

課題名(タイトル): 第一原理分子動力学法を用いたヒドリドイオン伝導体の研究

利用者氏名:

○春山 潤(1)

理研における所属研究室名:

(1) 開拓研究本部 小林固体化学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的

負電荷を持った水素であるヒドリド (H^-) が固体内で拡散し、伝導に寄与するかどうかは固体イオニクス分野における長年の未解決問題であった。2016 年に全固体セルを用いた放電試験から La_2LiHO_3 の固体電解質としての機能およびキャリアが H^- であることが示され、固体内ヒドリド伝導現象の存在が立証された。[G. Kobayashi, *Science* **351**, 1314 (2016).] それ以降、水素を利用した新たな電気化学デバイスへの応用に向け、ヒドリドイオン伝導体の物質開発が活発に行われている。近年報告された $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ (BLHO) は、300 °C 付近での構造相転移後のイオン伝導率が $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ に達することから、中温域での固体電解質応用が期待される。[F. Takeiri, *Nat. Mater.* **21**, 325 (2022).] しかしながら H^- 伝導のメカニズムには不明点が多く、高伝導性の起源は十分に明らかになっていない。本課題では BLHO やその他の H^- 伝導体の固体内拡散機構を計算科学的に調べることが目的である。

固体内拡散を扱うには分子動力学法(MD)によるシミュレーションが有効であり、力場として第一原理電子状態計算の結果を採用することが望ましい。近年急速に発展している機械学習により第一原理計算で得られるポテンシャルを用いて力場を作成できるようになり、計算負荷の問題がかなり解消された。今年度課題では H^- 伝導体の研究に至るための機械学習力場の作成と MD でどこまで実験の拡散現象を再現できるかに主題を置いて準備を進めた。具体的にはヨウ化銀($\alpha\text{-AgI}$) やフッ化鉛($\beta\text{-PbF}_2$) などのよく研究された歴史を持つ従来型の超イオン伝導体について調べ、イオン伝導度の非アレニウスの振る舞い [C. E. Derrington, *Nat. Phys. Sci.* **246**, 44 (1973).] に特に着目して研究を進めた。

2. 具体的な利用内容、計算方法

イオン伝導度の温度依存性を潜在的に扱える方法論として MD 法を用いる。しかしながら従来型の古典力場ではイオン伝導度の非アレニウスの振る舞いを定量的に再現することは難しい。[J. D. Lopez, J. E. Diosa,

and H. Correa, *Ionics* **25**, 5383 (2019).] 本課題では原子間相互作用を表す力場に第一原理電子状態(DFT)計算の情報を取り込んだ機械学習力場(MLFF)を作成した。図 1 に $\alpha\text{-AgI}$, $\beta\text{-PbF}_2$ の結晶構造を示すが、MD 用の計算セルとして $\alpha\text{-AgI}$ の $4\times 4\times 4$ セル (256 原子) と $\beta\text{-PbF}_2$ の $3\times 3\times 3$ セル (324 原子) を使用し、MD シミュレーション中 (温度 700–1000 K で時間 60 ps 程度) のエネルギー・力・応力から on-the-fly 法を使用して MLFF を生成した。[G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996); R. Jinnouchi, J. Lahnsteiner, F. Karsai, G. Kresse, and M. Bokdam, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 225701 (2019).] 精度検証として MLFF-MD と DFT-MD で求めた 2 体分布関数を比較したところほぼ同一の結果が得られた。上記作成した MLFF を用いた MD 計算を、Nosé-Hoover 熱浴による温度制御条件下で数十 ns (時間刻み 2.5–5 fs, 10^6 ステップ程度) 行い、得られた軌跡・内部エネルギーの解析から拡散係数や比熱などの温度依存性を求めた。

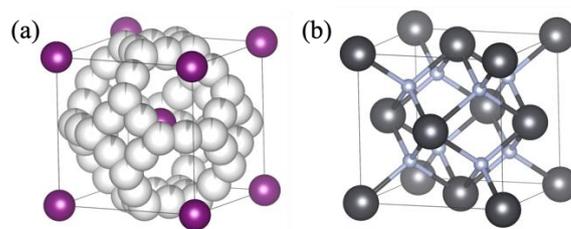


図1. (a) $\alpha\text{-AgI}$ と(b) $\beta\text{-PbF}_2$ の結晶構造。灰色、紫、黒、空色の丸はそれぞれAg, I, Pb, F原子を表す。Agは平均構造としてIの周りに分布する。

3. 結果

$\alpha\text{-AgI}$ における MLFF-MD の軌跡から平均二乗変位を計算し、Ag の自己拡散係数を求めた結果を図 2 に示す。MLFF-MD は実験値を過大評価するが、かなり実験に近い値を出している。またフィッティングから活性化エネルギーを導くと、MLFF-MD では 0.094 eV と求められ、実験の 0.095 eV という値と定量的に一致し、拡散係数の温度依存性については再現可能であった。

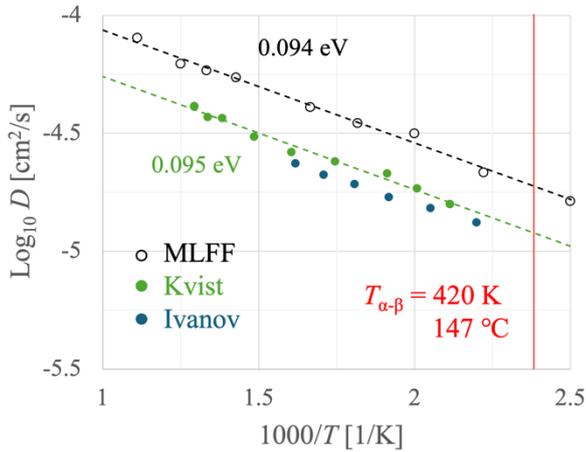


図2. α -AgI中のAgの自己拡散係数と逆温度の関係。先行研究の実験値(Kvist, Ivanov)を色付きで示す。赤線は低温の β 相への転移温度。黒・緑線に対応する活性化エネルギーが図中の数値である。

β -PbF₂ の MLFF-MD 計算による軌跡の平均二乗変位から得られた F の自己拡散係数を図 3 (a) に示す。その温度依存性から高温・低温領域(800–1100 K・600–700 K)では見かけの活性化エネルギーが 0.27・0.94 eV とそれぞれ求まり、実験で観測されている非アレニウスの振る舞いを再現した。さらにイオン伝導度の測定値から Nernst-Einstein 式を用いて拡散係数を求めると計算値と良好な一致を示したが、特に Benz の値 [R. Benz, *Z Physik Chem (NF)* **95**, 25 (1975).] とは定量的に一致した。また図 3 (b) に MLFF-MD 計算による内部エネルギーから比熱を求めた結果を示す。比熱の計算値は 700 K において 145 J K⁻¹ mol⁻¹ のピークを持ち、実験の比熱異常 (720 K でピーク値 160 J K⁻¹ mol⁻¹ [L.M. Volodkovich, G.S. Petrov, R.A. Vecher, and A.A. Vecher, *Thermochimica Acta* **88**, 497 (1985).]) について良く再現した。この比熱の振る舞いから高次相転移が非アレニウス性を引き起こすメカニズムであると考えられ、その有力な候補は F イオンのアンチフレンケル欠陥濃度の増加に伴う order/disorder 転移である。相転移に伴い欠陥濃度が飽和(disorder 状態が自由エネルギー的に安定になる)し、欠陥生成に伴う活性化エネルギーが不要となり非アレニウスの振る舞いが起きると現時点で考察している。この見方を補強するため MD 計算による軌跡から欠陥濃度の温度依存性についての解析を進行中であり、来年度課題ではその結果について議論したい。

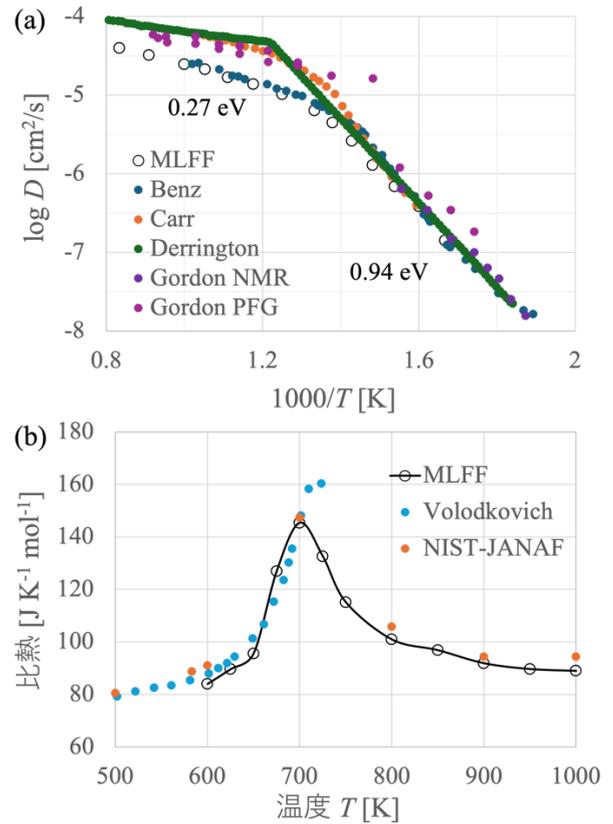


図3. (a) β -PbF₂中のFの自己拡散係数と逆温度関係。高温・低温の活性化エネルギーが図中の数値。(b) β -PbF₂の比熱。先行研究の実験値を色付きで示す。

4. まとめ

従来型の超イオン伝導体であるヨウ化銀(α -AgI) とフッ化鉛(β -PbF₂) について固体内拡散の分子動力学シミュレーションを行った。第一原理電子状態計算から機械学習した力場を用いることで、実験の拡散係数・比熱を定量的に再現することができた。 β -PbF₂の比熱からは高次の相転移挙動が得られ、非アレニウスの拡散係数の振る舞いとの関係性が示唆された。

5. 今後の計画・展望

今後は高次相転移の微視的な起源について解析を進めるとともに、ヒドリドイオン伝導体についても拡散シミュレーションを行う。さらに実験との比較によって議論を進め、Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9}の構造相転移後の拡散現象、具体的には活性化エネルギーがほぼ 0 になる挙動について議論を進めていく。

2024 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

Jun Haruyama, Fumitaka Takeiri, Genki Kobayashi, and Osamu Sugino, First-Principles Molecular Dynamics Analysis of Hydride-Ion Diffusion in $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$, *PRiME 2024*, Honolulu, Hawaii, 2024.

春山潤, 杉野修, 小林玄器, 第一原理機械学習力場と分子動力学法を用いた $\beta\text{-PbF}_2$ の拡散挙動解析, 第 50 回固体イオニクス討論会, 千里ライフサイエンスセンター, 大阪, 2024.

【ポスター発表】

春山潤, 杉野修, 小林玄器, 第一原理機械学習力場と分子動力学法を用いた PbF_2 の拡散係数・相転移の解析(ポスター), 第 18 回固体イオニクスセミナー, 筑波山ホテル青木屋, つくば, 2024.