

# セラミックス中のプロトンダイナミクスと 局所フォノンカップリング

京都大学 大学院工学研究科材料工学専攻 豊浦和明

Proton Dynamics with Local Phonon Coupling in Ceramics

Kazuaki Toyoura

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

本研究では、イオンの移動過程の局所構造変化に着目し、これを固有振動の分極ベクトルで展開することでイオン伝導とホスト構造変化の相互作用を定量評価する方法論を構築した。モデル系には、燃料電池の電解質材料として期待されるプロトン伝導性酸化物  $\text{BaZrO}_3$  を用いた。 $\text{BaZrO}_3$  中では、プロトンは主に  $\text{O}^{2-}$  イオン周囲に存在し、その周囲の回転とホッピングを繰り返すことで長距離移動する。計算で得られたポテンシャル障壁は 0.17 eV および 0.25 eV であり、ホッピング経路が律速過程である。回転およびホッピング過程におけるプロトン周囲の局所構造変化を固有振動の分極ベクトルで展開したところ、回転に比べてホッピングの方が局所構造の変化が激しいことがわかった。特に、Zr-O 結合の伸縮に対応する変化が大きく、これが相対的に高いポテンシャル障壁の一因であることが明らかとなった。

In the present study, a first-principles method to quantitatively evaluate the change in local structure during ionic migration process has been proposed. In this method, the atomic displacements in a host crystal is expanded by the eigenvectors of the local lattice vibration. This method was here applied to a proton-conducting oxide,  $\text{BaZrO}_3$ , as a model system. In the  $\text{BaZrO}_3$  crystal, protons migrate over a long-range by repetition of rotation around single oxide ions and hopping between adjacent oxide ions. The calculated potential barriers of proton rotation and hopping are 0.17 eV and 0.25 eV, respectively. The local structural displacements during the proton rotation and hopping were then expanded by the eigenvectors of lattice vibration. As a result, the proton hopping requires larger change in local structure than the proton rotation, particularly Zr-O stretching modes, which is a factor to the higher potential barrier of proton hopping in  $\text{BaZrO}_3$ .

## 1. はじめに

各種電池やガスセンサーなど、種々の電気化学デバイスにおいて、特定のイオンが選択的に伝導するイオン伝導体は電解質材料として必須であり、そ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る。そのため、リチウムイオン、プロトン、酸化物イオンなど、各種イオンが高速伝導する化合物を求めて、多くの研究者が新材料開発を進めている。しかし、3 元系以上の広範囲にわたる材料探索にもかかわらず、周期表に基づく元素選択と組成の絨毯爆撃という、研究者各々の知識と洞察力に依存した材料開発手法が

依然として主流である。申請者の留学先であった固体イオニクス分野の権威であるオスロ大学の Norby 教授のグループでさえ、有望視されている化合物群とその周辺を手当たり次第に試す方法を採用しており、当該分野において確たる理論に基づいた材料探索指針の構築は喫緊の課題である。

このような背景から、本研究では、第一原理計算を用いて獲得できるイオン伝導の微視的描像から高速イオン伝導発現因子を抽出する方法論を構築することを目指す。具体的には、「イオンの移動過程における伝導キャリア周囲の局所構造変化」に着目し、両者の相互作用をフォノン解析で定量評価する方法論を確立する。モデル系として、燃料電池の電解質材料として期待されるプロトン伝導性酸化物  $\text{BaZrO}_3$  を用い、プロトン伝導とホスト構造緩和の相互作用評価手法の構築を行った。

## 2. 計算手法

本研究の計算は、すべて平面波基底 PAW 法に基づく第一原理計算 (VASP code<sup>1-4</sup>) を用いて行った。Ba, Zr, O, および H に対して、それぞれ、 $5s5p6s5d$  軌道、 $3s4p5s4d$  軌道、 $2s2p$  軌道、および  $2s$  軌道の電子を価電子として取り扱った。計算セルにはユニットセルを  $4 \times 4 \times 4$  倍に拡張したスーパーセルを採用し、 $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点のみとした。

プロトン伝導挙動解析は、“安定サイト ( $\text{H}^+$  サイト) の同定”および“ $\text{H}^+$  サイト間を結ぶ伝導経路探索”という二段階の手続きで行った。第一段階として、酸化物中のプロトンは酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$  イオン) と OH 結合を形成して安定化するという過去の知見から<sup>5-8</sup>), 酸化物イオンサイト ( $\text{O}^{2-}$  サイト) 周囲に  $\text{H}^+$  イオンを網羅的に配置した構造最適化計算を行った。次に、第二段階として、前者で明らかとなった  $\text{H}^+$  サイト間を繋ぐ移動経路およびそのエネルギープロファイルを nudged elastic band (NEB) 法<sup>9,10</sup>) を用いて評価した。

フォノン解析には調和近似 (バネモデル) を用い、力の定数行列は原子に微小変位を与えた際に全原子に働く力を逐次計算することで獲得した。原子の微小変位量は  $0.01 \text{ \AA}$  とした。なお、網羅的な原子変位構造の生成、固有振動解析には phonopy code<sup>11,12</sup>) を使用した。なお、以下で述べるプロトン伝導と局所フォノンの相互作用評価のため、固有振動や状態密度は、ユニットセルを  $4 \times 4 \times 4$  倍に拡張したスーパーセルの  $\Gamma$  点に対してのみ評価している。

プロトン伝導過程ではプロトン周囲の局所構造が変化するが、この原子変位  $\mathbf{x}$  を分極ベクトル  $\mathbf{e}_i$  ( $i = 1, \dots, 3n_{\text{supercell}}$ ) で展開することで、プロトン伝導とフォノンの相互作用を定量評価した。なお、 $n_{\text{supercell}}$  はスーパーセル中の原子数であり、ここで用いる分極ベクトルは、スーパーセルの  $\Gamma$  点における固有振動のみを考える。これは、第一原理計算で用いる周期的境界条件と対応している。具体的には、各原子の質量を成分とする  $3n_{\text{supercell}} \times 3n_{\text{supercell}}$  対角行列を  $\mathbf{M}$  とすると、プロトン周囲におけるホスト構造の原子変位  $\mathbf{x}$  は、

$$\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{3n_{\text{supercell}}} C_i \mathbf{e}_i \quad (1)$$

と展開できる。ここで、 $C_i$  は  $i$  番目の固有振動に対する展開係数である。分極ベクトルは正規直交していることを考えると、各展開係数  $C_i$  は、

$$C_i = \mathbf{e}_i^T \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{x} \quad (2)$$

で求めることができる。この展開係数  $C_i$  は各振動モードの振幅に相当することから、

その絶対値を原子変位に伴うホスト格子のエネルギーの増分  $\Delta E_i$  に換算することができる。ここでは、この  $\Delta E_i$  を指標として、各固有振動モードとプロトンの相互作用を評価した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に、立方晶ペロブスカイト型構造を有する  $\text{BaZrO}_3$  中のプロトン伝導挙動の第一原理解析結果を示す<sup>13,14)</sup>。この結晶中では、ジルコニウムイオンと酸素イオンが  $\text{ZrO}_6$  八面体を形成しており、これらが頂点を共有することにより、三次元ネットワークを構成している。また、本結晶の高対称性より、八面体頂点に位置する酸素イオンは結晶学的にすべて等価である。図の黒色球は、結晶中に見出されたプロトンの安定サイト（エネルギー極小点）であり、酸素イオンあたり4つ存在している。また、これら4つのサイトも結晶学的に等価であり、これらを繋ぐ灰色球は、NEB法で見出された酸素イオン周りの回転経路である。一方、青色球はこの回転軌道間を繋ぐホッピング経路であり、これら2種類の経路によってプロトンは結晶全体にわたって移動することが可能となる。両者の移動に対するポテンシャル障壁は、それぞれ、0.17 eV および 0.25 eV であり、回転経路の方が低くなっている。そのため、プロトンは主に同一酸素イオン周りにある4サイトを行き来し、時折、近接する他の酸素イオンに跳び移ることで長距離伝導するという描像が明らかとなった。

Fig. 2 に、フォノン解析で明らかとなった  $\text{BaZrO}_3$  完全結晶のフォノン状態密度を示す。なお、この状態密度は、ユニットセルを  $4 \times 4 \times 4$  倍に拡張したスーパーセルの  $\Gamma$  点における固有振動に基づいていることに注意が必要である。 $\text{Ba}^{2+}$  イオン、 $\text{Zr}^{4+}$  イオン、 $\text{O}^{2-}$  イオンの部分状態密度が、それぞれ緑、灰、赤色で表示されている。まず、注目すべきは  $\text{Ba}^{2+}$  イオンの部分状態密度であり、2.5 THz 付近の低振動領域にピークを有している。これは、 $\text{Ba}^{2+}$  イオンの原子量が相対的に大きいことに起因しており、他イオンの振動と分離している様子が見て取れる。一方、 $\text{Zr}^{4+}$  イオンと  $\text{O}^{2-}$  イオンの振動は、主に 3~25 THz の広い範囲にわたっている。傾向として、“ $\text{ZrO}_6$  八面体ネットワークの並進・回転・チルト”、“ $\text{Zr}^{4+}$  イオンの八面体中心からの変位”、“O-Zr-O の変角”、“Zr-O の伸縮”の順に固有振動数が高くなる。また、13 THz 以上の高振動領域では、相対的に原子量の小さい  $\text{O}^{2-}$  イオン

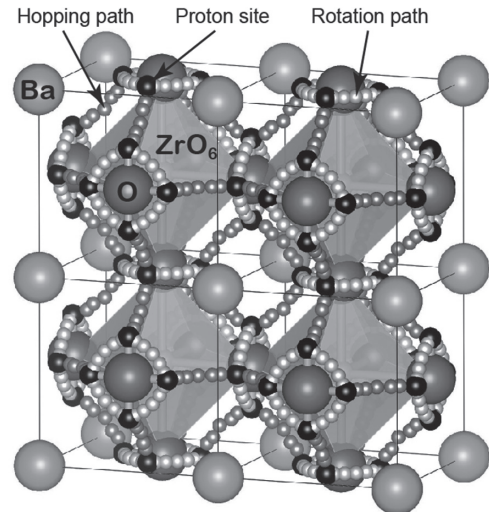


Fig. 1  $\text{BaZrO}_3$  中のプロトンサイト（黒色球）および NEB 法により見出された回転経路（灰色球）とホッピング経路（青色球）<sup>13,14)</sup>。

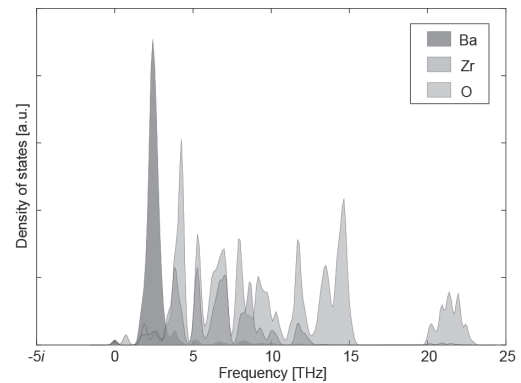


Fig. 2  $\text{BaZrO}_3$  のフォノン状態密度。  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、および  $\text{O}^{2-}$  イオンの部分状態密度を、緑、灰、赤色で示している。



の部分状態密度が支配的となっている。

次に、プロトンの移動過程におけるプロトン周囲の宿主構造変化を固有振動の分極ベクトルで展開し、プロトン伝導と局所フォノンの相互作用を定量評価した。Fig. 3に、プロトンがH<sup>+</sup>サイトおよび回転・ホッピング経路の鞍点に位置するときのプロトン-局所フォノン相互作用 $\Delta E_i$ を示す。一見すると各スペクトルに大きな差異は認められないが、H<sup>+</sup>サイトの鞍点のスペクトル差を取ると回転とホッピングの差異が表れる。Fig. 4に、回転およびホッピングの鞍点における相互作用変化 $\Delta E_{i,\text{saddle}} - \Delta E_{i,\text{site}}$ を示す。ホッピングの方が回転に比べて変化の絶対値が大きく、プロトン移動に伴う局所構造変化が大きいことがわかる。特に、Zr-O結合の伸縮に伴う20 THz以上の固有振動モードに帰属される構造変化が正に大きく、宿主構造変化に伴うエネルギーの増分が大きくなっている。

このスペクトル差の積分値は、プロトン移動のポテンシャル障壁に対する宿主構造変化の寄与分に相当する。回転経路では、その積分値は0.02 eVと小さいのに対し、ホッピング経路では0.24 eVと一桁以上大きな値であった。つまり、ホッピング経路に対するポテンシャル障壁が回転経路より高くなる一因に、プロトン周囲の局所構造変化に伴うエネルギー増加が大きいことが明らかとなった。

なお、ポテンシャル障壁への寄与には、近接するO<sup>2-</sup>イオンとの引力的な相互作用やBa<sup>2+</sup>イオンとの静電斥力相互作用などがあり、局所構造変化のみで説明できるものでない。実際、回転経路の鞍点では、第一近接O<sup>2-</sup>イオンとOH結合を形成しているが、ホッピング経路ではふたつのO<sup>2-</sup>イオンに挟まれた水素結合様のOHO結合を形成している<sup>13,14</sup>。つまり、O<sup>2-</sup>イオンとの相互作用という観点では、ホッピング経路の方がエネルギーの利得が大きいことが予想される。

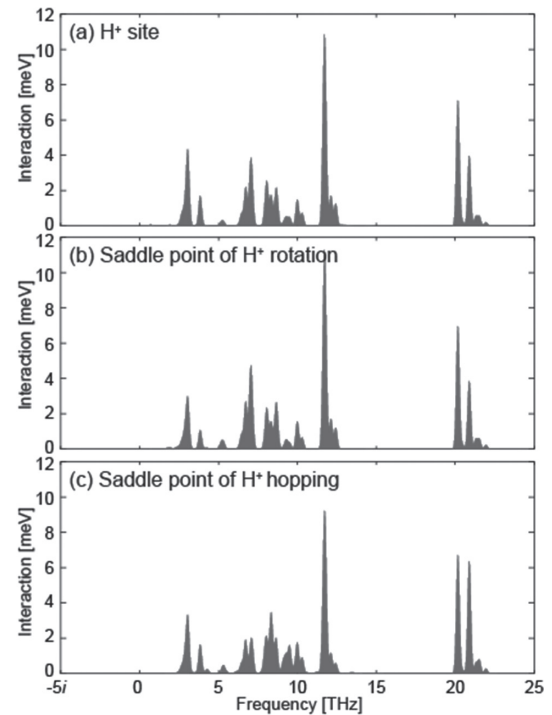


Fig. 3 プロトン-フォノン相互作用 $\Delta E_i$ のスペクトル。(a) H<sup>+</sup>サイト、(b) 回転経路上および(c) ホッピング経路上の鞍点。

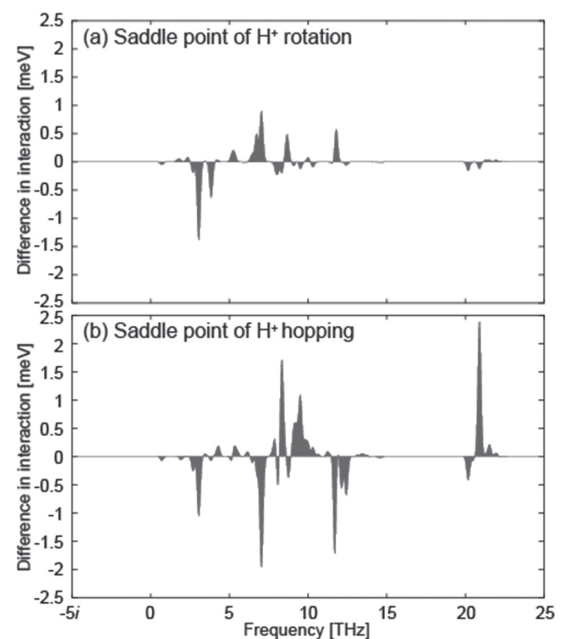


Fig. 4 H<sup>+</sup>サイトの $\Delta E_i$ を基準とした(a) 回転経路および(b) ホッピング経路上の鞍点における相互作用の差異 $\Delta E_{i,\text{saddle}} - \Delta E_{i,\text{site}}$ 。

#### 4. 結論

本研究では、「イオンダイナミクスと伝導イオン周囲における局所フォノンのカップリング」に着目し、両者の相互作用をフォノン解析で定量評価する方法論を確立した。ここでは、燃料電池の電解質材料として期待されるプロトン伝導性酸化物  $\text{BaZrO}_3$  をモデル系に、プロトン伝導と局所フォノンの相互作用評価手法の構築を行った。

まず、 $\text{BaZrO}_3$  中のプロトン伝導機構について、プロトンは主に  $\text{O}^{2-}$  イオン周囲に存在し、その周囲の回転とホッピングを繰り返すことで長距離移動することがわかった。計算で得られたそれらのポテンシャル障壁は、それぞれ、0.17 eV および 0.25 eV であり、ホッピング経路が律速過程であった。

次に、回転およびホッピング過程におけるプロトン周囲の局所構造変化を、フォノン計算で得られた固有振動の分極ベクトルで展開した。その結果、回転経路に比べてホッピング経路の方が局所構造の変化が大きく、それに伴うエネルギーの増分が大きかった。特に、Zr-O 結合の伸縮に帰属される構造変化が大きく、相対的に高いポテンシャル障壁に繋がったと考えられる。

#### 謝辞

本研究は、2017 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 参考文献

- 1) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, 50, 17953 (1994).
- 2) G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, 48, 13115 (1993).
- 3) G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci., 6, 15 (1996).
- 4) G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, 59, 1758 (1999).
- 5) K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, I. Tanaka, K. Matsunaga, and T. Uda, J. Phys. Chem. C, 116, 19117 (2012).
- 6) K. Toyoura and K. Matsunaga, J. Phys. Chem. C, 117, 18006 (2013).
- 7) K. Toyoura, A. Nakamura, and K. Matsunaga, J. Phys. Chem. C, 119, 8480 (2015).
- 8) K. Toyoura, D. Hirano, A. Seko, M. Shiga, A. Kuwabara, M. Karasuyama, K. Shitara, and I. Takeuchi, Phys. Rev. B, 93, 054112 (2016).
- 9) G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, J. Chem. Phys., 113, 9901 (2000).
- 10) G. Henkelman and H. Jónsson, J. Chem. Phys., 113, 9978 (2000).
- 11) A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. B, 78, 134106 (2008).
- 12) A. Togo, and I. Tanaka, Scripta Materialia 108, 1 (2015).
- 13) K. Toyoura, W. Meng, D. Han, and T. Uda, J. Mater. Chem. A, 6, 22721 (2018).
- 14) K. Toyoura, T. Fujii, N. Hatada, D. Han, and T. Uda, J. Phys. Chem. C, 123, 26823 (2019).