

[共同研究成果]

有限温度におけるプロトン伝導体のドーパントの配置

藤崎 貴也 島根大学 材料エネルギー学部

本研究では、水蒸気電解と燃料電池の電解質として利用可能なプロトン伝導性酸化物に焦点を当てた。それはペロブスカイト構造に三価のカチオンを添加したもので、有限温度下でのカチオンの位置について密度汎関数理論とクラスター展開法を用いて調査した。その結果、カチオンは800℃でクラスターを形成せずに孤立していることが示された。

1 はじめに

化石燃料の減少に伴い、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ますます注目を集めている。水素はその大規模な電力貯蔵の特性から、持続可能なエネルギー源としての期待が高まっている。特に、水素社会の発展において鍵となるのが燃料電池であり、その電解質としてプロトン伝導性酸化物（プロトン伝導体）の応用が期待されている。この応用により、より効率的で持続可能な燃料電池の開発が可能となる。プロトン伝導体は、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特徴を持っている。ここでの3価のカチオンはドーパントと呼ばれ、図1ではM原子を指す。この特殊な構造により、結晶内に酸素空孔が形成され、これに水分子が結合することで水和が起こる。この過程において、水分子の水素原子が酸素空孔にプロトンを供給し、その結果としてプロトン伝導が発生する仕組みである。この研究や技術の進展は、将来的なエネルギーの持続可能性や効率向上に向けた一歩となる。特に、プロトン伝導体を用いた燃料電池技術は、クリーンで効率的なエネルギー供給の実現に寄与することが期待されている。

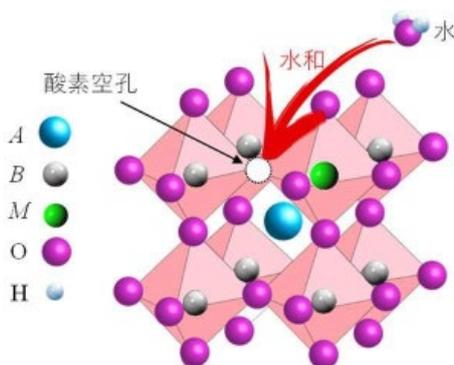


図1 プロトン伝導体の結晶構造と水和の模式図

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）の評価は、理論計算と実験的手法を駆使して行われてきたが、その中で注目すべきなのは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場合の計算結果が実験事実と一致したことである[1]。これに関して、具体的な実験データを挙げると、固相反応法によって調製されたプロトン伝導体の中で、Yを添加したストロンチウムセレートが、同じくYを添加したストロンチウムジルコネートよりも水和による体積膨張が著しく大きかったことが確認された。この実験事実に基づいて行った理論計算では、セレートとジルコネートにおける一つの水分子がもたらす影響を詳細に調査した。

2 解析手法と結果

本研究では、第一原理計算と有限温度における結晶の配置を算出できるクラスター展開を用いた。その結果、Y原子が最も遠い位置にある状態が、プロトン伝導性酸化物の実験の傾向と驚くほど一致していることが明らかとなった(図2)。ただし、このY原子の持つ結晶構造は、理論計算によれば格子エネルギーが最小ではなく、従って最も安定な結晶構造ではないことが判明した。

この研究結果は、従来の格子エネルギーに基づくアプローチが物質の挙動を正確に捉えることができない場合があることを示唆しており、将来の研究においてはより複雑な要因を考慮に入れた理論モデルの開発が求められることを示唆している。

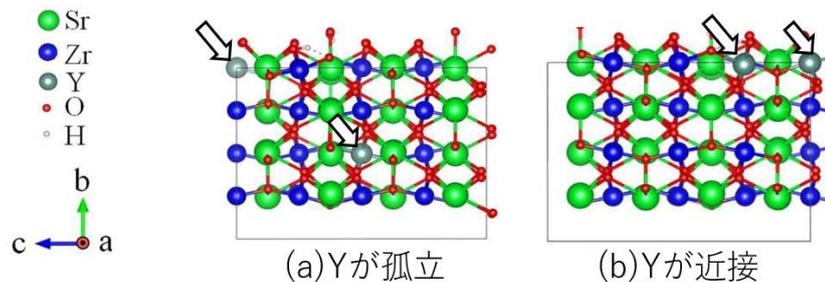


図2 Yを添加したSrZrO₃とSrCeO₃に対してクラスター展開によって計算された構造。Yが孤立している場合は0 K、Yが孤立していないときは1073 Kを示す。

3 考察

本研究によって、第一原理計算とクラスター展開法の組み合わせによって有限温度におけるY原子の配置を予測することが出来た。しかしながら実験的にこれを明らかにすることは非常に困難である。しかしながら、イオンミリング等で非常に薄いサンプルを作り、透過型電子顕微鏡とEDX解析は二次元方向しかマッピングによってY原子の配置をある程度は特定することが出来るかもしれないため、今後はそのような実験的アプローチが必要になると思われる。

4 結論

本研究の実施により第一原理計算とクラスター展開法がプロトン伝導性酸化物の有限温度の原子配置を予想することが可能であることが明らかになった。本研究は実験的に裏付けが望まれるが、そのための大きな足掛かりを築けたと考えられる。

謝辞

本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターのスーパーコンピュータを利用することで実現することができた。また、研究にあたっては同センター関係各位に有益なご指導とご協力をいただいた。

参考文献

- [1] Fujisaki, T et.al.,(2019) Solid State Ionics 333, 1–8.
- [2] Ki m, N. et . al . , (2019) Chemi st ry of Mat eri al s, 31(1) , 233–243.