

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「エネルギー高効率利用のための
相界面科学」
研究課題「実環境計測に基づく高温電極の
界面領域エンジニアリング」

研究終了報告書

研究期間 平成23年12月～平成29年3月

研究代表者：川田達也
(東北大学大学院環境科学研究科、
教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究は、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の本格的商用化を促すことで、エネルギーの高効率利用に量的な貢献をすることを目的とし、これを「実環境計測」を基盤とした新しい電極設計手法の構築により実現することを目指してきた。具体的な課題として、高効率・高耐久・低コスト(高エネルギー密度)の同時実現に必要な(a)低温作動可能空気極(電極反応抵抗 $0.05 \Omega \text{ cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$)の開発と、燃料多様化による実用性向上とシステムの簡素化による低コスト化のための(b)炭素析出耐性燃料極の開発を取り上げた。

(a) 低温作動可能空気極の開発 空気極としては、電子と O^{2-} イオンの両方を伝導する混合導電性酸化物が高性能を示すことが知られており、様々な組成の材料が研究されてきた。しかし性能のみを追求した材料は安定性等の問題で実用にならないことが多かった。本研究では、実用セルで使用実績があり比較的高い性能を有する $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (以下 LSC と略)を選び、その挙動を実環境計測によって明らかにすることで、さらなる高性能化を図る戦略をとった。

従来、LSC での電極反応は、粒子のもつ O^{2-} イオン拡散能によって電極層内に $10 \mu\text{m}$ 程度の広がりをもつ領域で進行すると考えられてきた。この有効反応場の厚さは電極設計上の重要なパラメータとなるが、実験的な証拠はなく、基礎データをもとにした計算に頼っていた。このため、本プロジェクトの前半では、川田グループと山地グループとが中心となり、反応場評価法の開発に注力した。当初、同位体酸素による反応場の可視化を試みたが、実電極に適用することは困難であった。そこで、雨澤ら(川田グループ)は、電極反応の進行する場所で金属イオンの酸化状態が変化する現象に着目した。特殊な実環境セルホルダを開発し、放射光を用いたマイクロ X 線吸収によって局所的な Co の価数を測定することで、世界で初めて、高温電極内部での反応場の広がりを捉えることに成功した。

実測された反応場の広がり、予想に反して高々 $1 \mu\text{m}$ 程度であった。これは、電極設計の考え方に大幅な修正が必要であることを意味する。そこで、LSC 上で起きている現象を明らかにするため、表面組成の XPS 解析(三好グループ)、IR と TPD による吸着サイトの評価(久保田グループ)、同位体による表面反応速度の測定(川田グループ、山地グループ)を、同一試料に対して集中的に実施した。この結果と、電気化学測定の結果とを合わせて解析し、LSC 表面近傍への Sr の偏析が、特に低温での酸素の取り込みを妨げる要因となっていること、多孔質電極では、この阻害効果を回避する反応経路(表面欠陥、共存相による局所組成変化、表面拡散経路の反応)が存在すること、従って、この反応経路を活用する微構造をとることで、より高い性能が期待できることが明らかとなった。さらに、低温でのイオン拡散パスを補強する第二相を導入した最適電極構造を提案している。

(b) 炭素析出耐性燃料極の開発 燃料極には一般的にニッケルと安定化ジルコニア(YSZ)の混合物(Ni-YSZ サーマット)が用いられるが、この YSZ を $(\text{Ce,Gd})\text{O}_2$ (以下 GDC と略)など他の酸化物に変えると Ni の炭素析出耐性が変化することが、研究開始時にすでに松井グループ、山地グループで見出されていた。しかし、 μm 程の大きさをもつ Ni 粒子の表面反応に、その一部に接触する GDC が影響を与えるメカニズムは、未解明な謎として残されていた。そこで、本プロジェクトで、これを解明し、耐炭素析出電極の設計に利用することを研究戦略とした。

まず、久保田グループでは、赤外吸収分光測定を用いて Ni 上の CO 吸着エネルギーが、共存する酸化物に応じて変化する現象を見出した。さらに、AES 測定や高柳チームとの共同研究による TEM 測定で、Ni 上には CeO_x のナノクラスターが拡散していることを明らかにした。これらの現象は触媒科学で言うところの SMSI(担体酸化物の一部が触媒粒子表面上に拡散し触媒性能に影響を与える現象)と同様であり、従来、ナノサイズの触媒で知られていた現象が、 μm サイズの SOFC 電極粒子でも生じていることを、世界で初めて実証するものとなった。一方、山地グループ、川田グループでは、酸化物基板の上に Ni 粒子を配したモデル系で実験を行い、この SMSI 的効果が、炭素析出抑制に有効であることを明らかにした。

ところが、実用電極の設計に向けてさらに研究を進めるうち、処理手順や試料形状によって、耐炭素析出性能に差が生じるなど、単純に解釈できない結果が得られるようになった。そこで、

研究ターゲットを Ni-GDC 系に絞り、山地グループと松井グループとが中心となって、モデル系、実電極系での実験を積み上げ、炭素析出耐性の発現には一定割合以上の Ce^{3+} の存在が必要であること、および、ニッケルとの相互作用を強めることによって、このような状態を再現性良く形成し得ることを見出した。さらに、松井グループで実電極でのプロセッシング手法の検討を進め、SMSI 的効果を利用して炭素析出耐性を高めつつ、電極としての性能を維持できる熱処理プロセッシングに成功した。

(2) 顕著な成果

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. SOFC 用炭素析出耐性燃料極

概要: SOFC の Ni サーメット燃料極の炭素析出耐性が、セリア系酸化物との共存によって、飛躍的に向上することを見出した。SOFC の本格的な普及を目指すとき、燃料極の炭素析出耐性は、改質器などの周辺装置のコストの低減や、それに伴う事故リスクに対するロバスト性向上につながる重要な要素である。セリアは広く SOFC 材料として使われており、プロセッシングや運転条件との整合性がとれれば実用的に使われる技術になると期待できる。

2. SOFC 用低温作動可能空気極の設計指針

概要: 実環境計測手法を適用し、(La,Sr)CoO₃ 系の多孔質空気極の有効反応場長に関する従来の定説の誤りを指摘し、新たな設計指針を提示した。類似の酸化物電極は、実用化システムや開発中の複数のセルで使われており、特に、アノードサポート型をとる多くのセルではその反応抵抗が性能や耐久性を決める主要因となっている。提案した指針によって特性が改善すれば、SOFC の本格的普及に大きなインパクトがある。

3. SOFC 材料の計測を中心とした連携体制の構築

概要: 本研究では、異なる計測手法を得意とする複数機関の研究者が連携する体制を構築した。ここでは、それぞれが、手法の高度化に取り組むとともに、情報を共有して、特定の課題の解決に連携して取り組む枠組みが有効に機能した。本研究では、2つの具体的な課題を設定したが、この枠組みは、耐久性、信頼性、低コスト化、新材料開発など、SOFC に関するさらに多くの課題の解決に有効であり、今後、このような枠組みを組織化し、開発メカとより強く連携することができれば SOFC 開発基盤の底上げに貢献できるものと思われる。

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. ミクロサイズ粒子をもつサーメット材料での SMSI 的効果の発見

概要: ナノメートルサイズの担持触媒では、担体酸化物の一部が触媒金属の表面に拡散して、その電子状態、触媒活性を変化させる現象 (SMSI) が知られているが、これと同様の現象が、マイクロメートルサイズの金属粒子をもつサーメット電極でも生じており、炭素析出耐性などの反応性に大きな影響を及ぼす事を初めて明らかにした。高温電極反応論においては一般に、共存相も考慮した評価・設計がなされるべきであることを問題提起した。

2. 酸素-電子混合導電性酸化物の表面反応機構

概要: 混合導電性酸化物における、酸素の気-固相交換反応は、これまでも広く研究されてきたが、その反応速度の定式化は、依然として限られた条件範囲でしか成功していなかった。本研究では、計測によって得られた情報の解析から、表面過程は、気相と最表面との間だけでなく、表面下層の酸素拡散まで含めた総合的な速度過程であるという結論に帰着した。こ

の新しい視点により、より幅広い条件・材質の電極過程の統一的な理解に道を開いた。

3. 高温多孔質電極の有効反応場の解明

概要: 高温電極は、動作温度の高さとガス雰囲気に対する敏感さから、各種の表面分析手法の適用が難しく、特に、多孔質構造をもつ実電極の挙動は、シミュレーションに頼る以外になかった。本研究では、空気極に対しては放射光マイクロビームを用いた X 線吸収測定を、燃料極に対しては実験室での顕微ラマン分光測定をそれぞれ適用し、実材料に近い多孔質電極の運転条件での挙動を直接評価することに成功した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 川田グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
川田 達也	東北大学大学院 環境 科学研究科	教授	H23.12～H29.3
雨澤 浩史	東北大学 多元物質科学 研究所	教授	H23.12～H29.3
湯上 浩雄	東北大学大学院 工学 研究科	教授	H23.12～H29.3
佐多 教子	同上	准教授	H23.12～H24.3
橋本 真一	東北大学大学院 環境 科学研究科	准教授	H23.12～H29.3
井口 史匡	東北大学大学院 工学 研究科	准教授	H23.12～H29.3
八代 圭司	東北大学大学院 環境 科学研究科	准教授	H23.12～H29.3
中村 崇司	東北大学 多元物質科学 研究所	助教	H24.8～H29.3
坂本 正	東北大学大学院 環境 科学研究科	研究員	H25.3～H25.8
渡辺 智	東北大学大学院 環境 科学研究科	研究員	H25.3～H25.8
川村 祐子	東北大学大学院 環境 科学研究科	研究補佐員	H25.3～H25.8
渡邊 秀貴	東北大学大学院 環境 科学研究科	D3	H24.4～H25.3
呉 美瑛	同上	研究補佐員	H25.7～H26.1
王 芳	東北大学 多元物質科学 研究所	D3	H24.9～H25.3
洪 炫珍	東北大学大学院 環境 科学研究科	研究補助員	H24.4～H28.3
木村 勇太	東北大学 多元物質科学 研究所	助教	H24.4～H28.3
Riyan Achmad Budiman	東北大学大学院 環境 科学研究科	研究員	H24.4～H28.3
藤巻 義信	東北大学 多元物質科学 研究所	研究補助員	H24.4～H29.3
渦巻 裕也	東北大学大学院 環境 科学研究科	M2	H24.4～H26.3
鈴木 康太	同上	M2	H24.4～H26.3
工藤ほなみ	同上	M2	H24.9～H26.3
大池 諒	東北大学 多元物質科学 研究所	M2	H24.4～H27.3
渡邊 俊樹	東北大学大学院 環境 科学研究科	M2	H24.4～H27.3

佐藤 宏樹	同上	M2	H25.4～H27.3
五井 友基	同上	M2	H25.4～H27.3
進藤 大樹	同上	M2	H25.4～H27.3
舟山 啓太	東北大学 多元物質科学 研究所	M2	H25.4～H27.3
大村 信亮	同上	M2	H25.4～H27.3
五十嵐 孔基	同上	M2	H26.4～H27.3
岡本 悠佑	東北大学大学院 環境 科学研究科	M2	H25.4～H28.3
今井 玄行	東北大学 多元物質科学 研究所	M2	H25.4～H28.3
進藤勇佑	同上	M2	H26.4～H29.3
千葉 洋	東北大学大学院 環境 科学研究科	M2	H27.4～H29.3
羽賀 光紀	同上	M2	H27.4～H29.3
赤羽根 広樹	同上	M2	H27.4～H29.3
野田 俊介	同上	M2	H27.4～H29.3
野並 暖	同上	M2	H27.4～H29.3

②山地グループ
研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
堀田 照久	産業技術総合研究所省 エネルギー研究部門燃料 電池材料グループ付	総括研究主幹	23.12～29.3
山地 克彦	産業技術総合研究所省 エネルギー研究部門燃料 電池材料グループ	研究グループ長	23.12～29.3
岸本 治夫	同上	主任研究員	23.12～29.3
Manuel E. Brito	同上	主任研究員	23.12～25.3
西 美奈	同上	研究員	23.12～26.3
王 芳芳	同上	産総研特別研究 員	25.4～29.3
Katherine Develos-Bagarinao	同上	主任研究員	25.4～29.3
石山 智大	同上	研究員	27.4～29.3

③松井グループ
研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
松井 敏明	京都大学大学院工学研 究科物質エネルギー化学 専攻	准教授	H23.12～H29.3
室山 広樹	同上	助教	H23.12～H29.3

④久保田グループ
研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
久保田 純	福岡大学工学部	教授	23.12～29.3
片山 正士	東京大学大学院工学系 研究科化学システム工学 専攻	特任助教	23.12～24.12
嶺岸 耕	同上	特任助教	23.12～24.12
大西 良治	同上	D3	23.12～25.3
SEO, Jeongsuk	同上	D2	23.12～25.3
渡邊 寿美子	同上	技術補佐員	24.4～24.12
虎島 史歩	同上専攻	研究開発員	24.6～25.7
星 智絵	同上	技術補佐員	25.1～25.4
小寺 正徳	同上	M1	25.5～25.5
バンダラ アトゥーラ	スリランカ ペラデニア大 学	講師	25.5～25.7
姫島 貞枝	東京大学大学院工学系 研究科化学システム工学 専攻	技術補佐員	25.5～25.8
勝島 峰子	同上	研究開発員	25.6～26.6
村上 典子	同上	技術補佐員	25.8～27.3
田中 昌子	同上	研究開発員	26.9～26.11
杉山 裕美	福岡大学工学部	研究支援者	27.8～29.3
上野 千加子	同上	研究支援者	27.9～28.1
永島 大	同上	助教	28.4～29.3
樋口 佳佑	同上	M1	28.4～29.3
今村 佳奈子	同上	B4	28.4～29.3

③松井グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
三好 正悟	物質・材料研究機構国際 ナノアーキテクニクス研 究拠点	主任研究員	25.4～29.3
山口 周	東京大学大学院工学系 研究科	教授	25.4～28.3
Kim Dongyoung	同上	特任研究員	

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・ CREST 界面領域 古山チーム, および, さきがけ界面領域 東京大学長藤准教授とは, 継続的に合同ミーティングを開催し, 情報交換を行った。また, 一部の課題については, データの交換や, 共同での論文執筆を行っている。
- ・ CREST 界面領域 高柳チームとの, 共同研究により, TEM 測定を実施した。
- ・ さきがけ界面領域 東北大学八代准教授は, 当 CREST にも参加し, さきがけ研究によって得られた知見を生かした研究を展開した。
- ・ ドイツのカールスルーエ工科大学・Ivers-Tiffée 教授らと, 学生の派遣を伴う共同研究を実施し, ドイツで標準試料として使われている Jülich 研究所製の多孔質電極を共通試料に, 当方で開発し

た in situ マイクロ XAS 法と, 先方の電極構造の解析技術を融合した解析を行った。

- ・ 合同チームミーティングに際し, 三菱日立パワーシステムズ(株), TOTO(株), 京セラ(株)等, SOFC 開発メーカー各社に参加いただき, 意見を聴取した。

§ 3 研究実施内容及び成果

3. 1 動作可能温度拡大のための低温作動空気極の開発

3.1-A 電極反応場の評価(川田 G,山地 G)

a モデル電極測定/手法確立

・硬 X 線吸収(川田 G-(雨澤 SG))

多孔質電極の内部では、電解質との界面付近で最も反応が起り易いが、(La,Sr)CoO₃ (以下 LSC と略)などの混合導電性電極材料では、図 1 のように、界面から離れた粒子表面での酸素交換反応も電極の活性に寄与する。有効反応場の広がり、電極の単位体積あたりの実効的な表面反応抵抗($\rho_{F,eff}/\Omega\text{cm}^3$)と、実効的な酸素の拡散抵抗($\rho_{O,eff}/\Omega\text{cm}$)の比で決まり(図 1 参照)、この値の大小は、電極の微細構造の設計や材質の選定の際の重要なファクターとなる。そこで、本研究では、有効反応場の把握をプロジェクト前半の重点項目と位置づけて、その評価手法の開発を行った。

当初は、セルの動作下で酸素同位体交換反応を行い、二次イオン質量分析計でその拡散プロファイルを測定することで、選択的に酸素が取り込まれるサイトをイメージングする方法を検討した。しかし、表面反応速度が比較的大きな(La,Sr)CoO₃系電極にこの方法を適応することは困難であるとの結論に達した。

一方、酸素電極の反応の駆動力は、気相と固相の間の酸素の化学ポテンシャル差であるから、電極反応が進行している場では、固相内の酸素ポテンシャルが気相との平衡値から変位していると考えられる。固体内の局所的な酸素ポテンシャルの分布を測定することができれば、反応場分布を知る事ができるはずである。雨澤ら(川田グループ)は、この考え方に従って、LSC 緻密電極中の Co の K 吸収端の XANES 測定を行い、電極内部の酸素ポテンシャル変化が過電圧とよい相関を示すことを見出していた。そこで本研究では、この手法を採用し、放射光マイクロ XAS によって空間分解能をもたせ、有効反応場の解析に利用することとした。

図 2 に、作製した加熱セルホルダの一例を示す。試料は、小さな管状電気炉内に設置し、電気炉の周囲には金メッキを施した真空容器を配して断熱をとり、さらに、電気炉保持部の周囲からの熱の散逸を抑える構造としている。これを、カプトン膜を貼った蓋で覆い、雰囲気ガスでの制御を可能とした。

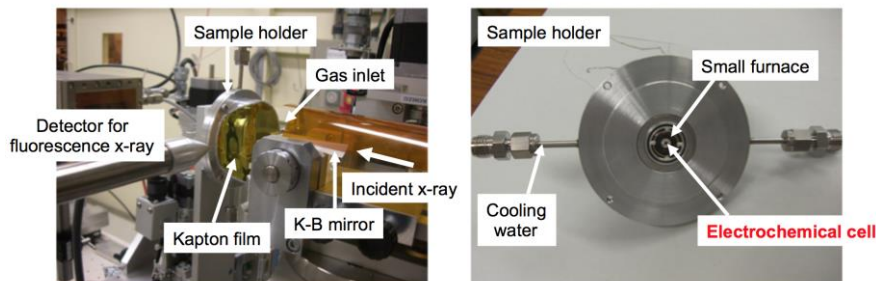


図 2 Operando-micro-XAS 測定用加熱電気化学セルホルダ

手法の開発に当たっては、妥当性の検証のために、定量的な測定を実施しやすいモデル電極を用いることにした。モデル電極の構造の概略を図 3 に示す。一部を絶縁体で覆った電解質基盤上に、パターン化した模擬電極を作製している。この構造は、多孔質電極の

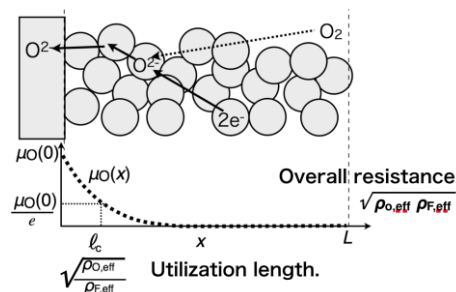


図 1 多孔質電極の模式図

厚み方向の分布(図 3(a))を, 単純化した後(図 3(b))を, 面方向に展開して単純化したもの(図 3(c))と見ることができる。したがって多孔質電極/電解質界面から電極層内部への酸素ポテンシャル分布と同様の分布が面方向に見られると予想した。さらに, 研究の進捗にしたがって, 電極と電解質と気相とが接触する三相界面部分での反応が, 優先的に進行する可能性を検証する必要が生じたため, これを確認するモデル電極として, 図 3(d)の構造のパターン電極も作製して比較した。

図 4(a)に測定結果の一例を示す。ここでは, 試料を 100%酸素中で 700°C に加熱し, 電極を-220 mV 分極させた状態での Co K 吸収端エネルギーのシフトを測定している。この値を, 予め, 異なる酸素分圧下で, 開回路状態に置いて測定した同一試料の吸収端のシフトと比較して, 分極下の電極内部の実効的な酸素ポテンシャルを算出した。電極/電解質界面では, 分極値に対応した酸素ポテンシャルシフトが見られ, そこから離れるにしたがって気相の酸素ポテンシャルに近づく様子がわかる。図 4 には, 電極内のポテンシャル分布を二次元の有限要素計算(MARC-MENTAT)によって求めた結果を合わせて示している。計算に必要なイオン導電率は, すでに報告している拡散係数の実測値から Nernst-Einstein の式によって見積もり, また, 表面反応電流については, 緻密電極の電流-電圧曲線の解析から得られた値を酸素ポテンシャルの関数として与えて, 非線形性を考慮した計算としている。計算によって得られたポテンシャル分布と, XAS による実測値はよく一致しており, モデル電極の挙動の記述には, これまでの通常理解と物性値を適用可能であることが改めて確認できた。有効反応場の広がりや, 電気化学インピーダンス測定における容量(化学容量)の大きさとしても間接的に評価できるが, XAS によって得られた値と化学容量から得られた値は, 非常に良く一致した。

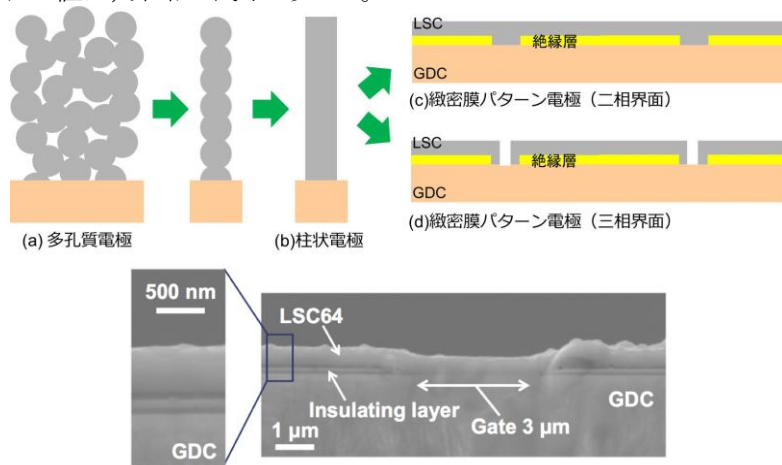


図 3 本研究で用いた緻密膜パターン電極の概略図と, 断面の SEM 写真

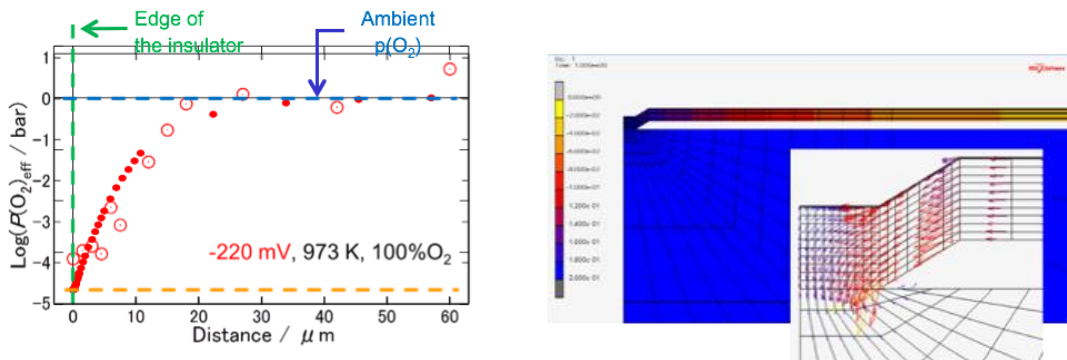


図 4 モデル電極の酸素ポテンシャル分布の測定例((a) ○)と, 有限要素計算の結果((a) ●, および, (b)右図)との比較

図4(a)では、局所酸素ポテンシャルの測定において、CoのK吸収端近傍のXANES領域を測定して、エネルギーのシフトをパラメータとして用いたが、より多くのデータポイントを取得することができるように、測定エネルギーを吸収端の変曲点付近に固定し、シグナル強度を比較することで、局所酸素ポテンシャルを得る方法も試みた。図5は、この方法で得た反応場分布の過電圧依存性(a)および電極膜厚依存性である。分極依存性は、反応場分布をほとんど変化させないことがわかる。これは、分極によって膜内の酸素空孔濃度と拡散抵抗が変化するものの、表面反応抵抗も同程度の割合で変化するために、これらが相殺するためと説明できる。一方、膜厚を増大させた場合には拡散抵抗のみが減少するが、この場合には、予想通りに有効反応場が伸びている。

以上の結果から、本手法によって得られた反応場分布が妥当なものであることが確認できた。従来、動作中の高温電極の反応場の分布を直接的に評価した例はなく、本手法は高温電極の研究に新たな展開をもたらすものと言える。

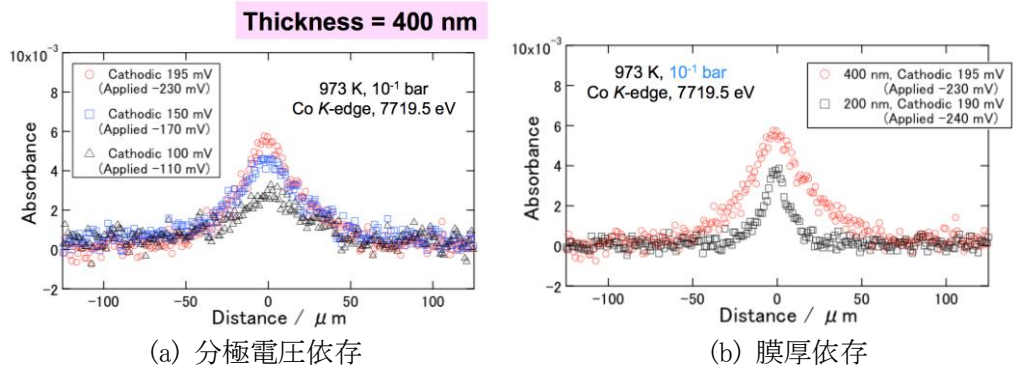


図5 モデル電極の反応場分布(シグナル強度測定)

・同位体交換/SIMS 測定 (山地 G, 川田 G-(雨澤 SG))

上記と同じ電極を用い、同位体交換法によって反応場を見積もることを試みた。700°C、酸素分圧 1 bar において、開回路およびカソード分極 -220 mV の条件で 5 分間の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体交換を行った。試料を室温までクエンチした後、二次イオン質量分析により ^{18}O 同位体存在比を測定した。結果を図6に示す。開回路(OCV)では、電極/電解質界面近傍において ^{18}O 存在比の低下が見られる。これは、同位体が気相から電極層内に取り込まれる速度と、ゲート部分から電解質に拡散する速度とのバランスによって生じたプロファイルであり、その広がり、XASの実験と同様に、電極反応場の長さを表している。一方、通電下での同位体の分布は、電気化学的な酸素の取り込みによる泳動の項が重なって生じたものである。同位体交換による手法は、解釈が複雑であるため、FEMなどの計算をベースにした解析が必要となる。

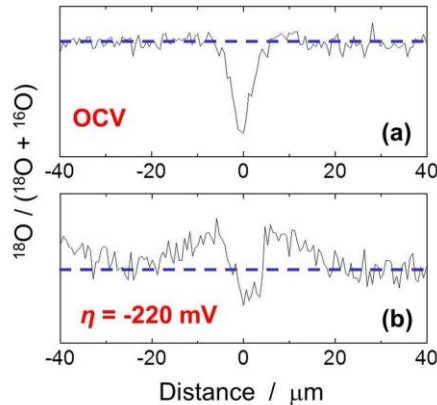


図6 700°C、酸素分圧 1 bar、開回路もしくはカソード分極(過電圧-220 mV)下で 5 分間の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体交換を行った DPB 電極における ^{18}O 存在比の分布

・モデル電極による三相界面の影響の検証(川田 G-(雨澤 SG))

図7は、二相界面モデル(DPB)と三相界面モデル(TPB)の両電極で得られた電流-電圧特性を比較している。図7(b),(c)に示した2つのグラフは、異なる時に作製された同形状のTPB電極/DPB電極の結果であるが、(b)ではTPB-DPB電極間に大きな差が見られたのに対し、(c)ではごくわずかの差しか見られなかった。後の節で示すように、LSC電極においては、三相界面が反応場となることを示唆する結果も得られているが、この段階では三相界面の寄与について最終的な判断を下すには至っていない。現在、さらに、実験による検討を進めている。

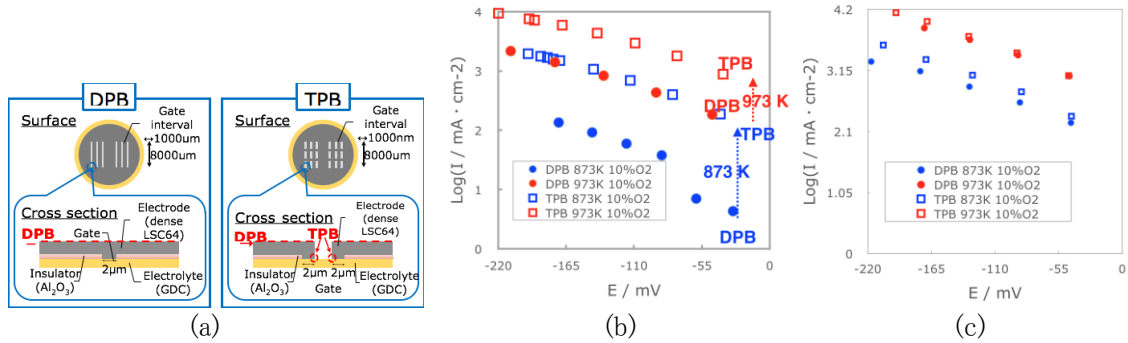


図7 二相界面モデル(DPB)と三相界面モデル(TPB)の電流-電圧特性の比較

b 多孔質電極の有効反応場(川田 G-(雨澤 SG),カールスルーエ工科大/ハイデルベルク大と共研)

本研究で開発した、マイクロXASを用いる高温電極の反応場の評価法の開発は、関連の研究者から高い評価を得ており、カールスルーエ工科大学/ハイデルベルク大のグループからは共同研究の申し出を受け、彼らがインピーダンスとFIB-SEMによる微構造解析を行った試料(Jülich製)を用いて、反応場の測定を行うこととなった。

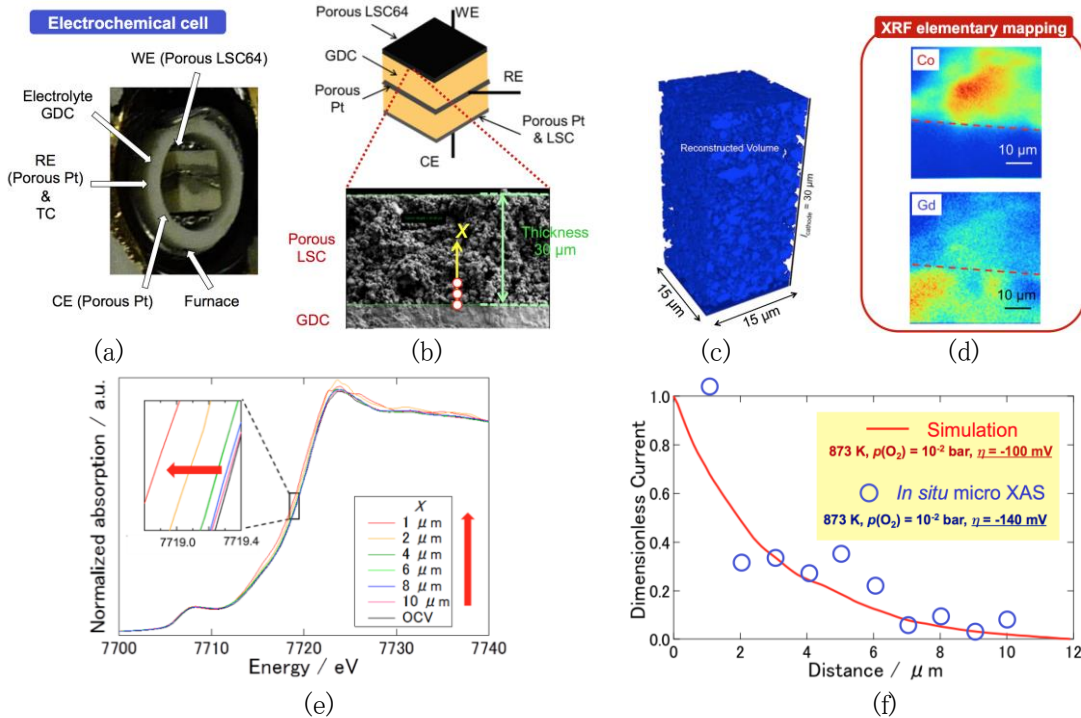


図8 Jülich 研究所製の多孔質LSC電極の反応分布測定の例と、微構造再構築/インピーダンス測定による反応場の計算値の比較

図 8(a)(b)は、多孔質の反応場分布測定用のセルと用いた試料の断面 SEM 像、図 8(c)は KIT グループが取得した三次元再構築像である。XANES 測定にあたっては、事前に図 8(d)のように XRF による元素マッピング像を取得して電極/電解質界面の位置を確定した後、界面からの距離が異なる複数の点で図 8(e)のように XANES のデータを得た。多孔質材料であるため、ピーク位置付近から高エネルギー側にかけて若干のノイズが見られるが、吸収端エネルギーの評価には支障のない程度であった。図 8(f)は、このようにして得られた反応場分布である。界面に対して反応の程度が $1/e$ となる特徴長さは、1%酸素雰囲気では約 $3\ \mu\text{m}$ であった。図中の実線は、KIT のグループが FIB-SEM で再構築した微構造(平均粒径 485nm 、屈曲度 2.7、空隙率 0.37)と、インピーダンス測定で得た反応速度パラメータ、および、報告されている拡散係数を用いて計算した反応場分布であり、実験結果とよく一致していることがわかる。

ここで、上記のデータを、図 4 に示したモデル電極と比較する。多孔質の測定は、十分な分布が得られるように 1% O_2 中で行っているが、図 4 のように 100% O_2 中で実験を行ったとすると、表面反応定数が約 10 倍、酸素空孔濃度が $1/10$ になると考えられるので、特徴長さは $0.3\ \mu\text{m}$ になることが期待される。一方、図 4 に示した電極の 600°C での反応場長は約 $15\ \mu\text{m}$ であり、この材料が図 8 と同様の多孔質を構成した場合には、屈曲度、平均粒径、空隙率を考慮して、特徴長さが $5\ \mu\text{m}$ 程度になると計算される。実際の多孔質電極では、モデル系に比べて特徴長さが $1/10$ 程度しかないことになる。同様の不一致は、本研究で山地グループが作製した多孔質 LSC 電極の電気化学測定から得られた反応場長と、球状モデルで予想された反応場長の間でも見られた。全抵抗値も考慮して考察すると、実電極の表面反応抵抗が、モデル電極に比べて小さいと考えざるを得ないという結論となる。

従来、電極設計においては、バルク体やモデル膜電極を用いて決定した表面反応速度定数と、報告されている拡散係数の値とから反応場分布を予測し、これをもとに電極設計がなされてきた。このため、空気極の特性向上のためには表面反応速度の改善が有効であると考えられ、緻密体やモデル電極を用いた材料探索が行われている。ところが、上記の結果は、実電極で起きている反応や酸素輸送経路が、想定しているものと異なる可能性を示唆する。仮に、実電極での反応パスが、酸素のバルク拡散を伴わない三相界面経由の反応であったとすれば、従来の電極探索のアプローチは、無意味なものになってしまう。

そこで、本研究では、多孔質電極が如何なる理由で、モデル系よりも見かけ上大きな表面反応速度をもつのか、その機構を解明することが電極設計の近道であると考えた。このため、研究開始時には「ナノ解析」として位置づけて高温電極への適用を検討していた各種表面分析法を、実電極の表面状態と特性の関連を解明するための手法として見直し、表面組成、吸着サイト、表面反応の相互関連に着目した研究を進めることとなった。

3.1-B 高速表面反応経路の特定

a 表面組成・電子状態評価

・光電子分光(三好 G)

前節で示したように、実電極としての LSC は、モデル系としての緻密膜や焼結体などとは、表面反応速度が異なる可能性がある。そこで、これらの違いが生じる原因を明らかにするために、XPS によって、表面化学・電子状態を評価した。

LSC においては表面近傍に Sr が関わる変質領域が生成することが知られている。この変質領域は Sr 内殻電子の結合エネルギーがバルク LSC よりも大きいことを特徴とするが、その化学状態の詳細や空間分布は十分明らかになっていない。また、変質領域が高温アニールにより成長するという報告がある一方で、昇温により変質領域が解消される傾向を示した報告もあり、その生成駆動力も検討する必要がある。

そこで本研究では、始めに、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$ の緻密焼結体を試料として用い、熱処理前後の試料について XPS および XAS による分析を行った。図 9 に Sr3p 内殻 XPS ス

ペクトルを示す。図 9a, b はそれぞれ光電子の取り出し角度 (TOA) を 18 度および 90 度として測定したスペクトルであり, 情報深さはそれぞれ約 1nm および数 nm と見積もられる。いずれの TOA 条件においても, 研磨後未熱処理の試料においては Sr3p_{1/2, 3/2} のそれぞれについて単一のピーク成分が観測された。一方, 600°C, 酸素中で熱処理を行った試料においては高結合エネルギー側に新たなピークが現れる。このピーク成分は僅か 5 分の熱処理であっても表面敏感スペクトル (図 9a) において支配的となった。一方, より深い位置からのスペクトル (図 1b) においては, 熱処理時間を延長することにより高結合エネルギー側のスペクトルの相対強度が上昇し, およそ 10 時間程度の緩和時間をもって, ほぼ一定値に落ち着いた。このとき, XPS 内殻スペクトルの面積強度比 Sr3p/La3d が増大しており, 表面成分の成長に伴い最表面近傍において Sr が濃縮することが分る。ここで, 表面変質層を, 均質な 2 つの層の重なりと考えてシグナル強度の解析を行うと, 最表面層は, ほぼ Sr のみの酸化物からなる 0.2nm 程度の層であり, その下層には Sr 濃度がやや減少した層が生成すると考えると結果を矛盾無く説明することができた。解析の精度についてはさらに検討が必要であるが, 表面のおよそ 1 原子層程度は Sr に覆われているという解釈は, 報告されている LEIS 等の測定結果とも整合するものである。

このような Sr 関連表面変質領域が成長しても, XPS の価電子帯スペクトルは殆ど影響を受けなかった。図 10 には, 熱処理前後の試料の酸素 K 吸収端スペクトルを示す。図 10a, b は蛍光収量および電子収量により測定したスペクトルであり, それぞれバルク敏感, 表面敏感な測定法である。観測されるピークのうち, 528eV 付近のピークは Sr ドープに伴う正孔に起因した非占有準位に対応すると考えられる。バルク敏感測定 (図 6a) では熱処理によるスペクトルの変化は確認されず, 表面敏感測定 (図 6b) においても熱処理によるスペクトルの変化は小さく, 正孔由来のピーク強度が僅かに増大したのみであった。

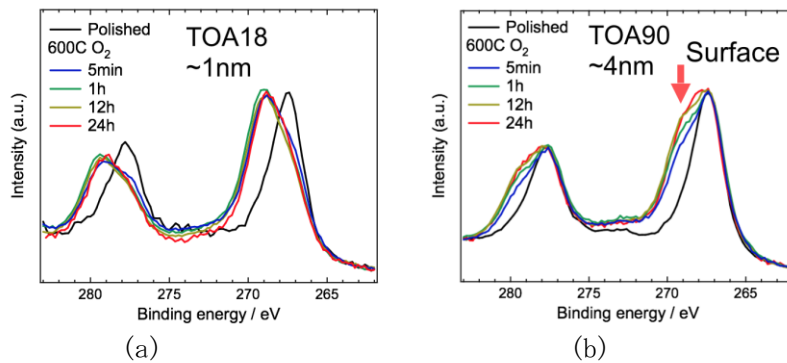


図 9 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d} 焼結体の研磨後 (polished) および熱処理後 (5min~24h) の Sr3p の XPS 測定の結果

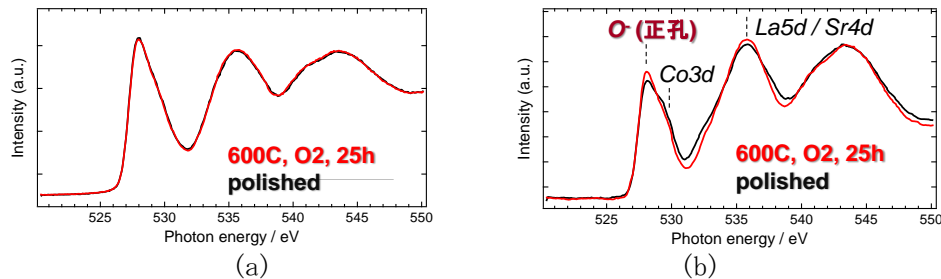


図 10. La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d} 焼結体の研磨後および熱処理後の酸素 K 吸収端スペクトル. (a) 蛍光収量 (バルク敏感), (b) 電子収量 (表面敏感) におけるスペクトル.

次に、多孔質電極での表面反応速度が緻密体と異なる理由を探るために、模擬試料として粉末状の試料を作製し、XPS 測定を実施した。試料はプレアニールした焼結体の表面を研削により取り除いた後、YTZ 乳鉢で乾式粉碎し、600°C 酸素中で一定時間アニールした。XPS の測定は、取り出し角度 (TOA) を 90° とした。この条件では、分析深さは緻密体では 4nm 程度であるが、粉末状試料では、平均の TOA が小さくなることから、より表面敏感な測定になっていると考えられる。

測定の結果を図 11 に示す。緻密体の場合と異なり、粉体試料では、粉碎直後のアニールをしていない試料においても表面変質層の影響がみられた。これは、粉碎の際に与えられる強いエネルギーにより表面近傍の物質輸送が促進されたためと考えられる。粉末試料をさらに 1 時間ほどアニールすると、表面変質層が成長したが、その強度は 24 時間のアニール後も大きくは変化しなかった。緻密体では 10 時間程度の時定数で表面層が成長したのとは比べ、粉体状試料では、より短い時間で平衡化しているものと考えられる。

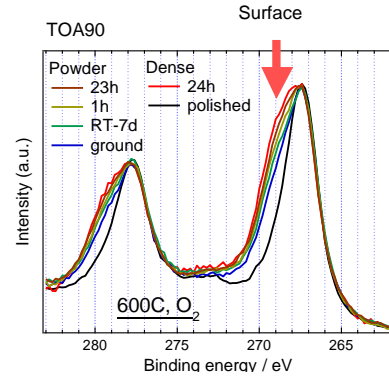


図 11 粉末状試料の XPS 測定の結果

さらに、多孔質電極における表面変質層の空間分布を明らかにするため、GDC 基板上に作製した多孔質 LSC 電極 (山地 G 作製) の TEM 観察を行った。その結果、反応場として作用すると考えられる LSC の二次粒子表面においては Sr 濃縮ないし構造の異常は顕には観察されなかったが、二次粒子を構成する一次粒子同士の界面付近に Sr 濃縮と La 欠乏が対になって観測された (図 12)。多孔質における変質層がどのように分布するメカニズムは更なる検討が必要であるが、その作製過程における熱処理・焼成により顕著な粒成長・形態変化を経ることが関与すると考えられる。

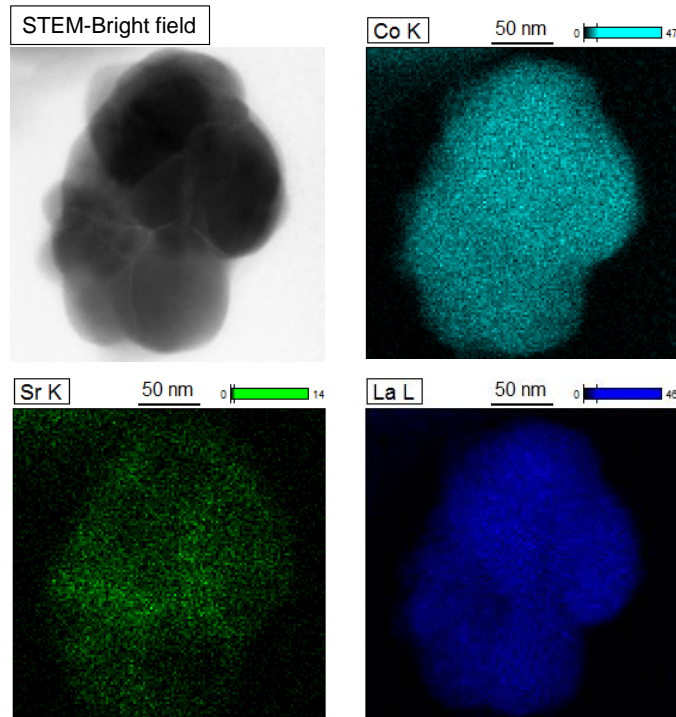


図 12. 多孔質 LSC 電極の STEM-BF 像および EDS マッピング

以上の結果から、緻密体も多孔体も Sr リッチな変質層が形成されるが、緻密体においては表面が変質層に覆われるのに対し、多孔体では二次粒子内部の粒界付近で変質層が生成する。表面変質層は空気極反応の阻害因子とされており、実電極の設計にあたっては変質層の分布を考慮に入れる必要がある。今後は多孔質における変質層成長メカニズムを明らかにすることにより変質層分布の制御へと発展することが望まれる。

•軟 X 線吸収(川田 G-(雨澤 SG))

表面近傍の電子状態を明らかにする目的で、軟 X 線吸収分光を試みた。LaCoO₃ を試料として、高エネルギー放射光施設 SPring8 の、作動排気系を備えたビームライン (BL27SU) を用い、試料室酸素圧を 10⁻⁴bar に制御して、室温から 873K の間で測定を行った。結果を図 13 に示す。予測される Co³⁺ のスピン状態によく一致するスペクトルの変化が見られ、手法の妥当性が立証された。この結果は、古山チームに提供し、スピン状態を考慮した LaCoO₃ および (La, Sr)CoO₃ のエネルギー計算に利用した。

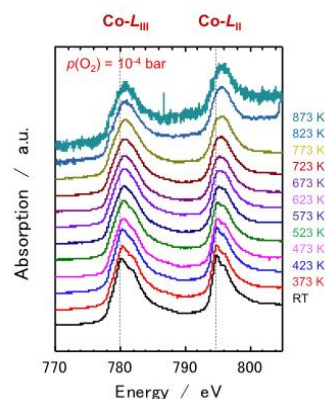


図 13 LaCoO₃ の軟 XAS

b 吸着種,吸着状態の同定

•赤外分光(久保田 G)

固体表面に吸着した CO は吸着サイトの電子的な性質を強く反映することからカソード触媒材料表面に CO を吸着させ赤外分光観察を試みた。図 14 に La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ (LSC) に CO を吸着させたときの赤外吸収スペクトルを、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM) と比較して示す。いずれのサンプルも 2155, 2136 cm⁻¹ にピークをもつ形状のよく似たスペクトルが観察された。このことから、CO を吸着するサイトは、両カソード材料に共通のカチオンである La もしくは Sr の最外表面のサイトであると考えられる。吸脱着の温度も両サンプルとも同様であり、カソード触媒として両者が類似した吸着サイトをもっていることが明らかになった。

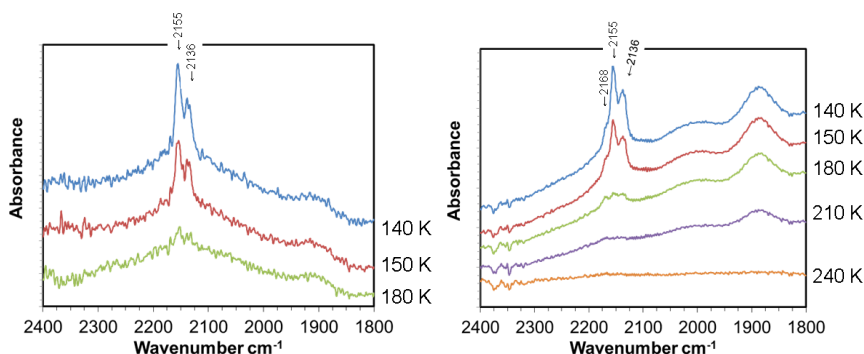


図 14 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ に 2 kPa で吸着した CO の赤外吸収スペクトルの温度依存性。

・昇温脱離(久保田 G)

上に述べた赤外分光による吸着種の同定に加え、カソード材料の表面活性点に関する情報を得るため、液体窒素温度からの酸素の昇温脱離スペクトルの測定を行った。図 15 は各温度で排気処理した LSC(Sr/La=0.2)に 90 K で酸素を吸着させて得た昇温脱離スペクトルである。200 K 以下に分子状吸着していた酸素が脱離したことによるピーク、400 K 以上には表面の原子状酸素(酸化物イオン)が結合脱離することによる酸素脱離が観察された。373K や 473K で排気した LSC に見られる 500K 近傍での脱離は、ピーク形状をしていることから、表面酸素原子が結合脱離し表面に酸素空孔ができたことによると考えられ、また 600 K 以上で脱離し続ける現象は、バルクの LSC の不定比性により酸素が放出し続けるためと解釈できる。673K と 573 K で排気した LSC の低温部の分子状吸着酸素の脱離のピークは、明らかに 2 本のピークに分かれた。この温度で排気した LSC には 500 K のピークがないことから、表面には酸素空孔ができたままの状態、分子状吸着酸素が吸脱着したものである。また、373 K や 473 K で排気した LSC には分子状吸着酸素のピークが 1 本であることから、673 K と 573 K で排気した LSC の低温部の 2 本のピークの高温側(160~170 K)のピークは酸素空孔に吸着した酸素分子によるものと結論でき、低温側のピークは酸素空孔ではないサイトに吸着したものであることがわかった。ピーク面積の定量的解析から分子状吸着酸素の吸着密度は BET 表面積に対して約 0.3~0.4 分子/nm²であることが見出された。

これらの昇温脱離スペクトルから、分子状吸着酸素の脱離のエネルギーは、酸素空孔サイトの場合は 42 kJ mol⁻¹ 程度、空孔サイトでない場合は 30 kJ mol⁻¹ 程度であることがわかった。また表面から酸素が再結合脱離して酸素空孔が生成するエネルギーは 130 kJ mol⁻¹ であることがわかった。これらのように、本プロジェクトで用いられている実際の粉体カソード材料において、カソード表面反応の素過程の熱力学パラメータが実測できたことにより、古山チームの量子化学計算から得られた値との比較検討が可能になった。

c LSC モデル系の反応速度

・同位体交換(川田 G/山地 G)

LSC の表面反応速度については、導電率緩和、同位体拡散、緻密電極によるインピーダンス測定など、種々の方法で測定されたデータが公表されているが、これらの間でのばらつきは大きい。表面反応速度が表面状態に敏感であることが理由と考えられ、項目 a で記したような表面組成の経時変化の影響を含む可能性が高い。そこで、表面研磨を施した直後の試料と、600°C、5%酸素中でアニールした後の試料とで同位体拡散実験を行い、結果を比較した。図 16(a)はプレアニールを行った LSC を研磨した試料、図 16(b)はこれを再度 24 時間アニールした試料に対し、それぞれ 3 分間、¹⁸O₂ 富化ガスで同位体交換し、クエンチ後に断面を二次イオン質量分析計(SIMS)でライン分析した結果である。アニール試料は表面の同位体濃度が小さく、表面反応速度が小さいことを示唆している。このプロファイルから拡散係数(D_vに換算)と同位体交換係数 k*を求め、アニール時間に対してプロットしたものが図 16(c)である。表面反応速度が、熱処理とともに約 2 桁に減少している。この変化は 10 時間程度の比較的長い緩和時間をもって進行していることがわかる。これは、上記項

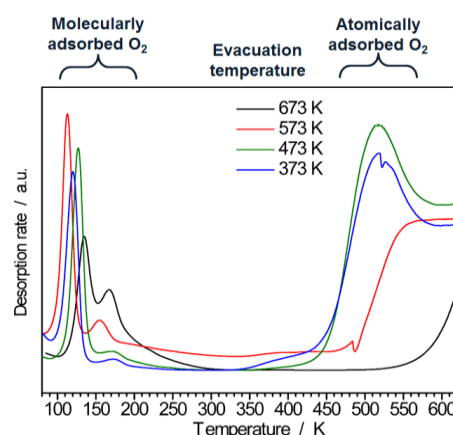


図 15 La_{1-x}Sr_xCoO₃ に吸着した酸素の昇温脱離スペクトル。未焼成試料。

目 a で示した表面「近傍」層の Sr の偏析の挙動と同程度の時定数であり，これらが関連した現象である可能性が高い。

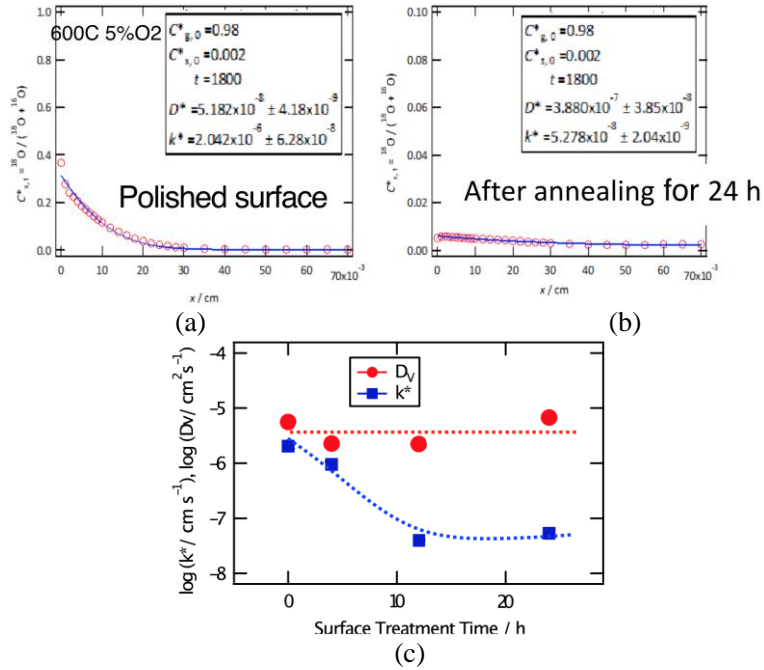
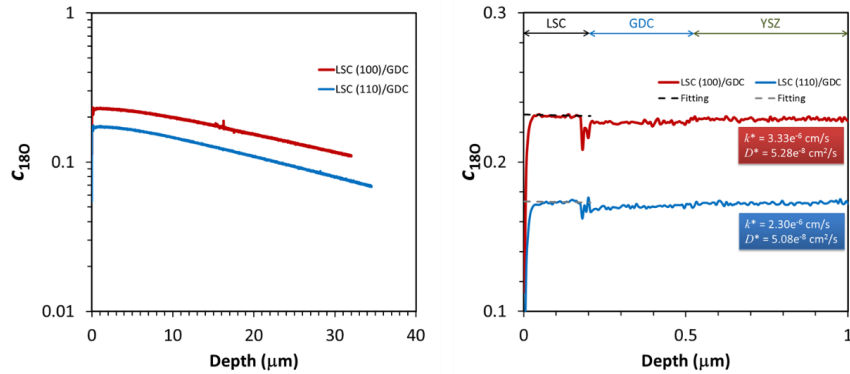


図 16 研磨後(a)および熱処理後(b)の $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d}$ 焼結体の同位体交換プロファイルと，空孔拡散係数，同位体表面交換係数の熱処理時間依存(c)

一方，山地 G では，LSC モデル薄膜の面方位が酸素表面交換反応係数 k^* に及ぼす影響を評価した。パルスレーザー蒸着法 (PLD) により (100) 面と (111) 面の異なる YSZ 単結晶基板に，同一の製膜条件で約 300 nm の GDC 薄膜を作製，その上に約 200 nm の LSC カソードを製膜した。GDC(100)/YSZ(100) 上に製膜した LSC は主に ((100) 疑似立方晶) で配向し，一方，GDC(111)/YSZ(111) 上の LSC は (110) で配向していた。



(a) 表面から電解質内部への分布 (b) 電極層近傍の分布
図 17 LSC/GDC/YSZ 中の ^{18}O 濃度深さ方向プロファイル分析結果

これらを試料として同位体交換/SIMS 分析を行ったところ，LSC(110)に比べて LSC(100)の方が表面濃度が若干高かった。この濃度分布から k^* を算出すると，LSC(100)では $3.3 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ ，LSC(110)では $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ となった。これらの結果は表面反応が面方位に依存する可能性を示唆しているが，測定手法の精度から考えるとばらつきの範囲であり，実電極とモデル電極で見られた差を説明できるほど顕著な差とは言えない。

・電気化学(川田 G)

一方、緻密電極を用いた電気化学的な測定は、本研究の開始以前から複数の実験結果を得ている。La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d} 緻密膜を GDC 電解質上に PLD で堆積させた試料では、表面反応速度に比べて O²⁻ のバルク拡散や固固界面での移動速度が十分大きいので、系の気固相酸素交換反応は表面律速となる。この場合、反応の駆動力を与える気相中と固相中の酸素ポテンシャルはそれぞれガス分圧、過電圧としてコントロールされているので、図 18 に示すような電流-電圧特性の酸素分圧依存性から、(少なくとも経験的な) 反応速度式を記述することが可能である。ところが、図に示すように、この系では温度依存性が複雑であり、広い温度範囲を単一の速度式で表現することは難しい。

そこで、固層側の酸素のうち、最表面層の酸素とバルクの酸素を区別し、それぞれの活量 $a_{O,S}$, $a_{O,E}$ とおき、表面反応が、最表面での気固相反応($p_{O_2}^{1/2} \rightleftharpoons a_{O,S}$)とその下層でのイオン移動($a_{O,S} \rightleftharpoons a_{O,E}$)の混合律速で表されるものと仮定して反応速度式の算出を試みると、例えば

$$\text{表面} \quad J_s = k_s p_{O_2} d_s \left(1 - \frac{a_{O,S}^2}{p_{O_2}} \right) \quad [1],$$

$$\text{表面下層} \quad J_{SS} = k_{SS} \left(\frac{a_{O,S}}{a_{O,E}} - \frac{a_{O,E}}{a_{O,S}} \right) \quad [2]$$

とすれば図 18 に実線で示す程度には結果を表現することができる。式[1]は、Adler が提唱している表面反応速度の式に近いが、スケール因子として全体に掛かる係数の酸素空孔濃度 d_s が、Adler のものでは 2 乗になっている点異なる。彼のモデルでは酸素の解離吸着における酸素分子と 2 個の酸素空孔の会合確率が反応速度を決める。一方、式[1]は、酸素分子の吸着エネルギーが酸素空孔の近傍で大きくなるという古山チームでの計算結果と整合すると見ることができる。続く式[2]の反応式の物理的な意味は不明で、本来は最表面層、表面下層の酸素空孔濃度を導入するべきかもしれないが、正逆方向に対象な形を式として与えられる。仮にこのように表面反応が 2 段階で表されるとすると、図 18 のフィッティングから、式[1]の係数の活性化エネルギーは 0.94 eV、式[2]では 2.0 eV と算出される。

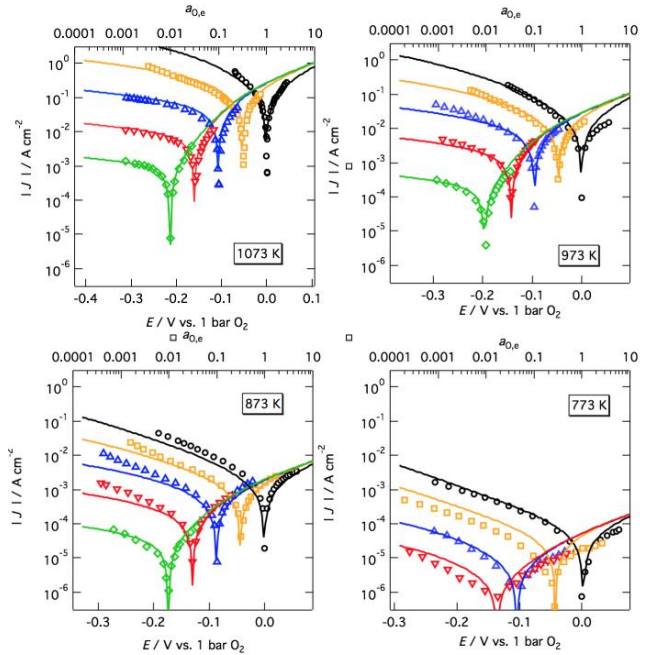


図 18 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d} 緻密膜電極の電流-電位曲線。実線は表面反応と表面下層でのイオン移動の混合律速を仮定した計算(試算)値

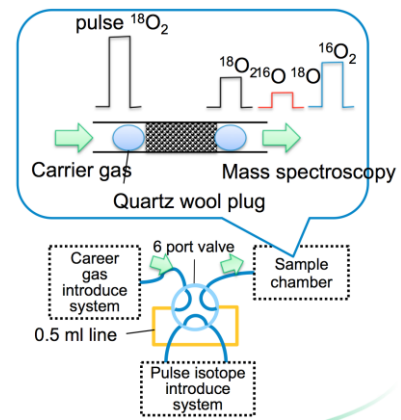


図 19 パルス同位体交換表面反応測定装置の模式図

d 実電極系の反応速度

・同位体気相分析(川田 G)

多孔質表面における反応速度と、緻密焼結体もしくは緻密モデル電極の表面での反応速度との間の違いの有無を明らかにするために、パルス同位体交換(Pulsed Isotope Exchange: PIE)測定を実施した。装置の模式図を図 19 に示す。粉体または多孔質試料を石英細管に入れ、これを一定の酸素分圧のガスの気流中で加熱しながら、6方バルブを操作し、同一分圧の $^{18}\text{O}_2$ をパルス状に導入した。このとき、下流に設置したキャピラリー型の作動排気質量分析計で同位体濃度の変化を測定し、試料に取り込まれた同位体酸素量を測定した。

同位体パルス導入時の出口ガスの質量分析の一例を図 20 に示す。表面反応速度が大きい程質量数 36 のピーク(図中の紺色のライン)が小さくなる。同一の反応条件で粉碎直後の粉末と 30 時間アニールした後の粉末を比較すると、アニール後のほうが 36 の値が若干大きく、反応速度が減少した事がわかる。ただし、減少の大きさは緻密体の場合に比較して小さいことがわかった。

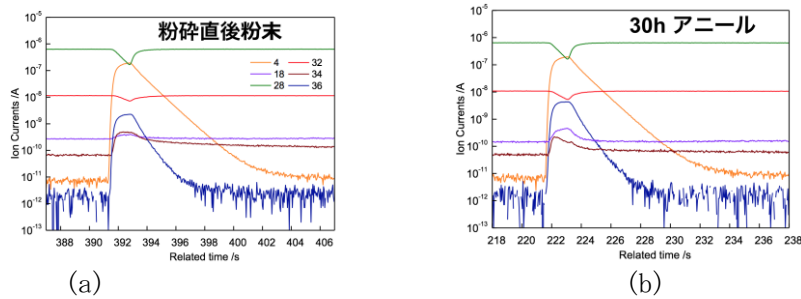


図 20 (a) 粉碎直後および(b) 600°C 5%O₂ 中アニール後のパルス同位体交換の測定結果

・電気化学測定(山地 G, 川田 G)

多孔質電極に用いるLSCは、本研究の各グループ間で同一のバッチで作製されたものを用いた。図 21 (a), (b), (c)は、研究開始時に作製したLSC電極の断面SEM像、インピーダンスの測定例、および電極反応抵抗の逆数(界面導電率)のアレニウスプロットを示す。図 21 (c) 中の星印は、本プロジェクトでの達成目標値を表している。この時点で、モデル系の表面反応速度と球状粒子モデルから得られる値よりも優れた性能を示しているが、プロジェクトの目標達成にはあと約1桁の特性向上が必要となっている。

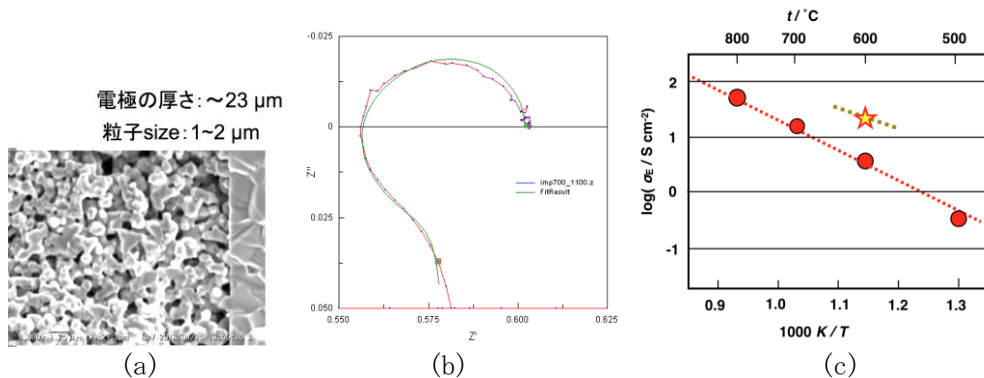


図 21 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d} 空気極の (a) 断面 SEM 像, (b) インピーダンス測定例, (c) 界面導電率。
図 19 (b) のインピーダンスは、高周波側でインダクタンスの影響が大きい、より低周波数側は Gerischer 型のインピーダンス

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{r_{O,eff} r_{F,eff}} + jW \frac{C_{d,eff}}{r_{O,eff}}}} \quad [3]$$

としてフィッティングすることができた。式中のパラメータは、図 1 に示したように $\rho_{F,eff}$ が単位体積あたりの実効表面反応抵抗率、 $\rho_{O,eff}$ が酸素の実効拡散抵抗率である。 $C_{\delta,eff}$ は、酸素不定比性に起因する体積あたりの実効化学容量で、モル体積 V_m と気孔率 ε を用いて

$$C_{d,eff} = (1 - e) \frac{8F^2}{V_m RT} \frac{dd}{d \ln p_{O_2}} \quad [4]$$

で与えられる。Gerischer インピーダンスのフィッティングから得られるパラメータは 2 つであるから、報告されている酸素不定比性のデータを用いて [4] から $C_{\delta,eff}$ を決めれば、他の 2 つの量が得られる。さらに、体積あたりの電極表面積を見積れば $\rho_{F,eff}$ から表面反応速度定数を概算できる。

図 22 は、このようにして求めた表面反応速度定数を、緻密体の報告値、実測値、および粉体の実測値と比較している。多孔質電極、粉体は、比較的低い活性化エネルギーをもつが、緻密体は概ね、2eV に近い大きな活性化エネルギーをもつため、低温になるほど特性の差が広がる。図中の矢印は、緻密焼結体試料の表面反応速度が時間とともに劣化している様子を示しており、多孔体と緻密体との差は、この劣化と関連していることを示唆する結果となっている。

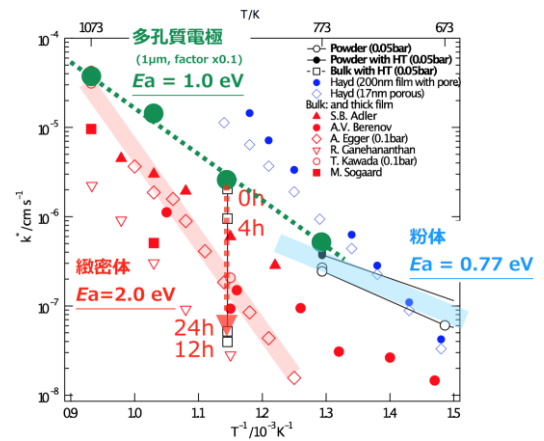


図 22 種々の (La, Sr)CoO₃ の表面反応速度の同位体交換係数 k^* 換算値

3.1-C 高性能電極の設計と実証

a 高性能活性層の試作・検証(川田 G)

上に記した各種測定結果の解析・検証により、実電極と文献値(緻密体)の表面反応速度の違いの原因を考察する。

XPS の測定からは、緻密体最表面には、ごく短時間の熱処理で Sr が偏析することがわかったが、さらに 10 時間程度の緩和時間でより深い位置まで Sr の変質層が拡大し、これが同位体交換/SIMS 分析の結果で得られた劣化の時定数と同程度であることが示された。電気化学測定の結果が、最表面での吸着過程と表面下層の輸送過程の直列過程で説明できることを考慮するならば、Sr の偏析で特に影響を受けたのは、この後者であったと推察される。すなわち、Sr が偏析した緻密体表面にあっても、酸素の吸着反応は進行するものの、解離した酸素がバルクに取り込まれる過程は、表面下層で Sr の偏析によって酸素空孔拡散が阻害されて、これにより高い活性化エネルギーをもつようになると考えられる。

一方、粉体・多孔体でも同様の Sr 偏析が見られるが、反応への影響は限定的であった。このことは、多孔質では、なんらかの機構で、表面下層の酸素拡散速度の低下を回避できる、あるいは、バルクへの取り込み過程を迂回する高速表面反応経路が存在することになる。可能性としては、以下の3種類が考えられる。

- 粒子表面のナノ構造(ステップなど)に起因する高速反応サイト形成、
- 所謂ヘテロ界面効果による電解質相“近傍”での高速反応
- 表面拡散を介する三相界面での反応

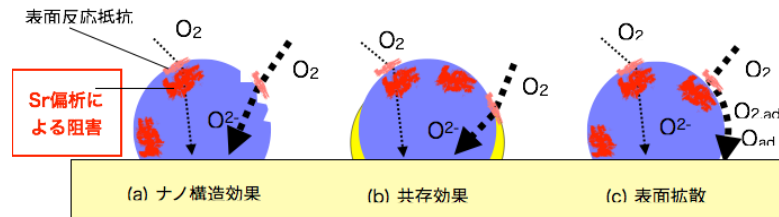


図 23 LSC 多孔質電極の高速表面反応の可能性に関する模式図

電極をさらに高性能化するためには、このような高速反応経路を積極的に利用する構造をとることが、有効な設計指針になる。

上記の3種類の可能性のうち、(a)は、電極粒子自体を微粒子化することにより表面欠陥を多量に導入する方法が考えられる。有機金属を原料とした熱分解で作製したナノ粒子 LSC 電極が非常に高い活性を示すとの報告もあり、微粒化電極の作成を進めた。これまでに、ビーズミルを用いた機械的な粉碎で微粒子を作製することを試みたが、よい結果は得られていない。不純物の混入も疑われる。

(b)のヘテロ界面効果については、現状の電極で LSC と接触している物質は電解質である GDC のみであるので LSC-GDC 混合効果を検証した。図 24(a)～図 24(c)に結果の一例を示す。図 24(c)に示すように、一部の試料で特異に高い特性が得られているが、再現性を保証するに至っていない。

(c)は、いわゆる三相界面反応に相当する過程であり、これがバルク拡散パスを上回る寄与をするかが鍵となる。既に 3-1Aa で示したように、モデル系での実験は行っており、一部でポジティブな結果が得られているが、さらなる検証を行っている。この機構の場合には、(b)の場合と同様に GDC との混合電極は効果があると考えられるが、(b)の場合と異なり、GDC がイオンパスとして連続することも必要となる。

b 高速拡散路の設計 (川田 G)

一方、電極反応場は、現状でも $1 \mu\text{m}$ 程度の領域に留まることから、表面反応速度を向上させるとこれがさらに短くなると考えられる。混合導電体としての機能をより向上させるには、イオン導電率の大きな拡散パスを導入することが効果的と考えられる。仮に、平均イオン導電率を 10 倍にできた場合、反応場は約 3 倍、電極反応抵抗は約 $1/3$ となる。イオン導電率が高く安定な電極材料を発見することは困難なため、第二相による高速拡散路として $1 \mu\text{m}$ 程度のサイズの $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ (500°C では LSC より 1 桁程度高いイオン導電率が期待できる)を導入することが有効な設計指針となる。これに関しては、有限要素法を用いた最適サイズ的设计を進めている。

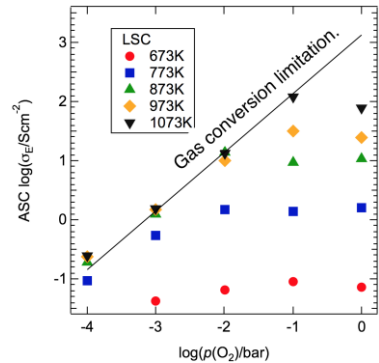


図 24(a) LSC 電極の界面導電率の酸素分圧依存性

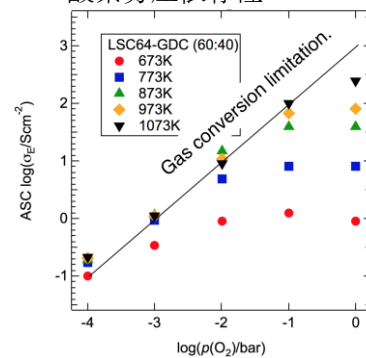


図 24(b) LSC-GDC 混合電極の界面導電率の酸素分圧依存性

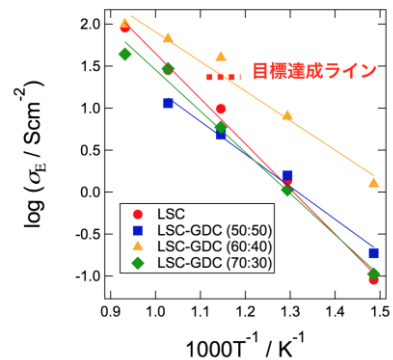


図 24(c) LSC-GDC 混合電極の界面導電率の温度依存性

3.2 燃料多様化のためのアノードの担体効果の解明

ニッケルサーメット電極においては、 μm サイズの Ni 粒子の表面特性が、その一部で接触する共存酸化物の種類によって大きく変化するという、奇妙な現象がチーム内の複数のグループから報告された。そこで、この「担体」効果が炭素析出耐性電極の設計に利用できるのではと期待し、この現象の解明に向けてチーム内連携を進めた。

3.2-A 機構解明

a 吸着サイトの評価

・赤外分光 (久保田 G)

1 久保田 G では、担持触媒の研究に携ってきた経験から、ニッケルサーメット燃料極の共存酸化物に関する未解明現象は、担体酸化物が触媒と強い相互作用を持ち、触媒表面上に拡散する SMSI 現象である可能性を指摘した。赤外分光により各種酸化物を混合した Ni 表面の吸着サイトの特性を検討したところ、 Al_2O_3 と YSZ, CeO_2 では CO の吸着エネルギーが大きく異なることを見出した。当初は、大きなニッケル粒子ではその効果は小さいと考えて、10 nm 前後の微細なニッケル粒子を用いて検証を行ったが、後に、実用的なサブミクロンサイズの Ni-サーメット電極用の各種粉末を用いた実験を行った。試料としては、通常の SOFC アノードの作製に用いる酸化ニッケル(Wako 社)を、YSZ(東ソー社), Gd_2O_3 添加 CeO_2 (GDC, 信越化学社), および比較のために $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TAIMICRON, Taimei Chem.) と混合して Ni-YSZ, Ni-GDC, Ni- Al_2O_3 サーメットを作製した。試料を水素中で熱処理し、ニッケルを還元、降温した後に、CO を吸着させた。吸着 CO の赤外スペクトルを図 25 に示す。 Al_2O_3 に比べ、YSZ, GDC ではピークが低波側にシフトしていることがわかる。また、図 26, 27 に示すように、GDC, YSZ, Al_2O_3 の順で CO の脱離温度が低くなった。このように、サブ μm の Ni 粒子においても SMSI の効果がみられることがわかった。

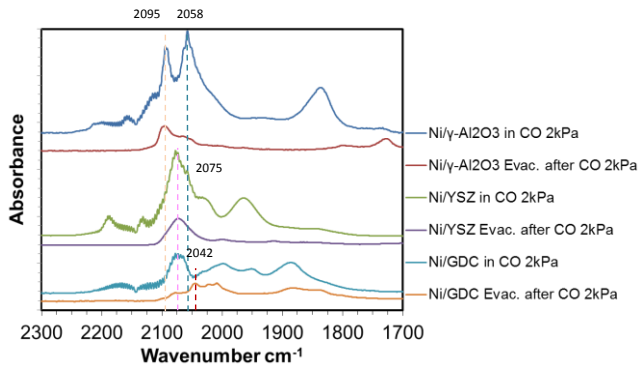


図 25 Ni- Al_2O_3 , Ni-YSZ, Ni-GDC サーメットへの吸着 CO のスペクトル

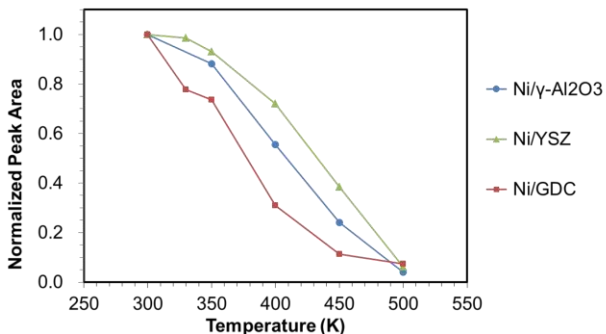
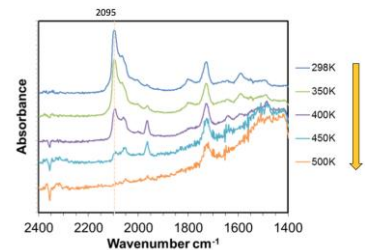
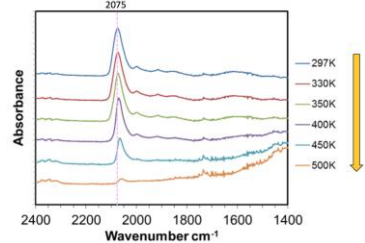


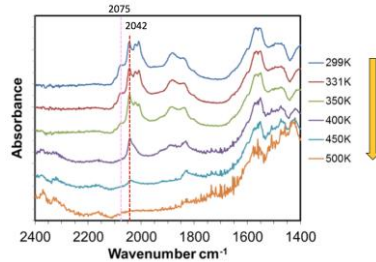
図 27 各種 Ni サーメット上に吸着した CO の昇温脱離曲線



(a) Ni- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$



(b) Ni-YSZ



(c) Ni-GDC

図 26 各種 Ni サーメットの吸着 CO の昇温時の IR スペクトル

次に、後の項目 3.2-B-d で述べるように、松井グループらによって、酸化還元サイクル処理によって炭素析出耐性が向上することが見出された。そこで、酸化還元処理を施した Ni/GDC を対象とし、その金属 Ni 表面に吸着した CO の赤外吸収スペクトルを検討した。結果を図 28 に示す。GDC と相互作用の強い Ni サイトは電子的に陰性であり、吸着した CO の CO 伸縮振動の波数は低波数にシフトすると考えられるので、その観点から考察すると酸化還元サイクル処理していないサンプルのほうが担体から相互作用を強く受けているように見受けられる。一方で、酸化還元サイクル処理していない試料に吸着した CO の吸収ピークはブロードであるが、処理によりシャープになることから、サイクルにより均一なサイトが形成されたものと考えられる。これらのことから、サイクルを繰り返したものでは、炭素析出耐性のある性質の揃ったサイトが形成されることが推測される。

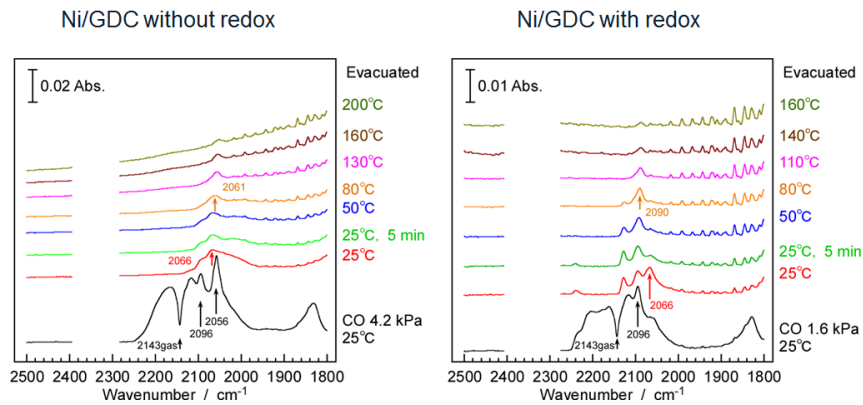


図 28 1273 K で酸化還元サイクルを 3 回行った Ni/GDC の Ni に吸着した CO の赤外スペクトルと、サイクル処理していない試料のもの。2300~2400 cm^{-1} は大気中の CO_2 によりスペクトル測定ができない領域。CO を導入、排気して、真空下で温度を所定の温度まで上昇させた時のスペクトル変化。

•AES (久保田 G)

次に、サブ μm の Ni 粒子においても SMSI と類似の効果が生じていることを立証するために、還元熱処理をした試料のオージェ電子分光マッピングを行った。結果を図 29 に示す。酸化状態では Ni と Ce の存在領域がはっきりと分離しているが、還元後には、Ce が Ni の表面に拡散している様子がわかる。これらの結果から、Ni-CeO₂ サーマットにおいては、SMSI 効果により、Ni 表面の触媒活性が変化していることが確実となった。

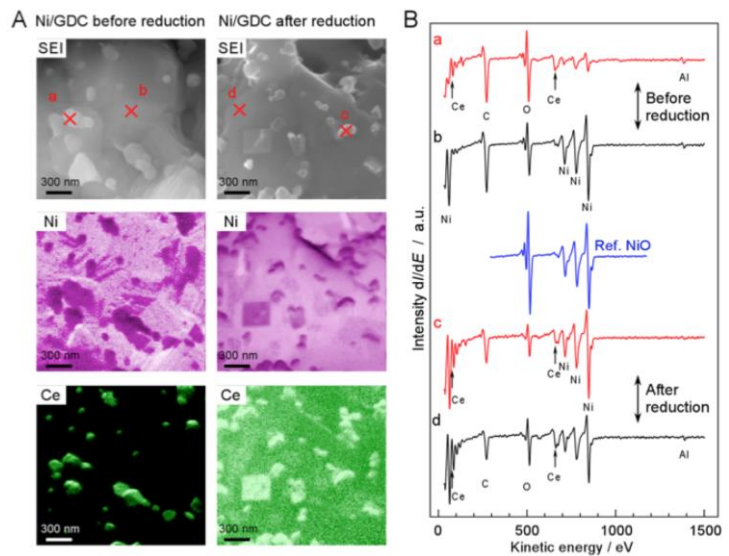


図 29 Ni-CeO₂ 混合粉末の還元処理前後の表面元素マッピングとオージェ電子スペクトル。

•TEM (高柳 T との共同研究)

上記の図 27c で用いたものと同様の試料を、1473K で焼成、H₂ 中 1273K で還元した後、高柳チームにて、高分解能電子顕微鏡(TEM)による観察をしていただいた。その結果を図 30 に示す。ニッケル上に複数の酸化物ナノクラスターが散らばっている様子が見られた。結晶格子から一部は NiO と同定されたが、多くの場所に CeO₂ のクラスターが存在することが明らかとなった。金属 Ni の表面は完全に覆われているわけではなく、ところどころ露出している。これは、先に示した IR スペクトルで、金属上に吸着した CO の振動がみられたことと整合する。Ni と CeO₂ の相互作用を模式的に表すと図 30(d) のようになる。Ni 粒子の表面にクラスター状になった CeO_x が拡散しており、これが Ni の表面電子状態に影響を及ぼす。これは通常の触媒の SMSI と同様の機構であるが、サーメット電極では、担持触媒に比べて高温での熱処理を行うため、CeO₂ の拡散が μm サイズまで及んだものと思われる。

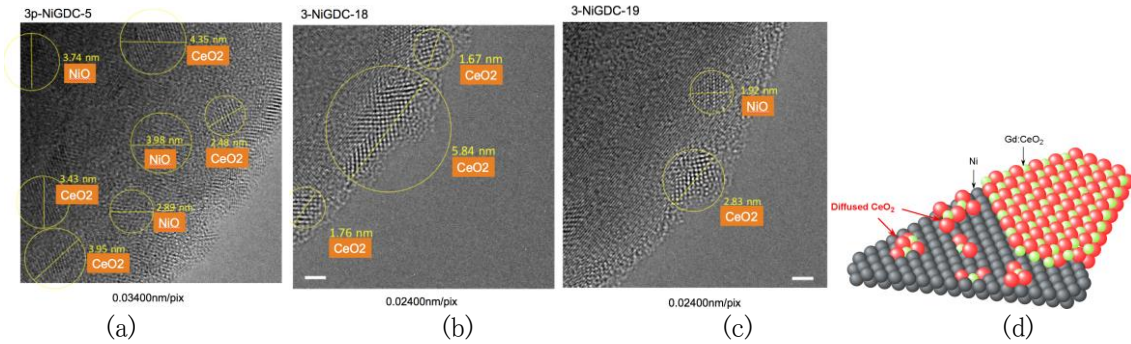


図 30 Ni-GDC 粉末試料の高分解能透過電子顕微鏡像と想像される相互作用の模式図

b モデル電極による検証

•酸化物の探索 (川田 G)

SMSI の効果を前提とした炭素析出耐性電極の設計に向けて、効果の高い酸化物担体を探索した。複数種の酸化物焼結体の表面に PLD によって Ni を堆積させ、還元処理で島状に凝集させたものをモデル電極として使い、メタン-水蒸気混合ガスを高温で流通させて表面の形状変化から炭素の析出状態を判断した。結果を図 31 に示す。CeO₂、TiO₂ および Gd₂O₃-CeO₂ 固溶体上の Ni では炭素析出が抑えられていたが、YSZ、Y₂O₃、およびプロトン導電体である SrZrO₃ などは、顕著な効果はみられなかった。この効果は、メタンのクラッキング反応が進行する 800 °C ドライメタン中で特に顕著であり、図 30 (b) に示すように、Ni/YSZ では激しく炭素が析出する条件であっても、Ni/GDC では炭素が確認されなかった。

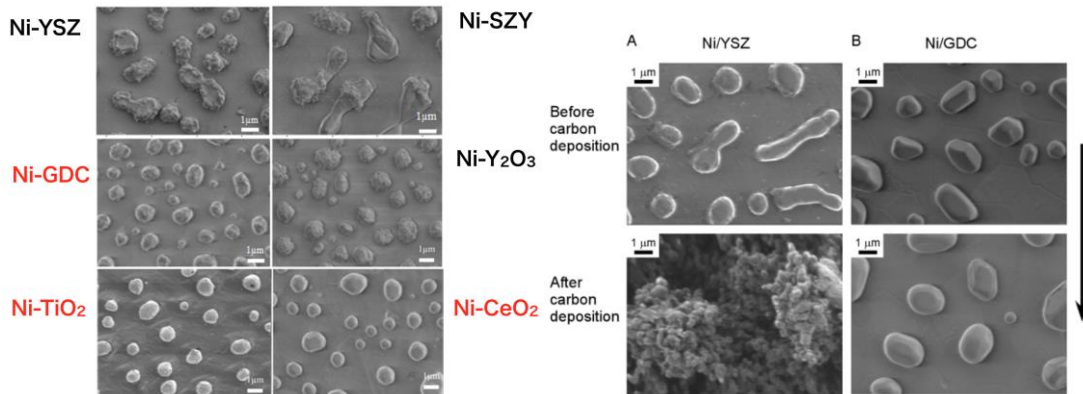


図 31 Ni-GDC 粉末試料の高分解能透過電子顕微鏡像と想像される相互作用の模式図

・炭素析出耐性と熱処理条件の関連(山地 G)

GDC を基板酸化物として用いた Ni モデル電極で炭素析出を抑制する効果が現れることを見出したが、再現試験を繰り返すなかで、時々、効果が現れないケースが見られた。そこで、処理過程を様々に変化させて炭素析出効果の発現条件を探った。結果を表 1 に示す。炭素析出耐性が現れたのは、試料を長時間にわたって還元するか、もしくは GDC を酸化還元処理した場合に限られていた。この2種類の処理は一見無関係に見えるが、試料の還元挙動を in-situ ラマン分光でモニタしたところ、図 32 に示すように、酸化還元処理を受けた試料は、最終処理プロセスでの還元速度が大幅に上昇しており、炭素が析出しない試料は、いずれも、Ce が強く還元された状態が実現していたことがわかった。この結果は、耐炭素析出電極の処理に関する指針を与えるだけでなく、CeO₂ の酸素吸蔵能力が炭素析出抑制にプラスに働かないことを意味し、機構を考える上で興味深い。

表 1 GDC 上の Ni の炭素析出条件

Substrate	Heating process	Pre-annealing	Thermal cycle		Exposure to dry 5% CH ₄ /Ar		Carbon deposition on Ni film
			<i>t</i> (h)	Gas	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	
GDC	(a)	2	2	No	700	1	Yes
					800	1	Yes
			20	thermal cycle	800	1	No
					800	1	No
GDC	(b)	2	Air	Dry 1% H ₂ /Ar	800	1	No
					700	1	No
					700	15	No
					800	1	Yes
					800	1	Yes

*GDC pellet was reduced at 900 °C under dry 1% H₂/Ar, subsequently re-oxidized in air for 72 h.

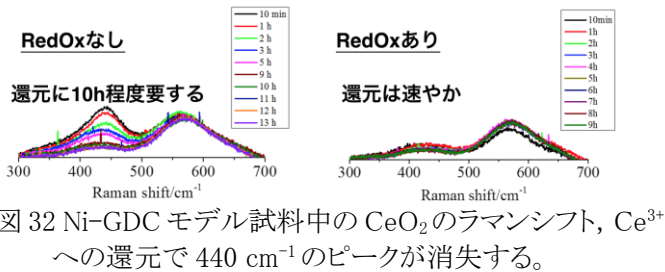


図 32 Ni-GDC モデル試料中の CeO₂ のラマンシフト、Ce³⁺ への還元で 440 cm⁻¹ のピークが消失する。

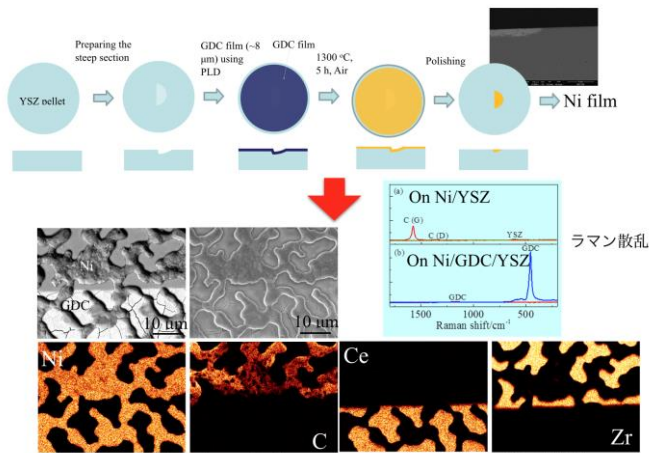


図 33 一部に GDC 膜を埋め込んだ YSZ 基板上的 Ni モデル電極試料の炭素析出実験の結果

この点を考慮した上で、炭素析出抑制の発現に必要な GDC の量を明らかにするために、いくつかのモデル試料を作製し、炭素析出実験を行った。図 33 は GDC 層を数 μm の膜状に埋め込んだ YSZ を基板として、その上に作製した Ni モデル電極の結果である。GDC を施した部分に堆積した Ni 粒子上には、炭素の析出が見られず、直接 YSZ 上に堆積した部分には炭素が析出していた。炭素の析出境界をより詳しく観察すると、GDC 層の途切れた場所から 2~3 ミクロン程度は効果が及んでいるようにも見られる。

次に、図 34 のように、YSZ 上に堆積させた Ni 粒子の一部の領域に、GDC を PLD で 100~10 カウントの範囲でごく僅か堆積させて、その限界を調べたところ、SEM で確認できるレベルの GDC 微粒子(数 10nm) が表面に存在する(25 カウント)だけで、炭素析出を防ぐことができた。

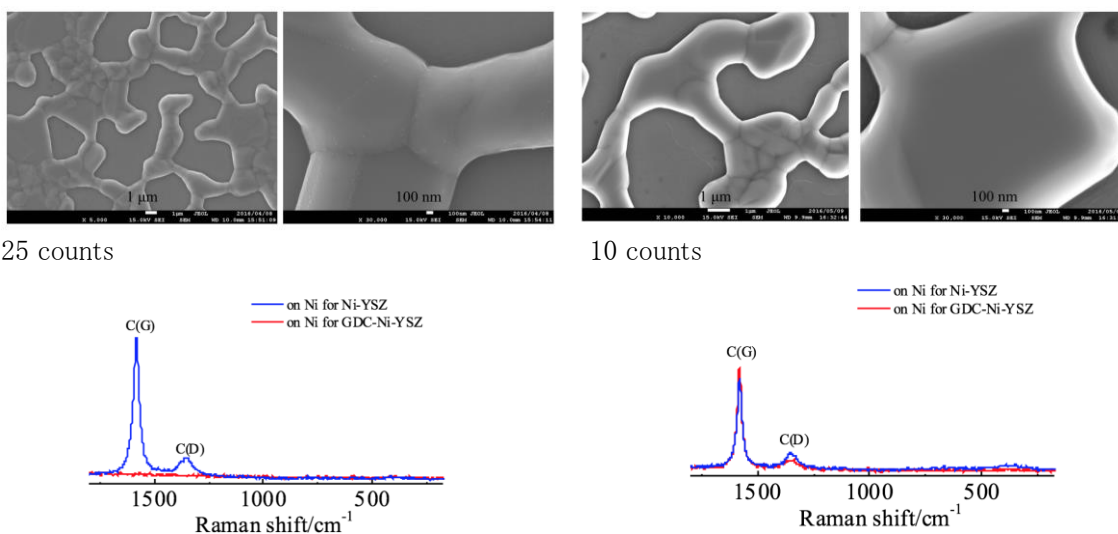


図 34 PLD で GDC 微粒子を堆積させた, YSZ 上のモデル Ni 電極の炭素析出実験
SEM 写真および炭素析出処理後のラマンスペクトル

・炭素析出耐性と酸化還元処理(松井 G)

Ni-GDC 系での SMSI 的効果は, 前述のように試料の調製時や試験時の酸化還元により発現する。そこで, 酸化還元処理が Ni/GDC 界面構造に及ぼす影響について詳しく検証した。YSZ 基板と GDC 基板に Ni を蒸着し, 1000°C にて酸化還元処理を施した際の SEM 像を図 35 に示す。YSZ 基板上では酸化還元処理を繰り返しても基板には変化がなく, Ni 粒子が微細な構造へ変化することを確認した。一方, GDC 基板

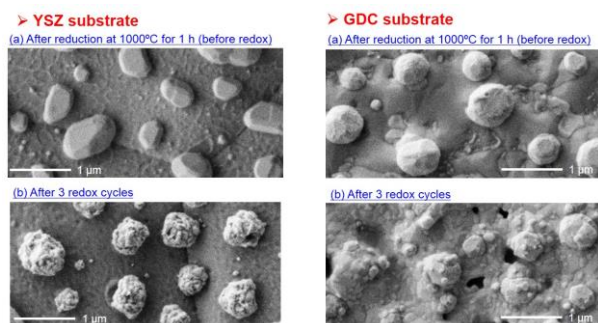


図 35 1000°C における酸化還元処理前後の (a)(b)Ni 粒子/YSZ 基板および(c)(d)Ni 粒子/GDC 基板の SEM 像

上の Ni 粒子は全く異なった様相を示した。一回目の還元処理をした時点で, Ni 粒子上に GDC 由来の粒子が析出する様子が観察された。また, 3 回の酸化還元処理を施すと Ni 上に粗大な GDC 由来の粒子が生成し, GDC 表面が大きく荒れた構造となった。このような劇的な構造変化が起こる機構については明らかになっていないが, SMSI 効果に見られるような Ni と GDC 間の強い相互作用が関与していることは間違いないと考えられる。

c. 実電極材料による検証(松井 G)

次に, Ni-GDC 多孔質材料において, 酸化還元処理および SMSI 類似現象が, 触媒活性や炭素析出耐性へ及ぼす影響を評価した。以下では酸化還元処理を施した試料を Redox Ni-GDC, 無処理の試料を Pristine Ni-GDC と表記する。

図 36 に Pristine Ni-GDC および Redox Ni-GDC の反射電子像を示す。濃い灰色粒子が Ni, 薄い灰色粒子が GDC に対応している。酸化還元処理により両粒子とも凝集が進行しており, Ni 粒子を覆うように分散している GDC 粒子の量が増加した。これは, SMSI に類似した現象が起きていることを示している。また, 各試料の Ce 3d 軌道の XPS 測定を行い, 試料表面の全 Ce 種 (Ce³⁺と Ce⁴⁺の総和) に対する Ce³⁺の割合(%)を算出した結果を表 2 に示す。なお, 測定は試料を還元した後, 大気に曝露

することなく実施した。GDC 単体では酸化還元処理を施しても Ce^{3+} の割合に変化が認められなかったが、Ni-GDC では Ce^{3+} の割合が大幅に増加することが明らかとなった。したがって、酸化還元処理後の試料で見られた Ni 上の GDC 微粒子は、還元状態で存在していると考えられる。

表 2 GDC および Ni-GDC 表面における Ce^{3+} の割合

Sample	$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$
GDC (pristine)	13.4%
GDC (redox)	15.2%
Ni-GDC (pristine)	16.6%
Ni-GDC (redox)	39.1%

これらの Ni-GDC を触媒試料として 20% CH_4 -80% N_2 を供給し、炭素析出挙動を測定した結果を図 37 に示す。Redox Ni-GDC では Pristine Ni-GDC と比較して炭素析出速度が小さく、より炭素が析出し難いことがわかる。酸化還元処理での粒子の凝集を考慮しても BET 表面積あたりの炭素析出量は Redox Ni-GDC の方が少なかった。したがって、Redox Ni-GDC が高い炭素析出耐性を示した理由は、 Ce^{3+} 量の増加に関連しており、 Ce^{3+} から Ni への電子供与がメタン分解反応の抑制因子となっていると考えられる。

3.2-B 実電極の設計と実証

a 電気化学反応機構(松井 G)

pristine, redox の 2 種類の Ni-GDC を燃料極とする単セルを作製し、開回路状態における界面導電率の酸素分圧依存性を測定した結果を図 38 に示す。酸化還元処理により粒子の凝集が進んだため界面導電率は低下したが、両電極とも加湿量の増加に伴って界面導電率が増加した。得られたデータの傾きが両電極でほぼ同じことから酸化還元処理による微構造や表面組成の変化は水素の酸化反応機構には影響しないと考えられる。したがって、酸化還元処理による粒子の凝集を最小限に留めることができれば、炭素析出耐性と発電性能を両立させることができる。

b 単セル発電特性試験(松井 G)

そこで、酸化還元時の熱処理条件(回数や温度、酸素分圧など)を種々に変更して最適な条件を探した。このようにして作製した Ni-GDC 燃料極と、(La, Sr)MnO₃ 空気極を用いて作製し

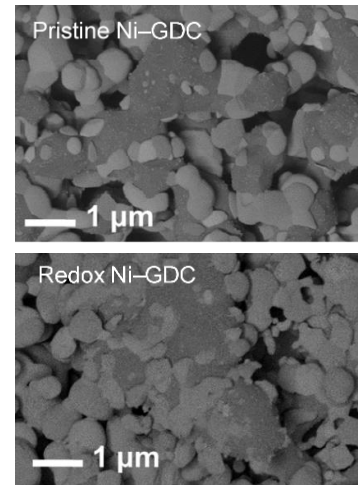


図 36 処理条件の異なる Ni-GDC サーマットの反射電子像(淡灰色 GDC, 濃灰色 Ni)

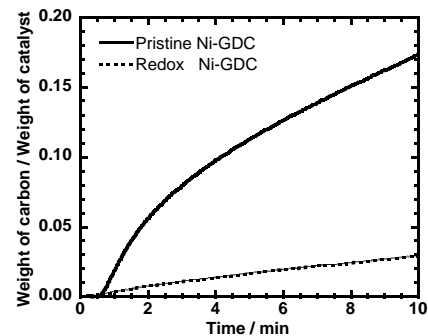


図 37 処理条件の異なる Ni-GDC における炭素析出挙動 (20% CH_4 -80% N_2 @ 800 °C)

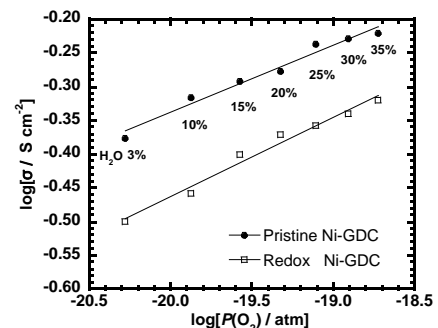
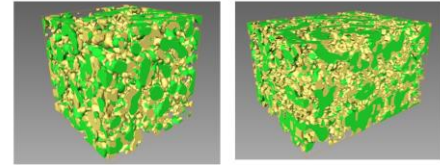


図 38 処理条件の異なる Ni-GDC 燃料極の界面導電率の酸素分圧依存性 ($x\% H_2O-(100-x)\% H_2$ ($x = 3\sim 35$) @ 800 °C)

た単セルの発電特性を図 39 に示す。RedOx 処理後も特性の劣化はなく、むしろ若干ではあるが性能が改善した。表 3 に、この電極の微構造を FIB-SEM で測定して再構築した三次元構造と、各種微構造パラメータを示す。RedOx 後の電極では Ni の表面積は減少しているものの、粒子同士、

表3 酸化還元処理前後のNi-GDC電極のFIB-SEMによる三次元再構築画像と微構造パラメータ



Treatment	Before cycles	Redox
Surface area of Ni ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	5.34	4.02
Surface area of GDC ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	10.3	9.77
Connectivity Ni phase / %	95.6	98.8
Connectivity GDC phase / %	84.8	97.3
Contact area fraction / %	20.0 (Ni/GDC) 27.8 (Ni/Pore)	30.1 (Ni/GDC) 14.3 (Ni/Pore)
Total TPB length ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)	3.62	2.92
Active TPB length ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)	2.41	2.92

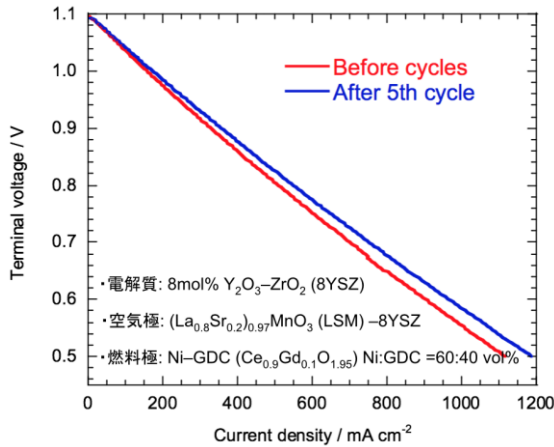


図 39 RedOx Ni-GDC 燃料極を用いた燃料電池単セルの発電特性 (97%H₂-3%H₂O / Air)

特に GDC 間の接続性と Ni-GDC 間の接触が向上しているために、有効な三相界面長が増大し、これが特性の向上につながったものと考えられる。これにより、SIMS 的効果を生かした炭素析出耐性電極の設計の見通しが立った。

3.2-C 電極マイクロ構造最適化による電気化学燃焼の検討(松井 G)

当初、電気化学的な酸化を利用することによって炭素析出耐性電極を実現することを想定した。特に、電極活性層近傍に析出した炭素を燃焼させる、あるいは、析出を防ぐには、通電が有効に作用する可能性がある。ただし、これを効率よく使用するためには、動作中の電極内部の局所的な酸素ポテンシャルの情報が必要となる。そこで、高温の制御雰囲気下で測定が可能なラマン分光用電気化学ホルダを試作し測定を実施した。試料は Ni-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} (SDC)とした。セリア中の酸素空孔に起因するラマンシフト(V₀ バンド)から求めた局所酸素ポテンシャルは、図 41 に示すように、開回路電位からアノード方向への通電に従って高酸素側にシフトした。交流インピーダンスと合わせて解析したところ、過電圧の増大に伴って有効反応場が拡大し、98 mV の時点で電極全体が反応場として作用していることがわかった。このような状態であれば、析出炭素を電気化学酸化によって除去することが可能であると考えられる。



図 40 高温電気化学その場ラマン分光測定装置

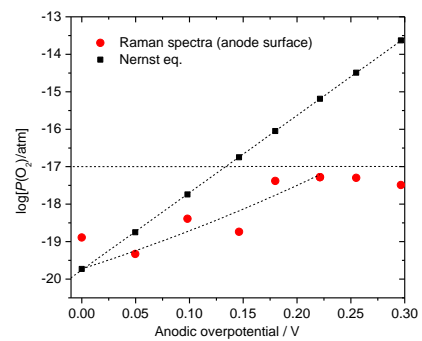


図 41 Ni-SDC 電極表面の酸素ポテンシャルシフト

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 42件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

●1

Teruhisa Horita, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, "Visualization of oxide ionic diffusion at cathode/interlayer/electrolyte interfaces in real flat-tube SOFC cells-stack", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.121, 195-199, 2013, (DOI: 10.2109/jcersj2.121.195)

●2

Mina Nishi, Teruhisa Horita, Katsuhiko Yamaji, Harumi Yokokawa, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Manuel E. Brito, Dohyng Cho, Fang-Fang Wang, "Oxide ion conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ", ECS Transactions, Vol. 45, pp. 171-180 (DOI:10.1149/1.3701306)

●3

Riyan A. Budiman, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Electrochemical Oxygen Reduction on $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ Film Electrode, ECS Trans. 2012, 45(1), 287-293 (DOI: 10.1149/1.3701318)

●4

Ryohji Ohnishi, Masao Katayama, Dongkyu Cha, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, and Kazunari Domen, "Titanium Nitride Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution Fuel Cells, Electrolyzers, and Energy Conversion", J. Electrochem. Soc. 160, F501-506, 2013 (DOI:10.1149/2.053306jes)

●5

Jeongsuk Seo, Dongkyu Cha, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, Kazunari Domen, "Highly-dispersed Ta-oxide catalysts prepared by electrodeposition in a non-aqueous plating bath for polymer electrolyte fuel cell cathodes" Chem. Commun., 48, 9074-9076, 2012 (DOI: 10.1039/c2cc34544g)

●6

Teruhisa Horita, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, "Oxygen ionization and diffusion at SOFC cathode/electrolyte interfaces under cathodic polarization", Solid State Ionics, Vol. 225, pp.141-145, 2012, (DOI: 10.1016/j.ssi.2012.04.026)

●7

Teruhisa Horita, DoHyung Cho, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, "Imaging of Oxide Ionic Diffusion at Cathode/Interlayer/Electrolyte Interfaces in Solid Oxide Fuel Cells: Effects of Long-Term Operation", Journal of The Electrochemical Society, Vol.159, Issue 8, pp. F476-F481, 2012 (DOI: 10.1149/2.069208jes)

●8

Ryohji Ohnishi, Kazuhiro Takanabe, Masao Katayama, Jun Kubota, Kazunari Domen, "Nano-nitride Cathode Catalysts of Ti, Ta, and Nb for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Temperature-Programmed Desorption Investigation of Molecularly Adsorbed Oxygen at Low Temperature", J. Phy. Chem. C, 117, 496-502, 2013 (DOI: 10.1021/jp3109573)

●9

©Y. Fujimaki, H. Watanabe, Y. Terada, T. Nakamura, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Kawada, K. Amezawa, "Direct Evaluation of Oxygen Chemical Potential Distribution in an SOFC Cathode by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy", ECS Transactions, Vol.57, No.1, p.1925-1932, 2013 (DOI: 10.1149/05701.1925ecst)

●10

F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki, K. Amezawa, "The Effect of Cation Substitution on Chemical Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - Based Mixed Conductors", ECS Transactions, Vol.57, No.1, p.2041-2049, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2041ecst)

●11

R. Oike, K. Amezawa, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Nakamura, T. Kawada, "Electronic Structures of LaCoO_3 -Based Oxides Studied by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy under Controlled Temperatures and Oxygen Partial Pressures", ECS Transactions, Vol.57, No.1, p.2051-2056, 2013

(DOI: 10.1149/05701.2051ecst)

●12

Fang Wang, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, "The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.16, p.7307-7314, 2014 (DOI: 10.1039/C3CP54810D)

●13

Fang Wang, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, "Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions", *Solid State Ionics*, Vol.262, p719-723, 2014 (DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.045).

●14

Ryo Oike, Koji Amezawa, Takashi Nakamura, Yusuke Tamenori, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, "Development of in situ soft X-ray absorption spectroscopic technique under high temperature and controlled atmosphere", *Solid State Ionics*, Vol.262, p911-913, 2014 (DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.005).

●15

Takuya Arashi, Jeongsuk Seo, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, Kazunari Domen, "Nb-doped TiO₂ cathode catalysts for oxygen reduction reaction of polymer electrolyte fuel cells", *Catal. Today*, Vol. 233, p.181-186, 2013, DOI:10.1016/j.cattod.2013.12.009.

●16

T. Shindo, S. Watanabe, S. I. Hashimoto, K. Yashiro, T. Kawada, T. Taniguchi, T. Kudo, Y. Sato, "The Effect of Coexisting Oxides Upon Carbon Formation on Ni Surface," *ECS Transactions*, Vol.57, No.1, 1571-1576. DOI: 10.1149/05701.1571ecst

●17

R. A. Budiman, S. I. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, "Electrochemical Performance and Reaction Mechanism of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta} - Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ Composite Electrode for Solid Oxide Fuel Cell," *ECS Transactions*, Vol.57, No.1, 1873-1878. DOI: 10.1149/05701.1873ecst

●18

Honami Kudo, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa and Tatsuya Kawada, "Simulation of oxygen diffusion process on electrical conductivity relaxation" *Solid State Ionics*, Vol.262, p696-700, 2014 DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.009

●19

Fang Wang, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, "The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp.7307-7314, 2014 DOI 10.1039/C3CP54810D

●20

H. Sato, K. Yashiro, M. Sasaki, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Amezawa, T. Kawada, "Influence of Surface/Interface on the Performance of MIEC Cathode for SOFC", *ECS Transactions*, 61(1), 37-46 (2014) DOI 10.1149/06101.0037ecst

●21

Budiman, R. A. Miyazaki, T. Hashimoto, S. Nakamura, T. Yashiro, K. Amezawa, K. Kawada, T., "Electrochemical Study of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ Film Electrode." *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 162 (14), F1445-F1450 (2015) DOI 10.1149/2.0391514jes

●22

T. Nakamura, Y. Ling, K. Amezawa, "The effect of interstitial oxygen formation on the crystal lattice deformation in layered perovskite oxides for electrochemical devices.", *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, No. 19, pp. 10471-10479, 2015. DOI 10.1039/C5TA01504A

●23

K. Amezawa, Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, K. Nitta, Y. Terada, F. Iguchi, K. Yashiro, H. Yugami, T. Kawada, "Determination of Effective Reaction Area in a Mixed-Conducting SOFC Cathode.", *Electrochemical Society Transactions*, vol. 66, No. 2, pp. 129-135, 2015. DOI 10.1149/06602.0129ecst

●24

Riyan Achmad Budiman, Takamichi Miyazaki, Shin-ichi Hashimoto, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, and Tatsuya Kawada, Surface Modification of LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} Film Electrode by Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Porous Layer, ECS Transactions, 66 (2), 161-168 (2015) DOI 10.1149/06602.0161ecst

●25

Riyan Achmad Budiman, Shin-ichi Hashimoto, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, and Tatsuya Kawada, Oxygen Nonstoichiometry and Electrochemical Properties of LaNiO_{3-δ}, ECS Transactions, 66 (2), 177-183 (2015) DOI 10.1149/06602.0177ecst

●26

T. Ishimoto, K. Sato, T. Tada, K. Amezawa, M. Koyama, "Theoretical Study on Oxygen Dissociation Reaction on LaSrCoO₃.", Electrochemical Society Transactions, vol. 68, No. 1, pp. 651-655, 2015. DOI 10.1149/06801.0651ecst

●27

Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, K. Yashiro, T. Kawada, F. Iguchi, H. Yugami, K. Amezawa, "Quantitative Evaluation of Electrochemically Active Area in an SOFC Cathode by Oxygen Isotopic Exchange Measurements of a model Patterned Electrode.", Electrochemical Society Transactions, vol. 68, No. 1, pp. 623-630, 2015. DOI 10.1149/06801.0623ecst

●28

T. Nakamura, R. Oike, Y. Ling, Y. Tamenori, K. Amezawa, "The determining factor for interstitial oxygen formation in Ruddlesden-Popper type La₂NiO₄-based oxides.", Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 18, pp. 1564-1569, 2016. DOI 10.1039/C5CP05993C

●29

T. Ishimoto, Y. Ito, T. Tada, R. Oike, T. Nakamura, K. Amezawa, M. Koyama, "Theoretical study on temperature effect of electronic structure and spin state in LaCoO₃ by using density functional theory.", Solid State Ionics, vol. 285, pp. 195-201, 2016. DOI 10.1016/j.ssi.2015.08.017

●30

Toshiaki Matsui, Kohei Eguchi, Takeshi Furukawa, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, and Koichi Eguchi, "In-Operando Raman Spectroscopy Study on Oxygen Chemical Potential Gradient in Ni-SDC Cermet Anode for SOFCs", ECS Transactions, vol. 68, No. 1, pp. 1083-1090, 2015 DOI 10.1149/06801.1083ecst

●31

Katherine Bagarinao, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita and Harumi Yokokawa, "Evidence for enhanced oxygen surface exchange reaction in nanostructured Gd₂O₃-doped CeO₂ films", NANOTECHNOLOGY, vol. 26, No. 21, 214601, 2015 DOI 10.1088/0957-4484/26/21/215401

●32

Fangfang Wang, Haruo Kishimoto, Katherine Develos-Bagarinao, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, and Harumi Yokokawa, "Suppression of Carbon Deposition on Ni Films by Redox Treatment of Ceria Substrates", ECS Transactions, vol. 68, No. 1, pp. 2295-2301, 2015 DOI 10.1149/06801.2295ecst

●33

Shogo Miyoshi and Shu Yamaguchi, "Soft X-Ray Absorption and Photoemission Study on the Electronic Structure of (La,Sr)CoO₃", ECS Transactions, vol. 68, issue 1, pp. 591-597, 2015 DOI 10.1149/06801.0591ecst

●34

Takashi Nakamura, Ryo Oike, Yihan Ling, Yusuke Tamenori, and Koji Amezawa, The determining factor for interstitial oxygen formation in Ruddlesden-Popper type La₂NiO₄-based oxides, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 1564-1569 (2016) DOI 10.1039/C5CP05993C

●35

©Toshiaki Matsui, Kohei Eguchi, Takeshi Furukawa, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, Koichi Eguchi, In Operando Raman Spectroscopy Study on Oxygen Chemical Potential Change in Ni-SDC Cermet Anode for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **163** (10), F1146-F1150 (2016). DOI: 10.1149/2.0391610jes

●36

Takayoshi Ishimoto, Yumi Ito, Tomofumi Tada, Ryo Oike, Takashi Nakamura, Koji Amezawa, Michihisa Koyama, Theoretical study on temperature effect of electronic structure and spin state in LaCoO₃ by using density functional theory, Solid State Ionics, 285, 195-201 (2016) DOI 10.1016/j.ssi.2015.08.017

●37

Fang Wang, Koki Igarashi, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, Tailoring the chemical stability of cobalt-rich perovskite mixed conductor, Solid State Ionics, 288, 2-5 (2016) DOI 10.1016/j.ssi.2016.01.018

●38

R.A. Budiman, Y. Uzumaki, H.J. Hong, T. Miyazaki, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, Oxygen nonstoichiometry and transport properties of LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_{3-δ} Solid State Ionics, 292, 52-58 (2016) DOI 10.1016/j.ssi.2016.05.005

●39

Katherine Develos-Bagarinao, Haruo Kishimoto, Jeffrey Centiano De Vero, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Effect of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} microstructure on oxygen surface exchange kinetics, Solid State Ionics, 288, 6-9 (2016) DOI 10.1016/j.ssi.2016.01.008

●40

Katherine Develos-Bagarinao, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Harumi Yokokawa, Probing Oxide Ion Transport in Fluorite and Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells, ECS Transactions, vol. 72, issue 7, pp. 139-148, 2016 DOI 10.1149/07207.0139ecst

●41

©J. Kubota, S. Hashimoto, T. Shindo, K. Yashiro, T. Matsui, K. Yamaji, H. Kishimoto, T. Kawada, Self-modification of Ni metal surfaces with CeO₂ to suppress carbon deposition at solid oxide fuel cell anodes, Fuel Cells (2017) in press.

●42

Takashi Nakamura, Ryo Oike, Yuta Kimura, Yusuke Tamenori, Tatsuya Kawada, Koji Amezawa, *Operando* soft X-ray absorption spectroscopic study on a solid oxide fuel cell cathode during electrochemical oxygen reduction, ChemSusChem (2017) in press, DOI 10.1002/cssc.201700237.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

●1

雨澤浩史, in-situ 測定/その場観察 実例集～各種計測技術の実践テクニックおよび材料・デバイス別分析例～, 1章4節:XAFS(X線吸収微細構造)による in situ 測定法とポイント, 3章2節:固体酸化物型燃料電池の in situ 測定例, 情報機構, p. 35-41, 2013

●2

雨澤浩史, 「SPring-8の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電池材料開発, in-situ XAFS測定による固体酸化物形燃料電池の電極反応機構解析」, SPring-8グリーンエネルギー研究会, p. 252-259, 2014

●3

松井敏明, 江口浩一, 炭素, 265, 187-194 (2014).

●4

雨澤浩史, 「SPring-8の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電池材料開発, in-situ XAFS測定による固体酸化物形燃料電池の電極反応機構解析」, pp.252-259, SPring-8グリーンエネルギー研究会, 2014

●5

Tatsuya Kawada, “Chapter 4, Fuel Cells for Efficient Use of Energy” in “Topical Themes in Energy and Resources” Y. Tanaka, M. Norton, Y. Li (Edts.), Springer, pp.59-74, DOI 10.1007/978-4-431-55309-0

●6

川田達也, 八代圭司, 橋本真一, “中低温作動 SOFC カソードの基礎物性と組織・界面設計”.

Electrochemistry, 83 (9), 739–745, (2015)

●7

T. Kawada, T. Horita, "Chapter 6 Cathode," in High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications, Eds., K. Kendall and M. Kendall, Elsevier, pp161-193 (2015).

●8

雨澤浩史, "放射光による SOFC の電極反応解析", Electrochemistry, vol. 83, No. 9, pp. 752–756, 2015.

●9

中村崇司, 八代圭司, 佐藤一永, 水崎純一郎, "酸素過剰組成をとる $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ についての欠陥化学的・熱力学的考察", Netsu Sokutei, vol. 42, No.2, pp. 47–53, 2015.

●10

雨澤浩史, "XAFS を用いた固体酸化物形燃料電池の電極反応解析", 表面科学 vol. 37, No. 2, pp. 84–89, 2016.

●11

雨澤浩史, "放射光オペランド XAFS 計測を用いた電気化学エネルギー変換デバイスの反応分布の評価と反応場設計への展開", セラミックス, 52, pp91–95, 2017.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 22 件、国際会議 30 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

国内会議(招待)

●1

雨澤浩史, 川田達也, 「実環境計測に基づく高温電極の界面領域エンジニアリング」, 第3回ナノテク・低炭素化材料技術シンポジウム, 東北大, 2012年1月17日

●2

雨澤浩史, "SOFC の材料化学と今後の将来展望" 第 61 回マテリアルズ・テラリング研究会, 東京, (2012. 4. 21)

●3

雨澤浩史「X線吸収分光法を利用した固体酸化物形燃料電池(SOFC)電極反応のその場評価」第48回学際領域セミナー その場観察手法の電気化学デバイスへの適用, 東京, (2012. 9. 5)

●4

雨澤浩史「in situ 測定が切り拓く高温電気化学の新展開」平成24年度 化学系学協会東北大会, 秋田 (2012. 9. 15–16)

●5

雨澤浩史, 「XAFS を用いた固体酸化物型燃料電池材料・反応の in situ 解析」, 薄膜・表面物理セミナー, 東京, 2013.8.6–7

●6

Koji Amezawa, "Direct Evaluation of Oxygen Potential Distribution in SOFC Cathodes", 第 65 回固体イオニクス研究会, 仙台市, 2014年8月1日

●7

雨澤浩史, 藤巻義信, 大池諒, 中村崇司, 川田達也, 内本喜晴, 谷田肇, 新田清文, 寺田靖子, 為則雄祐, 宇留賀朋哉, 「X線吸収分光法によるエネルギー変換デバイスのオペランド観測」, 放射光学会第7回若手研究会「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」, 東京, 2014年9月29–30日

●8

雨澤浩史, 「硬・軟 X線吸収分光法を用いた固体酸化物形燃料電池電極反応のオペランド計

測], 平成 26 年度日本真空学 12 月研究例会, 「次世代放射光における加速器・真空科学と表面分析」, 仙台市, 2014 年 12 月 3 日

●9

雨澤浩史, 「放射光 X 線吸収分光法を用いた固体酸化物形燃料電池電極反応のオペランド解析」, 物性分光研究会, 京都, 2015 年 2 月 7-8 日

●10

雨澤浩史, 「放射光軟 X 線・硬 X 線を用いた固体酸化物形燃料電池反応・材料のその場評価」, SPRUC 研究会～放射光分光分析を用いたその場観察研究の最前線～, 京都, 2015 年 2 月 27-28 日

●11

川田達也「メタン燃料電池と将来展望」The メタン～古くて新しいエネルギー～シンポジウム 仙台, 2015 年 3 月 8 日

●12

雨澤浩史, 「放射光 X 線吸収分光法を用いた固体酸化物形燃料電池の電極反応解析」, 平成 26 年度文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業微細構造解析プラットフォーム第 2 回放射光利用研究セミナー, 東京, 2015 年 3 月 30 日

●13

雨澤浩史, オペランド X 線吸収分光法による固体酸化物形燃料電池の反応解析, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山大学, 2015/9/16

●14

中村崇司, 放射光 X 線を用いた固体酸化物形燃料電池のオペランド計測, 2015 年真空・表面科学合同講演会, つくば市, 2015/12/3

●15

雨澤浩史, X 線吸収分光測定を用いた固体酸化物形燃料電池反応のオペランド評価, 電気化学会東北支部第 46 回セミコンファレンス, 花巻市, 2015/12/4

●16

雨澤浩史, 燃料電池・蓄電池の現状・将来展望と放射光研究に対する期待, SP8 次期計画 WG セミナー, 佐用町, SPring-8, 2015/12/10

●17

久保田純, PEFC や SOFC の電極触媒の表面科学的キャラクター化, 2015 年度 触媒表面ワークショップ, 「実用触媒と表面化学との融合」(日本表面科学会触媒表面研究部会)福岡大学, 2016.3.4

●18

三好正悟, 山口 周, SOFC 空気極材料(La,Sr)CoO₃ の表面化学状態に関する研究, 第 25 回日本 MRS 年次大会・シンポジウム D-3: 界面物性評価, 横浜市・万国橋会議センター, 2015/12/9

●19

川田達也, 固体酸化物形燃料電池用電極の評価法の進歩と理解, 第 41 回固体イオニクス討論会, 北海道大学, 2015/11/26

●20

雨澤浩史, 放射光オペランド計測による固体酸化物形燃料電池の反応解析, 第 19 回 XAFS 討論会, I-05, 名古屋, (2016.9.3.-9.5)

●21

雨澤浩史, 放射光実験 - 高温電気化学デバイスのオペランド X 線吸収分光法を例に -, 第 45 回溶融塩化学講習会, 東京, 2016. 1.26

●22

雨澤浩史, 放射光 X 線を利用した固体酸化物形燃料電池のオペランド反応解析, 光・量子ビーム科学連携推進室第 6 回ワークショップ, 仙台, 2017 年 1 月 5 日

国際会議(招待)

●1

*T. Kawada “Compositional Stability and Oxygen Exchange Kinetics of Oxide Hetero- Junction Electrodes” MS&T 2012, Pittsburgh, (2012. 10.7-11)

●2

*Koji Amezawa, Yuki Oriksa, Hajime Tanida, Tomoya Uruga, Yasuko Terada, Tatsuya Kawada, Yoshiharu Uchimoto, “Novel analytical techniques of interfaces in solid oxide fuel cells using in situ X-ray absorption spectroscopy” European Materials Research Society (E-MRS) 2012 Spring Meeting, France, Strasbourg (2012.5.14-18)

●3

Shin-ichi Hashimoto, Mi-Young Oh, Yu-Cheol Shin, XinXin Li, Yuta Kimura, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Yasuhiro Fukuda, Issei Nakano, Melanie Kuhn, Kazuhisa Sato, Kenji Yashiro, Junichiro Mizusaki “The Correlation between Oxygen Nonstoichiometry and other Material Natures in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) Cathode” International Union of Materials Research Society - International Conference in Asia 2012 (IUMRS-ICA), Korea, Busan, (2012.8.27)

●4

*Teruhisa Horita, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, DoHyung Cho, FangFang Wang, “Visualization of Oxide Ionic Diffusion at Cathode/Electrolyte Interfaces by Isotope Oxygen Labeling/Secondary Ion Mass Spectroscopy”, IACC13, Daytona Beach FL, USA, (2013. 2.6)

●5

Koji Amezawa, “Overview of our research activities related to fuel cell and hydrogen technologies”, Workshop on Hydrogen French Embassy, Tokyo, 2013.5.8

●6

*Tatsuya Kawada, “Towards Optimal Design of High Temperature Oxygen Electrode”, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●7

K. Yashiro, H. Sato, T. Nakamura, S. Hashimoto, Y. Tamenori, J. Mizusaki, K. Amezawa, T. Kawada, “Development of Novel Cathode Materials for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, 29 Sep. 2013.

●8

K. Yashiro, H. Sato, T. Nakamura, S. Hashimoto, Y. Tamenori, J. Mizusaki, K. Amezawa, T. Kawada, “Oxygen reduction reaction at hetero-interface between perovskite- and perovskite related oxides”, Thermec’2013, M6-Dec-04 17:50, Las Vegas, USA, 4 Dec. 2013.

●9

*Koji Amezawa, Yoshinobu Fujimaki, Ryo Oike, Yuki Oriksa, Toshiaki Ina, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Yoshiharu Uchimoto, Tatsuya Kawada, “Electrochemical Oxygen Reduction Reaction on an Oxide Ion Conductor Investigated by In Situ X-ray Absorption Spectroscopy”, Materials Science & Technology 2013(MS&T’13), Canada, Quebec, 2013.10.27-31

●10

*Jun KUBOTA, Preparation of “Ta, Nb, Ti, and Zr-based Catalysts for Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cells”, 224th ECS Meeting, San Francisco, CA, USA, 2013.10.31

●11

Koji Amezawa, “In situ analysis of materials for solid oxide fuel cells by X-ray absorption spectroscopy”, 2013 Composites at Lake Louise, Canada, Alberta, 2013.11.3-7

●12

Koji Amezawa, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Yuki Oriksa, Yoshiharu Uchimoto, “In Situ Analysis of Materials and Reactions in Solid Oxide Fuel Cells”, First International Symposium on Innovative Energy Research, Sendai, 2013.11.25-26

●13

Y.Fujimaki, Y.Terada, T.Nakamura, S.Hashimoto, K.Yashiro, T.Kawada, K.Amezawa, “Distribution

of the electrochemically active zone in the cathode for solid oxide fuel cell evaluated by in-situ micro XAS technique”, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, Las Vegas, USA, 2013.12.2-6

●14

*T. Kawada, “Mass and Charge Transport in Solid Oxide Fuel Cells”, CIMTEC 2014, 6th Forum on New Materials, Montecatini Terme, Italy, 2014 年 6 月 15-19 日

●15

*K. Amezawa, Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Nitta, Y. Terada, F. Iguchi, H. Yugami, T. Kawada, “Direct Evaluation of Electrochemical Reactions in Solid Oxide Fuel Cells under Operation”, CIMTEC 2014 6th Forum on New Materials, Montecatini Terme, Italy, 2014 年 6 月 15-19 日

●16

Y. Fujimaki, “Evaluation of Oxygen Chemical Potential Distribution in an SOFC Porous Cathode by In-Situ Micro XAS and 3D Microstructure Modeling”, Electrochemistry Workshop, Monterey, CA, USA, 2014 年 7 月 6-9 日

●17

Koji Amezawa, “In Situ Analysis of Electrode Reactions in Solid Oxide Fuel Cells”, The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference, IEEE INEC 2014, Sapporo, 2014 年 7 月 28-31 日

●18

*T. Kawada, R. A. Budiman, Y. Fujimaki, H. Kudo, Y. Uzumaki, T. Nakamura, K. Yashiro, S. Hashimoto, K. Amezawa, “Designing an Air electrode Using Kinetic parameters Obtained with Model Electrodes”, 2014 Asian SOFC Symposium and Exhibition, Busan, Korea, 21th-24th September, 2014.

●19

K. Amezawa, Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Nitta, Y. Terada, F. Iguchi, H. Yugami, K. Yashiro, T. Kawada, “Effective Reaction Area in Solid Oxygen Fuel Cell Cathodes”, 11th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, 2014 年 10 月 8-10 日

●20

*K. Yashiro, H. Sato, M. Sasaki, R. A. Budiman, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Amezawa, T. Kawada, Surface Reaction of Doped Lanthanum Cobaltite System, 39TH INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES, Daytona Beach, USA 2015/01/28

●21

*Koji Amezawa, Determination of Effective Reaction Area in a Mixed-Conducting SOFC Cathode, 227th Electrochemical Society Meeting, Chicago, Illinois, USA, 2015/5/26

●22

*Koji Amezawa, Quantitative Evaluation of Effective Reaction Area in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, 20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20), Keystone, Colorado, USA, 2015/6/15

●23

Katherine Bagarinao, De Vero Centeno Jeffrey, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Tailoring of $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ cathode nanostructure for solid oxide fuel cell applications, IUMRS-ICAM 2015, Jeju, South Korea, 2015/10/26

●24

*T. Kawada, S. Watanabe, Y. Kimura, K. Sato, K. Yashiro, F. Iguchi, S. Hashimoto, T. Hashida, K. Terada, K. Amezawa, H. Yugami, Investigation of Mechanical Properties of Materials for Simulating SOFC Transient Behaviour, 13th SYMPOSIUM on MODELING & EXPERIMENTAL VALIDATION of FUEL CELLS, BATTERIES & ELECTROLYSERS (MODVAL13), Lausanne, Switzerland, 2016.3.22

●25

Koji Amezawa

Reaction Distribution in Rare Earth-containing Oxide Cathode for Solid Oxide Fuel Cells, Rare Earths 2016, 103-01, Sapporo, Japan (2016. 6.5-10)

●26

*T. Kawada, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Amezawa, K. Yamaji, H. Kishimoto, K. Develos-Bagarinao, T. Horita, H. Muroyama, T. Matsui, J. Kubota, S. Miyoshi Electrode Engineering Based on Observation of Gas-Solid Interfaces, 2016 Asian SOFC Symposium, O-I-13, Tokyo, Japan (2016.9.4-7)

●27

*Katherine Develos-Bagarinao, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Harumi Yokokawa, Probing Oxide Ion Transport in Fluorite and Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells, 229th Electrochemical Society Meeting, San Diego, California, USA, 2016/6/1

●28

*K. Amezawa, Y. Fujimaki, R. Oike, K. Mizuno, T. Nakamura, Y. Kimura, K. Nitta, Y. Terada, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Kawada, Analysis of Solid Oxide Fuel Cells Using Synchrotron Radiation 13th International Conference on Flow Dynamics, OS1-4, Sendai, Japan (2016.10.10-12)

●29

*K. Amezawa, Y. Fujimaki, Y. Shindo, T. Nakamura, K. Yashiro, F. Iguchi, H. Yugami, and T. Kawada, Investigation on SOFC Cathodic Reaction by Using Patterned Thin Film Model Electrode, MS&T16, International Symposium on Defects, Transport and Related Phenomena-Session IV, UTAH, U.S. (2016.10.23-27)

●30

*K. Yashiro, H. Chiba, H. Sato, R. A. Budiman, S. Hashimoto, T. Kawada, Surface Reaction of Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells, 41TH INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES, Daytona Beach, USA (2017.1.24)

② 口頭発表 (国内会議 65 件、国際会議 41 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

国内会議(口頭)

●1

呉美瑛, 宇根本篤, 橋本真一, 雨澤浩史, 川田達也, 「Cation transport in LSCF cathode under SOFC operating conditions」, 電気化学会第 79 回大会, 浜松, 2012 年 3 月 29 日

●2

西 美奈, 堀田 照久, 山地 克彦, 横川 晴美, 下之藪 太郎, 岸本 治夫, Manuel E. Brito, 趙 度衡, 王 芳芳, 「 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ の酸化物イオン拡散の温度と酸素分圧依存性」, 電気化学会第 79 回大会, 浜松, 2012 年 3 月 29 日

●3

藤巻義信, 渡邊秀貴, 木村勇太, 雨澤浩史, 寺田靖子, 橋本真一, 川田達也, 「In-situ マイクロ XAS 測定による SOFC 多孔質カソードにおける酸素ポテンシャル分布の直接評価」 電気化学会第 79 回大会, 浜松, (2012. 3. 29-31)

●4

雨澤浩史, 藤巻義信, 渡邊秀貴, 木村勇太, 寺田靖子, 橋本真一, 八代圭司, 川田達也「その場マイクロ XAS 測定を用いた SOFC 多孔質空気極における酸素ポテンシャル分布の実験的評価」第 8 回固体イオニクスセミナー, 奈良, (2012. 9. 2-4)

●5

雨澤浩史, 為則雄祐, 大池諒, 八代圭司, 中村崇司, 川田達也「高温・制御雰囲気下における軟エックス線吸収分光測定技術の開発」第 38 回固体イオニクス討論会, 京都, (2012. 12. 3-5)

●6

古川剛史, 室山広樹, 松井敏明, 橋上聖, 吉田洋之, 出口博史, 稲垣亨, 江口浩一, 「高温還元

雰囲気下におけるセリアの結晶相と酸素空孔量の in situ 測定」、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、(2012. 12. 3-5)

●7

雨澤浩史, 中村崇司, 八代圭司, 藤巻義信, 川田達也, 大池諒, 井口史匡, 橋本真一, 湯上浩雄, 寺田靖子, 為則雄祐「実環境計測に基づく高性能 SOFC 電極の設計」第 21 回 SOFC 研究発表会, 東京, (2012. 12. 17-18)

●8

西 美奈, 横川晴美, 岸本治夫, 王 芳芳, 山地克彦, 堀田照久, 「LSCF-GDC-YSZ セルに生成された SrZrO₃ の特異的な分布」、第 21 回 SOFC 研究発表会、東京、2012 年 12 月 17 日

●9

川田達也, 堀田照久, 松井敏明, 久保田純, 三好正悟, 「高温電極の最適設計のためのその場評価技術の開発」、第 20 回燃料電池シンポジウム, 平成 25 年 5 月 28-29 日

●10

佐藤宏樹, 八代圭司, 橋本真一, 中村崇司, 雨澤浩史, 川田達也, 「ペロブスカイト関連酸化物のヘテロ界面における酸素還元特性その2」、電気化学会秋季大会、平成 25 年 9 月 27-28 日

●11

工藤 ほなみ, 八代 圭司, 橋本 真一, 川田 達也, 「導電率緩和法による酸化物イオン拡散係数測定における白金電極の影響」、第 39 回固体イオニクス討論会, 平成 25 年 11 月 20-22 日

●12

大池諒, 雨澤浩史, 為則雄祐, 八代圭司, 中村崇司, 川田達也, 「軟X線吸収分光を用いた固体酸化物形燃料電池材料のその場分析」、第39回固体イオニクス討論会, 熊本, 2013. 11. 20-22

●13

雨澤浩史, 「固体イオニクスに立脚した低環境負荷電気化学エネルギー変換デバイスの開発」、第4回サステナブル理工学研究センターシンポジウム「サステナブル研究拠点の現状と課題」、仙台, 2013. 11. 28

●14

大池諒, 為則雄祐, 藤巻義信, 中村崇司, 八代圭司, 川田達也, 雨澤浩史, 「高温・雰囲気制御下での軟 X 線吸収分光測定技術の開発」、固体化学の新しい指針を探る研究会第 74 回定例研究会「若手研究者による研究発表会」、東京, 2014. 3. 12

●15

藤巻義信, 中村崇司, 八代圭司, 井口史匡, 湯上浩雄, 川田達也, 新田清文, 寺田靖子, 雨澤浩史, 「La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d}緻密膜パターン電極のマイクロ XAS 測定による有効反応場の定量的解明」、2014 年電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014. 3. 29-31

●16

石元孝佳, 伊藤諭美, 多田朋史, 雨澤浩史, 古山通久, 「LaCoO₃ 内殻励起スペクトルの温度依存性に関する理論解析」、2014 年電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014. 3. 29-31

●17

大池諒, 為則雄祐, 藤巻義信, 中村崇司, 八代圭司, 川田達也, 雨澤浩史, 「その場軟 X 線吸収分光測定によるランタンニッケル酸化物緻密膜電極の電子状態の評価」、2014 年電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014. 3. 29-31

●18

岡本悠佑, 桑原彰秀, 中村崇史, 雨澤浩史, 「ランタンコバルタイト系酸化物のカチオン不定比が酸素不定比に及ぼす影響」、2014 年電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014. 3. 29-31

●19

金澤 秀幸, 室山 広樹, 松井 敏明, 江口 浩一, 「(Sm,Sr)CoO₃ 系電極性能におけるヘテロ界面の影響」、電気化学会第 81 回大会, 関西大学千里山キャンパス, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014. 3. 29-31

●20

Bagarinao Katherine, 王芳芳, 趙度衡, 西美奈, 岸本治夫, 山地克彦, "Microstructure and surface modification through high-temperature annealing of nanostructured gadolinia-doped CeO₂ films prepared by pulsed laser deposition", 第23回日本MRS年次大会, 横浜, 2013.12.9-11

●21

王芳芳, 岸本治夫, 西美奈, Bagarinao Katherine, 山地克彦, 堀田照久, 横川晴美, "Carbon Deposition Behavior on Ni Film with Different Oxide Substrates", 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●22

Bagarinao Katherine, 岸本 治夫, 西 美奈, 王 芳芳, 趙 度衡, 山地 克彦, 「PLD法を用いたGd-ドープセリア薄膜における酸素表面交換及び拡散の検討」, 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●23

王芳芳, 岸本治夫, 西美奈, Bagarinao Katherine, 山地克彦, 堀田照久, 横川晴美, "Carbon Deposition Behavior on Ni Film with Different Oxide Substrates", 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●24

渡邊俊樹, 中村崇司, 雨澤浩史, 谷田肇, 尾原幸治, 内本喜晴, 小久見善八, 「X線吸収分光法を用いたLiCoO₂合材電極内部の反応分布の評価」, 第39回固体イオニクス討論会, 平成25年11月20-22日

●25

橋本真一, 渦巻裕也, Riyan Achmad Budiman, 八代圭司, 雨澤浩史, 川田達也, 「LaNi_{1-x}Co_xO₃」を用いたコンポジット電極の電気化学特性」, 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●26

八代圭司, 佐藤宏樹, 佐々木美恵, 中村崇司, 橋本真一, 雨澤浩史, 川田達也, 「ペロブスカイト型酸化物空気極における表面状態の影響」, 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●27

R. A. Budiman, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, "Electronic Conduction Mechanism, Oxygen Nonstoichiometry and Defect Chemical Model", 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●28

工藤ほなみ, 八代圭司, 橋本真一, 川田達也, 「(La, Sr)(Co, Fe)O₃粉末の酸素表面交換係数の測定」, 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●29

渦巻裕也, R.A.Budiman, 橋本真一, 中村崇司, 八代圭司, 雨澤浩史, 川田達也, 「SOFC用空気電極材料LaNiCo_{0.6}Co_{0.4}O₃における酸素不定比性の評価」, 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31

●30

王 芳芳、岸本 治夫、Bagarinao Develos Katherine、山地 克彦、堀田 照久、横川 晴美、Effect of the oxide substrate on the carbon deposition behavior on Ni film、2014年電気化学秋季大会、北海道大学、北海道、2014年9月27日

●31

江口晃平、岡西 岳太、室山 広樹、松井 敏明、江口 浩一、Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}をプローブとするSOFC電極内の酸素ポテンシャル解析、2014年電気化学秋季大会、北海道大学、2014.9.27-28

●32

Bagarinao Develos Katherine、岸本 治夫、王 芳芳、堀田 照久、山地 克彦、Gd₂O₃ドープCeO₂の酸素表面交換反応係数に及ぼす表面微細構造及び結晶配向性の影響、2014年電気化学秋季大会、北海道大学、北海道、2014年9月27日

●33

藤巻義信, 中村崇司, K.Develos-Bagarinao, 山地克彦, 八代圭司, 川田達也, 井口史匡, 湯上浩雄, 雨澤浩史, 「 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 緻密膜パターン電極を用いた電極反応場形成因子の定量的評価」, 2014 年電気化学会秋季大会, 札幌, 2014 年 9 月 27-28 日

●34

藤巻義信, 中村崇司, K.Develos-Bagarinao, 山地克彦, 八代圭司, 川田達也, 井口史匡, 湯上浩雄, 雨澤浩史, 「 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 緻密膜パターン電極を用いた電極反応場の定量的解明」, 第 40 回固体イオニクス討論会, 東京, 2014 年 11 月 16-18 日

●35

石元孝佳, 伊藤諭美, 多田朋史, 雨澤浩史, 古山通久, 「 LaCoO_3 電子状態の温度依存性に関する理論解析」, 第 40 回固体イオニクス討論会, 東京, 2014 年 11 月 16-18 日

●36

大池諒, 中村崇司, 徳島高, 八代圭司, 川田達也, 雨澤浩史, 「その場軟 X 線吸収・発光分光法による LaCoO_3 系酸化物の評価」, 第 40 回固体イオニクス討論会, 東京, 2014 年 11 月 16-18 日

●37

江口晃平, 岡西 岳太, 室山 広樹, 松井 敏明, 江口 浩一, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ をプローブとする SOFC 電極内の酸素ポテンシャル解析, 第 40 回固体イオニクス討論会, 東京工業大学, 2014.11.16-18.

●38

R.A Budiman, Y. Uzumaki, T. Nakamura, S. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, Oxygen Nonstoichiometry and Defect Structure of $\text{LaNi}_{0.6}\text{M}_{0.4}$ (M=Fe,Co), 第 40 回固体イオニクス討論会, 東京, 2014 年 11 月 16-18 日

●39

王 芳芳, 岸本 治夫, Bagarinao Develos Katherine, 山地 克彦, 堀田 照久, 横川 晴美, Effect of the oxide substrate on the surface condition of Ni film for Ni/oxide substrates, 第 40 回固体イオニクス討論会, 東京工業大学, 東京, 2014 年 11 月 18 日

●40

五十嵐孔基, 王芳, 中村崇司, 八代圭司, 雨澤浩史, 「 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 基材料の化学的安定性に及ぼす Sb 添加の影響」, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月 19-21 日

●41

久保田純, 赤外分光法を用いた Ni アノード表面の吸着サイトの研究, 東京科学技術館, 第 23 回 SOFC 研究発表会, 2014 年 12 月 16 日

●42

雨澤浩史, 藤巻義信, 中村崇司, 八代圭司, 井口史匡, 湯上浩雄, 川田達也, K.Develos-Bagarinao, 山地克彦, 「混合伝導性 SOFC カソードにおける有効反応場の定量的評価」, 第 23 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2014 年 12 月 16-17 日

●43

Bagarinao Develos Katherine, 岸本 治夫, 堀田 照久, 山地 克彦, Oxygen surface exchange in nanostructured $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ films, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 神奈川, 2015 年 3 月 15 日

●44

金澤秀幸, 室山広樹, 松井敏明, 江口浩一, $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 系酸化物の電極活性におけるヘテロ界面の影響, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015.3.15-17.

●45

三好正悟, 山口 周, 「 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 系酸化物における表面状態の分析」, 電気化学会第 82 回大会, 横浜, 3 月 17 日

●46

石元孝佳, 佐藤賢治, 多田朋史, 雨澤浩史, 古山 通久, 「 LaSrCoO_3 表面での酸素解離反応に関

する理論解析」, 2015 年電気化学会第 82 回大会, 横浜, 2015 年 3 月 15-17 日

●47

藤巻義信, 中村崇司, K.Develos-Bagarinao, 山地克彦, 八代圭司, 川田達也, 井口史匡, 湯上浩雄, 雨澤浩史, 「 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 緻密膜パターン電極を用いた酸素同位体交換による電極反応場の定量的評価」, 2015 年電気化学会第 82 回大会, 横浜, 2015 年 3 月 15-17 日

●48

王 芳芳, 岸本 治夫, Bagarinao Develos Katherine, 山地 克彦, 堀田 照久, 横川 晴美, Suppression of carbon deposition on Ni films using GDC oxide substrate, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 神奈川, 2015 年 3 月 15 日

●49

松井敏明, 江口晃平, 白井敬介, 古川剛史, 室山広樹, 岡西岳太, 江口浩一 (京大院工), Ni/セリア系酸化物間の相互作用を利用した固体酸化物形燃料電池用アノードの開発, セラミクス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学, 2016 年 9 月 7 日

●50

今村佳奈子・杉山裕美・久保田純 (福岡大工)、吸着 CO を用いた赤外分光法による固体酸化物燃料電池の Ni アノードと電解質との相互作用、触媒学会 第 118 回触媒討論会、岩手大学、2016 年 9 月 21 日

●51

樋口佳佑・杉山裕美・中西巳奈子・久保田純(福岡大工)、 O_2 分子を用いた固体酸化物形燃料電池の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ カソード表面の研究、触媒学会、第 118 回触媒討論会、岩手大学、2016 年 9 月 21 日

●52

石博昭, 室山広樹, 松井敏明, 江口浩一 (京大院工), レドックス処理が Ni-セリア系酸化物触媒の CH_4 水蒸気改質活性に与える影響, 第 46 回石油・石油化学討論会, 京都, 2016 年 11 月 17 日

●53

樋口佳佑・杉山裕美・中西巳奈子・久保田純(福岡大工)、固体酸化物燃料電池の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ カソード表面に吸着した分子状吸着酸素の昇温脱離、第 36 回表面科学学術講演会、名古屋国際会議場、2016 年 11 月 29 日

●54

Hyun-Jin Hong, Shin-ichi Hashimoto, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Optimization and Characterization of Cathode Material Candidates for IT-SOFCs using $\text{CaTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte, 第 42 回固体イオニクス討論会, 名古屋, 12.5-7, 2016

●55

雨澤浩史, 藤巻義信, 進藤勇佑, 水野敬太, 木村勇太, 中村崇司, 新田清文, 寺田靖子, 井口史匡, 湯上浩雄, 八代圭司, 川田達也, 多孔体電極を模擬した緻密膜パターン電極を用いた SOFC 空気極反応の解析, 第 42 回固体イオニクス討論会, 1B-02, 名古屋市, (2016.12.5-7)

●56

水野敬太, 藤巻義信, 木村勇太, 中村崇司, 新田清文, 寺田靖子, 井口史匡, 湯上浩雄, 八代圭司, 川田達也, 雨澤浩史, SOFC 混合導電性空気極の電気化学的反応における三相界面反応の影響, 第 42 回固体イオニクス討論会, 1B-03, 名古屋市, (2016.12.5-7)

●57

羽賀光紀, 橋本真一, 八代圭司, 川田達也, Sr 系共存酸化物による Ni 上の炭素析出抑制に関する研究, 第 42 回固体イオニクス討論会, 第 42 回固体イオニクス討論会, 名古屋, 12.5-7, 2016

●58

藤巻義信, 水野敬太, 進藤勇佑, 井口史匡, 湯上浩雄, 木村勇太, 中村崇司, 雨澤浩史, 八代圭司, 川田達也, 新田清文, 寺田康子, パターン緻密膜電極を用いた SOFC 空気極の反応および劣化メカニズムの解析, 第 25 回 SOFC 研究発表会, 108A, 東京都千代田区, (2016.12.15-16)

●59

Bagarinao Develos Katherine、岸本 治夫、De Vero Centiano Jeffrey、石山 智大、堀田 照久、山地 克彦、横川晴美、Effect of microstructure and crystalline orientation on oxygen surface kinetics in thin film cathodes for SOFC、第 25 回 SOFC 研究発表会、東京、(2016.12.15)

●60

松井敏明、江口晃平、白井敬介、古川剛史、岡西岳太、室山広樹、江口浩一(京大院工)、Ni/セリア系酸化物間の相互作用を利用した SOFC 用燃料極の開発、第 25 回 SOFC 研究発表会、東京、2016 年 12 月 16 日

●61

今村佳奈子・杉山裕美・久保田純(福岡大工)、CO をプローブ分子として用いた赤外吸収分光法による固体酸化物形燃料電池の Ni アノードと電解質の相互作用、日本化学会第 97 春季年会、慶応大学、2017 年 3 月 16 日

●62

樋口佳佑・杉山裕美・久保田純(福岡大工)、固体酸化物形燃料電池の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ カソードの表面に吸着した分子状および原子状吸着酸素の TPD による研究、日本化学会第 97 春季年会、慶応大学、2017 年 3 月 19 日

●63

櫻庭 惇一、八代圭司、橋本真一、川田達也、SOFC 用空気極としての $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-d}$ コンポジットの性能評価、電気化学会第 84 回大会、東京、3/25-27, 2016

●64

星貴也、八代圭司、橋本真一、川田達也、パターン電極を用いた $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ 電極の反応場評価、電気化学会第 84 回大会、東京、3/25-27, 2016

●65

Bagarinao Develos Katherine、岸本 治夫、De Vero Centiano Jeffrey、石山 智大、堀田 照久、山地 克彦、横川晴美、Suppression of surface segregation on LSCF thin film surfaces、電気化学会第 84 回大会、首都大学東京、東京、(2017.3.25)

国際会議(口頭)

●1

Koji Amezawa “In situ analysis of SOFCs by X-ray absorption spectroscopy” 6th KIFEE Symposium on Environment, Energy and Materials (KIFEE2012), Norway, Trondheim, (2012.9.9-12)

●2

R. A. Budiman, S. Hashimoto, K. Amezawa, T. Kawada “Electrochemical Oxygen Reduction on $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ Film Electrode” 221st Electrochemical Society Meeting, USA, Seattle, (2012.5.6-10)

●3

Y. Fujimaki, H. Watanabe, Y. Kimura, K. Amezawa, Y. Terada, S. Hashimoto, T. Kawada “Direct evaluation of oxygen chemical potential in an SOFC cathode by in situ micro XAS” Pacific Rim Meeting 2012 (PRIME2012), USA, Honolulu, Hawaii (2012.10.7-12)

●4

Honami Kudo, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki “Oxygen Transport in Perovskite Type Oxide $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ” Pacific Rim Meeting 2012 (PRIME2012), USA, Honolulu, Hawaii, (2012.10.7-12)

●5

Teruhisa Horita, Cho DoHyung, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Harumi Yokokawa, “Visualization of oxide ion diffusion at the SOFC cathode/interlayer/electrolyte interfaces”, Fuel Cells 2012 Science and Technology, Berlin, Germany, (2012.4.11)

●6

T. Kawada, "Engineering SOFC electrodes based on in situ characterizations" Intern. Symp. on Simulations and Measurements for Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells, Tokyo, (2013, 3.11-12)

●7

S. Hashimoto, "Non-stoichiometry and phase stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode" Intern. Symp. on Simulations and Measurements for Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells, Tokyo, (2013, 3.11-12)

●8

Hiroki Muroyama, Takeshi Furukawa, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi, "In-situ analysis of chemical state and crystalline structure of samaria-doped ceria in high-temperature reducing atmospheres," Intern. Symp. on Simulations and Measurements for Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells, Tokyo, (2013, 3.11-12)

●9

Jun Kubota and Shiho Torashima, "Infrared Spectroscopic Approach for the Understanding of the Catalysis of Ni on YSZ and GDC", Intern. Symp. on Simulations and Measurements for Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells, Tokyo, (2013, 3.11-12)

●10

H. Kishimoto, "Effect of the Oxide Substrate on the Property of Nickel Surface" Intern. Symp. on Simulations and Measurements for Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells, Tokyo, (2013, 3.11-12)

●11

K. Amezawa "In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy for Analysis of SOFC Reactions and Materials", Intern. Symp. on Simulations and Measurements for Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells, Tokyo, (2013, 3.11-12)

●12

Fang Wang, Keiji Yashiro, Takashi Nakamura, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, "Chemical stability of BSCF-based solid solution", The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, (2013.6.2-7)

●13

Toshiaki Matsui, Takeshi Furukawa, Hiroki Muroyama, and Koichi Eguchi, "In-situ analysis of chemical state and crystalline structure of ceria-based oxides in high-temperature reducing atmospheres", 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, (2013.6.2-7)

●14

T. Horita, M. Nishi, T. Shimonosono, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Yokokawa, "Visualization of Oxide Ionic Diffusion at SOFC Cathode/Electrolyte Interfaces by Isotope labeling Techniques", The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●15

Koji Amezawa, Ryo Oike, Yusuke Tamenori, Keiji Yashiro, Takashi Nakamura, Tatsuya Kawada, "Electronic structures of sofc oxide cathodes studied by in situ soft x-ray absorption spectroscopy", The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, 2013.6.2-7

●16

Y. Fujimaki, H. Watanabe, Y. Terada, T. Nakamura, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Kawada, K. Amezawa, "Oxygen Chemical Potential Distribution evaluated by In Situ Micro XAS in an SOFC Porous Cathode", SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY WORKSHOP 2013, Germany, Heidelberg, (2013.7.22-24)

●17

F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki, K. Amezawa, "The Effect of Cation Substitution on Chemical Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Mixed Conductors", 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, (2013.10.6-11)

●18

Koji Amezawa, Takashi Nakamura, "In Situ Analysis of Solid State Ionics Devices

Sixth French Research Organizations” -Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials(FRONTIER 2013), Sendai, (2013.12.1-5)

●19

Koji Amezawa, Yoshinobu Fujimaki, Takashi Nakamura, Yasuko Terada, Kiyofumi Nitta, Fumitada Iguchi, Keiji Yashiro, Hiroo Yugami, Tatsuya Kawada, “Direct Evaluation of Effective Reaction Area in SOFC Cathodes by in situ Micro XAS”, 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA, (2014.4.21-25)

●20

Ryo Oike, Yusuke Tamenori, Yoshinobu Fujimaki, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Koji Amezawa, “Evaluation of Electronic Structures of an $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Dense Thin Film Electrode by In-Situ Soft X-Ray Absorption Spectroscopy in Controlled Temperature and Atmospheric Conditions”, 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA, (2014.4.21-25)

●21

Takashi Nakamura, “Evaluation of the electrochemically active area in a porous cathode for solid oxide fuel cells”, Tohoku Univ. & GREEN Joint Symposium (The 8th GREEN Symposium), Tsukuba, Japan, (2014.6.2-3)

●21

Bagarinao Develos Katherine 岸本 治夫、西 美奈、王 芳芳、趙 度衡、山地 克彦、Effect of microstructure and crystalline orientation on oxygen surface exchange and diffusion in Gd-doped ceria thin films, 11th European SOFC & SOEC Forum 2014, KKL Lucerne/Switzerland, (2014.7.3)

●22

Taiki Shindo, S. Watanabe, S. Hashimoto, K. Yashiro, T. Kawada, The Suppression Mechanism for Carbon Deposition on the Ni Surface Supported by Various Oxide, 11th European SOFC & SOE Forum/ 1th -4th July, 2014. (2014.7.1-4)

●23

Bagarinao Develos Katherine、岸本 治夫、王 芳芳、趙 度衡、西 美奈、山地 克彦、Characterization of nanostructured Gd-doped ceria using TEM/STEM-EELS, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014)、福岡大学、(2014.8.26)

●24

Takashi Nakamura, Koji Amezawa, “In situ and operando evaluation of batteries, fuel cells, and related materials”, 7th French-Japanese Joint Workshop on FRONTIER MATERIALS, Nantes, France, (2014.12.8-12)

●25

Riyan Achmad Budiman, H. Kudo, T. Miyazaki, S. Hashimoto, K. Yashiro, T. Kawada, The Enhancement of Surface Oxygen Exchange Constant in the Composite Electrode, The 39th International conference & exposition on Advanced ceramic & Composite/ 26th -30th January, 2015, Daytona Beach, AZ, USA

●26

Yu-Cheol Shin, Shin-ichi Hashimoto, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Thermal Properties of Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$), The 229th ECS Meeting, San Diego, USA (2016.5.29-6.2)

●27

K. Amezawa, Y. Fujimaki, Y. Shindo, T. Nakamura, F. Iguchi, K. Yashiro, H. Yugami, T. Kawada, K. Nitta, and Y. Terada, Reaction distribution in Mixed-Conducting SOFC Cathodes Investigated with Patterned Thin Film Electrodes, 229th ECS, 1358, San Diego, USA (2016.5.29-6.2)

●28

Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Yashiro, T. Kawada, F. Iguchi, H. Yugami, K. Nitta, Y. Terada, and K. Amezawa, Quantitative Analysis of Electrochemically Active Area in SOFC Cathodes with Model Patterned Electrode, 2016 Asian SOFC Symposium, O-I-12, Tokyo, Japan (2016.9.4-7)

●29

Yu-Cheol Shin, Shin-ichi Hashimoto, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Thermal

Properties of Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$), The 229th ECS Meeting, San Diego, USA, (2016.5.29–6.2)

●30

Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Yashiro, T. Kawada, F. Iguchi, H. Yugami, K. Nitta, Y. Terada, and K. Amezawa, Quantitative Analysis of Electrochemically Active Area in SOFC Cathodes with Model Patterned Electrode, 2016 Asian SOFC Symposium, O-I-12, Tokyo, Japan (2016.9.4-7)

●31

X. WANG, T. Miyazaki, K. Yashiro, S. I. Hashimoto, and T. Kawada, Origin of Compositional Instability for a-Site/B-Site Rich $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) Under Oxygen Potential Gradient, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTRICHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE 2 (PRIME2016), Honolulu, USA, 10.2-7 2016 (2016.10.2-7)

●32

Keiji Yashiro, Mirai Takeda, Shin-ichi Hashimoto, Tatsuya Kawada, Origin of Electrochemical Capacitance of Ni/YSZ Anode and Its Application to Evaluation of Active Reaction Site, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTRICHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE 2 (PRIME2016), Honolulu, USA (2016.10.4)

●33

Hiroshi Chiba, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Tatsuya Kawada Bulk- and Powder Surface Exchange Coefficients of $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTRICHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE 2 (PRIME2016), Honolulu, USA (2016.10.6)

●34

T. Nakamura, R. Oike, Y. Kimura, Y. Tamenori, T. Kawada, and K. Amezawa, Operando soft X-ray absorption spectroscopic study on electrochemical oxygen reduction reaction on an $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dense film electrode, *Solid State Electrochemistry Workshop 2016*, Tokyo, Japan (2016.10.12-14)

●35

K. Amezawa, Y. Fujimaki, T. Nakamura, Y. Kimura, K. Nitta, Y. Terada, K. Yashiro, F. Iguchi, H. Yugami, and T. Kawada, Quantitative investigation on SOFC cathodic reaction by using a patterned thin film electrode, *Solid State Electrochemistry Workshop 2016*, Tokyo, Japan (2016.10.12-14)

●36

Tatsuya Kawada, Mirai Takeda, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Electrochemical Capacitance at a Ni/YSZ Boundary as a Measure of Utilization Thickness of a Ni-YSZ Cermet Electrode, MS&T16, Salt Lake City, USA (2016.10.26)

●37

K. Yashiro, H. Chiba, J. Sakuraba, E. Takahashi, H. Sato, S. Hashimoto, T. Kawada, Correlation between surface reaction and electrode reaction kinetics of perovskite oxides, 10th petite workshop/International workshop on defect chemistry for advanced energy and functional materials, Seoul, Korea (2017.3.7-10)

●38

Y.C. Shin, S. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, Correlation between surface reaction and electrode reaction kinetics of perovskite oxides, 10th petite workshop/International workshop on defect chemistry for advanced energy and functional materials, Seoul, Korea, (2017.3.7-10)

●39

Shogo Miyoshi, Surface inhomogeneity of $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ for cathode of solid oxide fuel cells, Ad Hoc Workshop on Solid-State Chemistry, Tokyo, Japan (2017.1.16-17)

●40

Takashi Nakamura, Ryo Oike, Yihan Ling, Yusuke Tamenori, Koji Amezawa, Intersitial oxygen formation in ruddlesden-popper type oxides, *10th Petite workshop*, Seoul, Korea, (2017.3.7-10)

●41

Koji Amezawa, Contribution of triple phase boundary reaction in mixed ionic and electronic

conducting cathodes for solid oxide fuel cells, *10th Petite workshop*, Seoul, Korea, (2017.3.7-10)

③ ポスター発表 (国内会議 19 件、国際会議 21 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

国内会議(ポスター)

●1

西 美奈、堀田 照久、山地 克彦、横川 晴美、下之菌 太郎、岸本 治夫、Manuel E. Brito、趙度衡、王 芳芳、「 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ における酸化物イオン拡散」、SOFC 研究発表会、東京、2011 年 12 月 12 日

●2

藤巻義信、渡邊秀貴、木村勇太、雨澤浩史、橋本真一、川田達也、寺田靖子、「In-situ マイクロ XAS 測定による SOFC 多孔質カソードにおける酸素ポテンシャル分布の直接評価」、電気化学会第 79 回大会、浜松、2012 年 3 月 29 日

●3

古川剛史、室山広樹、松井敏明、江口浩一、橋上聖、吉田洋之、出口博史、稲垣亨、高温還元処理や通電処理によるセリア系酸化物の酸素空孔量と結晶相変化の評価、第 21 回 SOFC 研究発表会、2012 年 12 月 17 日

●4

藤巻義信、渡邊秀貴、寺田靖子、中村崇司、八代圭司、橋本真一、川田達也、雨澤浩史、「その場マイクロ X 線吸収分光法を用いた SOFC 多孔質空気極の酸素ポテンシャル分布の直接評価」、第 9 回固体イオニクスセミナー、岐阜県下呂市、2013. 9. 8-10

●5

大池諒、雨澤浩史、為則雄祐、八代圭司、中村崇司、川田達也、「高温雰囲気制御軟 X 線吸収分光測定による $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 緻密薄膜電極の電子状態評価」、第 9 回固体イオニクスセミナー、岐阜県下呂市、2013. 9. 8-10

●6

石元孝佳、伊藤諭美、多田朋史、雨澤浩史、古山道久、「 LaCoO_3 のスピン状態の温度依存性に関する理論解析」、第 22 回 SOFC 研究発表会、東京、2013. 12. 19-20

●7

R. A. Budiman, S. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, “Mechanism for Enhanced Electrochemical Performance on $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ Composite Electrode”, 第 22 回 SOFC 研究発表会、2013.12.19-20

●8

WANG Fang, NAKAMURA Takashi, YASHIRO Keiji, MIZUSAKI Junichiro, AMEZAWA Koji, “Chemical Stability and Electrochemical Performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)-Based Mixed Conductor Cathodes for IT-SOFC”, 2014 年電気化学会第 81 回大会、大阪、2014. 3. 29-31

●9

王 芳芳、De Vero Centeno Jeffrey、巖 康、呂 佩玲、趙 度衡、石山 智大、Bagarinao Develos Katherine、岸本 治夫、山地 克彦、堀田 照久、横川 晴美、Carbon deposition behavior on Ni film for different oxide substrates、第 21 回 E&E フォーラム、産業技術総合研究所、茨城、6 月 18 日

●10

藤巻義信、中村崇司、井口史匡、八代圭司、湯上浩雄、川田達也、雨澤浩史、「SOFC 電極反応評価のためのパターン緻密薄膜モデル電極の提案」、第 10 回固体イオニクスセミナー、秋田県仙北市、2014 年 8 月 31-9 月 2 日

●11

大池諒、中村崇司、徳島高、八代圭司、川田達也、雨澤浩史、「高温・雰囲気制御化での軟

X線発光・吸収分光法測定技術の開発」, 第10回固体イオニクスセミナー, 秋田県仙北市, 014年8月31-9月2日

●12

大池諒, 中村崇司, 為則雄祐, 徳島高, 八代圭司, 川田達也, 雨澤浩史, 「高温雰囲気制御下における軟X線分光法を利用した固体酸化物形燃料電池材料のその場分析」, 第50回X線分析討論会, 仙台, 2014年10月30-31日

●13

石元孝佳, 伊藤諭美, 多田朋史, 雨澤浩史, 古山通久, 「 LaCoO_3 のスピン状態変化の温度依存性に関する理論解析」, 第23回SOFC研究発表会, 東京, 2014年12月16-17日

●14

今村佳奈子・杉山裕美・永島大・久保田純、吸着COの赤外スペクトルを用いた固体酸化物形燃料電池のNiアノードキャラクタリゼーション、化学工学会、第48回秋季大会、徳島大学、2016年9月6日

●15

櫻庭惇一, 八代圭司, 橋本真一, 川田達也, SOFC用高性能空気極の開発, 第47回セミコンファレンス・第29回東北若手の会, 青森, 11.25-26, 2016

●16

高橋瑛美, 八代圭司, 杉山裕美, 久保田純, 橋本真一, 川田達也, TPD法によるSOFC正極材料の酸素吸着評価 第47回セミコンファレンス・第29回東北若手の会, 第47回セミコンファレンス・第29回東北若手の会, 青森, 11.25-26, 2016

●17

王 芳芳, 石山 智大, Bagarinao Develos Katherine, 岸本 治夫, 山地 克彦, 堀田 照久, Effect of Ceria Nano-particles on Carbon Deposition Behavior for Ni/YSZ、第25回SOFC研究発表会, 東京, 2016年12月15日

●18

天野 友貴, 八代圭司, 橋本真一, 川田達也, 2016年度 固体化学の新しい指針を探る研究会 若手による発表の会, P-10, 東京, 2017年3月3日

●19

高橋瑛美, 櫻庭惇一, 八代圭司, 久保田純, 橋本真一, 川田達也, 昇温脱離法による $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 電極の酸素吸着特性, 2016年度 固体化学の新しい指針を探る研究会 若手による発表の会, P-10, 東京, 2017年3月3日

国際会議(ポスター)

●1

Mina Nishi, Katsuhiko Yamaji, Harumi Yokokawa, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Manuel E. Brito, FangFang Wang, Teruhisa Horita, “ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode performance on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ electrolyte”, 10th European SOFC Forum, Luzern, Switzerland, 2012.6.28

●2

Mina Nishi, Teruhisa Horita, Katsuhiko Yamaji, Harumi Yokokawa, Taro Shimonosono, Haruo Kishimoto, Manuel E. Brito, Cho DoHyng, FangFang Wang, “Oxide ion conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ”, 221st ECS Meeting, Seattle, WA, USA, 2012.5.8

●3

Shiho Torashima and Jun Kubota, “Infrared Study on Support Effect of Ni/GDC”, International symposium on Simulations and Measurements for electrochemistry in Solid oxide fuel cells 2013 (ISSM-SOFC 2013), 東京大学, 2013年3月11-12日

●4

M. Nishi, H. Yokokawa, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, “Oxygen isotope labeling method and oxygen reduction reaction mechanism of an SOFC cathode”, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●5

H. Kishimoto, M. Suzuki, T. Shimonosono, M. Nishi, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Yokokawa, F. Munakata, T. Horita, "Effect of the Oxide Substrate on the Nickel Particle Properties", The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●6

K. Yashiro, T. Nakamura, Y. Tamenori, J. Mizusaki, K. Kawada and K. Amezawa, "ENHANCEMENT OF OXYGEN REDUCTION REACTION AT HETERO-INTERFACE ELECTRODE", The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●7

Riyan Achmad Budiman, Shin-ichi Hashimoto, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, "Oxygen Reduction Mechanism on LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} Film Electrode", The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●8

Honami Kudo, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa and Tatsuya Kawada, "SIMULATION OF OXYGEN DIFFUSION PROCESS ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY RELAXATION SIMULATION OF OXYGEN DIFFUSION PROCESS ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY RELAXATION", The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●9

R. A. Budiman, S. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, "Enhancement of Electrochemical Performance on LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} Film Electrode Modified by Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Particles", The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, (2013.6.6-12)

●10

Y. Fujimaki, H. Watanabe, Y. Terada, T. Nakamura, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Kawada, K. Amezawa, "Direct Evaluation of Oxygen Chemical Potential Distribution in an SOFC Cathode by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy", 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, 2013.10.6-11

●11

R. Oike, K. Amezawa, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Nakamura, T. Kawada, "Electronic Structures of LaCoO₃-Based Oxides Studied by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy under Controlled Temperatures and Oxygen Partial Pressures", 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, 2013.10.6-11

●12

R. A. Budiman, S. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, "Electrochemical Performance and Reaction Mechanism of LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} - Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Composite Electrode for Solid Oxide Fuel Cell", 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, 2013.10.6-11

●13

Taiki Shindo, Satoshi Watanabe, Shin-ichi Hashimoto, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Takaaki Taniguchi, Takao Kudo, Yasushi Sato, "The Effect of Coexisting Oxides upon Carbon Formation on Ni Surface", 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, 2013.10.6-11

●14

R. A. Budiman, S. Hashimoto, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, "Enhancement of Electrochemical Performance on LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} Film Electrode Modified by Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Particles", *The 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites*, Daytona Beach, Florida, United States of America, 27th - 31st January, 2014.

●15

R. A. Budiman, (S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Yashiro, K. Amezawa, T. Kawada, Oxygen Nonstoichiometry of LaNi_xM_{1-x}O_{3-δ} (M=Fe, Co and x=0.6, 0.4). The 39th International conference & exposition on Advanced ceramic & Composite, Daytona Beach, AZ, USA, 26th -30th January, 2015

●16

Y. Fujimaki, Y. Shindo, T. Nakamura, K. Yashiro, T. Kawada, F. Iguchi, H. Yugami,

K. Amezawa, Quantitative Evaluation of Reaction Distribution in SOFC Cathodes by Using Model Patterned Thin Film Electrode, E-MRS 2016, D P.123, Lille, France (2016.5.2-6)

●17

Y. Fujimaki, K. Mizuno, Y. Kimura, T. Nakamura, K. D. Bagarinao, K. Yamaji, F. Iguchi, K. Yashiro, T. Kawada, K. Amezawa, Quantitative Evaluation of Reaction Area in Solid Oxide Fuel Cell Cathode by Using Model Patterned Thin Film Electrode, The 3rd CWRU-Tohoku Joint Workshop, P2-35, Sendai, Japan (2016.8.9-10)

●18

Fangfang Wang, Haruo Kishimoto, Katherine, Tomohiro Ishiyama, Develos-Bagarinao, Katsuhiko Yamaji, and Teruhisa Horita, Effect of Ceria Reduction in Suppressing Carbon Deposition on Ni film, 2016 Asian SOFC Symposium, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan, 2016/9/5

●19

Mitsuki Haga, Shin-ichi Hashimoto, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Suppression Effect of Carbon Deposition on Ni by Coexisting Proton Conductive Oxides, 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC18), Oslo, Norway, (2016.9.18-23)

●20

Shogo Miyoshi, Kohei Uosaki, Surface Chemical State of (La,Sr)CoO₃ for Cathode of Solid Oxide Fuel Cells, NIMS Week 2016, Tokyo, Japan (2016.10.20-21)

●21

Yoshinobu Fujimaki, Quantitative evaluation of reaction distribution in an solid state oxide fuel cell cathode by using a model patterned thin film electrode, *KIFEE-9*, ES&AIM P-24, Kyoto, Japan, (2017.3.7-10)

(4)知財出願

①国内出願 (0 件)

なし

②海外出願 (0 件)

なし

③その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

①受賞

●1

優秀ポスター賞, 藤巻義信, 公益社団法人電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 31 日

●2

優秀ポスター賞, WANG Fang, 公益社団法人電気化学会第 81 回大会, 2014 年 3 月 31 日

●3

平成 26 年度多元物質科学奨励賞, 大池諒, 科学計測振興基金, 2014 年 12 月 5 日

●4

E-MRS2016 ポスター賞 受賞 Y. Fujimaki, Y. Shindo, T. Nakamura, K. Yashiro, T. Kawada, F. Iguchi, H. Yugami, K. Amezawa, Quantitative Evaluation of Reaction Distribution in SOFC Cathodes by Using Model Patterned Thin Film Electrode, E-MRS 2016, D P.123, Lille, France, 2016/5/6

●5

第29回東北若手の会 ポスター賞, 櫻庭惇一, 八代圭司, 橋本真一, 川田達也, SOFC用高性能空気極の開発, 第47回セミコンファレンス・第29回東北若手の会, 青森, 11.25. 2016

●6

*電気化学会進歩賞, 中村崇司, 公益社団法人電気化学会, 2017年3月26日

●7

*電気化学会論文賞, Ryo Oike, Yusuke Okamoto, Takashi Tokushima, Takashi Nakamura, Koji Amezawa, In-situ simultaneous soft X-ray absorption and emission spectroscopy under controlled atmosphere and temperature, 公益社団法人電気化学会, 2017年3月26日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

なし

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- SOFC研究会が主催する「技術セミナー」で, 川田が企業研究者に対して本研究で開発した手法の基礎に関する内容を指導している(2014,2015)。
- 情報機構が主催する「固体イオニクス」等のセミナーで, 雨澤が本研究で開発した材料・デバイス評価法について紹介・指導を行っている(2012,2013,2015)。

②社会還元的な展開活動

- 本研究に関連する内容のシンポジウム(Solid-Gas Electrochemical Interfaces)を2015年5月の米国電気化学会大会でシンポジウムオーガナイザとして設置(SGEI-1)した。2017年春期大会でSGEI-2を開催予定。
- 固体イオニクス学会主催のシンポジウムで本研究に関連する内容の講演会を開催(固体イオニクス学会内の担当者として協力)
- 一般聴衆向けに開催されたシンポジウム(The メタン)において, 本研究に関連する内容を紹介した。

§5 研究期間中の活動

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2013年3月 11-12日	International Symposium on Simulation and Measurements for Electrochemistry of SOFC 2013 (ISSM-SOFC 2013) (公開)	東京大学	73人	東京大学グローバルCOEとの合同開催によるSOFCのシミュレーションと計測に関する国際会議
2016年8月1日	CREST 界面領域川田チーム古山チーム合同公開シンポジウム	東北大学 環境科学研究科本館	50人	空気極に関するディスカッションのための古山チームとの公開シンポジウム

§ 6 最後に

本研究は、研究提案時には、高温電極を評価する実環境計測手法の開発に力点を置くものであったが、領域目標の達成に照らして、計測手法そのものよりも、計測を適用して解決すべき具体的な課題に取り組むことを優先した。その結果、興味深い発見や新しい成果も得られ、SOFCの普及の一助になったと自負している。一方で、取り組みの対象を、SOFCという成熟期にある技術の、さらに一部の課題の解決に絞った事で、やや窮屈なプロジェクトになってしまったとも感じている。計測技術を追求して、高温環境という条件で、どこまで本質を「見る」ことができるか、挑戦できる機会でもあったかと思うと、やや心残りがある。とはいえ、学問ベースが少しずつ異なる研究者が、情報を共有してディスカッションできたことは、大変有意義であった。古山チームとの連携も含め、できれば、今後も、このような枠組みを何らかの形で維持し、得られた無形の成果を継承していければと思っている。