

平成 21年 5月 28日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16079209

研究課題名（和文） 計算機シミュレーションによるナノイオニクス現象の解明

研究課題名（英文） Computer Simulation Study of Nanoionics Phenomena

研究代表者

下條 冬樹 (SHIMOJO FUYUKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：60253027

研究成果の概要：実験グループと密接な連携の下，第一原理的手法を中心とした種々の理論的方法を駆使して，固体酸化物燃料電池の電極特性や原子スイッチ素子の機能等を調べた。具体的には，(1)気体/金属電極/酸化物の三相界面における水分子や水素分子の反応過程、(2)金属-イオン伝導体接合系における伝動イオンの動きと電圧を印加することによる影響、更に、(3)種々の超イオン伝導体やイオン伝導性ガラスにおける輸送現象を解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	11,800,000	0	11,800,000
2005年度	16,900,000	0	16,900,000
2006年度	7,900,000	0	7,900,000
2007年度	7,900,000	0	7,900,000
2008年度	8,100,000	0	8,100,000
総計	52,600,000	0	52,600,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：

キーワード：表面・界面物性、ナノ材料、格子欠陥、シミュレーション、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

環境負荷が小さく再生可能な新エネルギーとしての水素を有効利用して、燃料電池自動車の普及などを含めた次世代水素エネルギー社会の実現を加速させるためには、水素の有する高い化学的エネルギーを利用可能な電気エネルギーへ高効率に変換するシステムの確立が急務である。中でも固体酸化物を用いた燃料電池は、発電効率が高く、耐久性に優れ、天然ガス、石油、石炭など多種燃料を利用することが可能なため、実用化への期待が世界的に高まっている。固体酸化物型燃料電池の発電機構を考える上で、電極におけ

る界面反応および燃料電池の構成要素の熱的安定性を明らかにすることは、特に重要で、非常に興味深い。このような観点から、透過型電子顕微鏡による電極の直接構造観察やX線回折測定、ラマン分光法等による構成要素の耐久性評価の実験が盛んに行われ、多くの報告がなされている。しかし、ナノ組織化した電極におけるイオンと電子の絡む複雑な反応過程や拡散過程、および導電性能劣化機構の詳細を実験的に求めることは難しく、解明のための理論的研究、特に第一原理的研究が待たれていた。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、実験グループと密接な連携を持ちながら、第一原理的手法を中心とした種々の理論的方法を駆使して、固体酸化物型燃料電池の電極における界面反応機構と原子スイッチ素子の機能等を探る。特に、(1)酸化物中のプロトンダイナミクスと気体/酸化物/金属の三相界面における分子の反応機構、(2)電荷誘起系における局所欠陥構造とイオン伝導、(3)種々の超イオン伝導体やイオン伝導性ガラスにおける輸送現象と構造の不均一性に注目し、理論的解明を目指す。

具体的には、(1)に関し、ペロブスカイト型酸化物 SrTiO₃ 表面における水分子の解離吸着過程、および気体/酸化物 (SrTiO₃) /金属 (Pt) の三相界面モデルを構築し水素分子の反応過程における余剰酸素の役割を調べる。これにより、電極のナノ構造化機構および導入される格子欠陥の特性、電極におけるイオンの局所構造と拡散経路の関係、これらイオンの静的・動的挙動と電子状態の関係を明らかにする。また、実際の燃料電池電極として使用されているリン酸スズ系酸化物 (In ドープ SnP₂O₇) 中でのプロトンの安定位置や拡散経路を調べ、プロトンの拡散機構を解明すると共にプロトン伝導に関する最近の実験結果を理論的に説明する。

(2)に関しては、Ag / Ag₂S / Ag 接合系を具体的な対象として取り上げ、Ag₂S 層への過剰 Ag 原子導入が構造および電子伝導度に及ぼす影響を解明する。これは、原子スイッチに関する実験に対応する理論研究である。また、Pt/ZrO₂ 界面近傍のポテンシャルプロファイルの解析を行う。これにより、電子線ホログラフィによるヘテロ界面の内部電場観察の理論的解釈を図る。

(3)については、過冷却液体中の緩和現象、イオン導電性ガラスのベキ関数型導電特性と中距離構造の関係、イオン伝導と物質の熱膨張係数の関係、超イオン導電ガラスの非線形光学定数、イオン伝導特性と速度相関関数の関係等を調べ、ナノイオニクス現象解明に資する基礎理論の確立を目指す。

3. 研究の方法

気体/SrTiO₃/Pt の三相界面モデルを用いた計算、酸化物表面における水分子の吸着過程および In ドープ SnP₂O₇ 中のプロトン拡散過程の計算には、分子動力学シミュレーションの各ステップで共役勾配法により電子系を基底状態に収束させる型の第一原理分子動力学法を用いた。Ag / Ag₂S / Ag 接合系の解析では、密度汎関数法に基づく非平衡グリーン関数法を用いて安定構造、電子透過スペクトル、電流 - 電圧特性等を調べ、安定構造と電子状態の解析においては標準的な密度汎関数法も併用した。過冷却液体、アモルファス

半導体、イオン導電性ガラス等の研究においては、種々の現象論に基づく理論モデルを考察し、対象とする現象を詳細に検討した

4. 研究成果

(1) 酸化物中のプロトンダイナミクスと気体/酸化物/金属の三相界面における分子の反応機構

ペロブスカイト型酸化物表面における水分子の解離吸着過程

SrTiO₃ の TiO₂ 面が露出したモデルを構築し、室温において 8 個から 40 個の水分子を導入して分子動力学シミュレーションを行った。これまでにペロブスカイト型酸化物表面への一個あるは少数個の水分子吸着の様子は理論的に調べられているが、多数の水分子の吸着過程に対する系統的な研究は行われていない。酸化物表面と接している水分子の内、約 38% は解離吸着する。水分子の数を増やしていくと水素結合のネットワークを形成しながら分子吸着が起こる。表面にあるカチオン (Ti) が水分子の海の方へ位置をシフトする様子も見られた。速度相関関数のフーリエ変換から求めた水素の振動数分布を調べると、表面から離れた所にある水素は約 3,700 cm⁻¹ の振動数を持つ OH ストレッチング振動をすることが分かる。これは、水の中での振動数とほぼ同じである。一方、酸化物表面近傍では、対応する振動数は 3,100 cm⁻¹ まで低下する。これらの結果から、水分子の動的性質は酸化物表面との相互作用により大きく影響を受けていると結論付けられる。それにも関わらず、変角運動に対応する 1,600 cm⁻¹ のピークは水素の位置に依存しないという興味深い現象も見出した。

気体/酸化物/金属三相界面における分子反応過程

三相界面における分子反応機構を調べるために、酸化物 (SrTiO₃) と金属電極 (Pt) の両方の表面を露出させた構造モデルを構築した。水素分子を真空部分に導入して分子動力学シミュレーションを実行し、原子配置の時間発展を調べた。その結果、(i)水素分子は Pt 表面に達すると解離吸着すること、(ii)解離直後、プロトンは大きな運動エネルギーを持つため表面上で激しく運動し、Pt 表面の形状によっては一時的に金属の内部 (2 層目付近) まで入り込むこと、(iii)運動エネルギーの解放と共にプロトンは表面に出てくること等が分かった。Pt 表面上にあるプロトンは安定サイトに留まるのではなく表面上を移動するが、酸化物との界面に達しても酸化物の側へ移動する様子は見られない。

三相界面における分子反応過程に対する酸化物表面の余剰酸素の影響を調べるために、水素分子に加えて酸素分子を導入したモデルを用いてシミュレーションを行い、原子

配置の時間発展を調べた。水素分子と酸素分子は、それぞれ、Pt 表面と酸化物表面で解離吸着する。プロトンは Pt 表面上を移動し酸化物表面に近づき、Pt 表面を離れて酸化物表面上の余剰酸素原子と化学結合を形成する。このように、金属表面から酸化物側へプロトンが移動するためには酸化物表面上の余剰酸素が重要な役割を果たすことが明らかになった。

リン酸スズ系酸化物中でのプロトンの安定位置と拡散経路

SnP_2O_7 の結晶中に存在する構造ユニットであるリング構造に基づいて、プロトンの安定サイトと拡散経路について第一原理的に解析を行った。プロトンは、リング構造内の比較的離れたところにある O イオン間と SnO_6 八面体中の O イオン間で水素結合を形成する位置に安定に存在する。 PO_4 四面体中の O イオン間には、O イオン間距離が近いにもかかわらず安定サイトが存在しないことである。このことは P^{5+} イオンとプロトンの間のクーロン斥力相互作用により理解できる。リング内にドーパントである In が存在する場合、プロトンは In の近くで水素結合を形成し、In がいない場合に比べ低いエネルギーを持つことも分かった。

プロトンの拡散経路を解明するために、安定サイト間の様々な拡散経路におけるエネルギー障壁を計算した。特に、 P^{5+} イオンと拡散経路の関係は非常に重要であると考えられる。リング構造内のサイト間を拡散する経路に関しては、移動に際して P^{5+} 近傍を通過する必要がないため 0.3eV 以下の低いエネルギー障壁となる。リング構造間を移動する経路に関しては、 PO_4 四面体中の O 間を移動する経路および隣り合う PO_4 四面体の O 間を移動する経路では P^{5+} 近傍を通過する必要があるためエネルギー障壁は 0.7 ~ 0.9 eV という大きな値になる。このような高いエネルギー障壁を持つ経路での拡散は実現していないか、非常に稀にしか起こらないのではないかと予想できる。これに対し、サイト間の距離は比較的長いが P^{5+} 近傍を経由せずに済む拡散経路を見出した。この経路のエネルギー障壁は約 0.45 eV である。これは、実験的に得られている活性化エネルギーに近い値である。この経路とリング構造内の移動経路を繋ぐことにより結晶中の全ての安定サイトを経由する拡散が可能であり、これが実際の拡散経路である可能性は極めて高いと考えている。

(2) 電荷誘起系における局所欠陥構造とイオン伝導の第一原理計算による解明

Ag / Ag_2S / Ag 接合系の構造と電気特性

Ag_2S 原子スイッチのスイッチング機構の微視的理解に向けて、 Ag_2S 層内に化学量論

比よりも過剰に Ag 原子を導入することによる Ag / Ag_2S / Ag 接合系の構造および電気特性への影響を解析した。その結果、過剰 Ag 原子数の増加とともに Ag 原子の橋状構造が成長していくこと、この橋状構造がバルク Ag 結晶中の最密充填面である (111) 面に対応する正六角形型の Ag 原子構造をユニットとしていることを明らかにした。また、局所的な体積膨張の効果を考慮すると、過剰 Ag 原子による橋状構造に歪みが生ずることも見出した。つまり、バルク Ag によく似た構造は、過剰 Ag 原子による圧力の増加で安定化されたものであるといえる。Ag - Ag の動径分布関数を調べてみると、圧力に関わらずバルク Ag の隣接原子間距離と近い値 2.9 付近にピークがみられた。

また電子の状態密度においては、フェルミ準位付近に相当の電子状態が見られた。この結果は、Ag 橋状構造が依然金属的な特徴を保持していることを示唆しており、したがって導電性が高いと期待される。

Pt/ ZrO_2 界面のポテンシャルプロファイルの解析

電子線ホログラフィによるヘテロ界面の内部電場観察結果で興味深い点の一つは、界面近傍の金属側でも数 nm にわたって電場変化が見られる点である。古典論で考えると、電場は金属の表面または界面で速やかに遮蔽され、金属内部では電位が一定となるはずである。一方量子論で考えると、金属表面・界面でのポテンシャル変化は古典論の場合ほど急峻ではないと予想される。しかし、具体的な酸化物・金属界面でのポテンシャルプロファイルは十分調べられているとは言えず、特に電場印加時の振舞いは明らかとはいえない。そこで、観察結果を考察する一助として、まずは電場を印加しない場合の Pt/ ZrO_2 界面近傍のポテンシャルプロファイルを計算した。

計算には標準的な密度汎関数法を用いた。Pt/ ZrO_2 /Pt 接合系となっているが、周期境界条件を課しているので実際には Pt- ZrO_2 超格子構造を計算したことになる。計算の結果得られた静電ポテンシャルの界面垂直方向のプロファイルを見ると、層単位の細かい振動が存在する。実際の観察ではこの原子スケールの振動は平均化されてしまっていて見えないと考えられるので、計算においても数原子層スケールでの平均化を行なった。この平均化によってポテンシャルプロファイルはずっと滑らかになっているが、界面近傍では、 ZrO_2 内部に向かってだけでなく、Pt 内部に向かってもポテンシャル変化が見られることがわかった。これは定性的には電子線ホログラフィによる観察結果と一致するものである。

(3) 種々の超イオン伝導体やイオン伝導性ガ

ラスにおける輸送現象と構造

過冷却液体における物質の緩和現象を理解しておくことは、ガラス化やガラス中における物質輸送を理解する上で重要である。過冷却液体の粘性の温度依存性を説明するモデルを構築し、種々のガラス形成液体に適用することで以下の結果を得た。

$\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ 系において、構造単位間の結合の強さは大きな組成依存性を示すが、配位数とフラジリティーの組成依存性は比較的小さい。また、粘性流動を起こす際、切断されるボンドの数 NB は、Cu の濃度がおおよそ $x = 1 \sim 5\%$ の範囲にあるときは、構造単位約 5 ~ 7 個分であるが、 $x = 0$ のときは NB = 20 個程度、 $x = 10$ のときは NB = 21 個程度、 $x = 20$ のときは NB = 34 個程度であることを見出した。このことは、Cu の濃度の増加と共にネットワークが成長することを示している。また、種々の実験において確認されている、カルコゲナイドガラスに貴金属を数%添加したときの異常な振舞いとも符号する。

粘性モデルをイオン液体に適用した結果、上で述べた NB と拡散係数の活性化エネルギーの温度依存性は比例関係にあることを見出した。このことは、イオン液体における拡散係数が数 ~ 数十 のスケールの構造不均一性と関係していることを示唆する。同モデルはイオン導電性ポリマーにも適用され、協同運動を起こす温度領域に関する知見を取り出すのに使用された。

交流イオン伝導を記述するべき関数の指数はガラスが有する中距離構造と関係するという新しい見方を提案し、イオン伝導度と中距離構造を反映する FSDP の関係を表す式を導出した。

物質の凝集エネルギー、デバイ温度、原子間ポテンシャルパラメータの間の新しい関係式を得て、イオン伝導と物質の熱膨張係数の関係を説明した。また、この理論からイオン輸送に必要なフォノンエネルギーの大きさなどを見積もった。

超イオン導電体に対する結合ゆらぎモデルの観点から、超イオン導電ガラスの有する大きな非線形光学定数を説明するための理論化を行った。

イオン伝導など、輸送現象を理論的に記述する上で速度相関関数 VACF は中心的な役割を果たす。VACF の解析的なモデルを構築すると共に、このモデルを界面や表面にも適用した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

F. Shimojo, "Absorption Mechanism of Proton on Perovskite Oxide Surface", Solid State Ionics, 179, 807-810, (2008)、査読有

S. Ohmura and F. Shimojo, "Mechanism of Atomic Diffusion in Liquid B_2O_3 : an *ab initio* Molecular-Dynamics Study", Phys. Rev. B, 78, 224206-1 - 224206-6, (2008) 査読有

M. Aniya, "Medium Range Structure and Power Law Conductivity Dispersion in Superionic Glasses", J. Non-Cryst. Solids, 354, 365-369, (2008) 査読有

M. Ikeda and M. Aniya, "A Hydrodynamic Model for the Collective Motion in Ag-Cu-Se", Solid State Ionics, 179, 761-764, (2008) 査読有

Z. Wang, T. Gu, T. Tada, and S. Watanabe, "Excess-silver-induced bridge formation in a silver sulfide atomic switch", Appl. Phys. Lett., 93, 152106-1 - 152106-3, (2008) 査読有

Z. Wang, T. Gu, T. Kadohira, T. Tada, and S. Watanabe, "Migration of Ag in low-temperature Ag_2S from first principles", J. Chem. Phys., 128, 014704-1 - 014704-6, (2008) 査読有

F. Shimojo, "Ab initio study of proton dynamics on perovskite oxide surfaces", Sci. & Technol. Adv. Mater. 8, 504-510, (2007) 査読有

A. Harada, F. Shimojo, and K. Hoshino, "Hydrogen desorption from nanostructured graphite: *ab initio* molecular-dynamics studies", J. Phys.: Condens. Matter, 19, 365209-1 - 365209-7, (2007) 査読有

F. Shimojo and M. Aniya, "Effects of Cu alloying on structural and electronic properties in amorphous $\text{Cu}_x(\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6})_{1-x}$: *ab initio* molecular-dynamics simulations", Phys. Rev. B, 73, 235212-1 - 235212-11, (2006) 査読有

M. Aniya and F. Shimojo, "Coupled motions of ions and electrons in some superionic conductors: an *ab initio* molecular dynamics study," Solid State Ionics, 177, 1567-1572,

〔学会発表〕(計 6 件)

- S. Watanabe, T.K. Gu, Z.C. Wang, T. Tada, “*Ab-Initio* Study on the Electronic Conduction Paths in Solid Electrolyte Atomic Switches,” ECI Nonstoichiometric Compounds, 2009/03, Jeju Island (Korea).
- F. Shimojo, “First-Principles Study of Molecular Reactions at Metal/Perovskite- Oxide Interface”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME) 2008, 2008/10, Hawaii (USA).
- F. Shimojo, “Absorption Mechanism of Proton on Perovskite Oxide surfaces”, The 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), 2007/7, Shanghai (China).
- M. Ikeda and M. Aniya, “A Hydrodynamic Model for the Collective Motion in Ag-Cu-Se”, The 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), 2007/7, Shanghai (China).
- T. Tada, Z. Wang, T. Gu, and S. Watanabe, “*Ab initio* Study on Interface and Electronic Structures of Atomic Switch Composed of Mixed Conductors,” Materials Research Society 2007 Fall Meeting, 2007/11, Boston (U.S.A.).
- S. Watanabe, “Theoretical Analyses on Property Measurements Using Scanning Probe Microscopes” (invited), The 10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces (ISSP-10), 2006/10, Kashiwa (Japan)

〔図書〕(計 3 件)

- F. Shimojo, “Physics of Solid State Ionics”, Research Signpost, (2006), 65-89
- M. Aniya, “Physics of Solid State Ionics”, Research Signpost, (2006), 45-64.
- 下條冬樹, 渡邊聡, 「ナノイオニクス 最新技術とその展望」,シーエムシー出版, (2008), 11-20

6. 研究組織

(1)研究代表者

下條 冬樹 (SHIMOJO FUYUKI)
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 60253027

(2)研究分担者

安仁屋 勝 (ANIYA MASARU)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 30221724

渡邊 聡 (WATANABE SATOSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 00292772

(3)連携研究者