

研究報告書

「高効率エネルギー変換に向けた革新的イオン機能界面設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成26年3月

研究者: 八代 圭司

1. 研究のねらい

イオン導電性・イオン電子混合導電性セラミックス材料は、燃料電池、高容量二次電池、水素透過膜、酸素富化膜、ガスセンサーなど、環境・エネルギー分野のキーマテリアルとして研究開発が進められ、一部は既に実用化されて広く日常生活で利用されている。現在も次世代デバイス開発のため、常に材料の高性能化・高機能化が求められ続け、研究開発が行われている。

材料開発の基本的指針として、酸化物イオン伝導制御を例に挙げると、結晶中でのイオン伝導を向上させるために、母結晶の一部を異価数元素で置換し、その電荷補償のために生成する酸素欠陥(酸素空孔)を利用して、キャリア濃度と移動度を向上させ、イオン導電性の向上を図るというプロセスが多く行われる。しかしながら十分な量のキャリア生成、および高い移動度を両立する系は少なく、安定に酸素空孔を導入可能な実用的な母結晶は、蛍石構造の酸化物、ペロブスカイト型酸化物などに限定され、これらに様々な種類の置換元素を導入することで高性能材料を開発してきた経緯がある。しかし、材料開発における今後のより一層の国際競争力強化のために新材料の発見のみでなく、材料開発の新技术を打ち立てる必要がある。

2000年に、イオン導電体のモデル材料としてフッ化物イオン導電体において100nm以下の薄膜へのヘテロ界面導入によるイオン導電性の2桁の向上が報告されて以来、実用材料でも数多くの研究がなされており、2008年、 $\text{SrTiO}_3(\text{数十 nm})/(\text{Zr,Y})\text{O}_2(1\text{nm})/\text{SrTiO}_3(\text{数十 nm})$ というヘテロ界面を作製することでZrO₂系酸化物イオン導電体においてもヘテロ界面導入により最大8桁という驚愕すべき導電率の向上が報告された。この報告については研究者間でも議論があるが、ヘテロ界面の導入による新たな実用材料設計の可能性を示唆するものと考えられる。これらヘテロ界面でのイオン導電性向上の起源について、空間電荷層の変調や界面ひずみの影響などによる解釈が試みられているが、イオン導電性向上の起源について研究者間では、いまだ議論が続いており、コンセンサスは得られていない。このような現状を打破し、ヘテロ界面での機能向上の原因を明らかにしてイオン導電体の革新的材料設計に繋げることが本研究の目的である。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究において、エネルギー高効率利用として、低コスト化が課題の固体酸化物形燃料電池において、コスト低減に繋がる低温で高性能な電極を実現する電極設計手法を提案することを目指した。これについては、低温動作時に、ヘテロ界面を利用する、もしくは、表面熱処理

条件の制御を行うことで、低温時に電極の律速反応となりやすい表面の反応速度をある程度コントロールできることが明らかとなった。当初目標に対する達成度は 70%と考えている。今後、表面活性の向上レベルを一桁レベルで上げることが出来れば達成度は 100%に近づいていく。

本さきがけ研究として目標とする課題事項として、これまでの置換固溶による材料設計とは異なる、界面を利用した新たな材料設計手法の確立、および、必要な界面評価技術などを開発し、ヘテロ界面導入による物性変化の根本原因を解明することを目指した。特に電極における表面反応速度の制御にヘテロ界面を導入するという新規な手法を提案した。ただし、この物性変化の根本原因は、表面元素の特異的な酸化状態のためと考えられるが、このメカニズム解明に未だ不十分な点もあるため、本項目の達成度は 80%とした。

(2) 詳細

研究テーマ A:「モデルヘテロ界面電極を利用したイオン機能界面のハイスループット評価」

構築したヘテロ界面のハイスループット評価を水平展開し、ヘテロ界面のトップ層およびボトム層を系統的に組み合わせて作製・評価した。環境制御マイクロプローブチャンバーを使用し、ヘテロ界面の組み合わせに応じた電極性能を評価し、イオン導電性、電子導電性、表面酸素交換、酸素欠陥濃度などの酸素還元電極反応に関与する物性のなかでヘテロ界面高機能化に寄与することが想定されるキーファクターを明らかにすることを目指した。ベース層として、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、トップ層として、 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ 、 $\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CoO}_4$ 、 La_2NiO_4 、 $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ を選定し、ヘテロ界面及び単層薄膜を作製して、その電極特性評価を行った。ヘテロ界面のトップ層側・ボトム層側のどのような特性がヘテロ界面電極の性能因子となるかを検討した。代表的な電子伝導性空気極材料で電極反応場が気相/電極/電解質の三相界面となる $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ では、単層膜でも非常に大きな抵抗が確認され、ヘテロ界面が存在しても、殆ど電極反応抵抗に改善が見られなかった。一方でイオン/電子混合導電性を持つ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ においては、電極反応が表面反応により律速されることが報告されているが、ヘテロ界面の存在により電極反応抵抗の低減が確認され、ヘテロ界面の存在により律速反応である表面反応速度が改善されていることが示唆された。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ も $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 同様に表面反応速度の改善によると思われる性能向上が見られた。これらのことから、ヘテロ界面による性能向上は、特に表面反応速度律速の電極において顕著に確認できると考えられる。

また $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ペロブスカイト単相電極において、表面の Sr 濃度が高い電極において電極活性が低く、Sr 偏析がない $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 単相電極では比較的活性が高くなることが判明しており、この結果とこれまでのヘテロ界面での活性向上の関連性を議論するために、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 単相電極における表面反応活性と表面電子状態の評価を新たに行った。650°C および 800°C で成膜した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜電極のインピーダンス結果では、同一測定温度で、低温で製膜した試料の方が、1/5～1/10 程度の電極抵抗と性能が大きく異なった。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜電極では大きな化学容量が観測されており、試料による違いは表面への Sr 濃集の有無による表面反応活性の違いによると考えられる。

研究テーマ B:「高度解析法による機能ヘテロ界面の詳細評価」

CREST 川田チーム、SPring-8 と協業して XAFS 測定をヘテロ界面電極評価に適用を検討しており、これまでに特に電子収量法による評価が本研究で行う界面評価に有用であることが分かった。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CoO}_4$ ヘテロ界面を構成した際に、 $\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CoO}_4$ の電子収量スペクトルがバルク構造と異なる特異的なスペクトルとなることを報告していたが、シミュレーション結果との比較により、この特異的なスペクトルは Co^{2+} と対応しており、表面に還元された Co が存在することで、酸素還元活性が大きく向上しているものと考えられる。Co 系 214 材料で表面反応活性が向上する理由として二価のコバルトイオンが還元活性点として存在しているため、表面で酸素を吸着/乖離する能力が高いことに由来すると考えられる。

ヘテロ界面評価に向けた高度解析手法整備のうち、第一原理量子化学計算については、現有計算機システムで La_2NiO_4 の応力・ひずみ場における電子構造計算を行った結果、0.1% 程度のひずみ導入時には電子構造そのものには大きな変化が見られないものの、a 軸の格子定数の伸びに対応してバンドギャップが広がる傾向が確認されており、ひずみによる導電性変化が理論上も起こりうることを確認した。この計算結果は、一軸圧縮応力を導入して行った導電率の実測値変化とも対応しており、応力・ひずみによる電気化学特性制御につながる可能性を改めて示唆するものである。

研究テーマ C:「応力・ひずみによるイオン機能制御の可能性」

ひずみのアクティブ制御のために万能試験装置の改造および治具の開発を行い、高温で使用可能な 4 点曲げ試験治具を電気化学測定が可能なように改良した。予定を前倒しし、開発した治具を使用し、薄膜に高温の実使用環境下で引張り、圧縮応力を印可しながら La_2NiO_4 の導電率変化を測定した結果、上述のバルク体 La_2NiO_4 における導電率変化と同様に圧縮ひずみ導入時に導電率が上昇し、傾向も半定量的に一致することを確認した。

応力/ひずみによる電極性能制御の可能性の検討を行うため、4 点曲げ試験治具による評価を色々検討したが、大きなひずみを導入可能な高靱性の 3YSZ 薄片を使用するにあたり、治具の重量による試料への影響が想定以上に大きく評価が困難であったため、試験片への力学的な負荷が低減できるスモールパンチ試験治具を利用した負荷制御に変更して評価を行った。現時点までに電極試料への圧縮方向の負荷をかけながら試験ができることを確認し、3YSZ 薄片上に成膜した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜電極に圧縮応力を印加した際に、変化量としては小さいが応力印加により反応電流が低減する様子を確認した。

これまでに報告していた応力印加による電極性能変化について、電極反応速度に対応する電流値変化だけでなく、応力印加の影響を電極反応の駆動力である酸素ポテンシャル変化として定量的に評価し、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ や $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ において、応力により、反応の駆動力である酸素ポテンシャル変化を確認した。さらに、圧縮応力印加時の起電力変化メカニズムを明らかにするため、Maxwell の関係式と、Hertz の弾性接触理論を適用することで、応力と酸素ポテンシャルの変化量の理論的な関係を導いた。実験結果と比較すると、理論より導かれた酸素ポテンシャル変化は、実際の応力印加時の酸素ポテンシャル変化の最大値とほぼ一致し、反応の駆動力となる酸素ポテンシャル変化は応力印加によって引き起こせることが判明した。しかし、観測した起電力は一定応力印加時に徐々に緩和してしまうことも分かった。

除荷後にも起電力の緩和が見られること、緩和の時定数が試料内の化学拡散の時定数と一致することから、原因として、酸素ポテンシャル変化後に気相と試料との間で酸素の授受が行われ、試料が応力下で気相と平衡に達することで、起電力がゼロになったと考えられる。応力印加と酸素ポテンシャル変化の相関が理論的に明らかにできた。

3. 今後の展開

ヘテロ界面効果による性能向上はまだ十分に大きな物とはなっていないため、メカニズム解明をさらにすすめることで、本効果を利用した電極性能の大幅な改善に繋げ、実用電極での性能向上に繋げたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、エネルギー高効率利用に貢献するための新しい電極設計の方針を検討・検証することを狙い、界面を利用した電極設計や応力やひずみが電極反応に与える影響の評価を行ってきた。その結果、電極材料の構成元素の異常原子価の影響や、応力による起電効果による電極反応駆動力の変化などがあることを明らかにするという一定の成果を得た。一方で、本成果を社会実装に繋げるためには、より一般化された原理の解明や、エネルギー高効率化にどれだけ効果があるかの定量的な見積もりなどが今後の課題となる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さきがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本さきがけ研究では、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の更なる高性能化によってエネルギー高効率利用を図ることを目標に掲げ、鍵となる電解質(イオン導電性酸化物)の新たな材料設計法を探索しました。

具体的には、ヘテロ界面によるイオン伝導効果の発現起源を明らかにするため、計測解析を中心として発現原因の解明を進めるアプローチと、応力やひずみがイオン伝導への影響を探るアプローチをとりました。

研究を進めるにあたり、領域会議で機械特性に関する議論から多くの示唆を得て研究にフィードバックしつつ、界面種類に応じて活性変化があるという興味深い知見を得ました。特に、イオン電導物性に対して、ヘテロ界面の効果や構造評価、応力効果の評価等にいくつかの知見を得ました。

しかしながら、種々の条件下での物性評価にとどまり、目的の革新的イオン機能界面設計の指針の確立、また、それによるエネルギー高効率利用への寄与については不明瞭さが残る結果となりました。

多くの材料や計測条件などがあり、本課題の結論を得るにはまだ時間が必要であろうと思われませんが、出口を見据えて、研究の展望を早期に描き、イオン導電体の導電性向上の起源を特定し、更なる高性能な革新的材料設計法の確立への道筋を時間的制約やコスト等を考えて定量的に検討されることを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

著者, 発表論文タイトル, 掲載誌名, 発行年, 巻号, 始頁-終頁, その他
1. Hiroki Sato, Keiji Yashiro, Mie Sasaki, Shin-ichi Hashimoto, Takashi Nakamura, Koji Amezawa, and Tatsuya Kawada, Influence of Surface/Interface on the Performance of MIEC Cathode for SOFC Electrodes, ECS Trans., 2014, volume 61, issue 1, 37-46
2. Wang Fang, Nakamura Takashi, Yashiro Keiji, Mizusaki Junichiro, Amezawa Koji, The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} , Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 7307-7314
3. Honami Kudo, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Simulation of oxygen diffusion process on electrical conductivity relaxation, Solid State Ionics, 2014, Volume 262, 1, 696-700
4. Yuki Gonoi, Yuta Kimura, Keiji Yashiro, Satoshi Watanabe, Shin-ichi Hashimoto, Tatsuya Kawada, Effect of Mechanical Stress on Oxygen Potential of Transition Metal Oxides, J. Electrochem. Soc. 2014 volume 161, issue 11, F3111-F3116

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. (招待講演) Keiji Yashiro, Development of Novel Cathode Materials for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013/09/29
2. (招待講演) Keiji Yashiro, Hiroki Sato, Takashi Nakamura, Shinichi Hashimoto, Yusuke Tamenori, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Oxygen reduction reaction at hetero-interface between perovskite- and perovskite related oxides, Thermec2013, 2013/12/04
3. (招待講演) K. Yashiro, H. Sato, M. Sasaki, R. A. Budiman, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Amezawa, T. Kawada, Surface Reaction of Doped Lanthanum Cobaltite System, 39TH INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES, 2015/01/28
4. K. Yashiro, T. Nakamura, Y. Tamenori, J. Mizusaki, K. Kawada and K. Amezawa, ENHANCEMENT OF OXYGEN REDUCTION REACTION AT HETERO-INTERFACE ELECTRODE, The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013/6/3

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク



相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	非公開 (CREST)	共同研究	XAS 測定法の開発
領域内	非公開 (CREST)	情報交換 / 共同研究	試料 TEM 観察
JST 内	非公開(さきがけ)	試料提供	プロトン導電性薄膜燃料電池の作製

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

月例の研究会が多くあることで、他のメンバーの研究スタイルの良いところ等も学ぶことができ、またアドバイザーの先生方から多くの貴重なご意見を頂ける機会が増えたことで、研究開始当初には考えきれていなかった課題等を研究期間中に多く気づかせて頂いた。特に機械的な特性については、専門家の先生方から多くのコメントを頂き、フィードバックをかけることが出来た。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本プロジェクトを通して、実社会への具体的なフィードバックを具体的な時間スケール、コスト等を定量的に考えて、行うとことが実用研究には極めて重要という示唆を、総括を含め多くのアドバイザーの先生方から頂きながら、遂行することで、通常考えている大学の研究者感覚とは違った感覚を今得られたことは、今後の研究生活に役建つものと思う。本プロジェクトの経験を生かし、企業、社会を含めた大きなサークル内での自身の立場/役割/責任を日々確認し、貢献していきたい