

未来社会創造事業（探索加速型）
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
終了報告書（探索研究）

令和4年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名:松井 敏明]

[所属:京都大学 大学院工学研究科・准教授]

[研究開発課題名:中温域作動燃料電池のための革新的プロトン伝導性固体電解質
の開発]

実施期間:令和4年10月1日～令和6年3月31日

§1. 研究実施体制

(1) 京都大学

① 研究開発代表者: 松井 敏明 (京都大学大学院工学研究科、准教授)

研究項目 1: 新規プロトン伝導性固体電解質の開発

- $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{GeO}_4$ 系へのプロトン伝導性付与の検討
- $(\text{Li},\text{H})_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 系の元素置換効果の検討

研究項目 2: 電極材料の基礎的検討および単セル試作

- 候補材料の基礎検討
- $\text{Ni}-(\text{Li},\text{H})_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 複合電極の基礎検討

§2. 研究開発成果の概要

本研究では中温域 (300~400 °C 程度) で 10 mS cm^{-1} 以上のプロトン導電率を有し、化学的・熱力学的安定性も兼ね備えた新規プロトン伝導性固体電解質を開発することを目指した。これまでに、LISICON (超リチウムイオン伝導体, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ family) のうち最もリチウムイオン伝導度の大きな $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ を出発材料として Li^+/H^+ イオン交換を行い、新規プロトン伝導体 $(\text{Li},\text{H})_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ の開発に成功したが、使用温度域での熱力学的安定性の欠如が課題となっていた。まず Li_4GeO_4 - Zn_2GeO_4 固溶体の相図から熱力学的に安定な領域に存在する $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{GeO}_4$ を選択し、 Li^+/H^+ イオン交換によるプロトン伝導性の付与を検討した。しかしながら、イオン交換量の制御などを含めて様々な条件下で試行したが、優位なプロトン伝導の発現を確認することはできなかった。そこで、 $(\text{Li},\text{H})_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ の熱力学安定性の向上を目的として元素置換効果を検討した。その結果、一部の元素で高いプロトン伝導と安定性の両立を達成することが可能であることを明らかにした。今後は長期耐久性などを含めて検討を進める必要がある。

次に、開発した電解質を搭載する燃料電池を構築するために、これに適した燃料極材料および微構造についての開発・検討を進めた。固体酸化物形燃料電池で広く使用されているサーメット電極を出発点として、 Ni と $(\text{Li},\text{H})_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ の複合電極を検討した。しかしながら、 Ni 電極の還元度が低く、電気化学的水素酸化能に劣ることが判明した。そこで Ni に元素添加を行うことで還元度の向上を狙ったところ Cu 成分の添加により、還元度が大幅に向上し、電極活性も向上することを明らかにした。一方で、分極抵抗は依然として大きく、高活性を示す材料の探索および構造の検討を継続して進める必要がある。

【代表的な原著論文情報】

なし