

希土類系高速酸素イオン伝導体に関する第一原理シミュレーション

First-Principles Simulations on Rare-Earth-Based Fast Ion Conductors

阪大工¹, 九大 I²CNER², コニカミノルタテクノロジーセンター (株)³○坂上 護¹, 笠井 秀明¹, 石原 達己², 毛利 孝裕³Osaka Univ.¹, Kyushu Univ.², Konica Minolta Technology Center³○Mamoru Sakaue¹, Hideaki Kasai¹, Tatsumi Ishihara², Takahiro Mohri³

E-mail: kasai@dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電解質膜・電極材料として有望視されている希土類系高速酸素イオン伝導体の特性を、密度汎関数法に基づく第一原理計算によって調べる。SOFC は 1000°C 程度の高温で安定・安全に動作し高電力密度が実現できる長所を持つ半面、800°C 以上の温度を必要とすることが実用化の障壁であり、低温で高い酸素イオン伝導を示す材料の開発が望まれている。酸素イオン伝導のキャリアは酸素欠損または過剰酸素であり、そのキャリア形成エネルギーと泳動・拡散における活性化エネルギーが伝導度を決める主要要素であるが、第一原理に基づく理論解析は稀少であり、伝導性を決定づける機構には未解明な部分が多い。

従来はイットリア安定化ジルコニアやセリア系材料等の希土類元素を含むセラミックスが注目されてきたが、近年は、共ドーブ材料の探索の他、ランタンガレート (LaGaO₃) [1]、ランタンゲルマネート (La₂GeO₅) [2-4]、及びプラセオジウムニッケレート (Pr₂NiO₄) [5,6] 等をベースとする材料に関しても実験研究が始まっており、微視的伝導機構の理論解明も始まっている [3,4,6]。本研究では、図に示す 4 種類の材料に関して第一原理計算による解析を行い、安定構造、電子状態、形成エネルギー、酸素移動経路及び活性化エネルギーを明らかにする。

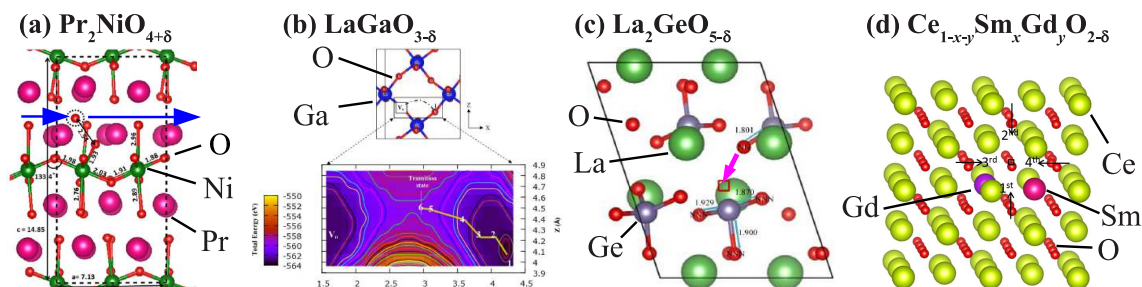


図: 酸素欠損または過剰酸素を含む各希土類系酸化物の安定構造と酸素イオン移動経路。(a) 過剰酸素を含む Pr₂NiO_{4+δ} [6]。(b) 酸素欠損を含む LaGaO_{3-δ}。上図は酸素伝導層 (GaO₂ 層) における幾何構造、下図はポテンシャルエネルギー曲面を示す。(c) 酸素欠損を含む La₂GeO_{5-δ} [3,4]。(d) Sm・Gd 共ドーブにより化学量論的に酸素欠損を導入したセリア Ce_{1-x-y}Sm_xGd_yO_{2-δ}。

参考文献

- [1] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita: J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 3801.
- [2] T. Ishihara, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 203.
- [3] M. Sakaue, *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **379** (2012) 012012.
- [4] T. P. T. Linh, *et al.*: submitted.
- [5] M. Yashima, N. Sirikanda and T. Ishihara: J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 2385.
- [6] S. M. Aspera, *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 405504.