

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760629

研究課題名(和文)プロトン伝導性酸化物における界面イオン伝導機構に関する研究

研究課題名(英文)Computational research of ionic conductance mechanism in bulk and interfaces of proton conductive oxides

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・研究員

研究者番号：30378799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物燃料電池のプロトン伝導性電解質の性能はプロトンの溶解反応、物質移動などの欠陥反応に支配される。そのため点欠陥形成挙動を定量的に把握し、材料設計を行うことが重要である。本研究では代表的な酸化物プロトン伝導体であるBaZrO<sub>3</sub>に着目し、第一原理計算を用いて雰囲気、温度の変化に伴う熱平衡濃度の定量的な算出を行った。BaZrO<sub>3</sub>のプロトン濃度は、化学量論組成に大きく依存するため陽イオン比の適切な制御が必要であることが定量的に示され。またアクセプター添加元素の違いによりプロトンの束縛エネルギーが大きく変化し、元素の選択によりプロトン伝導に寄与する有効キャリア濃度が大きく減少することが示された。

研究成果の概要(英文)：Theoretical calculations based on density functional theory have been systematically performed to compute the point defect formation behavior of BaZrO<sub>3</sub>. Thermal equilibrium defect concentrations are evaluated including defect association models. Our calculations have quantitatively revealed that stoichiometry strongly affects defect formation behavior in BaZrO<sub>3</sub>. Ba-rich condition is necessary for synthesizing proton conductive BaZrO<sub>3</sub>. If phase equilibrium condition of BaZrO<sub>3</sub> samples changes to opposite Zr-rich side, hydration reaction is suppressed by dopants substituted for Ba sites. Hydration of oxide vacancy by water molecules associated with temperature decreasing is successfully reproduced by calculations based on DFT and thermodynamics. Calculations of association energy show that protons are mostly bound with trivalent acceptor dopants at lower temperature conditions. In order to improve proton conductivity in oxides, dopants showing low association energy need to be chosen.

研究分野：固体化学

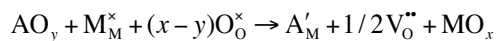
科研費の分科・細目：材料工学、金属物性、表面・界面・粒界物性

キーワード：固体酸化物燃料電池 プロトン伝導体 第一原理計算 点欠陥 拡散

## 1. 研究開始当初の背景

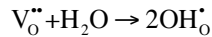
燃料電池は水素と酸素の有する化学エネルギーを電気エネルギーへと変換して発電を行うエネルギーデバイスである。システムの反応生成物は水 ( $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) のみであるため次世代のクリーンエネルギー源として期待されている。電解質に酸化物セラミックスを用いる固体酸化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は作動温度が約 600~800°C以上と比較的高温ではあるものの、幅広い燃料ガスの選択性、作動温度を利用したガスタービンとのコンバインドシステムにおける高い総合エネルギー変換効率という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。SOFC は固体電解質中の伝導イオン種によりさらに酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) 伝導型とプロトン ( $\text{H}^+$ ) 伝導型の2つのタイプが存在する。特にプロトン伝導型 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。しかし、プロトン伝導型 SOFC に関しては、電解質及び電極に用いる材料の最適化を模索する基礎研究レベルに留まっているのが現状である。

プロトン伝導性固体電解質の実用化において重要なのはキャリアであるプロトンの結晶中への導入量の制御である。一般的にプロトン伝導体では母結晶 ( $\text{MO}_x$ ) の陽イオン M サイトに価数の小さいアクセプター型の添加元素を置換固溶させ ( $\text{A}'_M$ )、その電荷を補償する形で酸化物イオン空孔 ( $\text{V}_\text{O}''$ ) が形成する。

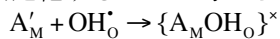


そしてこの  $\text{V}_\text{O}''$  が湿潤雰囲気下で水和反応を起こすことでプロトンが結晶中に溶解する。

(なお、酸化物中ではプロトンは酸化物イオン近傍に局在化して水酸化物イオンの一部として存在する。)



また、導入されたイオン伝導キャリアはアクセプターと正負反対の電荷状態を有するため、両者間にはクーロン引力が働き、凝集状態の方が安定化することが考えられる。



$\{\text{A}'_M\text{OH}_0\}^x$  は会合体と呼ばれる。会合体に含まれるプロトンはアクセプター近傍の局所領域に捕獲されるために長距離拡散を必要とするイオン伝導には寄与しないことになる。このため会合体の形成はイオン伝導に有効なキャリア密度の減少とそれに伴うイオン伝導率の低下をもたらす。プロトン伝導体においてはこのように複雑な欠陥反応を適切に制御する必要がある。

また、特にプロトン伝導体において問題となっているのは、電池の内部抵抗に占める粒界抵抗の割合が大きいという点である。この

ことは、プロトン伝導体においては粒界のような界面近傍で起こる反応、界面が有する物理的あるいは化学的性質を理解することが必要不可欠であることを意味している。粒界抵抗の大きい多結晶試料において、粒界が全伝導率に与える悪影響を低減するのに最も簡便かつ有効な手段は粗大粒を有する試料の合成である。しかし、 $\text{BaZrO}_3$  は難焼結性材料であり、粒径が数  $\mu\text{m}$  を超える焼結試料の作製が極めて困難である。従って、 $\text{BaZrO}_3$  に関してはプロトン量を決定する陰イオンサイトでの欠陥反応以外にも物質移動現象を律速する陽イオンサイトの欠陥形成挙動についても理解する必要がある。

## 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  $\text{BaZrO}_3$  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。実験での定量的な評価が困難なマイナー欠陥である陽イオン欠陥、有効キャリア濃度を支配する会合体の形成挙動についても定量的な評価を行う。物理的あるいは化学的性質を解析する際に、経験的情報に依存しない第一原理計算は非常に強力な解析手段であると言える。最先端の計算技術である第一原理計算法を用いて、 $\text{BaZrO}_3$  におけるイオンダイナミクスを原子・電子レベルから解明し、実用に資するプロトン伝導体の確立を目指す。

## 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 code 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 400 eV とした。単位格子の計算ではブリルアンゾーンにおける  $k$  点サンプルメッシュ数として  $5 \times 5 \times 5$  を選択し、各原子に働く Hellmann-Feynman 力が  $0.02\text{eV}/\text{\AA}$  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  $5 \times 5 \times 5$  に拡張した 625 原子の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。点欠陥の計算における  $k$  点サンプリングは、 $\Gamma$  点のみとした。

解析対象とした点欠陥種は、 $\text{BaZrO}_3$  の固有欠陥として空孔 ( $\text{V}_\text{Ba}''$ 、 $\text{V}_\text{Zr}'''$ 、 $\text{V}_\text{O}''$ )、格子間 ( $\text{Ba}'_i$ 、 $\text{Zr}'''_i$ 、 $\text{O}'_i$ )、カチオンサイト間のアンチサイト ( $\text{Ba}''_\text{Zr}$ 、 $\text{Zr}''_\text{Ba}$ ) である。また水素由来の欠陥として、プロトン ( $\text{OH}'_0$ )、水素化物イオンの格子間および酸化物イオンの置換 ( $\text{H}'_i$ 、 $\text{H}'_0$ )、格子間水酸化物イオン ( $\text{OH}'_i$ )

に対する計算を行った。添加したドーパントに由来する点欠陥としては Y を例として示すと、置換固溶モデルとして A サイトである Ba サイト置換 ( $Y_{Ba}^{\bullet}$ )、B サイトである Zr への置換 ( $Y_{Zr}^{\bullet}$ ) 固溶、また格子間サイトへの侵入 ( $Y_i^{\bullet}$ ) のモデルを構築し計算を実施した。本文中での記載は完全イオン化した欠陥種のみを記載しているが、中性欠陥、部分イオン化欠陥 (酸素空孔であれば  $V_O^{\bullet}$  や  $V_O^{\bullet\bullet}$ ) に対する計算も実施している。全ての欠陥について spin polarized を考慮した計算とのエネルギーの比較を行い、高精度な欠陥形成エネルギーの導出を行った。

電荷  $q$  の点欠陥 X の形成エネルギーは以下の式に基づき導出した。

$$\Delta E_f(X, q) = E_{def}^{sup} - E_{perfect}^{sup} + \sum_i \Delta n_i \mu_i + q\mu_e$$

$E_{def}^{sup}$ 、 $E_{perfect}^{sup}$  はそれぞれ第一原理計算で得られた欠陥を含むスーパーセル、完全結晶のスーパーセルのエネルギーである。 $\Delta n_i$  は欠陥導入による原子種  $i$  の完全結晶からの原子数の変化、 $\mu_i$  は原子種  $i$  の化学ポテンシャル、 $\mu_e$  は電子の化学ポテンシャル (フェルミエネルギー) である。理想気体近似の元での酸素ガス及び水蒸気ガスとの平衡を想定することで O 及び H の化学ポテンシャルを決定した。すなわち、第一原理計算による絶対零度での  $O_2$  及び  $H_2O$  分子のエネルギーと NIST-JANAF の熱化学データベースのエンタルピーとエントロピーの温度依存項を用いることで、任意の温度と分圧下での酸素と水蒸気の化学ポテンシャルを決定した。Ba、Zr、Y の化学ポテンシャルは固相の熱平衡共存を考慮して決定している。Ba-rich 極限として  $BaZrO_3$ - $Ba_2ZrO_4$ - $Ba_3Y_4O_9$  の相共存、Zr-rich 極限として  $BaZrO_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  の相共存を仮定している。またバルク内において正の電荷を有する点欠陥と負の電荷を有する点欠陥の濃度が等しいとする電気的中性条件を満たすようにフェルミエネルギー  $\mu_e$  を決定した。

#### 4. 研究成果

会合対の安定性を調べるため会合エネルギー ( $\Delta E_{as}$ ) の計算を行った。 $\Delta E$  は 2 つの欠陥 A、B が孤立欠陥状態にある時のエネルギー ( $E_A + E_B$ ) と会合対 AB を形成した状態でのエネルギー ( $E_{AB}$ ) から  $\Delta E_{as} = E_{AB} - (E_A + E_B)$  という式により評価している。図 1 に Zr サイトに置換固溶した Y や Sc などのアクセプター添加元素とプロトンおよび酸素空孔の会合対の  $\Delta E_{as}$  の計算結果を示す。この図では  $\Delta E_{as}$  を 2 つの点欠陥の距離に対してプロットしている。Fig. 1 において  $\Delta E_{as}$  は負の値を持っており、会合状態の方がより安定であることが分かる。いずれの会合対でも欠陥間の距離が 6 Å 以上離れると一定の値を保つ傾向にある。この Y 添加系では酸素空孔は第 1 隣接 ( $\Delta E_{as} = -0.33$  eV)、プロトンは第 2 隣接サ

イト ( $\Delta E_{as} = -0.23$  eV) が最安定であることが確認された。酸素空孔の方がプロトンよりも会合エネルギーが大きいのは酸素空孔の有効電荷 (+2) がプロトン (+1) よりも大きいことに起因すると考えられる。Sc 添加の場合は酸素空孔、プロトンどちらも最隣接が最安定であり、会合エネルギーは酸素空孔が -0.38 eV、プロトンが -0.30 eV となっている。Y 添加と比較して、会合エネルギーは Sc 添加系の方が大きい。会合エネルギーが大きくなるということは、アクセプターに捕獲される欠陥キャリアが増えることを意味しており、伝導率が低下することが予想される。

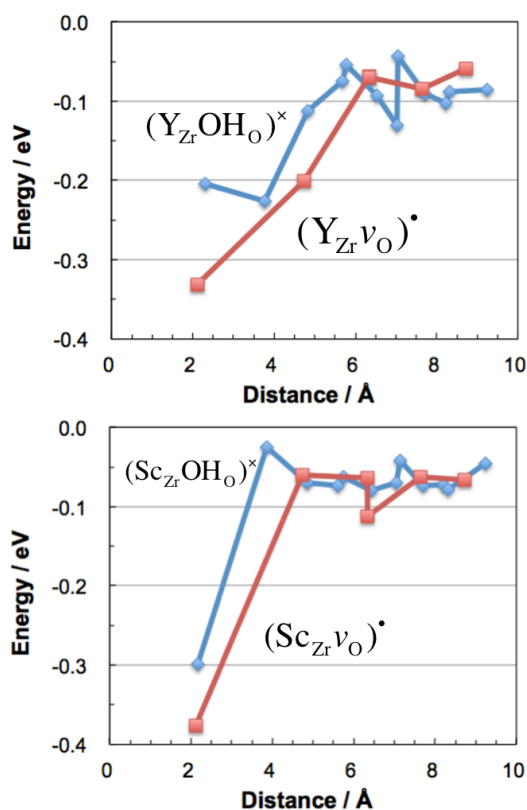


図 1 Y 添加  $BaZrO_3$ 、Sc  $BaZrO_3$  添加におけるアクセプター添加元素と酸素空孔、プロトンの会合エネルギーの距離依存性

欠陥モデルに対する全エネルギー計算に基づき、 $BaZrO_3$  の典型的な焼結温度である温度 1900 K において、水蒸気分圧 0.02 atm の湿潤雰囲気下での熱平衡濃度の酸素分圧依存性の計算結果を図 2 に示す。同図中の上段が Ba-rich 極限、下段が Zr-rich 極限での結果を示している。図に示されているように、高温の Ba-rich 条件では酸化雰囲気から還元雰囲気いずれの酸素分圧でも  $Y_{Zr}^{\bullet}$ 、 $\{Y_{Zr}V_O\}^{\bullet}$ 、 $V_O^{\bullet\bullet}$  が支配的な欠陥であることが確認できる。つまりアクセプターである  $Y_{Zr}^{\bullet}$  の電荷を主に  $V_O^{\bullet\bullet}$  が補償している。プロトン導入のために必要な水和反応の起点となる酸化物イオン空孔が十分に生成しており、プロトン伝導体の合成条件が適切に満たされている。また

0.1%という微量ではあるが、一部の Y が A サイトである Ba を置換することが示されている。だが、Zr-rich 条件の場合にはその形成挙動は大きく変化する。図 1 に示すように、 $Y_{Zr}'$  と共に  $Y_{Ba}'$  や  $V_{Ba}''$  も優勢な欠陥となる。これは Zr-rich 条件では  $BaZrO_3$  において Ba の欠損が起こりやすくなるのが原因であると考えられる。 $Y^{3+}$  が Ba サイトを置換するとドナー型欠陥となる。このため  $Y_{Ba}'$  の形成はプロトン導入に必要な氧化物イオン空孔の形成を抑制してしまう。図 1 に示されているように、Ba-rich 条件と比較すると氧化物イオン空孔の濃度は 1/100 以下である。本計算結果は、 $BaZrO_3$  の焼成においては化学量論組成の制御が極めて重要であることを意味している。

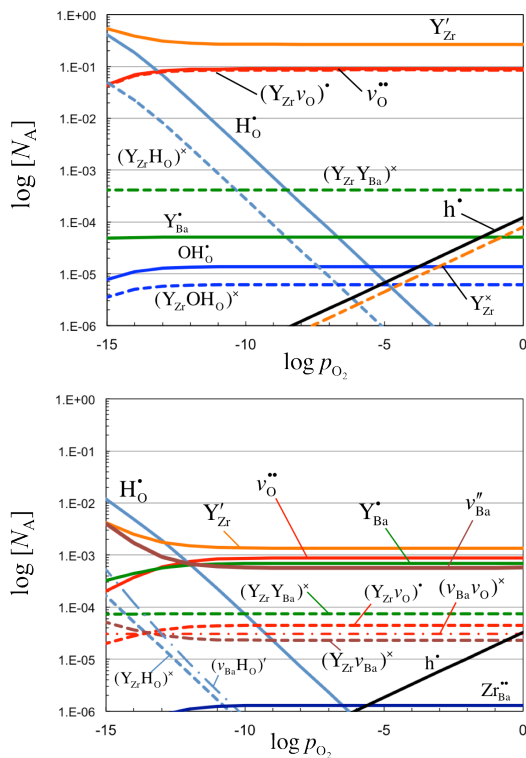


図 2 温度 1900 K、水蒸気分圧 0.02 atm の雰囲気下での Y 添加  $BaZrO_3$  における (上段) Ba-rich、(下段) Zr-rich 相平衡条件での熱平衡欠陥濃度の酸素分圧依存性の計算結果。

図 3 は Ba-rich 条件、酸素分圧 0.1 atm、水蒸気分圧 0.02 atm の湿潤雰囲気下での熱平衡濃度の温度変化を示す。温度が低温側にシフトするのに従って、 $V_O''$  の水和反応が進行し、プロトンの溶解量が増大していく傾向が確認できる。フリーキャリアとしては 600 K で、会合対としては 500 K 以下で  $OH_O'$  と  $V_O''$  の濃度が逆転する。また、低温では p 型伝導性の起点となるホール濃度が上昇する傾向にある。第一原理計算により得られた形成エネルギーを用いて熱力学的な平衡条件を考慮することで、プロトン伝導体における水和反

応を定量的に評価することが可能となった、

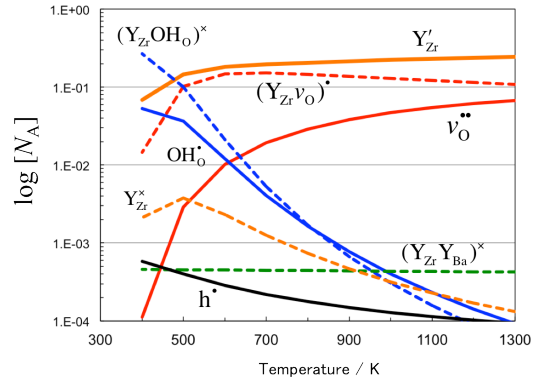


図 3 酸素分圧 0.1atm、水蒸気分圧 0.02 atm、Ba-rich 相平衡条件での Y 添加  $BaZrO_3$  における熱平衡欠陥濃度の温度変化の計算結果。

第一原理計算による単欠陥とその会合対の熱平衡濃度の算出結果から、溶解したプロトンの全量に対して有効なイオン伝導キャリアとなるアクセプターに束縛されていない (untrapped) プロトンが占める割合を計算することが可能である。図 4 に Ba-rich 条件下での Y 添加  $BaZrO_3$ 、Sc 添加  $BaZrO_3$  の全キャリア (プロトン、および氧化物イオン空孔) に対する有効キャリアの存在割合の温度変化を示している。いずれの系においても温度の上昇に伴う熱活性化によって有効キャリアが増大する。図 1 で示したように、Y 添加系と Sc 添加系で会合エネルギーを比較すると、Sc 添加系の方が会合エネルギーは大きい。この結果を反映して、低温での有効キャリアの割合は Y 添加系の方が Sc 添加系よりも数倍多いことが図 4 から確認できる。高温では Sc 添加系の方が有効キャリアの割合が多くなる傾向になるが、図 3 で示したように、高温では全プロトン量そのものが減少しているためプロトン伝導体としての性能は低下してしまうと予想される。代表的な氧化物イオン伝導体である  $ZrO_2$  では種々の 3 価のアクセプター添加元素の中でも Sc 添加  $ZrO_2$  が最もイオン伝導率が高くなる。同じ Zr イオンであるにも関わらず  $BaZrO_3$  では Sc 系よりも Y 添加系の方がプロトン伝導率は高い。これは会合エネルギーの差が要因であることが本計算結果から定量的に示された。今後のプロトン伝導体の開発においては、会合エネルギーの小さな添加系を探索することが重要になると考えられる。

以上のような  $BaZrO_3$  中の欠陥構造の第一原理計算で用いた解析手法はプロトン伝導体以外に、光触媒に用いられる  $TiO_2$  での欠陥形成挙動の解析、強誘電体  $AgNbO_3$  における欠陥構造の解明にも貢献し、研究成果が得られている。

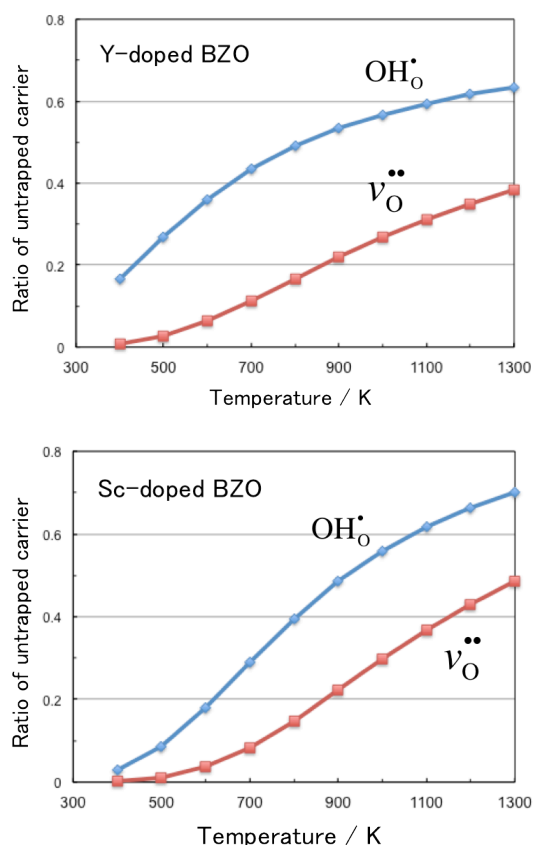


図 4 酸素分圧 0.1 atm 水蒸気分圧 0.02 atm の雰囲気下での(上段)Y 添加 BaZrO<sub>3</sub>、(下段) Sc 添加 BaZrO<sub>3</sub>における非束縛プロトンおよび酸化物イオン空孔の占有率の温度依存性。

## 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 4 件)

C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, “Computer simulation of coherent BaZrO<sub>3</sub>/MgO interfaces”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** (2011) 861-866. DOI: 10.2109/jcersj2.119.861 (査読有り)

T. S. Bjørheim, A. Kuwabara, C. E. Mohn, T. Norby, “Defects at the (110) surface of rutile TiO<sub>2</sub> from ab initio calculations”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 8110-8117. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.165 (査読有り)

T. S. Bjørheim, A. Kuwabara, T. Norby, “Defect Chemistry of Rutile TiO<sub>2</sub> from First Principles Calculations”, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 5919-5930. DOI: 10.1021/jp304146e (査読有り)

H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, D. S. Fu, “First-Principles Study of Point Defect Formation in AgNbO<sub>3</sub>”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**

(2013) 09KF08. DOI: 10.7567/JJAP.52.09KF08 (査読有り)

[学会発表] (計 8 件)

桑原彰秀、“プロトン伝導型固体電解質 BaZrO<sub>3</sub> における熱平衡欠陥濃度の第一原理計算” 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、2011 年 9 月 7 日～8 日、北海道大学

Akihide Kuwabara, “First Principles Calculations of Thermal Equilibrium Defect Formation in Acceptor-doped BaZrO<sub>3</sub>”, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, November 5-8 (2012), Toyohashi, Japan.

桑原彰秀、“第一原理計算を用いた固体イオンクス材料における欠陥化学とダイナミクスの理論解析” 第 8 回固体イオンクスセミナー、2012 年 9 月 2 日～4 日、信貴山玉蔵院

Akihide Kuwabara, “Theoretical Modeling of Defect Formation Behavior in Acceptor-doped BaZrO<sub>3</sub> using DFT calculations”, Solid State Proton Conductors 16, September 10-14 (2012), Grenoble, France.

Akihide Kuwabara, “First Principles Calculations of Point Defect Formation in Solid State Ionics Materials”, Nonstoichiometric Compounds V, September 23-28 (2012), Sicily, Italy.

Akihide Kuwabara, “First Principles Calculations of defect chemistry of doped BaZrO<sub>3</sub> systems”, Materials Science & Technology 2013 Conference (MS&T’13), October 27-31, Quebec, Canada.

桑原彰秀、“第一原理計算によるプロトン伝導性 BaZrO<sub>3</sub> における欠陥会合状態の解析”、第 39 回固体イオンクス討論会、2013 年 11 月 20 日(水)～22 日(金)、くまもと県民交流館パレア

桑原彰秀、“第一原理計算を用いた電池材料における欠陥形成挙動とイオンダイナミクスの解析”、第 144 回 電子セラミック・プロセス研究会、2013 年 12 月 14 日、湘南工科大学

## 6. 研究組織

(1) 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センター・主任研究員

研究者番号：30378799