

新規高酸素イオン伝導体「 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)」の発見

概要

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I²CNER) 水素製造研究部門主任研究者 / インペリアル・カレッジ・ロンドンの John A. Kilner 教授の研究グループは、固体酸化物電解質燃料電池 (SOFC) の低温作動化などへの応用が期待できる、新規高酸素イオン伝導体「 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 」を発見しました。

酸素イオン伝導体は、燃料電池の電解質、酸素分離膜、センサなどに応用可能な重要な機能性材料として知られています。 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) は鉛 (Pb) を含まない圧電体ですが、圧電または強磁性をもつ物質への応用において、電流が漏れることが課題でした。今回、この原因が、作製時に生じた蒼鉛 (Bi) 欠損と酸素 (O) 欠陥による酸素イオン伝導の影響であることを発見し、マグネシウム (Mg) をチタン (Ti) サイトに添加することで、600°C で 0.01 S/cm という大きな酸素イオン伝導を示すことを見出しました。この発見は新しい酸素イオン伝導性酸化物の設計に新しい方針を与えることを可能とし、画期的な進歩といえます。

I²CNER では低炭素エネルギー社会の実現を目的に太陽光発電と太陽熱を利用した高温電解による CO₂ を排出しない水素製造を目指しており、今回の発見は高温水電解による水素製造能力を大きく向上できる成果として、今後の展開が期待できます。

この研究成果は、2013年11月10日(日)18時(英国時間)に英国国際学術誌『Nature Materials』のオンライン版で公開されます。

背景

現在、固体酸化物電解質燃料電池 (SOFC) は高効率な発電装置として普及が始まっており、CO₂ の排出量の削減に寄与する発電方式として期待されています。SOFC の電解質としては Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (注1) が主に使用されておりますが、酸素イオン伝導度が十分ではないことから、これに代わる新しい酸素イオン伝導体の開発が求められていました。これまでの研究では、酸化セリウム (CeO₂) や酸素イオン混合伝導体およびそれを用いた酸素透過膜 (LaGaO₃) などが Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ を凌駕する酸素イオン伝導性を発現することが分かっていました。しかし、これらを上回る酸素イオン伝導体の開発が課題でした。

一方、NBT は Pb を含まない圧電体として、実用化が期待される材料ですが、製造法による電気的な抵抗が不規則になることが問題でした。このことから、NBT を圧電体や強磁性体として応用するには、電気的な性質の均一化が強く求められていました。

内容

今回の研究で、Pb を含まない圧電体として広く知られている NBT について、課題であった製造法による電気的な性質の変化が酸素イオン伝導性によるものであることを発見しました。これにより、本材料が新しい酸素イオン伝導体として応用できることを明確にしました。

図1は、NBT のペロブスカイト型といわれ

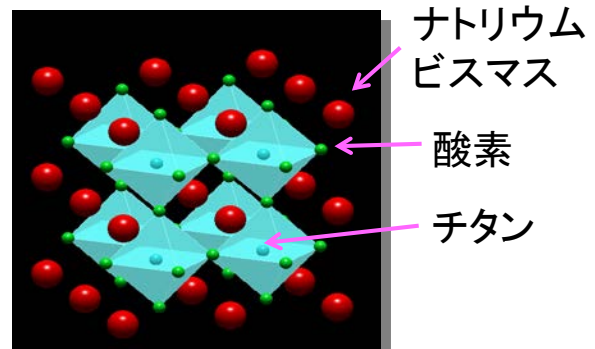


図1 開発した NBT の結晶構造

る構造を有する酸化物を示しており、結晶格子は、大きいイオンサイズの A サイトイオンと、小さい B サイトイオンから構成される化合物です。同じ構造の酸化物としては、 LaGaO_3 系の酸化物が酸素イオン伝導性を有することが知られていますが、今回、さらに優れた酸素イオン伝導度を有する化合物を見出すことができました。

図 2 は、新たに見出した NBT の伝導度を他の代表的な酸素イオン伝導性を有する酸化物と比較した結果を示しています。Bi の欠損と Ti サイトへの Mg の添加により、酸素イオン伝導性が向上し、 400°C 以下の低温においては LaGaO_3 系酸化物より、数倍大きな酸素イオン伝導性を発現することを見出しました。この材料における酸素イオン輸率（酸素イオンが電荷を運ぶ割合）を $\text{N}_2\text{-O}_2$ ガス濃淡電池（注 2）のセルの起電力から測定したところ、図 3 に示すように、0.9 以上のイオン輸率を示し、新規な酸素イオン伝導体であることが分かりました。現在のところ、安価な Ti や Na となる酸素イオン伝導体は報告がなく、本研究で比較的安価な元素から構成される酸素イオン伝導体が開発できた意義は非常に高いものです。

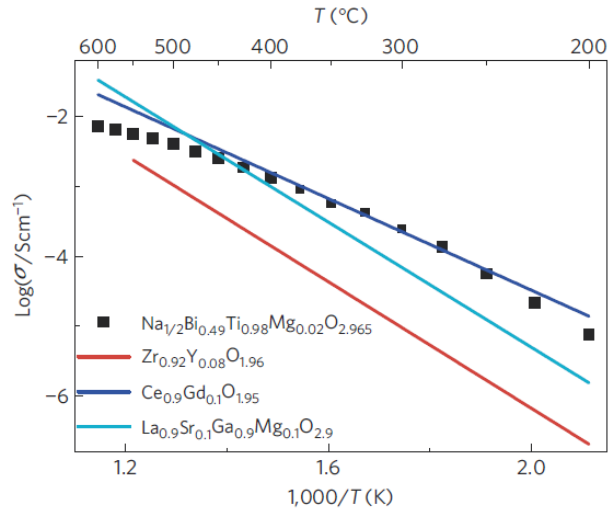


図 2 NBT の酸素イオン伝導度の他の代表的な酸素イオン伝導体との比較

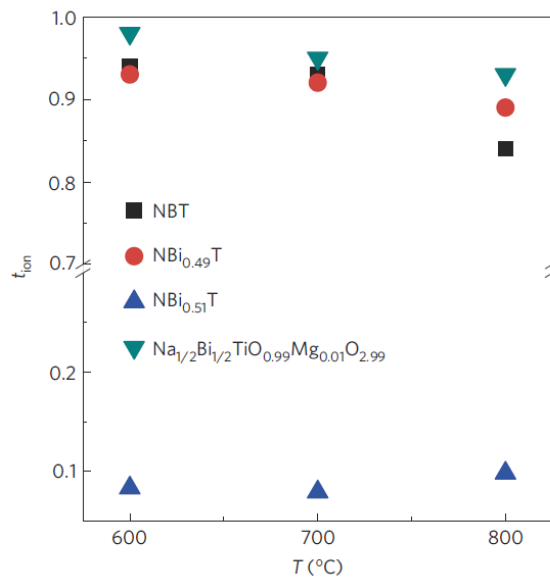


図 3 NBT 系酸化物の $\text{N}_2\text{-O}_2$ セルで見積もった酸素イオン輸率の温度依存性

■効果

現在、酸素イオン伝導体は、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 が主流であり、これに代わる材料として LaGaO_3 系酸化物などが使用されていますが、いずれも希土類などの希少元素が使用されており、価格や資源量などの課題があります。今回開発された材料は Na、Bi、Ti から構成される材料であり、比較的安価な元素から構成された材料であることから、電解質の低価格化において大きな波及効果が期待されます。また、従来材料に比べて酸素イオン伝導度も高く、特に低温での伝導度が高いことから、今後、開発と普及が加速する低温作動型 SOFC の研究において、大きな影響を与えることが考えられます。

■今後の展開

今回、新しい酸素イオン伝導体が見出されたことから、今後は NBT を電解質とした燃料電池への応用を検討するとともに、さらに周辺材料を探索することで、大きな酸素イオン伝導性を有する材料の発見と組成を展開します。特に、低温作動型燃料電池の電解質への利用を研究することで、従来にない 400℃程度の低温で作動する燃料電池が可能になるほか、起動特性かつ長期安定性に優れた SOFC 開発に役立てられます。これらが実現することにより、低炭素社会の実現に大きく寄与することが可能となり、カーボンニュートラル・エネルギーの観点で、重要な技術になることが期待できます。

【用語解説】

(注 1) Y_2O_3 安定化 ZrO_2

現在の酸素イオン伝導体として広く使用されている材料で、 ZrO_2 の高温での安定相である蛍石型酸化物を低原子価の Y_2O_3 を添加し、低温まで安定化するとともに、酸素欠陥を導入し、酸素が移動できるようにした材料であり、現在、酸素センサーや燃料電池の電解質として広く使用されている材料である。

結晶構造は図 4 に示すような蛍石型といわれる結晶構造を有しており、今回、発見された材料とは結晶構造が大きく異なります。

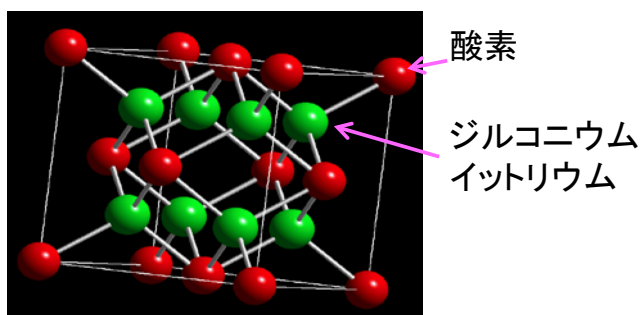


図 4 従来、使用されてきた Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の結晶構造

(注 2) N_2 - O_2 ガス濃淡電池

試料を隔膜として窒素と酸素を仕切ったセルであり、酸素の濃度差に比例するポテンシャルに応じて、起電力を発生します。理論起電力からのずれが、イオン輸率が 1 からの低下に現れることから、試料を隔膜として、起電力を測定し、その値を理論値で除した値を持って、イオンが電荷を運ぶ割合のイオン輸率を見積もります。

【お問い合わせ】

(研究に関わること)

九州大学大学院工学研究院／カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

教授 石原 達己 (いしはら たつみ)

電 話：092-802-2868

F A X：092-802-2871

Mail：ishihara@cstf.kyushu-u.ac.jp

(I²CNER に関わること)

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

支援部門渉外グループ 増本・藍谷・田中・岩永

電話：092-802-6935

FAX：092-802-6939

Mail：wpisyogai@jimu.kyushu-u.ac.jp