低く、プロトンが結晶中のどこに存在し、どのような経路を 通って移動するのか容易に想像できない.本研究では、(1)結

晶中のプロトンサイトの同定,(2)プロトンサイト間を繋ぐ伝 導経路探索,(3) kinetic Monte Carlo(KMC)法⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾に基 づく拡散シミュレーション,という3段階の手続きにより プロトン伝導挙動の第一原理解析を行った.

(1) プロトンサイトの同定

格子間に存在する不純物サイトを効率的に見出す方法とし て著者らが提案しているのは、まず、固定したホスト格子中 におけるポテンシャルエネルギー曲面(potential energy surface: PES)を作成し、そこで見出された複数存在するエネル ギーの極小点を初期構造として全原子位置を最適化する、と いう手法である.図1中の薄灰色の曲面は、固定ホスト格 子中においてプロトンが感じるポテンシャルエネルギーが最 安定基準で1eVの等エネルギー面であり、プロトンはこの 曲面に囲まれた領域内で比較的安定に存在する.図のよう に、安定領域は主に酸素イオン周囲に広がっており、"酸化

* 名古屋大学助教;大学院工学研究科マテリアル理工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町) First-principles Analyses of Proton Conduction in Oxides; Kazuaki Toyoura(Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya)

第一原理計算による酸化物中の プロトン伝導挙動解析

1. はじめに

特定のイオンが電荷担体となるイオン伝導体は,各種電池 やガスセンサなど,様々な電気化学デバイスの電解質材料と して利用される.電解質のイオン伝導度はデバイス性能を決 める重要因子のひとつであり,固体イオニクス分野において は,絶えず伝導度改善に向けて既存材料の改良や新材料の探 索を行っている.しかし,その研究手法は有望視されている 物質群とその周辺を手当たり次第に試す網羅的なやり方がほ とんどであり,年々多元化するイオニクス材料の開発が停滞 気味である要因のひとつとなっている.

一方,近年の計算機性能・計算技術の向上により,第一原 理計算を用いた理論解析が材料設計指針に繋がる情報を与え てくれるツールとして期待されている.当分野においても例 外ではなく,nudged elastic band (NEB)法⁽¹⁾や molecular dynamics (MD)法⁽²⁾⁽³⁾に基づくイオン伝導挙動の第一原理解 析は,伝導キャリアの微視的挙動を直接把握できる強力なツ ールとなっている.しかし,第一原理計算を用いた研究報告 の多くは,見積もった拡散係数や伝導度を実験値と比較し, 計算の妥当性を検証する程度にとどまっており,真にイオン 伝導特性の発現メカニズムに迫り,材料設計に繋がる議論を 展開している報告は希少である.

本稿では,近年,著者が中心となって行った NEB 法に基 づくランタンリン酸塩中のプロトン伝導挙動解析⁽⁴⁾を題材 に,実験値との整合性の議論にとどまらない研究例を紹介し たい.ランタンリン酸塩は,LaPO₄,LaP₃O₉,LaP₅O₁₄など, いくつかの組成でプロトン伝導性が報告されており⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾, 573~973 Kの中温域で動作する燃料電池の電解質材料への 応用が期待されている.それらの結晶構造は組成によって大 きく異なり、とりわけ PO_4 四面体ユニットの連結構造に相 違が見られる.ここでは、 PO_4 が結晶中で孤立して存在す る La PO_4 、一部で点共有し c 軸方向に PO_4 螺旋鎖を形成す る La P_3O_9 の 2 種に焦点を絞り、そのプロトン伝導挙動の第 一原理解析について紹介する.そして、単に理論計算から伝 導度を見積もるだけでなく、その過程や結果から得られた知 見に基づいて材料設計指針に繋がる議論を展開したい.

2. ランタンリン酸塩中のプロトン伝導挙動解析

図1にLaPO₄およびLaP₃O₉の結晶構造を示す. それぞ

れの空間群は P2₁/n および C222₁で,両者ともに対称性が

豊浦和明*

shinshinkiei

新遊氣鏡

Keywords: first principles, nudged elastic band method, kinetic Monte Carlo method, proton conductivity, lanthanum phosphate 2013年7月31日受理[doi:10.2320/materia.52.576]





図1 (a) LaPO₄ および(b) LaP₃O₉ の結晶構造.結晶 中に点在する小球は,計算で見出されたプロトン サイトを示す.また,薄灰色の曲面は,固定した ホスト格子中におけるプロトンの等エネルギー面 (最安定基準で1eV)である.

物中のプロトンは OH 結合を形成して安定に存在する"と いう一般的な描像⁽¹¹⁾と合致した結果となっている.酸素イ オンと結合している小球は,ホスト格子の構造緩和を考慮し て見出されたプロトンサイトであり,LaPO4 とLaP3O9 でそ れぞれ10種類および8種類存在する.興味深いのは, LaPO4 中では結晶学的に異なる4種類の酸素イオン周囲す べてにプロトンサイトが存在するのに対し,LaP3O9 中では 5種類の酸素イオンうち2種類(O3,O4)の周りに偏ってい る点である.この2種類の酸素イオンは,いずれも四面体 が頂点を共有していない非共有酸素イオンであり,点共有酸 素イオン(O1,O5)の周りにはプロトンサイトは全く存在し なかった.これは,点共有酸素イオンがプロトン伝導に直接 関与しないことを意味しており,プロトンは酸素イオンを選 り好みしながら結晶中を移動することが明らかとなった.

(2) 伝導経路探索&拡散シミュレーション

(1)で見出されたサイト間を繋ぐ経路のうち,サイト間距離 が 0.35 nm 以下のものを網羅的に NEB 法で評価した.その 結果,ポテンシャル障壁 ΔE^{mig} が 1 eV 以下の経路を LaPO₄ で20種類, LaP₃O₉ では17種類見出した.ここで, ΔE^{mig} の 基準は各経路の始点や終点ではなく,各結晶中の最安定サイ トとしていることに注意されたい.これは,長距離伝導の起 点となるサイトを基準にとることで,プロトン伝導に対する 各経路の貢献度を直接示す指標となるからである.

得られた経路を用いて KMC 法に基づく拡散シミュレーションを行うためには,各経路の平均ジャンプ頻度 v_i が必要となる.本研究では,NEB 法で得られる *ΔE*^{mig}(ここでは,ジャンプの始点基準)を用いて次式より v_i を見積もった.

 $v_i = v_0 \exp(-\Delta E^{mig}/k_BT)$ (1) ここで、 k_B はボルツマン定数、Tは温度であり、前指数項 v_0 はジャンプの試行頻度と解釈される. 遷移状態理 論⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾に基づく厳密な取り扱いでは、この試行頻度はジ ャンプの始状態Iから遷移状態Sへの振動の自由エネルギー 変化 ΔF^{vib} を用いて次式で与えられる.

 $v_0 = (k_{\rm B}T/h) \exp\left(-\Delta F^{\rm vib}/k_{\rm B}T\right)$

$$\rightarrow \left(\sum_{i=1}^{3N} \nu_{ii}\right) \middle/ \left(\sum_{i=1}^{3N-1} \nu_{Si}\right) \quad (T \rightarrow \infty)$$
 (2)

ここで、hはプランク定数、Nは系の原子数、 v_{1i} および v_{si} は始状態および遷移状態における固有振動数である.よって、 v_0 は温度に依存する量となるが、今回注目している中温域(573–973 K)以上の高温ではほぼ一定であり、最右辺の高温 極限(古典極限)はよい近似となる.前指数項の厳密な取扱いについては、過去に著者らが行った黒鉛層間化合物中のリチウム原子拡散に関する報告⁽¹⁴⁾で詳細に検討しているので、そちらを参考にされたい、今回対象としているリン酸塩中のプロトンの場合、 v_0 は 10^{13} s⁻¹ 程度であることが知られており⁽¹⁵⁾、本研究では全経路に対してこの値を用いた.

KMC シミュレーションから直接得られるのは,経過時間 に対するプロトンの平均二乗変位に対応する拡散係数 D で あるが、これは Nernst-Einstein の関係式より移動度 Bと容 易に結び付けることができる($B = eD/k_{\rm B}T$, eは電気素量). そして、プロトン伝導度σは見積もった移動度とプロトン の電荷 q および濃度 C の積で与えられる ($\sigma = qCB$). 図 2 に、本研究で算出した LaPO4 および LaP3O9 のプロトン伝 導度を示す. 各結晶中のプロトン濃度は, Sr ドーパントの 固溶限から、それぞれ、一化学式あたり0.02および0.05と設 定した. まず, LaPO4 について, 図には単斜晶のユニーク 軸(b軸)に垂直な ca 面内の伝導度を示す(2つの実線で囲ま れた薄灰色塗部). b軸方向の伝導度は図が煩雑になるため 省略したが, ca 面内伝導の上限と同程度であった. このよ うに,結晶構造を反映して伝導度に方位依存性が見られた が、その異方性は小さく、例えば 973 K で高々2 倍程度の 差異であった. また, 伝導度の見かけの活性化エネルギーは, ca 面内の上限・下限および b 軸方向で, それぞれ, 0.68 eV, 0.76 eV, 0.70 eV であった. 一方, LaP₃O₉の伝導度(実線 および薄灰色塗部)は, bc 面内でほぼ等方的で非常に高い伝 導度を示すのに対し, a 軸方向の伝導度はこれを大きく下回 っている. LaPO4の異方性を議論した 973 K で比較すると, bc 面内とa 軸方向で3 桁以上異なっており、低温ではさら に両者の乖離は顕著となる. 伝導度の見かけの活性化エネル ギーは, bc 面内で 0.34 eV であるのに対し, a 軸方向では 0.97 eV であった.



図2 本研究で見積もった(a) LaPO₄ および(b) LaP₃ O₉のプロトン伝導度. 破線(濃灰色)および実線 (薄灰色)は,それぞれ,ドーパント-プロトン会 合効果の有無に対応する. LaPO₄ については, b 軸(ユニーク軸)方向の伝導度を省略し, ca 面内の 伝導度のみを示している.

(3) 伝導度の方位依存性

LaP₃O₉で見られたプロトン伝導の大きな異方性の起源 は、図3に示す高速プロトン伝導チャネルの存在にある.こ れは、酸素イオン周りの回転経路の一部とその回転軌道間を 繋ぐホッピング経路で構成されており、c軸方向に延びる PO₄螺旋鎖に沿うものである.この伝導チャネルの ΔE^{mig} (最安定サイト基準)は 0.32 eV であり、全長距離伝導経路の うちで最小であった.また、b軸方向には、この伝導チャネ ルを繋ぐ "架け橋"が存在し、その ΔE^{mig} も 0.37 eV と比較 的低い.一方、a軸方向については、この架け橋の ΔE^{mig} が 1.0 eV と高いため、bc 面内の高速伝導と比べて極めて遅い 伝導を示す結果となった.このように、結晶中の PO₄螺旋 鎖に沿う高速伝導チャネルがプロトン伝導の大きな異方性の 主因であることが明らかとなった.

 LaP_3O_9 とは対照的に、 $LaPO_4$ では大きな異方性は見られず、ほぼ等方的なプロトン伝導性を示す.これは、結晶中の



 図3 PO4 螺旋鎖に沿う LaP₃O₉ 中の高速プロトン伝導 チャネル.(濃灰色:回転経路,薄灰色:ホッピ ング経路)

長距離伝導に対する律速過程が、各方位に対して同程度の *ΔE*^{mig} をもつことに起因している. 図4に、*ΔE*^{mig} が0.67 eV 以下の全10種類の経路を灰色細線で、0.69 eV および 0.70 eV の2種類の経路を灰色太線で示す. 図のように、 *ΔE*^{mig} の小さな10種類の経路のみでは、プロトンの移動は黒 色破線で囲まれた孤立した領域に制限され、どの方位に対し ても長距離伝導することができない. ここで、さらに太線で 示された2種類の経路を加えることで、はじめてプロトン は"結晶全体にわたって"長距離伝導できるようになる. つ まり、最後に加えた2つの経路が LaPO₄ におけるプロトン 長距離伝導の律速過程であり、両者が同程度の*ΔE*^{mig} をも つことが LaPO₄ のほぼ等方的なプロトン伝導性の起源とな っている.

(4) 材料設計指針

最後に、両者の伝導度改善に向けた材料設計指針とプロト ン伝導体としての潜在能力を議論したい.図2に示すよう に、ほぼ等方的に伝導する LaPO₄ と比べて bc 面内を優先伝 導する LaP₃O₉の伝導度はかなり大きいが、実験的には両者 の伝導度は同程度であると報告されている(5)-(7).この矛盾 は、ここまでの議論で考慮していないドーパントとプロトン の会合効果に起因している. プロトンを結晶中に取り込むた めに導入されるドーパントは形式的に負電荷を有しており, 静電的な引力相互作用によって結晶中のプロトンをトラップ することが知られている.実際,本研究でSrドーパントと プロトンの会合エネルギーを第一原理計算で評価した結果, $LaPO_{4} \circ 0.31 eV$, $LaP_{3}O_{9} \circ t = 0.57 eV \circ b_{3} \circ t$. $EO_{2} \circ t = 0.57 eV \circ b_{3} \circ t$. め、実質的に伝導へ寄与するプロトンの濃度が減少し、それ に伴って伝導度も低下することになる. この効果を考慮して 補正した伝導度を図2の破線(濃灰色塗部)で示す.図のよ うに、考慮しない場合(実線)と比較して LaP₃O₉の伝導度が 著しく低下している様子が見て取れる.これは、LaP₃O₉の 伝導度を決める因子として、プロトンの移動度だけでなくド ーパントによるトラッピング効果も重要であることを意味し ている.一方,LaPO4でのトラッピング効果は比較的小さ く、その伝導度はおおよそホスト格子中のプロトン移動度に 支配されている.

このように、実験的には同程度の伝導度を有する2つの

(a) View along *c*-axis



(b) View along *b*-axis



図4 LaPO₄中の長距離プロトン伝導経路.結晶中に点 在する小球はプロトンサイト,灰色の直線はサイ ト間を繋ぐ経路を表している. そのうち, *△E^{mig}* が 0.67 eV 以下の全10種類を細線で、 0.69 eV お よび 0.70 eV の2 種類を太線で示している.ま た,黒色破線で囲まれた領域は,細線で表わされ た経路のみで移動できる範囲を示す.

リン酸塩であるが、そのプロトン伝導特性の発現メカニズム には大きな違いがあった. それでは,両者のプロトン伝導性 はどのような方法でどの程度まで向上させることができるだ ろうか?ここで注目すべきは、ホスト化合物固有の量である プロトンの移動度であり、この観点ではLaPO₄に比べて LaP₃O₉の方が断然優位である.図2(b)の結果より、会合エ ネルギーの小さなドーパントの探索や結晶配向の制御によっ て、LaP₃O₉の伝導度が大幅に改善することは容易に予想で きる. 燃料電池の電解質材料としての実用性を考えると σ> 10⁻² S/cm が求められるが、LaP₃O₉は673 K 以上でこの数 値を達成し得る可能性を秘めている.一方,LaPO₄では 973 K でも 10⁻³ S/cm 程度であり、ドーパント濃度の向上 や電解質層の薄膜化などを駆使して、低移動度という本質的 な不利を補う工夫が実用上必要となる.

3. おわりに

本稿では、"第一原理計算に基づく伝導経路探索"と "KMC法に基づく拡散シミュレーション"を組み合わせた イオン伝導挙動解析について紹介した. その具体例としてリ ン酸塩 LaPO₄ および LaP₃O₉ 中のプロトン伝導を取り上げ たが、ここでは単に伝導挙動解析手法の解説だけでなく、得 られた結果に基づいた伝導度改善に向けた具体的な方策にま で言及している. このような議論は材料開発の現場に直接届 く有用な情報であり、理論研究者が積極的に行うべきもので あると著者は考える.実際,いくつかの実験グループから問 い合わせがあり、"LaP₃O₉に最適なドーパントが理論的に 特定できれば、是非、その伝導度を測定して検証したい"と いう申し出があった.このように、計算結果を実験研究者の 利用しやすい形で示すことで、両者の共同研究がより活性化 し、理論計算に基づく効率的な材料開発に繋がると著者は信 じている.

以上,本研究は,文部科学省・元素戦略プロジェクト"化 学ポテンシャル図に立脚した多元系機能性材料の精密制御" の一環で行われた.

文 献

- (1) G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson: J. Chem. Phys., 113(2000), 9901-9904.
- R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., 55(1985), 2471. (2)
- (3) P. E. Blöchl, E. Smargiassi, R. Car, D. B. Laks, W. Andreoni and S. T. Pantelides: Phys. Rev. Lett., 70(1993), 2435.
- (4) K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, I. Tanaka, K. Matsunaga and T. Uda: J. Phys. Chem. C, 116 (2012), 19117-19124.
- (5) T. Norby and N. Christiansen: Solid State Ionics, 77(1995), 240 - 243
- (6) K. Amezawa, Y. Kitamura, Y. Tomii and N. Yamamoto: Electrochem. Solid-State Lett., 7(2004), A511-514.
- (7) K. Amezawa, Y. Nishikawa, Y. Tomii and N. Yamamoto: J. Electrochem. Soc., **152**(2005), A1060–1067. (8) S. R. Phadke and J. C. Nino: J. Am. Ceram. Soc., **94**(2011),
- 1817-1823.
- (9) K. A. Fichtorn and W. H. Weinberg: J. Chem. Phys., 95 (1991), 1090-1096.
- (10) A. Van der Ven, G. Ceder, M. Asta and P. D. Tepesch: Phys. Rev. B, 64(2001), 184307.
- (11) K. D. Kreuer: Annu. Rev. Mater. Res., 33(2003), 333–359.
- (12) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring: The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, (1941).
- (13) G. H. Vineyard: J. Phys. Chem. Solids, 3(1957), 121.
- (14) K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba and I. Tanaka: Phys. Rev. B, 78(2008), 214303.
- (15) R. Yu and L. C. De Jonghe: J. Phys. Chem. C, 111(2007), 11003-11007.



豊浦和明

***** 2008年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了 2008年4月 日本学術振興会特別研究員 PD(京都大

- 学) 2009年4月 キャノンヨーロッパ財団研究員(オスロ 大学)
- 2010年4月 文部科学省・元素戦略プロジェクト特定 研究員(京都大学)
- 2011年9月- 現職
- 専門分野:計算材料科学
- ◎第一原理計算とモンテカルロ動力学法を組み合わせ たイオン伝導挙動解析手法の開発に従事.
