

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成27年度研究進捗評価用〕

平成 24年度採択分
平成27年3月12日現在

ナノヘテロ界面制御に立脚する超酸素イオン伝導体の
創出と革新的燃料電池

Creation of Novel Fast Oxide Ion Conductor Based On Nano
Structure Control of Interface and Application for Fuel Cells

課題番号：24226016

石原 達己 (ISHIHARA TATSUMI)

九州大学・大学院工学研究院・教授



研究の概要 レーザーアブレーション法またはナノシートの精密積層などにより、酸素イオンを伝導可能な混合伝導体と酸素イオン伝導体、誘電体または金属などと構造を制御したヘテロナノ接合界面を作成し、これに立脚したまったく新規な材料設計での超酸素イオン伝導材料を創造する。新しい蓄エネルギーデバイスの創出を行うとともに、従来は無関係と考えられている、触媒作用との融合を図る。

研究分野：材料工学、無機機能材料

キーワード：ナノイオニクス、燃料電池、エネルギー効率化

1. 研究開始当初の背景

異なる格子の接合界面のイオン伝導が注目されている。これは異なる格子を接合すると、格子の緩和現象で、界面には不安定な格子間隔の原子層が出現し、バルクとは異なり、イオンが移動しやすくなることが期待される。従来のイオニクス材料ではこのような界面の物性はほとんど使っていないことから、界面緩和層を積極的に利用することで、興味あるイオニクス材料が創造できる可能性が期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では、 K_2NiF_4 型構造などの2次元的に酸素イオンを伝導可能な混合伝導体と酸素イオン伝導体、誘電体や金属などと格子を整合させ、接合させたナノヘテロ接合界面を作成し、電子伝導を制御して界面での酸素イオン伝導を向上させるという新しいナノイオニクス効果を創出する。この効果に基づいて革新的な燃料電池を創出する。

3. 研究の方法

製膜方法としてレーザーアブレーション(PLD)法、酸化ナノシートを積層する化学的なナノコンポジット製膜法を用いて、ナノレベルの膜厚の積層体または3次元の混合伝導体と酸素イオンまたは誘電体、金属の接合の作成をおこなう。とくに3次元コンポジットへの展開をダブルカラムナー構造の酸化物を用いて行う。得られたナノレベルの構

造制御された接合面を有する酸化物膜のイオン伝導性と電子伝導の挙動解析を、伝導度の温度依存性やホール効果、ゼーベック効果を用いて解析する。

4. これまでの成果

1) 混合伝導体の2次元膜の作成

引張り応力を導入した数100nmレベルのナノ積層膜を作成し、伝導度に及ぼす影響を検討した。その結果、 $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}Ga_{0.05}O_4$ と $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ (PNCG/SDC)の100nm程度の薄膜を積層した薄膜では酸素イオン伝導度が大きく向上する現象を見出した。 ^{18}O の拡散を行い、通常バルク体に比べると、表面交換係数が著しく向上することも分かった。バルク体では酸素イオンの拡散は殆ど観測されないことから、PNCG/SDCのナノサイズの薄膜の積層体では、酸化物イオン伝導が大きく向上するとともに、引張り応力がかかった部分では表面での酸素の解離活性が大きく向上する効果があることを明らかにした。

2) 金属分散によるナノ歪効果

3次元的な引張り応力の導入を目的に、Auなどの金属微粒子をPNCG中に分散させ、その焼結体を作成した。熱膨張係数の違いから、3次元的な引張り応力が導入され、単位格子ユニットの体積が増加した。一方、格子の膨張とともに、伝導度も向上した。とくに熱膨張係数の大きいAuを分散した際には伝

導度が大きく向上することを見出した。Au を分散した PNCG について酸素透過実験を行った。その結果、Au の分散量の増加とともに、air から He 中への酸素の透過速度が増加するので、酸化物イオン伝導が、3 次元的な引張り応力の発生で増加することが分かった。一方、ホール効果による電荷密度の解析ではホール濃度が増加しており、これが、Ni の高い酸化状態の発現と関連していることを示した。ホールの移動度は逆に減少しており、これが、格子の 3 次元的な膨張と関連していると推定された。

3) 革新的 SOFC への展開

低温まで優れた発電特性を示す SOFC の開発を目的に、金属基板上へ高酸素イオン伝導体である $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) 薄膜をレーザーアブレーション法で作製した。その結果、400nm 程度の Sm 添加 CeO_2 (SDC) と 2 層の電解質を作成することで、700°C で $2\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の大きな出力密度を示すセルが得られることが分かった。LSGM/SDC 電解質と空気極との界面に、ダブルカラムナー構造を有する SDC/ $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) の導入を検討した。その結果、チェッカーボード状のダブルカラムナー構造を有する SDC/SSC 薄膜の作成を行うことができた。ダブルカラムナーを導入することで、カソードでの過電圧を低減することが可能となり、500°C 以下の低温での作動特性が大きく向上できることを明確にした。 ^{18}O を用いる酸素拡散から表面での酸素の解離活性を表わす表面交換係数を測定したところ、ダブルカラムナー構造では酸素の解離活性が大きく向上し、これは格子歪の導入されたヘテロ接合界面が酸素の解離活性が向上するという、積層膜の結果を反映している。

SOFC を逆動作させ、電解を行わせると高効率な電解の達成が行える。本研究では電解と発電を可逆的に行わせることで、SOFC を用いて蓄電池のような蓄エネルギーデバイスへの展開を検討した。Fe の酸化と還元を組み合わせることで、新しい概念の Fe-空気電池ができることを提案し、その概念実証を行った。その結果、電極に NiFe-CMF を応用することで、600°C でセルは期待したように 1.05V で放電が可能であった。また、1.05V での充電も可能で、繰り返し充放電を行うことができた。

以上のように本研究ではナノレベルの構造制御で引張り応力を発現させ、イオン伝導性が変化するという新しい現象を示すとともに、このような効果を応用することで、SOFC を従来になく低温の 400°C でも運転できることを明確にした。これらの成果は極め

て独創的で、SOFC への低温作動化を通して、インパクトのある成果と考えている。

5. 今後の計画

現在までに力学的または化学的に導入した引張り応力は酸化物イオン伝導を大きく向上できることを明らかにしている。そこで、今後は、さらに均一で、大きな引張り応力を導入できる手法を開発し、とくに均一な引張り応力の発生を行う手法を考える。とくに酸化ナノシートのイオン伝導に着目し、従来になかった新しい現象を見出す。また NMR などの方法を用いて、酸素の局所構造の変化を明確にする。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- S.Wang, H. Tsuruta, M. Asanuma and T. Ishihara, "Ni-Fe-La(Sr)Fe(Mn)O₃ as a New Active Cermet Cathode for Intermediate-Temperature CO₂ Electrolysis Using a LaGaO₃-Based Electrolyte", *Advanced Energy Materials*, 5(2), 1401003/1-1401003/10, (2015)
- J. Hyodo, K. Tominaga, J.E. Hong, S. Ida, and T. Ishihara, "Effects of Three-Dimensional Strain on Electric Conductivity in Au-Dispersed Pr_{1.90}Ni_{0.71}Cu_{0.24}Ga_{0.05}O_{4+δ}", *J. Phys. Chem. C*, 119(1), 5-13, (2015)
- Y.W. Ju, J. Hyodo, A. Inoishi, S. Ida and T. Ishihara, "A dense La(Sr)Fe(Mn)O_{3-δ} nano-film anode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells". *J. Materials Chemistry A*, 3(7), 3586-3593, (2015)
- Y.W. Ju, J. Hyodo, A. Inoishi, S. Ida, T. Tohei, Y.G. So, Y. Ikuhara and T. Ishihara, "Double Columnar Structure with a Nanogradient Composite for Increased Oxygen Diffusivity and Reduction Activity", *Advanced Energy Materials*, 4(17), 1400783/1-1400783/8, (2014)
- J.Druce, H. Tellez, M. Burriel, M. Sharp, L. Fawcett, S.N.COOK, D. McPhail, T.Ishihara, H.H. Brongersma and J. A Kilner, "Surface Termination and Subsurface Restructuring of Perovskite-based Solid Oxide Electrode Materials", *Energy & Environmental Science*, 7 (11), 3593-3599, (2014)

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/ishihara@cstf.kyushu-u.ac.jp>