

第一原理計算による酸化物中の プロトン伝導挙動解析

豊浦和明*

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、 LaPO_4 、 LaP_3O_9 、 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 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 LaPO_4 、一部で点共有し c 軸方向に PO_4 螺旋鎖を形成する LaP_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 LaPO_4 および LaP_3O_9 の結晶構造を示す。それぞれの空間群は $P2_1/n$ および $C222_1$ で、両者とも対称性が低く、プロトンが結晶中のどこに存在し、どのような経路を通して移動するのかが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 1 eV 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 名古屋市中種区不老町)

First-principles Analyses of Proton Conduction in Oxides; Kazuaki Toyoura (Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya)

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]

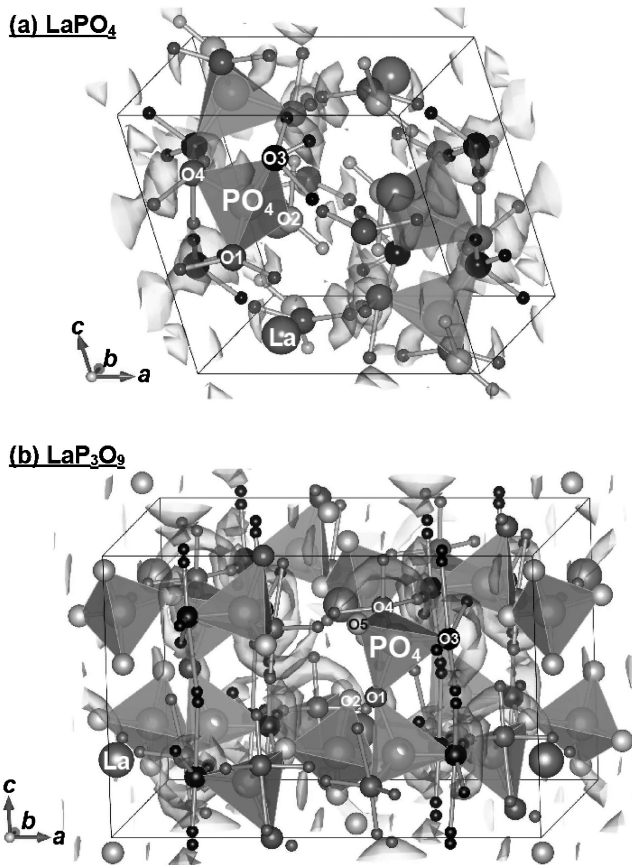


図1 (a) LaPO₄ および (b) LaP₃O₉ の結晶構造. 結晶中に点状する小球は, 計算で見出されたプロトンサイトを示す. また, 薄灰色の曲面は, 固定した宿主格子中におけるプロトンの等エネルギー面 (最安定基準で 1 eV) である.

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び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と終点ではなく, 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 ν_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 ν_i を見積もった.

$$\nu_i = \nu_0 \exp(-\Delta E^{\text{mig}}/k_B T) \quad (1)$$

ここで, k_B はボルツマン定数, T は温度であり, 前指数項 ν_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.

$$\nu_0 = (k_B T/h) \exp(-\Delta F^{\text{vib}}/k_B T) \rightarrow \left(\sum_{i=1}^{3N} \nu_{iI} \right) / \left(\sum_{i=1}^{3N-1} \nu_{Si} \right) \quad (T \rightarrow \infty) \quad (2)$$

ここで, h はプランク定数, N は系の原子数, ν_{iI} および ν_{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, ν_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, ν_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 ($B = eD/k_B T$, 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 面内では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.

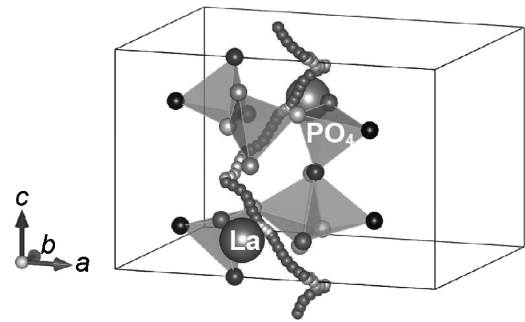
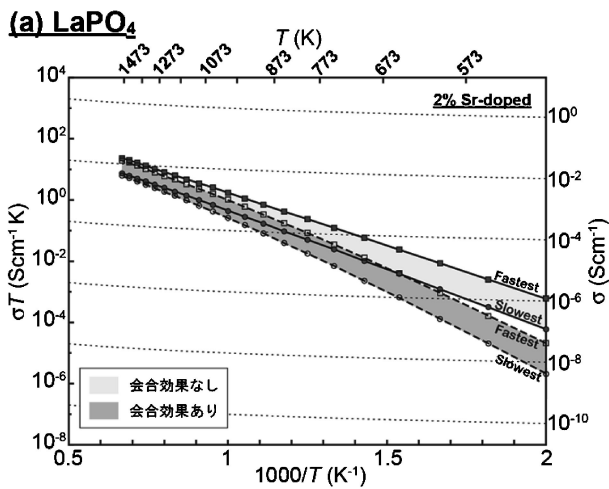


図3 PO₄螺旋鎖に沿うLaP₃O₉中の高速プロトン伝導チャンネル。(濃灰色：回転経路，薄灰色：ホッピング経路)

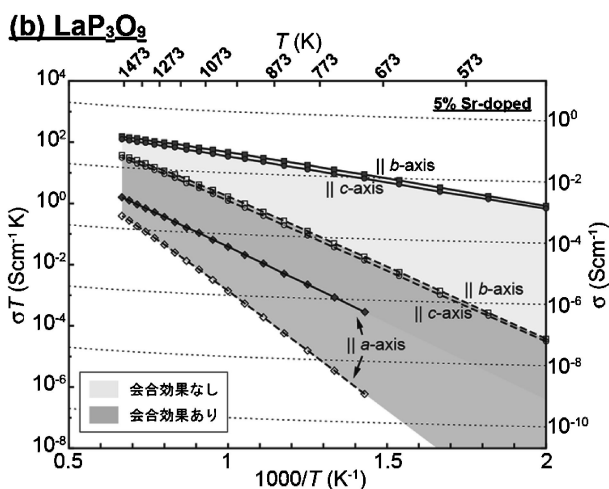


図2 本研究で見積もった(a) LaPO₄および(b) LaP₃O₉のプロトン伝導度. 破線(濃灰色)および実線(薄灰色)は、それぞれ、ドーパント-プロトン会合効果の有無に対応する. LaPO₄については、*b*軸(ユニーク軸)方向の伝導度を省略し、*ca*面内の伝導度のみを示している.

(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ンネルの存在にある。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。この伝導チャンネルの 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、この伝導チャンネルを繋ぐ“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ン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。

LaP₃O₉とは対照的に、LaPO₄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

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。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、LaPO₄で0.31 eV、LaP₃O₉では0.57 eVであった。そのため、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

