

プロトン伝導性固体電解質における計算欠陥化学

—材料探索と根源的理解—

Defect-Chemistry Calculations for Proton-Conducting Solid Electrolytes: Materials Exploration and Fundamental Understanding

Key-words : Protonic ceramic fuel cell, Solid electrolyte, Defect chemistry, First-principles calculation, Machine learning

藤井 進・笠松 秀輔・
山崎 仁丈

Susumu FUJII^{*1}, Shusuke KASAMATSU^{*2} and Yoshihiro YAMAZAKI^{*1}
(*¹Kyushu University, ^{*2}Yamagata University)

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、水素等を燃料として高効率・高耐久に発電可能な電気化学デバイスである。なかでもプロトン (H^+) 伝導性酸化物を固体電解質として用いるものをプロトンセラミック燃料電池 (PCFC) と呼ぶ。酸化物イオン伝導体を用いる従来の SOFC と比べて更なる低温動作化や高効率化が期待されるが、その実現には 200~300 °C で十分なプロトン伝導率 (~10 mS/cm) を示す電解質材料の開発が必要である。その材料探索は、現在ペロブスカイト型構造 ABO_3 を中心として精力的に進められている。

酸化物におけるプロトン伝導性発現の本質は、欠陥が担っている¹⁾ (図1上)。具体的には、(1)アクセプタードーパントの置換型固溶、(2)それに伴う酸化物イオン空孔の形成、(3)湿潤雰囲気下での水酸化物イオン (格子間プロトン) の導入 (水和反応) が必要である。さらに、プロトンがドーパント近傍で局所的に束縛される現象 (プロトントラップ) が知られており²⁾、ドーパントの分布が拡散率に大きく影響する。欠陥化学を精緻に理解しなければ、合理的にプロトン伝導性酸化物を設計・開発することは困難である。

近年、このような複雑な欠陥化学を計算科学的アプローチにより現実的に取り扱うことが可能となった。例えば、スーパーコンピュータを用いれば、プロトンの溶解に関わる欠陥の形成エネルギーを第一原理計算によってハイスループットに評価できる。また、第一

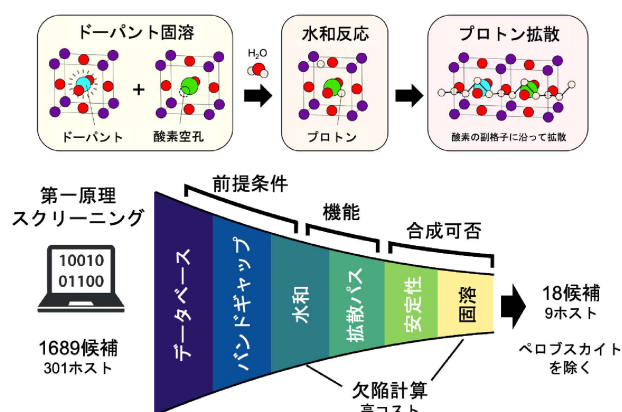


図1 プロトン伝導性の発現機構 (上) と第一原理スクリーニングの概略 (下)。CC-BY4.0 に基づき参考文献3) を元に作製。

原理データに対して機械学習を適用することで、欠陥間相互作用 (会合) や、それに起因する欠陥分布も高精度に解析可能である。これまでの不可能が日進月歩で克服されており、材料設計を加速する計算・機械学習基盤が急速に整備されつつある。

本稿ではその先導的成果として、計算材料科学を活用したプロトン伝導性固体電解質の開発事例をいくつか紹介する。前半では、ハイスループット第一原理欠陥計算による非従来型プロトン伝導性酸化物の探索と発見について取り上げる³⁾。後半では、300~400 °C の中温域で 10 mS/cm を達成した新材料^{4),5)} における欠陥分布とプロトン拡散の機械学習シミュレーションの結果を示す^{5),6)}。最後に、計算科学を用いたプロトン伝導性酸化物設計の今後の展望について総括する。

2. ハイスループット欠陥計算による材料探索

既知の高プロトン伝導性酸化物の多くはペロブスカイト型構造を有しており、それ以外の結晶構造ではプロトン伝導性の報告は稀である⁷⁾。その主因は、前述した欠陥化学に関する要件をすべて満たす酸化物を経験的に選択することが困難なことである。そこで我々は、水和およびドーパント固溶という欠陥計算を取り入れた第一原理スクリーニング (図1下) を実施し、ペロブスカイト構造ではない、非従来型のプロトン伝導性酸化物の発見を試みた³⁾。

計算対象は無機結晶構造データベース ICSD⁸⁾ に含まれる立方晶酸化物とした。ドーパントはホストカチオンより価数が1小さく、イオン半径差が30%以内のものとする。全部で約 23000 のホストドーパントの組合せが存在する。これらのうち、遷移金属を含まない非固溶系に対象を限定すると、組合せは 1689 まで絞られる。それらすべてでドーパント固溶の計算をす

ることは（少なくとも研究当時は）非現実的であったため、ホスト化合物の性質に基づくスクリーニングから開始した。具体的には、電解質として十分なバンドギャップを持つこと、酸化物イオン空孔が存在する場合に水和可能なこと（水和エネルギーが十分に負であること）、そしてプロトンの拡散パスが形成されうることを調べた。水和エネルギーを評価する際には、結晶構造からプロトンが存在しうる位置を自動的に同定し、それらすべてのサイトでのエネルギーを評価した。拡散パスの形成可否は、同定されたプロトンサイト間の距離とエネルギー差から簡易的に推定した。その結果、既知のプロトン伝導体であるペロブスカイトやパイロクロアその他、スピネル⁹⁾やBiを含む複雑な結晶構造が候補として残った。空孔が存在すれば水和可能な化合物は多く存在したが、プロトン拡散パスを形成可能な候補は非常に少なかった。残ったホストの数は、非ペロブスカイト・ペロブスカイトともに20であった。

残ったホストドーパントの組合せすべてに対して、状態図の生成およびドーパントの固溶エネルギーの計算を実施した。低い固溶エネルギーが得られた組合せを抜粋して図2に示している。濃灰のバーは典型的なプロトン伝導体であるBaZrO₃の結果であり、60%という高い固溶限を示すSc⁴⁾で最も固溶エネルギーが低くなった。固溶限が15%前後のAlやGaでは固溶エネルギーが高くなっていることから、欠陥計算の有用性が示唆される。固溶エネルギーによってスピネル構造の多くも除外され、最終的にSillenite型のPb添加Bi₁₂SiO₂₀やEulytite型のSr添加Bi₄Ge₃O₁₂が候補として残った。これら2つの化合物を実際に合成したところ、ドーパントが固溶し、かつプロトン伝導性を示すことが証明された。特にPb添加Bi₁₂SiO₂₀は結晶構造・構成元素の両観点で世界初のプロトン伝導体である。通常は選択されない構造や組成の探索が、計算欠陥化学によって加速できることを示す好例となった。なぜこれらが優れた性質を示すのかについては、元論文の機械学習を用いた解析を参照されたい。

このような欠陥計算は、非ペロブスカイトの探索だけでなく、ペロブスカイトの探索にも威力を発揮する。最近我々は、BaZrO₃、BaSnO₃、BaTiO₃といったBa系ペロブスカイトのBサイト（Zr, Sn, Ti）にScを高濃度に置換させることで、300~400℃の中温域で10 mS/cmを達成した^{4),5)}。これらの系に対してScの固溶エネルギーを計算したところ、固溶エネルギーが小さくなるほど実験的な固溶限が大きくなることが示された（図3左）。また、ドーパントの固溶エネルギーはホスト化合物の体積弾性率に依存しており、体積弾

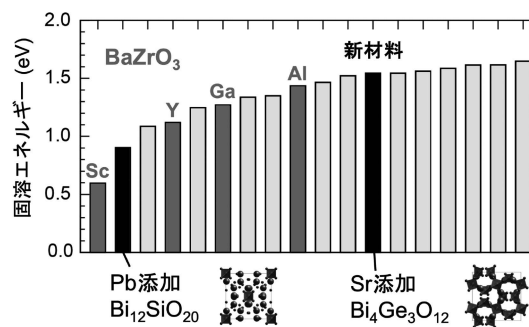


図2 スクリーニングで低固溶エネルギーを示した組成の一部。

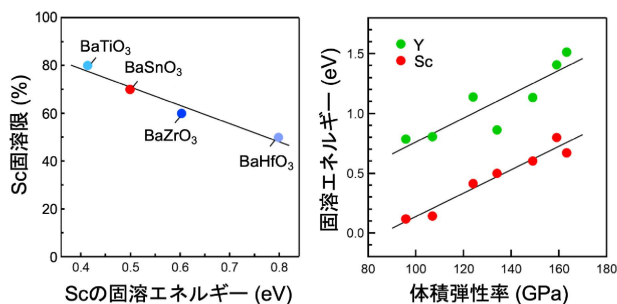


図3 ペロブスカイトにおける固溶エネルギー。CC-BY4.0に基づき参考文献5)を元に作製。

性率が小さいほど固溶エネルギーが低下、つまり固溶限が大きくなることがわかった（図3右）。ドーパント種によって大小関係は異なるものの、低体積弾性率で固溶エネルギーが低くなる傾向はScだけでなくYでも共通して見られた。Ba系ペロブスカイトにおいて、格子の「柔らかさ」が結晶中への欠陥の取り込みにおいて有利に働くことを示唆している。

以上のように、欠陥は酸化物でのプロトン伝導性発現に本質的に関わっており、それを計算科学によって取り扱うことが、合理的な材料設計に繋がる。ただし、上記のスクリーニングにおいては計算コストの都合上、希薄濃度下、つまり孤立した欠陥の性質を元に合成可能性や伝導性を議論している。しかし実際にはドーパント添加量は20~80%にも及ぶため、欠陥間相互作用や欠陥分布を無視しては材料特性を正確に議論することは出来ない。次項では、そのような「複雑さ」を現実的に扱う計算的枠組みについて紹介する。

3. プロトン伝導性ペロブスカイトの高濃度欠陥化学

まず、プロトン伝導度を決定づける主要な要因の1つである水和（プロトン導入）反応活性の解析について述べる。原理的には、第一原理計算による水和反応エネルギーの評価を通して、材料ごとの水和活性の違いをとらえることができる。しかしながら、高濃度に

ドーパントが固溶した場合は、水和反応前後でどのような酸素空孔、ドーパント、およびプロトンの配置が妥当であるかは自明でなく、実験に対応した水和エネルギーの評価は非常に困難である。例えば、ペロブスカイトのBサイトを27個、酸素サイトを81個含む計算モデルを用意し、Bサイトに置換固溶するScを16個、酸素空孔を8個配置するときの場合の数は単純計算で 7×10^{16} 通りにも及ぶ。ここにプロトンが導入されていくと、場合の数はさらに膨らんでいく。焼結温度帯では、エントロピーの影響による配置の不規則化と、イオン欠陥間の会合効果が競合するため、完全にランダムな配置にはならず、さりとて最安定配置のみを探索して解析すればよいということにもならないことが想定される。すべての場合の数を尽くすことも当然不可能である。そこで我々は、熱平衡状態において妥当な配置を重点サンプリングするレプリカ交換モンテカルロ (RXMC) 法によって、計算しなければならない配置を減らすことを考えた。それでも第一原理計算で十分な数の計算をこなすことは困難であるため、配置ごとのエネルギーを高速に予測するニューラルネットワークモデルを限られた第一原理計算データをもとに学習し、RXMC法と組み合わせるフレームワーク abICS を開発した¹⁰⁾。これによって、1000万通りの温度依存配置サンプリングを数日で実行できるようになり、十分な統計精度が得られるようになった。

abICSの適用例として、22 atomic% Sc置換BaZrO₃に対する水和挙動の解析を紹介する⁶⁾。焼結、およびそのあとの水和挙動をシミュレーションするため、まずは焼結温度(約1600℃)の熱平衡状態におけるドーパント配置を計算した。そして、焼結温度以下ではドーパント配置は凍結するとみなし、水和反応が進行する800℃以下での酸素空孔およびプロトン配置の水和量・温度依存性を計算した。図4に、酸素空孔分布の温度依存性の計算結果を示す。低温ではScイオン2つに挟まれたサイトを酸素空孔が優先的に占有するが、温度上昇に伴って、幅広いサイトに分布するようになる。この酸素空孔分布の温度依存性を考慮し、どの酸素空孔サイトから優先的に水和が進行するかを解析したところ、Scイオン1つに隣接する酸素空孔への水和が優先的に起こり、その後Scイオン2つに挟まれたサイトへの水和が進行することがわかった(図5)。単純な水和エネルギーの解析ではZrイオン2つに挟まれたサイトへの水和活性が最も高いとされていたが¹¹⁾、今回の有限温度の統計熱力学計算で、そのような酸素空孔サイトはそもそもほとんど存在しないということが明らかになった。つまり、Sc同士が隣接

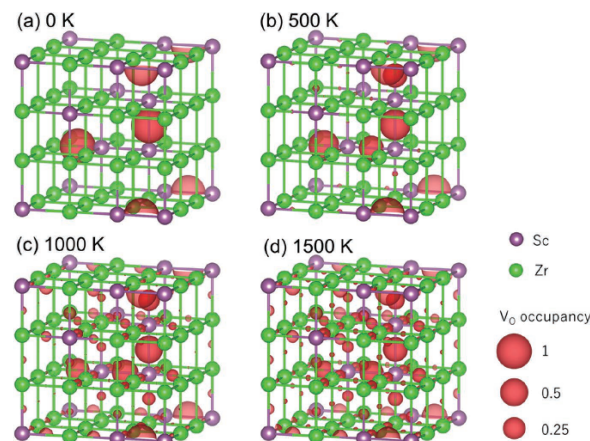


図4 Sc置換BaZrO₃における酸素空孔配置の温度依存性。Baは見やすさを考慮して表示していない。The American Chemical Societyの許可を得て、参考文献6)を元に作製。

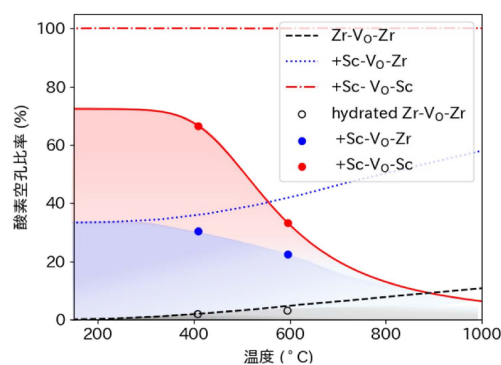


図5 Sc置換BaZrO₃における酸素空孔の環境比率の温度依存性(線)と、各環境に対する水和量(点)の積み上げプロット。

しづらいようなプロセス設計ができれば、水和活性が向上することが予見できる。

最後に、プロトン拡散係数の解析についても紹介したい。すでに述べたとおり、プロトントラップ現象により、キャリアが導入できても伝導度が低下してしまう現象が多く、ペロブスカイト酸化物で見られる。一方、我々はSc置換をした場合に、ドーパント濃度を増加しても固溶限まで単調に伝導度が上昇することを見出しており、中温域での10 mS/cmの達成につなげている。その微視的メカニズムを解明するため、abICSでドーパント配置を決定した後、分子動力学計算でプロトン拡散ダイナミクスを追跡した⁵⁾。分子動力学計算を実行するのに必要な原子間力の計算は、第一原理計算を再現するように訓練した機械学習ポテンシャルを用いた。まず実験で得られる拡散係数の温度依存性をよく再現できることを確認し、その上でプロトンの分布を解析した。その結果、ScO₆八面体近傍にプロトンは確かに「トラップ」されているが、ScO₆

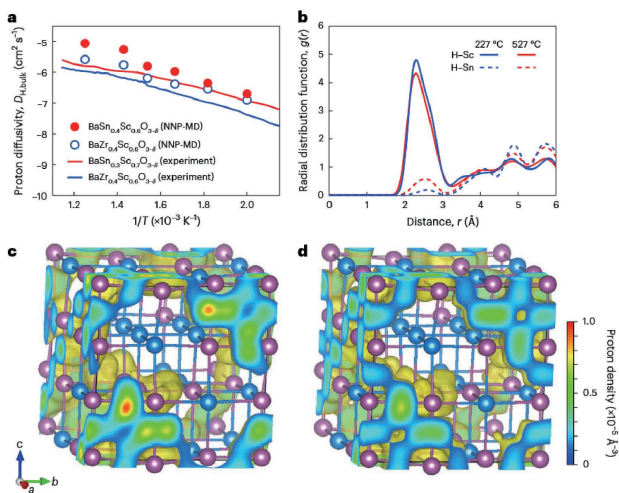


図6 Sc 置換 BaSnO₃ の (a) プロトン拡散係数, (b) 2 体分布関数, および 227 °C と 527 °C におけるプロトン分布 (c, d). CC-BY4.0 に基づき参考文献 5) より引用。

八面体同士が結晶中で連結することで長距離拡散可能な伝導経路が形成されていることが確認できた (図6)。ドーパントの配置が拡散経路の形成に直結しており、拡散係数を決定づける上でもドーパントの分布が本質的な役割を担うことが分かるだろう。

4. おわりに

本稿では、計算欠陥化学によるプロトン伝導性固体電解質の探索や機能発現メカニズムの解明に関する研究成果を紹介した。前半で示したように、基礎的な欠陥計算であれば、さまざまな物質を対象にハイスループットに実施することができる。また、後半で示したように、特定の系に対して会合やエントロピーを考慮した欠陥分布を解明し、現実的なプロトン拡散メカニズムを解明することも出来る。今回紹介した研究で、格子の柔らかさによる固溶限の増加や高濃度ドーパント添加による長距離拡散経路の形成が明らかになったが、このような知見を次のスクリーニングに取り込めば、更なる材料探索の加速が期待できる。また、ここ一年ほどのユニバーサルな機械学習ポテンシャルの発展は凄まじく、第一原理計算と遜色ない精度を達成している (Matbench Discovery¹²⁾ 等を参照)。このような先端的な計算科学技術を積極活用すれば、固体中の欠陥化学および機能の解明が飛躍的に進展するであろう。

謝辞 本稿で紹介した研究は、九州大学の兵頭潤次准教授、ファインセラミックスセンターの桑原彰秀主席研究員ら、多くの方々との共同研究により実施されました。また、本研究を進めるにあたり、JST CREST (JPMJCR18J3), GteX (JPMJGX23H0, JPMJGX23H7), FOREST (JPMJFR2037, JPMJFR235X), 科研費 (JP19K15287, JP22H04914) 等の支援を受けました。また、計算の一部は、スーパーコンピュータ「富岳」

(hp220177, hp230205) および東京大学物性研究所スーパーコンピュータ共同利用の資源の提供を受け、実施されました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) S. Fujii, J. Hyodo, K. Shitara, A. Kuwabara, S. Kasamatsu and Y. Yamazaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **25**[1], 2416383 (2024).
- 2) Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey and S. M. Haile, *Nat. Mater.*, **12**, 647 (2013).
- 3) S. Fujii, Y. Shimizu, J. Hyodo, A. Kuwabara and Y. Yamazaki, *Adv. Energy Mater.*, **13**[39], 2301892 (2023).
- 4) J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama and Y. Yamazaki, *Adv. Energy Mater.*, **10**[25], 2000213 (2020).
- 5) K. Tsujikawa, J. Hyodo, S. Fujii, K. Takahashi, Y. Tomita, N. Shi, Y. Murakami, S. Kasamatsu and Y. Yamazaki, *Nat. Mater.*, published online (2025).
- 6) K. Hoshino, S. Kasamatsu, J. Hyodo, K. Yamamoto, H. Setoyama, T. Okajima and Y. Yamazaki, *Chem. Mater.*, **35**[6], 2289 (2023).
- 7) S. Fop, *J. Mater. Chem. A*, **9**[35], 18836 (2021).
- 8) D. Zagorac, M. Müller, S. Ruehl, J. Zagorac and S. Rehme, *J. Appl. Crystallogr.*, **52**, 918 (2019).
- 9) S. Yoshida, S. Fujii and M. Yoshiya, *J. Phys. Chem. C*, **129**[17], 8030 (2025).
- 10) S. Kasamatsu, Y. Motoyama, K. Yoshimi and T. Aoyama, *Sci. Technol. Adv. Mater. Meth.*, **3**[1], 2284128 (2023).
- 11) H. Takahashi, I. Yashima, K. Amezawa, K. Eguchi, H. Matsumoto, H. Takamura and S. Yamaguchi, *Chem. Mater.*, **29**[4], 1518 (2017).
- 12) J. Riebesell, R. E. A. Goodall, P. Benner, Y. Chiang, B. Deng, G. Ceder, M. Asta, A. A. Lee, A. Jain and K. A. Persson, *Nat. Mach. Intell.*, **7**, 836 (2025).

筆 者 紹 介



藤井 進 (ふじい すすむ)

九州大学大学院工学研究院材料工学部門・准教授。2018 年大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻博士後期課程修了。ファインセラミックスセンター・研究員、大阪大学・助教等を経て、2024 年より現職。専門：計算材料科学、格子欠陥科学
[連絡先] 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 九州大学大学院工学研究院材料工学部門
E-mail : fujii.susumu.878@m.kyushu-u.ac.jp



笠松 秀輔 (かさまつ しゅうすけ)

山形大学学術研究院 (理学部担当)・准教授。2012 年東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻博士課程修了。東京大学物性研究所・助教、山形大学・助教等を経て、2022 年より現職。専門：計算物質科学、統計熱力学計算、固体イオニクス
[連絡先] 〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12 山形大学理学部
E-mail : kasamatsu@sci.kj.yamagata-u.ac.jp



山崎 仁丈 (やまざき よしひろ)

九州大学エネルギー研究教育機構・教授。2004 年東北大学にて博士 (工学) を取得。東北大学・助教、カルフォルニア工科大学・上級博士研究員等を経て、2014 年より現職。専門：材料科学
[連絡先] 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 九州大学エネルギー研究教育機構
E-mail : yamazaki.yoshihiro.105@m.kyushu-u.ac.jp