

国際共同研究事業
国際共同研究教育パートナーシッププログラム
平成30年度実施報告書

平成31年3月31日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者

所属機関・部局 九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

(ふりがな)

(いしはら たつみ)

職・氏名 教授・石原 達己

1. 事業名 国際共同研究事業国際共同研究教育パートナーシッププログラム
2. 研究課題名 (和文) 化学燃料製造における活性な材料・界面の計算材料工学による設計
(英文) Integrated Computational Materials Engineering for Active Materials and
Interfaces in Chemical Fuel Production
3. 共同研究実施期間 (全採用期間)
平成27年11月16日 ~ 平成32年11月15日 (5年0ヶ月)
4. 研究参加者 (代表者を含む)
(1) 日本側参加者 9名 (2) 米国側参加者 16名
5. 主要な物品購入状況 (単価 (一品又は一組) 若しくは一式の価格が 50 万円以上のものを購入した場合は

記載)

物品名	仕様 型・性能等	数量	単価(円)	金額(円)	設置研究機関名

備考：本事業の委託費と他の経費とを合算使用する際は、合算使用した旨を備考欄に記載した上で、金額は本事業の委託費によるもののみ計上してください。

8. 研究実施状況

※ 申請書の内容及び当該年度実施計画書の「5. 本年度実施計画の概要」と対応させつつ、当該年度の研究の実施状況を簡潔に日本語にて記入してください。

研究項目 A は、プロトン伝導性および酸化物イオン伝導性の新規電解質の開発を主たるテーマとしているが、九州大学とカリフォルニア大学バークレー校の共同研究においては、ランタンガレート系酸化物のエピタキシャル成長薄膜により、内部に引っ張りおよび圧縮の応力を導入した薄膜試料の作製および評価が行われた。その結果、引っ張り応力が生じている場合に導電率の上昇が観測され、応力がイオン伝導性の向上に寄与することを例証できた。この結果について、イリノイ大学においては第一原理計算が実施され、結晶内の GaO₆ 八面体の回転による導電率の向上の機構が示唆された。また、九州大学とイリノイ大学の共同研究においては、プロトン伝導性酸化物のプロトン伝導性の起源である水和現象に関する第一計算が試みられ、プロトン伝導性材料では水和エンタルピーが負となり、それが結晶構造ではなくおもに化学組成によって影響されることが明らかにされた。また、高イオン伝導のための界面の設計に関して、九州大学においてイオン伝導性酸化物と金属との界面が検討され、金属との界面に生じる空間電荷層がイオン伝導性に影響を与える場合と与えない場合があることを突き止めた。これについては、今後イリノイ大学と協力して第一原理計算を進める予定である。

研究項目 B は、新規電極の開発を扱う。Sr(Ti, Fe)O₃ 系材料の空気極への適用がイリノイ大学により検討され、実験的には Fe の含有量が多いほど電極抵抗が小さくなることを示すとともに、第一原理計算により、結晶構造的にはペロブスカイト型構造—ブラウンミラライト構造の間の転移およびそれに伴う電子構造の変化が電極抵抗と関連付けられることが示された。また、本系における酸化物イオンの伝導性は、電子伝導の方が高いため実験的に測定することは困難であるが、イリノイ大学により開発された原子拡散計算ソフトウェア「Onsager」を用いた検討が行われ、Fe の含有量が大きいほど酸素の化学拡散係数が大きくなることが示された。これらの結果について、同材料の薄膜の光学特性の測定がイリノイ大学および九州大学において実施され、Fe の +3 価—+4 価の間の価数変化に関連することが示された。これらの結果に関連して、ノースウェスタン大学では同材料への Co の部分置換が試みられ、Co の置換により電極抵抗が低減されることが実験的に明らかにされた。

ルドレスデン・ポッパー相である LaNiO₄ および PrNiO₄ 相についての第一原理計算が九州大学において実施され、前者の場合には表面が La で終端されていること、および、La が酸素の酸化還元に関わっていることが明らかにされた。また、Pr を含む場合にも同様な傾向を観測したが、スピン分極の影響により表面反応が複雑化するため、今後さらなる検討を進める。

研究項目 C は劣化を扱う。(La, Sr) (Fe, Co) O₃ (LSCF) 電極の劣化がノースウェスタン大学によって検討され、劣化の挙動が作動温度によって異なることが明らかにされた。すなわち、650℃作動時においては、電流密度の増大とともに劣化速度が上昇するが、750℃作動においては劣化そのものが小さいだけでなく、劣化速度が電流密度には依存しなかった。今後、第一原理計算によるその機構解明を行う。

米国 NSF 側 PIRE プログラムの活動の一環としてこれまでに引き続き、x-FU(s) ION プログラムにより米国側大学の学部学生の交換留学を九州大学に受け入れた（平成 30 年 6 月-8 月）。イリノイ大学から 5 名、カリフ

オルニア大学から1名、計6名の学生を九州大学の各研究室に受け入れ実験研究を実施した。また、工学・文化の他面における日本の紹介を行い、昨年引き続き、三菱重工業総合研究所を見学した。

米国 NSF によるサイトビジットが9月24日および25日に実施され、九州大学からは松本および Staykov・藤崎が出席し、共同研究の成果発表を行った。日米間の月例ミーティングを月に一度の頻度で開催した（日本時間で朝の8:30より実施）。全体打ち合わせと各研究者の報告を行い、研究テーマや進捗状況の共有を図った。

また、9月11日-9月13日、3日間、福岡市・西新プラザにおいて第五回 Solid-state Chemistry & Ionics へ参加し情報収集を行った。

9. 研究発表（平成30年度の研究成果）

【雑誌論文】 計(22)件 うち査読付論文 計(22)件

通番	共著の有無*	著者名	論文標題			
		A. Staykov, S. Fukumori, K. Yoshizawa, K. Sato, T. Ishihara, J. Kilner	Interaction of SrO-terminated SrTiO ₃ surface with oxygen, carbon dioxide, and water			
1	有	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Journal of Materials Chemistry A	有	45	2 0 1 8	22662-22672
2	有	著者名	論文標題			
		J. Wu, K. Fujii, M. Yashima, A. Staykov, T. Akbay, T. Ishihara, J.A. Kilner.	A systematic evaluation of the role of lanthanide elements in functional complex oxides; implications for energy conversion devices			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Journal of Materials Chemistry A	有	25	2 0 1 8	6474-6482
3	有	著者名	論文標題			
		A Staykov, H Tellez, J Druce, J Wu, T Ishihara, J Kilner	Electronic properties and surface reactivity of SrO-terminated SrTiO ₃ and SrO-terminated iron-doped SrTiO ₃			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Science and Technology of Advanced Materials	有	140	2 0 1 8	6474-6482
4	有	著者名	論文標題			
		Yang, Yang. Culpitt, Tanner. Tao, Zhen. Hammes-Schiffer, Sharon	Stability conditions and local minima in multicomponent Hartree-Fock and density functional theory			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Journal of Chemical Physics	有	149	2 0 1 8	84105
5	有	著者名	論文標題			
		Yang, Yang. Culpitt, Tanner. Hammes-Schiffer, Sharon	Multicomponent Time-Dependent Density Functional Theory: Proton and Electron Excitation Energies			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Journal of Physical Chemistry Letters	有	9	2 0 1 8	1765-1770
6	有	著者名	論文標題			
		J. Railsback and S.A. Barnett,	Multicomponent Time-Dependent Density Functional Theory: Proton and Electron Excitation Energies			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Journal of Physical Chemistry Letters	有	9	2 0 1 8	1765-1770

7	有	著者名	論文標題			
		Namhoon Kim, Nicola H. Perry, Elif Ertekin.	Performance and stability of La ₂ NiO ₄ -infiltrated La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃ oxygen electrodes during current switched life testing			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Journal of Power Sources	有	395	2 0 1 8	1-7
8	有	著者名	論文標題			
		Nicola H. Perry, Namhoon Kim, Elif Ertekin, and Harry Tuller.	Atomic Modeling and Electronic Structure of Mixed Ionic-Electronic Conductor SrTi _{1-x} Fe _x O _{3-x/2+δ} Considered as a Mixture of SrTiO ₃ and Sr ₂ Fe ₂ O ₅			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Chemistry of Materials	有	31	2 0 1 8	233-243
9	有	著者名	論文標題			
		J. C. Agar, Y. Cao, B. Naul, S. Pandya, S. van der Walt, A. I. Luo, J. T. Maher, A. R. Damodaran, N.	Origins and Control of Optical Absorption in a Nondilute Oxide Solid Solution: Sr(Ti,Fe)O _{3-x} Perovskite Case Study			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Chem. Mater.	有	31	2 0 1 8	1030-1041
10	有	著者名	論文標題			
		R. Xu, R. Gao, S. E. Reyes-Lillo, S. Saremi, Y. Dong, H. Lu, Z. Chen, X. Lu, Y. Qi, S.-L. Hsu, A. R.	Machine detection of enhanced electromechanical energy conversion in PbZr _{0.2} Ti _{0.8} O ₃ - λ thin films			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Adv. Mater.	有	30	2 0 1 8	1800701
11	有	著者名	論文標題			
		L. R. Dedon, Z. Chen, R. Gao, Y. Qi, E. Arenholz, L. W. Martin	Reducing coercive-field scaling in ferroelectric thin			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		ACS Appl. Mater. Inter.	有	12	2 0 1 8	4736-4743
12	有	著者名	論文標題			
		S. Pandya, J. Wilbur, J. Kim, R. Gao, A. Dasgupta, C. Dames, L. W. Martin	Strain-driven phase competition near			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		ACS Appl. Mater. Inter.	有	10	2 0 1 8	14914-14921
13	有	著者名	論文標題			
		S. Pandya, J. Wilbur, J. Kim, R. Gao, A. Dasgupta, C. Dames, L. W. Martin	Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Nature Materials	有	17	2 0 1 8	432-438
14	有	著者名	論文標題			
		S. Saremi, A. Dasgupta, R. Gao, L. W. Martin	New facets for the role of defects in ceramics			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Am. Ceram. Soc. Bull.	有	97	2 0 1 8	16-23
15	有	著者名	論文標題			
		S. Saremi, R. Xu, L. R. Dedon, L. W. Martin,	Electronic transport and ferroelectric switching in ionbombarded, defected-engineered BiFeO ₃ thin films			

		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Adv. Mater. Inter.	有	5	2 0 1 8	1700991
16	有	著者名	論文標題			
		Y. Yang, T. Culpitt, and S. Hammes-Schiffer	Multicomponent time-dependent density functional theory: Proton and electron excitation energies			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		J. Phys. Chem. Lett.	有	9	2 0 1 8	1765-1770
17	有	著者名	論文標題			
		Y. Jing, H. Matsumoto and N. R. Aluru	Mechanistic Insights into Hydration of Solid Oxides			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Chemistry of Materials	有	30	2 0 1 8	138-144
18	有	著者名	論文標題			
		Kara Kearney*, Ashwathi I. Iyer*, Angus Rockett, Aleksandar Staykov, and Elif Ertekin,	Multiscale Computational Design of Functionalized Photocathodes for H ₂ Generation			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		J. Am. Chem. Soc.	有	140	2 0 1 8	50-53
19	有	著者名	論文標題			
		Ashwathi I. Iyer, Kara Kearney, Shohei Wakayama, Hiroto Odoi, and Elif Ertekin,	Design strategy for the Molecular Functionalization of Semiconductor Photoelectrodes: A Case Study of p-Si(111) Photocathodes for H ₂ Generation			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Langmuir,	有	34	2 0 1 8	2959-2966
20	有	著者名	論文標題			
		Shintaro Ida, Kenta Sato, Tetsuya Nagata, Hidehisa Hagiwara, Motonori Watanabe, Namhoon Kim, Yoshihito Shiota, Michio Koinuma, Sakae Takenaka, Takaki Sakai, Elif Ertekin, and	A Cocatalyst that Stabilizes a Hydride Intermediate during Photocatalytic Hydrogen Evolution over a Rhodium-Doped TiO ₂ Nanosheet			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Angewandte Chemie	有	57	2 0 1 8	9073-9077
21	有	著者名	論文標題			
		Ryan T. Pekarek, Kara Kearney, Benjamin M. Simon, Elif Ertekin, Angus A. Rockett, and Michael J. Rose.	Identifying Charge Transfer Mechanisms across Semiconductor Heterostructures via Surface Dipole Modulation and Multiscale Modeling			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		J. Am. Chem. Soc	有	140 (41)	2 0 1 8	13223-13232
22	有	著者名	論文標題			
		Kara Kearney, Gabseok Sao, Toshinori Matsushima, Chihaya Adachi, Elif Ertekin, and Angus Rockett.	Computational Analysis of the Interplay between Deep Level Traps and Perovskite Solar Cell Efficiency			
		雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
		Am. Chem. Soc.	有	140 (46),	2 0 1 8	15655-15660

【学会発表】計（6）件 うち招待講演 計（4）件

通番	発表者名	発表標題		
1	Vincent Thoréton, Matthew Niania, John Druce, Tatsumi Ishihara, John Kilner	Influence of steam and CO ₂ on oxygen transport kinetics and surface chemistry of La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}		
	学会等名	発表年月日	発表場所	
	EMRS Spring meeting	2018/6/18	Strasbourg, France	
2	Vincent Thoréton, John Druce, Tatsumi Ishihara, John Kilner	Influence of H ₂ O and CO ₂ on the surface composition and oxygen exchange kinetics of IT-SOC air electrodes		
	学会等名	発表年月日	発表場所	
	13th EUROPEAN SOFC & SOE FORUM 2018	2018/7/3	Luzern, Switzerland	
3	(invited) Scott A Barnett,	High-Efficiency Electrical Energy Storage Using Reversible Solid Oxide Cells		
	学会等名	発表年月日	発表場所	
	Materials Day 2018	2018年 8月 26日	Boston University, USA	
4	(invited) Scott A Barnett,	High-Efficiency Electrical Energy Storage Using Reversible Solid Oxide Cells		
	学会等名	発表年月日	発表場所	
	Chinese Academy of Engineering symposium	2018年 9月 20日	Shanghai, China	
5	(invited) Nicola H. Perry	Crystallinity and Microstructure Effects on Oxygen Surface Exchange Kinetics of Mixed Conducting Oxides,		
	学会等名	発表年月日	発表場所	
	MS&T Conference	2018年 10月	Columbus, OH, U.S.A	
6	(invited) Nicola H. Perry	Tailoring of surface exchange kinetics and associated expansion in mixed conducting perovskite oxides		
	学会等名	発表年月日	発表場所	
	Solid State Electrochemistry Workshop for Energy Storage and Conversion	2018年 11月	Hamburg, Germany	

【図書】計（0）件

通番	共著の有無*	著者名		出版社	
		書名	発行年	総ページ数	

*相手国研究代表者との共著がある場合は○、相手国研究代表者との共著であり論文内に事業名を明記している場合は◎と記入した上で、明記されている箇所（頁、巻頭、巻末等）を記入。

*足りない場合は適宜行を追加して下さい。