

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15287

研究課題名（和文）第一原理配置サンプリング計算による高ドーピング固体電解質のドーピングスキーム構築

研究課題名（英文）Optimization of doping scheme for highly-doped solid electrolytes bases on first-principles configurational sampling

研究代表者

笠松 秀輔（Kasamatsu, Shusuke）

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：60639160

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：燃料電池や全固体電池などの次世代エネルギー変換デバイスの実用化のためには、イオンを高速に伝導する固体材料（固体電解質）の開発が急務である。多くの固体電解質ではセラミックス系の物質に不純物をドーピングすることでイオンキャリアを導入するが、ある程度以上不純物濃度を増やしていくと伝導度が低下してしまうものがほとんどである。本研究では、量子力学および熱力学の原理に基づく大規模シミュレーション研究によってこの問題に取り組んだ。材料中に不純物がどのように分布し、その結果としてイオン伝導性がどのように決定づけられるかを、中温動作型燃料電池の電解質材料として有望視されているジルコン酸バリウムを題材に解析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素を燃料として発電する燃料電池は、次世代型のクリーンエネルギーデバイスとして有望視されている。すでに製品化されているものもあるが、主にコストや耐久性の問題から広く用いられるには至っていない。本研究成果は、高性能化、低コスト化が見込める中温（400℃）動作型燃料電池を実現する上で不可欠な固体電解質の開発に資するものである。また、より基礎学術的観点から述べると、多元素から構成される複合酸化物材料中の原子配置の材料合成条件に応じた予測、およびその結果を使った物性予測を可能にした先駆的な研究である。

研究成果の概要（英文）：The development of solid electrolytes with high ion conductivity is urgently needed for the practical application of next-generation energy conversion devices such as fuel cells and all-solid-state batteries. In many solid electrolytes, ion carriers are introduced by doping impurities into ceramic-based materials, but in most cases the conductivity decreases as the impurity concentration is increased beyond a certain level. In this study, a large-scale simulation study based on the principles of quantum mechanics and thermodynamics was performed to clarify the mechanism for such phenomena. More concretely, we considered barium zirconate, a promising electrolyte material for medium-temperature solid oxide fuel cells, and analyzed the distribution of various impurities in the material and how the ionic conductivity is determined based on this distribution.

研究分野：計算材料学

キーワード：第一原理計算 熱力学 ジルコン酸バリウム 機械学習 燃料電池 固体電解質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

次世代電気化学デバイスの実用化のため、高性能な固体電解質の開発は急務である。安定性に優れる結晶系の固体電解質では通常、不純物ドーピングによってキャリアとなるイオン欠陥を導入する。BaZrO₃などの代表的な固体電解質においては、ある程度以上ドーピング濃度を増やしていくと、キャリア数が増えるはずなのに伝導度が低下してしまうという現象がしばしば見られる。これがなぜ起こるのか、そしてどのように回避できるのかを原子スケールから明らかにするのが固体電解質の伝導性向上及び実用化に向けた喫緊の課題であり、本研究の核心をなす学術的「問い」である。

上記のような状況に対して原子スケールシミュレーション、特に量子論に立脚した第一原理計算による解析及び予測は非常に有用であると考えられる。実際、ドーパントとキャリアの結合エネルギーの計算から、低濃度ドーピング時のドーパントによるキャリアのトラッピングはよく説明できる。しかしながら、数 10%にも達するような最適ドーピング組成では、このような理論予測から外れていくことが知られている[F. Giannici et al., Chem. Mater. 23, 2994 (2011)]。その一因として、従来の計算のほとんどはドーパントとキャリアのほぼ 1 対 1 の相互作用のみを考慮しているが、高濃度ドーピング時は、多数のドーパントイオンとキャリアが複雑に相互作用していることが挙げられる。これに計算で対応するためにはまず、膨大な自由度の中からドーパントの配置を決定する必要がある。どのくらい膨大かという点、単純な例として、30 サイトに 2 種類のイオンを 1:2 の割合で配置する方法は、³⁰C₁₀~約 3 千万通りもある。そして、高温焼成で合成されるので、単純に最安定構造を求めればよいというものではなく、所定の熱力学的条件下での出現率に基づいた配置サンプリングを行う必要がある。本研究では、この膨大な自由度と真正面から対峙していく。

2. 研究の目的

高濃度ドーピング時の固体電解質モデリングの核心は、上述した 1) 膨大な自由度に対応すると同時に、異なる原子価のイオンが混在する際の 2) 長距離相互作用(クーロン力など)を正確に取り扱う難しさにある。1) に関しては、レプリカ交換モンテカルロ法[Hukushima and Nemoto, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1604 (1996)]などが統計物理学の分野で成功を収めており、これに加えて最近では、情報科学や機械学習の材料への応用(マテリアルズインフォマティクス)が盛り上がりを見せている。ただし、これらの手法が有用なのは、十分なデータを提供できる場合に限られる。これを全て第一原理計算でまかなおうとすると計算量が膨大になるため、従来は第一原理計算から導出した種々の軽量モデル(クラスター展開など)が利用されてきた。しかしながら、複雑な長距離相互作用や歪み分布を示す多成分イオン結晶においては、定量的な軽量モデルを導出することは容易ではなく[A. Seko and I. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter 26, 115403 (2014)]、多様な材料系の解析を阻んでいる。本研究では、申請者ら独自の手法によってこれらの問題を解決し、高濃度ドーピング時のイオン伝導を原子スケールで可視化する。そして、伝導度低下の微視的由来を明らかにし、プロセス条件を加味した最適ドーピングスキームを提案することでこれを回避し、材料開発に資することを目的とする。

3. 研究の方法

本科研費課題の前半では、科研費若手研究B(2015年-2018年)で開発した、第一原理計算とレプリカ交換モンテカルロ法とを直接組み合わせる熱力学的サンプリング計算を行う独自手法[S. Kasamatsu and O. Sugino, J. Phys.: Condens. Matter 31, 085901 (2019)]を用いた。超並列スーパーコンピュータを効率的に利用することで、膨大な自由度に真正面から立ち向かうという、申請者らオリジナルの方法である。これらを Y ドープジルコン酸バリウムに適用し、プロセス条件下での Y の分布を明らかにし、ドーパント分布が伝導度に及ぼす影響を解析した。本科研費課題の後半では、上記の手法にニューラルネットワークによる配置エネルギー予測モデルの能動学習を組み合わせることで、サンプリング効率を 10000 倍程度向上させる新手法[S. Kasamatsu et al., J. Chem. Phys. 157, 104114 (2022)](JST 創発的研究支援事業で開発)を用いて、Sc ドープしたジルコン酸バリウムのプロトンキャリア量を決定づける水和反応の熱力学解析を行った。用いた手法はオープンソースソフトウェア abICS (ab Initio Configuration Sampling Toolkit)として公開済みである (<https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/abics>)。

4. 研究成果

Y ドープジルコン酸バリウム中のドーパント分布の大規模第一原理熱力学シミュレーション

[S. Kasamatsu et al., J. Mater. Chem. A 8, 12674 (2020)]

Y ドープジルコン酸バリウムに対して、第一原理計算とレプリカ交換モンテカルロ法とを直接組み合わせた熱力学的サンプリング計算を実施し、ドーパント分布を調べた。その結果、従来は概ねランダムに材料中に分布すると考えられていた不純物が、かなりの規則性を有して分布すること、その規則性が不純物濃度や材料合成時の温度に依存すること、そして、焼成に用いられるかなり高い温度帯 (~1600°C) でも規則性が生き残っていることが分かった (一般的には原子配置は高温でランダムに近づいていく)。これは、プロトン伝導性に有利なドーパント配置になるようなドーパント濃度やプロセス条件の設計が可能であることを示唆する。

Y ドープジルコン酸バリウムのプロトン伝導シミュレーションによるプロセス依存性の解析

[T. Fujii, K. Toyoura, S. Kasamatsu, and T. Uda, Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 5908 (2021)]

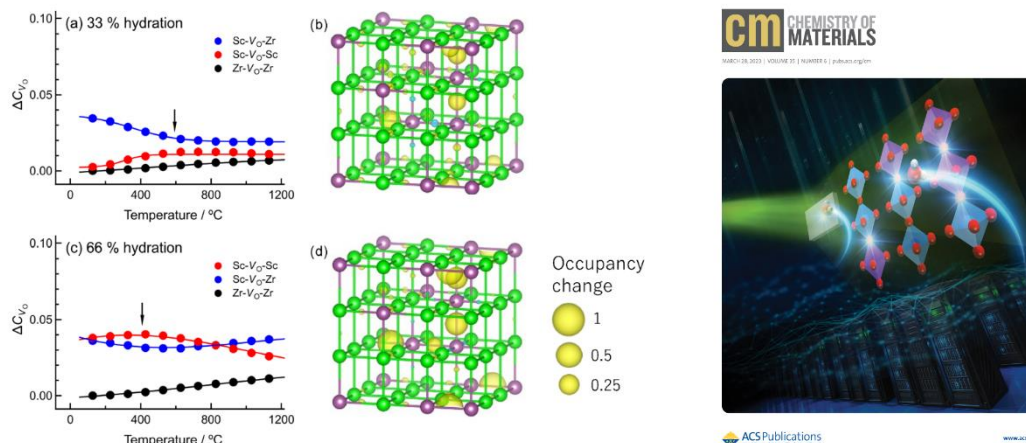
以前からジルコン酸バリウムのプロトン伝導の原子論的シミュレーションは行われてきたが、ほとんどの場合でランダムなドーパント配置を仮定していた。今回、上述の研究で初めて明らかになったドーパント配置の規則性を加味した計算モデルでマスター方程式によるプロトン伝導シミュレーションを行い、拡散係数を評価した。その結果、焼成温度帯のドーパント配置の方が、ランダム配置の場合よりも伝導度が高くなることを確認した。これらの結果は、ドーパントのナノスケールでの配置をプロセス条件によって制御することで、イオン伝導性などのマクロ物性を変調させることができることを示唆している。イオン伝導体に限らず、物質設計全般における新たな制御手法を提案する興味深い結果であると考えられる。

Sc ドープジルコン酸バリウムの水和活性サイトの解明

[K. Hoshino, S. Kasamatsu, et al., Chem. Mater. 35, 2289 (2023)]

(Supplementary cover art に採択 ; 図参照)

以上の研究ではプロトンの拡散に着目したが、この研究では伝導性を決めるもう1つの因子、すなわちプロトンの濃度に着目した。ジルコン酸バリウムをはじめとするペロブスカイト酸化物では、アクセプタードーピング (例えば4 価の Zr サイトの3 価の Y や Sc をドーピング) によって酸素空孔が生じ、この酸素空孔を活性サイトとして水和反応が起こることによってプロトンキャリアが導入されると考えられている。酸素空孔の水和活性はその周りの局所構造 (ドーパント配置) によって異なると考えられており、どのような配置が高い水和活性を有するかは、プロトンの入りやすい材料を設計する上で重要な情報となる。このため、これを明らかにするための研究に数々の研究者が取り組んできたが、実際に水和反応を起こしながら原子スケールの局所構造をプローブする技術の不足によって、決定的な結論は得られていなかった。シミュレーション研究も、高いプロトン伝導性が得られる高ドーピング領域の配置の組み合わせ爆発に対応することができず、決定打に欠いていた。本研究では、水和反応途中の Sc ドープジルコン酸バリウムに対して abICS を用いた大規模熱力学サンプリングシミュレーションを行うことでこの課題を解決し、計算結果をその場 X 線吸収分光や熱重量分析と注意深く比較することで、Sc イオン1 つに隣接した酸素空孔が最も水和活性が高く、その次に Sc イオン2 つに隣接した酸素空孔が水和に関与することを明らかにした (図)。従来の低ドーパント濃度のシミュレーションで高活性であると考えられていた Zr イオン2 つに隣接した酸素空孔は熱力学的安定性が低いため、ほとんど存在せず水和に関与しないことも明らかにした。



図：(左図) 部分水和時の水和反応サイト分布。Reprinted with permission from Chem. Mater. 35, 2289 (2023). Copyright 2023 American Chemical Society.
(右図) 当該論文のカバーアート。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kasamatsu Shusuke, Sugino Osamu, Ogawa Takafumi, Kuwabara Akihide	4. 巻 8
2. 論文標題 Dopant arrangements in Y-doped BaZrO ₃ under processing conditions and their impact on proton conduction: a large-scale first-principles thermodynamics study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 12674 ~ 12686
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0TA01741H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Takeo, Toyoura Kazuaki, Uda Tetsuya, Kasamatsu Shusuke	4. 巻 23
2. 論文標題 Theoretical study on proton diffusivity in Y-doped BaZrO ₃ with realistic dopant configurations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5908 ~ 5918
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP06035F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kasamatsu Shusuke	4. 巻 28
2. 論文標題 Monte Carlo Sampling of Configuration Disorder in Crystalline Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Brain & Neural Networks	6. 最初と最後の頁 12 ~ 39
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3902/jnns.28.12	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hoshino Kenta, Kasamatsu Shusuke, Hyodo Junji, Yamamoto Kentaro, Setoyama Hiroyuki, Okajima Toshihiro, Yamazaki Yoshihiro	4. 巻 35
2. 論文標題 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	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2289 ~ 2301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.2c02116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 10件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Shusuke Kasamatsu
2. 発表標題 ab initio thermodynamics of dopant (dis)order and proton conductivity in highly doped BaZrO ₃
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 複合酸化物中のイオン配置不規則性－第一原理計算・機械学習モデル構築・統計熱力学 連携シミュレーションによるアプローチ
3. 学会等名 第12回材料系ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 第一原理・機械学習・統計熱力学連携計算による複合酸化物バルクおよび界面近傍における原子配置（不）規則性の解明
3. 学会等名 第41回電子材料研究討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 高並列第一原理熱力学計算を用いた高速プロトン伝導の根源的理解
3. 学会等名 第75回固体イオニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 複合酸化物バルクおよび界面イオン分布の第一原理基統計熱力学シミュレーション
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shusuke Kasamatsu, Akihide Kuwabara, Kenta Hoshino, Junji Hyodo, Yoshihiro Yamazaki
2. 発表標題 First principles statistical thermodynamics of dopant configurations and hydration behavior in Sc-doped BaZrO ₃
3. 学会等名 MRM2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 第一原理計算・機械学習・統計物理連携フレームワークによる複合酸化物中の欠陥秩序解明
3. 学会等名 スーパーコンピュータ「富岳」成果創出加速プログラムシンポジウム富岳百景・研究交流会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 高並列第一原理熱力学サンプリングによるセラミックス電解質中の配置不規則性の解析
3. 学会等名 電気化学会東北支部第33回若手の会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笠松秀輔、星野健太、兵頭潤次、山崎仁丈、小川貴史、桑原彰秀、杉野修
2. 発表標題 超並列第一原理熱力学計算による BaZrO ₃ 系プロトン伝導体中のイオン配置(不)規則性の解析
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 拡張アンサンブル法・第一原理計算結合フレームワークによる固体中の配置不規則性の大規模サンプリング
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の新展開2020」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shusuke Kasamatsu and Osamu Sugino
2. 発表標題 Direct coupling of ab-initio calculations and replica exchange Monte Carlo method for thermodynamic sampling of configurational disorder in solids
3. 学会等名 Frontiers of Statistical Physics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shusuke Kasamatsu and Osamu Sugino
2. 発表標題 Association Effect in Y-doped BaZrO ₃ under Dry Condition Examined Using ab-initio Replica Exchange Monte Carlo Sampling
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠松秀輔、杉野修、小川貴史、桑原彰秀
2. 発表標題 レプリカ交換モンテカルロ法による Y ドープ BaZrO ₃ 中のイオン欠陥の第一原理熱力学サンプリング
3. 学会等名 第15回固体イオニクスセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 セラミックス材料中の不規則性とイオンダイナミクスの第一原理解析
3. 学会等名 錯体化学若手の会東北地区第11回勉強会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shusuke Kasamatsu and Osamu Sugino
2. 発表標題 Python Framework for Direct Coupling of First-Principles Calculation with Replica Exchange Monte Carlo Sampling of Ion Disorder in Solids
3. 学会等名 MRM2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠松秀輔
2. 発表標題 On-latticeニューラルネットワークモデルによる複合酸化物材料の第一原理基熱力学解析
3. 学会等名 物性研究所パソコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の新展開」（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shusuke Kasamatsu, Akihide Kuwabara, Kenta Hoshino, Junji Hyodo and Yoshihiro Yamazaki
2. 発表標題 Dopant Configurations and Hydration Behavior in Heavily Sc-Doped BaZrO ₃ from Machine-Learning Assisted First-Principles Statistical Thermodynamics
3. 学会等名 23rd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>スーパーコンピュータを使った大規模シミュレーションで固体電解質中の不純物分布の予測に成功 https://www.sci.yamagata-u.ac.jp/news/detail/470/</p> <p>高性能電解質材料におけるプロトン導入反応の活性サイトを世界初解明 https://www.yamagata-u.ac.jp/jp/information/press/202303161/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	桑原 彰秀 (Kuwabara Akihide)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------