

異物を加えず電界によりイオン伝導性 セラミックスを強化

岡山大学 学術研究院環境生命自然科学学域
(工) 応用化学講座

教授 岸本 昭

2025年7月15日

従来技術とその問題点

酸化物イオン伝導性を示す固体電解質は、高温酸化物燃料電池（SOFC）、自動車排ガス用酸素センサー、高温水蒸気水電解（SOEC）などに用いられている。

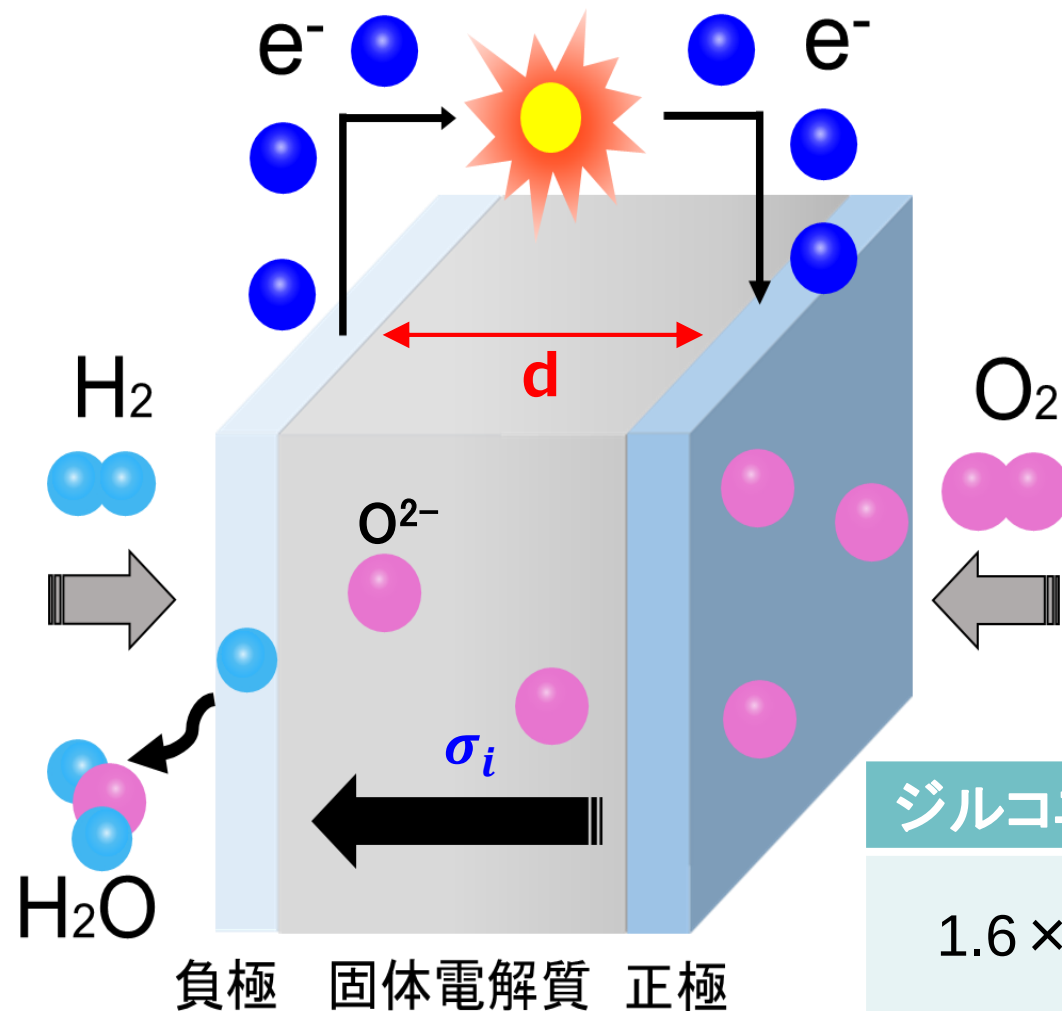
ある組成の固体電解質の厚みを薄くすると
オーム損が減り、エネルギー効率が上がるが
組み立て時の突発的な外力により破損→薄層化に限界。

SOFCの抵抗損失低減にむけて

SOFC(固体酸化物形燃料電池)



- 高発電効率
- クリーンなエネルギーシステム



固体電解質による抵抗損失

$$r \propto \frac{d}{\sigma_i}$$

σ_i : 増大
 d : 減少

σ_i : イオン導電率 ($1/\Omega m$)

d : 電解質幅 (m) r : 抵抗値 (Ω)

➡ 低強度による組み立て時の破壊

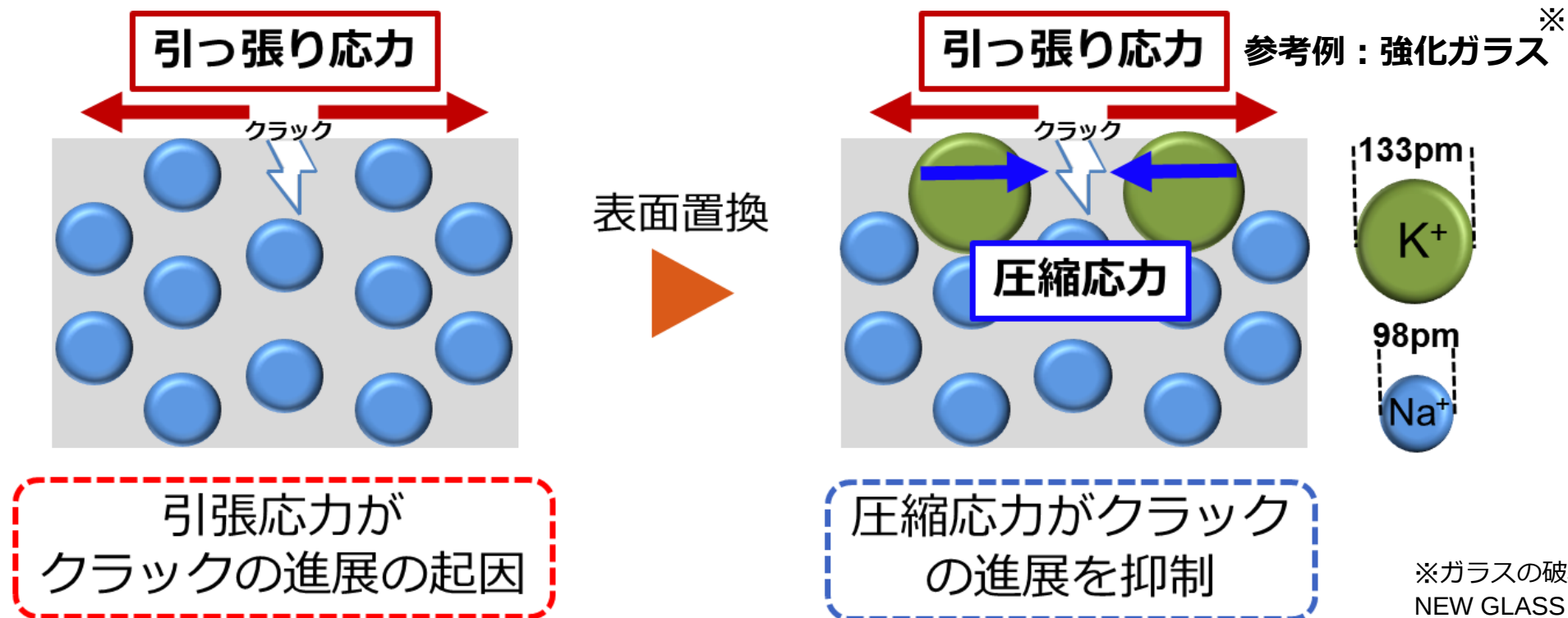
ジルコニア系	特性	セリア系
1.6×10^{-1}	イオン導電率 (σ_i) (S/cm) (800°C)	$3.0 \sim 1.7 \times 10^{-1}$
250	機械的強度 (σ_f)	150

電解質の機械的強度向上が抵抗損失を実現

強度向上例（化学強化）

化学強化

イオン半径の大きなもので置換することで強度を向上



※ガラスの破壊の科学.山本哲
NEW GLASS Vol.23No.32008

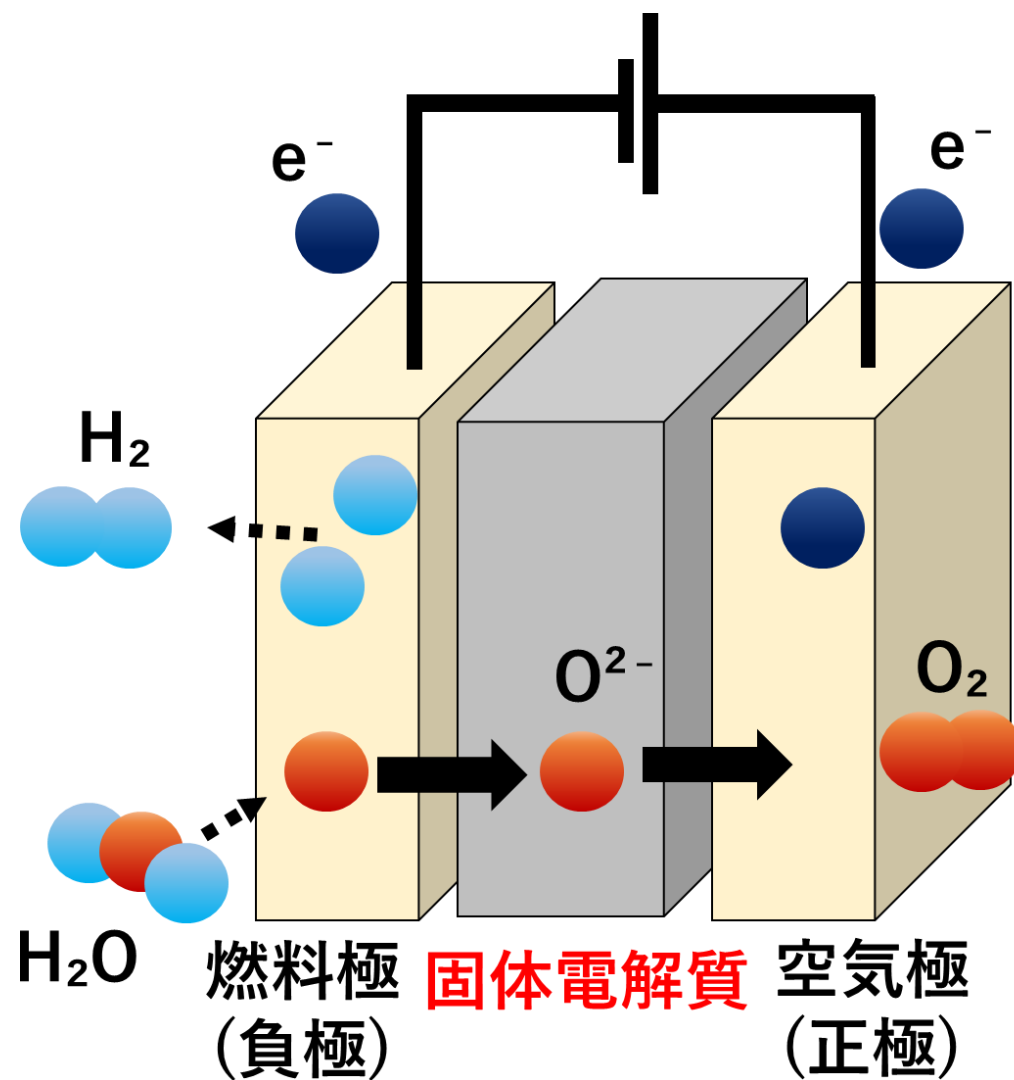
イオン半径の大きいKイオン置換により
表面圧縮層の形成により機械的強度が向上

○²-伝導体で同様な現象を起こせないか

イオン伝導性セラミックスの強化

- セラミックスの強化は一般に異物添加（繊維、粒子）
- 異物は母体よりイオン伝導率低い → 異物添加の複合体では導電率が低下
- 異物を加えずに強化したい！！
- ガラスはイオン交換で強化（ $\text{Na}^+ < \text{K}^+$ ）大きな K^+ で
- O^{2-} が伝導する酸化物イオン伝導体の欠陥を O^{2-} で埋めたら強化するのでは！！

SOEC (固体電解質形電解セル)



空気極: $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ (酸化)

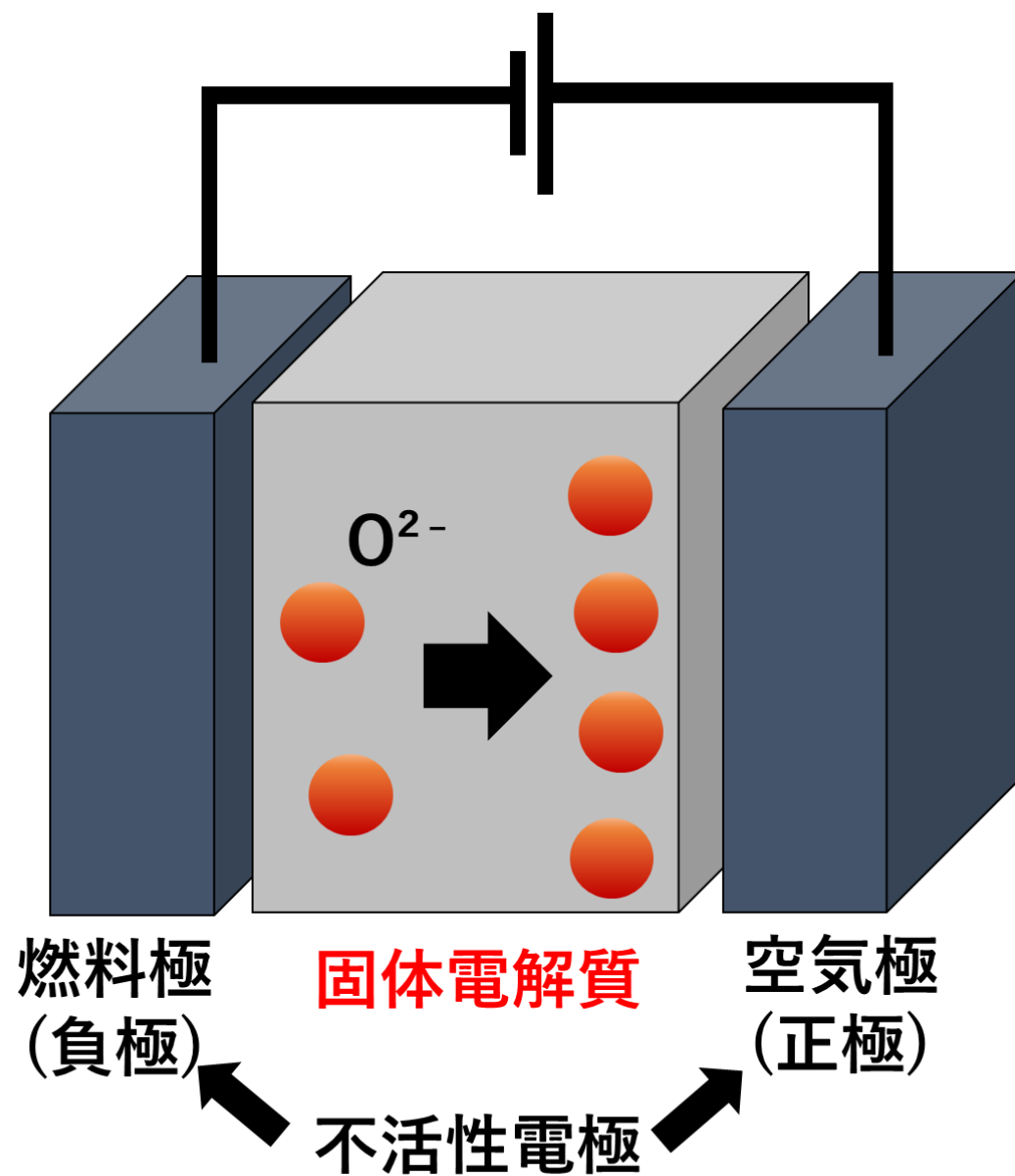
燃料極: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

固体電解質



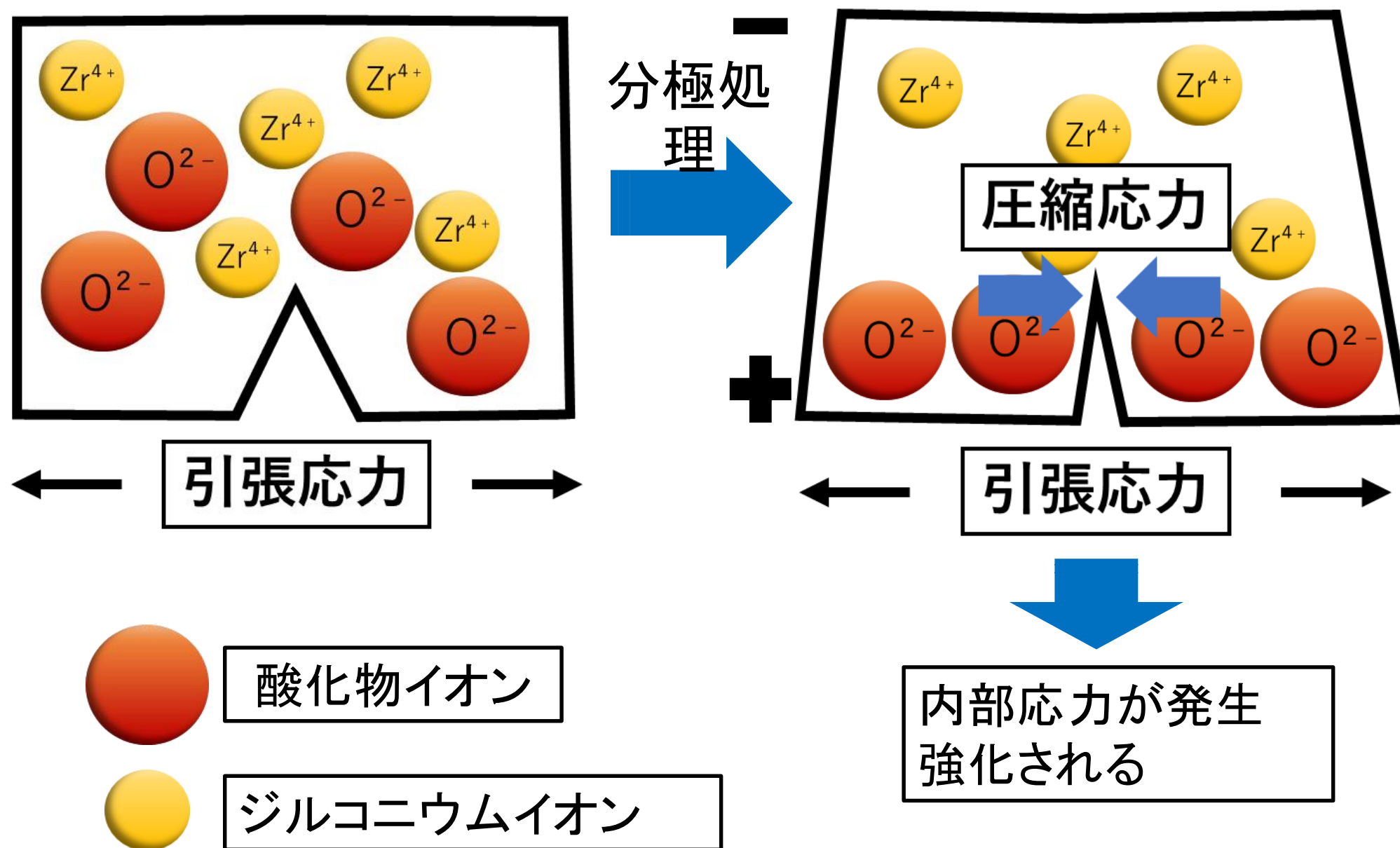
イットリア安定化ジルコニア
(YSZ)

SOEC(固体電解質形電解セル)

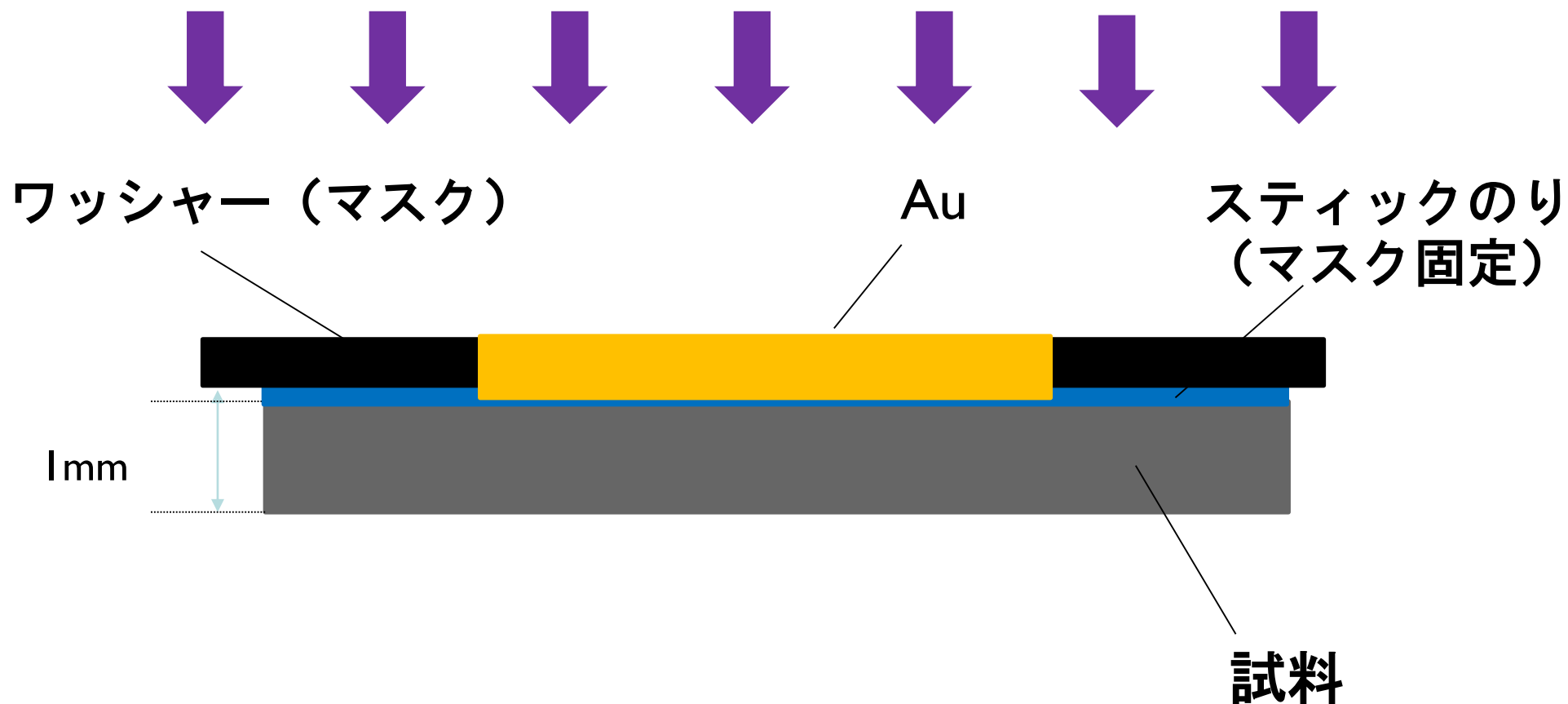


燃料極と空気極に
不活性電極を用いて
 O^{2-} を泳動させ局在化(酸化なし)させる

電界をかけることによる酸化物イオンの分極処理

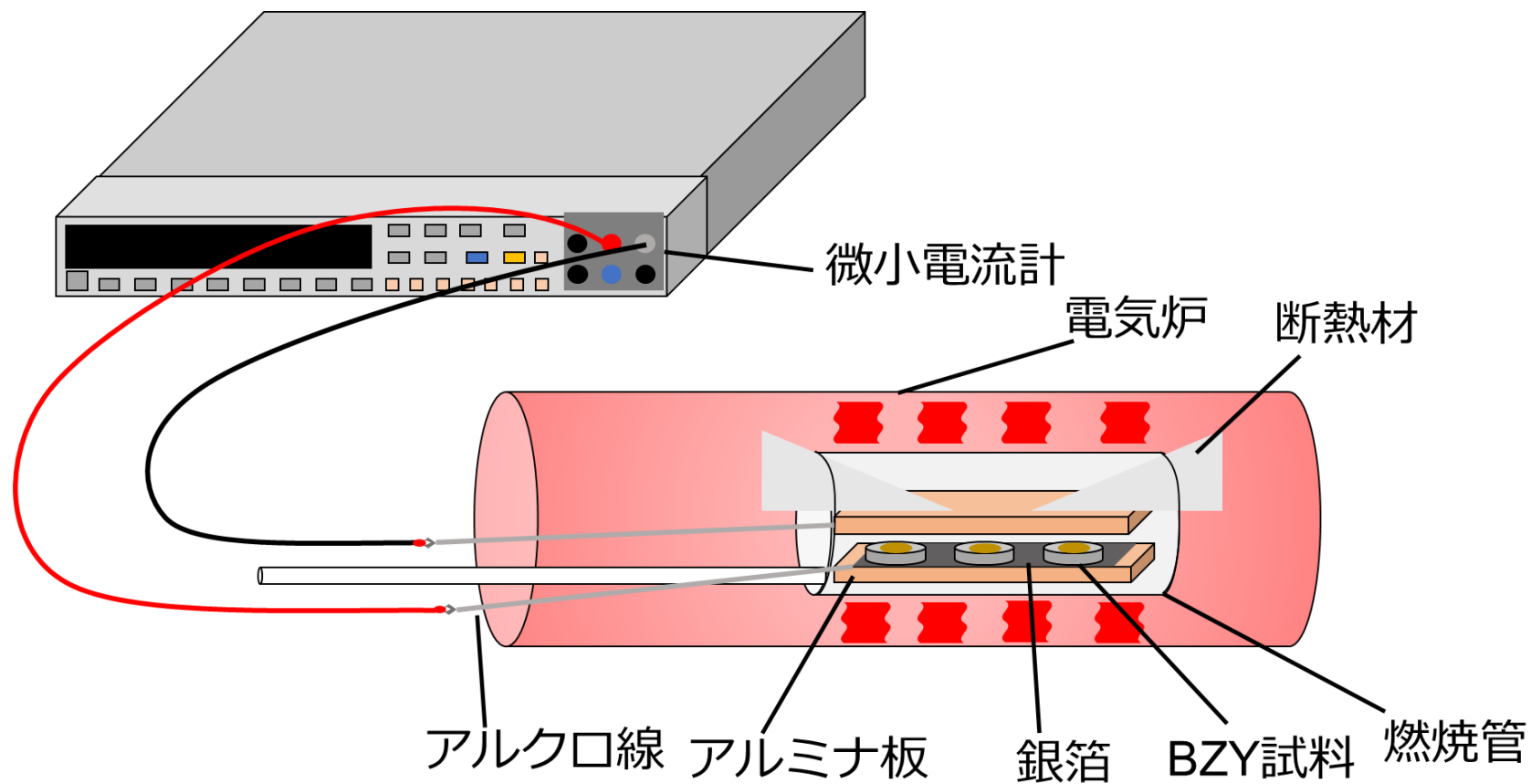


不活性電極としての金



スパッタリング時に所望の場所，大きさに保つために
ワッシャー（マスク）を市販のスティックのりで固定した

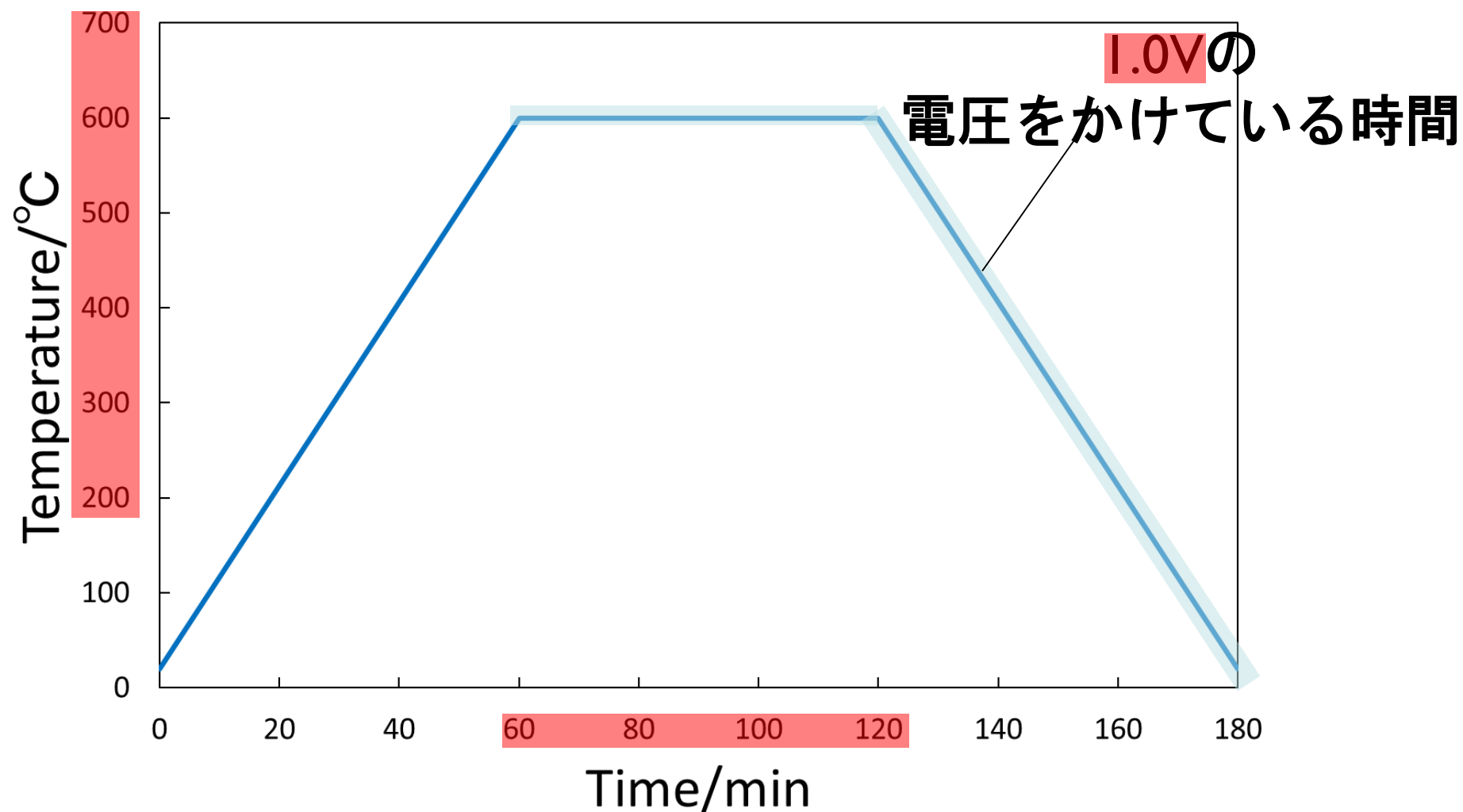
分極処理



- ・ 電気炉内で温度保持
- ・ 微小電流計に付属の定電圧機能により電圧印加

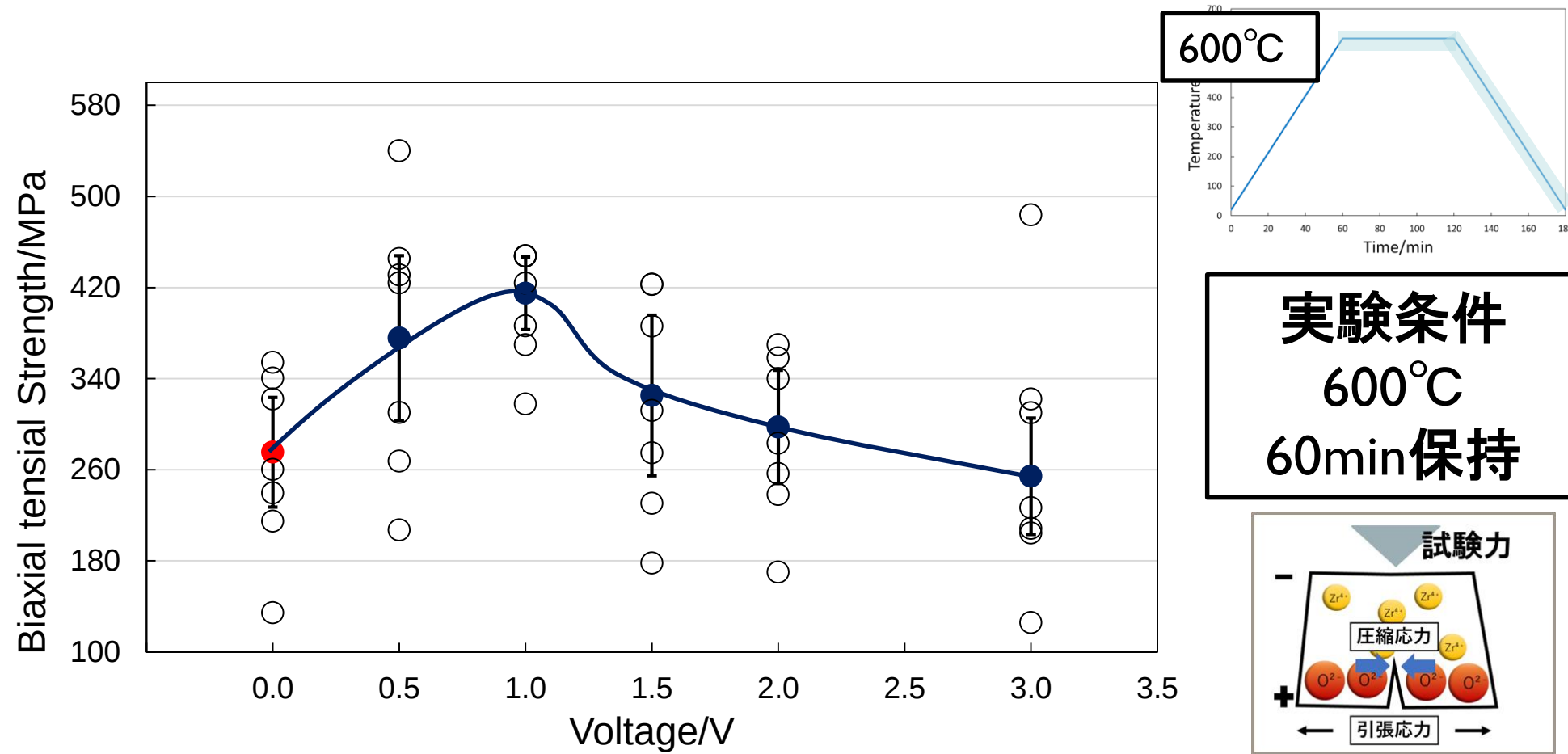
分極処理方法

(1.0V 600°C 60 min 保持の場合)



赤色で示した値を変化させて実験を行った

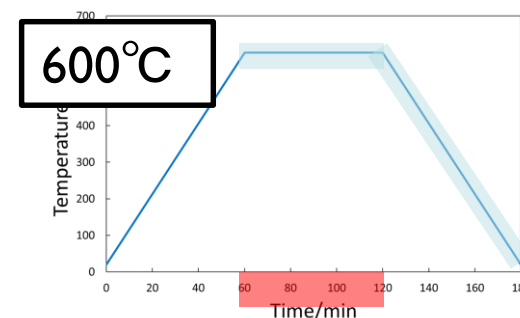
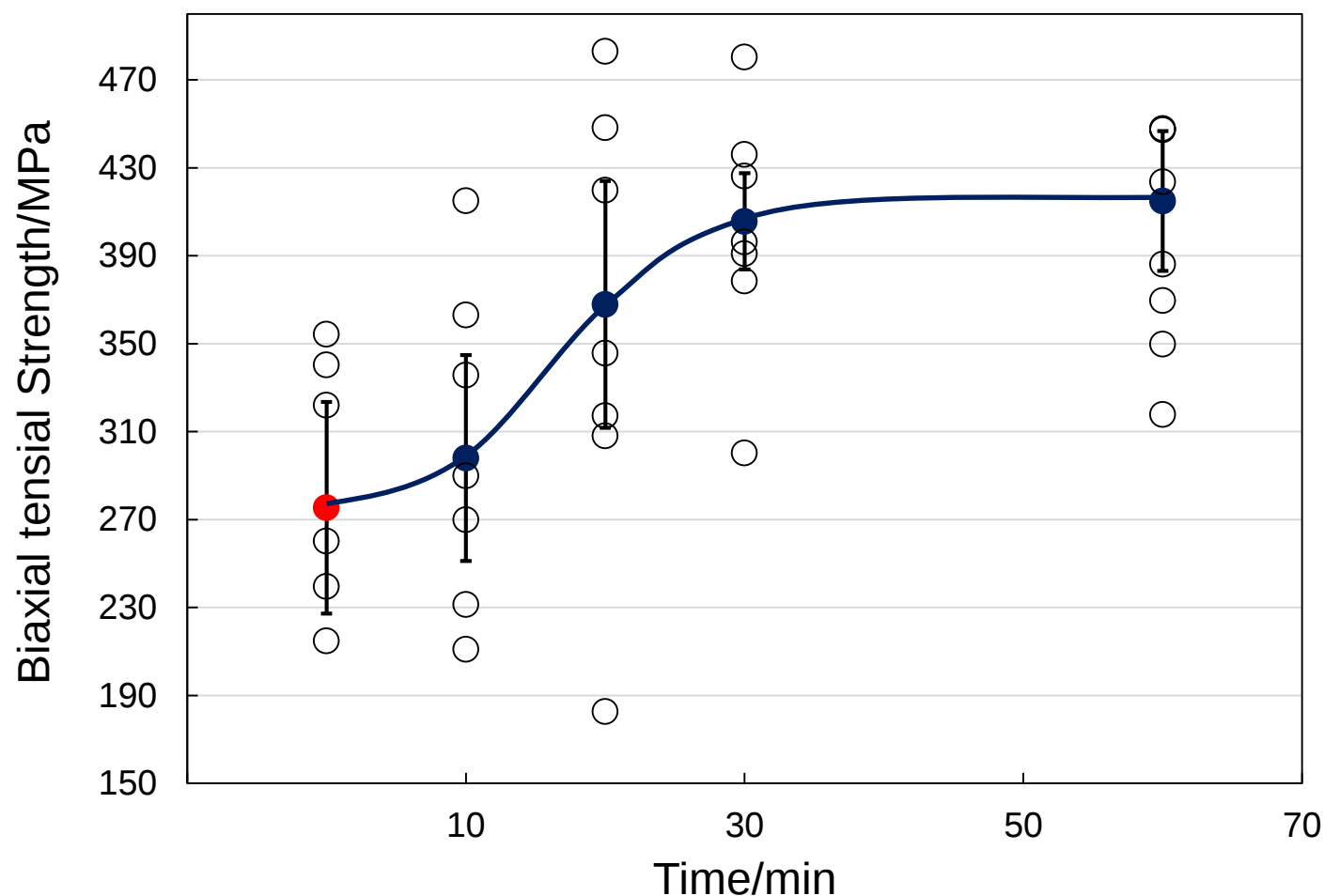
二軸曲げ強度の印加電圧依存性



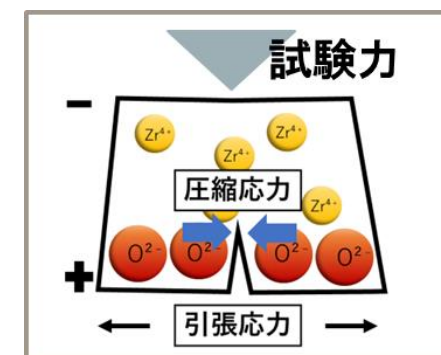
1.0Vまでは電圧が上昇するほど曲げ強度が上昇 ➡ 印加電圧依存性

過剰に電圧をかけると曲げ強度が低下 ➡ 内部損傷

二軸曲げ強度の分極時間依存性

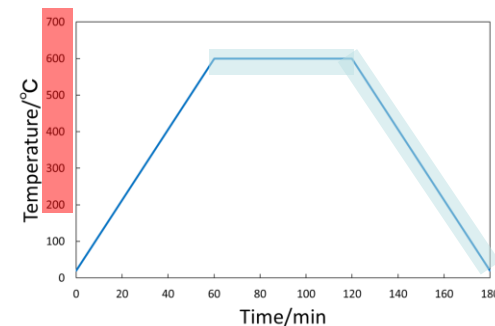
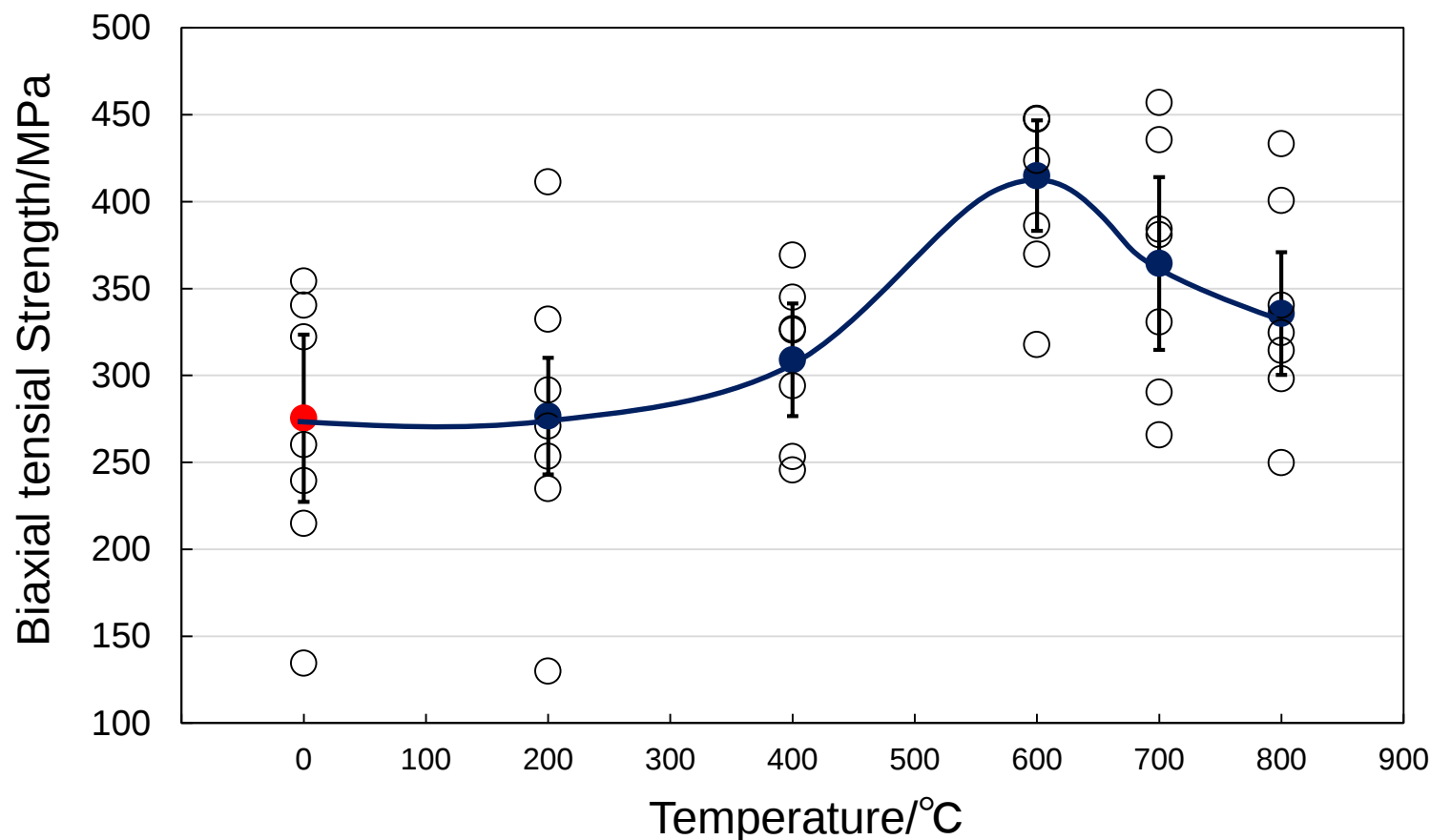


実験条件
1.0V
600°C

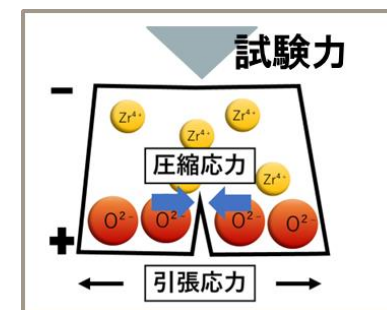


保持時間が長くなるにつれ曲げ強度も上昇 ➡ 分極時間依存性

二軸曲げ強度の分極温度依存性



実験条件
1.0V
60min



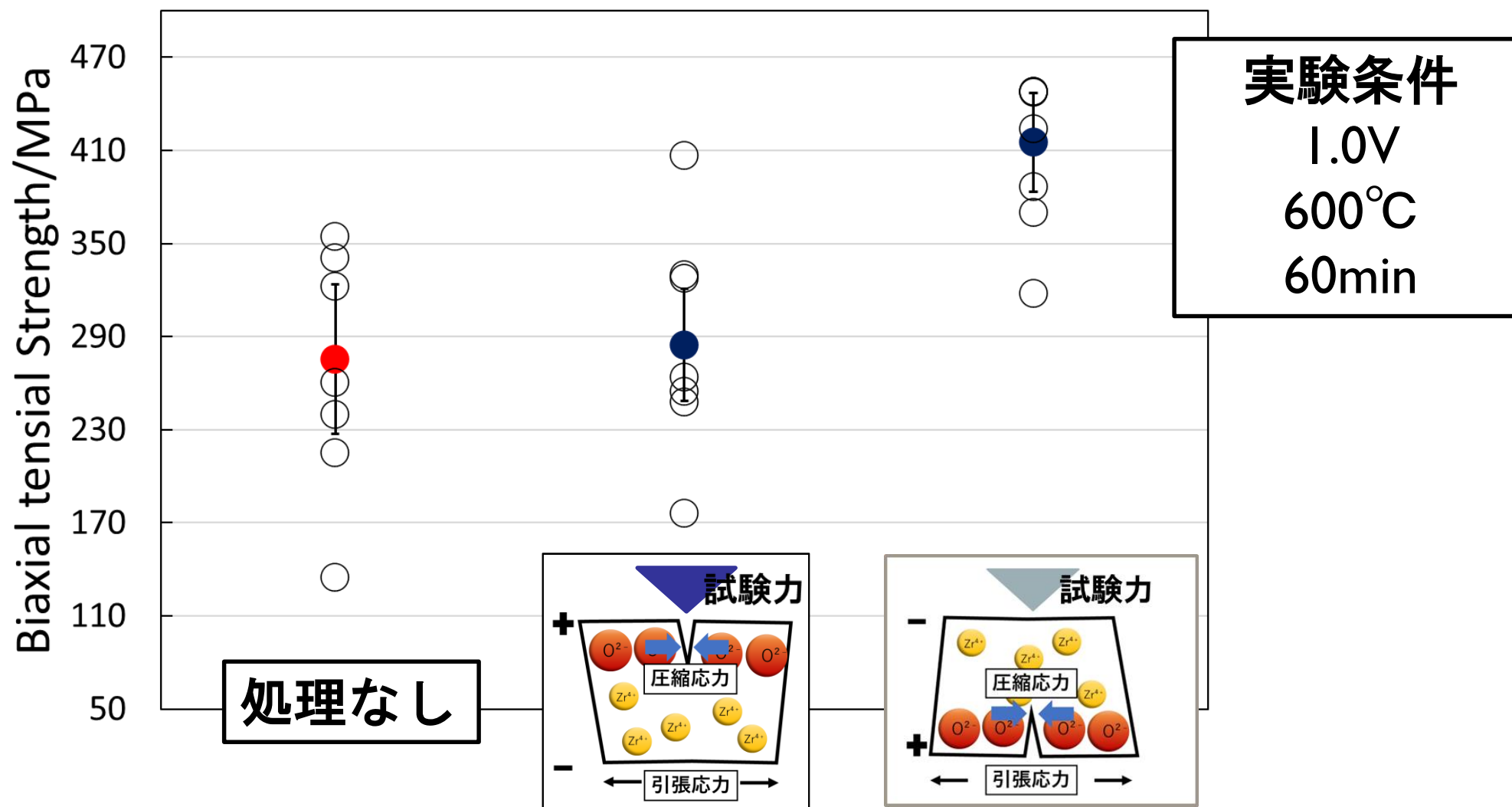
200°C-600°C

温度が上昇するにつれて曲げ強度が上昇 ➡ 分極温度依存性

温度過剰により曲げ強度が低下

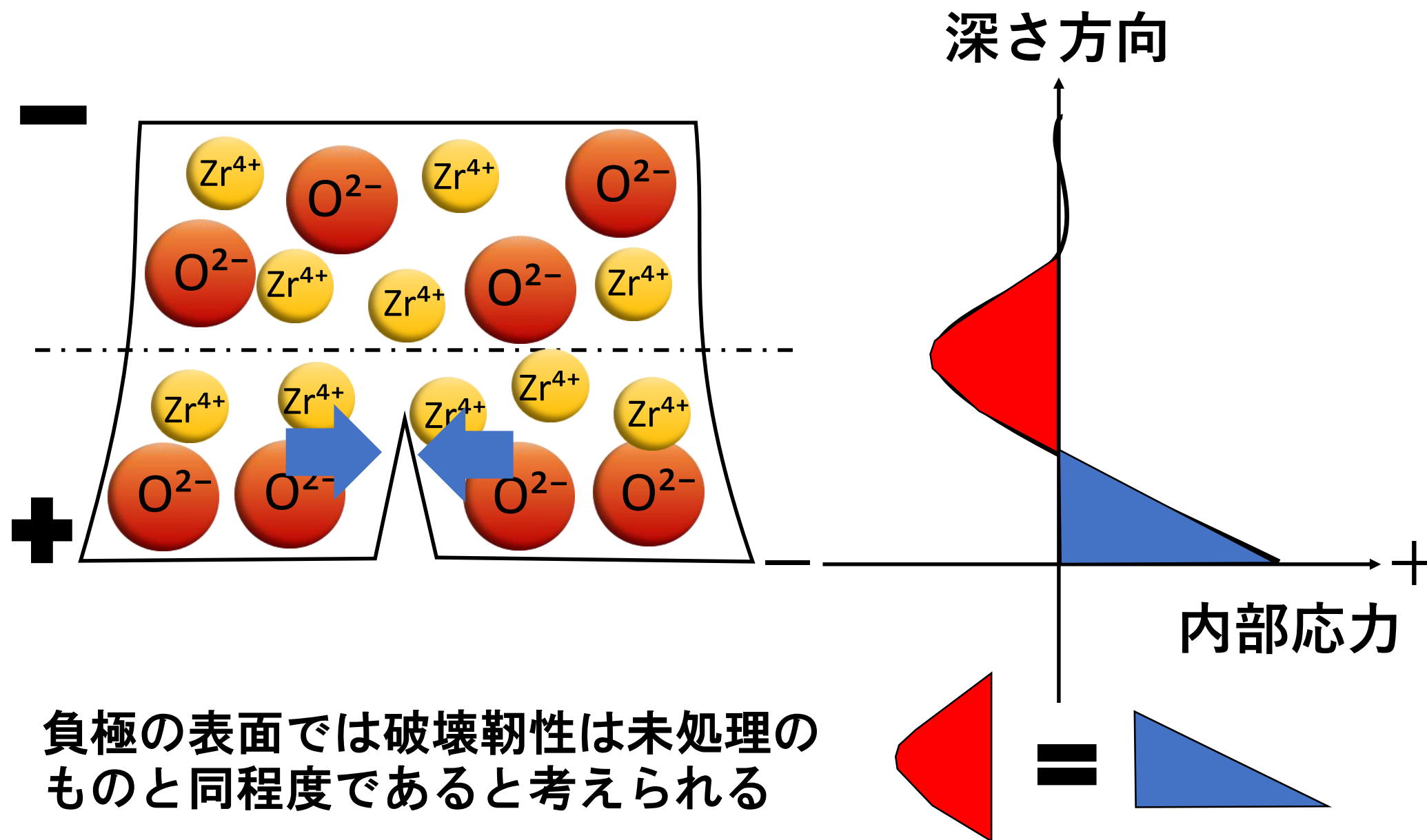
➡ 内部損傷

負極側を引っ張り面とした二軸曲げ試験の結果

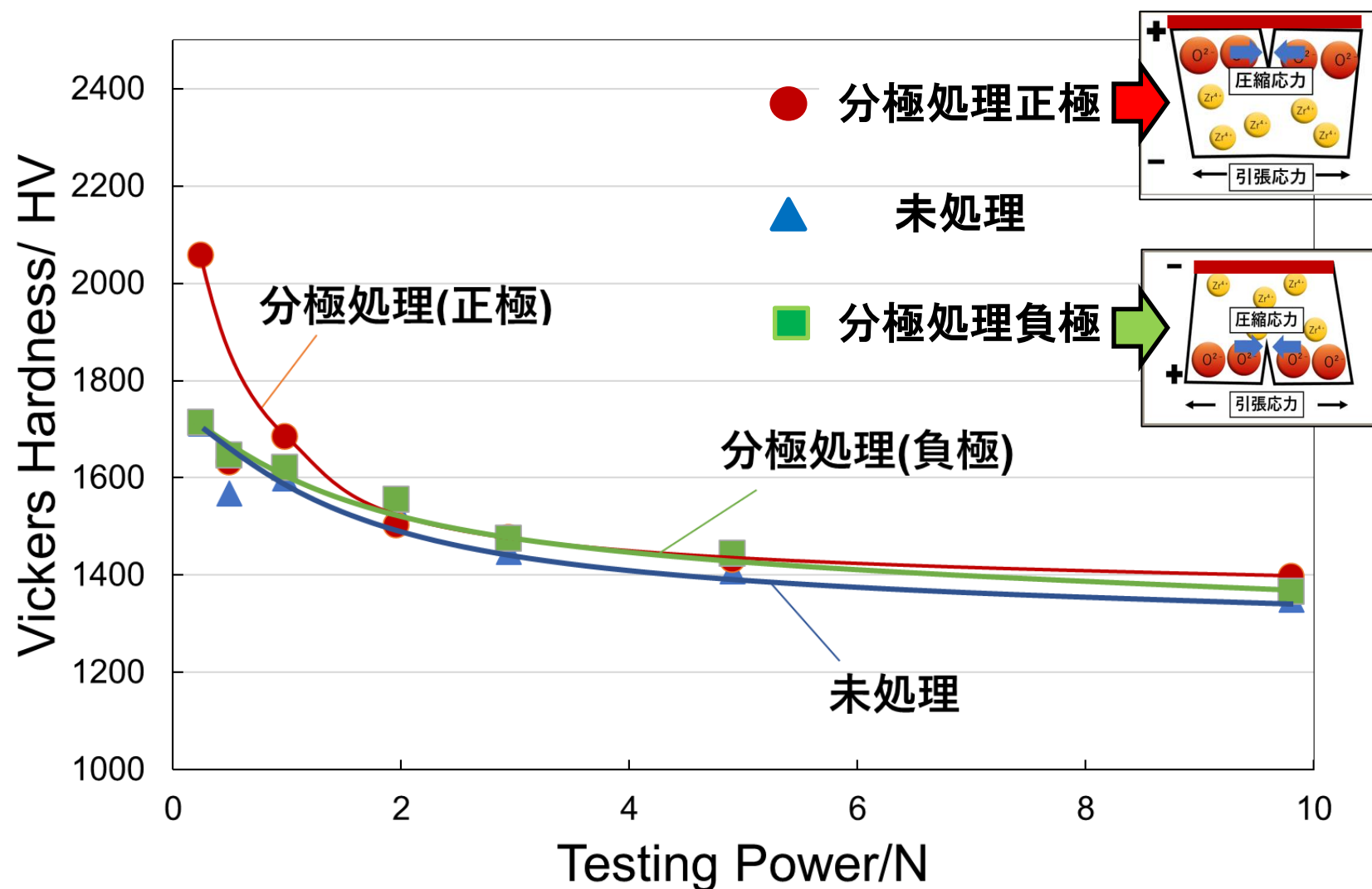


負極側を引っ張り面にした時と未処理の曲げ強度に近い

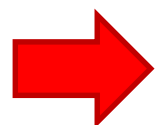
実験の結果から想定されるメカニズム



ビッカース硬度の結果



分極処理を行った正極側が硬度が最も高い



正極側表面の部分で圧縮応力が働いている

分極強化

- 一時強化（高温保持で消失）。運搬・組み立て時の突発的な外力に有効。
- 酸化物イオン伝導体（添加ジルコニア、添加セリア、ランタンガレート）、乾燥時酸化物イオン伝導を示すペロブスカイト型酸化物で有効
- 電気特性 & 機械特性に応じた最適分極条件がある。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点：固体電解質への添加物による導電性低下を回避するため、**無添加で強化**することに成功した。
- 従来は電解質を薄くすると組み立て・運搬時に破損するため、厚みをとる必要があった。デバイス組み込み後これほどの厚みは必要とせず、**過剰な厚み**が効率低下につながっていた。
- 本技術の適用により、組み立て時における**強度が50%程度向上**するため、薄層化しても破損・損傷せず、**運転時のオーム損失を低減**できる。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かせば、固体電解質を**極限まで薄層化**しても、輸送・組み立て時に破損することのない、メリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、強化は無添加で実現し組成が変わらないことから、**異物の分離を考慮せずリサイクル**できると期待される。
- また、乾燥雰囲気で酸化物イオン伝導を示す、**プロトン伝導体の強化**に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、代表的な酸化物イオン伝導体について強化が可能なところまで開発済み。しかし、**最適な処理方法**の点が未解決である。
- 今後、各種固体電解質について実験データを取得し、最適な強度を与える**条件設定**を行っていく。
- 実用化に向けて、スパッタ法などを用いず、**挟み込むだけで電界を印加**できる技術を確立する必要もあり。

社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装へ取り組みについて記載
基礎研究	・電界強化法の設計が完了（温度、印加電圧、時間）	
現在	・安定化ジルコニアなどで無添加での強化が実現	
2年後	・各材料への電界強化の試行 ・電界印加に関する接触電極が実現（スパッタやペーストによる電極貼付によらない、電界印加方法の実現）	デモンストレーション実施 :JSTの展開事業へ応募し研究資金獲得
5年後	・各材料の最適強化条件の確立（室温で強化、運転時も強度劣化なし） ・デバイスへの組み込みを実現（強化の有無でデバイス特性に影響がないことを確認）	評価基礎データの提供 サンプル提供が実現
7年後	・分極強化の持続性評価（年単位の保存での強化の低減、保存温度、湿度依存性）	製品提供の実現

企業への期待

- 未解決の個々の材料ごとの最適分極条件については、現状実際に確認実験が必要と考えている。
- 固体電解質**製造の技術**を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、高温電気化学**デバイス**を開発中の企業でエネルギー効率を高めたいと考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は無添加で電解質の一時強化可能なため、より薄い電解質を供給したい企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで各種組成の固体電解質に適用可能。
- 本格導入にあたっての技術指導に積極的に対応。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 酸化物イオン伝導体の分極処理方法
- 出願番号 : 特願2024-192295
- 出願人 : 岡山大学
- 発明者 : 岸本 昭

産学連携の経歴

- 2015年-2017年 材料メーカーAと共同研究実施
- 2016年-2017年 材料メーカーBと共同研究実施
- 2019年-2020年 材料メーカーCと共同研究実施
- 2021年-2023年 エネルギー関連企業と共同研究実施

お問い合わせ先

岡山大学
研究・イノベーション共創機構
知的財産本部

TEL: 086-251-8417

e-mail: chizai@okayama-u.ac.jp

H P : <https://www.orzd.okayama-u.ac.jp/>