

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：51501

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15684

研究課題名(和文) フレネル欠陥クラスター活性サイト設計による革新的高性能高安定性SOFCの創製

研究課題名(英文) Creation of innovative high-performance, high-stability SOFC by design of Frenkel defect cluster active site

研究代表者

伊藤 滋啓 (Shigeharu, ITO)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：20707806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を通して、新たな助触媒材料の可能性と性能向上に資する活性サイトの在り方を明らかにすることができた。申請者が先行研究で見出したB1ZZOのZnをMgに変えたB1MZOをSOFCのアノード層に添加することでSOFCの電極性能向上に繋がった。また欠陥構造シミュレーションを用いて、アノード層内のZrO₂表面に活性サイトとして振る舞う欠陥クラスターが形成すると考えられてきたが、クラスター数が増えると計算は収束せず、活性サイトの理想的な設計は出来ていなかった。その欠陥クラスターモデルを希土類C型構造の酸素欠陥位置に近づけることで、クラスター数を増加しても計算が収束し「理想」のモデルを提案できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果である新規助触媒の添加効果、理想的活性サイトの提案は、これまでにないSOFCの可能性を見出したと言える。助触媒添加型アノードを使用し、性能と安定性のトレードオフを解消した高性能・高安定性IT-SOFCが世の中に普及すると水素エネルギー利用の加速・促進、省エネルギー効果、環境負荷低減効果、エネルギーの供給多様化、石油代替効果、分散型電源としての利用、産業競争力強化と新規産業・雇用の創出などの付加価値が期待でき、我々生活を豊かにしてくれることに大いに期待ができる。また、我が国が目指す2050年までのカーボンニュートラルへの取り組みにも十分貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Through this research, we were able to clarify the possibility of new promoter materials and the ideal way of active sites that contribute to electrode performance improvement. The addition of B1MZO, which was found by the applicant in the previous research in which Zn site of B1ZZO was changed to Mg, was added to the anode layer of SOFC, which led to the improvement of the electrode performance of SOFC. It has also been thought that defect clusters that behave as active sites are formed on the ZrO₂ surface in the anode layer using defect structure simulation, but the calculation does not converge as the number of clusters increases, and an ideal design of active sites can be achieved. I wasn't. By bringing the defect cluster model closer to the oxygen vacancy position of the rare earth C-type structure, the calculation converged even if the number of clusters was increased, and an "ideal" model could be proposed.

研究分野：無機材料化学

キーワード：IT-SOFC 格子欠陥 結晶構造 アノード 助触媒 欠陥構造シミュレーション セラミックス 固体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は 900~1000°C と高温作動であり、数ある燃料電池の中でも発電効率が最も高いなど多くの長所を持っている。最近では、ステンレスインターコネクターの使用が可能な中温(700°C)作動 SOFC の研究開発が盛んに行われている。中温作動を可能にするため、固体電解質の研究では、従来から用いられているイットリア安定化ジルコニア固体電解質 (YSZ) に代わる材料として LaGaO₃ 系化合物及び Gd³⁺ドープドセリア系材料などが検討され、現在まで、いずれの場合においても、固体電解質の薄膜化とカソード反応活性化が主要課題となってきた。

薄膜デバイス化研究では、アノード支持薄膜デバイス化と金属多孔体支持薄膜デバイス化が検討されている。アノード支持薄膜デバイス化研究では、アノード支持体の厚みが 0.7mm 程と厚くなるため電池の内部抵抗が高くなるが、NiO と YSZ の最適組成 (NiO: YSZ 重量比=3:2) を選ぶことで、電子、酸化物イオン及び H₂ ガスが出会い反応する活性サイト(3 相界面)を、厚いアノード層内に増やすことができる。しかし、10 時間以上の運転で Ni 表面酸化が原因となる目詰まりによる性能低下と、水素還元による急激な性能回復が繰り返されおこり、電解質膜/アノード界面に亀裂が生じ、大きく性能が低下する。一方、金属多孔体基板を用いる場合、電池の内部抵抗は低くできるが、中温域における長時間運転中に、金属基板の焼結による空孔率の低下と固体電解質膜/アノード層(厚み: 40 μm 以下)/多孔体基板界面に剥離が生じ、内部抵抗の増加が起こる。両タイプの薄膜デバイス化研究の場合においても、「性能と安定性の間のトレードオフ」の問題が生じる。

また、カソード反応活性化研究においては、一般的に用いられる LaMnO₃ に代わる高活性なカソードとして、(La_x,Sr_{1-x})CoO₃ 系材料などが研究されているが、固体電解質膜との界面で反応層ができ、それが内部抵抗増加を引き起こす。その対策として、Sm³⁺ドープド CeO₂ を反応防止層に用いる取り組みがなされているが、反応防止層/カソード界面に新たな酸素欠陥秩序層がうまれるため、酸化物イオンの拡散が阻害され、革新的性能向上には至っていない。ここでも「性能と安定性の間のトレードオフ」の問題がみられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は大きく 2 項目設定した。1 つ目は「活性サイトを形成する新たな助触媒の合成」であり、申請者はリジナルに合成した BIZZO を反応活性助触媒としてその効果を見出しているが既存研究ではその他に有用な助触媒の添加効果は報告はなされていない、先行研究で助触媒は複雑な結晶構造であることが好ましいと申請者は作業仮説を基に仮定しているので、複雑な構造(グラウンダリット型構造)を有する BIZZO をベースとした BIMZO(BIZZO の Zn 位置を Mg と交換した径)を助触媒として用い、その添加効果を試みた。

2 つ目は「性能向上に寄与する理想的活性サイトの模索と提案」である。先行研究である BIZZO はアノード層への添加量がアノード層全体の 0.2wt% の添加が電極性能が最も高かった。助触媒添加量が多ければ活性サイトは多く形成され、それに伴い性能は向上すると示唆される。しかし、その予想とは反し助触媒を 0.2wt% よりも多く添加すると性能は低下する結果となった。これは助触媒のアノード層内への偏析などが起因していることが考えられる。申請者は性能向上に資する活性サイトの理想的な欠陥構造があると考え、その理想の欠陥構造を欠陥構造シミュレーションを用いて模索・提案することを試みた。本研究ではこの 2 つを研究目的として、実験を行った。

3. 研究の方法

○電極性能評価 (発電試験)

電極性能評価試験には電流遮断法を用いて測定した。測定温度は 650~800°C、測定に使用したボタンセルの構成は固体電解質に厚み約 0.5 mm の 8YSZ 焼結体、カソードには (LaSr)MnO₃ (Fuel cell Ltd. 社製、電極厚み: 約 50 μm) を、アノードには、助触媒を微量添加した Ni-8YSZ サーマット (電極厚み: 約 40 μm) を用いた。助触媒添加によるアノード反応活性助触媒としての有用性は、電流遮断法により、定常状態を確認したうえで、IR-フリーを測定することにより評価した。(定常状態は 10min で電位の変動が ±2.5mV 以内に収まったときに定常状態であると仮定した。) さらに 8YSZ セルには参照電極として Pt 線を巻きつけカソードオーバーポテンシャルも同時に測定、確認した。Fig.1 に電流遮断法の原理を示す。

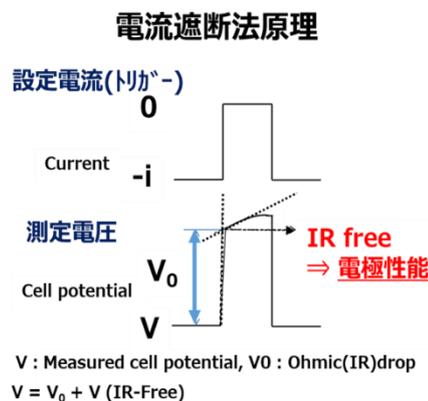


Fig1. 電流遮断法の原理

○欠陥構造シミュレーション (ソースコード: GULP)

欠陥構造シミュレーションは、ある結晶表面において欠陥が存在する場合、その存在が好ましいかどうかを考察するために用いる手法である。本研究では「活性サイト」が ZrO₂ 表面に形成されると考えられるので、母体として ZrO₂ の対称性の高い <111> 表面を用いる、次に活性サイトとして振る舞う酸素欠陥会合クラスターをクレガー-ベレンク表記法 (欠陥式) のルールに基づいて添加助触媒の結晶構造、構成元素、それぞれの価数から想定し、ZrO₂ 表面に存在させ計算を行った。算出される値は結合配

ルギー (ΔE_b) であり、この値が正の値になると想定する欠陥構造は母体構造上で、その存在が好ましいとした。なお、使用パラメータにはカチオンとアニオンの相互作用を表すバックグランドポテンシャル、コアシェルパラメータ、バネ定数、格子定数、結晶構造の空間群を用いた。

4. 研究成果

SOFC アノード層へ添加する BIMZO の添加量が 0.0 wt%・0.1 wt%・0.2 wt%・0.4 wt%の時の SOFC セルを作製し、電流遮断法により電極性能を測定した。IT-SOFC の作動温度である 700°Cでの測定結果である IR-free の I-V 曲線を Fig. 2 に示す。

測定結果から、助触媒を添加していないアノードである Ni-8YSZ を用いた SOFC セルと比較し、0.1 wt%、0.2 wt%添加した SOFC セルは電極性能が向上した。最も性能が高い BIMZO を 0.2 wt%添加したアノードを用いた SOFC セルでは、発電効率 54 % (0.8V)の時に、助触媒を添加していない SOFC セルの約 4 倍の性能を示した。その一方で、助触媒を 0.4wt%添加したセルは測定した中で最も性能が低くなった。この結果は先行研究である BIZZO 添加の研究結果と同様の結果となった。今回の結果からも、現在の助触媒の添加方法はアノード粉末へ単純に混ぜ合わせて導入する、シンプルな方法を用いているが、活性サイトの形成を増加させて、更なる性能の向上を目指すには助触媒の添加方法に助触媒がアノード層内に不均一に偏析しないように、均一に広がるように工夫が必要であると考えられる。また、助触媒の形状を変化させることも 1 つの手法であるとも考えられる。次に Fig.3 に BIZZO, BIMZO 助触媒の母体材料である $Ba_2In_2O_5$ (以下 BIO) を助触媒として用いた電極性能評価の結果を示す。その結果、BIO も BIMZO と同様に電極性能の大幅な改善が見られた。この結果は合成が複雑である BIZZO, BIMZO でなくても助触媒としてアノード反応を活性化させることが可能であることから、活性サイトの在り方を考察する上で簡略化させることに繋がる。BIO の添加に関しては今後も研究を進めて行く予定である。

助触媒の添加量を増加させ、活性サイトも同時に増加させることができれば、よりアノード性能が向上すると考えられる。そのため、0.2 wt%以上助触媒を添加したときに活性サイト形成を妨げないクラスター配置を見出すことができた場合、さらなる性能向上が期待できると仮定できる。そこで、蛍石型構造において酸素欠陥が導入された場合に考えられる関連構造は希土類 C 型構造である。今回提案する活性サイトを形成する欠陥会合クラスターの酸素欠陥位置を活性サイト形成における理想配位と仮定し、希土類 C 型構造に則ったクラスター配置を表面欠陥構造シミュレーションにより検討した。

希土類 C 型構造表面の酸素欠陥に則って Fig.4 のようにクラスターを配置した結果、 ΔE_b が約 5.9 eV となり、今回の実験計算した中で最も大きい値であった。なお、酸素欠陥位置を希土類 C 型構造からずらした場合は算出される値が発散してしまい、計算は収束しなかった。この結果より、希土類 C 型構造に則った欠陥クラスター形成が出来れば、さらなる性能向上が可能であると予想され、そのための上記にも示したように助触媒の添加法、助触媒の形状変化などが必要になると考えられる。

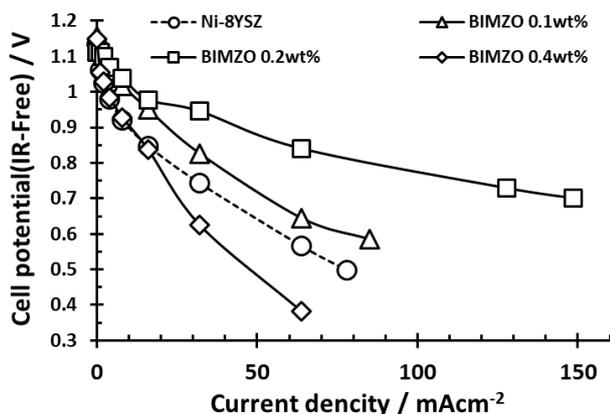


Fig.2 BIMZO 添加アノードを用いた電極性能評価試験結果

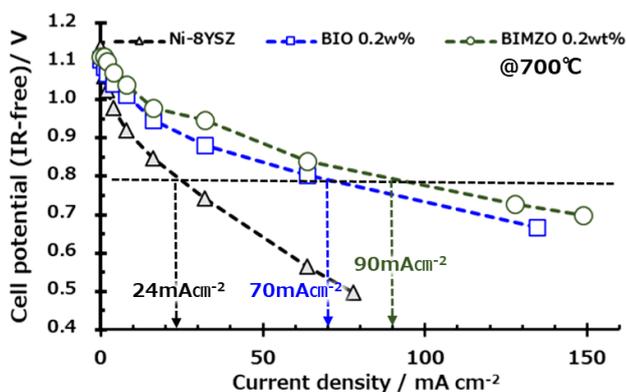


Fig.3 BIO 添加アノードを用いた電極性能評価試験結果

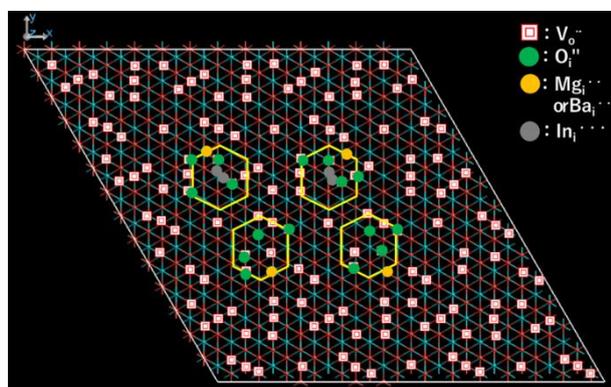


Fig.4 希土類 C 型構造の酸素欠陥位置である欠陥会合クラスター配置

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shigeharu Ito	4. 巻 2
2. 論文標題 Design of Active Site at Heterointerface between Brownmillerite Type Oxide Promoter and Fluorite Cubic ZrO ₂ in Anode of Intermediate Temperature SOFCs	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS APPLIED ENERGY MATERIALS	6. 最初と最後の頁 5183-5197
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.9b00864	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 欠陥構造シミュレーションを用いたSOFCアノード層への酸化物助触媒添加による活性サイトの設計
2. 発表標題 伊藤 滋啓 ¹⁾ , 佐藤 貴哉, 佐藤 楓, 能登山 凌一, 森 利之, 鈴木 彰, 伊坂 紀子, 山本 春也
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 海斗, 伊藤 滋啓, 森 利之, 鈴木 彰, 佐藤 貴哉, 森永 隆志, 山本 春也
2. 発表標題 PEFC用窒素ドーピンググラフェンへのPSiP添加による3D構造の設計
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shigeharu Ito, Takaya Sato, Toshiyuki Mori, Akira Suzuki, Hiroshi Okubo, Shunya Yamamoto
2. 発表標題 Improve of electrode performance and long-term stability by creating anode reaction active site into anode layer for SOFC
3. 学会等名 IUMRS-ICA 2019 Perth Australia（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤滋啓、佐藤貴哉、森利之、鈴木彰、伊坂紀子、山本春也
2. 発表標題 Design of Frenkel type defect cluster as high quality active site on anode in IT-SOFC by combination of surface microanalysis and modeling
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤滋啓、佐藤貴哉、佐藤颯、能登山凌一、森利之、鈴木彰、伊坂紀子、山本春也
2. 発表標題 IT-SOFC アノード層内へのプラクシマライト型助触媒添加によるアノード反応活性サイトの表面マイクロアナリシと欠陥構造シミュレーションを用いた設計
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤滋啓、佐藤貴哉、佐藤史隆、森利之、鈴木彰、大久保弘、伊坂紀子、山本春也
2. 発表標題 混合伝導性助触媒添加による中温域SOFCアノード活性サイト形成とアノード性能改善効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤滋啓、佐藤貴哉、佐藤史隆、森利之、鈴木彰、大久保弘、山本春也
2. 発表標題 アノード支持型SOFC用アノード反応活性助触媒の添加による電極性能と長期安定性評価
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaito Homma, Shigeharu Ito, Takaya Sato, Toshiyuki Mori, Akira Suzuki, Shunya Yamamoto, Yuanjian Zhang
2. 発表標題 Electron beam irradiation synthesis of non-platinum nitrogen doped carbon without high temperature for cathode of PEFC
3. 学会等名 IUMRS-ICA 2019 Perth Australia (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaito Homma, Shigeharu Ito, Toshiyuki Mori, Akira Suzuki, Shunya Yamamoto, Yuanjian Zhang
2. 発表標題 Effects of active site formation and hydrophilicity suppression by surface defect control in synthesis of nitrogen-doped carbon for PEFC cathode
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------