

実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新
2018 年度採択研究代表者

2022 年度
年次報告書

山崎 仁丈

九州大学 エネルギー研究教育機構
教授

実験と計算科学の融合による革新的プロトン伝導性無機化合物の創製

主たる共同研究者:

奥山 勇治 (宮崎大学 工学教育研究部 教授)

桑原 彰秀 ((一財)ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 主席研究員)

研究成果の概要

本研究の目標は、実験と理論・計算・データ科学を融合したプロトン伝導性無機化合物や関連材料の創製手法を開発し、中温度域(300~450°C)において 0.01 Scm^{-1} 以上の高いプロトン伝導度と高い安定性を兼ね備えた革新的プロトン伝導性無機化合物及びそれを用いた革新的プロトン伝導性デバイスを創製することである。

本年度の代表的な成果として、山崎グループ、桑原グループの連携により、高速プロトン伝導体である $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ のプロトン導入サイトの局所配位環境を特定した[1]。桑原グループは、高濃度のドーパント、酸素空孔、格子間プロトンの格子点欠陥を有する Sc 置換ジルコン酸バリウムにおける欠陥分布をレプリカ交換モンテカルロ法により計算し、本材料において水和反応に寄与する酸素空孔の配位環境を調査することで、高濃度プロトン導入に寄与する酸素空孔を計算した。本計算方法を Sc 置換ジルコン酸バリウムに適用し、Zr に挟まれた酸素空孔 (Zr-Vo-Zr)、Sc と Zr に挟まれた酸素空孔 (Sc-Vo-Zr) および Sc に挟まれた酸素空孔 (Sc-Vo-Sc) それぞれの分布の温度依存性を可視化し、プロトン導入により消失する酸素空孔の配位環境が高温域においては Sc-Vo-Zr、低温域では Sc-Vo-Sc であること、および Zr-Vo-Zr は実験条件においては不安定であり、水和反応に寄与しないことを定量的に示した。山崎グループは、その場 X 線吸収分光法および熱重量分析法を組み合わせることで、プロトン導入反応により消失した酸素空孔の配位環境を実測した。計算結果とデータ同化した結果、Sc 置換ジルコン酸バリウム (BaZrO_3) の高速プロトン伝導を誘起する欠陥構造は、主に、Sc-Vo-Sc であることを明らかにした。本成果により得られた知見は、プロトン伝導発現の起源に迫るものであり、点欠陥の局所配位環境がプロトン伝導性材料の設計自由度となることを見出している。

もう一つの代表的な成果として、プロトン伝導性酸化物を電気化学デバイスに用いた際に導入が想定される圧縮ひずみがプロトン拡散性に及ぼす影響を明らかにした。プロトン伝導性酸化物はキャリアプロトン導入により格子膨張することが知られており、界面形成により圧縮方向の機械的応力が導入される。山崎グループは、プロトン伝導性酸化物である $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ を対象に、格子ミスマッチが-8%と大きな Nb 添加 SrTiO_3 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた薄膜を合成することで、圧縮ひずみが導入された電解質材料を模擬し、プロトン拡散係数への影響を調査した。その結果、2.1%の圧縮ひずみを与えた場合、デバイス動作温度である 400°C 付近において、プロトン拡散係数が 5 桁低下することが分かった。また、プロトン伝導度の活性化エネルギーも面内圧縮ひずみに対し単調に増加した。高性能を示した燃料電池セル報告値を対象とし、格子ひずみとプロトン拡散係数の関係から実デバイスにおける界面ひずみを推定し、実デバイスの電解質におけるプロトン伝導度をシミュレーションした。その結果、プロトン伝導度はひずみフリーのバルク体と比較して約 1/3 程度減少することが予測された。実際に高性能燃料電池デバイスで観測されていたプロトン伝導度は、シミュレーション値と一致し、高速プロトン伝導性電解質のポテンシャルを最大化させる必要があることを定量的に示した重要な結果である[2]。

【代表的な原著論文情報】

- 1) K. Hoshino, S. Kasamatsu, J. Hyodo, K. Yamamoto, H. Setoyama, T. Okajima, Y. Yamazaki, "Probing Local Environments of Oxygen Vacancies Responsible for Hydration in Sc-doped Barium

Zirconates at Elevated Temperatures: In Situ X-ray Absorption Spectroscopy, Thermogravimetry, and Active Learning Ab Initio Replica Exchange Monte Carlo Simulations”, *Chem. Mater.* **35**, 2289-2301 (2023).

2) J. Hyodo and Y. Yamazaki, “Quantitative Evaluation of Biaxial Compressive Strain and its Impact on Proton Conduction and Diffusion in Yttrium-doped Barium Zirconate Epitaxial Thin Films”, *J. Phys.: Energy* **4**, 044003 (2022).