



平成 31 年 4 月 18 日

報道機関 各位

東北大学大学院工学研究科

高温・大気中で安定な n 型混合導電体の開発に成功

固体酸化物形燃料電池の高性能化や低温作動化に期待

【発表のポイント】

- 電子伝導と酸化物イオン伝導が共存する n 型混合導電体を開発
- 従来、高温・大気中で安定な n 型混合導電体の作製は困難であった
- 酸素還元反応促進による SOFC の高性能化や低温作動化に期待

【概要】

東北大学大学院工学研究科の高村仁教授らはマサチューセッツ工科大学(米国)との国際共同研究により、電子と酸化物イオン伝導が共存する n 型混合導電体を開発しました。この材料を用いることで固体酸化物形燃料電池(SOFC)などの高温電気化学デバイスの高性能化や低温作動化が期待されます。従来の混合導電体は p 型と呼ばれ、正孔が酸化物イオンと共存するため SOFC の正極材料などに求められる酸素還元反応に対して十分な活性を示しません。そこで、n 型混合導電体の開発が求められていましたが、750℃近傍の高温・大気中で電子と酸化物イオン伝導が共存することは困難と考えられていました。今回開発された混合導電体は、高温・大気中でも安定して n 型となるため、高温電気化学デバイスの酸素還元反応の促進が期待されます。

本研究成果は、米国化学会が出版する科学雑誌「Chemistry of Materials」に掲載されました。

【研究の背景】

現在、固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)^(注1)はエネファーム Type S として実用化され、水素エネルギー社会実現の一翼を担っています。この SOFC のさらなる普及のためには、セルの高性能化と、750℃程度である作動温度の低温化が必要です。その鍵となるのが、酸素還元反応を担う正極(カソード)材料^(注2)の高活性化です。現在の正極材料にはコバルトや鉄を含む混合導電体が用いられており、この材料は正孔(ホール)と酸化物イオンが電気伝導を担うため p 型^(注3)の混合導電体と呼ばれます。図 1(a)に示すように、正極材料の酸素還元反応は表面に吸着した酸素に電子を与える反応であるため、電子がエネルギー的に低い位置にある p 型混合導電体にとってこの反応は不利です。一方、図 1(b)に示すように、電子と酸化物イオン伝導が共存する n 型^(注3)の混合導電体ではより効率的に電子を供給できるため、この酸素還元反応の促進が期待されます。しかし、実際の SOFC において正極材料が曝される高温酸化性(大気)雰囲気では、電子と酸化物イオン伝導の共存が困難とされており、n 型混合導電体は実現されていませんでした。

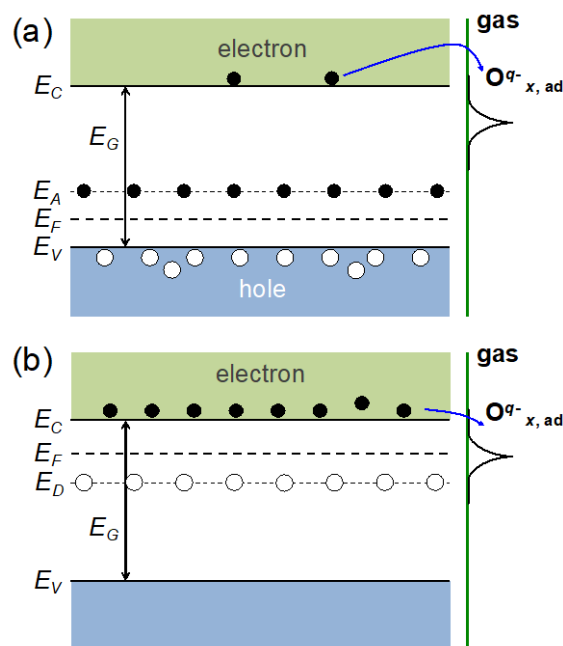


図 1(a) p 型と(b) n 型の酸化物における吸着酸素への電子供与の模式図

【研究の内容】

これまで高温・大気中で安定な n 型混合導電体の実現されていなかった理由は、混合導電体の作製にアクセプター置換と呼ばれる方法が用いられてきたためです。混合導電体において酸化物イオン伝導性を得るためには酸素の空孔が必要であり、これを作るために完全結晶にアクセプターと呼ばれる元素の置換が必須でした。このアクセプター置換では、酸素空孔と同時に電子の孔(正孔=ホール)が生成されるた

め p 型混合導電体となります。これに対して、本研究では元来結晶中に多量の酸素空孔が含まれている不完全な結晶にドナーと呼ばれる元素を置換することで、酸素空孔と電子を高温・大気雰囲気でも安定に共存させることに成功しました。

具体的には、図 2 に示すように多量の規則化した酸素空孔をもつブラウンミレライト型構造の $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ をホスト材料として、 Ba^{2+} 位置に Nd^{3+} を、 In^{3+} 位置に Mn^{4+} をドナーとして置換することで、ペロブスカイト型構造を安定化しました。このドナー置換されたペロブスカイト型構造の $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ において、酸素空孔はエネルギー的に完全には消失せず結晶中に残存でき、かつ、ドナー置換では電子も同時に生成するため n 型混合導電体が実現されました。750°C近傍の高温・大気中においても安定して n 型混合導電性を発現することは、電気伝導度の温度・酸素分圧依存性、酸素透過性、酸素濃淡電池、ゼーベック係数等の測定により実証されました。

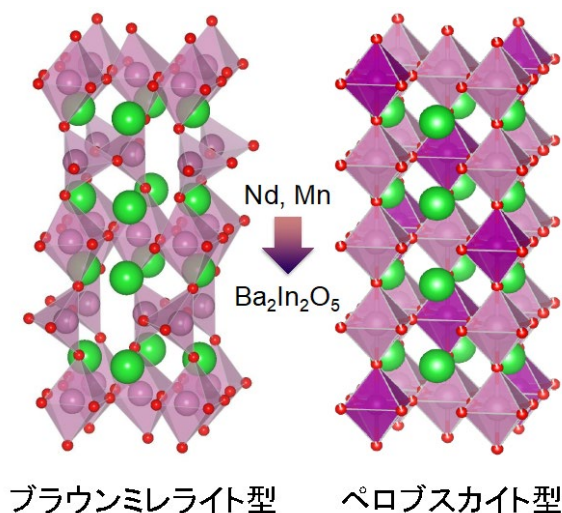


図 2 n 型混合導電体 $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ の結晶構造の模式図

【今後の展開】

今回開発された n 型混合導電体を現用の SOFC の正極材料に適用し、その特性を明らかにする予定です。また、SOFC 以外の高温電気化学デバイスである酸素分離膜や排ガス浄化に用いられる酸素吸放出材料、さらには電子伝導性を活用してリチウム二次電池などへの応用も期待されます。

【用語解説】

注1. 固体酸化物形燃料電池：

電解質に固体の酸化物を用いる高温作動の燃料電池。室温作動の燃料電池と比べて発電効率が 50%程度と高いことや燃料の多様性が利点。

注2. 正極(カソード)材料 :

固体酸化物形燃料電池の構成材料の一つであり、燃料電池の空気側電極となる材料。化学反応しては、酸素の還元反応が起こる。

注3. p、n型の混合導電体 :

シリコンなどの半導体における p、n型と同じであり、電子キャリアが価電子帯にある正孔の場合は p型、伝導帯にある電子の場合は n型と称される。また、ホスト金属に対して、低価数の元素であるアクセプター、高価数の元素であるドナーを微量置換すると各々 p、n型となる。

【論文情報】

雑誌名: Chemistry of Materials

タイトル: Stabilizing Coexisting n-Type Electronic and Oxide Ion Conductivities in Donor-Doped Ba-In-Based Oxides under Oxidizing Conditions: Roles of Oxygen Disorder and Electronic Structure

著者: Yukio Cho, Masayuki Ogawa, Itaru Oikawa, Harry L. Tuller, Hitoshi Takamura

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.8b03818>

DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03818

【問い合わせ先】

- 研究内容に関して
東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻
教授 高村 仁
TEL: 022-795-3938
Email: takamura@material.tohoku.ac.jp
- 報道に関して
東北大学工学研究科情報広報室
担当 沼澤 みどり
TEL: 022-795-5898
Email: eng-pr@grp.tohoku.ac.jp