

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02801

研究課題名（和文）固体電解質中の粒界イオン伝導に関する原子レベルでの構造・機構解析

研究課題名（英文）Atomic scale structure and mechanism of grain-boundary ionic conduction in solid electrolytes

研究代表者

松本 広重（Matsumoto, Hiroshige）

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：70283413

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）： エネルギー変換電気化学デバイスの基礎となるイオン伝導性固体が多結晶体であるという特徴に関して、結晶粒界の寄与について検討した。多結晶性イオン伝導体における粒界構造の構築および粒界の原子レベルでの粒界の特徴付けとイオン伝導機構の解明を目的とした。電子顕微鏡観察と計算科学を組み合わせ、安定化ジルコニアの粒界構造やそのイオン伝導に与える影響に関する知見を得た。また、光に対するインピーダンスの応答から、粒界における空間電荷モデルを裏付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物形燃料電池、リチウムイオン電池などの電気化学デバイスは、効率の高いエネルギー変換と貯蔵手段を提供し、その中では固体電解質や電極といったイオン伝導性固体が主要な役割を果たしている。本研究で得られた知見は、多結晶イオン伝導性固体の材料設計において、粒内だけでなく粒界に対しても最適化することに寄与し、より伝導性の高いイオン伝導性多結晶固体の創出につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：The contribution of grain boundaries in polycrystalline ion-conductive solids, which form the basis for energy conversion electrochemical devices, was investigated. The aim was to study the construction of grain boundary structures in polycrystalline ion conductors, the characterization of grain boundaries at the atomic level, and the elucidation of the ion conduction mechanism. Insights into the grain boundary structure of stabilized zirconia and its impact on ion conduction were obtained by combining electron microscopy observations with computational science. Additionally, the space charge model at the grain boundaries was supported through the impedance response to light.

研究分野：固体電気化学

キーワード：粒界 イオン伝導 酸化物イオン伝導体 プロトン伝導体

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池、リチウムイオン電池などの電気化学デバイスは、効率の高いエネルギー変換と貯蔵手段を提供し、その中では固体電解質や電極といったイオン伝導性固体が主要な役割を果たしている。イオン伝導性固体は通常、多結晶体であり、結晶粒と粒界からなる(図 1a)。したがって、固体内のイオン伝導は、イオンが結晶粒内と結晶粒界を通る過程からなる。固体内のイオンの輸送は、粒内ではなく粒界に律速される場合が少なくない。これらの寄与はインピーダンス法によって分離することができ、材料や条件により粒界抵抗がより支配的な場合が存在することが知られている。

結晶粒内のイオン伝導の機構は詳細に理解されている。空孔機構や格子間機構によりイオンの輸送現象が説明され、電荷担体であるイオンの濃度・移動度をコントロールするための材料設計がなされている。しかし、粒界におけるイオン伝導の機構は明確には説明できていない(図 1b)。それは、結晶粒界が三次元的周期性を失っており、その構造の定義が難しいこと、実験的に粒界の構造を明らかにする方法がこれまでなかったことによる。透過電子顕微鏡により原子配列を観察できるが、これまでの手法は周期性を反映し、欠陥や個々の原子の変位といった粒界に関する情報を得ることは困難であった。一方、第一原理計算によって結晶構造を再現する原理が確立できており、粒界やその中のイオン伝導を再現しようとする試みも行われている。しかし、計算能力の制約から、シミュレートできる対象の規模は限られていた。したがって、結晶粒界がどのような構造をしているか、どのような化学組成をしているか(量論的に粒内と同じなのか)といったことに関する情報が少なく、結晶粒界の中をイオンがどのように移動するかについての理解は不足している。言い換えれば、固体内のイオン伝導に同じくらいの寄与をもつ二つの要素のうち、粒内のイオン伝導機構はよく理解されているにも関わらず、もう片方の粒界のイオン伝導機構はよく理解されていない。

粒界のイオン伝導について、粒界抵抗のインピーダンススペクトルや直流分極への応答から、イオン伝導体の粒界が正に帯電したコアとその周りで負に帯電した空間電荷層から成るモデルが提案され、広く受け入れられている。正に帯電したコアに接する負の空間電荷層において電荷担体であるイオンの濃度が減少し、これが大きな粒界抵抗の原因だと説明される。しかし、コアが正に帯電することを実証した例はない。また、なぜ正に帯電するかも明らかではない。

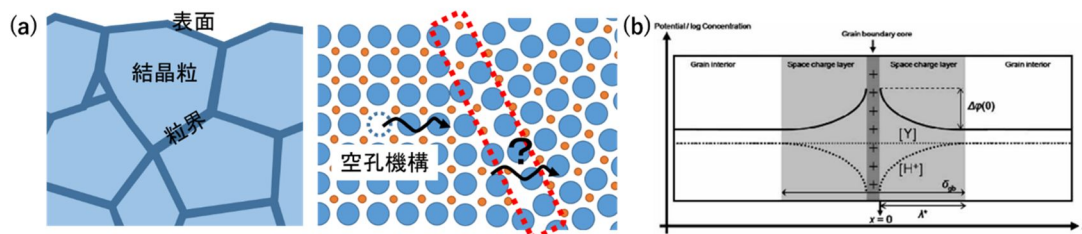


図 1 多結晶体中のイオン伝導の模式図：(a)粒界とそのイオン伝導、(b)空間電荷モデル

2. 研究の目的

本研究では、

- ・多結晶性イオン伝導体における粒界構造(原子配列モデル)の構築
- ・粒界の原子レベルでの粒界の特徴付けとイオン伝導機構の解明

に取り組み、固体内のイオン伝導現象に関してほとんど理解できていない「粒界のイオン伝導」を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

以下の研究項目を通じて、イオン伝導性酸化物の粒界構造のおよびダイナミクスについて検討を行った。

(1) 電子顕微鏡による粒界の観察

イオン伝導性固体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の焼結体を作製し、高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)による試料の観察を行った。結晶粒の配向と粒界における原子構造を電子後方散乱回折(EBSD)と透過電子顕微鏡(TEM)を用いて調査した。YSZ多結晶試料は、市販の8mol%YSZ粉末を一軸油圧プレスで成形後、250MPaの圧力で冷間等方圧プレスを施し、1400℃で焼成することにより円盤状の試料を得た。これにより、粒界における方位関係を得るとともに、粒界構造の初期モデルを得た。

(2) 分子動力学シミュレーション

古典・第一原理分子動力学法を用いて粒界付近の構造の再現を行った。経験的二体ポテンシャル

ルを用いた古典分子動力学シミュレーションにより粒界構造モデルを作製し、これを第一原理計算により構造最適化した。

また、得られた粒界原子配列を用いて、分子動力学法によるイオンダイナミクスのシミュレーションを行い、粒界におけるイオン移動を観察した。

(3) インピーダンス測定による粒界抵抗の検討

多結晶体試料のインピーダンス測定を行い、粒内イオン伝導の緩和(電圧に対する電流の応答)が速いのにに対して、粒界伝導ではこれが遅いという性質を利用して、これらの分離を行った。粒界抵抗の起源が、その周りに生成する空間電荷層の寄与によると言う考えを確かめるために、光に対する応答を調べた。

4. 研究成果

(1) 電子顕微鏡による粒界の観察

YSZ 多結晶の 2 次元逆極座標 EBSD マップと EBSD 解析による方位ずれ角分布を観察したところ、YSZ の結晶粒には優先配向がなく、約 96% の結晶粒界が 15° 以上の方位角を持っていることがわかった。また、約 17% の粒界は、 42.5° から 47.5° の範囲の方位角を持っていた。EBSD 解析の結果、YSZ の結晶粒はランダムな配向をしていることがわかった。

イオンミリングで TEM 試料を作製し、TEM で粒界を観察した結果、粒界の TEM 像と、粒界両側の各粒から採取した FFT パターンから、粒界には他の結晶相は見られなかった。これらの実験用 TEM 像に対して、分子動力学的な研究を行った。

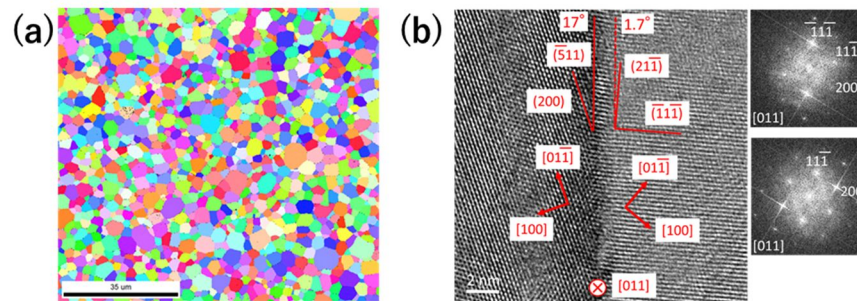


図 2 YSZ 多結晶：(a)2次元逆極座標 EBSD マップ、(b)結晶粒界を撮影した TEM 像の例

(2) 分子動力学シミュレーション

電解質中に存在する界面や粒界の現実的な計算モデル(転位、点欠陥、格子歪、空孔などの微細構造的特徴)を開発した。すなわち、上記の TEM 観察から得られた粒界における結晶方位関係を初期条件として、二体ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションによって粒界構造の緩和(エネルギー的により安定な原子配列の取得)を行い、これに第一原理計算で構造最適化を加えることで、粒界構造の原子配列モデルを構築した。

YSZ 電解質中の酸素イオンの拡散に対する混合粒界の存在の役割を分子動力学シミュレーションによって解析した。700K から 2300K の温度範囲と、イットリア濃度が 4 から 14mol% の試料について、酸素イオンの自己拡散を解析した。その結果、最適なイットリア濃度では、粒界面に対する特定の結晶粒の配向が、結晶粒内の酸素空孔のクラスター化を抑制し、その結果、混合粒界内の酸素イオンの拡散性が全体として高くなることがわかった。これらの結果から、試料中に存在するすべての粒界の集合的な影響と、ドーパントの偏析が酸素イオンの拡散性に与える影響について調べる必要があることがわかった。今後、異なるドーパント(例えば、Gd、Ca など)の偏析が酸素イオンの拡散に及ぼす影響を調べるとともに、データサイエンス的アプローチにより、多結晶材料中のイオン拡散に対する粒界の影響をさらに検討する必要があるが、本研究結果はその初期的な手法を確立したものである。

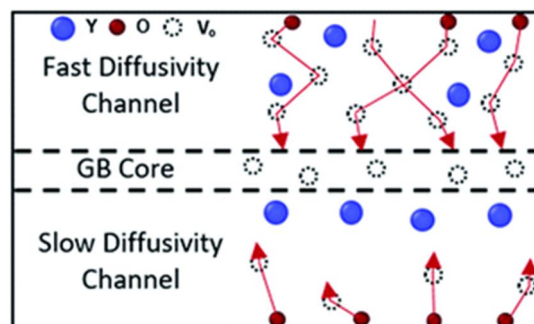


図 3 分子動力学シミュレーションから得られた YSZ の界面におけるドーパントのクラスターリングの模式図

(3) インピーダンス測定による粒界抵抗の検討

前記の通り、粒界のイオン伝導は、粒界面における正に帯電したコアとその周りで負に帯電した空間電荷層によって支配されていると考えられている。これを検証するために、バンドギャップ以上の光を照射した時に、固体イオン伝導体の粒界抵抗がどのように変化するかを調べた。3 モル%のガドリニウムドープセリア (GDC) 固体酸化物電解質薄膜の粒界伝導率が、250 において約 3.5 倍に増加し、活性化エネルギーが 1.12 eV から 0.68 eV に低下することを実証した。この結果は、光生成された電子が隣接する結晶粒間の電荷キャリア不足空間電荷領域に関連するポテンシャルバリア高さを減少させると解釈され、粒界が空間電荷層におけるバンドの曲がりにより特定の欠陥平衡の偏りによってその抵抗を生じていることが裏付けられた。光によるイオン伝導性の増大は、励起による新たな電子的な欠陥が生じることで、粒界に特有の欠陥平衡をシフトさせたことに相当する。

この光-イオン効果の発見は、粒界の空間電荷モデルの裏付けだけでなく、低温および/または高効率で動作する新しい電気化学的蓄電および変換技術の開発への道を開く可能性があり、また、多結晶固体中のイオン伝導の迅速かつ非接触な制御や診断にもさらに利用できる可能性がある。

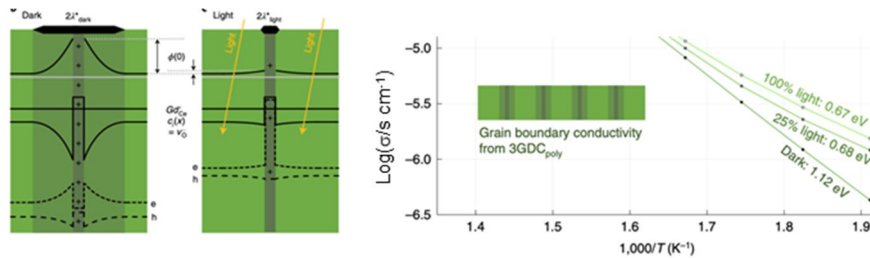


図4 光の照射によるバンドの曲がりの変化(空間電荷の減少)の模式図と、インピーダンス法による観測結果

以上のように、イオン伝導性固体として主にイットリア安定化ジルコニア(光インピーダンスの実験においては、光源の入手性からバンドギャップが低いセリアを用いている)における、粒界構造モデルの構築とダイナミクスの観測、光応答による空間電荷モデルの検証を行い、それぞれの検討によりイオン伝導性固体の粒界に関する新たな知見を得ることができた。上記のこれらの知見は、多結晶イオン伝導性固体の材料設計において、粒内だけでなく粒界に対しても最適化することに寄与し、より伝導性の高いイオン伝導性多結晶固体の創出につながると期待される。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Kulbir K. Ghuman, Elisa Gilardi, Daniele Pergolesi, John Kilner, and Thomas Lippert	4. 巻 124
2. 論文標題 Microstructural and Electronic Properties of the YSZ/CeO ₂ Interface via Multiscale Modeling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 15680 - 15687
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/23746149.2020.1848458	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 該当する
1. 著者名 Defferriere Thomas, Klotz Dino, Gonzalez-Rosillo Juan Carlos, Rupp Jennifer L. M., Tuller Harry L.	4. 巻 21
2. 論文標題 Photo-enhanced ionic conductivity across grain boundaries in polycrystalline ceramics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 438 ~ 444
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41563-021-01181-2	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 該当する
1. 著者名 Madrid Madrid Jose Carlos, Matsuda Junko, Leonard Kwati, Matsumoto Hiroshige, Ghuman Kulbir Kaur	4. 巻 10
2. 論文標題 Molecular dynamics study of oxygen-ion diffusion in yttria-stabilized zirconia grain boundaries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2567 ~ 2579
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1TA08309K	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 該当する
1. 著者名 Leonard Kwati, Okuyama Yuji, Ivanova Mariya E., Meulenberg Wilhelm A., Matsumoto Hiroshige	4. 巻 9
2. 論文標題 Tailored and Improved Protonic Conductivity through Ba(ZrxCe10-x)0.08Y0.203- Ceramics Perovskites Type Oxides for Electrochemical Devices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 e202101663
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ce1c.202101663	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 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 藤崎 貴也・ステイコフ アレクサンダー・松本 広重・日當 圭佑・井口 史匡
2. 発表標題 超音波透過法と密度汎関数法によるYを添加した SrZrO ₃ とSrCeO ₃ の機械的強度の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshige Matsumoto, Kwati Leonard, Young-Sung Lee, Takaya Fujisaki
2. 発表標題 Intermediate Temperature Steam Electrolysis Using Proton-Conducting Perovskites for Hydrogen Production
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤崎 貴也、アレクサンダー ステイコフ、クワティ レオナルド、ユーハン ジン、ナラヤン アルール、松本 広重
2. 発表標題 Yを添加したSrCeO ₃ とSrZrO ₃ の化学膨張を理解するための 酸素空孔の大きさと共有結合性
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kwati Leonard, Aleksandar Staykov, Paulo Wiff, Wilhelm A. Meulenber, Hiroshige Matsumoto
2. 発表標題 Investigating the Origin of Enhanced Catalytic Activity in LnCo _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ} (Ln = La, Pr, Nd) "Positrodes" on Ceramic Protonic electrolytes
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 Hiroshige Matsumoto*, Kwati Leonard, Veeramani Vedyappan, Taisei Besshi, Yukino Fukahori
2. 発表標題 Insertion of electron-blocking layer at steam/air electrode for suppression of electronic leakage in proton-conductor cells
3. 学会等名 The Power of Interfaces 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kwati Leonard, Aleksandar Staykov, Hiroshige Matsumoto
2. 発表標題 Understanding the Origin of Enhanced Catalytic Activity in LnCo _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ} (Ln = Pr, La) Perovskites Type Oxides on Protonic Electrochemical Device
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〕

-

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	松田 潤子 (Matsuda Junko) (00415952)	九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授 (17102)	
研究分担者	多田 朋史 (Tada Tomofumi) (40376512)	九州大学・エネルギー研究教育機構・教授 (17102)	
研究分担者	ステイコフ アレキサンダー (Staykov Aleksandar) (80613231)	九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授 (17102)	

6. 研究組織（つづき）

	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	K l o t z D i n o (Klotz Dino) (00814849)	九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・ 助教 (17102)	
研究 分 担 者	G h u m a n K u l b i r (Ghuman Kulbir) (10801102)	九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・ 学術研究員 (17102)	削除：2019年10月7日

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