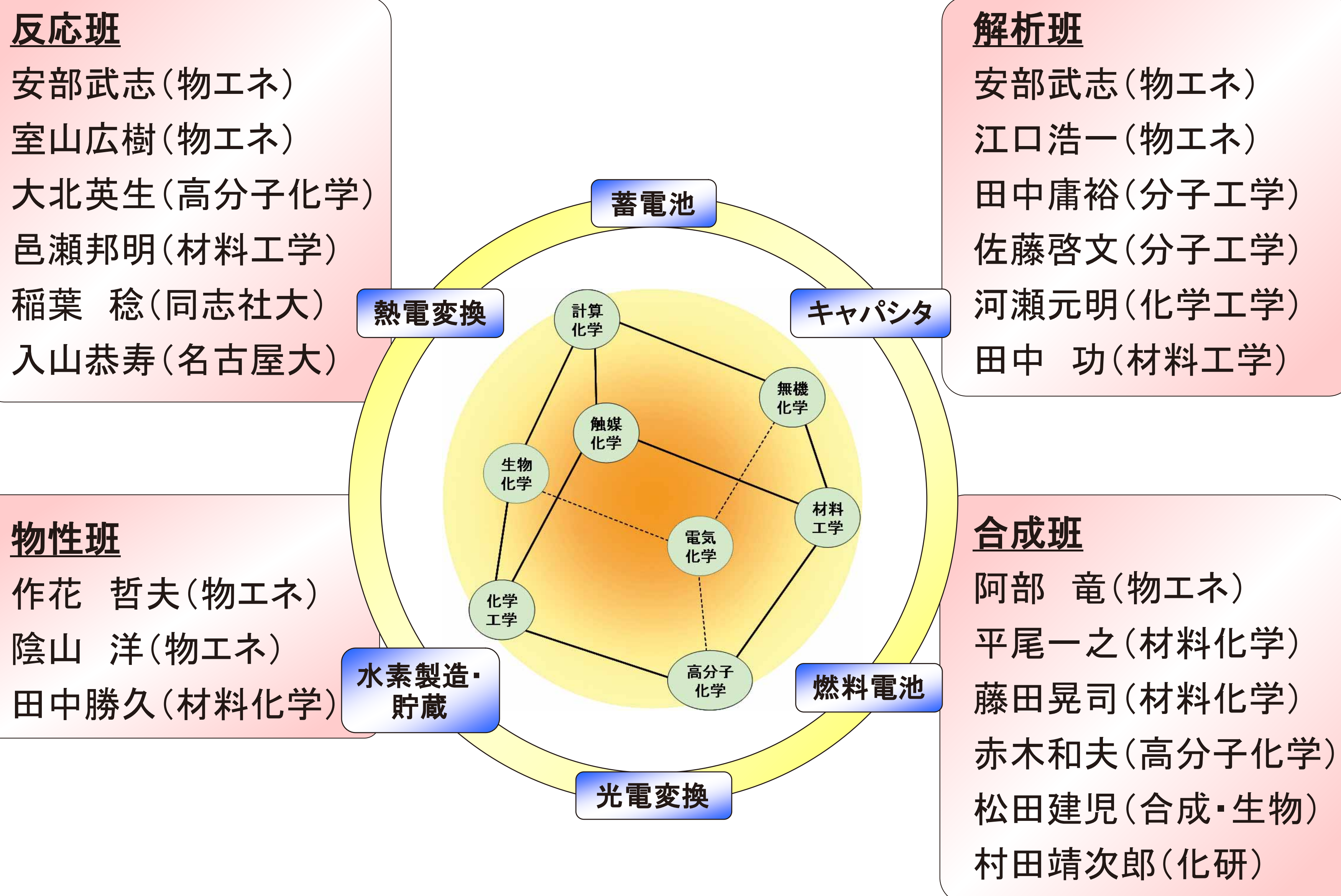


京都大学大学院 工学研究科 高等研究院  
エネルギー材料科学研究部門

研究部門代表：安部 武志（物質エネルギー化学専攻）

本研究部門の目的と主要構成員

無機・有機材料、高分子、金属材料を基軸とした最先端のエネルギー材料では、多くの選択肢の中から最適な材料を選択し、設計することが重要である。本研究部門では光電変換、蓄電池、キャパシタ、燃料電池、水素製造・貯蔵、熱電変換などに関わるエネルギー材料について、物性評価や材料設計からはじまり、様々な空間スケールでの構造、組織化、機能発現などを共同で研究することによって、エネルギー材料科学を発展させることを目的としている。



平成28年度の研究活動及び主な成果

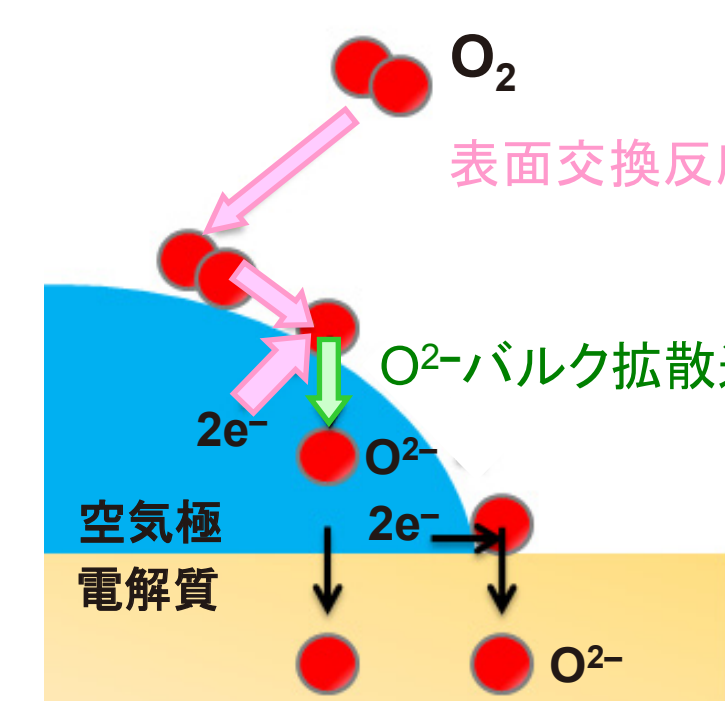
固体酸化物形燃料電池(SOFC)空気極触媒

ヘテロ界面を利用した高活性SOFC空気極の開発

混合導電体電極における反応速度には、酸素交換反応が影響を与えることが知られている。これまでに混合導電体のペロブスカイト型酸化物である(La,Sr)CoO<sub>3</sub>とその関連化合物である(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>の界面で酸素交換反応が促進されることが報告されている。

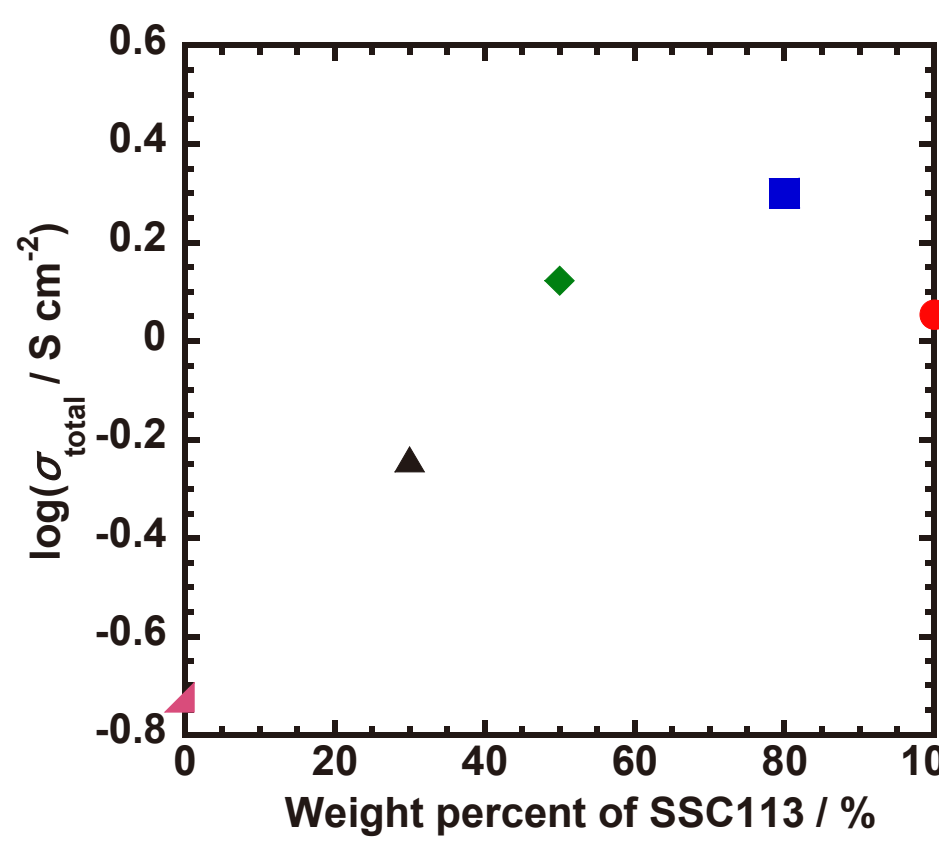
空気極における酸素還元反応

- ① 気相から電極表面への酸素の拡散
- ② 電極表面における酸素の吸着・解離
- ③ 電極表面における吸着酸素の還元



(La,Sr)CoO<sub>3</sub>よりも高い空気極性能を持つSm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> (SSC113)、及びその関連化合物であるSmSrCoO<sub>4</sub> (SSC214)に着目し、それらが形成するヘテロ界面が空気極性能に与える影響について検討した。

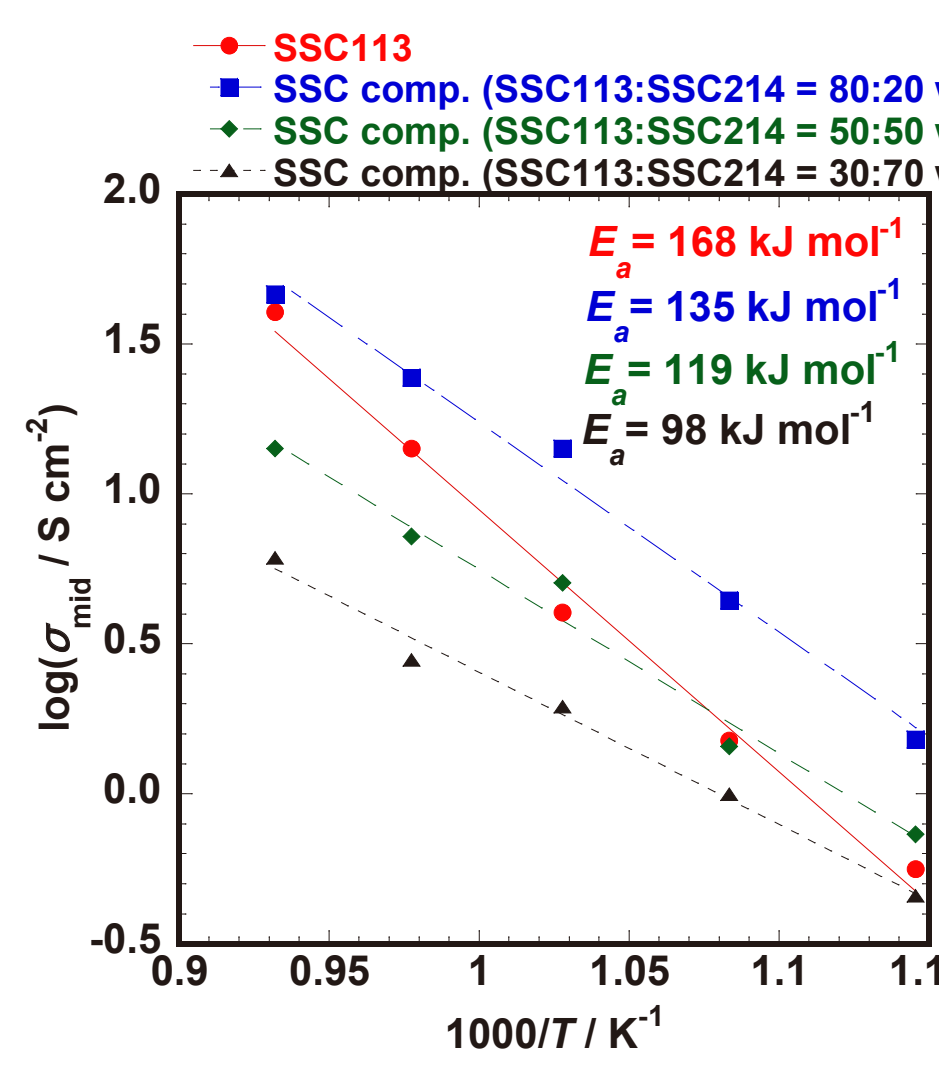
全界面導電率



- SSC113はSSC214より高い界面導電率を示した。
- SSC113とSSC214を80:20 wt.%で混合することにより、高い空気極性能が得られた。
- SSC113/SSC214ヘテロ界面形成による性能の向上が示唆された。

Fig. Total interfacial conductivity of SSC113, SSC comp., and SSC214 at 700°C as a function of weight percent of SSC113.

O<sup>2-</sup>のバルク拡散過程



表面交換反応過程

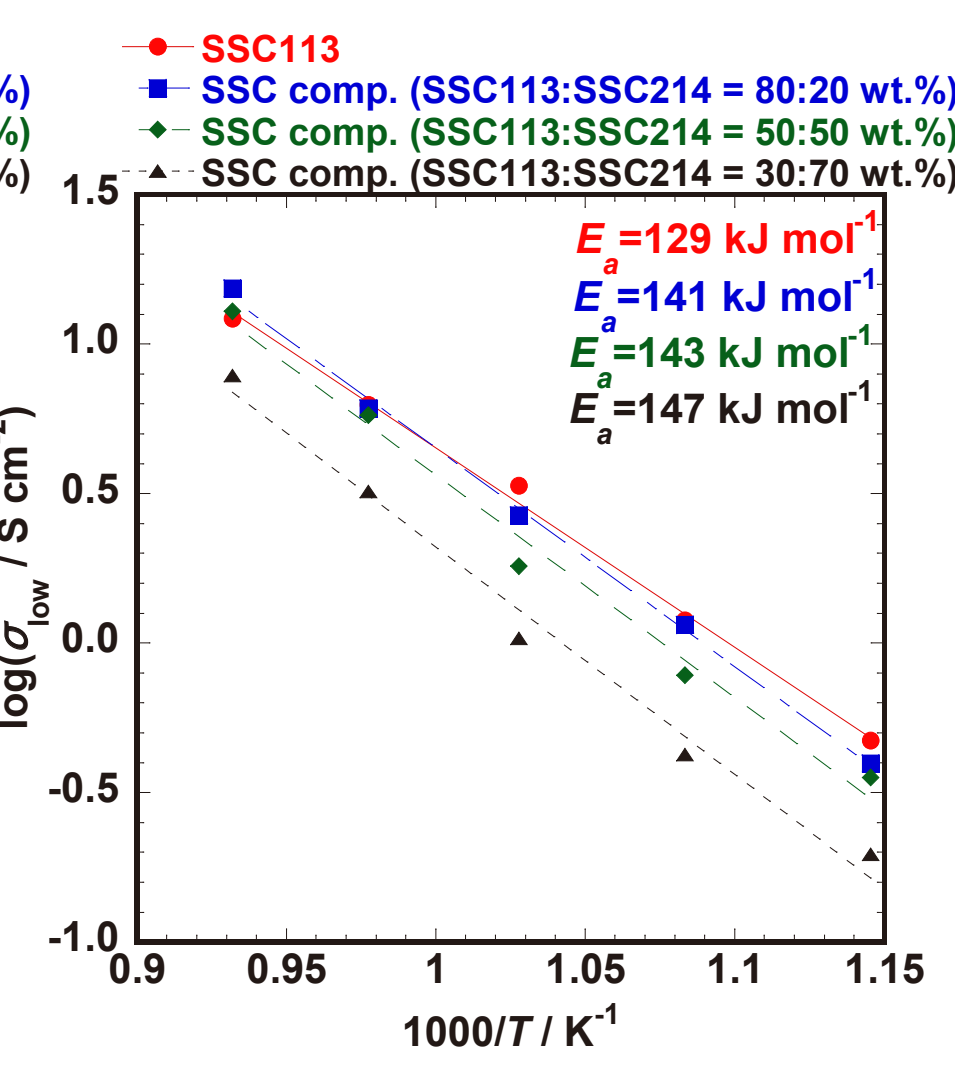


Fig. Temperature dependence of the interfacial conductivity at middle (left) and low (right) frequency region for SSC113 and SSC comp. (SSC113:SSC214 = 80:20, 50:50, 30:70 wt.%) as a working electrode in air.

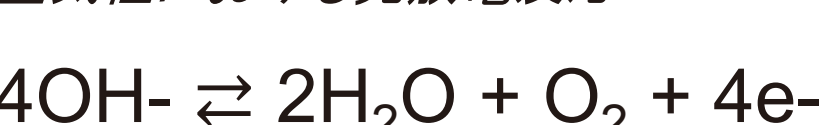
- SSC113とSSC214の混合によるO<sup>2-</sup>のバルク拡散過程の促進が確認された。
- ヘテロ界面近傍においてO<sup>2-</sup>伝導が容易であることに起因すると予想された。

金属-空気二次電池バイファンクショナル触媒

複合アニオン化合物を用いた高活性空気極の開発

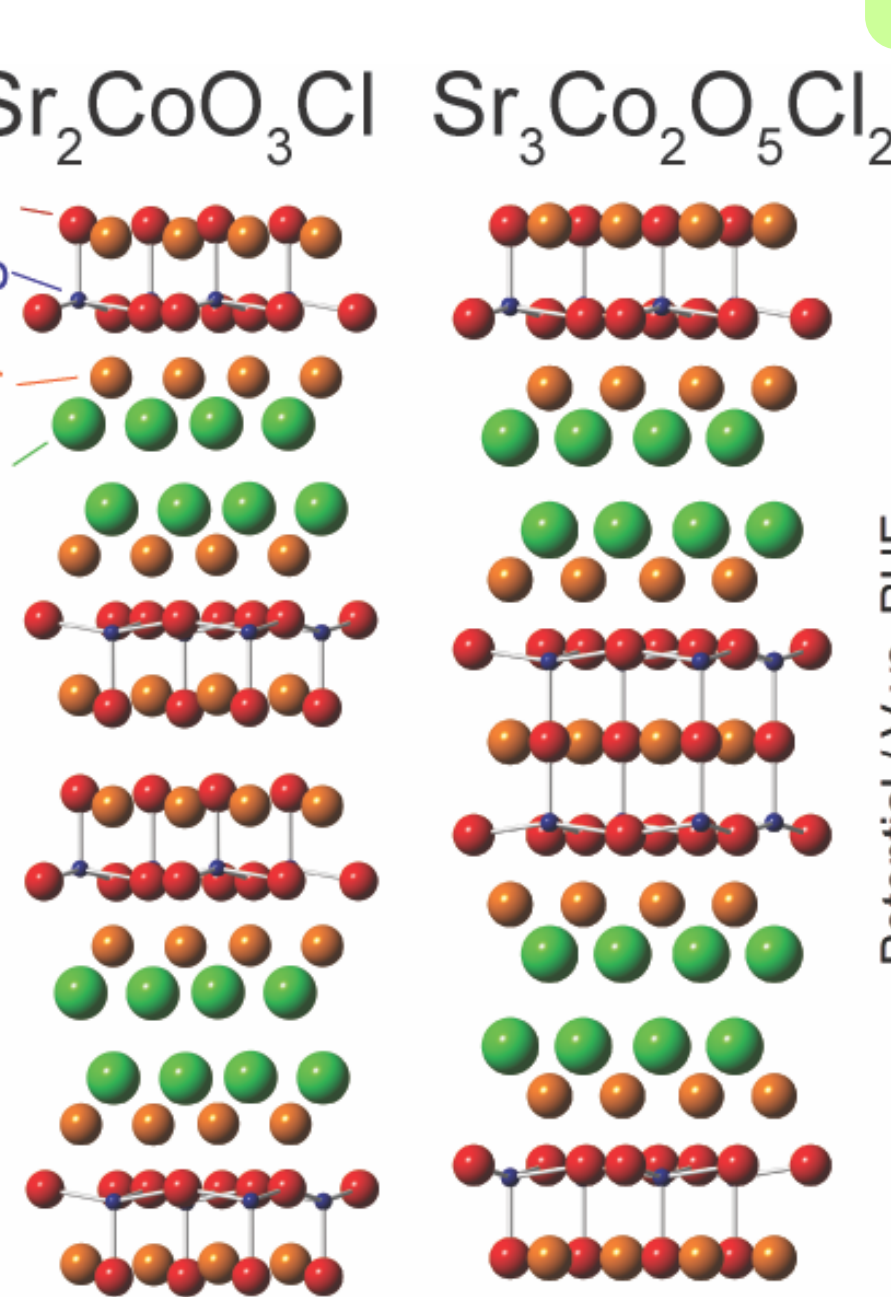
ペロブスカイト型酸化物を用いた金属-空気二次電池用空気極触媒は数多くの研究がなされているが、カチオンサイト(AサイトおよびBサイト)の最適組成を探索するアプローチが主であり、アニオンに着目した研究例はない。そこで、複合アニオン化合物の触媒活性を調べた。

空気極における充放電反応

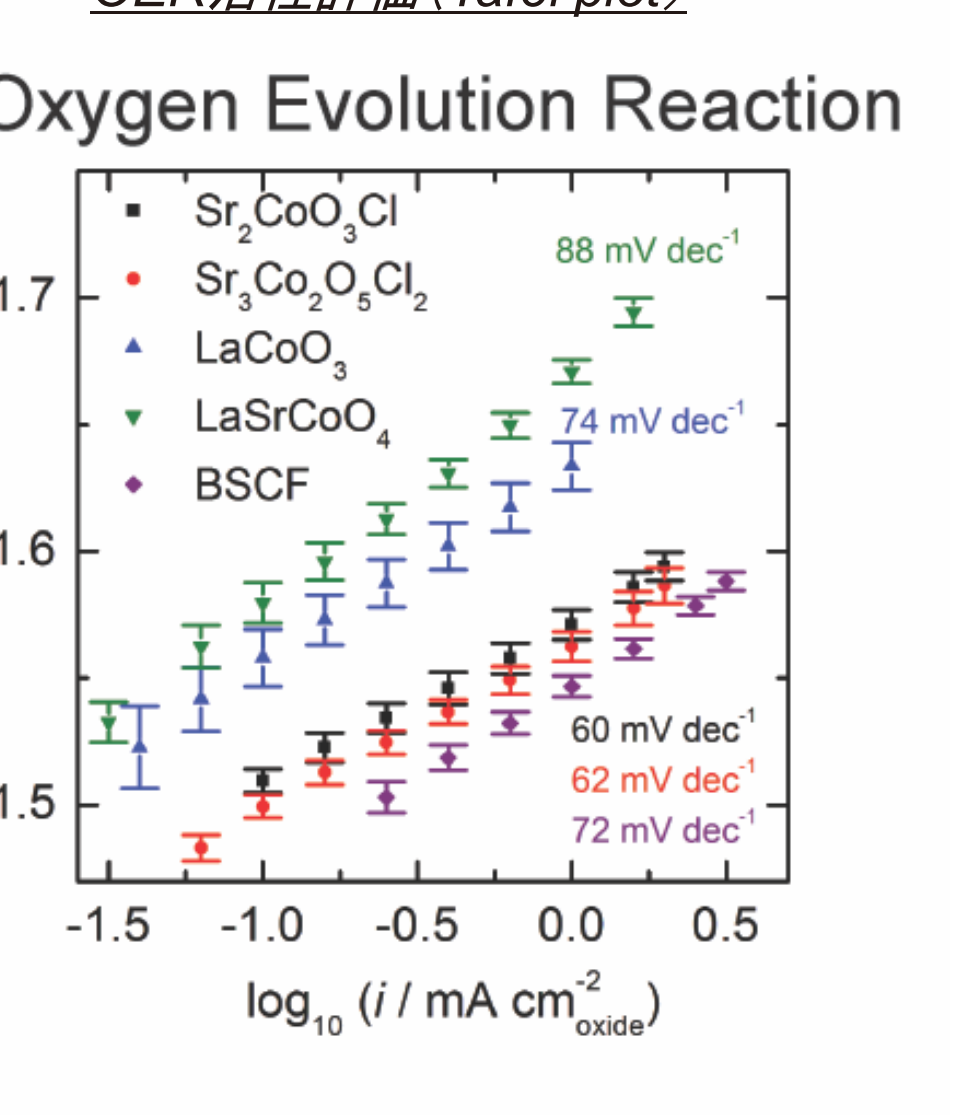


高容量が期待できる金属-空気二次電池であるが、空気極の過電圧が大きく、現状では充放電効率が低いことが問題である。そこで、ペロブスカイト型類似構造を有し、酸化物イオン以外のアニオンを含む複合アニオン化合物の触媒活性を探索することで、高活性空気極の構築を目指した。

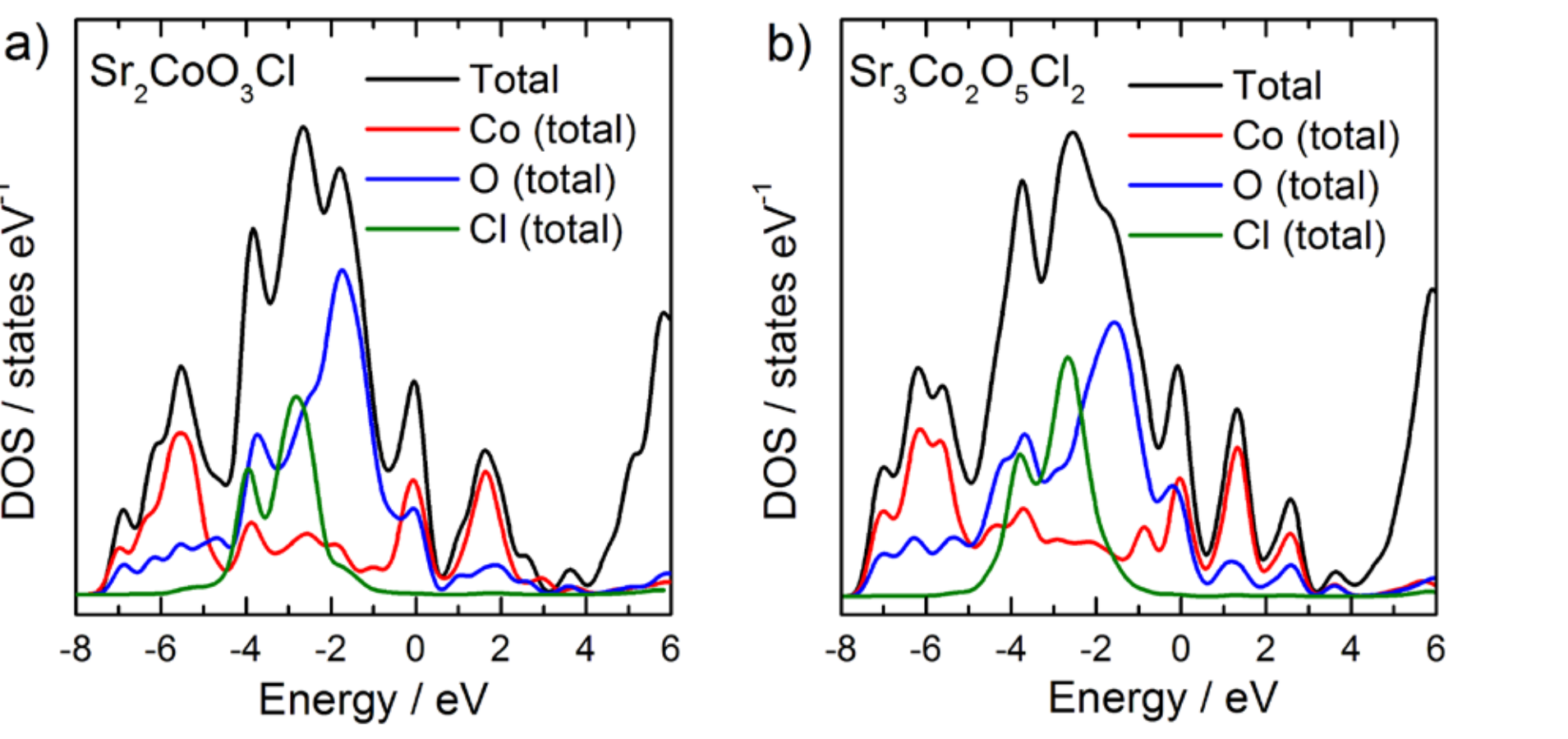
コバルト-酸塩化物



OER活性評価(Tafel plot)



部分状態密度



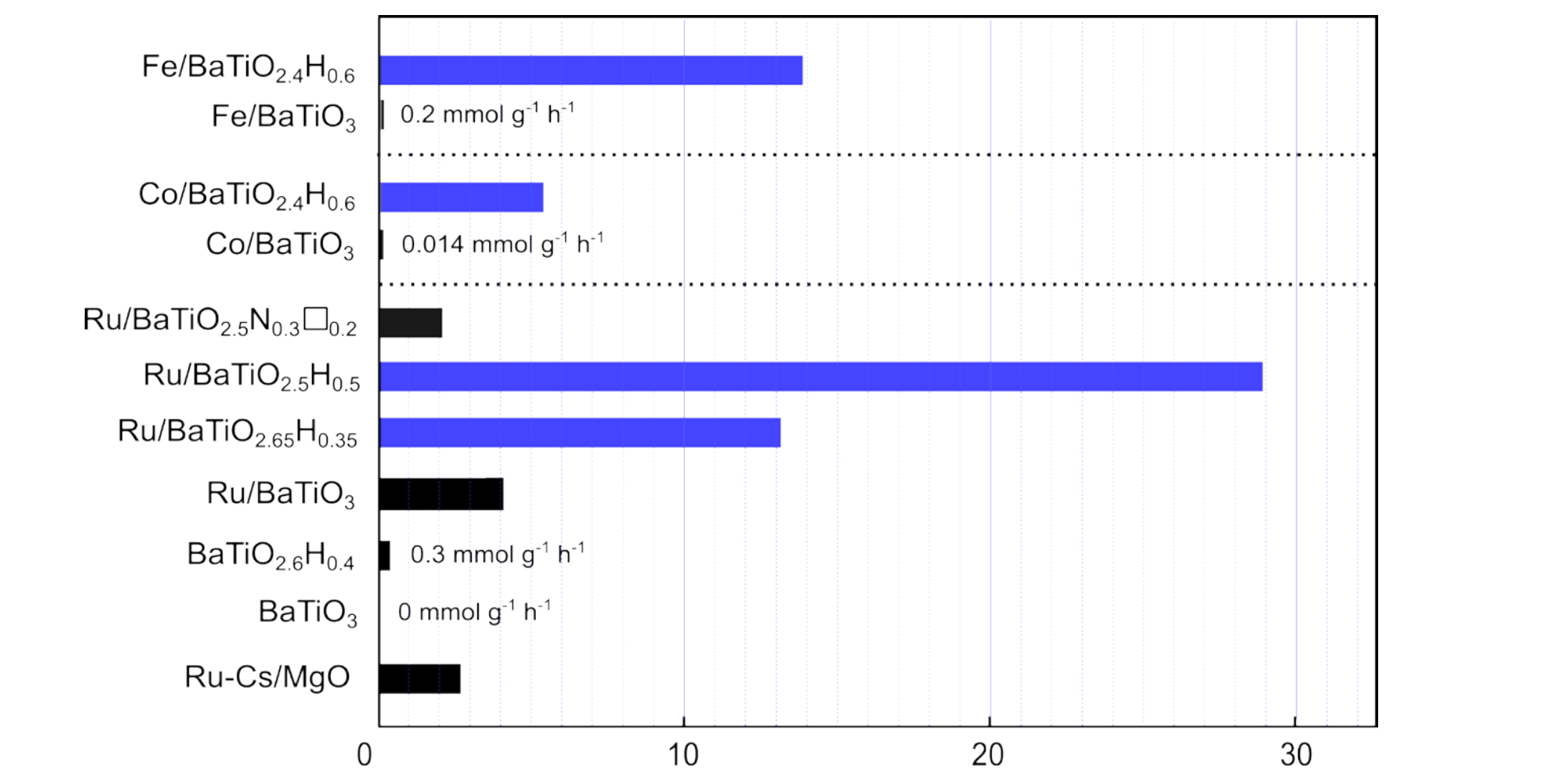
- コバルト-酸塩化物として、Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>ClおよびSr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>を固相反応により合成した。
- コバルト-酸塩化物は、最も酸素発生反応活性の高いとされるBSCFに匹敵する触媒活性を示すことが明らかとなった。
- 活性向上の要因として、塩化物イオンの導入による酸化物イオンの電子準位に変性が生じたためであることが示唆された。

酸水素化物の触媒作用

酸水素化物BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>とアンモニア合成

近年、エレクトライド化合物の電子供与能を生かした新しいアンモニア合成触媒が報告されている。ヒドリド(H<sup>-</sup>)化合物でも同じ効果は期待できるが、酸水素化物の昨今の続々新発見に対して、触媒開拓は進んでいない。そこで、酸水素化物BaTiO<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>の触媒担体としての活性を調べることになった。また、BaTiO<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>は担持金属なしでも、かねてよりD<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>ガス下でアニオン交換を起こすことが知られており、これらの反応がアンモニア合成に関与しているかも調べた。

- 下の図では、酸水素化物、および通常の酸化物にRu, Feなどを担持し、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>流通下(400°C, 5 MPa)におけるアンモニア合成の触媒活性を比較した。
- ヒドリド量が多いほど、NH<sub>3</sub>の生成速度が速いことが分かる。



- 担体中のH<sup>-</sup>がNH<sub>3</sub>に直接かかわっているか調べるため、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>気流下、Ru/BaTiO<sub>2.5</sub>D<sub>0.5</sub>触媒上でアンモニア合成を行い、生成物のH/D組成を確認した(下図A, B)。
- D種を含むアンモニアが確認された。本触媒の反応機構はヒドリドからの電子供与だけでなく、担体内アニオンスピルオーバーも若干含まれていると考えられる(下図C, D)。

