

京都大学	博士 (工学)	氏名	田口 綾子
論文題目	第一原理計算によるペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物の解析		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、第一原理計算を用いてプロトン伝導性セラミック燃料電池 (Proton-conductive Ceramic Fuel Cell: PCFC) の固体電解質や電極のプロトン伝導性を決定するパラメーターの一つであるプロトン溶解度を解析した成果を報告したものであり、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、研究背景および研究目的を述べ、論文全体の構成を示している。まず、研究対象として、PCFCの固体電解質及び空気極材料として有望と期待されるペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物を扱うことを述べている。PCFCはカーボンニュートラル社会実現の鍵となる水素エネルギーを活用した燃料電池であり、その高い燃料用効率と中低温域で作動するという利点から次世代燃料電池としての実用化が期待されている。PCFCとして利用するためには、作動温度でプロトン伝導度 0.01 S/cm を超える高プロトン伝導性が固体電解質材料に求められるが、既存材料においてそのような性能を有するものはほとんど確認されていない。ペロブスカイト型酸化物ではアクセプタードーパにより湿潤雰囲気下でプロトン伝導体となる多くのプロトン伝導体材料が既知であり、プロトン伝導特性に優れた材料の設計指針を見つけることがプロトン伝導体開発の重要な進展となり得る。しかし、実験的に系統的な評価を実施することはコスト的に困難である。本研究では、第一原理計算を用い、数値解析によるPCFCの材料設計指針への寄与を目指している。</p> <p>第2章では、固体電解質材料として化学的安定性及び熱安定性から近年注目されているアクセプター添加ペロブスカイト型プロトン伝導体 LaScO_3 に着目し、性能向上に寄与する要因の一つであるドーパントの影響を第一原理計算及び熱平衡点欠陥濃度解析によりキャリア濃度を推測することで比較・評価した結果を報告している。プロトン伝導体では置換固溶したドーパント近傍は相対的に負に帯電している。そのため、正電荷を帯びたプロトンはドーパント近傍で安定となり、トラップされる。このプロトンとドーパントとの会合エネルギーが最小となるようにドーパントの種類を最適化することで、ドーパントに捕獲されないフリープロトン濃度の増加とプロトン伝導率が向上することが期待される。また、ドーパントによってはドーパントと置換サイトのサイズ不適合等によりプロトン濃度に影響が生じる。LaScO_3 では Sr や Br が有効なドーパントとして知られているが、これらのドーパントがプロトン濃度に与える影響については、理論的な解析が不足している。そこで、輸率の観点から、ドーパントを比較した。結果として、酸素分圧 0.1 atm、水蒸気分圧 0.02 atm の雰囲気において Sr および Ba を La サイトに 20 mol\% 添加した添加 LaScO_3 に対してフリーなプロトン濃度を比較すると、作動温度である $650\sim 900 \text{ K}$ において、Ba よりもフリーなプロトン濃度がわずかに高くなっており、LaScO_3 のドーパントとしては Sr がより適切であることを報告している。この結果は、プロトン伝導性材料の理論的材料設計指針を構築する上で、第一原理計算と熱平衡点欠陥濃度解析が有効であることを示している。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	田口 綾子
<p>第 3 章では、プロトン溶解度の指標である水和エンタルピーをペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) に対して系統的に定量評価し、得られたデータベースから水和エンタルピーを決定する材料学的な支配因子をランダムフォレスト法により回帰分析した結果を報告している。水和エンタルピーは、1つの酸化物イオン空孔が水和し、2つの酸素サイト上に水酸化物イオンが生成するという欠陥反応式に基づいて導出した。化合物ごとの水和エンタルピー平均をランダムフォレスト回帰分析により予測した結果、トレランスファクター、電気陰性度、各原子の単体での原子密度等の組成由来の特徴量が化合物の平均水和エンタルピーの予測に有効であることが報告された。また、化合物の平均水和エンタルピーはトレランスファクターに大きく影響を受けることが明らかとなった。一方、プロトンサイトと化合物毎の最安定プロトンサイトとの水和エンタルピー相対値に対してランダムフォレスト回帰分析をした結果、最も重要な記述子はプロトンと B サイトカチオンの最小距離であることを報告している。この各サイトの水和エンタルピーの相対値は、結晶内に複数存在するプロトン安定サイト間のエネルギーの偏りを示しているため、プロトンと B サイトカチオンの最小距離はプロトン伝導の阻害要因の指標になることが推測される。</p> <p>第 4 章では、プロトン-電子混合伝導性空気極材料の候補材料としてペロブスカイト型 3d 遷移金属酸化物 $LaMO_3$ ($M=V, Cr, Mn, Co, Ni$) を選択し、プロトン固溶過程及び固溶性を評価している。固体電解質では、酸化物イオン空孔の水和反応によってプロトンが生成することが知られているが、酸化雰囲気にある空気極ではホールを介してプロトンが生成する可能性も考えられる。そこで、2個のホールに対して1個の水分子が反応し、2個の水酸化物イオンと2分の1個の酸素分子の生成を伴ってプロトンが生じるという欠陥反応式によりホールを介したプロトン化エネルギーを解析し、プロトン伝導性の発現が酸化物イオン空孔とホールのどちらを介して起こり易いかを解析した。その結果、いずれの組成においても、酸化物イオン空孔を介した水和反応によるプロトン化エネルギーの方が低くなっており、酸化物イオン空孔を介した固溶過程が遷移金属元素に由来するホールを介した場合より支配的であり、全体の傾向としてとして M^{3+} の 6 配位イオン半径が大きいほど、プロトンが固溶し易くなることが報告している。このことから、プロトン固容量の増大にはアクセプター添加による酸化物イオン空孔の増大が効果的であると示唆される。一方で、バンドギャップが大きいと、電子が伝導帯へと移動するために必要なエネルギーが大きくなり電子伝導性が低下すると考えられた。各組成のバンドギャップを解析した結果、$LaCrO_3$ ではプロトンは溶解し易いもののバンドギャップが大きいと、空気極材料としては適さない可能性を報告している。</p> <p>第 5 章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ペロブスカイト型酸化物を対象として、プロトン溶解性を第一原理計算により解析した研究成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. LaScO_3 のキャリア濃度について、熱平衡点欠陥濃度解析により、PCFC 作動温度で高いフリープロトン濃度とホール濃度を示し、Sr 添加が作動温度でより高いフリープロトン濃度を示す。

2. ペロブスカイト型酸化物において水和エンタルピーを決定する材料学的な支配因子を回帰分析により検討し、各化合物の平均水和エンタルピーは組成由来の記述子より予測可能であり、特に化合物の平均水和エンタルピーはトレランスファクターに大きく影響を受けることを示した。

3. 空気極候補材料 LaMO_3 ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) のプロトン溶解反応は酸化物イオン空孔を介した固溶過程が支配的であることを示した。

これらの理論的検討から、ペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物のプロトン溶解性の検討において第一原理計算は有用な知見を与えることが示された。本論文は、ペロブスカイト型酸化物に限らず、プロトン溶解性を予測するうえで重要な手法を示しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。