

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05070

研究課題名（和文）量子ビーム散乱と計算シミュレーションを併用した燃料電池材料の局所構造乱れの解明

研究課題名（英文）Study on Local Structural Disorder in Fuel Cell Battery Materials using Combining Quantum Beam Scattering and Computational Simulation

研究代表者

井川 直樹 (IGAWA, Naoki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：60354833

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）：燃料電池材料用固体電解質について、量子ビーム散乱を利用した回折法及び原子対相関関数解析法並びに第一原理計算シミュレーションを組み合わせ平均構造や局所構造を解析した。その結果、水素原子を酸素原子の近くに配置した場合において、よりエネルギーが低く安定な構造をとることが分かった。また、同じ結晶サイトを占有する3価カチオン-酸素間距離と4価カチオン-酸素間距離は等しくなるはずだが、実際には3価カチオン-酸素間距離の方が4価カチオン-酸素間距離よりも長いことが分かり、結晶構造に局所的な乱れが発生していることが明らかになるなど、本研究手法によって水素の結晶位置や結晶乱れを解析することが可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子ビーム散乱とリートベルト解析/最大エントロピー法解析を組み合わせることで得られる結晶構造や中性子が有する水素探知能力を生かした結晶原子対相関関数解析法と第一原理計算シミュレーションから得られる局所構造情報を相互にフィードバックしながら、総合的に評価することにより、燃料電池材料の水素イオン伝導に係る重要なファクターである、局所的な結晶構造の乱れと水素の位置を明らかにしたことは、燃料電池材料中のイオン伝導と結晶乱れの関係を解明する上での貴重な一歩と言える。本手法を通して、今後の燃料電池材料の性能向上を目指した材料設計に大きな貢献をもたらすものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：We analyzed the average structure and local structure of solid electrolytes for fuel cell-battery by combining the diffraction method, the atomic pair correlation function analysis method using quantum beams, and the first-principles calculation simulation. We found that when the hydrogen atom is placed near the oxygen atom, it has a lower energy and a more stable structure. Also, the trivalent cation and the tetravalent cation occupy the same crystal site, but the first-principles calculation simulation shows that the trivalent cation-oxygen distance is longer than the tetravalent cation-oxygen distance. It indicates that the local distortion occurs in the crystal structure. This study has made it possible to analyze the crystal position of hydrogen and crystal disorder in the solid electrolyte.

研究分野：中性子回折

キーワード：局所乱れ 燃料電池材料 中性子回折 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止に対する対策として有効なカーボンニュートラルを推進するための一つの主要な手段である水素の活用を進める燃料電池のより一層の普及加速のために、燃料電池の出力密度向上、耐久性向上、高信頼性といった性能向上が求められている。これには燃料電池を構成するイオン伝導性固体電解質材料の高性能化が必要であり、そのために電池材料の構造変化やキャリアイオンである水素の挙動を解明することが重要になってきている。

2. 研究の目的

本課題では、X線や中性子線などの量子ビームによる結晶構造解析手法と第一原理計算シミュレーション手法を組み合わせることで、燃料電池を構成する固体電解質材料の局所構造乱れと水素の伝導経路を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

燃料電池用の固体電解質材料について、出発原料や合成温度/時間、雰囲気などの合成条件の最適化を行った。合成して得られた試料について、X線回折実験、粉末中性子回折実験を行い、試料のキャラクタリゼーションを実施した。これらの回折データについて、リートベルト/最大エントロピー法によって電解質材料の平均結晶構造を解析した。さらに中性子回折実験データに対して、結晶原子対相関関数解析法を組み合わせることで解析することにより、電池材料中の局所的な結晶構造の乱れを調べた。これらの基礎データを第一原理計算システムにフィードバックしながら総合的に評価することで局所的な結晶構造の乱れと水素の結晶構造情報の関係を調べた。

4. 研究成果

燃料電池用固体電解質材料である $\text{BaY}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ や $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ 、 $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ について、 BaO や SnO_2 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 といった粉末原料を用いた固相反応法による合成実験を行い、合成温度/時間や合成雰囲気などの合成条件最適化を実施した。粉末 X 回折を用いて性状評価を実施したところ、本最適化によって中性子線による散乱実験に必要な単相試料が合成できたことが分かった。なお、X 線回折/リートベルト法解析により、 $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ は格子定数 $a = 4.1379(1)\text{\AA}$ 、 $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875-\delta}$ は $a = 4.1833(1)\text{\AA}$ であり、 $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ と同様の比較的単純な空間群 $Pm\bar{3}m$ の立方晶ペロブスカイト構造であることが分かった (図 1)。

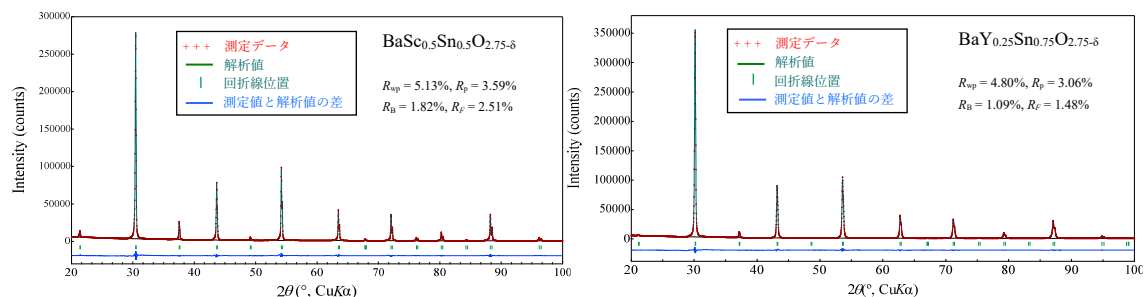
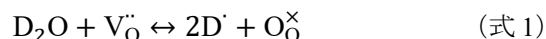


図 1 燃料電池用固体電解質材料・(a) $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ および (b) $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875-\delta}$ の X 線回折パターンおよび Rietveld 解析結果

合成して得られた固体電解質材料・ $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ や $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875-\delta}$ 中に水素を導入する実験を実施した。中性子散乱実験において、軽水素(H)は非干渉性散乱が極めて大きいため、中性子散乱実験におけるバックグラウンドの上昇をもたらす。そこで、本実験においては、Hの代わりに非干渉性散乱長が小さい重水素(D)を用いることとした。Dの導入は、 800°C で材料を加熱することで材料中に残存していた H_2O を取り除き、その後、降温時に D_2O 蒸気と接触させることで、 D_2O が材料中で分解し、Dが材料中に取り込まれる方法(式1)を採用した。その結果、 $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ では $50.8\text{ mol}\%$ 、 $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875-\delta}$ では $22.2\text{ mol}\%$ の D が取り込まれており、ほぼ理論導入量を取り込ませることに成功した。



これら重水素導入材料、未導入材料に対して、大強度陽子加速器施設・J-PARC の物質・生命科学実験施設・MLF に設置されている高強度全散乱装置・NOVA によって中性子散乱実験を実施した。得られた回折パターンを、Rietveld 法によって、特に酸素・水素に着目した平均結晶構造を解析した(図2)。その結果、重水素導入後の $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ 、 $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875-\delta}$ の組成式

は、 $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}\text{D}_{0.51}$ 、 $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875}\text{D}_{0.22}$ と求められた。この結果は重水素導入実験にて求めた重水素量とほぼ一致した。また、最大エントロピー法解析によって平均構造の重水素を含む原子核密度を可視化した結果（図 3）、 $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}\text{D}_{0.51}$ における O-D 間距離は 0.83\AA 、 $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875}\text{D}_{0.22}$ では、 0.73\AA と求められた。

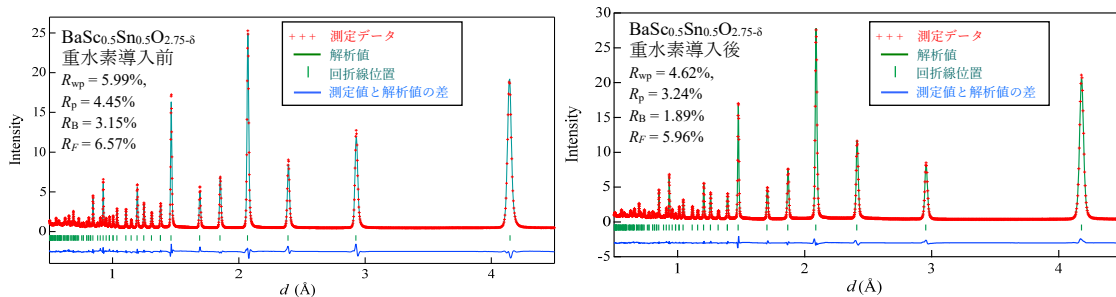


図 2 燃料電池用固体電解質材料・ $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ の重水素導入前後の中性子回折パターンおよび Rietveld 解析結果。

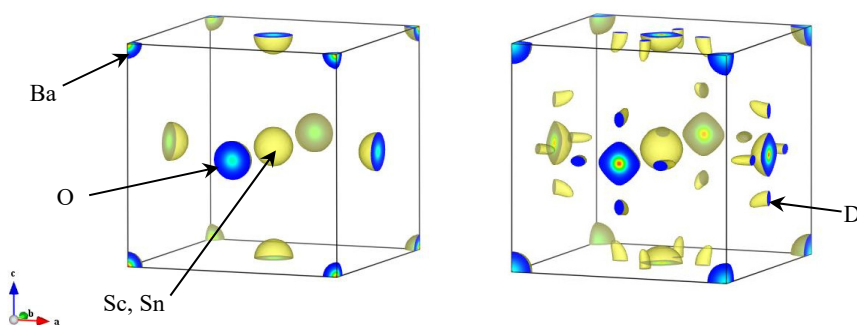


図 3 燃料電池用固体電解質材料・ $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ の原子核密度分布図。左) 重水素導入前試料、右) 重水素導入後試料。等核密度レベル： $2\text{ fm}^3/\text{\AA}^3$ 。

次に、NOVA による中性子散乱実験によって得られた原子対相関関数・ $G(r)$ を示す（図 4）。重水素導入前後のパターンを比較すると、重水素導入後試料では約 1\AA 付近に新たなピークが出現していることから、これが O-D の結合に関する構造情報であると分かる。局所的な O-D 間の距離は、それぞれ 0.96\AA 、 0.97\AA であると見積もった。これは、Rietveld/最大エントロピー法によって得られた値より若干大きな値を示した。また、図 a) と b) を比較すると、重水素導入量が少ない $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875}\text{D}_{0.22}$ では重水素導入前後において $G(r)$ パターンはあまり変化が見られないが、重水素導入量がほぼ 2 倍である $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}\text{D}_{0.51}$ では $G(r)$ パターンに変化がみられ、例えば、 $r=2\text{\AA}$ 付近のピークでは非対称化がみられるなど、重水素の導入によって構造の乱れが発生したことが示唆された。

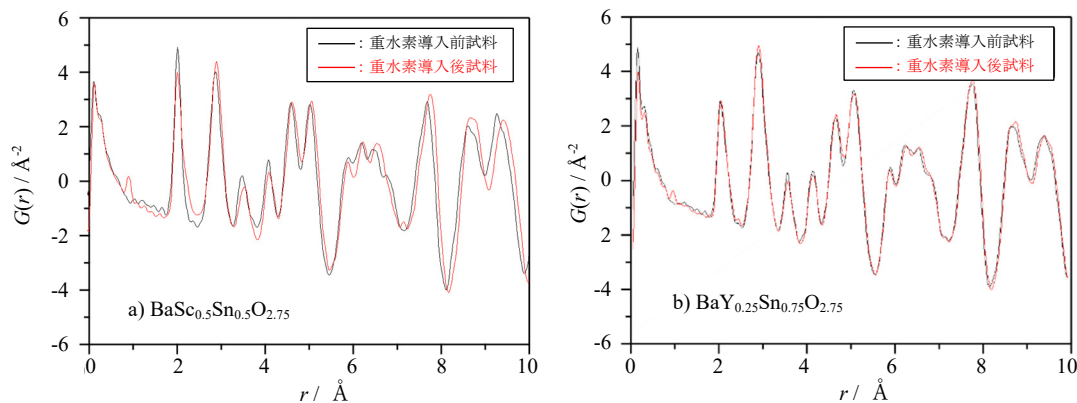


図 4 燃料電池用固体電解質材料・(a) $\text{BaSc}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ および (b) $\text{BaY}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_{2.875-\delta}$ の中性子原子対相関関数・ $G(r)$ 。

以上の結果を基に $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ について第一原理計算シミュレーションを実施した。今回は空間群 $P1$ として、各原子を配置し、シミュレーションを行った。その結果、得られた構造モデルを図5に示す。また、水素導入前後の In-O、Sn-O 間距離を図6に示す。本固体電解質材料では、本来 In と Sn は同じ結晶サイトを占有するので In-O 間距離と Sn-O 間距離は等しくなると推定できるが、図6に示すように水素導入前・導入後のどちらにおいても In-O 間距離の方が Sn-O 間距離よりも長いことが確認でき、結晶構造に局所的な乱れが発生していることが分かる。また、本シミュレーションの結果では、水素原子を酸素原子のある程度近くに配置した場合において、よりエネルギーが低く安定な構造をとることが分かった。その詳細を調べるため水素導入試料について、図7の No.0~3 の4つの水素位置を初期値として酸素位置と水素位置の構造緩和を計算した結果を図に示す。酸素-水素間の距離によってその緩和エネルギーが大きく変化し、No.2付近にて最小となることから、この近辺に水素が配位することが最も安定であることが分かった。なお、この距離は原子対相関関数によって求められた値にほぼ一致し、その水素結晶位置は Rietveld/最大エントロピー法によって得られた原子核密度分布図の結果とほぼ一致した。

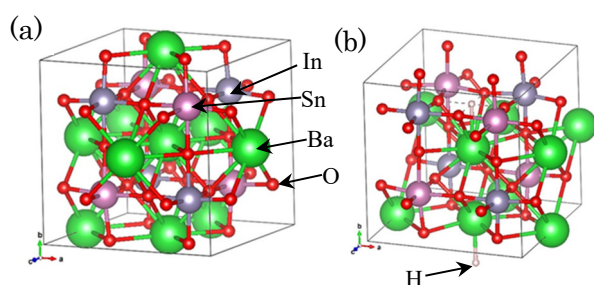


図5 第一原理計算シミュレーションに使用した(a) $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ および(b) 水素導入 $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ の結晶モデル構造。

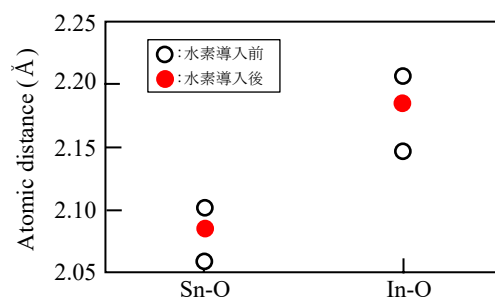


図6 第一原理計算シミュレーションによって計算した(a) $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ および(b) 水素導入 $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ の原子間距離。

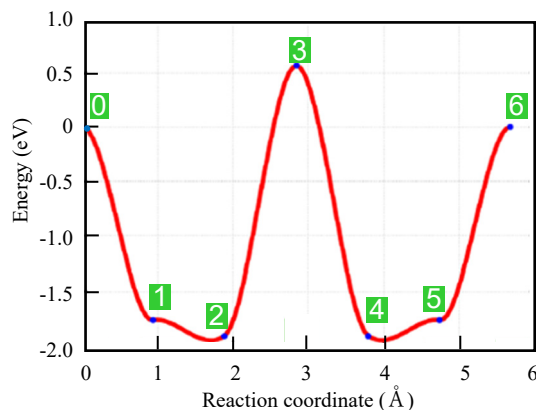
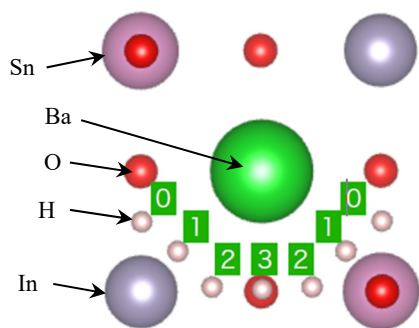


図7 No.0~3 の4つの水素位置を初期値として第一原理計算シミュレーションによって計算した水素導入 $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75-\delta}$ の酸素-水素の構造緩和。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5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 Miyazaki Yuzuru, Igawa Naoki, Yubuta Kunio	4. 巻 77
2. 論文標題 Incommensurately modulated crystal structure of (0 3)-type sodium cobalt oxide Na_xCoO_2 ($x \sim 0.78$)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section B	6. 最初と最後の頁 371 ~ 377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S205252062100370X	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 Kodama Katsuaki, Honda Takashi, Yamauchi Hiroki, Shamoto Shin-ichi, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya	4. 巻 90
2. 論文標題 Magnetic structure of short-range ordering in intermetallic antiferromagnet Mn_3RhSi	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074710 ~ 074710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.074710	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 Katsuaki Kodama, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Shin-ichi Shamoto, Toshiya Otomo	4. 巻 33
2. 論文標題 Magnetic Pair Distribution Function of Spin-glass System $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 011059_1, 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.33.011059	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 Ishikado Motoyuki, Kodama Katsuaki, Kajimoto Ryoichi, Nakamura Mitsutaka, Inamura Yasuhiro, Ikeuchi Kazuhiko, Ji Sungdae, Arai Masatoshi, Shamoto Shin-ichi	4. 巻 4
2. 論文標題 Q Dependence of Magnetic Resonance Mode on $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ Studied by Inelastic Neutron Scattering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 69 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/condmat4030069	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 Taguchi Tomitsugu, Yamamoto Shunya, Ohba Hironori	4. 巻 173
2. 論文標題 Synthesis of novel hybrid carbon nanomaterials inside silicon carbide nanotubes by ion irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 153 ~ 162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2019.05.007	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7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 齋藤 寛之、内海 伶那、町田 晃彦、綿貫 徹、山本 春也、田口 富嗣、八巻 徹也、佐藤 豊人、高木 成幸、折茂 慎一、池田 一貴、大友 季哉
2. 発表標題 アルミニウム-遷移金属合金水素化物の合成
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤 寛之、佐藤 豊人、谷上 真惟、池田 一貴、町田 晃彦、綿貫 徹、田口 富嗣、山本 春也、八巻 徹也、高木 成幸、大友 季哉、折茂 慎一
2. 発表標題 Al-Fe合金の高温高圧水素化反応
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田口 富嗣、大場 弘則
2. 発表標題 二層厚壁SiCナノチューブの合成
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樹神 克明, 本田 孝志, 山内 宏樹, 社本 真一, 池田 一貴, 大友 季哉
2. 発表標題 磁気PDF解析を用いた金属磁性体Mn ₃ RhSiの短距離秩序相における磁気構造決定
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北澤 英明、河村 幸彦、L. Keller、寺田 典樹、鈴木 博之、間宮 広明、A. Donni、S. Lee、目時 直人、金子 耕士、井川 直樹
2. 発表標題 中性子回折による磁気冷凍材料 R ₅ Pd ₂ (R = Ho, Tb)の短距離秩序
3. 学会等名 第43回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樹神 克明
2. 発表標題 中性子線を用いた結晶PDF解析
3. 学会等名 日本結晶学会2019年度年会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田口 富嗣、山本 春也、大場 弘則
2. 発表標題 C-SiCナノチューブのイオン照射による新奇ハイブリッドカーボンナノ材料の創製
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019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	樹神 克明 (KODAMA Katsuaki) (10313115)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹 (82110)	
研究 分担者	飯久保 智 (IIKUBO Satoshi) (40414594)	九州大学・総合理工学研究院・教授 (17102)	
研究 分担者	田口 富嗣 (TAGUCHI Tomitsugu) (50354832)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用 研究所 東海量子ビーム応用研究センター・上席研究員 (82502)	

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