

令和元年6月19日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02981

研究課題名（和文）超微量白金元素とナノ組織制御技術を活用した革新的高性能グリーン発電デバイス設計

研究課題名（英文）Design of state-of-the-art GREEN energy device using trace amount of Pt element and nano-structural control approach

研究代表者

森 利之（Mori, Toshiyuki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・首席研究員

研究者番号：80343854

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：革新的グリーン燃料電池デバイス創製に必要な、中温域SOFC電極のアニード層内に高性能活性サイトを設計するべく、極微量PtO_xを用いて、アニード中のNi表面及びYSZ表面に、超構造からなる新規活性サイトの創製を行った。その際、分析TEMを用いて、部分的に酸化したNi表面の欠陥構造を観察し、表面欠陥構造シミュレーションにより、活性サイトの欠陥構造の解析を実施した。それらの結果を基に、YSZ表面で形成すると予想された活性サイトをDFT+Uシミュレーションにより考察し、それらの結果から、微量なFeO_xやMnO_xの蒸着と還元により、高性能3相界面の形成が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の研究では、中温域SOFCの性能向上のため、カソード/固体電解質界面の高性能化が主流となり、これに伴い高性能化するべきアニード内3相界面の活性化ができない状態にあった。本研究では、マイクロアナリシス（観る）、シミュレーション（考える）及び合成（創る）を融合する手法を用いることで、世界に先駆けて、カソード側の高性能化に伴い、アニード側のNi表面のレッドックス耐性が低下する問題点を克服するという学術的に先駆的な研究を推進し、カソード側2相界面の酸素還元反応及びアニード側3相界面の水素酸化反応双方の電極反応速度のバランスをとり、真に社会実装に役立つ界面設計手法の高度化を達成した。

研究成果の概要（英文）：To design the high quality active sites in the anode of intermediate temperature SOFC (IT-SOFC) device, the functional interfaces were designed on Ni surface and YSZ surface using trace amount of PtO_x and small amount of FeO_x and MnO_x. TEM microanalysis suggested that super-structure consists of Pt₂₊, and lattice defects was formed on the partial oxidized Ni surface around three-phase boundary in the anode. Also, we performed surface atomistic simulation (Code: GULP, Empirical potential: Buckingham potential) to conclude the TEM microanalysis well. On the basis of results of microanalysis and surface simulation, we concluded the formation of similar active sites on YSZ using DFT+U simulation (Code: ABINIT, Pseudopotential: PAW method) for design of high quality three-phase boundary in the anode of IT-SOFC. The combination of microanalysis, modeling and fabrication provided us superior quality active sites in anode of IT-SOFC with high performance using small amount FeO_x or MnO_x.

研究分野：環境保全、環境低負荷技術

キーワード：マイクロアナリシス シミュレーション 合成 融合 アニード内3相界面 超構造 活性サイト 中温域SOFC

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子力発電所再稼働問題に関心が集まる中、他の発電方式に比べて高い発電効率で電気を生み出す固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高性能化及び、その機能を活用した新規デバイス開発の提案がなされてきた。

一方で、ステンレス・チタンをインターコネクターに用いて長時間運転を行うことを前提にした場合、ステンレス・チタンの耐熱温度の上限である **700** における利用では、従来の **800** 以上の温度における発電性能を得ることが難しく、そのことが、環境保全と環境低負荷技術の両面における、革新的高性能な発電装置への応用や、新規デバイスへの応用の大きな妨げとなっていた。

2. 研究の目的

本研究では、環境保全と環境低負荷技術の両面において、従来の性能を大きく超える中温域動作 SOFC を作製することを目的とした。本研究では、従来多くの研究が、SOFC デバイス内のカソード/固体電解質界面の高性能化に注目した高性能化研究を行ってきたなか、従来の研究では、必ずしも十分な検討がなされていなかった、アノード層内における 3 相界面の高性能化研究に取り組んだ。

ただし、SOFC 内アノード層内は、金属 Ni と安定化ジルコニア(YSZ)の接合界面が活性サイト(3 相界面)となっていることから、その接合界面の数を大きく増加させることは難しく、従来研究にみられる Ni 合金を用いた高性能化や、半導体酸化物を少量添加する助触媒の検討では、革新的高性能化は困難な状況にあった。

こうした背景を踏まえて本研究では、金属 Ni と安定化ジルコニア(YSZ)の接合界面近傍に知覚しがたいほどわずかな量で存在し、アノード性能の向上を妨げてきた欠陥構造の解析を行ってきた基礎研究成果を基盤として、従来は役にたっていなかった、極めて微量な欠陥構造を、高活性な活性サイトに再生・有効活用する研究を、観る(マイクロ分析)・考える(欠陥構造シミュレーション)及び創る(合成)を融合する手法を用いて実施した。

そしてプロジェクト終了時まで、従来の研究ではなしえなかった、革新的高性能化を可能にし、環境低負荷と環境保全の両分野の技術革新に貢献する State-of-the-art IT-SOFC 創製を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本科研費基盤 B 研究を開始するまでに、本課題申請者が実施してきた基礎研究成果から、アノード層内 3 相界面では、YSZ と接合界面をもつ Ni 表面上には、わずかな残存酸素が存在するとともに、YSZ 側にも Ni がわずかに拡散していることから、この界面が活性な 3 相界面を形成すると同時に、活性の低下をもたらす超構造(母相(マトリクス)とは異なる欠陥構造)も形成されていることが分かっている。

この超構造は、3 相界面近傍の YSZ 上や、わずかに酸化した Ni 表面上に存在していることが分かっており、あわせてこの微細構造は、固体電解質内に、焼結の過程でわずかに生成するマイクロメイトと呼ばれる、非平衡欠陥構造と同じ、C 形希土類似構造をもつと考えられた。

また、本課題申請者の予備的検討結果から、従来の SOFC 材料研究では、あまり用いることのない、極微量(10ppm)程度の PtO_x を蒸着したのち、これを水素還元する手法を用いることで、極微量な Pt²⁺ が、3 相界面近傍の Ni 上及び YSZ 上の超構造に作用し、大きな性能向上を可能にすることも分かっていた。

そこで、これらの事前の検討結果を発展させ、新たな界面設計手法を高度化する目的で、極微量(10ppm)の PtO_x の蒸着・還元処理が生み出した、有用な欠陥構造の特徴を、分析 TEM を用いて精査し、その結果を合理的に解釈するために、エーリング(経験的ポテンシャルと GULP コード)を用いた古典的表面欠陥構造シミュレーションと、擬ポテンシャルと ABINIT コードを用いた第一原理表面欠陥構造シミュレーションを活用し、それらの結果をもとに、これまで、性能向上に寄与していなかった不要な格子欠陥を、Pt などのフル貴金属を用いることなく、有用な欠陥構造に再生させ、有効活用を行うという手法を用いた。

本研究における方法の特徴は、性能向上が認められた界面を、「よく観察」して、その結果を合理的に解釈し、理論が示唆する最適な構造を作製するために、多くの試行錯誤をへずして、最適な合成条件のもとにつくりだすことであり、革新的高性能と安定性を併せ持つ、**State-of-the-art IT-SOFC** の創製を行うという点にある。

4. 研究成果

従来の SOFC の研究では、複雑な燃料電池反応のメカニズムを解析することに主眼が置かれてきたことから、観て(マイクロ分析)、その結果をよく考えて(欠陥構造シミュレーション)、そのうえで最適な界面構造を創るという研究がなされていなかった。

そのために、革新的高性能な **IT-SOFC** デバイスの創製は難しい状況にあった。そこで本研究では、まず丁寧に、ごく微量(**10 ppm = 10 mg/kg**)の Pt 種が、アノード層内 3 相界面において、どのような欠陥構造の変化を生み出したのかを精査した。

分析 TEM により、水素還元処理により多孔質化しているアノード層界面の欠陥構造を精査した結果、3 相界面近傍において、わずかに残存酸素により酸化を受けた Ni 表面上には、Pt²⁺、酸素欠陥、Ni²⁺ からなるクラスター構造が形成されていることが分かった(図 1 参照)。

• HAADF-STEM image analysis

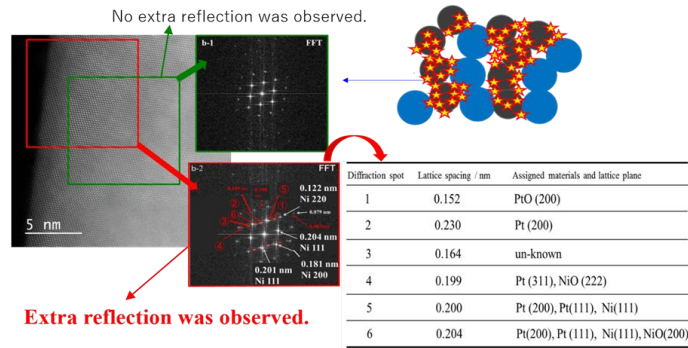


図 1. Ni 表面上に形成された新たな欠陥構造のマイクロアナリシの結果。

図 1 中の赤枠で示される Ni 表面近傍の高分解能 STEM 像から得られた高速フーリエ変換(FFT)パターンからは、明瞭に Pt^{2+} 、酸素欠陥、及び Ni^{2+} 種の存在が観える。

こうした欠陥構造の変化は、アノド層内において広く観察されたことから(図 2 参照)本研究の方法により、3 層界面近傍において、従来は役にたっていなかった、不要な格子欠陥が、広範囲において、有用な格子欠陥に再生されている可能性が、明確に示された。

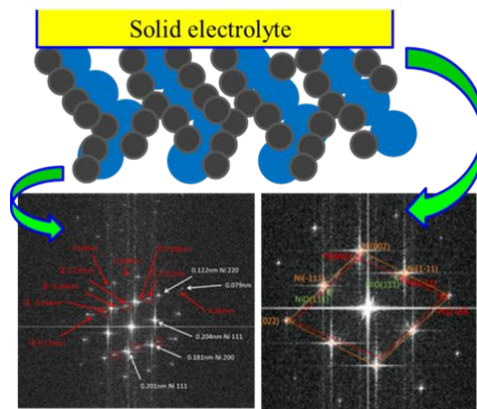


図 2. アノド層表面近傍及び内部付近から得られた FFT パターン。

分析 TEM を用いたマイクロアナリシ(観る)解析結果から、 Pt^{2+} 、酸素欠陥及び、 Ni^{2+} を主要な構成要素とする欠陥構造が観察されたことから、 $(V_{Ni}^{\bullet} + Pt_i^{\bullet} + V_{O}^{\bullet} + O_i^{\bullet})$ と表記される表面欠陥クラスターをモデルとして、経験的ポテンシャルに、バッキンガム・ポテンシャルを、ソースコードに GULP を用いて、表面欠陥構造シミュレーション(モデルリング)を実施した結果、その結合エネルギー (ΔE_b) は、1.1 eV と高い値が得られた。

このモデル欠陥クラスターの配置を、部分的に酸化した Ni 表面構造のうえに再現すると、本来、大きな格子不整合が存在する YSZ 表面と酸化した Ni 表面の間に、緩衝地帯を形成するように、欠陥クラスター構造が形成されていることが分かった。(図 3 参照)

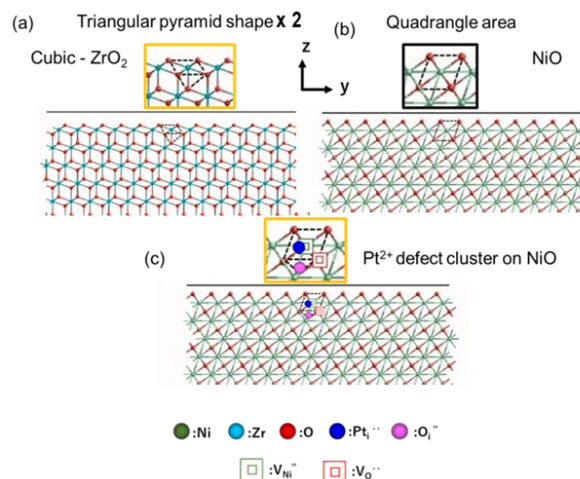


図 3. YSZ 表面(a)、酸化した Ni 表面(b)、及び酸化した Ni 表面に形成されたモデル欠陥クラスター(c)。

白金好むの「アノド」成分である YSZ への固溶は、従来、性能低下を引き起こすという実験結果のみが知られていたが、それまでの常識を覆し、極微量の白金好むは、大きな性能向上を可能にする界面形成を行っている可能性があることが、本研究における分析 TEM 観察と、表面欠陥構造シミュレーションを組み合わせたことで明らかになった。

ただし、分析 TEM 観察では、「アノド」層内の Ni 表面における欠陥構造を「観る」ことはできたが、どうしても、もう一方の YSZ 表面における欠陥構造の変化を、とらえることができなかった。

一般に、分析 TEM 観察は、試料を透過する電子線が、回折現象を通して、その界面構造を我々に示してくれることが知られている。しかし、仮に、Pt²⁺種が完全に酸化物結晶格子のなかに、整合界面を形成するかたちで固溶した場合には、分析 TEM を用いて、その欠陥構造を「観る」ことができない。

そこで、本研究では、「アノド」層内 3 相界面近傍の YSZ 上では、Pt²⁺種は YSZ 結晶格子と整合界面をもって、完全に固溶した状態にあるという仮説を立てた。この際、分析 TEM を用いても明瞭には観察することが難しい、わずかな欠陥構造を、「計算の目で観る」ことを行うことから、モdeling には擬原子テンソルとして Projector-Augmented-Wave (PAW) 法を用い、ソースコードに ABINIT を用いた第一原理シミュレーションを実施し、考える(シミュレーション)精度を向上させることとした。

またこれにともない、Pt 種以外の活性種が、3 相界面近傍の欠陥構造形成に与える役割もあわせて考察することとした。

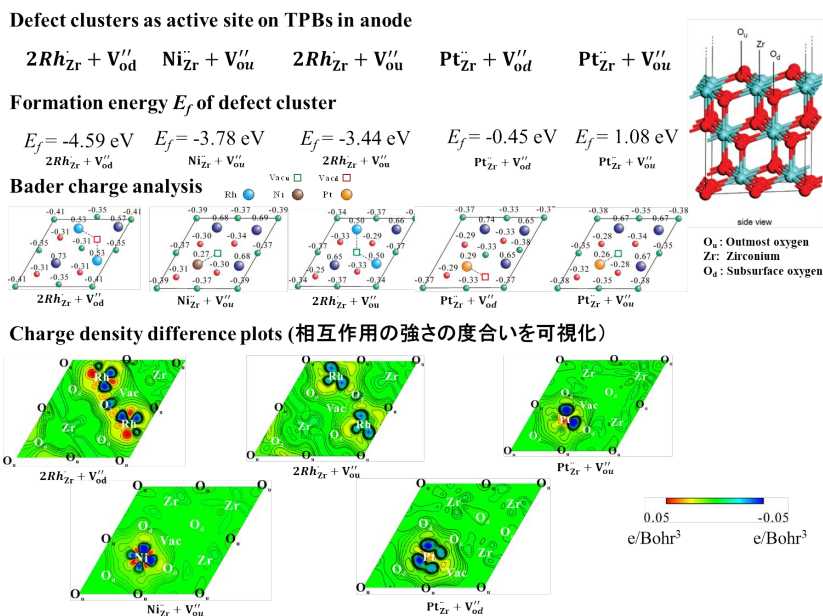


図 4. Pt²⁺, Rh³⁺, 及び Ni²⁺が YSZ 表面に整合界面をもち固溶したモdeling をもとに実施した第一原理シミュレーションの結果の一例。

図 4 には、モdeling として、Pt²⁺, Rh³⁺, 及び Ni²⁺が YSZ 表面に整合界面をもち固溶したモdeling を仮定して実施した第一原理シミュレーションの結果の一例を示す。

第一原理シミュレーションには、手持ちの 2 台のワークステーションと、材料数値シミュレーター (スーパー・コンピュータ) を用いて、YSZ 上に Ni が拡散することで形成されるクラスターである NiZr + Vou'' をはじめとした 5 種類の欠陥クラスターの Formation Energy (負の値が大きいほど、安定に形成されやすい。), Bader charge analysis (各原子に帰属する電子密度を数値化: 正の値をもつ原子から、負の値をもつ原子に電子をわたす傾向にある) および Charge density difference plots (好むとアノドの相互作用の大きさを可視化。赤領域は電子密度が高く、青領域は電子密度が低い) を比較し示した。

図 4 に示したそれぞれの第一原理シミュレーション結果から、2 個の Pt や 3 個の Rh が YSZ 表面に固溶することで Pt-O 間や Rh-O 間に、共有結合性及びイオン結合性の強い相互作用が現れることが分かった。こうした第一原理シミュレーションが示唆する結果は、以下のように要約される。

「極微量の 2 個の Pt や 3 個の Rh 好むは、YSZ 上への Ni の固溶同様に、大きな電子状態の変化を生じさせ、YSZ 上の酸素拡散を促す働きがある」

この第一原理シミュレーションが示唆する結果から、大変重要な合成面での示唆が読み取れる。

つまり、『Pt²⁺とイオン半径が比較的近く、アノド」環境中においても、極微量ではあるにせよ、3 個好むを共存させる可能性をもつ FeO_x を、PtO_x の代わりに、PtO_x の場合と同じ方法でアノド」層上に蒸着し、還元処理を行うと、PtO_x と同等またはそれ以上の性能向上が期待できる』、という、合成面への示唆が得られたことになる。

そこで、この「観る」及び「考える」からの示唆に基づき、FeO_x の微量蒸着・還元効果を

検討した結果を図5に示す。

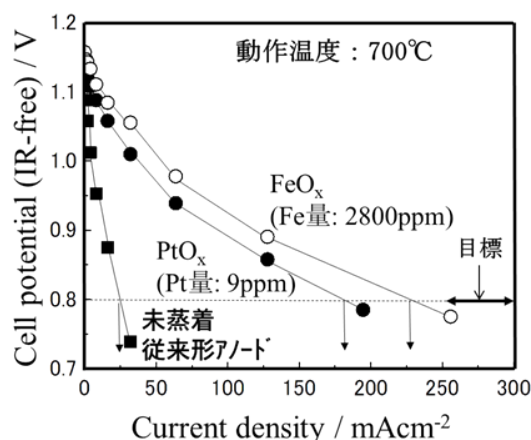


図5. 分析TEM(観る)とシミュレーション(考える)を融合してえた解析結果から示唆された微量FeO_x蒸着・還元処理による性能向上効果。

図5の結果から、本研究で用いた、合成したデバ[®]イ界面の欠陥構造をよく観て、その観た結果を基に、活性サイトの在り方を、エ[®]リツガ[®]手法により合理的に考察し、そのうえで、さらなる性能向上を、環境負荷の大きいPt元素を、環境低負荷なFeにかえ、かつ大きな性能向上を達成することが可能であることが分かった。現在では、同様な性能改善効果が、MnO_xを用いても確認されている。

以上記載したように、本研究ではまず、エ[®]ル極微量元素として、10ppmのPtが[®]オ(PtO_x)を用いて、3相界面に存在していた知覚しがたいほど、わずかな、役にたっていない欠陥構造を、有用な欠陥構造に変貌させた。そのうえで、環境低負荷な、微量FeO_xやMnO_x種を用いて、アノード界面欠陥構造の改良を行い、結果として、IT-SOFC性能の大幅な改善を達成した。

以上の結果から本研究成果は、今後のIT-SOFC分野のデバ[®]イやシステムの開発に、新たな技術革新をもたらすものと期待される。

5. 主な発表論文等

10ppmのPtが[®]オ(PtO_x)が生み出す格子欠陥の観察と、そのシミュレーションに多くの時間をついやしたことから、主な発表論文は、以下に示す1報であった。

ただし、この公表論文は、*ChemPlusChem* 誌の **Front Cover Article** に選ばれるとともに、**2018年度**における **2018 most access/most downloaded articles in Top 20** にも選定されるなど、高い注目を集めた。

〔雑誌論文〕(計 1件)

Rednyk A, Mori T, Yamamoto S, Suzuki A, Yamamoto Y, Tanji T, Isaka N, Kus P, Ito S, and Ye F, 'Design of new active sites on Ni in the anode of intermediate temperature solid oxide fuel cells using trace amount of platinum oxides' *ChemPlusChem*, Vol.83(8), pp.756-768 (2018). (査読有)

〔学会発表〕(計 10件)

1. 森 利之, 他5名 '微量FeO_x又はMnO_xを用いた中温域SOFC内高性能アノード材料の設計', 日本セラミックス協会 2019年年会, 2019/03/24-2019/03/26, 東京.
2. Toshiyuki MORI, 他9名 'Active site design on Ni in the anode of intermediate temperature solid oxide fuel cells using small amount of PtO_x or FeO_x'. 第28回日本MRS年次大会, 2018/12/18 - 2018/12/20, 小倉(福岡).
3. Toshiyuki MORI, 他5名 'Active site design in anode layer for development of high-quality intermediate temperature operation SOFCs', International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, 2018/10/30 - 2018/11/12, Newcastle, Australia.
4. Toshiyuki MORI, 他5名 'Design of high functional interface in anode of IT-SOFC', EUROMAT 2017, 2017/09/17-2019/09/22, Thessaloniki (GREECE).
5. Toshiyuki MORI, 他8名, 'Interface structure design of cermet anode of SOFC using trace amount of sputtered PtO_x', IUMRS-International Conference on Advanced Materials (ICAM) 2017 (Kyoto), 2017/08/27-2017/09/01, 京都大学(京都).

6. Fei YE, Ke Tang, Toshiyuki MORI, 'Adsorption, desorption and diffusion of H₂ on noble metal doped Ni surface', IUMRS-International Conference on Advanced Materials (ICAM) 2017 (Kyoto), 2017/08/27-2017/09/01, 京都大学(京都).
7. 森 利之, 他 9 名 '超微量白金酸化物又は白金族金属元素酸化物[®]による酸化物形燃料電池内[®]性能の改善効果', 日本化学会第 97 春季年会, 2017/03/16-2017/03/19, 慶応義塾大学日吉キャンパス(神奈川).
8. 森 利之, 他 9 名 '高性能中温動作 SOFC 作製に資する微細構造観察結果を基にした極微量白金と[®]界面の設計', 2016/12/19-2016/12/22, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 横浜(神奈川).
9. 森 利之, 他 5 名 'ゾル[®]法による中温域動作 SOFC 用[®]安定化ジルコニア[®]の合成', 2016/12/19-2016/12/22, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 横浜(神奈川).
10. 森 利之, 他 7 名 '中温作動酸化物形燃料電池の性能改善に及ぼす極微量白金ドーブ効果', 2016/09/07 - 2016/09/09, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学(広島).
〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 固体酸化物形燃料電池用[®]及びこの[®]を使用した固体酸化物形燃料電池

発明者: 森 利之, 伊藤滋啓, 鈴木 彰, 大久保 弘

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 国内特許出願

番号: 2018-037124

出願年: 2018 年

国内外の別: 国内

名称: 固体酸化物形燃料電池の[®]材料及びその製造方法、並びに固体酸化物形燃料電池

発明者: 森 利之, [®]レイトニク, 鈴木 彰, 伊藤滋啓, 伊坂紀子

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 国内特許出願

番号: 2018-142717

出願年: 2018 年

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 丹司敬義

ローマ字氏名: TANJI Takayoshi

研究協力者氏名: 山本悠太

ローマ字氏名: YAMAMOTO Yuta

研究協力者氏名: 山本春也

ローマ字氏名: YAMAMOTO Shunya

研究協力者氏名: Andrii Rednyk

ローマ字氏名: Rednyk Andrii

研究協力者氏名: 伊坂紀子

ローマ字氏名: ISAKA Noriko

研究協力者氏名: 伊藤滋啓

ローマ字氏名: ITO Shigeharu

研究協力者氏名: Fei Ye

ローマ字氏名: YE Fei