

令和元年度 研究拠点形成事業(A. 先端拠点形成型)
中間評価資料(進捗状況報告書)

1. 概要

研究交流課題名 (和文)	高速イオン輸送のための固体界面科学に関する国際連携拠点形成		
日本側拠点機関名	九州大学		
コーディネーター 所属部局・職名・氏名	カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授・松本広重		
相手国側	国名	拠点機関名	コーディネーター所属部局・職名・氏名
	英国	Imperial College London	Faculty of Engineering・Professor・ KILNER John Anthony
	スイス	Paul Scherrer Institut	Material Group・Head of Group・LIPPERT Thomas
	米国	Massachusetts Institute of Technology	School of Engineering・Associate Professor・YILDIZ Bilge

2. 研究交流目標

申請時に計画した目標と現時点における達成度について記入してください。

○申請時の研究交流目標

イオン伝導性固体酸化物の界面 (Solid oxide interfaces) の構造・機能の解明を課題として、高速イオン輸送の実現を目指した国際研究交流を行う。今後のエネルギー社会において中心的な役割を果たす固体酸化物燃料電池や水蒸気電解、全固体電池に供するエネルギー材料科学に関する拠点形成を目指す。

『界面』は固体内の陽イオン・陰イオンの輸送の障害となる。エネルギー変換デバイスのパフォーマンスを律速する。しかし、界面の組成や構造がイオン輸送に与える影響は体系的には全く理解されていない。界面や表面の組成や構造の基本的な理解を先進的な実験・理論的テクニックによって明らかにし、材料中のイオンの輸送への影響や加速の可能性を明らかにすることが研究目標である。

これまでに築いてきた協力関係、および、イオン伝導性固体界面の分析・実験研究の先進性の観点からヨーロッパおよび米国の3機関をパートナーとして選択した。それぞれ特徴のある世界的に一線級の分析装置と材料の合成・実験施設を備え、その強力な連携により上記の複雑で難しいゴールの達成に挑む。

九州大学、特に WPI 拠点であるカーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I2CNER) が日本側の拠点となり本研究交流を実施する。若手研究者を派遣、滞在させる形で共同研究を進め、多機関での実験を体系的に行うことにより、共同研究の効率よい進捗とともに、若手研究者の国際的な経験と研究スキルの育成を図り、かつ、プロジェクト終了後の若手人材を主体とした国際研究拠点の形成を研究交流の目標とする。

○目標に対する達成度とその理由

上記目標に対する2カ年分の計画について、

- 十分に達成された
- 概ね達成された
- ある程度達成された
- ほとんど達成されなかった

【理由】

固体酸化物燃料電池・水蒸気電解、全固体電池に関する界面の寄与を明らかにすることを研究主題として国際研究連携拠点を形成するという本事業の目的に対して、参加研究機関の国際的な連携により高いレベルの研究成果を得るとともに、論文・国際会議の形で国際共著の公表を多数行うに至っている。これらの成果は、事業開始当初の研究ビジョン・計画に加えて、参加研究機関によるワークショップ・内部会議による意見交換を契機として生じた発展的共同研究にも基づいており、本事業の国際連携が有効に働いた結果であると言える。結果として、当該主題に関する研究コンソーシアムが形成されている。さらに、国際連携は、博士課程学生・学術研究員などの若手研究者が主体的に取り組む形で実施され、研究コンソーシアムが若手研究者により主体的かつ機動的・柔軟に運用されている状況が確立されつつある。

3. これまでの研究交流活動の進捗状況

(1)これまで(平成31年3月末まで)の研究交流活動について、「共同研究」、「セミナー」及び「研究者交流」の交流の形態ごとに、派遣及び受入の概要を記入してください。※各年度における派遣及び受入実績については、「中間評価資料(経費関係調書)」に記入してください。

○共同研究

【概要】

固体酸化物燃料電池や水蒸気電解、全固体電池に関連するイオン伝導性固体酸化物の界面研究対象として、いくつかの典型的な電極材料および電解質材料を選定し、その界面構造・機能の解明を研究目標として、九州大学、東京工業大学、インペリアル・カレッジ・ロンドン(ILC)、ポールシェラー研究所(MIT)、マサチューセッツ工科大学(MIT)の参加研究機関による共同研究を実施した。それぞれの機関が得意とする手法を持ち寄り、討議および研究交流を行うことで、機関単独では到達できない研究成果を得るとともに、それらの過程を通じて研究拠点(コンソーシアム)を形成することを目指した。

参加研究機関における連携研究を進めるため、若手研究者を日本側から海外拠点に派遣し(平成 29 年度は学術研究員 3 名、博士課程学生 2 名、平成 30 年度は学術研究員 3 名、博士課程学生 1 名)、現地における研究の実施を図った。また、海外研究者を日本側機関(九大および東工大)に受け入れを行った。

学術研究員および博士課程学生等、若手研究者に、参加研究機関間の討議に積極的に参加を促すとともに、日本と海外相手国とのお互いの研究交流にも若手研究者を動員すること、国際共著論文・会議発表を積極的に進め、若手研究者の国際研究交流のスキルアップを図るとともに、上記の研究コンソーシアムが若手の研究者が主体となって運営される状況を目指した。

まだそれほど大きな広がりを持たない「イオン伝導性固体の界面の研究」を進めるために、セミナー開催においては、当該テーマに関する研究者を集め、情報の共有を図るとともに、本コンソーシアムの周知を図った。また、参加メンバーによる全体会議を同時に開催し、研究の方針・計画・成果の共有を図った。

これらの国際研究交流にかかる費用に関しては、ILC が EPRC から Core-to-Core のファンドを獲得しているほか、PSI および MIT に関しても国際研究交流に支出可能なファンドを獲得し、日本側は本事業経費を用いて、効率よく研究交流を実施している。

○セミナー

	平成29年度	平成30年度
国内開催	2回	1回
海外開催	0回	1回
合計	2回	2回

【概要】

平成 29 年度は国内において 2 回、平成 30 年度は国内および国外において 1 回ずつセミナーを開催した。

平成 29 年度の第 1 回セミナーを福岡にて開催した。スタートアップの目的のほか、日本国内で本事業の主テーマである「界面イオニクス」に関連する研究者の講演を集め、当該テーマの重要性を認識するとともに、事業参加メンバー、講演者、聴講者の間での情報共有を図った。

平成 29 年度の第 2 回セミナーは福岡において開催し、主に「界面イオニクス」に関連する研究者の講演を集め、当該テーマに関するこれまでの知識の共有を図った。本セミナーにおける交流を契機として、Horizon2020 に基づく国際共同研究が開始されるに至っている。

平成 30 年度の第 1 回セミナーは、スイスにて開催した。このセミナーにおいては PSI を中心とする様々な先端的測定法に関する講演を集め、本事業の推進に役立つ測定法、研究トピックスの共有を図り。これを契機として、九州大学と PSI の共同研究による放射光施設を用いた測定が始まっている。

平成 30 年度の第 2 回は東京において開催した。事業内の連携研究が進んだこの時点において、特に酸素の界面反応と拡散、粒界の分析法の重要性に着目し、これらのトピックスに関する研究講演を集めた。

以上の 4 回のセミナーにおいては、一貫して「界面イオニクス」に関連する講演を集めた内容となっており、事業参加者にとっては情報収集および現在取り組んでいる研究やその方向性を認識するのに非常に役立った。一方、講演者および聴講者には、本事業の取り組みをアピールする機会となり、セミナー講演者と事業参加者との間で新たな国際共同研究が開始されるなど、本事業参加機関を超えた研究連携への発展につながっている。

○研究者交流

【概要】

研究者交流は、学術研究員および大学院生の若手研究者の派遣および受け入れ、および、セミナーに合わせて開催した事業参加者による全体会議の実施により行った。

若手研究者の派遣および受け入れの目的の一つは、連携研究を効率よく進め、単独では得られない研究成果を挙げることにあるが、若手育成の面からはその国際的研究連携のスキルアップとネットワーキングである。そのため、若手研究者が複数の研究機関において研究に取り組むことにより、参加研究機関における連携研究を進める様態をめざすこととし、若手研究者を日本側から海外拠点に派遣し(平成 29 年度は学術研究員 3 名、博士課程学生 2 名、平成 30 年度は学術研究員 3 名、博士課程学生 1 名)、現地における研究の実施を図った。また、海外研究者を日本側機関(九大および東工大)に受け入れを行った。

学術研究員および博士課程学生等、若手研究者に、参加研究機関間の討議に積極的に参加を促すとともに、日本と海外相手国とのお互いの研究交流にも若手研究者を動員すること、国際共著論文・会議発表を積極的に進め、若手研究者の国際研究交流のスキルアップを図るとともに、上記の研究コンソーシアムが若手の研究者が主体となって運営される状況を目指した。

(2)(1)の研究交流活動を通じて、申請時の計画がどの程度進展したか、以下の観点から記入してください。

○日本側拠点機関及び相手国拠点機関の交流によってえられた、世界的水準の国際研究交流拠点となりうるような学術的価値の高い成果

本事業におけるこれまでの国際連携研究により、固体酸化物燃料電池・水蒸気電解および全固体電池に関連する電極材料、電解質材料における表面・界面での元素の偏析や応力・ひずみ等の表面構造、異常価数、などこれまでに知られていなかった現象・物性が明らかになった。これらの成果は本事業におけるワークショップ・会議および日常の頻繁なコミュニケーションから得られたものであり、機関が単独では得られない成果や知見を生み出し、それらを共有することで新たなチャレンジが見つかり、それらが国際共著の論文や国際会議発表の形で外部のコミュニティーに発信されるという流れでコンソーシアムが形成されてきていることを強調したい。具体的な成果は以下のようである。

●ランタン含有空気・水蒸気極の表面に関する研究

空気・水蒸気極として常用されるランタン・ストロンチウム・コバルト酸化物(LSC)に関して、九大ーインペリアル・カレッジ・ロンドン(ICL)の低エネルギーイオン散乱(LEIS)を用いた研究により、表面におけるストロンチウム(Sr)の偏析およびこれまで知られていなかったランタン(La)の偏析を明らかにした。また、密度汎関数法(DFT)による計算実験から、形式価数+3のLaが常識よりもはるかに低いほぼ+2の原子価を取っており、このことが電極反応に強く関わっていることを明らかにした。

同材料が東工大に提供され、放射光測定による電子密度解析が実施され、Laの価数が実際に+2価に近いことが実証できた。

以上の成果は、国際共著論文(論文リスト No.3、14、15)および国際共著1件を含む多数の口頭発表につながっている。

●新規酸化物イオン伝導性材料のバルク・表面に関する研究

東工大において見いだした新規酸化物イオン伝導体 BaInGdO4 について、表面の性質という本事業の観点から ICL との共同により表面交換反応の係数測定を同位体拡散という手法を使って決定した。本共同研究は、東工大から ICL に博士課程学生が派遣される形で実施され、若手の連携への積極的な関与が図られ、また、イオン伝導性材料の分野で最も権威のある固体イオニクス国際会議(2019年6月、韓国)で国際共著の形で発表されている。

●表面交換反応への湿度の効果

空気・水蒸気極として常用されるランタン・ストロンチウム・コバルト・鉄酸化物(LSCF)に関して、九大ーICLの同位体交換反応と二次イオン質量分析(SIMS)を用いた研究により、LSCFの表面交換反応速度だけでなく酸素のバルク拡散が水蒸気の下で飛躍的に増加するという従来の常識では考えられない現象を突き止めた。本現象は、その原因も含めて不明な点も多いが、九大、ICLの若手研究者の共同研究の成果であり、今後、その全容の解明に関する検討を平成31年度に計画する。

●蛍石型酸化物イオン伝導体の粒界構造の研究

現在、SOFCの中心的な電解質材料として用いられているイットリア安定化ジルコニア(YSZ)やドープセリアの粒界構造に焦点を当てた研究が、九州大学ーポールシェラー研究所(PSI)の共同で実施された、まず、YSZ/ドープセリアの粒界構造が分子動力学シミュレーションおよびDFT計算によりモデル化され、同粒界の構造モデルを提案することに成功し、その結果、粒界に生じる局所ひずみ/応力や粒界におけるセリウム

の異常な酸化状態が判明した。この成果は、国際共著論文として投稿中であり、また、1 件の国際会議発表（招待講演）につながった。

九州大学では、ここで計算的に得た粒界の構造モデルに関して、**透過電子顕微鏡(TEM)および TEM 像のシミュレータを用いた検証**を行っている。まだ、確定結果は得られていないが、ここに示した計算シミュレーションと TEM・シミュレータの連携による粒界構造モデルの構築は、本事業の中心的なテーマとして重要であり、幅広い材料に波及する可能性を持っている。

●**プロトン伝導性電極のプロトン溶解量に関する研究**

プロトン伝導性酸化物の SOFC・SOEC に適用できる空気極材料の開発が活発化しているが、九州大学－ICL の共同研究により、その界面を探る上で重要なプロトン溶解量の測定について、**従来の重量分析による不確定性を配した飛行時間二次イオン質量分析(ToF-SIMS)および三重水素(トリチウム)のラジオグラフィーによる定量に成功した**。本成果は、国際共著の論文 1 報(論文リスト No.13)および固体イオニクス国際会議(2019 年 6 月、韓国)で国際共著の形で発表されている。

●**光インピーダンス法－新たな粒界応答測定の開発**

平成 30 年度に東京で行った全体会議において提起された「**金属／酸化物ヘテロ界面の重要性**」を探るため、九州大学－MIT の共同研究により、従来、電気化学的に調べられていたインピーダンス解析を材料の半導性に着目した光インピーダンスに発展させる検討を開始した。必要な測定装置の構築に至っており、国際共著 3 件を含む国際会議発表につながっている。

●**全固体電池用電解質材料の粒界に関する検討**

ICL と MIT は共同で、リチウム電池の全固体化に向けた電解質候補材料である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ガーネットと層状 LiMO_2 カソードを用いた固体電池用の電極/電解質界面の研究に取り組んでいる。界面を調べるため、パルスセーザー体積法(PLD)および SIMS、LEIS、in-situ X 線光電子分光(XPS)を組み合わせた高度分析を実施した結果、**プロセスの過程で水分の不完全な制御により不純物相が生成すること、および、カソード／電解質界面における物質拡散が実験的に明らかになり、このことが電気化学的挙動の低下をもたらす二次相の形成と関連していることを究明した。**

○**研究交流活動の成果から発生した波及効果**

波及効果の一つは、事業参加メンバー、セミナー講演者・参加者らの間の交流の増大と新たな共同研究への発展である。本事業は、燃料電池・水蒸気電解、全固体電池への応用を目指してその基礎となる「**界面イオニクス**」を扱うものであるが、出口デバイスの高性能化、あるいは、新規デバイスへの応用を含め、**新たな共同研究が芽生え、さらに EU の eCO2、Concert (Horizon2020) の国際共同研究のファンド獲得および研究進捗**につながった（平成 29 年度のセミナーが契機となっている）。

東工大－ICL との共同研究のアウトカムとして、平成 29 年度に福岡で開催したセミナーを機に、英国の中性子科学研究施設である ISIS において、スポレーション (Spallation 核破碎型) 中性子を用いた全散乱実験に関する 4 日間のビームタイム (£76,000 相当) が採択された。今後、大きな成果が期待できる。

国内研究コミュニティとの交流も進められており、日本固体イオニクス学会においては、本プロジェクトによりある程度のエビデンスを確立した上で、本テーマに関連した部会形成を行っていく計画であり、活動の一環として、同学会が主催する平成 31 年の固体イオニクス討論会においては、本テーマに関するセッションが国際セッションとして設けられる予定である。

○**若手研究者育成への貢献**

・若手研究者が身につけるべき能力・資質等の向上に資する育成プログラムの実施及びその効果

本事業における研究交流は、

①参加機関が参加する全体会議における研究討議

②国内・外参加機関間の学術研究員および大学院生の若手研究者の派遣および受け入れによる所属期間外での研究の実施

の繰り返しにより進めている。すなわち、開始当初日本で行ったスタートアップ会議を皮切りに、①により研究方針や研究進捗および成果の共有は全メンバーで行い、②により所属機関での活動に加えて、所属機関以外の参加機関における実験的活動を若手研究者が担っている。具体的には、若手研究者を日本側から海外拠点に派遣し（平成 29 年度は学術研究員 3 名、博士課程学生 2 名、平成 30 年度は学術研究員 3 名、博士課程学生 1 名）、現地において研究を実施している。また、海外研究者を日本側機関（九大および東工大）に受け入れを行っている。このスキームはまず、研究交流の進捗に最も効果的であると考えられる一方、若手研究者の育成の面からは、自身の研究室を普段の研究活動の範囲とするのがもっぱらである特に日本の研究者が、その境界を越えて、特に研究の面でも文化的な面でも慣習の異なる海外においてそれらに適応して研究を進めるという能力・資質の向上を企図している。結果として、まず、国際共著の論文・国際会議発表につながっていることは、若手研究者がこのようなプログラムから能力・資質向上を得ていることを示している。加えて、異なる国において実際に一定期間（1～3 ヶ月）生活をする中で、言語、文化的慣習の体得は研究以外にも重要なスキルとなるが、このような面の育成も合わせて図ることを企図しており、結果として国際感覚に優れた若手研究者の育成につながっている。また、①の全体会議、あるいは、参加機関間のコミュニケーションにおいても、若手研究者の積極的な関与を求め、結果として、本事業における国際連携研究が若手研究者を中心として動く様態が確立されつつある。

・次世代の中核を担う若手研究者が、交流相手国との研究ネットワークを構築したか

2 カ年の本事業の実施の結果、複数の参加機関にまたがった研究活動および成果発表が若手研究者により行われており、また、全体会議等の参加研究機関間の討議にも若手研究者が積極的に参加しており、本研究にかか
るコンソーシアムが若手の研究者が主体となって運営される状況が確立できている。すなわち、若手研究者の交
流相手国とのネットワークが結ばれていることを示しており、若手研究者のその将来にとっての大きな財産となっ
ている。そのアウトカムの一つの形として、本事業に参加している若手研究者が、海外での研究を目指すあるいは実際に移動する例が出始めている。これは、本研究交流を含め若手研究者の成長が他に認められた結果であり、本事業から見れば国際的頭脳循環にも貢献していると言える。その際も、若手研究者は事業期間内のみならず終了後も本国際研究連携への参加を希望しており、本事業にとっても若手研究者にとっても本コンソーシアムのネットワークは強固になるだけでなく拡大している。