

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

|                                 |  |         |         |         |               |
|---------------------------------|--|---------|---------|---------|---------------|
| 研究テーマ<br>(和文) AB                | プロトン伝導性酸化物の酸素多面体ネットワークとプロトン伝導メカニズムの相関  |         |         |         |               |
| 研究テーマ<br>(欧文) AZ                | Correlation between oxygen polyhedral network and proton conduction mechanism in proton conducting oxides  |         |         |         |               |
| 研究氏代<br>表名<br>者                 | カタカナ CC  | トヨウラ    | カズアキ    | 研究期間 B  | 2012 ~ 2014 年 |
|                                 | 漢字 CB  | 豊浦      | 和明      | 報告年度 YR | 2012 年        |
|                                 | ローマ字 CZ  | Toyoura | Kazuaki | 研究機関名   | 名古屋大学         |
| 研究代表者 CD<br>所属機関・職名             | 名古屋大学・助教   |         |         |         |               |
| 概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。) | <p>中温域で動作する固体電解質型燃料電池は、白金系触媒の使用量低減、安価な部材の使用、バイオ燃料改質など、多くの点でメリットを有している。しかしながら、その電解質材料として中温域で安定かつ高い伝導性を示すプロトン伝導体の開発が精力的に進められているものの、未だに実用に供することのできる材料は見出されていない。</p> <p>このような背景から、本研究では、第一原理計算を用いて酸化物中におけるプロトンの存在状態および伝導挙動を原子レベルで明らかにし、プロトン伝導性酸化物の材料設計指針を獲得することを目的としている。本研究得られた知見は以下の通りである。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 酸化物中のプロトンは、酸素イオンと OH 結合を形成し、その周りで安定に存在している。</li> <li>(2) 頂点共有酸素イオン周りのプロトンサイトのエネルギーは非共有酸素イオン周りに比べて相対的に高く、プロトン伝導に直接寄与しない。</li> <li>(3) 酸素四面体ユニットを有する酸化物中では、第二近接酸素イオンとの距離も短く、OH-O の水素結合を形成することでさらに安定化している。</li> <li>(4) プロトンの長距離伝導は、酸素イオン周りの回転と回転軌道間のホッピングの繰り返しと捉えることができる。</li> <li>(5) 同一酸素四面体ユニット内のホッピングは起こらないのに対し、同一酸素八面体内のホッピングは起こり得る。</li> <li>(6) 酸素多面体ユニットが鎖状構造を形成している場合、それと同じ方向に高速プロトン伝導チャンネルが形成される傾向がある。</li> </ol> <p>上述の結果は、酸素配位多面体の種類とそのネットワークがプロトン伝導メカニズムを決定する重要因子であることを意味しており、プロトン伝導性材料の設計・探索指針に繋がる有用な知見である。</p> |         |         |         |               |
| キーワード FA                        | プロトン伝導   | 第一原理計算  | 酸素多面体   | 燃料電池    |               |

(以下は記入しないでください。)

|            |  |  |  |           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 助成財団コード TA |  |  |  | 研究課題番号 AA |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 研究機関番号 AC  |  |  |  | シート番号     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| 発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。） |                    |  |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|-----------------------------------|--------------------|--|-------------------|---------------------------------|---|---|---|--------------------|-----|
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> | Hydrogen bond dynamics in proton-conducting lanthanum arsenate |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  | K. Toyoura,<br>K. Matsunaga                                    | 雑誌名 <sup>GC</sup> | Journal of Physical Chemistry C |   |   |   |                    |     |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  | 18006 ~ 18012  | 発行年 <sup>GE</sup> | 2                               | 0 | 1 | 3 | 巻号 <sup>GD</sup>   | 117 |
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> |  |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  |  | 雑誌名 <sup>GC</sup> |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  | ~  | 発行年 <sup>GE</sup> |                                 |   |   |   | 巻号 <sup>GD</sup>   |     |
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> |  |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  |  | 雑誌名 <sup>GC</sup> |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  | ~  | 発行年 <sup>GE</sup> |                                 |   |   |   | 巻号 <sup>GD</sup>   |     |
| 図書                                | 著者名 <sup>HA</sup>  |  |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | 書名 <sup>HC</sup>   |  |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | 出版者 <sup>HB</sup>  |  | 発行年 <sup>HD</sup> |                                 |   |   |   | 総ページ <sup>HE</sup> |     |
| 図書                                | 著者名 <sup>HA</sup>  |  |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | 書名 <sup>HC</sup>   |  |                   |                                 |   |   |   |                    |     |
|                                   | 出版者 <sup>HB</sup>  |  | 発行年 <sup>HD</sup> |                                 |   |   |   | 総ページ <sup>HE</sup> |     |

欧文概要<sup>EZ</sup>

Oxides exhibiting predominant proton conductivity in the moderate-temperature range have been well studied for application of electrolytes in intermediate-temperature fuel cells, which have several strong points, e.g. no use of precious metal catalysts and utilization of low-cost structural components. However, oxides having both high proton conductivity and high thermal and chemical stabilities have not been found so far. In the present study, we have theoretically analyzed the proton conduction mechanisms in oxides at the atomic levels using first-principles calculations, to obtain the key information for materials design of proton conductors.

The obtained findings are as follows:

- (1) Protons are stabilized around oxide ions by forming OH bonds.
- (2) Corner-shared oxide ions are not preferred by protons to unshared oxide ions.
- (3) Protons are more stabilized by forming hydrogen bonds in oxides with oxygen tetrahedral units.
- (4) Protons migrate over a long range by repetition of rotations around oxide ions and hoppings between the rotational orbits.
- (5) Proton hoppings in single oxygen tetrahedral units do not occur, while hoppings in single octahedral units occur.
- (6) Oxygen polyhedral chains tend to form proton channels in the same directions.

These findings mean that types and networks of oxygen polyhedral units are the key in proton conduction mechanisms in oxides, which are meaningful information to improve and explore proton conductors.