

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420732

研究課題名(和文) 固体イオニクスに基づいた電極応答理論の実験的研究

研究課題名(英文) Experimental research of electrode response theory based on the solid state ionics

研究代表者

小林 清 (Kobayashi, Kiyoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：90357020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化イオン伝導性固体電解質/金属伝導性電極における過電圧現象について、固体イオニクスに基づいた交流応答理論を提案すると共にその実証実験を行った。構成元素と電子構造が異なる固体電解質および電極材料の組み合わせた測定から、電極における交流応答は物質の組み合わせではなく、電極材料のみに依存していた。したがって電極における交流応答現象は電極表面または内部における物質拡散を反映していると結論できた。今回の研究では交流応答スペクトルの形状は理論と一致せず、さらに詳細な検討には新しい解析手法を開発する必要があることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Regarding to the overpotential at oxide ion conductor/metallic electrode interface, frequency response properties were investigated from the theory and experiments based on the solid state ionics. From various combinations of solid electrolyte and electrode materials with different components and their electronic structure, the overpotential is found to be strongly depended on the electrode materials only. Hence, it was concluded that the response of the overpotential is due to the diffusion of oxygen at the surface or in the bulk of the electrode materials. Further, it was found that the shape of the frequency response spectrum was far different from the theoretically expected one and therefore, new software is found to be necessary to develop in order to discuss more in detail.

研究分野：固体電気化学

キーワード：電極インピーダンス 固体電解質 界面伝導度 拡張界面伝導度

### 1. 研究開始当初の背景

2000年以降のシェールガス採掘技術革新によって世界中でシェールガス採掘計画が持ち上がっている。安価なエネルギー源としてシェールガスを用いながら低炭素社会を実現するには、高効率な天然ガス利用技術が必要不可欠である。固体酸化燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)は化学エネルギーを電気エネルギーに変換する電気化学システムである。このシステムは機械エネルギーへの変換過程を経由しないため、カルノー効率の制約を受けない。そのため理論的にも熱機関では実現不可能なレベルでの変換効率で、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換を実現できる。逆にエネルギー変換効率を下げる要因は電解質の抵抗と電気化学反応に関係する電極抵抗である。

SOFCの高効率化には固体電解質抵抗の低減、高い触媒活性を有する新規電極材料の探索、および両者を融合させるセル構築技術の確立が必要である。理論上、電解質抵抗は電解質を薄くすることで低減できる一方で、電極触媒活性を向上させる明確な理論的指針は存在しない。これは固体イオニクスにおける電極抵抗および電極過電圧の理論に曖昧さがあるためである。さらに固体電解質と電極の界面における過電圧の発生機構については様々な解釈が存在しており研究者の間でも認識が共有されていない。そのため現在の新規電極材料探索は工学的なアプローチに基づいて推進されている。

溶液系電気化学で構築された電極過電圧理論を固体電解質系に適用すると、理論的な矛盾が生じることは1970年代後半からフランスのKleitz教授らが指摘し続けていた[1, 2]。日本では水崎(現)東北大名誉教授のグループがKleitz教授の半定性的解釈に対して、1987年に解析学的な解釈を与える重要な研究を発表した[3, 4]。水崎東北大名誉教授の理論から、固体電解質系への溶液系過電圧理論の援用で生ずる矛盾は固体電解質と電極の界面におけるポテンシャル連結の関係が、溶液系電気化学よりも拘束条件が厳しいことに由来することが示された。しかし水崎理論においても固体イオニクスとの連結性に不足する部分があること、電気化学インピーダンスに代表される電気化学過渡応答現象を完全には説明できない問題が残されている。したがって、固体イオニクスに特化した電極過電圧理論は完成していないのが現状である。また工学的な意味において、電気化学インピーダンスを用いることで電極抵抗成分を分離できることは広く知られているが、電気化学インピーダンスに対応する低周波数での緩和現象を説明する理論は知られていない。SOFC電極の特性を理解するには緩慢な緩和を伴う現象を説明できる理論が必要なのである。

[1] M. Kleitz et al., in "Electrode processes in solid state ionics", (Eds. M. Kleitz and J.

Dupuy, D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht, Holland, 1975) pp. 1-16.

[2] M. Kleitz, , Solid State Ionics, 3-4, 513-523 (1981)

[3] J. Mizusaki et al., Solid State Ionics, 22, 313-322 (1987)

[4] J. Mizusaki et al., Solid State Ionics, 22, 323-330 (1987)

### 2. 研究の目的

シェールガス採掘技術の急速な進展に伴い天然ガス利用技術の開発が求められている。固体酸化燃料電池(SOFC)は天然ガスを高効率に電気エネルギーに変換するデバイスとして期待されている。SOFCの発電効率向上には優れた固体電解質の開発に加えて優れた電極の開発が必要不可欠である。しかしSOFCを初めとする固体イオニクスでの電極過電圧理論・過渡応答理論は完成していない。本研究代表者は2013年、固体イオニクス理論に相反しない新しい固体イオニクス電極応答理論および新しい解析法を提案したが、いまだ実験的実証が不足している。本研究では新しい理論について実験により検証すると共に従来とは異なる新しい電極設計指針を解明し、次世代の高効率化SOFC実現への基盤研究を行う。

### 3. 研究の方法

研究代表者らは固体電解質を"伝導キャリアに対しては電解質であり、電子構造上はワイドギャップ半導体である"ことに注目し、固体電解質と金属伝導性電極の界面では半導体と同様に自由電子の局所平衡の成立と、イオン伝導に伴う物質移動に対して古典不可逆熱力学を組み込むことによって、新たな電極過電圧理論を構築することに成功した[5]。さらにこの過電圧理論に基づいて、固体イオニクス電極インピーダンス理論に拡張した[5, 6]。この結果、理想的な状態を仮定すると発電または充電という不可逆状態での固体イオニクスにおける電極インピーダンスについて新たな解析法があることを見いだした。この考え方が正しければ、SOFCの新規電極材料開発には材料のバルク特性以上に材料の表面における物質移動特性および電極周辺気相への酸素ガス散逸によるエントロピー生成速度の関係が重要になる。したがってSOFC電極材料の設計に際し、従来の材料バルク特性に基づく指針とは異なった設計指針が示されることになる。本理論に基づき、固体電気化学インピーダンス法による電極界面インピーダンスを分離すると共に、新規評価値である拡張界面伝導度について検討を行った。さらに界面伝導度、拡張界面伝導度の詳細解析を可能にするため、新たな手法による独自のインピーダンス解析ソフトウェアを開発した。

[5] K. Kobayashi and Y. Sakka, Solid State Ionics, 232, 49-57 (2013)

[6] K. Kobayashi, K. Terabe, T. Sukigara, and Y. Sakka, *Solid State Ionics*, 249-250, 78-85 (2013)

#### 4. 研究成果

結晶構造および電子構造が異なる二種類の固体電解質としてイットリア安定化ジルコニアとオキシアパタイト型ランタン・シリケートを用い、電極として白金、銀、ランタン・コバルタイトを用いた3端子インピーダンス法による電極過電圧評価を行った。評価には開回路電圧における従来の界面伝導度評価と直流電圧を印加しながら測定する拡張界面伝導度で評価した。

固体電解質と電極材料が反応して絶縁相を生成しない貴金属電極の場合、界面伝導度は電解質の電子構造が異なるにも関わらず、電極物質に強く依存していた。したがって電極過電圧現象は電解質/電極界面の物質配置構造、電子構造ではなく電極物質の特性を反映していると考えられた。また界面伝導度の酸素分圧依存性は電極物質の伝導度特性と異なっていたことから、電極物質のバルク電気特性ではなく電極物質表面における物質輸送特性を反映していると考えられた。

直流電圧印加条件下で測定した拡張界面伝導度等から、直流電圧印加による電解質/電極界面における酸素ポテンシャル変化分を実験により分離すると拡張界面伝導度と界面伝導度は良く一致することが確認された。この結果は本研究代表者らが提案したモデル、すなわち電極過電圧は電極周辺気相への酸素ガス散逸によるエントロピー生成速度を反映していることが実験的に確認できた。

電極インピーダンスは理想的なスペクトル形状ではないため経験則パラメータを導入したスペクトル解析を行う必要があった。この解析では部分スペクトルから抵抗成分の分離はできるものの、エントロピー生成速度に関わる表面拡散係数を評価できない問題があること、理想的なスペクトルが得られない理論的な理由を説明することができない新たな課題が発生した。そこで実験で得られるインピーダンス・スペクトルは抵抗、容量、コイル、抵抗と容量の並列接続要素、抵抗とコイルの並列接続要素、3種類の境界条件に対応したワールブルグインピーダンス、ゲリッシャーインピーダンスの直列接続で再現できるとする逆問題解法型のインピーダンス解析ソフトウェアを開発した。新規ソフトウェアを用いた詳細解析は今後の課題となった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

K. Kobayashi, Y. Sakka, T. S. Suzuki

“Development of an electrochemical impedance analysis program based on the expanded measurement model”, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **124**, 943-949 (2016), doi:10.2109/jcersj.2.16120, 査読あり

〔学会発表〕(計 8 件)

[1] 公)日本セラミックス協会 2017 年年会 (2017/03/17-19, 日本大学駿河台キャンパス (東京都千代田区)): 小林清, 鈴木達: “教師付き回帰法を用いた等価回路自動推定アルゴリズムの開発”

[2] PRiME2016 (2016/10/02-07, Honolulu (USA)): K. Kobayashi, Y. Sakka, T. S. Suzuki: “The Method of Kramers-Kronig Transform Effective to the Impedance Spectrum of Lithium Battery”

[3] 電気化学会第 83 回大会(2016/03/29-31, 大阪大学(大阪府吹田市)): 小林清, 目義雄: “クラマース-クローニヒ変換法の比較”

[4] 公)日本セラミックス協会 2016 年年会 (2016/03/14-16, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都新宿区)): 小林清, 目義雄: “高機能電気化学インピーダンス解析ソフトの開発”

[5] 第 41 回固体イオニクス討論会 (2015/11/25-27, 北海道大学(北海道札幌市)): 小林清, 目義雄: “GUI 機能を利用した電気化学インピーダンス解析ソフトの開発(I)”

[6] 第 41 回固体イオニクス討論会 (2015/11/25-27, 北海道大学(北海道札幌市)): 小林清, 目義雄: “GUI 機能を利用した電気化学インピーダンス解析ソフトの開発(II)”

[7] 2015 年電気化学秋季大会(2015/09/11-12, 埼玉工業大学(埼玉県深谷市)): 小林清, 目義雄: “GUI を用いた初期値推定機能を持つ電気化学インピーダンス解析ソフトの開発”

[8] 2014 年電気化学秋季大会(2014/09/27-28, (北海道札幌市)): 小林清, 目義雄: “古典不可逆系熱力学に基づいた SOFC 電極過電圧の理論”

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 電気化学インピーダンス測定装置、電気化学インピーダンス解析支援装置、及びそのためのプログラム

発明者: 小林清

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 新規国内特許出願

番号: 特願 2015-169333

出願年月日: 2015 年 8 月 28 日

国内外の別: 国内

名称：等価回路推定方法  
発明者：小林 清  
権利者：物質・材料研究機構  
種類：新規国内特許出願  
番号：特願 2016-190682  
出願年月日：2016年9月29日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林 清 (Kiyoshi Kobayashi)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員  
研究者番号：90357020

### (3) 連携研究者

目 義雄 (Yoshio Sakka)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・特命研究員  
研究者番号：00354217

### (4) 研究協力者

鈴木 達 (Tohru Suzuki)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー  
研究者番号：50267407