

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24226016

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Creation of Novel Fast Oxide Ion Conductor Based On Nano Structure Control of Interface and Application for Fuel Cells

研究代表者

石原 達己 (ISHIHARA, Tatsumi)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：80184555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 142,800,000円

研究成果の概要(和文)：異なる格子を接合すると、格子の緩和現象で、バルクとは異なり、イオンが移動しやすくなる現象が注目されている。本研究ではナノサイズの薄膜を積層した薄膜において格子定数の違いを利用して引っ張り応力を発生させたPr₂NiO₄/CeO₂系酸化物が、酸素イオン伝導性が大きく向上することを明らかにするとともに、ナノサイズのカラムナー状の薄膜で酸素の解離活性が向上できること、およびAuを分散させたPr₂NiO₄系酸化物で酸素イオン伝導性が向上することを見出した。本研究により引っ張り応力が酸素イオン伝導と表面触媒性能に大きな正の効果をもたらすことを示した。

研究成果の概要(英文)：There are strong interests on increased oxide ion conductivity at interface between different lattice parameter. In this study, increased oxide ion conductivity at interface between two mixed ion conductor were investigated. It was found that oxide ion conductivity of doped Pr₂NiO₄/CeO₂ laminated nano thickness film was much increased by strain effects. In addition, oxygen dissociation activity was also much increased on double columnar film. Tensile stress caused by Au dispersion is also effective for increasing oxide ion conductivity in Pr₂NiO₄ based oxide. This study revealed that tensile strain shows large positive effects on oxide ion conductivity as well as surface activity.

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

混合伝導体とは電子とイオンが同時に移動する材料である。混合伝導体ではイオンの移動に伴う電荷のずれを電子伝導が補うことから、電子伝導度を制御するとイオン伝導度が制御できるという特長がある。一方、近年、異なる格子の接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現象である。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ある。本研究では、申請者が従来の研究で見出した 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。この効果に基づくと革新的な燃料電池を創出できると期待される。従来の酸素イオン伝導体の開発は格子欠陥濃度と結晶構造のみに基づいて開発がおこなわれてきたが、本研究では従来は全く検討されていない、ナノ界面制御技術により、イオンの濃度ではなく、イオンの移動度の制御という概念で、従来に無く優れた性能を有する酸素イオン伝導性材料を創出しようとするものである。現在までにナノイオニクス効果については再現有るデータが報告されていないことから、本研究では再現性良くナノイオニクス効果を発現できる手法を開発することも検討する。

2. 研究の目的

本研究では創出したナノイオニクス効果に立脚する新しい超酸素イオン伝導体に立脚して、現在、社会的に開発の要求の高い超低温作動型固体電解質燃料電池へ応用し、可逆作動型燃料電池や金属-空気燃料電池への展開を行う。さらに、このような格子酸素が低温まで移動可能な材料は酸素吸蔵剤や新排ガス浄化触媒としての興味ある応用が期待できることから、従来は無関係と考えられている高活性触媒への展開も行うことを目的とする。

本研究では400°C前後で作動するSOFCの実現へ応用するとともに、低温作動により2次電池的な応用が行えることからNaS電池を凌駕する新概念蓄エネルギーデバイスとしての”金属-空気燃料電池”という概念を切り開くなど、見出した新概念に立脚する革新的

な応用研究も展開することを目的とする。

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、酸化物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図1に示すような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。一方、接合状況をTEMを用いて原子レベルで解析するとともに、酸素の局所構造の変化をEELSスペクトルに基づいて解析する。作成した新規イオン伝導体を用いる可逆動作SOFCや金属-空気燃料電池への展開を行うとともに、新概念触媒への展開を検討する。

4. 研究成果

1) 混合伝導体の2次元膜の作成

混合伝導体のエピタキシャル成長により積層させたフィルムを作成により、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 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ の100nm程度の薄膜を積層した薄膜では電気伝導が大きく向上する現象を見出した。向上した伝導度がイオン伝導によるものか、酸化物イオン伝導によるかを、イオンブロッキング法で検討したところ、低温ではほぼ純粋なイオン伝導であることが分かった。また、膜厚の低下するほど、イオン輸率が向上することも明らかになった。そこで、向上する電気伝導度は酸化物イオン伝導であると推定される。ナノ薄膜の酸化物イオン伝導性の検討を目的に、 ^{18}O を拡散させ、拡散経路を検討したところ、主に拡散を生じるのはSDC層であることが分かった。酸化物イオン伝導度を膜に沿って拡散させた ^{18}O 濃度勾配から求めたところ、酸素イオン伝導性の向上は観測されなかった。

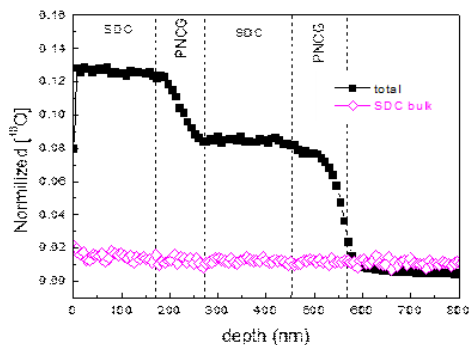


図1 PNCG/SDC(100nm)積層膜の酸素同位体拡散(300°C)

そこで、表面より膜に垂直方向で酸素を拡散させ、表面から ^{18}O 濃度を測定した。その結果、図 1 に示すように、 300°C でも SDC 層は ^{18}O の拡散が飽和しており、酸素イオン伝導性の向上を推定させる結果となった。一方、図 1 に示すように通常のパルク体に比べると、表面交換係数が著しく向上していることも分かった。パ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ナノサイズの薄膜化により、大きく向上することが明らかになった。一方、酸素の拡散の異方性を生じる理由の検討を目的に、膜にかかる歪をラマン分光法で検討したところ、図 2 に示すように膜の歪は局所的であり、歪んだ部分では酸素イオンが拡散しやすいことも分かった。析出した膜は緻密に見えるものの、詳しく観測するとカラムナー状の組織が観測でき、この結果、膜に平行方向では、酸素イオンの拡散性の遅い領域が存在しており、酸素イオン伝導性の向上は観測しにくいことが推定できる。実際に水平方向に ^{18}O を拡散させたところ、酸素イオン伝導の向上は認められたが、電導度の測定ほど大きな向上は観測されなかった。

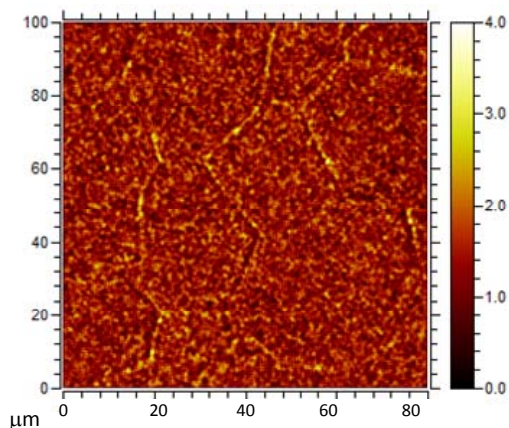


図 2 PNCG/SDC ナノ積層膜の 300°C 酸素拡散後の ^{18}O の 2 次元イメージ

2) 金属分散によるナノ歪効果

3 次元的な歪の導入を目的に、Au などの金属微粒子を $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_4$ 中に分散させ、その焼結体を用いて、伝導度の変化を検討した。その結果、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。一方、熱膨張係数の小さい Pt などでは伝導度は大きく変化せず、むしろ低下した。そこで、Au の添加効果をさらに詳細に検討した。その結果、Au の添加量が多くなると電気的な電導度が向上することを見出した。一方、格子歪の存在をラマン分光法で測定を行ったところ、添加した Au 粒子の周辺では大きく引っ張られており、歪は Au 粒子からの距離が遠くなるほど、少なくなることも分かった。そこで、TEM-EELS を用いて、酸素の電子状態を検討した。その結果、図 3

に示すように、Au 粒子の周辺の酸素は、Au 粒子界面から 100nm 程度離れたパルクに比べると、還元された異なる結合状態にあり、酸素欠陥が多く導入された状態になっていると推定された。このような分散 Au 界面においては、酸素イオン伝導性が向上できたものと推定される。

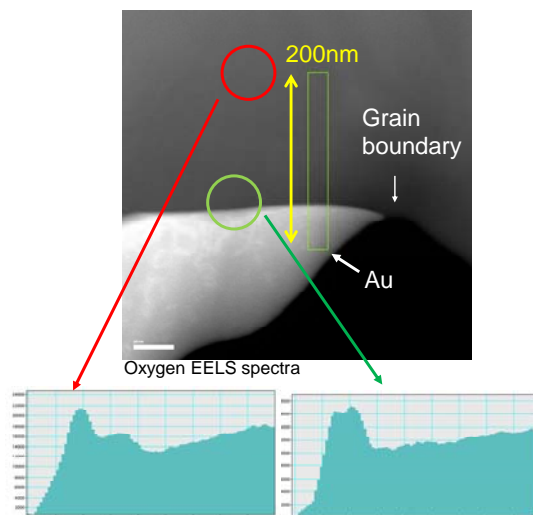


図 3 Au/PNCG の界面の TEM および EELS 観察結果

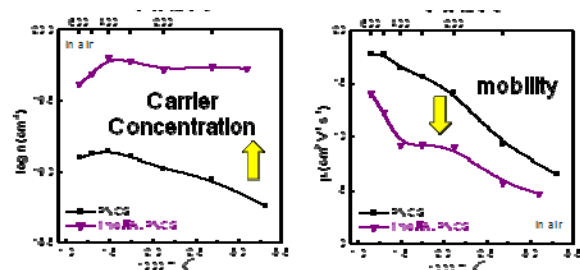


図 4 ホール効果で求めた Au 分散 PNCG のホール濃度と移動度の温度依存性

予想通りに、金属粒子を分散した Pr_2NiO_4 系酸化物においては熱膨張の差に起因して、引張り歪が導入できることが分かった。この 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増加することが分かった。このような格子歪による Pr_2NiO_4 系酸化物の酸素イオン伝導の変化する機構の検討を、XPS を用いて行ったところ、Au 粒子の導入により、Ni の酸化数が、還元状態に変化し、安定化することが分かった。そこで、格子中へ格子欠陥が導入され、酸素イオン伝導性が向上するものと推定される。今後、Au の粒子サイズをさらに微粒子にすることで、3 次元の歪の導入により、さらに酸素イオン伝導の向上が期待される。金属添加による電子的なキャリアーの変化の測定を目的にホール効果を測定した。その結果、図 4 に示すように Au の導入により、ホール濃度が増加し、移動度が低下することが分かった。結晶

構造の詳細な測定により、Au を導入すると引張り歪が導入され、B06 ユニットの間隔が広がることから、移動度が低下すると推定される。格子定数の精密な測定から、3次元の引張り応力の導入が行えることが示された。

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。そこで、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、図 5 に TEM 写真を示すが、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。一方、図 5 には 2 つの組成の界面の高分解能 TEM を示すが、界面では格子の整合性が良いので、SDC 側では Sm が偏析し、SSC 側では Co が偏析するので、 SmCoO_3 構造が、ナノ傾斜機能で、できることが分かった。つまり、ナノオーダーでの組成の傾斜が起こり、緻密な界面の形成が行われることを見出した。この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。¹⁸⁰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、積層膜の結果を支持している。

作成したセルの内部抵抗の測定から、IR 損が主な内部抵抗であることから、IR 損の低下について検討した。大きな IR 損が発現する理由として、基板と電解質の界面の抵抗が大きいと考え、Ni-Fe 系金属基板と LSGM 電解質の界面に酸化物アノードとして比較的、優れた触媒活性を有する $\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CMF) 層の導入を行った。その結果、CMF 層を導入することで、発電特性は著しく向上し、緻密な酸化物膜でありながら、十分なアノード特性が得られ、700°C で $3\text{W}/\text{cm}^2$ 、400°C で $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ という大きな出力を示すセルの開発を行えることが分かった。これらの成果は従来になく低温でも SOFC の運転が可能であることを示すものであり、また、電極や界面への歪のかかった機能層を導入することで、セルの内部抵抗や電極触媒活性を大きく向上できることを示唆する結果である。一方、積層膜のアノードへの応用についても検討を行い、 LaFeO_3 /CMF 系酸化物のナノレベルの積層膜を入れると、アノードの過電圧を低減できること、また緻密な薄膜でありながら十分な燃料極性能を達成することを

見出した。

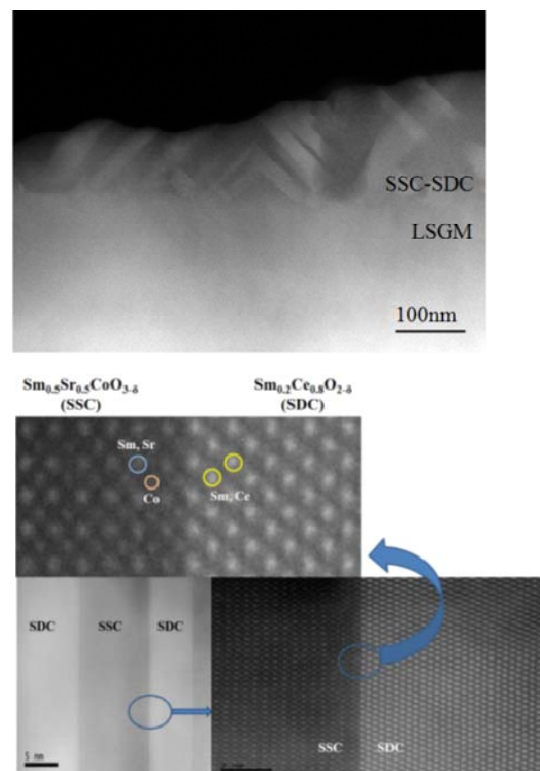


図 5 作成した SDC/SSC ダブルカラムナー構造薄膜の高分解能 TEM 観察結果

4) 金属-空気電池への展開

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。一方、Fe への $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$ 系酸化物を添加すると 350°C 程度でも繰り返し Fe の酸化と還

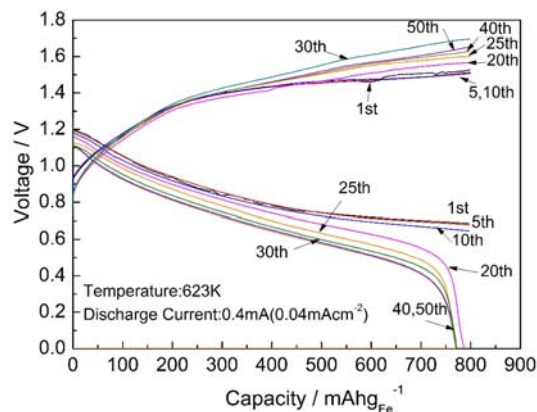


図 6 開発した SOFC を応用した Fe-空気 2 次電池の繰り返し充放電特性 (350°C)

元を行えることが分かった。そこで、図6に示すように350℃で、Feの酸化還元に基づいて、760mAh/g-Feの容量を50サイクル以上安定に維持できる新しい蓄電デバイスが構築できることを示した。

図7には繰り返し充放電を行った後のPrBaMn₂O₅とCr₂O₃を添加したFeのSTEMとEDXイメージを示す。Cr₂O₃はFeと反応し、FeCr₂O₃を形成し、Feの表面存在し、一方、PrBaMn₂O₅は凝集して、偏在することが分かる。そこで、CrによるFeの凝縮抑制は表面へのコート層の生成によるものであり、PrBaMn₂O₅は酸素の解離活性の向上によるFeからの酸素の吸蔵、放出特性の向上による効果と考えられた。実際に異なる温度で、Feの酸化速度を測定したところ、PrBaMn₂O₅の添加により、Feの酸化反応の見かけ、活性化エネルギーが低下し、PrBaMn₂O₅は単にFeの凝縮を抑制するのみでなく、酸素の酸化・還元に参加していることが所作された。XRD測定からPrBaMn₂O₅はFe中に分散するとピークがシフトし、引っ張り応力の発生が認められるが、このような酸素欠陥の導入が、酸素の解離活性の向上につながることを示唆された。

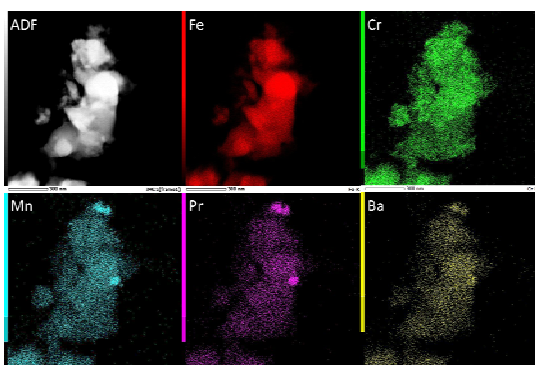


図7 Cr₂O₃およびPrBaMn₂O₅を混合したFe粉体の繰り返し充放電後のSTEMおよび元素イメージ

以上のように本研究ではナノレベルの構造制御で引っ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℃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が得られたと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計28件)

① Junji Hyodo, Ken Tominaga, Shintaro Ida and Tatsumi Ishihara, Effects of three-dimensional mechano-chemical tensile strain on fast oxygen diffusion in Au-dispersed Pr_{1.90}Ni_{0.71}Cu_{0.24}Ga_{0.05}O_{4+δ}, J.

Materials Chemistry A, 査読有, 4(10), 3844-3849, (2016)

DOI: 10.1039/C5TA08029K

② Shijing Wang, Hidekazu Tsuruta, Minoru Asanuma and Tatsumi 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, 査読有, 5(2), 1401003/1-1401003/10, (2015)

DOI: 10.1002/aenm.201401003

③ Junji Hyodo, Ken Tominaga, Jong-Eun Hong, Shintaro Ida, and Tatsumi 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, 査読有, 119(1), 5-13, (2015)

DOI: 10.1021/jp504220y

④ Keishi Kawamura, Masatomo Yashima, Kotaro Fujii, Kazuki Omoto, Keisuke Hibino, Shuntaro Yamada, James R. Hester, Maxim Avdeev, Ping Miao, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, Structural Origin of the Anisotropic and Isotropic Thermal Expansion of K₂NiF₄-Type LaSrAlO₄ and Sr₂TiO₄, Inorganic Chemistry, 査読有, 54(8), 3896-3904, (2015)

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00102

⑤ Young-Wan Ju, Junji Hyodo, Atsushi Inoishi, Shintaro Ida, Tetsuya Tohei, Yeong-Gi So, Yuichi Ikuhara and Tatsumi Ishihara, Double Columnar Structure with a Nanogradient Composite for Increased Oxygen Diffusivity and Reduction Activity, Advanced Energy Materials, 査読有, 4(17), 1400783/1-1400783/8, (2014)

DOI: 10.1002/aenm.201400783

⑥ Hidehisa Hagiwara, Motonori Watanabe, Takeshi Daio, Shintaro Ida and Tatsumi Ishihara, Modification Effect of meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26] Hexaphyrin Aggregates on the Photocatalytic Water Splitting, Chemical Communications, 査読有, 50(83), 12515-12518, (2014)

DOI: 10.1039/C4CC05127K

⑦ Kotaro Fujii, Yuichi Esaki, Kazuki Omoto, Masatomo Yashima, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, and James R. Hester, New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials NdBaInO₄, Chemistry of Materials, 査読有,

26(8), 2488-2491, (2014)
DOI: 10.1021/cm500776x

⑧ Young-Wan Ju, Shintaro Ida and Tatsumi Ishihara, A Ce(Mn,Fe)O₂ dense nano film as an improved active anode for metal-supported solid oxide fuel cells, RSC Advances, 査読有, 3 (26), 10508-10515, (2013)

DOI: 10.1039/C3RA40257F

⑨ Tatsumi Ishihara, Ken Tominaga, Junji Hyodo, Maki Matsuka, Improved electrical conductivity in Pr₂Ni(Cu,Ga)O₄ film with nano thickness, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, 37(9), 8066-8072, (2012)

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.026

⑩ Masatomo Yashima, Hiroki Yamada, Sirikanda Nuansaeng, and Tatsumi Ishihara, Role of Ga³⁺ and Cu²⁺ in the High Interstitial Oxide-Ion Diffusivity of Pr₂NiO₄-Based Oxides: Design Concept of Interstitial Ion Conductors through the Higher-Valence d¹⁰ Dopant and Jahn-Teller Effect, Chemistry of Materials, 査読有, 24 (21), 4100-4113, (2012)

DOI: 10.1021/cm3021287

[学会発表] (計 19 件)

① 金学鎬, 伊田進太郎, 石原達己, 触媒修飾 Fe 粉末を用いる全固体鉄-空気 2 次電池の繰り返し特性向上, 公益社団法人電気化学会第 83 回大会, 平成 28 年 3 月 29 日~31 日, 大阪大学 (大阪府吹田市)

② Junji Hyodo, Tatsumi Ishihara, Electric Conductivity in Cu- and Ga-Doped Pr₂NiO₄ Nano Film Laminated with Sm-Doped CeO₂, PRiME 2012, October 7-12, 2012, Honolulu, USA

③ T. Ishihara, S. Hamamoto, K. Ogawa, Nano Size Effects of CeO₂ on Particulate Matter Oxidation of Pr_{4.8}Bi_{1.2}O₁₁, 8th International Conference on F-ELEMENTS, 26-31 August, 2012, Udine, Italy

[図書] (計 2 件)

① Tatsumi Ishihara, Nanomaterials for Advanced Electrode of Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), Journal of the Korean Ceramic Society, 53(5), 469-477, (2016) (Review)

DOI: 10.4191/kcers.2016.53.5.469

② Tatsumi Ishihara, Oxide Ion Conductor,

Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer Science, Business Media, vol. 2, 1453-1458, (2014)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原 達己 (ISHIHARA, Tatsumi)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 80184555

(2) 研究分担者

八島 正知 (YASHIMA, Masatomo)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00239740

萩原 英久 (HAGIWARA, Hidehisa)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 30574793

伊田 進太郎 (IDA, Shintaro)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 70404324

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし