

令和 6 年 5 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：学術変革領域研究(B)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H05100

研究課題名（和文）表面水素工学：水素スピルオーバーに基づく新規イオクスデバイスの開発

研究課題名（英文）Development of solid oxide electrolyzer utilizing hydrogen spillover

研究代表者

青木 芳尚 (Aoki, Yoshitaka)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50360475

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 26,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、よく知られた岩塩型構造の金属窒化物であるVN0.9が、水素スピルオーバーが多結晶体内部表面にまで及んだ現象と捉えることができる水素粒界拡散性を示し、よってH+-SOCアンモニア合成の有効な電極材料であることをつきとめた。電気化学水素ポンピングの解析により、VN0.9カソードは表面でのHERを効果的に遅抑制する一方で、水素イオンの粒界拡散による水素透過性をもつことがわかった。したがって、Ru表面層を担持したVN0.9カソードを用いたセルにより、H2O-N2共電解アンモニア合成のファラデー効率12%を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在のハーバーボッシュ法に依るアンモニア合成は、化石燃料由来の水素を大量に消費するため、低炭素社技術への転換が求められている。固体電解セルを使ったH2O-N2共電解による電気化学的アンモニア合成は、水を水素源として窒素還元を行うため、次世代プロセスとして期待されている。一方位でこれまでの共電解のファラデー効率は0.1%程度と、非常に低いものであった。本研究成果はこの生成効率は二けた上昇させるものであり、化学産業の低炭素化に大きく貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, VN0.9, a well-known rock-salt type metal nitride, exhibits hydrogen grain boundary diffusivity, which can be interpreted as a 'hydrogen spillover' in the internal surface of the polycrystalline bodies. VN0.9 was found to be efficient cathode materials for electrochemical ammonia synthesis by H2O-N2 coelectrolytic H+-SOC. Analysis of electrochemical hydrogen pumping revealed that the VN0.9 cathode effectively suppresses hydrogen evolution reaction at the surface, while having hydrogen permeability due to hydrogen ion grain boundary diffusion. Therefore, a faradaic efficiency of 12% for H2O-N2 co-electrolytic ammonia synthesis was achieved using a cell with a Ru-loaded VN0.9 cathode.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：電気化学アンモニア合成 プロトン固体酸化物電解セル

### 1. 研究開始当初の背景

典型的な水素スピルオーバーのモデルは、金属表面上で生成した原子状水素が、化学ポテンシャル勾配に従って金属酸化物表面へ拡散すると説明される。しかしながら、この描写は欠陥熱力学の常識と大きく乖離する。金属酸化物中における水素不純物は、プロトン(H<sup>+</sup>)またはヒドリドイオン(H<sup>-</sup>)欠陥として、それぞれ格子酸素または格子金属と会合して安定化し、よって原子状水素欠陥の生成エンタルピーは非常に大きい値となる[*Solid State Ionics* 2013, 154, 32]。従ってこれら格子水素不純物と異なり、格子内に導入されず粒子表面にあふれ出た'スピルオーバー水素'は非常に活性が高いと考えられ、実際に触媒化学の分野では過去数十年にわたり研究されてきた。

過去の研究から、水素スピルオーバーが顕著に起こる材料は、プロトンやヒドリドイオンの格子内拡散が遅く、化学ポテンシャル勾配が表面近傍に集中することが重要とされている。従ってこれらイオンの拡散が重要視される固体酸化物電解セルの分野では、水素スピルオーバーを積極的に活用した例はない。一方でプロトンおよびヒドリドイオンのバルク伝導には、格子内(粒子内)拡散によるものと、粒子間の界面、即ち粒界拡散経路によるものの二種類がある。後者については水素スピルオーバーが多結晶体の内部表面まで拡張した現象と捉えられ、よってその拡散水素種は、スピルオーバー水素同様、非常に高い活性があると考えられる。近年申請者らは、岩塩型金属窒化物(TiN, HfN など)の多結晶体が、水素観物イオンの粒界拡散による高い水素透過性を示すことが報告した[*Nature Energy* 2017, 2, 796]。本研究ではこの様な材料を固体酸化物セルの電極材料に用い、その活性を利用したH<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>共電解による電気化学アンモニア合成を検討した。

### 2. 研究の目的

水素スピルオーバー、即ち顕著な粒子表面および粒界拡散を示すことが期待される金属窒化物を電極とした固体電解セルを構築する。これにより水を水素源として、活性な水素湯を生み出す電気化学デバイスを構築し、これによりH<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>共電解による高効率電気化学アンモニア合成を実証する。

### 3. 研究の方法

上述の目的に対し、本研究ではプロトン伝導性BaZr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.4</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(BZCYYb)セラミックスを固体電解質とし、その上に岩塩型窒化ヴァナジウム(VN<sub>x</sub>)の多結晶膜を蒸着したモデルセルを構築・評価する。

BZCYYb粉末は固相法によって合成し、立法晶ペロブスカイト単一相であることをXRDにより確認した。それをボールミル粉碎、および静水圧プレスを経てグリーンペレットを成形し、1400°Cで焼結してBZCYYb電解質ペレット(12 mmφ × 1 mm)を作製した。表面を研磨した後、片面にVN<sub>0.9</sub>薄膜(1 μm)又はRu/VN<sub>0.9</sub>二層薄膜(30 nm/1 μm)カソードを反応性スパッタ法で蒸着した。水素ポンピングセルの場合、反対面にPtペースト電極を塗布してアノードとした。またH<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>共電解セルの場合、反対面に酸素発生触媒としてPrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>5.5+δ</sub>(PBSCF)ペーストを塗布し、アノードとした。両セルの模式図をFig. 1に示す。

### 4. 研究成果

水素ポンピングセルを用いたVN<sub>0.9</sub>多結晶膜の粒界水素拡散の証明

VN<sub>0.9</sub>膜における水素拡散性を、電気化学的水素ポンピングセル{加湿 50%-H<sub>2</sub>/Ar, Pt(C.E.) BZCYYb4411 | VN<sub>x</sub> or Ru-VN<sub>0.9</sub> (W.E.), Ar} (Fig. 1a)を構築し、1時間毎に開回路状態(OCV)および-1 V定電圧印加を繰り返したときの電流と、その時のカソード側水素濃度変化をガスクロムによって定量し、アノードからカソードへポンピングされた水素フラックスを評価した。その結果をFig. 2に示す。VN<sub>0.9</sub>薄膜カソードセルでは、-1 V定電圧をカソードに印加

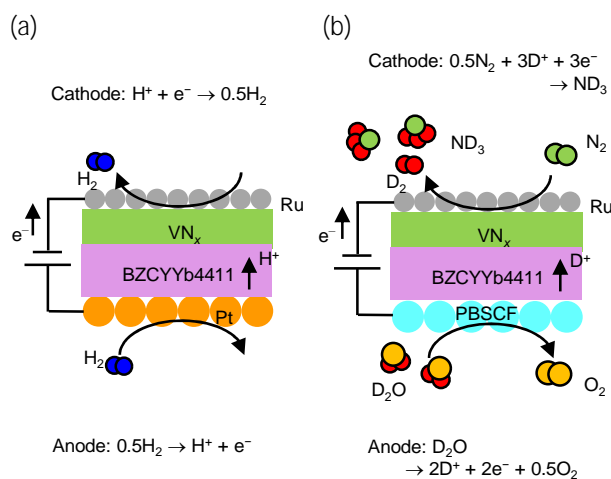


Fig. 1 Ru/VN<sub>0.9</sub>二層薄膜カソードおよびBZCYYb電解質からなる(a)水素ポンピングおよび(b)H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>共電解セルの模式図。

PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>5.5+δ</sub>(PBSCF)ペーストを塗布し、アノードとした。両セルの模式図をFig. 1に示す。

すると約 $-0.3 \text{ mA cm}^{-2}$  という小さなポンピング電流が生じ、よって $\text{VN}_{0.9}$  カソード表面では水素発生反応が非常に遅いことがわかった。一方、 $\text{Ru-VN}_{0.9}$  二層膜カソードセルは、 $-1 \text{ V}$  定電圧により $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  以上の顕著なポンピング電流が生じた。カソード側の水素濃度をガスクロで定量したところ、この直流電圧印加によってポンピングセルを介して $50 \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  の水素透過フラックス( $J_{\text{H}_2}$ )が生じていることがわかった。これは $\text{Ru}$  触媒を $\text{VN}_{0.9}$  薄膜表面に担持することで、その表面での水素発生反応が速くなったことを示している。つまりアノードで生じたプロトンが $\text{BZCYYb}$  電解質の中を移動した後、 $\text{VN}_{0.9}$  薄膜カソード内に導入されてその中を移動し、 $\text{Ru/VN}_{0.9}$ /気相-三相界面に達した後水素分子として出ていくことがわかる。岩塩型 $\text{VN}$  単結晶に関する過去の研究から、格子内水素拡散は非常に遅く、またその拡散に関わる活性化エネルギーは $1000^\circ\text{C}$  以上の高温条件でのみ早い水素拡散は生じないことがわかっている [*Solid State Ionics* 2015, 275, 9]。以上を総合すると、 $\text{VN}_{0.9}$  多結晶膜は粒界水素拡散を生じ、寄ってプロトン固体電解質セルの電解質として有効であることが示された。

#### $\text{N}_2\text{-D}_2\text{O}$ 共電解による電気化学的 $\text{NH}_3$ 合成

$\text{VN}_{0.9}$  の水素拡散性により、 $\text{Ru/VN}_{0.9}$  二層カソードセルを用いた  $\text{N}_2\text{-D}_2\text{O}$  共電解によって電気化学的  $\text{NH}_3$  合成に成功した。 $\text{N}_2\text{-D}_2\text{O}$  共電解は、 $\{3\%\text{-D}_2\text{O}/\text{N}_2, \text{PBSCF(C.E.)} | \text{BZCYYb4411} | \text{Ru}, \text{VN}_{0.9} \text{ or Ru-VN}_{0.9} (\text{W.E.}), \text{乾燥 N}_2\}$  セルを構築することにより (Fig. 1b)  $500^\circ\text{C}$  および  $600^\circ\text{C}$  で実行した。 $\text{VN}_{0.9}$  および  $\text{Ru/VN}_{0.9}$  薄膜カソードに加えて、 $\text{Ru}$  単相薄膜(50nm)も検討した。 $\text{VN}_{0.9}$  カソードセルは、 $1\%$  にて  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  以下の非常に小さな電解電流を示した。これは、しかしながら、 $\text{Ru}$  表面層を担持した  $\text{Ru/VN}_{0.9}$  二層カソードセルは、 $500$  および  $600$  で  $-1.5\text{V}$  バイアスでそれぞれ  $-5$  および  $-15 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流を生じた。これらの結果は、水素発生反応およびアンモニア生成反応は、 $\text{Ru/VN}_{0.9}$ /気相-三相界面で促進されることを示しており、このことから  $\text{VN}_x$  は粒界水素拡散性をもつことがわかった。

$\text{Ru/VN}_x$  セルのアンモニア生成効率について、 $600^\circ\text{C}$  にて定電流  $\text{D}_2\text{O-N}_2$  共電解を行い評価した (Fig. 3)。ここでは  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  の定電流を印加し、その際のカソード生成物を質量分光法によって定量した。いずれのカソードセルも、 $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  の定電流を印加した際、約  $-1.3 \text{ V}$  の安定した電圧を示した。質量分析法によるガス分析により、カソードでの  $\text{ND}_3$  および  $\text{D}_2$  生成が確認された。 $\text{Ru/VN}_x$  二層カソードセルに比べ、 $\text{Ru}$  単層カソードの  $\text{ND}_3$  生成量は非常に小さく、ほぼ  $\text{D}_2$  しか生成していないことがわかる。

$\text{Ru/VN}_{0.9}$  カソードセルのアンモニア生成速度およびファラデー効率を Table 1 にまとめる。またこれまで報告された  $\text{D}_2\text{O-N}_2$  共電解固体セルの値も比較のために示した。これまでのセルのファラデー効率は  $0.1\%$  以下であるのに対し、 $\text{Ru/VN}_{0.9}$  カソードセルの値は二けた高く、約  $14\%$  に達した。以上から、 $\text{Ru/VN}_{0.9}$  カソードはアンモニア合成に対し、高い触媒活

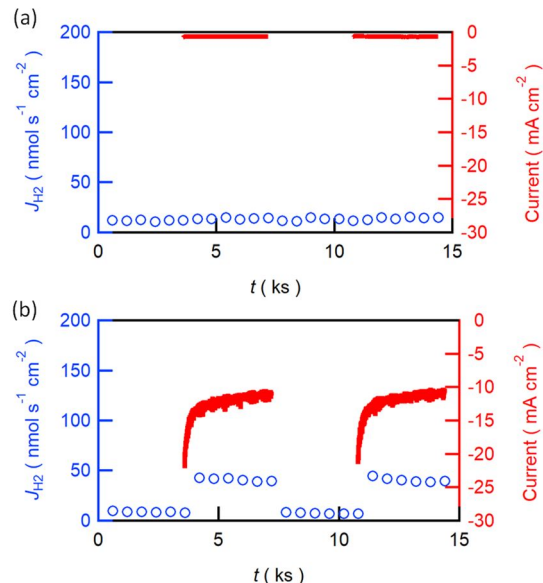


Fig. 2 (a) $\text{VN}_{0.9}$  単層膜および(b) $\text{Ru/VN}_{0.9}$  二層膜カソードセルの水素ポンピング電流および透過フラックス( $J_{\text{H}_2}$ )。電気化学的水素ポンピングは  $500^\circ\text{C}$  に行い、1 時間毎に開回路状態(OCV)および  $-1 \text{ V}$  定電圧印加を繰り返した。

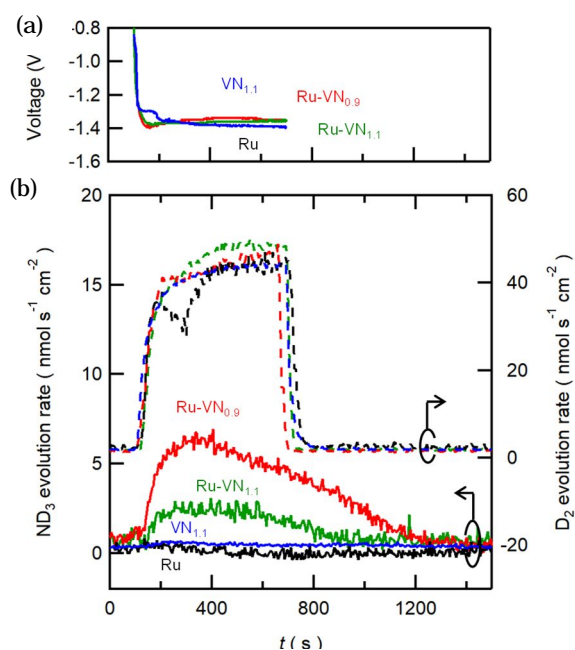


Fig. 3  $600^\circ\text{C}$  での定電流  $\text{D}_2\text{O-N}_2$  共電解における (b) セル電圧および (c)  $\text{ND}_3$  および  $\text{D}_2$  生成速度。ここでは  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  の定電流を  $t = 100 \sim 700 \text{ s}$  の間印加している。

性をもつことがわかった。

**Table 1.** N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O 共電解に関する過去の報告と Ru/VN<sub>0.9</sub> カソードセルとの性能比較

Cathode	Electrolyte	$r_{\text{NH}_3}$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> (%)	Temp / °C
VN <sub>0.9</sub> /Ru	BZCYYb4411	$3.0 \times 10^{-9}$	12	600
Ru-Ag	SCY	$9.1 \times 10^{-14}$	-	650
Ni-BCY	BCY(NiO)	$2.79 \times 10^{-10}$	0.15	500
Ag	BZY	$4.9 \times 10^{-11}$	0.46	550 °C
LSCF	BZY	$8.5 \times 10^{-11}$	0.33	550 °C

BZCYYb4411: BaZr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.4</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>; SCY: SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>; BC: BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>; BZY: BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and LSCF: La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Akimoto, N. Wang, C. Tang, S. W. Jeong, S. Kitano, H. Habazaki and Y. Aoki	4. 巻 5
2. 論文標題 Functionality of the Cathode Electrolyte Interlayer in Protonic Solid Oxide Fuel Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 12227-12238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c01712	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 -
1. 著者名 Y. Aoki, S. Nishimura, S. W. Jeong, S. Kitano and H. Habazaki	4. 巻 5
2. 論文標題 Development of hydrogen permeable metal support electrolysis cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1385-1389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03313	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 -
1. 著者名 C. Tang, N. Wang, R. Zhu, S. Kitano, H. Habazaki and Y. Aoki	4. 巻 29
2. 論文標題 Design of anode functional layers for protonic solid oxide electrolysis cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 15719-15730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmat.2022.02.012	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 該当する
1. 著者名 K. Akimoto, N. Wang, C. Tang, S. W. Jeong, S. Kitano, H. Habazaki and Y. Aoki	4. 巻 5
2. 論文標題 Functionality of the Cathode Electrolyte Interlayer in Protonic Solid Oxide Fuel Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 12227-12238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c01712	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 該当する

1. 著者名 Y. Aoki, S. Nishimura, S. W. Jeong, S. Kitano and H. Habazaki,	4. 巻 5
2. 論文標題 Development of hydrogen permeable metal support electrolysis cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1385-1389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03313	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 -

1. 著者名 C. Tang, N. Wang, R. Zhu, S. Kitano, H. Habazaki and Y. Aoki	4. 巻 29
2. 論文標題 Design of anode functional layers for protonic solid oxide electrolysis cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 15719-15730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmat.2022.02.012	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 該当する

1. 著者名 Kamitani Naoki, Jeong SeongWoo, Habazaki Hiroki, Aoki Yoshitaka	4. 巻 12
2. 論文標題 Vanadium Nitride Is an Efficient Hydrogen-Diffusive Cathode for Green Ammonia Electrochemical Synthesis by Protonic Solid Oxide Electrolysis Cells	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 2100 ~ 2109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.3c07736	査読の有無 無
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3件 (うち招待講演 1件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 C. Tang, S. Kitano, H. Habazaki and Y. Aok
2. 発表標題 Design of anode functional layers for protonic solid oxide electrolysis cells
3. 学会等名 ASIAN SSI 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 C. Tang, S. Kitano, H. Habazaki and Y. Aok
2. 発表標題 Design of anode functional layers for protonic solid oxide electrolysis cells
3. 学会等名 ASIAN SSI 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Aoki
2. 発表標題 H2O-N2 coelectrolysis by Protonic Solid Oxide Cells with VN cathodes
3. 学会等名 PACRIM13 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 2023-085349	発明者 2023	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-085349	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------