

材料シミュレーション・多変量解析・遺伝的アルゴリズムによるペロブスカイト型酸化物の酸素拡散機構の解析

Oxygen Diffusion in Perovskite-type Oxides by Using Materials Simulation, Multivariate Analyses and Genetic Algorithm

中山 将伸^{*1-4}、中村 友昭^{*1}、大城 隆之^{*1}、西井 克弥^{*1}、渡邊 健太郎^{*1}、伊藤 孝憲^{*5}

Masanobu Nakayama^{*1-4}, Tomoaki Nakamura^{*1}, Takayuki Ohshiro^{*1}, Katsuya Nishi^{*1}, Kentaro Watanabe^{*1}, Takanori Itoh^{*5}

^{*1}名古屋工業大学 大学院工学研究科 環境セラミックス分野

Department of Advanced Ceramics, Nagoya Institute of Technology

^{*2}京都大学 触媒・電池元素戦略拠点（ESICB）

Element Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University

^{*3}物質・材料研究機構（NIMS）ナノ材料科学環境拠点（GREEN）

Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science (GREEN),

National Institute for Materials Science (NIMS)

^{*4}物質・材料研究機構（NIMS）、統合型材料開発・情報基盤部門（MaDIS）、情報統合型物質・材料研究拠点（CMI²）

Center for Materials Research by Information Integration (CMI²), Research and Services Division of Materials Data and Integrated System (MaDIS), National Institute for Materials Science (NIMS)

^{*5}(株)日産アーク デバイス解析部 デバイス解析室

Device Analysis Laboratory, Device Analysis Department, Nissan Arc, LTD.

概要:中温作動固体酸化物形燃料電池(Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC))は、材料選択性・長期耐久性の観点で高温作動 SOFC に比べ有利なことから、材料研究が活発に進められている。そのなかでカソード(空気極) 材料には、酸化物イオンと電子の混合導電性が必要であり、特に酸化物イオン導電性の改良が求められている。この中で、比較的高いイオン導電性と作動時の熱膨張特性などの実用的な観点で注目される材料として、組成式 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) で表されるペロブスカイト型酸化物材料がある。このような優れた酸素の拡散などの物性を有する材料に対して、第一原理計算は電子・原子レベルからの機能発現メカニズム解析をすることで材料設計のための有用な情報をもたらすと期待できる。しかしながら LSCF6428 という複雑な組成式に由来する巨大なイオン配置自由度により実験で得られるマクロな物性値との対応関係を得ることは難しい。本研究では、多変量解析 Partial Least Square (PLS) 法を用いたイオン間相互作用パラメーター抽出とキネティック・モンテカルロ (kinetic Monte Carlo (kMC)) 計算を活用して原子レベルでの相互作用からマクロ物性にいたるマルチスケール計算を実行した結果を報告する。また kMC 計算と遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm (GA)) を組み合わせ、仮想的にカチオン配列を最適化することを試みた。

Abstract :Research and development of intermediate-temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) is vital owing to expectation for wider selection of consisting materials and longer durability than high temperature type SOFC. Mixed oxide ion and electron conduction is required for cathode materials in IT-SOFC, and, in particular, improvement of oxide ion conductivity is regarded as a key factor for the development of IT-SOFC. Perovskite-type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) is one of the candidate materials for cathode due to high conductivity and excellent thermal properties. First-principles calculations based on density functional theory (DFT) is expected to offer variable inputs for materials design through electronic/atomistic level analyses. However, rather complicated composition of LSCF6428 prevent from obtaining macroscopic properties, which also prevent from comparing with experimental results. To overcome, we demonstrate in this study multiscale calculation by using

combined first-principles DFT and kinetic Monte Carlo (kMC) techniques. The parameters of kMC is extracted from DFT results using partial least square (PLS) method. In addition, genetic algorithm (GA) is used to find the best cation arrangement that show the highest ionic conductivity.

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Perovskite, Density Functional Theory (DFT), Multivariate analysis, Genetic Algorithm (GA)

1. はじめに

近年、地球温暖化に伴う温室効果ガス排出量増加や原発稼働率の低下に伴う火力発電によるエネルギー供給増加への懸念から化石燃料の使用量を削減できる効率的なエネルギー変換システムの開発が望まれている。その候補の一つに燃料電池が挙げられ、車載用から大型の定置型発電用のものまで、様々な用途への応用が期待されている。

中でも作動温度域が800~1000℃である固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) は単体での発電効率が45~55%と非常に高く、定置発電システムとして注目されている。但し、SOFCは作動温度が高いが故に以下のような材料選択性に関わるデメリットを内包している。一つはデバイスの周辺材料が高い耐熱性・耐熱衝撃性を持ち、高温で強度を維持できる材料に限られる問題、更にもう一つは、セル内部の電極 / 電解質界面で反応が生起しないような材料選択が必要になる点である。このような問題を解消するため、SOFCの作動温度域を低下させることができて望まれている。特に、家庭用定置電源として使用する場合600~700℃という従来のSOFCよりも低い温度域での作動が求められており、このような温度域で作動するSOFCは中温作動型固体酸化物形燃料電池 (Intermediate Temperature SOFC : IT-SOFC) と呼ばれている¹⁾。

以上のような背景からIT-SOFCを実現させるための研究・開発が活発に進められているが、燃料電池の電気化学反応において、空気極における反応が大きな影響を与えることが知られている²⁾⁻⁵⁾。その空気極材料としてはペロブスカイト型酸化物の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) が注目されている。特に $x = 0.6$, $y = 0.8$ に対応する組成、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF 6428) はIT-SOFC使用温度域において周辺部材との体積膨張率が一致するため耐久性に優れることから、現在において代表的な実用材料として認識されている⁶⁾。

LSCF 6428は機械特性以外にも、高い電子と酸化物イオンの伝導性を持つ点で注目されている。図1は過去に候補材料として研究された LaMnO_3 系材料とLSCF 6428系材料における燃料電池空気極での反応機構の違いをイメージ化した図である。空気極における電荷移動反応は3つの相

が関与する、

O_2 (気体) + 4 e^- (空気極) $\rightarrow 2\text{O}^{2-}$ (固体電解質) で表現される。このため、 LaMnO_3 系材料(図1(a))では気相・空気極・固体電解質の3相が共存する三相界面という限定された空間で反応が進行するが、LSCF系材料など(図1(b))では、空気極バルク中の高い酸化物イオン導電性により、空気極の粒子表面全体を反応場として利用することが可能になり、中低温での動作が可能になっている。しかし、燃料電池の動作温度を更に低温にしようとすると、空気極材料における酸化物イオン伝導性は不十分となるため、更にイオン導電性能を改善することが求められている。

高い酸化物イオン導電性を有する材料の探索は、これまで実験的試行錯誤に基づくアプローチで主に行われてきて

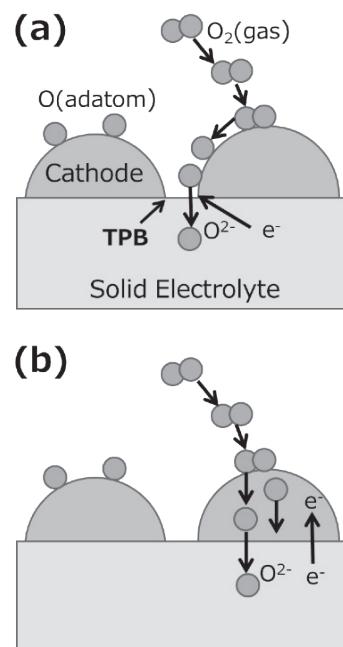


図1 空気極における電荷移動反応の模式図

(a) LaMnO_3 系空気極材料では3相が共存する界面(TPB)で、(b) LSCFなどでは空気極内での電子・イオン混合性により空気極 | 固体電解質粒子の接触面全体で反応が進行する。

Fig. 1 Schematic figure of charge-transfer reaction at cathode. (a) the reaction occurs at the triple phase boundary (TPB), consisting of gas, cathode, and solid electrolyte phase, for LaMnO_3 -type cathode, whereas (b) the reaction proceeds at the contact area between cathode and solid electrolytes due to volumetric mixed electron and oxide ion conduction.

た。一方で、実験に代わるイオン伝導性を評価・検討するツールとして、近年は第一原理計算などの高精度材料シミュレーション技法が急速に発展している。たとえば、Nudged Elastic Band (NEB) 法や分子動力学法などの技法が広く利用されているが、これらの計算手法は比較的計算コストが高い(計算時間や計算機の資源利用量が大きい)問題を抱えている⁷⁾。一方で、計算によって求まる材料物性の精度は高く実験値によく対応する(例えば、結晶構造パラメーター、反応熱、機械的特性、イオン伝導の活性化エネルギーなど)⁸⁾。しかし、LSCF6428のような材料の酸化物イオン伝導メカニズムについては、実用材料として注目されているにも関わらず第一原理計算等による研究は限定的である⁹⁾。これは、LSCF6428材料の組成複雑性が一つの要因になっている。組成式からも明瞭なように、この材料ではペロブスカイトAサイトにLa、Srが6:4、BサイトにCo、Feが2:8のモル比で配列するため、考えられるカチオン配列が無数にあり、また欠陥生成やイオンの伝導などを原子・格子レベルで検討すると局所環境の多様性(たとえば、欠陥サイト周辺に近接するカチオン種の分布などの配置自由度)が、適切な計算モデルを構築する足かせとなっている。

そこで、本研究ではLSCF6428材料について、特にイオン導電性と関連する欠陥生成反応と酸化物イオン伝導機構について第一原理計算による評価に加えて、複雑な情報を解析するために用いられる多変量解析を組み合わせて、イオン伝導を制御する因子を抽出することを試みた。

2. 計算手法

本研究で用いた計算手法は特に断りのない限り以下の通りである。第一原理計算は、平面波基底密度汎関数法パッケージVASP^{10), 11)}を採用し、結晶内ポテンシャル形状に対して近似を施さない全電子法の一つであるProjector Augmented Wave (PAW) 法¹²⁾を用いた。PAW法は、全電子計算の波動関数を参照しながら、化学結合に最も寄与する各原子の価電子の波動関数のみを計算するという効率化を行っている。既報を参照し、交換相関相互作用ポテンシャルにはGeneralized Gradient Approximation(GGA)のうちPerdew, Burke, Ernzerhof (PBE)が提案したものを探用した^{13), 14)}。スピン分極を考慮し、八面体結晶場にある遷移金属Fe、Coについてはhigh-spinおよびlow-spinまたはintermediate-spin状態をそれぞれ初期値として計算を実施した。なお、Co、Feのような3d遷移金属は、酸化物において局在化した電子構造を形成することが多いため、GGA+U法などについても検討すべきである。しかし、

通常の緩和構造計算では局在化した電子の最適配列を計算することが困難であり、後述の欠陥生成エネルギーとイオンのホッピングエネルギーの見積もり誤差が大きくなる可能性がある。本研究では多数のカチオン配列を扱うことから、計算コスト等を考慮しGGA法を用いた計算を行った。

酸素空孔のないLSCF6428材料の計算は、Itoらがシンクロトロン放射光XRD測定のRietveld解析による構造精密化結果¹⁵⁾(菱面体晶系 空間群 R $\bar{3}c$)を初期構造として入力した。この格子を超構造として格子定数a、b、cが10 Å以上になるように拡張した。(計算セルの組成はLa₁₄Sr₁₀Co₅Fe₁₉O₇₂である。) なお、カチオンの配列はLSCF6428の組成になるように乱数により複数(6つ)のモデルを作成した。この6つのモデルに対して第一原理計算で得られた電子トータルエネルギーの差は、最大13 meV/ABO₃、標準偏差5 meV/ABO₃であり、カチオン配列の差異によるエネルギー差は十分小さいことを確認した(表1)。

表1 ランダムにカチオン配列させた6つのLSCF6428材料に関するトータルエネルギーの比較。最安定構造を0として比較している。

Table 1 Comparison of total energies among 6 LSCF6428 structure models those cationic arrangements are randomly assigned.

Index#	E _{total} -E _{min} /per ABO ₃ [eV]
01	0.000
02	0.006
03	0.012
04	0.004
05	0.004
06	0.013

3. 酸素空孔生成エネルギー

LSCF6428材料における酸化物イオン伝導のキャリアは酸素空孔であることが知られている。そこで、第2節で述べた酸素空孔のない構造モデル(La₁₄Sr₁₀Co₅Fe₁₉O₇₂)6つに対して、1モデル当たり3カ所ランダムに抽出した酸化物イオンに対して空孔を一つずつ導入した。(計18欠陥構造モデル)空孔生成エネルギーE_{vac}は下記のように示すことができる⁸⁾。

$$E_{vac} = E(\text{La}_{14}\text{Sr}_{10}\text{Co}_5\text{Fe}_{19}\text{O}_{71}) + 1/2E(\text{O}_2) - E(\text{La}_{14}\text{Sr}_{10}\text{Co}_5\text{Fe}_{19}\text{O}_{72}) \quad (1)$$

ここで、E(X)は組成Xに対して第一原理計算で求めた電子トータルエネルギーに対応する。E(O₂)は気相の酸

素分子のエネルギーであり、今回の計算では一辺 2 nm の立方体セル中に酸素原子二つを距離が 1.2 Å 程度になるように配置し、第一原理計算により構造緩和計算を行った結果を用いた。表 2 は、18 の酸素空孔生成モデルに対する欠陥生成エネルギー値を示している。得られた結果によれば、一つの酸素欠陥が生成する最大エネルギー差は 0.35 eV となり、標準偏差は 0.11 eV となった。この結果から、酸素空孔は生成サイトによって大きくエネルギー値が変化することが分かった。このような酸素空孔生成エネルギーのサイト依存性に関するメカニズムを考慮するため、空孔サイト周囲のカチオン配列に注目した。図 2 は酸素周囲のカチオンの配位環境を示している。中心の酸素に対して、第 1 近接（約 1.9 Å）にはペロブスカイト B サイトのカチオンが 2 つ隣接している。一方、少し離れた位置にはペロブスカイト A サイトが 4 つ隣接しているが、空間群 R̄3c の場合には、酸素 - ペロブスカイト A サイトカチオン間距離に応じて、第 2 近接（約 2.5 Å）が 1 つ、第 3 近接（約 2.7 Å）が 2 つ、第 4 近接（約 3.0 Å）が 1 つと 3 種類の結合

表 2 第一原理計算により評価した空孔生成エネルギーと空孔周囲のカチオン配位数の関係(第 1 から第 4 近接にある Co/Sr の配位数で表記している)。

Table 2 Oxygen vacancy formation energy and corresponding coordination number of oxygen vacancy with 1st to 4th nearest neighbor (NN) cations (Co/Sr).

Index #		Coordination # of oxygen vacancy				E _{vac} [eV]	
		Co		Sr			
		1 st NN	2 nd NN	3 rd NN	4 th NN		
01	a	2	0	1	0	2.994	
	b	0	0	1	0	3.011	
	c	2	1	0	1	2.954	
02	a	2	1	0	0	2.773	
	b	0	0	0	1	3.031	
	c	1	1	1	1	2.857	
03	a	1	0	1	1	3.047	
	b	0	0	0	0	3.113	
	c	1	1	0	0	2.967	
04	a	1	1	1	0	2.983	
	b	0	1	0	0	2.843	
	c	2	1	2	0	2.789	
05	a	1	0	0	0	3.009	
	b	0	0	1	1	3.125	
	c	0	1	2	1	2.952	
06	a	1	0	2	0	3.020	
	b	1	1	0	1	2.777	
	c	2	1	0	1	2.773	

が存在する。以上を踏まえて、ペロブスカイト B サイトに配置する Co 数および A サイトに配置する Sr 数を各結合に対しても整した結果を表 1 に示した。(注: La、Fe イオンの数は各結合数から自動的に決定する。)

表 2 にまとめた結果について、多変量解析の一つの手法である Partial Least Square (PLS) 法¹⁶⁾ を適用し回帰分析を行った。具体的には、説明変数を酸素空孔の第 1 ~ 4 近接の Co、Sr 数とし、目的変数を空孔生成エネルギーとした。k 分割 (6 分割) 法による交差検証を経て、PLS で変換された第 1 因子のみを用いて回帰分析したところ図 3 に示す診断プロットを得た。(第 1 因子のみを用いた計算結果において最も PRESS 値¹⁷⁾ が低くなつたため、汎化能が高いと判断した。) 酸素空孔生成エネルギー_{Evac} の予測式は、

$$E_{\text{vac}} = 0.2918 - 0.0565 \times CN(1) - 0.1294 \times CN(2) \\ 0.0142 \times CN(3) - 0.0078 \times CN(4) \quad (2)$$

であらわされる。ここで CN(1) ~ CN(4) は、第 1 ~ 4 近接の Co または Sr 配位数を意味する。(説明変数として、結合長・結合角などを利用することも可能であるが、後述のモンテカルロ計算に利用するためには、第一原理計算で計算する必要のない指標を用いる必要があるため、本研究では配位数を説明変数とした。)

回帰分析の結果、予測式の根二乗平均誤差 (RMSE) は 0.06 eV であり、サンプルの中には 0.1 eV を超える比較的大きな残差も発生したが、全般的に相関のよい (相関係数 R = 0.82) 予測式を導くことができた。このことから、酸素空孔生成エネルギーは隣接するサイトのカチオン種に強く依存することが示唆された。

回帰係数からわかるように、欠陥生成エネルギーは第三、第四近接のカチオンについてはほぼ相関性はなく、相対的に遠方のサイトにあるため、相互作用が小さいことが示唆される。一方、第一および第二近接サイトに Co および Sr

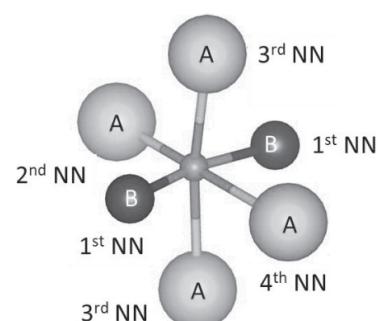


図 2 酸素サイト周囲のカチオン配位
Fig. 2 Cation arrangement around oxide ion.

が多く配位するほど減少(安定化)することが明らかになった。酸素空孔は、相対的に正の電荷を有していることから、 La^{3+} に比べて価数の小さい Sr^{2+} イオンが隣接することでエネルギー的に有利であると推測できる。また、第一原理計算による遷移金属イオンのスピントラネンシティ値を解析したところ、酸素空孔生成前後でCoは明瞭なスピントラネンシティ値の変化(0.7程度)が見られた一方Feはほとんど変化がなかった(<0.1)。このことから、酸素空孔生成前後でCoではイオンの価数が変化すると考えられることから、静電相互作用の観点で空孔生成サイトにCoが隣接することが有利になるためと考えられる。

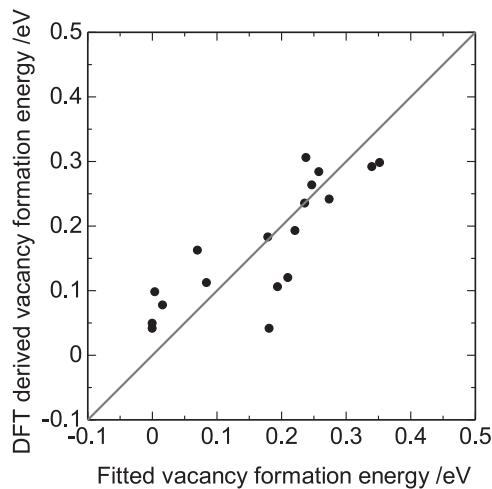


図3 酸素空孔生成エネルギーに関するPLS回帰式およびDFT計算結果の比較（診断プロット）

Fig. 3 Diagnosis plots between PLS-fitted and DFT derived oxygen vacancy formation energies.

4. 酸素空孔のサイト間ホッピング

LSCF 6428 材料の酸素透過性は酸素空孔生成エネルギーに加えて、酸化物イオンのサイト間のホッピングエネルギーにも大きく依存する。本節では、第一原理計算に基づくNEB法を適用し、様々なカチオン配列に対するサイト間ホッピングエネルギーについて検討した結果を示す。なお、NEB法は、周辺イオンの構造緩和も含めて、最もエネルギー的に安定なイオンのホッピング経路を計算する手法である。従って有限温度下における格子の膨張や、サイト間ホッピングのエントロピー効果などは考慮していないが、本研究では同一ペロブスカイト構造中の酸化物イオン拡散について相互比較を行うため、大きな差異はないと考えられる。

図4(a)は空間群 $R\bar{3}c$ のペロブスカイト構造中で酸化物イオンがホッピングする様子を示している。酸素空孔生成エネルギーで議論した視点と同様に、ホッピング経路中

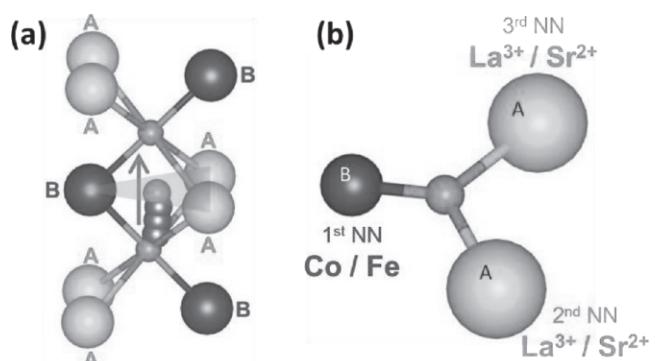


図4 ペロブスカイト構造内での酸素の拡散パスと周辺カチオンの配列の関係

Fig. 4 Schematic figure of oxygen migration trajectory and surrounding cation arrangement in perovskite oxides.

で近接するイオンに注目すると、6つのAサイトカチオンと3つのBサイトカチオンが関与している。なお、ホッピングの始点および終点は図1と同様の配位環境となる。一方、遷移状態においては、図3(b)に示すように、1.3 Å離れた第一近接にBサイトカチオンが1つ、2.3 Å離れた第二近接にAサイトカチオンが2つ配置する。

第一原理計算に基づくNEB法により、酸素空孔のサイト間ホッピングのエネルギーについて評価した。ランダムに抽出した6つのパスを計算対象とした。酸化物イオンサイトとホッピング・パスにおけるエネルギー最大値(遷移状態)のエネルギー差をホッピングエネルギー E_{hop} と定義した。酸化物イオンのサイトは図3に示すように2つ存在するので、一つのホッピング・パスに対して2つの E_{hop} が得られることになる。以上より、合計12の得られた E_{hop} 値に対して、前節の酸素空孔生成エネルギー評価と同様に多変量解析PLS法で予測式の作成を検討した。

予測式の作成に際して、酸素空孔生成エネルギーと同様に、拡散パス中の第一近接カチオンサイトにCoまたはSrが何配位で結合するかを説明変数として導入した。

以上よりサイト間ホッピングのエネルギーは、

$$E_{hop} = b + \sum a_i CN(i) + \sum t_j CN_t(j) \quad (3)$$

で表記される。ここで $CN(i)$ は局所安定サイトにおける酸素空孔の第*i*近接サイトのCoまたはSr数、 $CN_t(j)$ は遷移サイトにおける第*j*近接サイトのCoまたはSr数に対応する。図5はPLS回帰分析によって得られた予測値(横軸)とNEBによる計算値(縦軸)であり、比較的良好な一致が得られたことを確認した。

PLS解析の設定は図2の場合とほぼ同様である。但し、フィッティングをすると外れ値となる傾向が強い1点を削

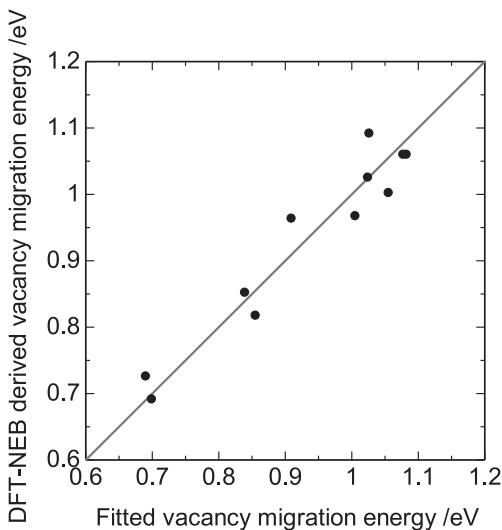


図5 酸素空孔のサイト間ホッピングエネルギーに関するPLS回帰式およびDFT-NEB計算結果の比較（診断プロット）
Fig. 5 Diagnosis plots between PLS-fitted and DFT-NEB derived oxygen vacancy migration energies.

除しサンプル11点に対してフィッティングを行っている。PRESS値が最も小さくなる第3因子までを用いたフィッティング式を用いた結果、相関係数の二乗値 R^2 は0.96、RMSEは0.04eVであった。以上から、酸素空孔生成エネルギーの結果と同様に、ホッピングエネルギーはホッピングする酸素イオン周辺のカチオン配列に対して強い相関があることが確認できた。得られたフィッティング式は、

$$\begin{aligned} E_{\text{hop}} = & -0.057 \times \text{CN}(1) + 0.076 \times \text{CN}(2) \\ & + 0.040 \times \text{CN}(3) + 0.104 \times \text{CN}(4) \\ & + 0.139 \times \text{CN}_t(1) + 0.163 \times \text{CN}_t(2) \\ & + 0.104 \times \text{CN}_t(3) + 0.739 \end{aligned} \quad (4)$$

となった。回帰係数の値が $\text{CN}_t(2)$ 、 $\text{CN}_t(1)$ で大きいことから、遷移状態でのカチオン配列がサイト間ホッピングエネルギーに重要な因子になることが示唆された（VIP解析¹⁸⁾からも同様の結果が得られている）。符号が正であることから、CoまたはSrイオンの占有によってホッピングエネルギーは増大する傾向にあることが分かった。これは、イオン半径の大きな Sr^{2+} の占有により、図3(b)に示したボトルネックの空間が狭くなることに影響しているものと考えられる。Coイオンの配位とイオン伝導性の関係については明確な原因特定には至っていないが、図4(a)で示すように、遷移状態のCoイオンサイトは基底状態のサイトと共に通であることから、表3で議論したように電子構造に由来する基底状態での酸素空孔の安定化がホッピングエネルギーに関与したものと考えられる。

5. 酸素空孔の拡散

これまで第一原理計算により、酸素空孔の生成エネルギー やサイト間ホッピングエネルギーを高精度に求めることができた。これらのエネルギー値は、隣接するカチオン配列によって大きく変化することも確認された。また、多変量解析の一つであるPLS解析を適用することで、カチオン配列に由来するエネルギー値の変化を適切に記述することができた。

局所的にサイト間ホッピングエネルギーの値は変化するが、実験的に得られる酸素空孔の拡散係数や、その活性化エネルギーは単一の値を示すはずである。このような巨視的な値を評価するために、本研究ではキネティック・モンテカルロ(kMC)計算を実施した。kMC計算での格子サイズは全2160原子（格子定数 $a=b$ は約32Å、格子定数 c は約26Å程度のサイズの計算セルを用いた。格子中の酸素約4%程度を空孔に設定し、各ステップで空孔サイトが隣接酸素サイトに移動することを繰り返した。選ばれるホッピングのイベントは、予め想定される全てのホッピング・イベントの確率をボルツマン統計で抽出しておき、その確率に比例するようにランダムで選択している。また、選択されたイベントによる経過時間はボルツマン統計で得られた確率よりポアソン統計を適用することで決定した。このようなモンテカルロ・ステップを10万回繰り返した。なお、酸素空孔の初期配列はメトロポリス・モンテカルロ計算で予め最適化している。また、2つの酸素空孔が最近接サイトに配置（会合）した場合について別途第一原理計算を行ったところ、酸素空孔が互いに離れた位置に配置している場合に比べて0.38eVほど不安定化することを確認

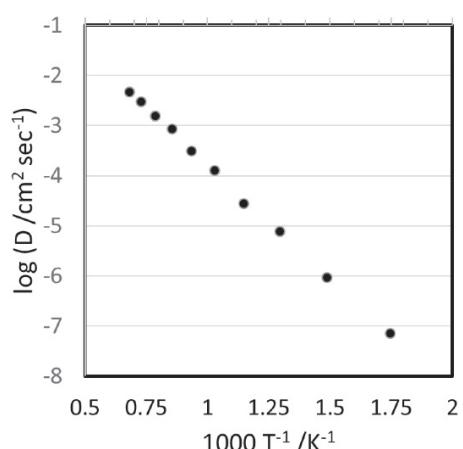


図6 キネティック・モンテカルロ法によって評価された酸素空孔拡散係数のアレニウスプロット
Fig. 6 Arrhenius plots for diffusion coefficient of oxygen vacancy in LSCF6428 by using kinetic Monte Carlo approach.

した。この結果を式(3)に導入している。

以上の計算条件を用いて、各温度でkMCを実施し、平均二乗変位(MSD)値の時間変化から拡散係数を評価した。この結果をアレニウスプロットとしてまとめたものを図6に示す。結果はよい直線性を示しており、活性化エネルギーは0.90eVになることが示された。過去の報告¹⁹⁾によれば、実験値は0.76~0.90eVであるため比較的良い一致が得られたものと考えられる。先に述べたようにアレニウスプロットについて屈曲は見られなかったことから、酸素空孔を周辺のイオン配列でトラップするエネルギー安定効果と温度增加に伴う運動エネルギーの増大効果が一致することに由来するような屈曲点²⁰⁾は計算温度範囲(573~1473K範囲)でなかったことが分かった。

先述したように本計算は一律の空孔濃度設定(4%)としたが、実際には空孔濃度が温度に伴って変化する効果もあるため、活性化エネルギーを過少に見積もっている可能性もある。空孔濃度の計算は、正確な空孔生成エネルギーの見積もりが必要であり、わずかな値のずれによって濃度が著しく変化することから、単純な検証は現状で困難であるが、今後、GGAの近似精度を超える高精度な第一原理計算を適用するなどして正確な空孔濃度の効果についても検証する予定である。

本研究で実施したkMC計算は、格子のサイズが極端に大きくなければ一回の計算(ステップ数:100万回)は15分程度の計算で完了する。そこで、仮想的にLa/Sr/Co/Feのイオン配列を変化させた場合の酸素の拡散係数の変化を検証した。また数千回程度のkMC計算を行う必要があることから、計算負荷を減らすため格子のサイズを120粒子($\text{La}_{15}\text{Sr}_9\text{Co}_5\text{Fe}_{19}\text{O}_{72-x}$)モデルとした。

しかし、計算の格子サイズを120粒子($\text{La}_{15}\text{Sr}_9\text{Co}_5\text{Fe}_{19}\text{O}_{72-x}$)とした小さな系でも、カチオンの配列は 6×10^{10} 通りという極めて大きな数になる。このような非常に巨大なパターン数に対して網羅的にkMC計算を実行することは不可能であることから、本研究は最適化アルゴリズムとして知られる遺伝的アルゴリズム²¹⁾を適用して評価した。遺伝的アルゴリズムは生物の有性生殖のプロセスを模倣し、世代ごとに遺伝子作成と自然淘汰を繰り返すことで目的とするパラメーターを最大化(最小化)する遺伝子を探査するメタヒューリスティックな手法である。本研究ではLa/SrおよびCo/Feの配列を、それぞれ0/1のビット情報に置き換えて遺伝子を作成した。この作成した2つの遺伝子について、Algorithm for Traveling Sales-person Problem(TSP)²²⁾を適用し、遺伝子を二点交差、一様交差、突然変異により変形させている。このようにして得られたカチオン配列を1073KにおけるkMC計算の対象とした。なお、

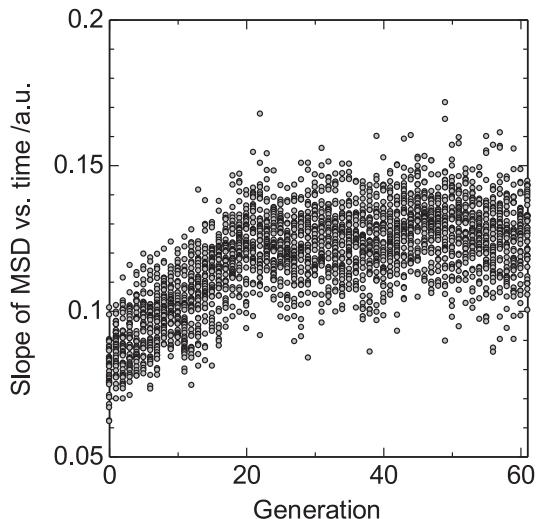


図7 遺伝的アルゴリズムによる酸素拡散係数の最適化過程
Fig. 7 Optimization of oxygen vacancy diffusion by using genetic algorithm (GA).

各世代の個体数は45とし、kMCより得られる拡散係数が最大化するように遺伝的アルゴリズムを実行している。

図7は各世代で得られた拡散係数の指標となるMSDの時間に対する傾きを世代ごとにプロットした結果である。最初に無秩序(ランダム)配列で生成された格子が世代を経るにしたがって拡散係数が高くなり、40世代以降は一定になるような傾向が確認される。なお、極端に拡散係数が大きい(小さい)プロットが散見されるが、これは計算を自動化したために不適切な傾きの算定をしてしまった外れ値であると考えられる(拡散係数を算出するためには、MSDの時間変化について直線性が高い箇所の傾きを評価する必要があるが、今回のGA計算では適当に設定した基準で傾きを評価しているため、一定数の外れ値が発生している。また図7では誤解を避けるため拡散係数という表記はしていない)。拡散係数を過剰評価しているケースについては、次世代で乱数シードを変えて再計算を行い再評価している。

このようにして得られた結果から、無秩序カチオン配列構造に比べて、カチオン配列を制御することで約2倍程度の拡散係数向上が見込めることが分かった。このような特性向上の要因を理解するために、カチオン間の比較的近距離間での二体相互作用(あるいはカチオン間の結合数)を、最適化最終世代(第60世代)における高い拡散係数が期待される構造5件(Best-genes)、初期のランダム構造のうち拡散係数が低い結果となった5件(Worst-genes)について検討した。あわせて乱数を用いた構造作成を1000回繰り返し、その平均結合数を整理した結果(Random-gene)についても比較対象とした。その結果、ペロブスカ

表3 様々なカチオン配列 (gene-type) とCoイオンに隣接する

Srイオンの平均配位数の関係

Table 3 Relationship between gene-type (cation arrangement) and mean coordination number of Co ion with Sr ions.

Gene-type	Mean coordination number
Best-genes	1.8
Worst-genes	0.4
Random-gene	1.0

イト A サイト-A サイト間および B サイト-B サイト間のカチオン相互作用については大きな分布の変化が見られなかつたが、A サイト-B サイト間での相互作用については有意な差が確認された。表 3 は、Co イオン (B サイト) に結合している近接 Sr イオン (A サイト) の結合数 (最大 6) をまとめた結果である。この結果からは、Co 周辺に Sr が存在するような系では、拡散係数が高くなる傾向にあることが示唆された。フィッティング式から推測されるように Co と Sr のペアーが多くなると選択的にイオンのサイト間ホッピングのエネルギーが高いサイトが多く形成されてしまう。一方、その反対に残留したイオン Fe と La で隣接するサイトも多く増えるため、これらのサイト周辺ではホッピングエネルギーが低くなると考えられる。おそらく、Fe と La が近接するサイトの経路で高速なイオンの伝導が実現していると考えられる。このような場合、 LaFeO_3 と SrCoO_3 が分相するような極端な系が最適解として得られたと考えられるが、図 8 に示す最適構造のカチオン配列から分かるように明瞭な分相の傾向は見られない。また、2つの A サイト間または2つの B サイト間での相互作用は、今回調査した系によらず一定であったこと

から、同様に分相が進行は考えにくいことが分かった。従つて、単に Sr/Co ペアーと La/Fe ペアーの局所的な濃縮以外にも、配列による酸素空孔の拡散との複雑な相関関係があると考えられる。

6. 結言

種々の実用上の要請からカチオン組成が複雑となった LSCF6428 のような材料について、第一原理計算のような材料シミュレーションは取扱いが難しい。本研究では幾つかのカチオン配列をサンプリングし、第一原理計算の対象とすることで、酸素欠陥生成エネルギーやイオンのホッピングエネルギーを導出した。これらのエネルギー値は、周辺のカチオン配列に影響される局所的なパラメーターであり、酸素空孔に対する周辺接カチオンの配位数という単純なモデルを多变量解析に当てはめることで比較的相関のある回帰式が得られることがわかった。

その結果、回帰式を用いて kMC 法を実行することで、マクロな材料物性を導出することについてデモンストレーションした。更に、遺伝的アルゴリズムを用いることで、酸素空孔の最適化もできることがわかった。現実的にはカチオンの配列を人為的に変更することは難しいが、材料設計のための原子レベルの知見をマクロ物性の最適化を通じて抽出することができる事が期待できることが示された。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会 (JSPS) 「科研費」、文部科学省「元素戦略プロジェクト研究拠点形成型京都大学 ESICB」、科学技術振興機構 (JST) 「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (MI²I)」の委託・助成により実施された。関係各位に深く謝意を申し上げる。

参考文献

- 1) N. P. Brandon, S. J. Skinner, B. C. H. Steele : Recent Advances in Materials for Fuel Cells, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 183–213 (2003)
- 2) T. Kawada, K. Masuda, J. Suzuki, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, N. Sakai, H. Yokokawa : Oxygen isotope exchange with a dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ electrode on a $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ electrolyte, *Solid State Ionics*, **121**, 271–279 (1999)
- 3) T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yasuhiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, H. Yugami : Determination of Oxygen Vacancy Con-

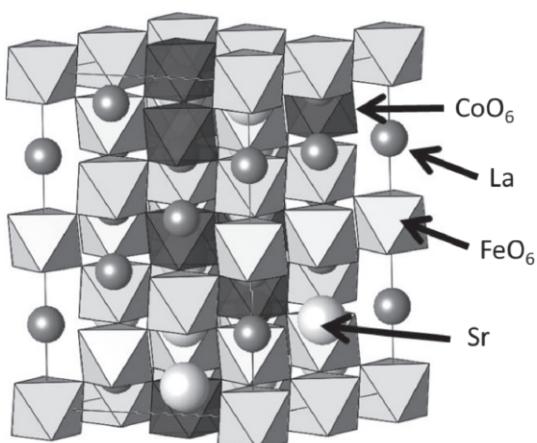


図8 遺伝的アルゴリズムにより決定された酸素拡散係数が高くなるLSCF6428のカチオン配列の一つ。

Fig. 8 One of the GA derived LSCF6428 structure that shows the highest oxygen diffusion coefficient.

- centration in a Thin Film of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ by an Electrochemical Method, *J. Elecctrochem. Soc.*, **149**, E252–E259 (2002)
- 4) J. Fleig : On the width of the electrochemically active region in mixed conducting solid oxide fuel cell cathodes, *J. Power Sources*, **105**, 228–238 (2002)
- 5) S. B. Adler, X.Y. Chen, J.R. Wilson : Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces, *J. Catalysis*, **245** 91–109 (2007)
- 6) Sherman J. Xu, William J.Thomson : Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Membranes in Reducing and Nonreducing Environments, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1290–1299 (1998)
- 7) 中山将伸、信原邦啓、ランディ ハレム、春日敏宏：リチウムイオン電池セラミックス材料のマテリアルズ・インフォマティクス、セラミックス、**250**, 546–551 (2015)
- 8) M. Nakayama, H. Oshima, M. Nogami, M. Martin : Concerted Migration Mechanism of Mixed Oxide Ion and Electron Conduction in Reduced Ceria Studied by First-Principles Density Functional Theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 6079–6084 (2012)
- 9) Yuri A. Mastrikov, Rotraut Merkle, Eugene A. Kotomin, Maija M. Kuklja and Joachim Maier : Formation and migration of oxygen vacancies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites: insight from ab initio calculations and comparison with $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 911–918 (2013)
- 10) G. Kresse and J. Furthmuller: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169–11186 (1996)
- 11) G. Kresse and J. Furthmuller: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15–50 (1996)
- 12) P. E. Blöchl : Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953–17979 (1994)
- 13) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof : Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996)
- 14) J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke : Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 136406–1–4 (2008)
- 15) T. Itoh, M. Nakayama : Using in situ X-ray absorption spectroscopy to study the local structure and oxygen ion conduction mechanism in $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, **192**, 38–46 (2012)
- 16) Svante Wold, Michael Sjöström, Lennart Eriksson : PLS-regression : a basic tool of chemometrics, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **58**, 109–130 (2001)
- 17) D. M. Allen : "The Relationship Between Variable Selection and Data Augmentation and a Method for Prediction, *Technometrics*, **16**, 125–127 (1974)
- 18) S. Wold S ; PLS for multivariate linear modeling. In : H. van de Waterbeemd eds. *Chemometric Methods in Molecular Design*. Vol.2. Weinheim: Verlag Chemie ; (1995)
- 19) Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe : Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 51–58 (1988)
- 20) B. O. H. Grope, T. Zacherle, M. Nakayama, M. Martin : Oxygen ion conductivity of doped ceria : A Kinetic Monte Carlo study, *Solid State Ionics*, **225**, 476–483 (2012)
- 21) 三宮、喜多、玉置、岩本：遺伝アルゴリズムと最適化、朝倉書店(1998)
- 22) S. Arora : Polynomial time approximation schemes for Euclidean traveling salesman and other geometric problems, *J. ACM* 1998, **45**, 753–782 (1998)