

高性能固体電解質 低温作動・低コストSOFCを目指して

東京工業大学理学院化学系

やしま まさとも

教授 八島 正知

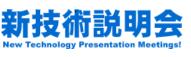
2022年11月15日

本説明会の要点



- ・東京工業大学 八島研究室ではいくつかの新しい高イオン伝 導体を発見してきた
- ・企業側には、この新型イオン伝導体を利用した商品開発を行って欲しい

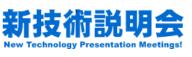
東工大八島研の研究背景と課題



- エネルギー・環境問題、CO。と有害物質の 削減、カーボンニュートラル
- 世界での経済成長、コロナ、ロシアとウクラ イナの戦争、円安、原発のリスクと廃棄物
 - → 原油高等資源価格高騰で日本および企 業の経常収支悪化. 電力不足
- 2015年パリ協定(2℃目標: 日本:2030年 までに2013年比26%の温室効果ガス削減 目標)

https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/ondankashoene/pariskyotei.html

東工大八島研の研究背景と課題



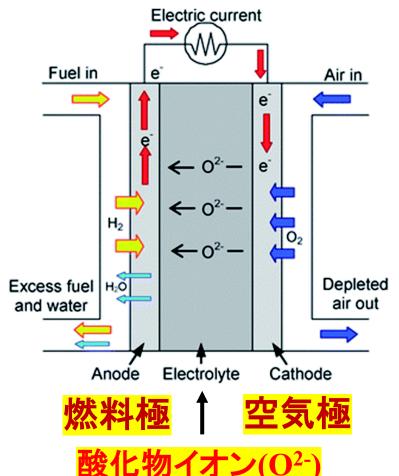
エネルギー・環境問題解決の切り札: クリーンエネルギー、特に高性能 固体酸化物形燃料電池SOFC プロトンセラミック燃料電池PCFC の開発が急務。そのためには 高イオン伝導度と高安定性を示す 固体 電解質(イオン伝導体)の開発が必要

SOFC,PCFCと八島研の研究



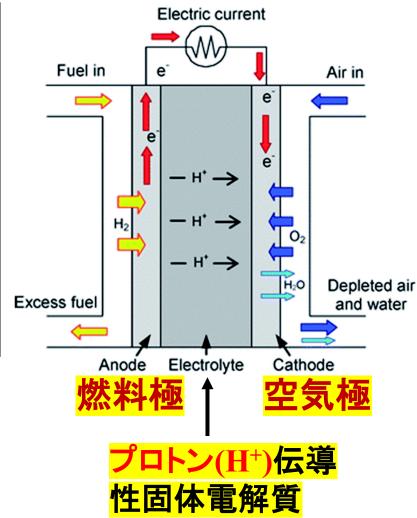
Solid Oxide Feul Cell SOFC

Proton Ceramic Feul Cell PCFC



SOFC, PCFC $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2 O O$ ためCO。を排出せ ず、化学エネルギ 一を直接電気エネ ルギーに高効率で 変換、 核廃棄物 も無し

図:SOFCの模式図 (Codurib, J. Mater. Chem. A 2022, 10, 5082よ り引用 ©RSC)



\島研で高イオン伝導体

伝導性固体電解質

従来技術とその問題点



既に実用化されているSOFCでは固体電解質と してイットリア安定化ジルコニアYSZ等が利用さ れている。しかし、

- (1) 300~600°Cの中低温で酸化物イオンO²-伝 導度が低い。そのため
- (2) 動作温度が700~1000℃と高く、利用できる 材料が限定され、劣化もあり、高価である
- 等の問題があり、広く利用されるまでには至って いない。

従来技術とその問題点



そこで様々なイオン伝導体が開発されてきた。

しかし、蛍石型やペロブスカイト型など特定の結 晶構造のイオン伝導体を改良する研究が殆どで ある。

高イオン伝導は特定の結晶構造で発現するので、 新しい結晶構造のイオン伝導体の探索は重要か つ挑戦的である。よって、高イオン伝導度と高い 安定性を併せ持つ新構造型のイオン伝導体の発 見と材料設計法が望まれている。



従来技術: 試行錯誤や偶然による発見

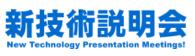
新技術 構造に基づいた新設計法・新戦略

- 1. 戦略1:結晶構造データベースICSD(約26万 件)を結合原子価法でスクリーニング→①,②
- 2. 戦略2:本質的な酸素空孔層→①。②.④~⑥
- 3. 戦略3:複合アニオン化合物→③
- 4. 戦略4:構造マップで未踏領域を探索→④,⑤

新技術その1



新しい酸化物イオン-プロト ン伝導体(1) $Ba_{7-\alpha}Nb_{4-x-\nu}Mo_{1+x}M_{\nu}O_{20+z}$

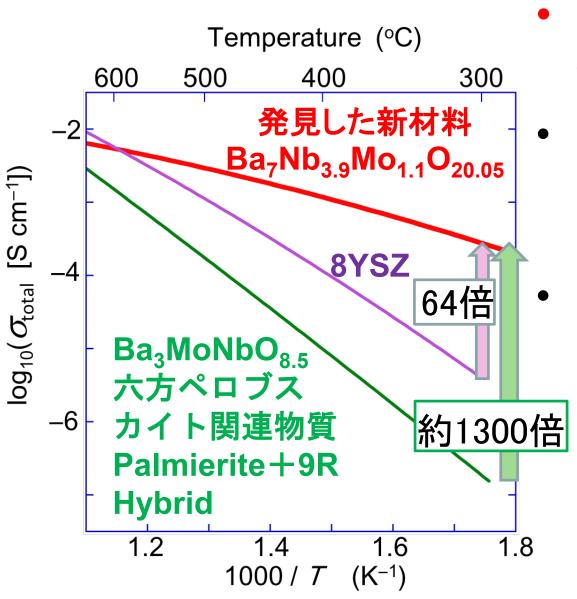


既存技術の組成 Ba7Nb4MoO20, Ba3NbMoO85など

発見した新材料① Ba_{7-α}Nb_{4-x-ν}Mo_{1+x}M_νO_{20+z}の組成:

- 1) $Ba_7Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}$, $Ba_7Nb_{3.95}Mo_{1.05}O_{20.025}$
- 2) $Ba_7Nb_{4-x}MoW_xO_{20+x/2}$ (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25)
- 3) $Ba_7Nb_{4-x}MoCr_xO_{20+x/2}$ (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25)
- 1) Yashima* et al., *Nature Comm.* 12, 556 (2021). Editor's Highlight
- Suzuki, Yashima* et al., *Inorg. Chem.* 61, 7537 (2022).
- 3) Sakuda, Hester, Yashima*, J. Ceram. Soc. Jpn. 130, 442 (2022).





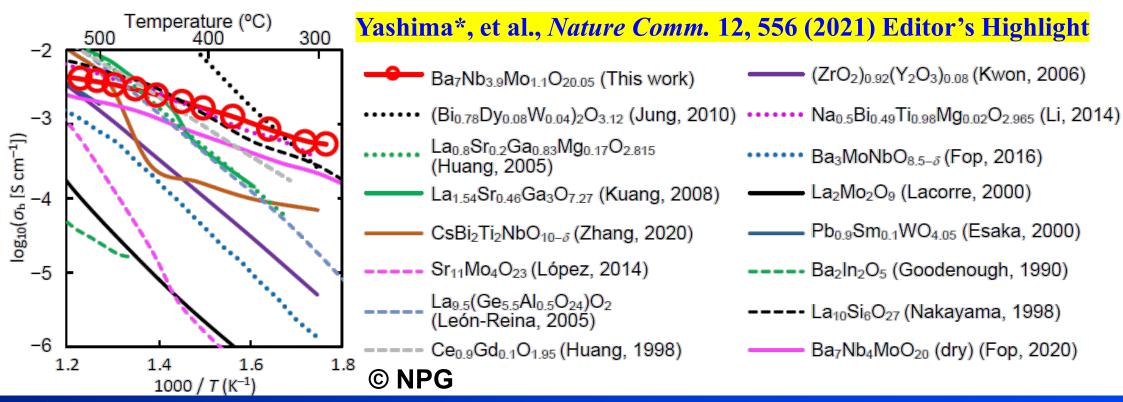
- $Ba_{7-\alpha}Nb_{3-x-y}Mo_{1+x}M_yO_{20+z}$ ①を発見した(戦略1,2)。
- 従来技術の問題点であった、 中低温で伝導度を高くするこ とに成功した。
 - SOFC材料はセラミックスに 限られていたが、金属材料の 利用が可能になり、SOFCの 動作温度の低温化でより製 造・維持の低コスト化が期待 される



発見した① $Ba_{7-\alpha}Nb_{3-x-\nu}Mo_{1+x}M_{\nu}O_{20+z}$ のバルク伝導度を、 中低温で高くすることに成功。

300℃付近では酸化ビスマス固溶体より高い伝導度。

SOFC材料はセラミックスに限られていたが、金属材料の利用が可能になり、 SOFCの動作温度の低温化により製造・維持の低コスト化が期待される

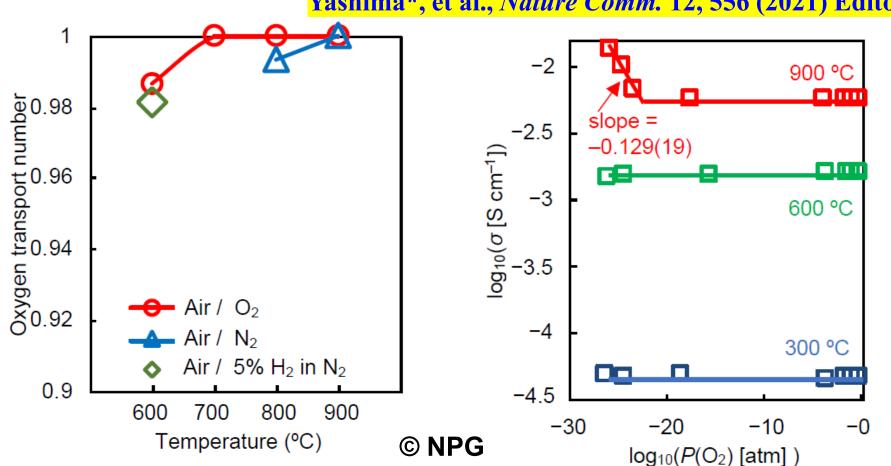




発見した① $Ba_{7-\alpha}Nb_{3-x-y}Mo_{1+x}M_yO_{20+z}$ は高い酸素輸と極めて高い化学的・電気的安定性を示す。

本技術を適用した製品の高耐久性により維持の低コスト化を期待

Yashima*, et al., Nature Comm. 12, 556 (2021) Editor's Highlight



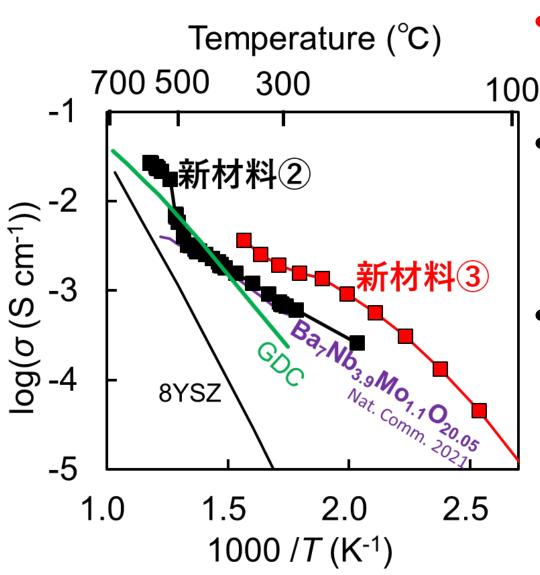
新材料①

新技術その2

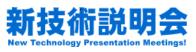


新しいイオン伝導体 (2)および(3)





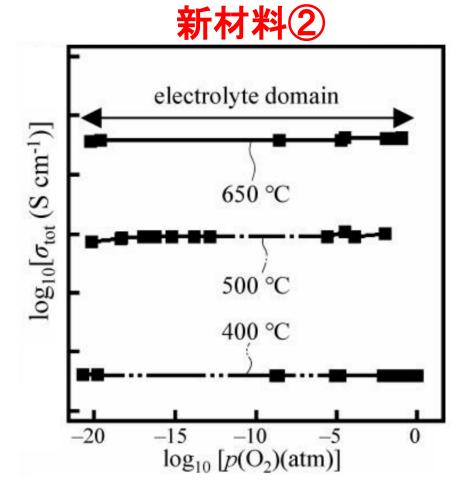
- 新しい高イオン伝導体② を発見した。
- 従来技術の問題点であった、 中低温で伝導度を高くする ことに成功した。
- SOFC材料はセラミックスに 限られていたが、金属材料 の利用が可能になり、 SOFCの動作温度の低温 化により製造・維持の低コ スト化が期待される

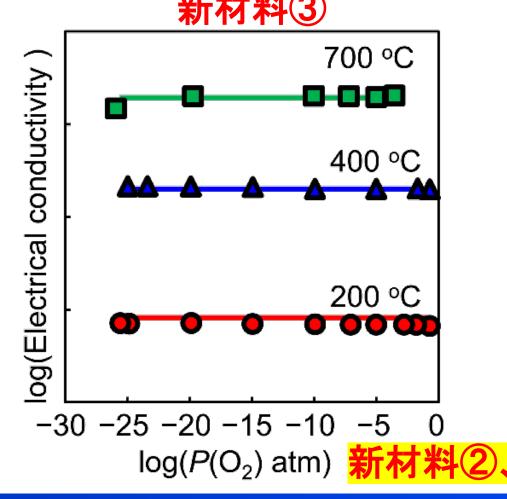


発見した新材料②(戦略1,2)と③(戦略3)は極めて広い

電解質領域と大変高い化学的・電気的安定性を示す。本

技術を適用した製品の高耐久性により維持の低コスト化を期待





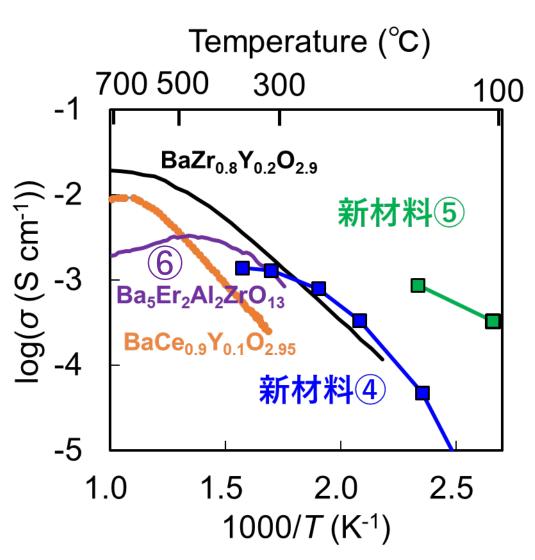
新技術その3



新しい高プロトン伝導体

- 4 Ba₂LuAlO₅
- (5) 関連物質
- 6 Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃





- 新しい高プロトン伝導体
 - 4 Ba₂LuAlO₅, (5)ك
 - 6 Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃を発見し た。戦略1, 2, 4
- 従来技術の問題点であった、 中低温で伝導度を高くする ことに成功した。
- PCFCの動作温度の低温化 により製造・維持の低コスト 化が期待される

6 Murakami, Hester, Yashima, JACS 142, 11653 (2020).

想定される用途



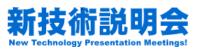
- ・本技術(1)~(6)の特徴を生かすために は、SOFCとPCFCの電解質に適用す ることでSOFCとPCFC動作温度の低 温化のメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、SOEC, センサー, 触媒, 酸素ポンプ. 水素ポンプ. 電池としての 利用も期待される。

実用化に向けた課題



- ・現在、①Ba_{7-α}Nb_{3-x-ν}Mo_{1+x}M_νO_{20+z}について 大量生産が可能なところまで開発済み。しかし、
- ①~⑥について高性能SOFC、PCFC、セン サー, 触媒, 酸素ポンプ, 電池の開発が未解決 である。この解決には、
- ・電極材料やセル構造の最適化が必要である。
- ・実用化に向けて、発電効率を向上する技術や 各種用途に向けた技術を確立する必要がある。

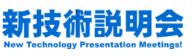
企業への期待



新材料(1)~(6)を用いた、

- SOFC, PCFCのセル開発・製造の技術を持つ、 企業との共同研究を希望。
- ・電極材料の開発、セル構造の開発を特に希望。
- ・中低温で作動するメリットを活かせるデバイス を開発する企業との連携を希望。
- SOFC, PCFCやSOECを開発中の企業、セン サー、触媒、電池分野への展開を考えている 企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権1



新材料①、⑥

- ・発明の名称: 固体電解質、電解質層および 電池
- : 特願2020-567722 • 出願番号
- :WO2020/153485 US, EP, • 公開番号 CN, JPに国内移行済み
- 出願人 :東京工業大学
- :八島正知、辻口峰之、藤井孝太郎、 • 発明者 丹羽栄貴、作田祐一、村上泰斗、 安井雄太、菊地優冴、鈴木雄貴

本技術に関する知的財産権 2



新材料②、④、⑤

発明の名称:固体電解質、電解質層、電池 及び固体電解質の製造方法

: 特願2022-033668 • 出願番号

:東京工業大学 ・出願人

:八島正知、村上泰斗、藤井孝太郎、 ・発明者 城島一暁、森川里穂、安井雄太

本技術に関する知的財産権3



新材料③

・発明の名称:電気伝導体、固体電解質、電解 質層および電池

:特願2021-205544 • 出願番号

• 出願人 :東京工業大学

:八島正知、矢口寬、藤井孝太郎 ・発明者

産学連携の経歴



• 2014年

A社と特許を2件共同出願・取得

・2019年-2020年

JST A-STEP事業(トライアウト)に

採択

・2019年-

B社と共同研究実施

・2021年-

C社と共同研究実施

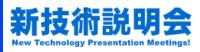
・2022年

C社と特許を共同出願

・2022年-

JST A-STEP事業(産学共同 (育成型))に採択

お問い合わせ先



東京工業大学 研究・産学連携本部

TEL 03-5734-2445FAX 03-5734-2482e-mail sangaku@sangaku.titech.ac.jp