせた研究を展開していた。特に混合イオン・電子伝導性材料については DFT+U に基づく第一原理計算による原子・格子スケールでの輸送機構の検討を行っている [4,5]。そのなかで局在電子の格子内配列によりイオンのホッピングの活性化エネルギーが大きく変化する事例を報告して来た (図 2) [4]。また同様の結果はアルカリイオン導電体でも観測された [5]。

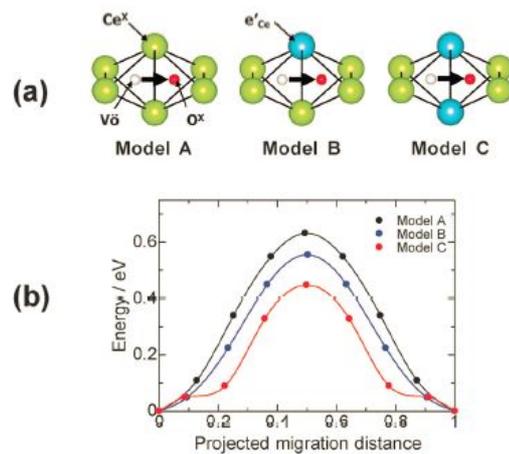


図 2 局在電子の配列パターンと対応する酸化物イオンのホッピングエネルギーの関係 (酸化セリウム の例 :)

2. 研究の目的

前節で述べたようにイオン・電子混合導電性材料に対して DFT+U 法に基づく第一原理計算による評価は材料設計上有用なデータを導くものと期待される。しかしながら、第一原理計算は絶対零度を想定した計算しかできないことから、実際の動作温度においては、電子・ホール の局在 / 非局在性についての計算および実験の両面からの検証が必要である。また、酸素透過セラミックスの多くは複数のカチオン成分が相を構成しており、膨大な配列自由度をとりうる。

以上より本研究では、上述した二つの第一原理計算の技術的障害について検討し、モデル材料ではなく実用的に供せられている材料群についての酸化物イオン輸送過程について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では主にモデル材料としてペロブスカイト型 LaCoO_3 および実用に供せられている $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ に対して計算および実験を行った。

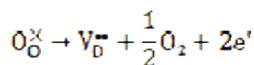
出発原料として La_2O_3 と SrCO_3 、 Co_3O_4 、

Fe₂O₃ を用い、化学量論組成となるようそれぞれ秤量し、メノウ乳鉢で混合した。なお、La₂O₃ は吸湿性が高いためあらかじめ 1000 °C で 1 時間乾燥させたものを用いた。その後エタノールを溶媒として用いた湿式ボールミルで試料の混合を行い、乾燥させた。一軸加圧成形機でペレット化した後、800 °C で 5 時間仮焼した。冷却後再び湿式ボールミル、乾燥、ペレット化を行い、1300 °C で 6 時間本焼した。得られたサンプルに対して、ジルコニア酸素ポンプで酸素分圧を制御した条件下で熱天秤測定を実施し、欠陥生成反応の温度・酸素分圧依存性を検証した。

本研究の第一原理計算は、密度汎関数法 (DFT) に基づくプログラム Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[6]を用いて、PAW 法により行った。平面波の基底関数のカットオフエネルギーは全て 500 eV とした。計算の入力パラメーターの初期構造には結晶構造データベース Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)を参照している。例えば組成 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ で表される物質については、六方晶 R3̄c 構造を参照した。また比較のため、立方晶 Pm3̄m 構造についてもあわせて計算対象としている。同一結晶学サイトに二種類以上のイオン (または空孔) が占有するケースに対応するため、超構造セル (約 100 ~ 200 原子になるようにサイズを調整) を作成して計算を行った。電子交換相互作用の近似については、非局在電子を仮定する場合は GGA 法、局在電子を仮定する場合には GGA+U 法を適用した。Habbard の U 値は後周期元素である Co および Fe に対して 5eV とした。その他の事例については、線形応答理論による U 値の決定法[7]や参考文献[8]等を参照した。局在電子を仮定する場合には、電子やホール配列自由度が発生するため、入力構造パラメーターの僅かな差異により一義的な構造緩和結果を得ることが困難になる。そこで、本研究では Ramping 法[9]を用いることで、ヒューリスティックに電子・ホールの配列を決定した。

4. 研究成果

図 3 は LSCF6428 材料に対して酸素分圧制御下で熱重量測定を行った結果である。例として 800 °C で測定した結果を示している。LSCF における欠陥生成反応は、Kröger-Vink の表記法を用いると、



で示すことができる。従って、欠陥平衡とボルツマン因子を考慮すると、

$$\frac{[V_O^{\bullet}] p O_2^{1/2} [e']^2}{[O_O^{\times}]} = \exp\left(-\frac{E_V}{k_B T}\right)$$

と表すことができる。ここで E_V は欠陥生成エネルギーを示す。以上の関係式より空孔濃度に対して酸素分圧の 1/6 乗が比例関係にな

ることが示唆される。実験的にも、図 3(b) に示すように検証された。この結果を式に当てはめることで欠陥生成エネルギーは 1.2 eV 程度になることが確認された。この結果は 700K-800K の温度域でほぼ一定になることを確認している。

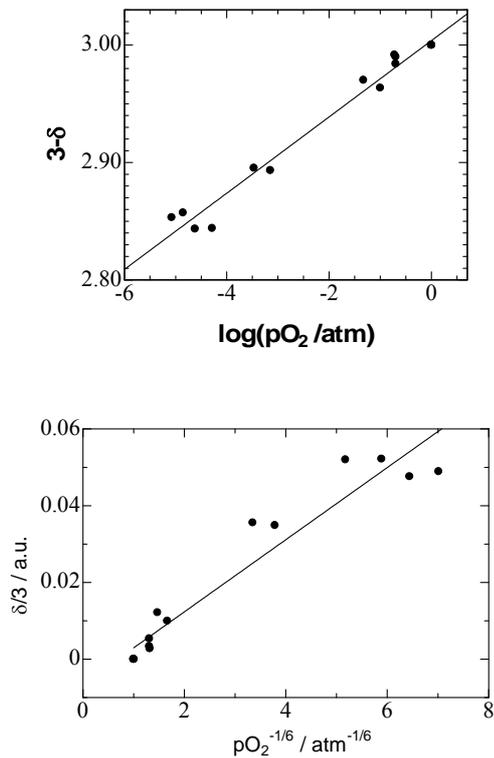


図 3 LSCF6428 の熱重量測定結果。酸素分圧と欠陥生成量の関係から欠陥生成エネルギーが 1.2eV 程度であることを確認した。なお図は 800K における結果である。

一方、第一原理計算による検証では 50 種以上の多数のイオンの配列モデルを考慮し、GGA 法および GGA+U 法でそれぞれ検証した。また酸素分子のエネルギーについては Wang らの方法を参考に実験値 (比熱測定結果) を利用することで 800 K 0.2atm のエネルギーに変換した。その結果、GGA 法においては欠陥生成エネルギーが 2.7-3.1eV の範囲で分布したのに対し、GGA+U 法では 1.2-2.0eV の範囲で分布することが明らかとなった。このことから、局在電子仮定は 800K でも妥当であることが分かった。また電子の局在効果によって欠陥生成エネルギーは 1~2eV も低下しており、電子やホールと空孔の間で強い結合が形成されていることが示唆された。これまでの第一原理計算による報告はほぼ GGA 法の結果に限られており[10-12]、今後は局在電子を仮定した計算法による研究が必要である。

更に LSCF6428 構造における各種イオン配列 (30 種以上) における空孔のホッピングエネルギーを NEB 法によって検討した。

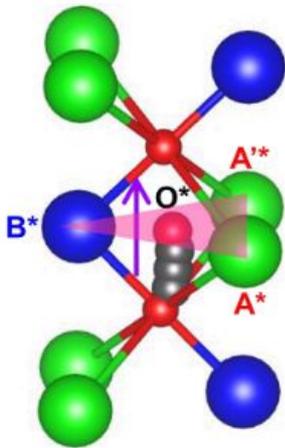


図4 第一原理計算で得られた酸化物イオンのホッピング経路と周囲のカチオン配置

図4は第一原理計算(NEB法)により得られた酸素の拡散パスと周囲のカチオンの配列を模式的に示した図である。ホッピング経路上の近接カチオンの配列とホッピング障壁エネルギーについてPartial Least Square(PLS)解析により検討を行ったところ、AサイトではSrが、BサイトではFeがホッピング経路周辺を占有する場合に障壁エネルギーが増加することが示唆された。更に変数の重要度解析を合わせて行った結果を図5に示す。この結果からはAサイトのイオン配列が比較的大きく影響することが示唆された。

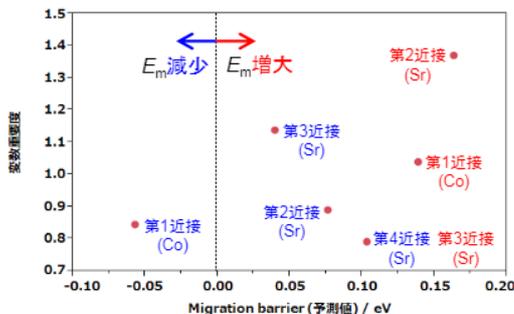


図5 PLS解析により得られた周囲カチオンの配置による障壁エネルギーの増減と変数自由度の関係

以上よりPLS法により障壁エネルギーを線形近似することが可能となったため、kinetic Monte Carlo(kMC)法によりマクロスケールでのイオンの拡散に関する計算を行った。図6はkMC計算により得られた拡散係数の温度依存性の結果であり、アレニウス則に従うことが確認された。また活性化エネルギーは0.84eV程度となり、この結果は過去の実験値による報告(0.76eV)[13]と良い一致を示した。一方、La/Srの配列をダブルペロブスカイト型秩序構造に設定した結果についても図6に示したが、有為な差は確認できなかった。このことから、一見するとカチオン配列と酸化物イオンの伝導度については相関が小さいと考えられるが、この点については

後述する。

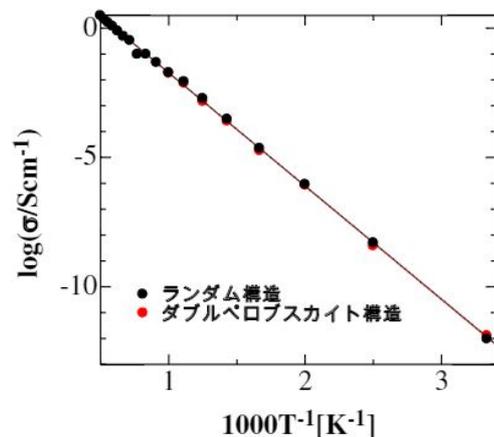


図6 キネティック・モンテカルロ法によって求められたマクロモデルにおける酸化物イオンの伝導度の温度依存性。比較のため、La/Srがc軸に垂直にラメラ構造を形成するダブルペロブスカイト構造の計算結果も示した。

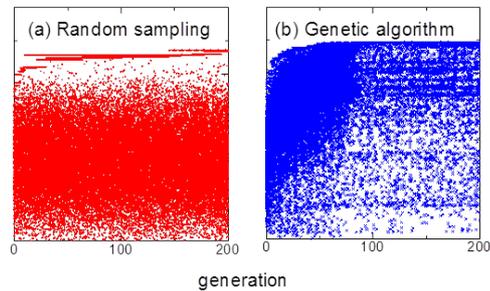


図7 6つの三角関数とあらわされる評価値(縦軸)について、評価値が最大となるように6つの変数 x_1, \dots, x_6 の組み合わせを(a)乱数および(b)遺伝的アルゴリズムによって探索を試みた結果。横軸は世代数。(1世代には200個体が含まれる)

以上のようにキネティック・モンテカルロ計算が複雑なイオンの配列を考慮したイオンの拡散シミュレーションに対して実験値を再現する有効な手法であることを確認できた。そこで、今後の材料設計指針を得るために、最適なLa/Sr/Co/Feの配列を決定することを旨として遺伝的アルゴリズムの適用を行った。

メタヒューリスティックの一つである遺伝的アルゴリズムとよばれる方法論を使うと、短い試行回数で最大値となる y に到達していることが分かる(図7(b))。(ただし、ヒューリスティックな方法論であるため、遺伝的アルゴリズムで得られた最大値が数式で得られる最大であるという完全な保証はない。) 遺伝的アルゴリズムは生物の進化を模したアルゴリズムであり、 (x_1, \dots, x_n) の組み合わせを1個体として、さらにユーザーが指定した数の個体群を1世代として準備する

(通常、最初の世代の個体における(x1, ...xn)の値は乱数で決定する)。各個体の(xi, ...xn)よりy値を算出し、優れた個体(例えばyの最大値を探すのであれば、世代中でyの値が大きくなる個体)は生存種とし、「交叉」や「突然変異」などの操作を経て子孫となる個体を次の世代に残していく。このような適者生存を模倣した操作を繰り返すことで、効率的に条件を満たす個体の(x1, ...xn)の数値組み合わせを見出すことができる。

本研究では、各イオンのサイトに対して占有するイオン種を最適化するために遺伝的アルゴリズムの適用を実施した。図8は遺伝的アルゴリズムで構造を生成しながら、その結果に対してKMC法でイオン伝導度を評価したものである。世代が進むに連れて高いイオン伝導度を示すイオン配列が効率的に探索されていることが分かる。(モデルの場合 6×10^8 配列程度の探索空間がある)得られた結果からは、伝導率にして1桁(10倍)に及び伝導度向上が示唆された。また、図9にはその際のCo/Feのイオン配列を最適化した結果を示している。このような逆問題を直接解決するような手法の開発により、複雑なイオンの配列を有する酸素透過性セラミックス材料に対しても合理的な材料設計指針の提示が可能な方法論を構築することができた。

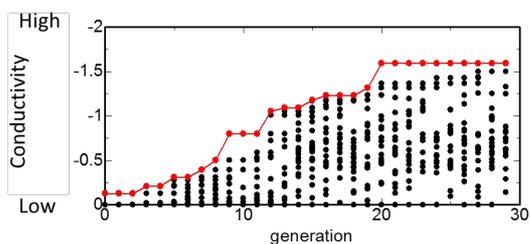


図8 遺伝的アルゴリズムによってLSCFのカチオン配列を最適化する過程。

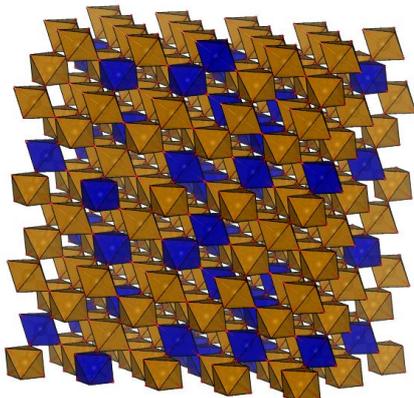


図9 遺伝的アルゴリズムによって最適化したLSCFのカチオン配列の様子。図は簡単のため、Fe/Coのみ配列を示す(青および茶の八面体は、それぞれ CoO_6 および FeO_6 を示す。)また、本研究によって得られた知見は、酸素透過性材料のバルクのイオン拡散のみの課

題だけではなく、表面における酸素交換過程や蓄電池材料のイオン・電子混合伝導材料の設計にも活用が可能であるという普遍性がある。本研究期間中にも発展的研究として学会発表等の成果に結びつけることができた。

<引用文献>

- [1] J. Fleig, J. Power Sources, 105, 228-238 (2002)
- [2] S.B. Adler et al., J. Catalysis, 245 91-109(2007)
- [3] Y. Takeda et al., J. Electrochem. Soc., 134 2656-2661(1987)
- [4] Nakayama et al. PCCP, 14, 6079-6084 (2012)
- [5] Nakayama et al. PCCP, 14, 13963-13970 (2012)
- [6] G. Kresse et al. Phys. Rev. B, 54:11169, (1996).
- [7] M. Cococcioni et al.. Phys. Rev.B 71, 035105 (2005)
- [8] Jain et al. Phys. Rev. B, 84, 045115 (2011)
- [9] Meredig et al. Phys. Rev. B 82, 195128 (2010)
- [10] R. Merkle et al. J. Electrochem. Soc. 159, 2, B219-B226(2012)
- [11] M. M. Kuklja et al. J. Phys. Chem. C, 116, 35, 18605-18611(2012)
- [12] Mastrikov et a., PCCP, 15, 3, 911-918(2013)
- [13] J. Sherman et al., Chem. Eng. Sci., 54, 3839-3850 (1999)

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17件)

1. M. Nakayama et al., J. Ceram. Soc. Jpn, 121, 611-613 (2013)
2. M. Nakayama et al., Solid State Ionics, 262, 589-592 (2013)
3. Y. Inaguma, M. Nakayama et al., J. Am. Chem. Soc. 136, 2748-2756 (2014)
4. I. Kagomiya, M. Nakayama et al. PCCP, 16, 10875-10882 (2014)
5. M. Nakayama et al. J. Phys. Chem. C, 118, 27245-27251 (2014)
6. R. Jalem, M. Nakayama et al. Electrochem. 82, 851-854 (2014)
7. K. Kubota, M. Nakayama et al. J. Phys. Chem. C, 119 166-175 (2014)
8. R. Jalem, M. Nakayama et al. Chem. Mater. 27, 2821-2831 (2014)
9. H. Shiiba, M. Nakayama et al. J. Phys. Chem. C, 119, 9117-9124 (2015)
10. R. Jalem, M. Nakayama et al. J. Chem. Inform. Model. 55, 1158-1168 (2015)
11. N. Yabuuchi, M. Nakayama et al. Proc. Nat. Acad. Sci., 112, 7650-7655 (2015)
12. R. Jalem, M. Nakayama et al. J. Phys. Chem. C, 119, 20783-20791 (2015)

13. H. Sumi, M. Nakayama et al. Electrochim. Acta, 184, 403-409 (2015)
14. M. Nakayama et al. Jpn. J. Appl. Phys., 55, 01AH05 (2016)
15. M. Nakayama et al. Solid State Ionics, 286, 40-44 (2016)
16. R. Jalem, M. Nakayama et al. J. Phys. Chem. C, 120, 1438-1445 (2016)
17. S. Greshammer, M. Nakayama et al. PCCP, 18, 3804-3811 (2016)

〔学会発表〕(計 29 件 3 件を表記)

1. H. Shiiba, M. Nakayama et al. 224th Electrochim. Soc. Meeting, Oct. 2013, San Francisco, USA.
2. M. Nakayama et al. 13th International Ceramics Congress, CIMTEC 2014, June 2014, Italy
3. M. Nakayama et al. ICMAT2015 & IUMRS-ICA2015, June 2015, Singapore.
- 4.

〔図書〕(計 1 件)

1. R. Jalem, M. Nakayama, Introduction to Rational Molecular Modeling Approaches, John Wiley & Sons (2015)

〔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

<http://nakayama.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 将伸 (NAKAYAMA, Masanobu)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10401530