

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560663

研究課題名（和文）固体酸化物中の拡散制御に関する電子論的研究

研究課題名（英文）Theoretical study on the electronic states and the diffusion control in solid oxides

研究代表者

佐々木 泰造 (SASAKI TAIZO)

独立行政法人物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・グループリーダー

研究者番号：60343852

研究成果の概要（和文）：本研究では、電池材料・不動態膜などで重要な固体酸化物中の金属イオンや酸素イオンの原子拡散について電子論的手法（密度汎関数法）により、理論的研究を行った。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のAlの拡散については、SiやTiを添加した場合についてこれら元素の近傍で2eV程度エネルギーが低下し、拡散において非常に重要であることが示唆された。一方、LaSi酸化物中の酸素拡散について、従来の測定結果をよく説明する拡散障壁値が得られ、その拡散機構を明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：This research project conducted theoretical studies on atomic diffusion of an anion or a cation in the solid oxide, which are important in the battery and passivation film, in terms of the electronic theory (Density Functional Theory). It was found that the Al diffusion in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is governed by the dopant, Si or Ti, by obtaining 2-eV energy reduction near those elements. The oxide ion diffusion in the lanthanum silicates was successfully explained by the calculations; excellent agreement between the measured and the calculated diffusion barrier was obtained with the atomistic diffusion mechanism of the oxide ion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：拡散・相変態・状態図

## 1. 研究開始当初の背景

環境エネルギー問題が顕在化した現在、燃料電池や二次電池などの高性能化が急務となり、それらに用いられる新しい材料の開発が強く求められるようになってきた。この研究で取り上げられる固体酸化物は、電池材料

やあるいは触媒の材料としても注目されており、その技術開発が盛んに進められている。固体酸化物中の拡散現象は、特に燃料電池ではイオン伝導としてその機能において本質的である。また、金属材料では不動態膜の形成上も重要な現象である。これら材料の機能

の制御においては、拡散制御は重要な要素であると考えられる。一方、金属に比して延性に乏しく、また半導体に比して充填度の高い酸化物の内部での原子拡散は、これらの物質と比べて大変に異なる物理パラメータによっていると想像される(図1)。

固体中での拡散について完全性の高い結晶が容易に得られる半導体では盛んに行われてきたのに対して、酸化物の場合、試料や拡散が活発に起こる温度領域の問題のために、未だ十分ではないと考えられる。理論的にもシミュレーション手法を用いて行われているが、実は原子間力を実験データなどにより仮定した方法によるものが多く、様々な原子配置が現れる拡散現象への応用には精度に困難がある。この様な中、近年中性子回折などにより徐々にデータが得られるようにはなりつつあり、実験結果の解釈においては、信頼性のより高い理論的な知見が極めて重要となり求められるものである。

## 2. 研究の目的

酸化物結晶の電子構造を見ると、酸素イオンと周囲の金属イオンの間には軌道混成が存在していることがわかる。このことは、原子の移動によって結合の再構成が起こることを意味しており、酸素イオンにしる金属イオンにしるそれらが拡散する場合には、電子状態が非常に重要な役割を果たしているのではないかと考えられる。実際、これまでの我々の研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中での Al の拡散に際し、遷移状態で Al 原子と O 原子の間に強い共有結合が現れることが見いだされている(図2)。Al 原子が単純な電子構造を持っていることを考慮すると、かなり一般的な現象と推察される。この点で、理論を構築するためにはやはり第一原理に基づく電子論的手法によった研究が必要と考えられる。

一方、酸化物中の拡散では、混入した不純物元素や意図的に添加したドーパントにより形成された欠陥を介して行われることが多い。イットリア安定化ジルコニアではイットリウムを導入により作られる酸素空孔の拡散によって酸素の移動が起こるとされている。従来、ドーパントの役割は欠陥生成ま

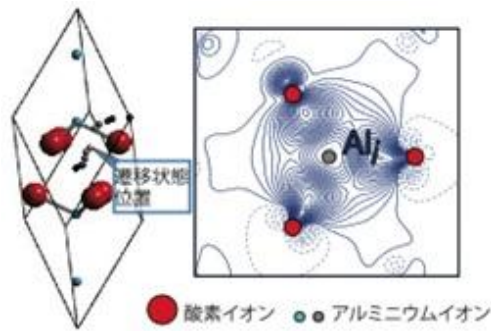


図2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Al}^{3+}$  イオンの拡散経路(左)と遷移状態での Al イオンによる電子密度分布の変化(右)。実線が増加、波線が減少を表す。Al-O 間で電子密度分布が増加している。

でしか論じられないことが多い。一方、このようなドーパントは、母体と異なる電荷を持ち、とすると誘起された酸素空孔などの欠陥と強い相互作用を行うのではと考えられる。酸化物中では、半導体や金属と比べるとクーロン力の相互作用の遮蔽は、非常に弱いのである。電子状態や原子配置の変化なども考慮に入れた理論計算によってその程度を評価することができる。また、この相互作用が十分に強い場合には、その呪縛を逃れることが拡散律速となることも考えられる。

これらの点から、この研究の目的は、固体酸化物に全般に共通した特性を対象とした理論研究として、(1) 固体酸化物中の酸素イオンや金属イオンの拡散における電子状態の役割を明らかにする。(2) ドーパントイオンと拡散子との相互作用を明らかにする。(3) ドーパントが固体酸化物中の拡散律速となる可能性を電子状態計算により調べる。これらの理論研究によって、固体酸化物中での拡散の本質的な物理的描像を描き出すことを試みる。

## 3. 研究の方法

この研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の酸化物中での空孔拡散・自己格子間拡散等の拡散時の電子状態変化や全エネルギーを第一原理理論に基づいて数値的に求める。また、欠陥を誘起する幾種類かのドーパントを含めた場合に、ドーパント原子と空孔や格子間原子との相互作用(束縛エネルギー)を理論値として求める。それらの結果を解析することにより、前項の研究を行う。この時、密度汎関数理論による第一原理電子状態計算によって、様々な想定された原子配置に対する電子状態と全エネルギーを求める。そして、これらの結果を環境エネルギー材料開発に資する拡散制御のための知見へと結びつける。

酸化物中に、(1) 空孔又は(2) 格子間原子を

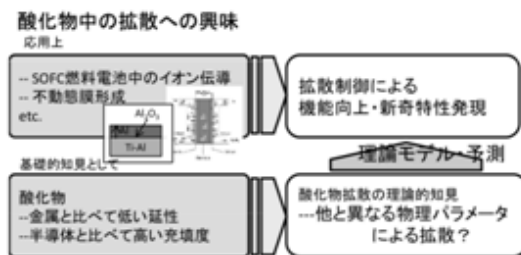


図1. 研究の背景

導入し、その安定構造と安定構造間のエネルギー障壁を密度汎関数理論（”局所密度近似”又は”一般化された密度勾配近似”を利用）による電子状態計算によって決定する。密度汎関数理論の数値計算を行うにあたって、クラスター法とスーパーセル法があるが、この研究では系の表面の効果を考慮する必要がないスーパーセル法を用いる。欠陥の電子状態計算では標準的な方法の一つとなりつつあるが、擬ポテンシャルの選択や異なる電荷状態間のポテンシャル補正等、信頼できる結果・解析を得るためには専門的知識が必要である。

#### 4. 研究成果

##### (1) 酸化物中の金属イオンの拡散

対象として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中のAl拡散を考察した。 $\text{TiAl}$ 合金の表面の不動態膜などでも見られるが、特にAlが単純金属元素であるために全体の電子状態が見えやすいという特徴があるためである。具体的には、空孔機構モデルと（準）格子間機構モデルによる安定原子配置と欠陥の形成エネルギーの評価を行った。また拡散経路・活性化エネルギーの導出を行い、従来の計算結果とほぼ同様な結果が得られた。さらにドーパントと拡散Alとの相互作用をSiやTiを用いて理論的に評価した。その結果、当初の予想通り、拡散Al（実際にはAl空孔）はドーパント近傍で $-2 \sim -2.5\text{eV}$ のエネルギー低下が得られた。拡散においては、この分だけ通常の活性化エネルギーに上乗せされると考えられる。ところが、最近、Alの拡散係数について、ドーパント（Ti）の有無に関わらず、ほぼ同

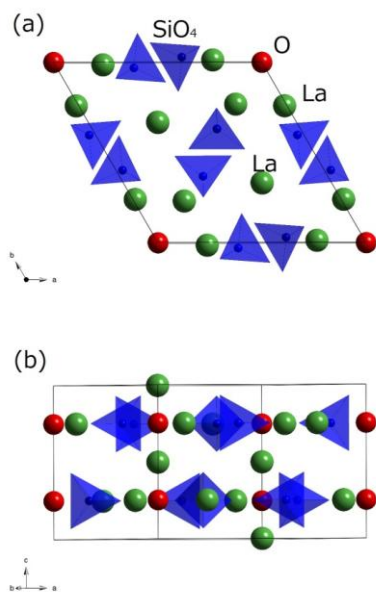


図3. アパタイト型LaSi酸化物の結晶構造(a)ab面(b)ac面

じ活性化エネルギーとなるという実験結果が報告された。この結果を定量的に説明しうる拡散モデルを種々検討したが、残念ながら説明には至っていない。

##### (2) 酸化物中の酸素イオンの拡散

本研究では、酸素イオンの拡散を考察する対象として、アパタイト型ランタンシリコン酸化物 $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{27-3x/2}$ を取り上げた。この物質は、酸素イオンの拡散機構として、格子間酸素が関係していると示唆されており、酸素空孔による拡散を主要な機構としている多くの酸化物に対して特異といえる。この物質は、結晶中に多量のLa空孔( $x \sim 2/3$ )が含まれていることが知られている。このLa空孔は、結晶格子内に静電ポテンシャルなどの非一様性を導入するという点で、イットリア安定化ジルコニアのドーパントなどと同様な働きをしているものと考えることができ、本研究でテーマとしている拡散子と点欠陥との相互作用を考察するモデル系となる。また、酸素イオンを拡散する酸化物は、固体酸化燃料電池(SOFC)の電解質としての応用が考えられ、この物質は、一般的な酸化物であるイットリア安定化ジルコニアに比して数百度の運転温度低下を実現しうるもの(Intermediate Temperature-SOFC)として期待されており、その拡散制御法の確立が望まれている。

先に記した手法により、この物質中での格子間酸素の安定構造とその安定性について理論計算を行い構造モデルを導いた。この時、La空孔の配置について、全エネルギーが最低となるものを選んだ。そして、安定構造間の拡散経路とエネルギー変化を導き、従来の実験・理論との比較を行い、拡散における欠陥との相互作用を考察した。

2-1) 格子間酸素の安定性：図3に示されている酸素イオン近傍に格子間酸素が存在しているとされているが、我々の計算では、格子間酸素は、図の酸素と対をなし、split interstitialを形成することが示された(図4最左)。これは、通常 $-2$ にイオン化された状態である。なお、電荷状態を $-1$ や $0$ に仮定した場合にも類似の構造をとるが、 $-2$ の場合にはイオン対は $c$ 軸に対して傾いているのに対して、後の2種は $c$ 軸に平行となっている。電子状態も後者では、酸素間に共有結合を有する分子状となっているのに対して、前者は閉殻構造をとったイオンである。これらのイオン状態についてフェルミ準位の関数として計算された形成エンタルピーを図4に示す。図に示されているようにエネルギーギャップ中の殆どの領域において $-2$ が安定である。得られた結果では、 $-1$ が安定となる



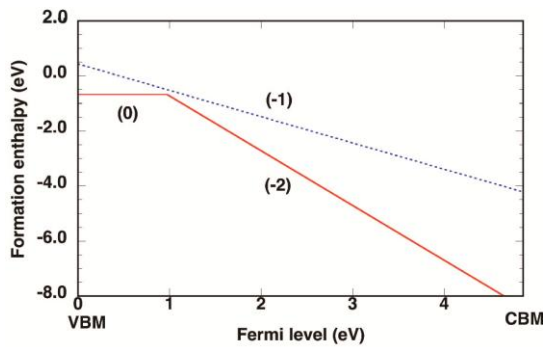


図4. LaSi 酸化物中の格子間酸素の形成エンタルピーの計算結果。0 及び-1,-2 の荷電状態について計算。なお、酸素の化学ポテンシャルは、LaSi 酸化物が安定となる条件で可能な最大値を仮定している。

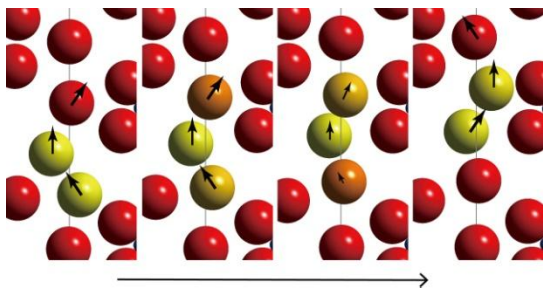


図5. 酸素イオン拡散時における酸素イオンの移動。酸素イオンのみ表示。格子間対のうち一方のイオンは、他方を押しやりつつ、格子位置に収まり、押されたイオンは、隣接する格子位置のイオンと新たな格子間対を形成する。

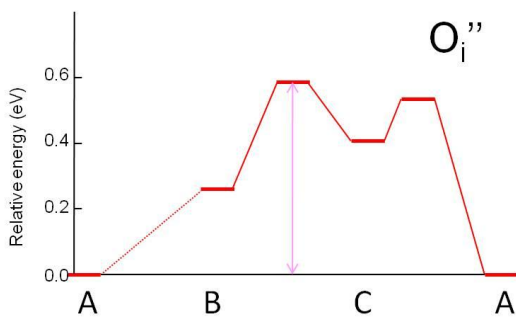


図6. -2 格子間酸素イオン( $O_i''$ )拡散時におけるエネルギーの変化。A 及び B,C は格子内の準等価な位置 (La 空孔により非等価となった結晶内位置) を表す。La 空孔により 0.25eV 程度の変調をエネルギーに与え、全体として 0.58eV の障壁を形成している。

領域はなく、負のU状態となっているが、構造モデル等依存性などもあり、かならずしも一般的な結果とは言い難い。

なお、経験的原子間ポテンシャルを用いた以前の研究 (Tolchard et al., J. Mater. Chem., 13, 1956(2003)) では、過剰酸素の安定位置として、 $SiO_4$  クラスタにより近い位置が提案されていたが、我々の研究ではそのような (準) 安定構造は見出されなかった。

2-2) 拡散機構: -2 の電荷状態にある場合について、一つの格子間原子が格子状にある原子を格子間に押し出すいわゆる準格子間機構による拡散が可能であることを見出した (図5)。拡散に伴うエネルギーの計算結果を図6に示す。理想的なアパタイト構造の場合に等価となるべき原子配置に対し、La 空孔が挿入されたことにより、(ここでの空孔配置モデルでは3通りの) 非等価な配置となり、それに伴ってエネルギーも 0.25eV 程の変調を期待している。その結果、得られた拡散障壁は、0.58eV である。これまでに行われた酸素イオン伝導度測定では、0.51eV から 0.80eV までの間の障壁値が報告されており、我々の計算結果はこのような実験結果とよく対応している。以前の経験的ポテンシャルによる別の研究 (Bechade et al, Chem. Mater., 21, 2508(2009)) では、同様な拡散機構が提案されているものの 0.3eV 程度の障壁値となっている。我々が行った計算では、スーパーセルモデル内に、La 空孔を実際に配置しており、酸素イオンの安定位置とこの La 空孔の位置との間には、相関が見出されているのに対し、先の計算では、La 空孔の取り扱いが明示されておらず、実際に取り扱われていないと思われる、それが実験結果との間の大きな差と考えられる。

拡散障壁の形成過程を詳細に検討すると、(1) 格子間酸素の最安定位置は、La 空孔の近傍である、(2) La 空孔の存在は、大きな静電場を生成している、(3) それに加えて、格子間酸素の周囲では、 $SiO_4$  クラスタがもとの配置から若干回転しており、過剰酸素の入りうる空間を用意している。(4) 酸素の移動に伴って、 $SiO_4$  クラスタはもとの配置に戻り、隣接する別のクラスタが回転を始める。(5) これにより、La 空孔の近傍ではエネルギー上昇が抑えられた形でクラスタの回転が可能であり、隣接クラスタではエネルギーの上昇が大きい、(6) この結果、La 空孔と過剰酸素の相互作用により、所与の障壁が生じていると考えられる。La 空孔による障壁値への寄与を大雑把に見積ると 0.3 eV 程度となる。

2-3) 拡散障壁の制御: 我々の今回提案した理論モデルでは、La 空孔による (間接的な) 過剰酸素イオンの捕獲によって、0.6eV 程度の障壁が生じていることになる。従って、この La 空孔を消失されることにより、拡散障壁の低下が期待される。そのような観点から、

たとえば4価のSiを3価のAlにより置換することにより、カチオンによる電子の供給を減らすことによってLa空孔も減少し、伝導度が上昇することが期待される。実験的には、様々な元素置換が試みられており、Al置換も行われている。しかし、著しい障壁の変化は見出されていない。Siを一部Alで置換した系で、格子間酸素の安定位置を広範囲に探索し直した結果、格子間酸素安定位置が変わり、拡散機構も格子間拡散を基本とするように変化することが示された。このことは、アパタイト型酸化物では、置換された物質は全く異なる物質として捉えないといけないことを表している。アパタイト型構造は、多様な構造要素から形成されており、元素置換において多様な可能性が存在する。それぞれの構成要素の役割を十分に検討し、新しい拡散制御の方法を検討する必要がある。

## 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1件)

Ting Liao, Taizo Sasaki, Shigeru Suehara, and Ziqi Sun, "Position preference and diffusion path of an oxygen ion in apatite-type lanthanum silicate  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ : a density functional study", J. Mater. Chem., **21**, 3234-3242 (2011). DOI: 10.1039/c0jm02473b 査読有。

[学会発表] (計1件)

Ting Liao, Taizo Sasaki, Ziqi Sun, "Al-doping Effects on the Oxygen Conduction in Apatite-type Lanthanum Silicate", 2012 MRS Fall Meeting, 2012年11月26日, ボストン (米国)

[その他]

ホームページ等

<http://samurai.nims.go.jp/SASAKI-Taizo-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 泰造 (SASAKI, TAIZO)

独立行政法人物質・材料研究機構・  
理論計算科学ユニット・グループリーダー  
研究者番号: 60343852

(2) 研究分担者 (なし)

(3) 連携研究者 (なし)