

令和元年6月27日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06739

研究課題名(和文) 固体電解質における高濃度固溶状態での欠陥構造とイオンダイナミクスに関する理論計算

研究課題名(英文) Theoretical investigation on defect structure and ion dynamics in solid electrolytes

研究代表者

桑原 彰秀 (Kuwabara, Akihide)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：30378799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：プロトン導電性固体酸化物燃料電池の固体電解質として実用化が期待されるBaZrO<sub>3</sub>はプロトン伝導率の一層の向上が求められている。プロトン伝導率の低下の要因の一つとして添加元素近傍でプロトンが捕獲されてしまう会合現象がある。会合状態を明らかにするため、添加元素と酸素空孔、添加元素とプロトンの配置を系統的に変えた構造モデル群に対して第一原理計算を網羅的に実行し、配置とエネルギーの関係を解析することで会合エネルギーを評価した。高濃度固溶体モデルに対する計算から、添加元素の配置によって会合エネルギーを制御することが可能であることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三体以上の欠陥を含んだ配置の異なる構造モデル群に対する網羅的な第一原理計算を実行することで、現実の固溶体で起こっている欠陥同士の相互作用を取り込んだエネルギー状態の定量評価を実施することができた。添加元素の固溶状態を変化させることで、会合の要因となるドーパント濃度が増大しても会合エネルギーが増大しない固溶状態が存在することが発見された。固溶状態を制御することでプロトンのトラップ現象を制御できる可能性が示されたことは、BaZrO<sub>3</sub>の材料設計において重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：Acceptor-doped BaZrO<sub>3</sub> is expected to be utilized as a solid electrolyte of a proton conductive solid oxide fuel cell. We need to further improve the proton conductivities of BaZrO<sub>3</sub> for application. As one of the causes of the decrease in proton conductivity, there is an association phenomenon in which protons are captured near the acceptor dopants. In order to clarify the association state, first principles calculations are comprehensively executed for structural model groups in which configurations of dopants, oxide ion vacancies, and protons are systematically changed. The energies of association were evaluated by analysis of the relationship between configurations and energy states. Calculations for the high concentration solid solution model confirmed that it is possible to control the association energy by the configuration of the dopants.

研究分野：第一原理計算を用いた無機材料の物性解析

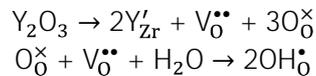
キーワード：第一原理計算 プロトン伝導体 点欠陥 拡散

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電解質に酸化物セラミックスを用いる固体酸化燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は作動温度が約 800℃以上と比較的高温ではあるものの、幅広い燃料ガスの選択性、作動温度を利用したガスタービンとの連結統合システムにおける高い総合エネルギー変換効率といった利点を有することから、定置型発電システムへの応用が検討されている。特に、イオン伝導性の媒介イオン種として結晶格子中に溶解したプロトン(H<sup>+</sup>)を用いるプロトン伝導性 SOFC は、水の生成反応が空気極側で発生するために、水素ガスを供給する燃料極側で燃料ガスの希薄化が起こらないという特徴を有しており、燃料利用効率が酸素イオン伝導型の SOFC よりも高いという利点を持つ。酸化物の中で粒内のプロトン伝導率が最も高い化合物はペロブスカイト型の結晶構造を有する BaCeO<sub>3</sub> である。しかし、この材料は雰囲気中の CO<sub>2</sub> と反応することで BaCO<sub>3</sub> と CeO<sub>2</sub> に分解してしまうという化学的安定性の問題点を有する。これに対して同じペロブスカイト系酸化物である BaZrO<sub>3</sub> は、BaCeO<sub>3</sub> と比較してプロトン伝導率は低下するものの大気中で安定に存在することから典型的なプロトン伝導性酸化物として多くの研究がなされている。

BaZrO<sub>3</sub> にプロトン伝導性を付与するためには 4 価の陽イオンである Zr サイトに Y のような 3 価のアクセプター型陽イオンを高温焼成反応により置換固溶させる(Y<sub>Zr</sub><sup>'</sup>)。この時、電気的中性条件を満たすために酸化物イオン空孔(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)が生成する。得られた焼結体が降温後に湿潤雰囲気下に置かれることで、酸化物イオン空孔が気相の水分子と水和反応を起こすことで、プロトンが溶解する。一連の欠陥反応式は以下のように表される。



溶解したプロトンは水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)を形成することから OH<sub>O</sub><sup>•</sup> のように表される。イオン輸送のキャリアであるプロトンはアクセプター添加元素(Y 添加 BaZrO<sub>3</sub> では Y<sub>Zr</sub><sup>'</sup>)の電荷を補償することで溶解する。つまり正負反対の荷電状態にあり、両者の間には引力的なクーロン相互作用が働く。その結果、プロトンはアクセプター添加元素の近傍に捕獲され、会合対を形成することが考えられる。Yamazaki らは Y 添加 BaZrO<sub>3</sub> に対する交流インピーダンス測定、熱重量測定、NMR の実験結果から Y にトラップされたプロトン、伝導率に寄与することが可能な捕獲されていない(トラップフリー)プロトンの濃度およびジャンプ頻度を報告している(Yamazaki *et al.*, Nature Materials (2013))。トラップされたプロトンのジャンプ頻度は低温で顕著に低下するため、固体電解質におけるプロトン伝導度の低下、すなわち電池の内部抵抗の増大と発電効率の低下に帰結する。以上のことから可能な限りトラップ現象が起こらないような構造環境を電解質中に構成させる必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、現在、酸化物系プロトン伝導体として固体電解質への応用が高く期待されるペロブスカイト型 BaZrO<sub>3</sub> に着目し、点欠陥形成挙動、拡散現象を原子構造・電子構造レベルから解明し包括的に理解することを主たる目的としている。本研究では近年材料科学分野において注目を集めている第一原理計算を用いた理論解析を行う。希薄溶体近似に基づく単純な構造モデルでの解析ではトラップ現象の定性的な解釈は可能であるが、定量的な解析には到達できていないと考えられる。そこで、本研究では従来の希薄溶体近似モデルの枠組みを超えて、複数の添加元素を考慮した「固溶体モデル」でのプロトンの移動エネルギー、会合エネルギーの算出を行う。

### 3. 研究の方法

全エネルギーおよび電子状態の計算には、第一原理 PAW 法である VASP を用いた。波動関数の基底関数に用いる平面波のカットオフエネルギーは 500 eV としている。単位格子の計算では Brillouin ゾーンにおける k 点サンプルメッシュ数として 6 × 6 × 6 を選択し、各原子に働く Hellmann-Feynman 力が 0.02 eV/Å 以下になるまで構造最適化を行った。点欠陥の計算はスーパーセル法に基づき実施した。最適化計算で得られた単位格子を整数倍に拡張したスーパーセルに対して、所定の点欠陥を導入して構造緩和計算を行った。

#### 4. 研究成果

##### 【BaZrO<sub>3</sub>におけるアクセプター元素の固溶状態】

プロトン伝導性 BaZrO<sub>3</sub> における 3 価のアクセプター型添加元素 ( $M'_{Zr}$ ) の固溶状態を解析するため、単位格子を  $3 \times 3 \times 3$  に拡張した 135 原子のスーパーセルを基本構造として、 $M'_{Zr}$  を 2 原子、 $V_{O}^{\bullet\bullet}$  を 1 箇所に導入した計算モデルを構築した。2 つの  $M'_{Zr}$  と 1 つの  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  のスーパーセル内での配置に関しては、対称性から非等価な配置を探索し、全配置パターンに対してエネルギー計算を実施した。配置の探索には spglib (<https://atztogo.github.io/spglib/>) を用いた。  $3 \times 3 \times 3$  のスーパーセルにおける 2 つの  $M'_{Zr}$  の配置は、アクセプターが  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$  方向に並ぶ 3 パターンが独立に存在する。それぞれの  $M'_{Zr}$  配置に対して 1 つの  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  を導入する場合、独立な構造は 14、18、10 種類存在し、全部で 42 パターンの構造モデルに対して構造安定化計算を実施した。アクセプターとして Y、Sc、Lu、Y、Gd の 5 種類を選択し、トータルで 210 構造に対する系統的な計算を実施している。

図 1 は、 $M'_{Zr}$  と  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  間の平均距離に対して形成エネルギーをプロットしたグラフである。網掛け領域は  $M'_{Zr}$  と  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  の平均距離が 4.5 Å 以内の領域を示している。イオン半径の小さい Sc、In 添加系では希土類添加系 (Y や Lu) よりも短距離範囲内に安定な構造が集中している。クーロン相互作用のような長距離相互作用よりも配位環境や化学結合状態といった短距離相互作用の影響が要因で  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  が安定化していると考えられる。図 2 は本研究で確認された ( $2M'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}$ ) の最安定配置である。3 つの点欠陥が  $\langle 100 \rangle$  方向に直線状に並んだ三量体 ( $M'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet} - M'_{Zr}$ ) を形成している。添加元素の種類によらず、いずれのアクセプター元素でもこの配置が最安定となる。アクセプター添加 BaZrO<sub>3</sub> は実験的にはランダム固溶体と考えられているが、短距離秩序を持つ安定構造が内包されている可能性を示唆している。

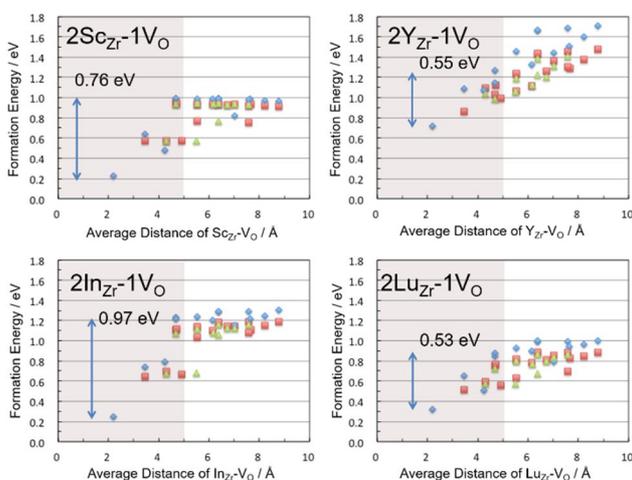


図 1. BaZrO<sub>3</sub> における ( $2M'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}$ ) の形成エネルギーの  $M'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}$  平均距離依存性。

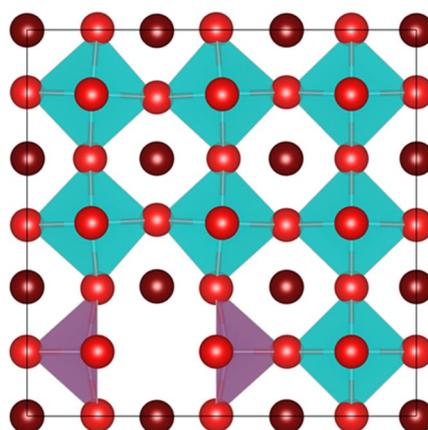


図 2. BaZrO<sub>3</sub> における ( $2M'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}$ ) の最安定配置。

##### 【高濃度固溶体 BaZrO<sub>3</sub> モデルにおけるプロトン会合】

BaZrO<sub>3</sub> の単位格子を  $2 \times 2 \times 2$  に拡張した 40 原子のスーパーセルに対して、Zr サイト置換 Y を 1 原子 (12.5mol%) とプロトン 1 原子、Zr サイト置換 Y を 2 原子 (25mol%) とプロトンを 2 原子導入したスーパーセルについて、対称性から独立と考えられる配置に関して網羅的な第一原理計算を実施し、ドープド-プロトンの二体相互作用と四体相互作用状態での配置とエネルギーの関係の違いを解析した。本研究では、最安定となるプロトン配置を初期構造として、プロトンが格子間位置を交換しながら周期境界を越えて長距離移動する際に最小移動となる移動経路の探索を行うことで、会合エネ

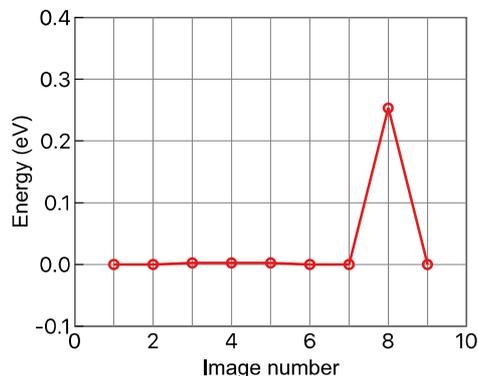


図 3. 12.5mol% Y 添加 BaZrO<sub>3</sub> モデルにおけるプロトンの最小移動経路。

ルギーを決定した。

図 3 は 12.5mol%モデルで決定された最小移動経路の結果であり、0.25 eV となる。25mol%モデルでは $Y'_{Zr}$ の配置によってプロトンの配置とエネルギーの関係は大きく変化する。図 4 は 2 個の $Y'_{Zr}$ が<100>方向に配列したモデルでの最小移動経路であり、このモデルでは会合エネルギーは 0.17 eV となった。Y の濃度が増えても会合エネルギーは低下する結果となった。一方、2 つの $Y'_{Zr}$ が<110>の配置モデルでは会合エネルギーは 0.38 eV と高くなる結果が得られている。プロトンと第 2 隣接酸化物イオン間で形成される水素結合による格子ひずみが 2 つの $YO_6$ 多面体の tilting カップリングすることでエネルギーが安定化し、逆に水素結合のひずみと $YO_6$ 多面体の tilting が競合すると不安定化する傾向にあることが明らかとなった。ドーパント濃度の増大によって、会合エネルギーは単純に増加するのではなく、Y の配置に依存して変化しうることから熱処理等による固溶状態の制御も有効であると考えられる。

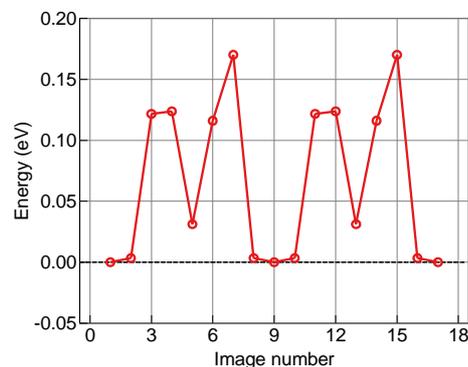


図 4. 2 つの $Y'_{Zr}$ が<100>方向に配置された 25mol% Y 添加 BaZrO<sub>3</sub>モデルにおけるプロトンの最小移動経路。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

Akihide Kuwabara, Craig A. J. Fisher, Yuji Okuyama, Yoshihiro Yamazaki, “First Principles Calculations of Defect Clustering in Acceptor-Doped BaZrO<sub>3</sub>”, Nonstoichiometric Compounds VI, 2016

Akihide Kuwabara, Motoki Shiga, Craig A. J. Fisher, Hiroki Moriwake, “First Principles Calculations of Solid Solution States in Y-doped BaZrO<sub>3</sub>” 18th International Conference on Solid State Proton Conductors, 2016

桑原彰秀、志賀元紀、クレイグ・フィッシャー、森分博紀、“アクセプター添加 BaZrO<sub>3</sub>におけるドーパントおよび酸素欠損の固溶状態に関する第一原理計算”、日本金属学会 2017 年秋季講演大会

Akihide Kuwabara, Kazuki Shitara, Craig A. J. Fisher, “First-Principles Calculations of Complex Defects in Mixed-Anion Perovskites”, The 6th Toyota RIKEN International Workshop

Akihide Kuwabara, Takafumi Ogawa, Craig. A. J. Fisher, Hiroki Moriwake, “First principles calculation of charge-carrier and defect concentration of R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaZrO<sub>3</sub>”, 10th Kyoto International Forum for Environment and Energy

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究分担者  
該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：森分博紀

ローマ字氏名：Moriwake Hiroki

研究協力者氏名：クレイグ・フィッシャー

ローマ字氏名：Craig Fisher

研究協力者氏名：設楽一希

ローマ字氏名：Shitara Kazuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。