

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350114

研究課題名（和文） 高効率水素製造のための高温水蒸気電解用高性能・高耐久性電極の開発

研究課題名（英文） High-Performance and Durable Electrodes in High-Temperature Solid Oxide Electrolysis Cell for Efficient Hydrogen Production

研究代表者

内田 裕之 (UCHIDA HIROYUKI)

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・教授

研究者番号：20127434

研究成果の概要（和文）：純水素を高効率に大量製造可能な高温水蒸気電解(SOEC)、これを逆作動した SOFC 発電用の高性能・高耐久性電極を研究開発し、以下の主な成果を得た。1) 噴霧プラズマ合成法により、電子-イオン混合導電性サマリウムドープセリア(SDC)またはガドリニウムドープセリア(GDC)粒子に Ni や Ni-Co 合金ナノ粒子触媒を高分散することに成功した。2) 固体電解質のイオン導電率が高いほど Ni-Co/SDC 水素極の性能が向上することを見出した。3) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$ を合成し、SOFC 酸素極として良好に作動することを見出した。

研究成果の概要（英文）：We have investigated novel high performance, durable electrodes in a solid oxide electrolysis cell (SOEC) for hydrogen production / power generation (solid oxide fuel cell, SOFC, mode). We have succeeded in preparing mixed conducting samaria- or gadolinium-doped ceria with highly dispersed Ni or Ni-Co nanoparticle catalysts. The performance of Ni-Co/SDC hydrogen electrode was found to be improved with increasing ionic conductivity in the solid oxide electrolyte. We also found that $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$ exhibited a good performance as the SOFC cathode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
総計	12,900,000	3,870,000	16,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学, 水蒸気電解, 水素製造, 混合導電体, 金属ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

クリーンで高効率な燃料電池自動車の本格的普及に向け、燃料となる純水素の高効率な大量製造法の確立が必要である。安定化ジルコニア(例えばイットリア安定化ジルコニア, YSZ)などの固体電解質を用いる高温水蒸気電解(SOEC)では、カソードで水蒸気から水素を発生させ、生じた酸化物イオンが電解質中を移動してアノードで酸素を発生させる。一段階で高純度な水素が得られるという水

電解法の特徴に加え、高温では、熱力学および反応速度論的に有利になり、貴金属電極を用いなくても低い電解電圧で水素製造が可能になる。また、逆作動させれば固体酸化物形燃料電池(SOFC)として機能し、高効率発電も可能になる。すなわち、電力と水素の直接交互変換装置である。

従来開発されてきた SOEC は約 1000℃ という高温運転のため、材料の劣化が避けられず構成材料はセラミックスのみに制限されて

いた。もし、800°C以下の低温作動が可能となれば、これらの問題も解決されるばかりでなく、幅広い廃熱が利用可能となり、実用化に拍車がかかる。

2. 研究の目的

SOEC 用電極の高性能化には電極材(電子導電体)–電解質(イオン導電体)–ガスの3相が会合する有効反応領域 (Triple Phase Boundary, TPB)を飛躍的に増大させる必要がある。図 1(a)に示すように、従来の水素発生極(カソード)には、 μm サイズの Ni(電極材)と YSZ (イオン導電体)を混合焼結したサーメットが使用されてきたが、Ni を大量使用しているにもかかわらず TPB(赤色ハッチング領域)は狭い。

我々は、低温作動 SOFC 用新型高性能電極を開発してきた。最近、その電極を逆作動させると SOEC 用としても非常に高い性能を示すことを見出した。電子–イオン混合導電体 [例えばサマリアドープセリア, $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$, SDC]の焼結多孔体上に微量の Ni などの金属微粒子触媒を高分散担持した。図 1(b)の「ように、電子とイオンの混合導電性により SDC 粒子全表面が TPB として機能し、金属微粒子触媒により反応が活性化されて低温作動が可能になる。

本研究は、これまでに開発してきた電極の性能と耐久性を飛躍的に向上させ、低温作動 SOEC の実現に貢献することを目的とする。

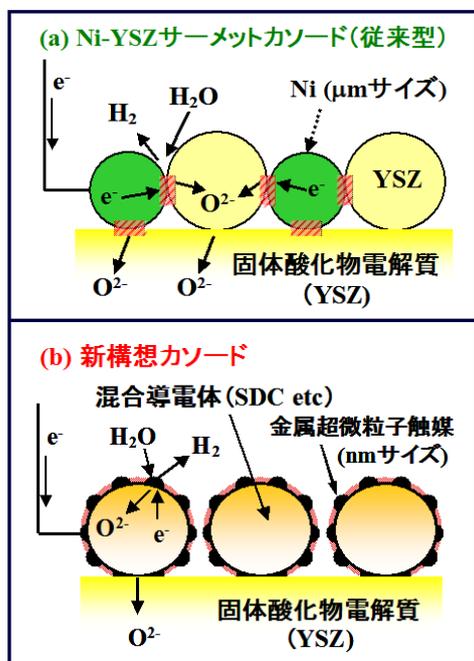


図 1. (a)従来型及び(b)新構想カソード。

3. 研究の方法

(1) 高温水蒸気電解セル用高性能・高耐久性水素発生カソードの開発

セリア系混合導電体 SDC と種々の高分散金属(単味及び合金)触媒間の高温水蒸気–水素雰囲気下での相互作用を明らかにする。高分散状態を維持できる金属触媒を担持した SDC 触媒層とサーメット集電層からなる高耐久性二重層電極を開発する。

(2) 高温水蒸気電解セル用高性能・高耐久性酸素発生アノードの開発

高性能と高耐久性を両立できる酸素極設計指針を明らかにするために、LSCF 系二重層構造アノードの触媒活性、ガス拡散性等の性能指標と微細構造、組成変化との関係を多角的に解析する。

4. 研究成果

(1) 高温水蒸気電解セル用高性能・高耐久性水素発生カソードの開発

①噴霧プラズマ合成法による水素発生カソードの開発

噴霧プラズマ(SSP, Solution-Spray Plasma)合成法により、電子–イオン混合導電性サマリアドープセリア SDC 微粒子に Ni-Co ナノ粒子触媒を高分散することに成功した。

金属触媒種として Ni のみを含む合成直後の粒子の X 線回折(XRD)パターンは蛍石型 SDC と NiO のみに帰属された。この粒子の表面は滑らかであり、サイズが均一で中空状であった。水素気流中 800~1000°C で還元すると、半球状 Ni ナノ粒子が表面に現れ、強い相互作用により SDC 粒子に埋め込まれていることがわかった。

Co 成分を添加して SSP 合成した試料の XRD パターンでは、SDC の他に、NiO、CoO 単独ではなく組成に対応して回折角が変化するピークが観察された。回折角の組成依存性より、NiO と CoO が固溶体を形成していることがわかった。この粒子の SEM 観察では図 2(a)に示すように、粒径 0.5~0.8 μm の粒度分布の狭い球状粒子が観察できた。

水中 1000°C で 1 時間還元後の XRD パターンでは、Ni-Co 固溶合金の生成が確認できた。図 2(b)に示すように、SDC 粒子表面に半球状の Ni-Co 合金粒子が高分散されていた。また、スポット組成分析により、Ni-Co 組成比が仕込み値に極めて近く、粒子間の組成のばらつきもほとんど無いことがわかった。

SSP 法により合成した Ni-Co/SDC を YSZ 電解質に焼き付けて、加湿水素中におけるアノード及びカソード特性を評価した。Co 原子比 $X = 0$ (Ni のみ) ~50 atom% の組成の効果を調べた結果、 $X = 20$ すなわち Ni₈₀Co₂₀/SDC で、両方の作動モードともに過電圧ロスが最も小さくなった。特に作動温度 800°C でその

傾向が著しく見られた。

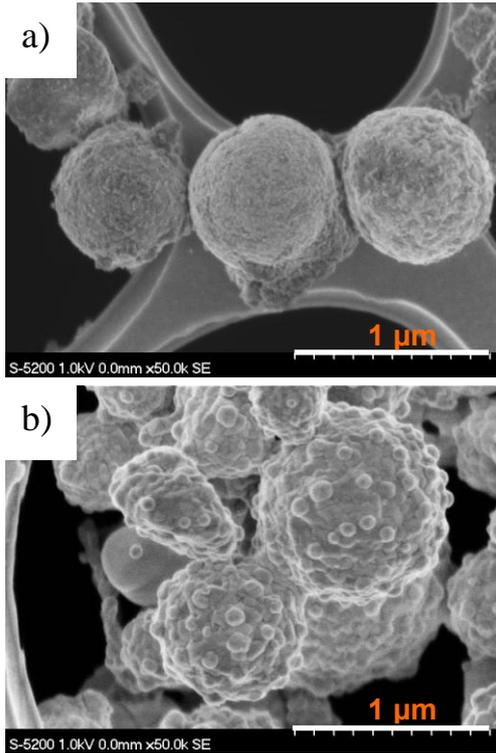


図 2. a) 調製直後の $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}/\text{SDC}$, b) 1000°C 還元後 ($\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}/\text{SDC}$) の SEM 写真。

そこで、性能向上への Co 添加効果の依存性をさらに詳しく検討した。まず、電極触媒自体の活性の尺度として交換電流密度 j_0 を算出した。図 3 に示すように、カソード分極特性 (H_2 発生) から求めた j_0 は顕著な合金組成依存性を示し、 $X=20$ atom% で最大値を示した。他方、図には示していないが、アノード分極特性 (H_2 酸化) から求めた j_0 は組成依存

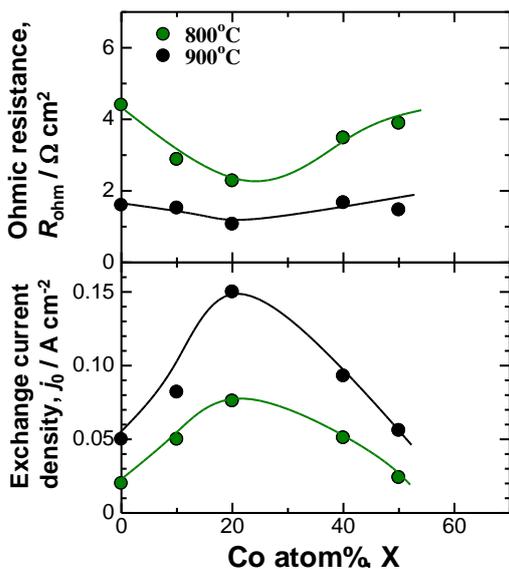


図 3. $\text{Ni}_{100-X}\text{Co}_X/\text{SDC}$ カソードの交換電流密度 j_0 とオーム抵抗 R_{ohm} の Co 含有量依存性。

性が小さいものの、 $X>40$ 以上で低下する傾向が見られた。有効反応領域の尺度としてセルのオーム抵抗 R_{ohm} を調べると、いずれの作動モードでも $X=20$ atom% で極小となり、イオン導電性と電子導電ネットワークが十分確保されていることがわかった。

他方、ガドリニアドープセリア GDC, $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{GdO}_{1.5})_{0.15}$ は、SDC とほぼ同等の混合導電性を持つが、Ni 系ナノ粒子との相互作用が異なるために、より高い耐久性を示す可能性がある。そこで、Ni を高分散した GDC 粒子を SPP 合成し、図 2 と同様な構造を持つ微粒子が生成することを見出した。現在、高電流密度域での電極特性の向上のために、微細構造の制御を行っている。

② Ni-Co/SDC 水素極性能に対する固体電解質のイオン導電率の効果

Ni-Co/SDC 電極をイオン導電率 σ_{ion} の異なる安定化ジルコニア電解質に取り付け、その分極特性に対する σ_{ion} の効果を調べた。

従来の YSZ, $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (厚さ 0.5 mm または 1 mm) とそれよりも σ_{ion} が高い ScSZ $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}$ (厚さ 0.5 mm) 電解質に、固相反応で合成した SDC 電極を焼き付け、含浸法により $\text{Ni}_{90}\text{Co}_{10}$ を高分散した。加湿水素中、SOFC・SOEC 両方のモードで濃度過電圧の影響を受けない低電流密度域に性能に注目すると、YSZ よりも ScSZ 電解質の場合の方が電極特性が優れていた。YSZ 電解質の厚さを変えても性能は同じであり、電解質のイオン導電率 σ_{ion} の向上とともに電極性能が高くなることが示唆された。

過電圧 50 mV 以下の領域では、電流密度と過電圧の間には直線関係が見られた。反応電子数を 2 として、その勾配から電極活性の指

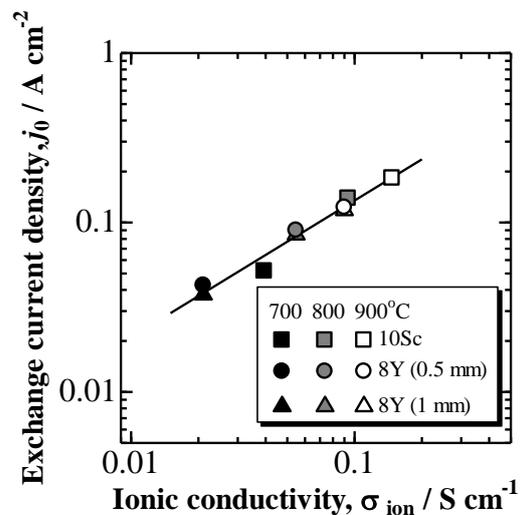
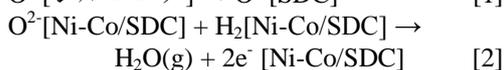
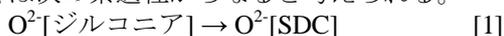


図 4. $\text{Ni}_{90}\text{Co}_{10}/\text{SDC}$ アノードの交換電流密度 j_0 の電解質イオン導電率 σ_{ion} 依存性。加湿水素中 [$p(\text{H}_2\text{O}) = 0.04$ atm]。

標として交換電流密度 j_0 を求めた。700～900°Cにおけるアノード反応の j_0 を σ_{ion} に対してプロットすると、図4のように良好な直線関係が得られた。

この傾向は、我々が先に見出した Ru 高分散 SDC アノードでのそれ[M. Watanabe, H. Uchida, M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1739 (1997)]と同じ傾向であった。

Ni-Co/SDC を用いた SOFC での水素酸化反応は次の素過程からなると考えられる。



電極表面での反応(式[2])は同じ電極を用いた場合、拡散の影響が表れない領域では反応温度のみに依存する。また、SDC のイオン導電率はジルコニア電解質のそれより大きい。そのため、電解質から SDC への酸化物イオンの輸送(式[1])は電解質のイオン導電率に依存する。異なる電解質を用いて 700～900°C の温度で測定した j_0 の値が σ_{ion} に対して直線関係を示すことは、この温度範囲における電極表面での反応(式[2])が十分活性化されており、電解質から SDC への O^2 の輸送(式[1])がアノード反応速度を支配していることを明確に示している。

カソード反応の場合も同様に、 j_0 の値は σ_{ion} に対して直線関係を示した。これはカソード反応も電極表面での水蒸気の分解反応は十分活性化されており、SDC から電解質への O^2 の輸送が反応速度を支配していることを示している。

以上のような結果から、よりイオン導電性の高い電解質を使用することで、オーム損の低減に加えて、700～900°C における $\text{Ni}_{90}\text{Co}_{10}/\text{SDC}$ 水素極の過電圧はさらに減少すると考えられる。本研究により、SOEC-SOFC 可逆作動セルの低温作動化に極めて重要な知見が得られた。

(2) 高温水蒸気電解セル用高性能・高耐久性酸素発生アノードの開発

① LSCF+SDC/LSCF 二重層構造酸素極の耐久性の解析

900°C、0.5 A/cm² で、5000 時間の良好な耐久性を示した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) + SDC/LSCF 二重層構造酸素発生電極の機能解析を行った。試験開始時と再起動時に、一度上昇した電位が緩やかに回復する原因は、電極内の粒子同士の焼結がガス拡散性を抑制しない程度に進行してイオンと電子の導電ネットワークが向上し、有効反応領域が増大することに加え、LSCF 中の Co の価数変化または相変化が起こっている可能性が高いことを、電気化学測定、SEM 観察、XRD により見出した。

② $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$ の合成と酸素極特性

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (SCM) に注目し、その単一相の合成条件・物性の検討と、酸素極特性を調べた。この材料の導電キャリアは電子(n型導電性)であり、その導電率は 800°C、900°C ともに、Ce 置換固溶量 X=0.3 にて最大値(300 S cm⁻¹、800°C)を示した。この値は他の酸素極候補材料(LSCF, LSM 等)とほぼ同じであった。また、緻密焼結体で測定した熱膨張係数は SDC 中間層、YSZ 電解質のそれに近い値であったので、熱履歴に伴う電極の剥離等の劣化を抑制できると予想される。

オーム損を除去した酸素極性能は 800°C、900°C ともに、X=0.3 で極大値を示すことがわかった。先に述べたように、導電率(主として電子導電率)も同じ組成で極大値に達することから、この組成で有効反応領域(TPB)が最も広がるためと考えられる。この組成のカソードを 800°C、0.2 A/cm² で連続運転試験したところ、1000 時間後も性能が低下せず、優れた耐久性が確認できた。

SCM は電子導電率に比べて酸化物イオン電率 σ_{ion} がやや低い。そこで、酸素極の雰囲気が高い σ_{ion} を有する SDC を添加して酸素極性能の向上を試みた。図5に示すように、SDC の添加量 $V_{\text{SDC}} = 40$ vol% で酸素極性能が極大値に達した。 V_{SDC} が 40 vol% までは、セルのオーム抵抗 R_{ohm} はほとんど変化しないが、それ以上の添加で急激に増大した。これらのことから、 V_{SDC} の増加とともにイオン導電率が向上して TPB が増大するが、40 vol% 以上では電子伝導パスが切断されて性能が低下したものと考えられる。

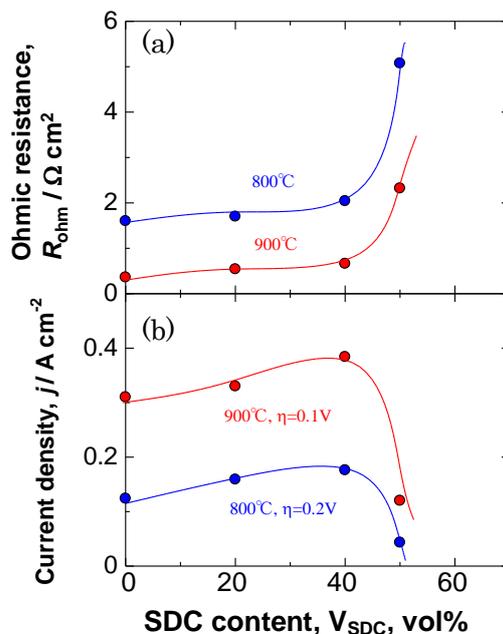


図5. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (SCM)+SDC 混合酸素極のオーム抵抗(a)と一定過電圧(η , 酸素中)における電流密度(b)の組成依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① H. Uchida, R. Nishida, M. Tatsuzawa, H. Nishino, K. Kakinuma, M. Watanabe, Performances of Metal Particle-Dispersed Ceria Hydrogen Electrodes in Reversible SOFCs, *ECS Trans.*, 査読無, Vol. **35** (No. 1), pp.1811-1816 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1149/1.3570169>
- ② R. Nishida, K. Kakinuma, H. Nishino, T. Kamino, H. Yamashita, M. Watanabe, H. Uchida, Synthesis of Nickel Nanoparticles Supported on Hollow Samaria-Doped Ceria Particles via the Solution-Spray Plasma Technique: Anode, Catalysts for SOFCs, *Solid State Ionics*, 査読有, Vol. **180** (No. 14-16), pp. 968-972 (2009).
doi:10.1016/j.ssi.2009.04.005

[学会発表] (計 10 件)

- ① 内田裕之, 高温水蒸気電解—SOFC 可逆作動セルによる電力の平準化(招待講演), 2011 年電気化学会関東支部セミナー, 2011 年 12 月 14 日, 明電舎大崎会館(東京).
- ② 立澤正仁, 西野華子, 渡辺政廣, 内田裕之, 可逆作動 SOFC 用 Ni-Co 高分散 SDC 水素極特性への電解質の導電率の効果, 第 37 回固体イオニクス討論会, 2011 年 12 月 9 日, 白兔会館 (鳥取市) .
- ③ H. Uchida, R. Nishida, M. Tatsuzawa, H. Nishino, K. Kakinuma, M. Watanabe, Performances of Metal Particle-Dispersed Ceria Hydrogen Electrodes in Reversible SOFCs, 12th Solid Oxide Fuel Cells (219th ECS Meeting), 2011 年 5 月 5 日 (Montreal, Canada).
- ④ H. Uchida, H. Nishino, K. Kakinuma, M. Watanabe, Polarization Properties of Oxygen and Hydrogen Electrodes for Reversible Solid Oxide Fuel Cells (招待講演), 3rd International Congress on Ceramics, 2010 年 11 月 15 日, グランキューブ大阪 (大阪市) .
- ⑤ 植松佑太, 柿沼克良, 西野華子, 内田裕之, 渡辺政廣, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ を添加した n 型電子伝導体($\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x$) $\text{MnO}_{3+\delta}$ の SOFC カソードへの応用, 第 36 回固体イオニクス討論会, 2010 年 11 月 25 日, 仙台市情報・産業プラザ (仙台市) .

[その他]

ホームページ等

http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisInfo.Scholar/8/43A6399EA0398212.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 裕之 (UCHIDA HIROYUKI)
山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・教授
研究者番号 : 20127434

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし