

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04981

研究課題名（和文）プロトン伝導性酸化物表面素反応における界面化学の電気化学的解明

研究課題名（英文）Interface chemistry of electrochemical reaction on the surface of proton conducting solid oxide

研究代表者

立川 雄也（Tachikawa, Yuya）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70587857

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：高温でイオン伝導性を有する固体酸化物材料のうちプロトン伝導性を有する材料の表面特性を明らかにするため電気化学インピーダンス法の緩和時間分布解析・計測手法によって電気化学セルの作動特性評価を明らかにする研究を行った。一部測定に課題は残ったもののイオン伝導性材料由来の電気化学特性の違いを明らかにするため燃料電池および水蒸気電解での特性評価を行なった結果、従来材料を用いたセルの課題であった電解質由来の性能低下を異なったイオン伝導性材料を用いることで一定程度克服できた。前述の電気化学インピーダンス法の緩和時間分布に着目した計測手法によって特性の詳細な分析と比較が行えることが本研究でも実証できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物材料は燃料電池や水蒸気電解などの電気化学エネルギー変換技術の核となる材料であり、その新規材料開発ならびに本研究で着目した材料の有する特性の評価解析を進める分析手法の技術向上は、今後のさらなる技術革新を進め学術的理解を深める上で、学術的に意義がある。また、上記材料の用いられるデバイスはエネルギーの脱炭素化とエネルギー利用の効率化・高性能化を進める上で社会的に注目されており、本研究結果の展開による社会的な貢献も期待できる。

研究成果の概要（英文）：To clarify the surface properties of proton-conductive materials among ion-conductive solid oxide materials at high temperatures, we conducted a study to evaluate the operating characteristics of electrochemical cells by analyzing and measuring the distribution of relaxation time by electrochemical impedance spectroscopy. Although some measurement issues remained, we were able to overcome the electrolyte-induced performance drop by using different ion-conducting materials. This study also demonstrated that the above-mentioned electrochemical impedance spectroscopy as a measurement method, which focuses on the distribution of relaxation time, can be used for detailed analysis and comparison of the properties.

研究分野：電気化学、機械工学

キーワード：固体酸化物セル 燃料電池 水蒸気電解 電気化学インピーダンス

1. 研究開始当初の背景

イオン伝導性を有する固体酸化物は既に 19 世紀末に Nernst により報告されているが、固体酸化物の中でもプロトン伝導性を有する材料は 20 世紀後半に報告され、国内では岩原ら(1981)[1]によって定量的評価がなされている。酸化物イオンでなくプロトン(H⁺)の伝導性を示す特性からこれまで水素ポンプや固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)への適用が検討されてきた。近年、エネルギーの脱炭素化に注目が集まる中、研究代表者のグループでは”80%超のエネルギー変換効率を有するプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池(p-SOFC)の提案”[2]を行い、プロトン伝導性材料をシステムに適用する利点を提案した。ただし、プロトン伝導性酸化物を SOFC などに実用するには漏れ電流などの材料的課題があり、その解決のため新規材料開発やバルク(内部)特性について現時点でも引き続き注目が集まっている。一方、材料のバルク特性に関心が集まる一方で、表面特性解明については従来材料の電気化学反応機構理論のまま検証が十分ではない。プロトン伝導性酸化物の特長を最大限引き出すためにはバルク特性だけでなく表面特性を含めたアプローチをする視点を有することが求められてきた。

[1] H. Iwahara, et al., “PROTON CONDUCTION IN SINTERED OXIDES AND ITS APPLICATION TO STEAM ELECTROLYSIS FOR HYDROGEN PRODUCTION”, Solid State Ionics (1981) 359-363.

[2] Y. Matsuzaki et al., “Effect of proton-conduction in electrolyte on electric efficiency of multi-stage solid oxide fuel cells”, Sci. Rep. 5, 12640.

2. 研究の目的

本研究では、燃料電池およびその逆作動である電解(Solid Oxide Electrolyzer Cell, SOEC)での作動条件下を想定したプロトン伝導性酸化物を用いたセル(proton conducting solid oxide cell, p-SOC)の燃料極における表面反応の影響を、電気化学インピーダンス測定を用いた緩和時間分布特性評価により分析し、電気化学反応における各素反応のエネルギーロス(過電圧)への影響を明らかにすることを旨とした。従来の SOFC や SOEC の電極表面での反応は Langmuir-Hinshelwood 機構や Eley-Rideal 機構、Hydrogen spillover などが既に知られている。新規材料を用いても従来に類する機構で表面反応が進むと考えられているが未だその系統的解明は行われていないため、本提案では電極表面素反応メカニズムの解明を旨とした。

図 1 に示すように p-SOC の燃料極(図 1 右側)では燃料電池、電解の両反応に H₂O が関わらず、水蒸気は原理的には反応に介在しないため、従来と作動環境条件が異なり、吸着や解離、金属表面拡散において H₂O が存在しない従来とは異なった挙動を示すと考えられる。また、吸着については、O-H の結合エネルギーのため水素の表面拡散が起こりにくく従来影響が小さいと考えられてきた酸化物表面への吸着水素と材料の持つホール伝導性による導電性の効果や水素化物内部の拡散などが電気化学反応に寄与してくる可能性が考えられる。このようにプロトン伝導性酸化物のバルクのイオン伝導率でなく、表面近傍の素反応に着目して特性を解明することで、プロトン伝導性酸化物による新たな電極設計指針を得られると考えられる。

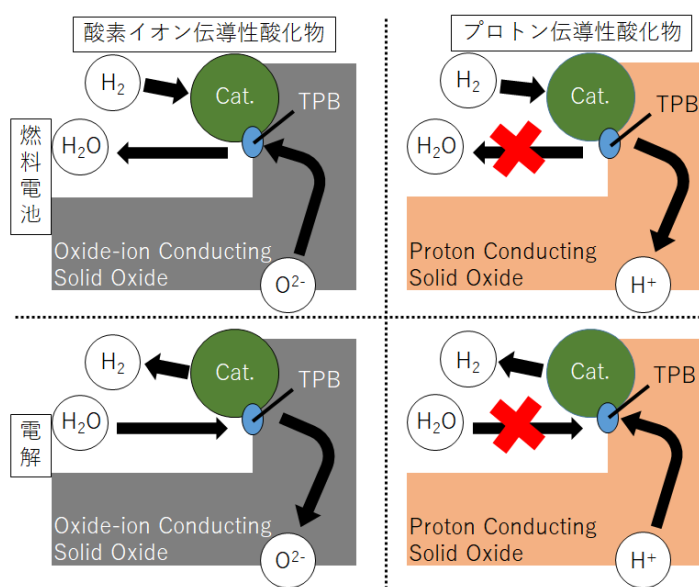


図 1 SOC 燃料極表面の反応

3. 研究の方法

本研究では作動条件下を想定した SOC 燃料極における表面素反応の電気化学特性への影響を明らかにすることを旨とした。その際、本現象を他の現象と分離して評価解析するのは容易ではないため、本研究では電気化学インピーダンスの緩和時間分布に着目した計測手法および特性評価法を用いた。また電極微細構造のプレ-ポスト観察により電極前後の変化を観察し、電極反応の変化への影響の考察に用いた。その際の評価の指標として触媒の影響、物理吸着量による影響、表面性状の影響に着目して実験を実施した。

4. 研究成果

本研究では標準条件および上記の3条件を踏まえた4種の条件において、検討を行ってきた。実験に用いた材料については従来の酸素イオン伝導性材料で構成されたSOCセルでの実験の他に既報[3]において実験結果を報告したp-SOC材料系を用いて分析を行った。

図2に酸素イオン伝導性材料で構成されたセル(Ni-ScSZ/ScSZ/LSM-ScSZ/LSM)の断面概略図、図3に測定された標準的な結果[4]を示す。それらの結果や条件を基に、前述の評価指標として挙げた触媒の影響、物理吸着量による影響、表面性状の影響を、各種条件において評価を行った。

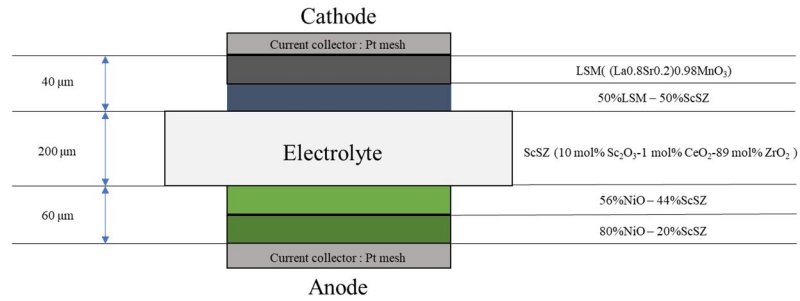


図2 SOC(SOEC)の代表的な電流-電圧特性

触媒の比率を変えずにイオン伝導性材料を変えた条件や触媒の比率を下げた条件の結果[5]において、通常の電気化学特性手法および本研究で着目した電気化学インピーダンスの緩和時間分布に着目した計測手法を用いて評価した結果、触媒量に関してはそのセル性能に大きな差が見られなかったものの、イオン伝導性材料の影響は大きく現れ、特性が異なることが確認できた。また、その相違は水蒸気電解を行う際に顕著であることも確認された。本研究でも注目したインピーダンスによる詳細解析手法は、本手法は分析の準備段階での事前評価が必要であるものの、SOC業界での注目の高まりもあり、電極での反応過程を理解する強力な分析手法として確立しつつあり、本研究でもそれらの知見を吸収しつつ、分析・検証を行った。

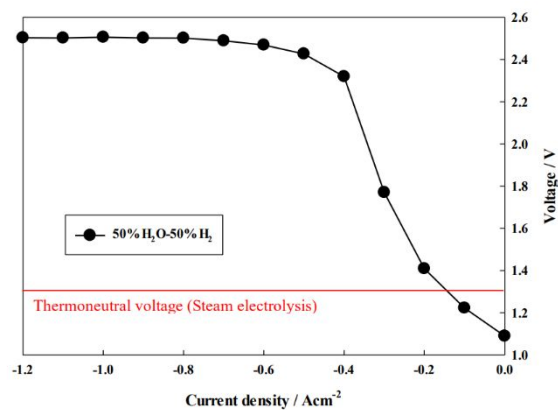


図3 SOC(SOEC)の代表的な電流-電圧特性

なお、触媒や物理吸着量の影響に関する検討などの一部の検証予定であった条件や参考文献[3]で用いたようなプロトン伝導性材料を含む一部の材料系での検証について機器のメンテナンスなどの影響もあり、研究終了時点において、まとまった成果が得られなかったものもあったが現在も継続して実験を実施中である。

[3] Y. Tachikawa, Y. Matsuzaki, Y. Baba, H. Iinuma, K. Sato, S. Taniguchi, and K. Sasaki, EFCF Proceedings of 13th European SOFC & SOE Forum 2018, A12, 167-174 (2018).

[4] Y. Nakashima, Y. Tachikawa, and K. Sasaki, *ECS Trans.*, 109 (11) 25-32 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakashima Yuhei, Tachikawa Yuya, Sasaki Kanzunari	4. 巻 109
2. 論文標題 Design Optimization of Highly Efficient SOEC Co-Electrolysis Processes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 25 ~ 35
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/10911.0025ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nakashima Yuhei, Tachikawa Yuya, Sasaki Kanzunari
2. 発表標題 Design Optimization of Highly Efficient SOEC Co-Electrolysis Processes
3. 学会等名 242nd ECS meeting（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------