

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01015

研究課題名（和文）超高速分光を駆使したプロトン伝導型固体電解質のプロトンダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Proton dynamics of proton-conducting solid electrolytes revealed with ultrafast spectroscopy

研究代表者

永井 正也（Nagai, Masaya）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：30343239

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では物質科学で局所構造に対して敏感であることが知られている発光や赤外分光に注目し、プロトン伝導形固体電解質であるジルコン酸バリウムに適用することで、キャリアとなるプロトンやドーパント近傍の局所構造を明らかにした。このアプローチの妥当性を酸素伝導形固体電解質を用いて検証した。さらには赤外超高速分光に展開し、動的ダイナミクスの解明を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池中の固体電解質の研究はこれまでは物質の平均的構造やイオン拡散の平衡状態が議論されていた。本研究では物質科学で局所構造に対して敏感であることが知られている発光や赤外分光に注目し、これまでアクセスできなかったキャリアイオン近傍の局所構造を評価することを明らかにした。これは固体電解質の材料開発の新たな指標となることが記載される。

研究成果の概要（英文）：We focused on photoluminescence and infrared spectroscopy, which are widely known to be sensitive to local structures in materials science. We applied it to barium zirconate, a proton-conducting solid electrolyte, and clarify the local structure in the vicinity of the dopant and protons. The validity of this approach was verified using an oxygen-conducting solid electrolyte. Furthermore, we performed infrared ultrafast spectroscopy to access the dynamic dynamics.

研究分野：光物性

キーワード：プロトン伝導形固体電解質 ポーラロン 欠陥

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト構造を持つジルコン酸バリウム BaZrO_3 は化学的安定でかつ中温域で最も高いプロトン伝導性を示す固体電解質である。結晶格子の B サイトカチオンの一部を低原子価イオンに置換すると、アニオンサイトに空孔が形成される。この空孔に水蒸気が侵入することで水素イオン(プロトン)が O-O 間に侵入型欠陥として導入される。このプロトンは高温下では結晶内の電荷担体として結晶中を移動する。プロトン伝導型固体電解質の燃料電池では生成した水で燃料が希釈されないため、市販酸素伝導形燃料電池に比べて高い発電効率の実現が期待できる。したがって次世代燃料電池中の固体電解質の有力候補として、この物資のプロトン伝導や結晶の局所構造の評価が精力的に行われてきた。2020 年にイオン半径の小さな Sc を低原子価イオンとして 50%以上置換することで実用化の目安 10^{-2}S/cm を超えるプロトン伝導性を示すことが報告された。これは、高プロトン伝導の経路が結晶内の添加原子の配置によって決まることに由来する。このことからさらに高いイオン伝導度を持つ物質の探索においてはプロトンと添加原子と酸素欠損に関連した局所構造最適化とそのプロトン伝導のメカニズム解明が強く求められる。現在において基礎応用の両方の観点から多くの研究開発が進められている評価法は、具体的には MHz 以下の周波数領域のインピーダンス測定に加えて MNR, 中性子散乱, EXAFS などが挙げられる。これらの実験手法は反応速度論な議論するうえで有効である。

2. 研究の目的

本研究では上記のアプローチとは相補的に、キャリアのあるプロトンの局所構造や時間軸上のダイナミクスで議論することを狙う。この既存の固体イオニクスで一般的な実験手法ではなかなか得ることができない局所的な応答を観測する手法として、物質科学で広く受け入れられている光物性の手法を適用する。研究対象としては、様々なドーパント(M=Sc, Y, Yb, Gd, Lu)を含むジルコン酸バリウム ($\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{ZrO}_3$) 焼結体を用いた。まずサブテラヘルツ複素伝導度を系統的に調べることで、プロトンのホッピング伝導に寄与する成分の抽出を目指す。中赤外領域の OH 伸縮振動モードとの相関を探る。これにより、高プロトン伝導のメカニズムを解明することを目指す。また、欠陥評価を行う手法として確立している光励起発光測定および励起スペクトル測定を行うことでプロトン伝導を阻害する酸素欠損周辺の局所構造を調べる。その上で中赤外ポンプ THz プローブ分光を行うことで、プロトンの運動を時間領域で追跡する。

3. 研究の方法

プロトン近傍の局所構造及び伝導ダイナミクスの追跡のために、本研究では以下の二つの実施項目を研究開始当初に設定した。

実施項目 1: テラヘルツ伝導測定、中赤外分光、光励起発光測定を用いてプロトン伝導の微視的ダイナミクスと局所環境を評価する。テラヘルツ伝導測定では OH ダイポール揺らぎを評価し、グロウタス機構を直接観測する。温度や水蒸気圧を制御して詳細なプロトン伝導の測定を行う。中赤外分光や光励起発光測定を通じて、プロトン伝導経路と酸素欠損の位置を明らかにする。

実施項目 2: 中赤外ポンプ・テラヘルツプローブ分光法を用いて、水が固溶した $\text{Ba}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$ のプロトン振動モード相関を解析する。中赤外光で特定の OH 伸縮振動を選択的に強制振動させ、プロトン伝導に関するテラヘルツ揺らぎの相関を決定する。

4. 研究成果

実施項目 1 では我々は光物性研究を固体イオニクス分野に適用する最初のステップとして、古くからよく調べられている酸素伝導形固体電解質である安定化ジルコニアに対して検証実験を行った。まず光励起発光測定においては、4.8 eV のレーザー光照射によって可視領域にブロードな発光が低温でみられた。これらは光励起キャリアがイオン伝導において不可欠な酸素欠損にトラップされたものと考えられる。この電子状態は Zr 4d 電子の寄与が大きい。一方でこの発光は Sc ドープの時のみ異なるスペクトル形状になっていることを見出した。これはイオン半径の小さな Sc がドーパントの場合は酸素欠損が Sc に隣接して生成しやすい性質を反映している。我々は発光の寿命測定も行い、この解釈が妥当であることも検証している。これらのことから光励起発光測定が固体電解質のドーパント近傍の局所構造を評価する有効な手法であると結論づけた。

光励起発光が有効なのは酸素欠損に Zr の関与があることが重要である。一方で同じ結晶構造を持つ酸化セリウムでは状況が少し異なる。我々は同様に光励起発光測定および励起スペクトル測定を行い、欠陥によって生じた 0-2p と Ce-4f エネルギーレベル間の遷移を観察した。この結果、異なるイオン半径を持つドーパントに対して、光励起発光および励起スペクトルに明確な変化は見られなかった。これは Ce-4f 電子の寄与が欠陥に大きく寄与するためと考えられる。一

方で還元された酸化セリウムでは、 Ce^{3+} イオンの数が多くなり、 Ce_2O_3 クラスターに類似した欠陥のエネルギーレベルに電子が部分的に充填される。結果として Ce-4f-Ce-5d 遷移に由来する光学応答が現れる。酸化セリウムは助触媒として、また生体内への酸化還元の促進剤として広く使われている材料であり、セリウムの価数評価において発光スペクトルが有効であることを見出した。

これらの結果を受けて、本研究の対象となるジルコン酸バリウムの紫外光照射発光の温度、ドーパント、加水量、グレインサイズ依存性を系統的に測定した。この発光は酸素欠損に誘起された Zr4d 電子の寄与を強く受けている。また相補的情報が得られる光励起スペクトル測定を行い、ドーパントのイオン半径に応じて欠陥の電子状態を特徴づけるゼロフォノン線がドーパントのイオン半径に応じて変わることを見出した。この結果は数値計算によって予測されている欠陥の局所構造をおおよそ反映しており、光励起発光および光励起スペクトル測定が固体電解質の欠陥の局所構造を調べるツールとして有効であることを示した。

次に中遠赤外分光について、研究手法の妥当性を検証するために本研究の出発点である酸素伝導型固体電解質安定化ジルコニアと同じ結晶構造を持つ酸化セリウムにおいて、雰囲気ガス制御下でテラヘルツ分光を行った。その結果、酸素のホッピング伝導の試行運動の非線形に応じてテラヘルツ領域の伝導度が大きく変わることを見出した。この振る舞いは酸素イオンのホッピングにおけるポテンシャル障壁で解釈することができる。本プロジェクトのきっかけとなったイットリア安定化ジルコニアでの実験と比較することで、テラヘルツ分光が酸素伝導性固体電解質のイオン伝導のメカニズム解明において有用なツールであることを明らかにした。

この結果を踏まえて、ドーパントが Sc および Y であるジルコン酸バリウムに対して、室温で中赤外から遠赤外領域における反射スペクトル測定を行った。その結果プロトンをドーブすることで特定の低周波数フォノンが大幅にダンプすることを見出した。このふるまいは温度雰囲気ガス依存 THz 伝導測定の結果から伝導プロトンに関連した応答であることを確認している。これは従来のプロトンドーブによる短距離歪みでは説明できず、結晶歪みが長距離にわたって誘起することを示唆する。このふるまいを電子系のポーラロンとのアナロジーを議論した。

この実験は副次的にジルコン酸バリウムをベースとした燃料電池のアノードおよびカソードで用いられる材料に対しても行った。しかし多くの電極材料では電子伝導の寄与によって高温では透過測定が困難である。そこでこのような試料を簡便に測定ができるテラヘルツエリプソメトリの開発を行った。これらは燃料電池を構成する電極材料を評価することが可能である。またジルコン酸バリウムの電極材料の測定が可能なテラヘルツエリプソメトリを簡便に行う手法を開拓し、78K から 478K の広い範囲で伝導度を測定する手法の開拓を行った。

実施項目 2 として、まず様々なドーパントを添加したジルコン酸バリウム焼結体を加水してプロトンドーブし、中赤外領域の透過測定を行った。その結果水酸基の伸縮振動に由来した吸収がドーパントに依存して 3000 cm^{-1} から 3500 cm^{-1} に広いスペクトル幅で現れることを見出した。さらにイオン半径の大きなドーパント (M= Y, Gd) では低波数側に多くの吸収が現れた。これは隣接する 2 プロトンが連成して振動する過去の数値計算の結果と一致している。これらの実験結果を踏まえて赤外ポンプ THz プロブ分光の実験系を構築した。

なおこの研究を遂行しているうちに本研究の出発点となった酸素伝導形固体電解質である 3mol% Y ドーブジルコニアにおいて THz 照射によってマルテンサイト変態を誘起することを見出した。Y ドーブジルコニアは低ドーブでは単斜晶の結晶構造をとり弾性材料となる。ゾーン端の低周波フォノンが相転移に関与すると考えられている。そこで大阪大学産業科学研究所にある THz 自由電子レーザーを用いて低周波赤外活性フォノンを選択的に励起すると、フォノンの緩和過程を介してこのフォノンを大量に生成することができる。この際に体積膨張を伴う相転移を誘起することを X 線回折、ラマン測定、段差計測を用いて評価した。結果として破壊的な破砕が生じることを見出した。このような応答は他の光源 (10 THz, $10.6\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$ フェムト秒レーザー、266 nm 励起) では見られない。これは新しい光誘起相転移のチャンネルとして今後様々な相転移の観測が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 Takehara Hikaru, Nagai Masaya, Ashida Masaaki, Okuyama Yuji, Kani Yukimune	4. 巻 127
2. 論文標題 Phonons Damped by Proton Doping in Barium Zirconate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10913 ~ 10921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00336	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 Nagai Masaya, Higashitani Yuhei, Ashida Masaaki, Kusakabe Koichi, Niioka Hirohiko, Hattori Azusa N., Tanaka Hidekazu, Isoyama Goro, Ozaki Norimasa	4. 巻 6
2. 論文標題 Terahertz-induced martensitic transformation in partially stabilized zirconia	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42005-023-01207-y	査読の有無 有
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 Takehara Hikaru, Nagai Masaya, Ashida Masaaki, Okuyama Yuji, Kani Yukimune	4. 巻 127
2. 論文標題 Determining the Atomic Arrangement near the Oxygen Vacancy in Yttrium-Doped Barium Zirconate by Photoluminescence Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 968 ~ 976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c07521	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 Nagai Masaya, Furutani Yuto, Takehara Hikaru, Ashida Masaaki, Okuyama Yuji, Kani Yukimune	4. 巻 260
2. 論文標題 Mechanisms of photoluminescence in cerium oxide pellets with different types of defects	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 119859 ~ 119859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2023.119859	査読の有無 無
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 M. Nagai, Y. Furutani, H. Takehara, T. Morimoto, M. Ashida, Y. Okuyama, and Y. Kani,	4. 巻 16
2. 論文標題 Evaluation of the Oxygen Migration Energy in Doped Ceria by Terahertz Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 64069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.16.064069	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 永井正也	4. 巻 31
2. 論文標題 超短光パルスレーザー励起型高強度テラヘルツパルス発生技術の進展	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本赤外線学会誌	6. 最初と最後の頁 6-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 今村遼亮, 永井正也, 芦田昌明, 奥山勇治,
2. 発表標題 多様な環境下で測定可能なテラヘルツ時間領域エリブソメトリの手法の確立
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaya Nagai, Yuhei Higashitani, Masaaki Ashida, Koichi Kusakabe, Hirohiko Niioka, Azusa N. Hattori, Hidekazu Tanaka, Goro Isoyama, and Norimasa Ozaki ,
2. 発表標題 Martensite transformation triggered with intense THz pulses
3. 学会等名 The 2023 48th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaya Nagai, Hikaru Takehara, Masaaki Ashida, Yuji Okuyama, and Yukimune Kani
2. 発表標題 Strong Proton-Phonon Coupling in Perovskite-type Electrolyte of Proton-Conducting Fuel Cell
3. 学会等名 The 2023 48th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 織田知秀, 永井正也, 芦田昌明, 奥山勇治
2. 発表標題 赤外分光でみるジルコン酸バリウム中のプロトンの微視的ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 今村 遼亮, 永井 正也, 芦田 昌明
2. 発表標題 77-500 Kの温度領域でのテラヘルツ時間領域エリプソメトリ
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 渡邊 創, 永井 正也, 芦田 昌明, 李 好博, 服部 梓, 田中 秀和
2. 発表標題 テラヘルツ時間領域エリプソメトリによる表面伝導度の評価
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 竹原輝, 永井正也, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 赤外-THz分光でみるジルコン酸バリウムのプロトニックポーラロン
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永井正也, 古谷祐人, 竹原輝, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 光励起発光によるセリアの酸素欠陥の評価
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹原輝, 永井正也, 今村遼亮, 古谷祐人, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 プロトン伝導形固体電解質の湿潤雰囲気下テラヘルツ伝導度測定
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今村遼亮, 永井正也, 竹原輝, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 プロトン-正孔共伝導性を持つジルコン酸バリウムのTHz 伝導度測定
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹原輝, 永井正也, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 ジルコン酸バリウム中のプロトンのフォノンを介したピコ秒ダイナミクス
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永井正也, 東谷悠平, 芦田昌明, 草部浩一, 新岡宏彦, 服部梓, 田中秀和, 磯山悟朗, 尾崎典雅
2. 発表標題 テラヘルツ誘起マルテンサイト変態における励起フォノン依存性
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹原輝, 永井正也, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 光励起発光測定によるBaZr _{1-x} YxO _{3-δ} の酸素欠損周辺の構造評価
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古谷祐人, 永井正也, 竹原輝, 森本智英, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 CeO ₂ のテラヘルツ時間領域分光
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永井正也, 古谷祐人, 竹原輝, 森本智英, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 蛍石構造を持つ酸素伝導型固体電解質のテラヘルツ分光
3. 学会等名 第47回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹原輝, 永井正也, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 光励起発光測定によるジルコン酸バリウムの酸素欠損周辺の欠陥評価
3. 学会等名 第47回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古谷祐人, 永井正也, 竹原輝, 森本智英, 芦田昌明, 奥山勇治, 可児幸宗
2. 発表標題 酸素伝導型固体電解質 酸化セリウムのテラヘルツ分光
3. 学会等名 第31回 光物性研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	奥山 勇治 (Okuyama Yuji) (80613281)	宮崎大学・工学部・教授 (17601)	

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
---------	---------