

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－スペイン研究交流）

1. 研究課題名：「エネルギーの高効率生産を目指した電気化学デバイス材料としての新規ペロブスカイト酸化物の開発」
2. 研究期間：平成22年11月～平成26年3月
3. 支援額： 総額 18,700,000円
4. 主な参加研究者名：

日本

	氏名	所属	役職
研究代表者	今西誠之	三重大学大学院工学研究科	教授
研究者	島川祐一	京都大学化学研究所	教授
研究者	園山範之	名古屋工業大学	准教授
研究者	武田保雄	三重大学	参与
研究者	平野 敦	三重大学大学院工学研究科	助教
研究者	市川能也	京都大学化学研究所	特定助教
参加研究者 のべ 10 名			

スペイン

	氏名	所属	役職
研究代表者	Susana García Martín	マドリード コンプルテンス大学	Profesora Titular de Universidad
研究者	Miguel Ángel Alario Franco	マドリード コンプルテンス大学	Catedrático de Universidad
研究者	Emilio Morán Miguélez	マドリード コンプルテンス大学	Catedrático de Universidad
研究者	Juan Peña Martínez	マドリード コンプルテンス大学	Contratado Juan de la Cierva
研究者	Subakti Subakti	マドリード コンプルテンス大学	Becario de proyecto de C. E. E.
研究者	Flaviano García Alvarado	CEU サンパブロ大学	Catedrático
参加研究者 のべ 7 名			

5. 研究・交流の目的

低炭素化社会を実現するため電気エネルギーの生成と利用効率を高める高性能電池の必要性が高まっている。水素と酸素で発電し環境負荷が少なく発電効率の高い電池として期待される燃料電池および電気自動車や負荷平準に必要な高エネルギー密度の蓄電池の一つであるリチウム空気電池を対象とし、空気極に使用される触媒材料であるペロブスカイト酸化物の開発を行うことを目的とする。

日本側は主にこれらのデバイスの電気化学特性評価を担当し、スペイン側はペロブスカイト型酸化物の合成や結晶構造の解析を行う。機能と材料の研究を得意とする個々の組織が連携することで単一の組織では達成が難しい材料の開発を本研究交流の目的とする。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

・リチウム空気電池用ペロブスカイト触媒ペロブスカイト酸化物 ABO_3 の開発において、本研究では様々な種類の A, B の組み合わせを検討した。スペイングループにおいて粒子径が小さく、結晶性を高めた候補材料の合成と構造解析を行った。これらの材料は日本側に提供され、リチウム空気電池の空気極としての評価が行われた。使用する電解液に浸漬した場合の長期安定性と電気化学特性を検討した結果、A サイト元素に La と Ca、B サイト元素に Co と Fe を適用することで放電と充電の両方に優れた性能をもつ触媒が得られることを見出した。

・固体電解質燃料電池に用いる固体電解質の材料開発を行った。マグネシウムイオンをドーピングしたスカンジウム安定化ジルコニアは立方晶が室温で安定化され、中温度領域で優れた酸化物イオン導電性を示した。この特性はジルコニウムイオンよりわずかに大きいマグネシウムイオンを添加することにより格子が広がると同時に酸化物イオン欠損濃度が増加したことに起因することを明らかにした。

・上記のマグネシウムドーピングスカンジウム安定化ジルコニアは、相図が複雑に入り組んでいるため単一相の立方晶が得られていることを確認することが非常に難しい。スペイン側研究チームは、シンクロトロン放射光 X 線を線源とする回折測定と精密なリートベルト解析に経験を有しており、スペイン側の解析によって合成した試料が立方晶の単一相であることが明らかになった。

・酸化物イオン導電性を有する人工超格子薄膜やペロブスカイトおよびブラウンミレライト構造酸化物多結晶粉末を使った酸化物での低温酸化・還元による反応を進めてきた。日本側では、放射光 X 線と中性子による結晶構造から平均的な結晶構造解析を行ったが、スペインチームによる電子線回折と EELS による局所構造解析によって、局所構造と物性との相関を解明することができた。

・本共同研究は「電気化学デバイス」を目指した材料研究に焦点をあて研究を進めてきたが、対象としてきたペロブスカイト構造酸化物には磁性や電気伝導などの特性を示す関連物質も数多く見出された。スペインチームにはこのような材料合成と物性評価を中心とする固体化学研究に関して多くの知識と実績を持っており、本共同研究が契機となり、他の材料開発分野でも広く議論を進めることができた。

6-2 人的交流の成果

・スペインチームが来日した際に京都大学化学研究所で開催したセミナーでは、研究室の学生を含めた若手も多く参加した。特に、セミナーでは、日本側の若手研究者にも研究の紹介を兼ねた発表の機会を与え、スペイン側からも多くの質疑とともに、コメントをもらったことで、若手研究者には有用な機会となった。

また、島川がマドリード、コンプルテンス大学に訪問した際には、スペイン側の若手研究者とも多く議論する機会があり、彼らとは、その後の Gordon Research conferences や Materials Research Society meeting などの国際学会でも何度も会う機会があり、その後の交流に発展している。

・リチウム空気電池の触媒開発をテーマとした際に、コンプルテンス大学を訪問してチームの研究者全員を相手にディスカッションを行い、電池部材として必要な要件を見通した上で研究の方向を決定した。スペイン側は早い段階で材料の合成に着手し以後の交流につながっていった。

・日本側の博士後期課程に在学中の学生を1名、プロジェクトの予算によりマドリード大に短期滞在させる機会を得た。先方の博士課程の学生と一緒にペロブスカイト酸化物の合成を行うことにより、比表面積が大きなナノ粒子合成に関する技術とキャラクタリゼーション法である TEM 解析技術の習得を行った。

・共同研究相手先であるスペイン・マドリードコンプルテンス大学の Susan Garcia Martin 教授からは、本共同研究の終了に伴って新しい国際共同研究の打診があり、具体的にプロジェクトの申請が Martin 教授により行われた。また、Martin 教授の研究室のポストドクターを本年後期より受入れの予定である。

7. 主な論文発表・特許等

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	K. Hirai, D. Kan, R. Aso, H. Kurata, and Y. Shimakawa, "Anisotropic in-plane lattice strain relaxation in brownmillerite SrFeO _{2.5} epitaxial thin films", J. Appl. Phys., 114, 053514/1-6 (2013).	
論文	K. Matsumoto, D. Kan, N. Ichikawa, S. Hosokawa, H. Kageyama, and Y. Shimakawa, "Oxygen Incorporation into Infinite-Layer Structure AFeO ₂ (A = Sr, Ca)", Chem. Lett., 42, 732-734(2013).	
論文	Y. Shimakawa, "Reduction and Oxidation of Transition-Metal Oxide Thin Films: Solid State Chemistry with Epitaxially Grown Thin Films", Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 299-311 (2013).	
論文	H. Ohkuma, I. Uechi, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Imanishi, Stability of carbon electrodes for aqueous lithium-air secondary batteries, J. Power Sources, 245, 947-952 (2013).	
論文	H. Ohkuma, I. Uechi, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, Carbon electrode with perovskite-oxide catalyst for aqueous electrolyte lithium-air secondary batteries, J. Power Sources, 223, 319-324 (2013).	