

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24日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360481

研究課題名（和文） プロトン伝導性ペロブスカイトを電解質とした水蒸気電解に関する研究

研究課題名（英文） Steam electrolysis using proton-conducting perovskite electrolyte

研究代表者

松本 広重（MATSUMOTO Hiroshige）

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：70283413

研究成果の概要（和文）：

地球温暖化や人間活動による地球へのインパクトの低減のためには、再生可能エネルギーの導入と普及が必要である。本研究は、燃料電池との組み合わせにより蓄エネルギー技術として働き、また、次世代のエネルギー媒体として期待される水素の製造法でもある水蒸気電解を扱う。600℃程度の中温領域で、効率よく水を電解できる手法としてプロトン伝導性酸化物を電解質とした水蒸気電解について検討した。電解質、アノード、カソードのそれぞれの要素について、水蒸気電解という用途に即した、材料選択やプロセッシング、構造を検討した。これらの知見を元に、薄膜電解質をカソードにサポートしたタイプの電解セルの試作と試験を行った。600℃において1.4V程度を電解電圧と知る水蒸気電解を行うことが出来た。

研究成果の概要（英文）：

In order to reduce global warming and impact of human activities to the earth and nature, renewable sort of energies should be introduced. This study deals with steam electrolysis, working as energy storing method in combination with fuel cells, and as a method of producing hydrogen that is a major candidate of energy carrier in the near future. Proton-conductor cells operating at 600℃ were studied, for steam electrolysis. Materials, processing, structures, etc. were studied for electrolyte and electrodes, and steam electrolysis test cells were constructed and examined. Electrolysis voltage as low as 1.4 V at 600℃ were achieved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換，水素製造

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化は、人類の存続に対する最大の驚異であり、これを抑止するための革新的な

技術の開発が必要である。その原因である大気中の炭酸ガス濃度の上昇を抑えるためには、化石燃料の利用から脱却し、再生可能エ

エネルギーや原子力エネルギーに移行することが必要である。「水素エネルギーシステム」は、電気エネルギー⇔化学エネルギー（水素）の相互変換を担い、効率の高いエネルギー伝達や負荷変動への対応法を提供する。

プロトン伝導性ペロブスカイトは、1981年に報告された日本発の材料である（Iwaharaら、Solid State Ionics, 3-4 (1981) 359-363）。導電率の温度依存性が小さいことから 600°C以下の中温作動に有利な固体電解質であり、実際に 400°Cで高効率に作動する燃料電池が報告（Ito ら、J. Power Sources, 152 (2005), 200-203）されていることから、水蒸気電解への応用にも期待がもたれる。一方、燃料電池とは対照的に、水電解の研究は国内外ともに非常に少ない。「水素エネルギーシステム」の効率は、『電気→水素の効率』と『水素→電気の効率』の積で決まり、どちらの効率も同じだけ重要である。

2. 研究の目的

2-1 研究目的の概要

本研究は、「水素エネルギーシステム」の中で「電気から水素を作るプロセス」を扱い、プロトン伝導性ペロブスカイトを用いた中温水蒸気電解による高効率水素製造について検討する。具体的には、

(1) 化学的安定性と高プロトン伝導性を兼備する電解質材料の探索

(2) 酸化物アノードの電極反応の解析と高性能化

(3) 水素発生電極（カソード）の最適構造の探索

の3点を検討することにより、学術的知見の収集・蓄積を目指す。あわせて、以上の3項目の検討結果をもとに、

(4) 水蒸気電解装置の試作試験を行い、実用技術シーズとしての確立を目指す。電解装置による試験結果をフィードバックし、(1)～(3)の電解質、電極に関する検討をさらに進める。

これらの項目について学問的な見地から詳細に検討することで、水蒸気電解の飛躍的な性能向上を図るとともに、燃料電池を含むプロトン伝導性酸化物デバイスの開発指針の確立を目指した。

3. 研究の方法

3-1 化学的安定性と高プロトン伝導性を兼備する電解質材料の探索

a.遊星ビーズミル法による電解質セラミックの微粉化と焼結性の向上

高プロトン伝導性であるが難焼結性で知られるバリウムジルコネート系酸化物について、遊星型ビーズミリングの粉碎効果および得られたセラミック微粉の性質について検討した。BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α}（以下、BZY91）固

相反法により得た。遊星型ボールミル（フリッチュ、P-7）を用い、エタノールを分散媒として、直径2 mmのジルコニアボールを用いて500 rpmにて予備粉碎を行った後、直径0.2-0.05 mmのジルコニアビーズを用いて800 rpmにて粉碎を行った。比較のために、直径15mmのボールを用いてミルを行った。粉碎後の試料について、XRD、小角X線散乱、および、動的光散乱の測定から結晶相、粒度分布を求めた。300 MPaにて静水圧プレス後の試料を1400～1800°Cの温度で焼成し、焼結密度を算出した。

b.レドックスプロトン化機構による新しいプロトン伝導体の創製

従来のプロトン伝導体とは異なり、電荷移動によるプロトン溶解を期待し、MnをドーブしたSrZrO₃系酸化物をモデル材料としてレドックス型のプロトン化の検討を行った。SrZr_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-α}は固相反応法により作製した（か焼1350°C、本焼、いずれも空気中）試料の導電率は交流四端子法により湿潤1%水素中（ $p(\text{H}_2\text{O})=1.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ ）、250～900°Cの範囲で昇温、降温しながら測定した。さらに湿潤1%水素中でTG測定を行った。

3-2 酸化物アノードの電極反応の解析と高性能化

電解質としてSrZr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.1}O_{3-α}（以下、SZCY541）を用い、電極面積が0.5cm²のボタンセルを用いて、アノードの電極反応について調べた。

SZCY541の焼結体を直径13mm、厚さ0.5mmのディスク状に加工して電解質として用いた。カソードには多孔質ニッケル電極を用いた。アノードにはSm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃（以下SSC55）を用いた。中間層はスクリーンプリント法により塗布した。アノードの厚さを塗布回数により10～50ミクロンの間で調整した。アノード側に1%O₂/Arをキャリアガスとして50%H₂O、カソード側に湿潤1%H₂/Arを導入して測定を行った。水素発生量をガスクロ、IR及び過電圧特性を電流遮断法により評価した。また、アノードのみの特性を調べるために、電解質の片面にカソードとしてPd電極を形成し、もう片面にアノードとしてSSC55ペーストを塗布や着付けした。比較のためにPtペーストも用いた。電解質ディスク側面にPtペーストを塗布しPt線を取り付けて参照極とした。カソード室には1%H₂-Arガス（1.9%H₂O添加）を流した。アノード室には、酸素濃度を様々に変化させた1～80%-Arガスに、水蒸気を5～23%まで変化させて添加し導入した。これにより、水素濃度固定または水蒸気濃度固定を行いながら、アノード反応の酸素分圧依存性を交流インピーダンス法により評価した。

3-3 水素発生電極（カソード）の最適構造の探索

Ni カソードと SZCY541 電解質の間に、セリアベースの中間層を挿入したときの水蒸気電解挙動について検討した。3-1 に記した SZCY541 のディスクに Yb ドープの CeO_2 をパルスレーザーでポジション法（PLD 法）により堆積した（厚さは約 0.4 ミクロンであった）。これに、カソードとして Ni 電極を取り付けた。

4. 研究成果

4-1 化学的安定性と高プロトン伝導性を兼備する電解質材料の探索

a. 遊星ビーズミル法による電解質セラミックの微粉化と焼結性の向上

バリウムジルコネート系、およびストロンチウムセレート-ジルコネート固溶系についてビーズミリング法による易焼結性粉体の調製に成功した。前者としての固相反応法により調製した BZY91 ($\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$) を、エタノールを分散媒として直径 2mm のジルコニアボールおよび直径 0.2mm のジルコニアビーズを用いて粉砕したスラリーの外観を図 4-1 に示す。2mm のボールで粉砕した場合には、不透明なスラリーが得られ、数十分後には沈降した。これに対して、0.2mm のビーズを用いた場合には、可視光に対して透明なスラリーが得られ、粒径が非常に小さくなることが示唆された。小角 X 線散乱法および動的光散乱法による粒度分布の評価を行った結果、最頻粒径は約 2nm であった（図 4-2）。また、X 線回折の測定では、ペロブスカイト相を保ったまま、ピークがブロード化していることが確認され（図 4-3）、TEM 測定の結果、数 nm の粒子が分散していることが確認された（図 4-4）。これらの結果から、本実験においては、BZY91 が遊星ビーズミル法により、結晶構造を保ったまま数 nm の微粒子に粉砕されていることが判明した。

セラミックスのナノ粒子調製の報告例は多いが、基本的にはゾルゲル法や水熱合成などのいわゆるビルドアップ的手法によって調製が行われる。これに対して本研究ではブレイクダウン的手法である粉砕法によりセラミックスをナノ粒子化することに成功した。特に本実験においては、シングルナノ粒子が得られており、ブレイクダウン的手法でこれほど粒径を減じられた例はほかになく、大変興味深い結果であると考えられる。

BZY-91 は難焼結性で知られるが、通常に比べて 300°C~400°C 程度低い温度での焼成により同程度の焼結密を得ることができた（図 4-5）。粒径分布を測定した結果、ビーズミリングによってはシングルナノ粒子が調製できていることが判明し、高焼結性につながった物と考えられる。

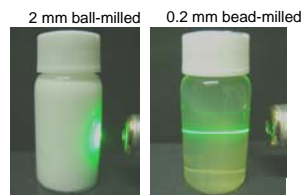


図 4-1 BZY91 スラリーの外観（左）直径 2mm、（右）直径 0.2mm のジルコニアボール／ビーズで粉砕したもの

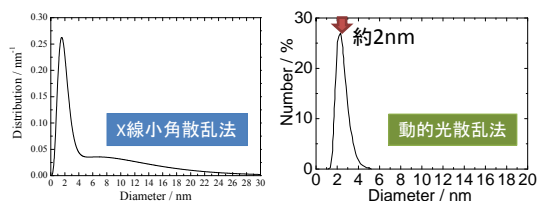


図 4-2 小角 X 線散乱法、および、動的散乱法で測定した BZY スラリー（0.2mm ビーズにより粉砕後、超遠心分離を実施）の粒度分布

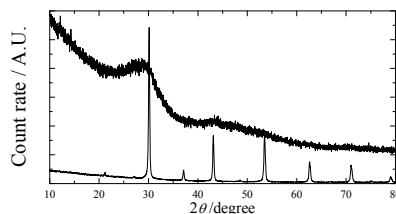


図 4-3 BZY の粉砕前および粉砕後のスラリー（0.2mm ビーズにより粉砕後、超遠心分離を実施）の乾燥粉の XRD パターン

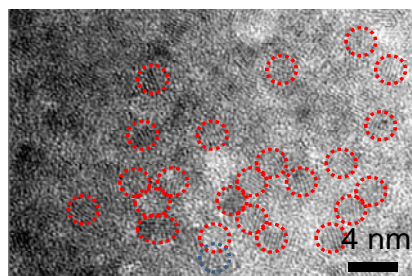


図 4-4 BZY スラリー（0.2mm ビーズにより粉砕後、超遠心分離を実施）の TEM 観察結果

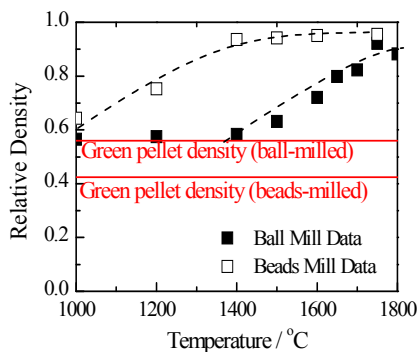


図 4-5 焼結密度の比較

b. レドックスプロトン化機構による新しいプロトン伝導体の創製

酸化物の二段階プロトン化による高プロトン伝導性の可能性について検討した。ペロブスカイト構造中で価数変化の起こる元素として Mn、W、Pr をドーパントとして用いた場合について、還元雰囲気での導電率を測定し、ストロンチウムジルコネートのジルコニウムサイトをマンガンで置き換えた系について、還元雰囲気さらすことにより材料をプロトン化することができることを確認した。

SrZr_{0.9}Mn_{0.1}O₃ (以下、SZMn91) の導電率の温度依存性をおよび TG 測定結果を図 4-6 に示す。昇温過程において 400°C で導電率のジャンプが見られた。これは次の原因が考えられる：

- 1) Mn の 4 価から 3 価への価数変化に伴うプロトン化
- 2) 酸素空孔の形成による酸化物イオン伝導の発現

導電率上昇の原因が 1) であれば、400°C 付近において重量変化は見られず、2) であれば酸素空孔が形成されるため 400°C 付近で重量減少が確認されるはずである。TG 測定では 400°C 付近での重量減少は確認されないため、1) が原因であると考えられる。重量減少は 600°C 付近において確認された。これは導電率が減少する温度と一致する。つまり 600°C からの導電率減少は脱水によるプロトン濃度の減少に由来すると考えられる。

これらの結果より、本材料においてはプロトン化が可能であったのは約 400~500°C の温度範囲であったが、価数変化による新しいプロトン化の手法を示すことができたと考えられる。

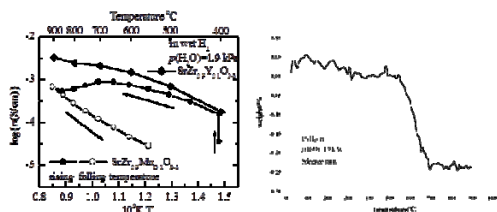


図 4-6 SZMn91 の導電率の温度依存性 (左) および空気雰囲気中での TG 測定結果 (右)

4-2 酸化物アノードの電極反応の解析

水蒸気濃度を 20% に固定し、カソードに Ni、アノードに SSC55 を用いた水蒸気電解の試験を 600°C で行った。アノードガス中の酸素分圧を変化させた時の電極抵抗を複素インピーダンス法により測定したもの、およびその酸素分圧依存性を図 4-7 に示す。酸素がアノード反応の生成物であるにもかかわらず、アノード過電圧は酸素分圧が高いほど小さくなった。この傾向が、SSC55 電極に由

来するのか、電解質側に由来するのかを調べるために、SSC55 に代えて多孔質白金電極をアノードとして用いた。結果を図 4-8 に示す。白金アノードの場合にも酸素分圧が高い程、電極伝導率が向上していることが分かる。さらに酸素分圧に関連して水蒸気分圧を変化させることにより、水素濃度固定の実験を行ったが、この場合も同様に酸素分圧が増えるほど電極伝導率は向上した。

この傾向の因として、酸素分圧が上昇するとアノード側の電解質表面では、酸化物イオン空孔と酸素の結合によるホールの発生が増加し、それがプロトンの電解質への取り込みを促進していることが考えられる。

以上より、SZCY541 を電解質とした水蒸気電解においては、アノード側の酸素分圧を高くすることが過電圧の低下に有効であることが判明した。

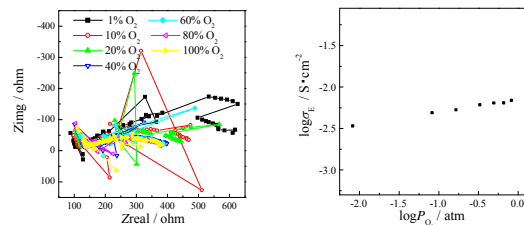


図 4-7 SSC55/SZCY541/Pd セルの水蒸気電解試験 (600°C) において、アノード酸素分圧を変えたときの SSC55 アノードインピーダンスのナイキストプロット (左) およびアノード抵抗の酸素分圧依存性 (右)

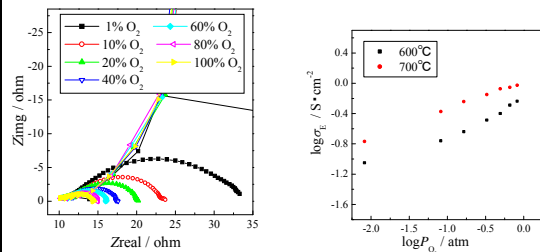


図 4-8 Pt/SZCY541/Pd セルの水蒸気電解試験 (600°C) において、アノード酸素分圧を変えたときの Pt アノードインピーダンスのナイキストプロット (左) およびアノード抵抗の酸素分圧依存性 (600 および 700°C) (右)

4-3 水素発生電極 (カソード) の最適構造の探索

カソードに導入した Yb-CeO₂ の SEM 写真を図 4-9 に示す。均一な 0.5 ミクロン厚さのセリア相が電解質と Ni 電極との間に生成していることが分かる。

セリア中間層を導入したときのカソード分極を電流遮断法で測定したものを図 4-

10に示す。電解質がSZCY541の場合には、セリアレイヤーを入れても大きな過電圧の変化は見られない。比較のために、電解質をSZY91にすると、中間層がないときには、過電圧が大きくなり、これはNi/SZY91界面の反応活性が低いことを示している。これに対して、セリア中間層を入れた場合には、それよりも低い過電圧を示しており、また、SZCY541を用いた場合とほとんど変化ない。

セリア中間層を入れた場合の過電圧の特徴として、電流密度が低い領域で約400mVの過電圧を生じ、それより大きい電流密度では過電圧に変化がない。これは、セリア相がプロトン伝導体の中間層として活性化するためある電圧が必要であるが、それ以降は非常に電極活性が高くなることを示唆している。5Yb-SCを中間層としたときの過電圧は、電流密度100mA/cm²において約150mVであり、これに比べればここで扱ったセリア中間層は過電圧が大きい。また、上記で推定したメカニズムはまだ検討の余地があるが、活性化を低下電圧化できれば、プロトン伝導体とカソードの中間層としてドーパセリアが化学的に安定な材料として候補になりうると考えられる。

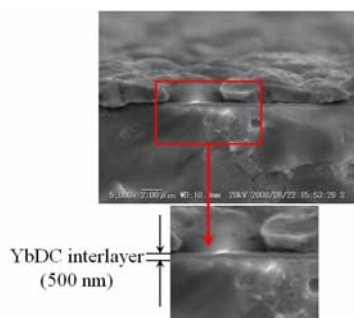


図4-9 カソードに導入したYb-CeO₂のSEM写真

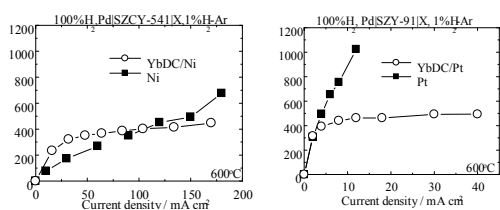


図4-10 Ybドーパセリアレイヤーの有無によるカソード過電圧の違い：(左)SZCY541、(右)SZY91

4-4 水蒸気電解装置の試作試験

NiO/SZCY541 コンポジット(体積比で1:1)を1200°Cで焼成した後、SZCY541 スラリーをスクリーンプリントで塗布し、1400°Cにて焼成することが最適であった。

次に、SZCY541 電解質とNiO/SZCY541 基板との間に5Yb-SCO レイヤーを挿入したときの結果を図4-11に示す。作製は基板上

に5Yb-SZCO スラリーを塗布し、その上からSZCY541 スラリーを塗布することで作製した。電流-電圧特性、過電圧特性ともにほとんど変わっていない。これは、1400°Cで焼成を行った際にZr-Ce相互拡散によりSCYbにZrが固溶した可能性が高い。しかし、図4-12に示すように、0.1A/cm²の電流密度における電解電圧は1.2Vであり、これはアノードが空気の条件下で、純水素製造時に換算すると1.4V弱の電解電圧に相当し、本セルによって、低い電解電圧で電解による水素製造が可能であることが示された。

アノードに用いている(Sm,Sr)CoO₃ に関して、構成元素のコモン化を検討したが、コバルトに比べて豊富な鉄やマンガンを含む場合には、電解質と反応することで電解質側のプロトン伝導性が著しく減少することが示唆された。この傾向はコバルトの場合には小さく、したがってコバルトは電極構成元素としては必須であるという結論になった。

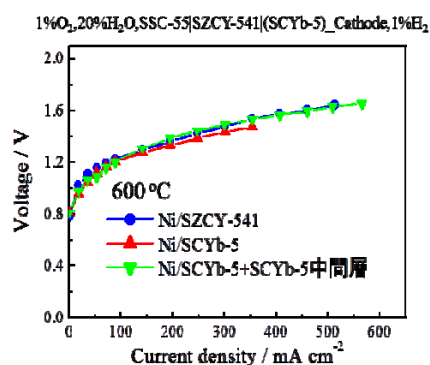


図4-12 水蒸気電解実験における電流-電圧特性

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3件)

- ① T. Sakai, H. Matsumoto, Y. Sato, J. Hyodo, N. Ito, S.I. Hashimoto and T. Ishihara, High sinterability of planetary-bead-milled barium zirconate, *Electrochemistry*, 査読有, Vol. 77, 2009, pp. 876-878.
- ② 酒井 孝明, 松下 正太郎, 松本 広重, ロトン伝導性酸化物を用いた中温水蒸気電解による水素製造技術の開発, *クリーンエネルギー*, 査読無, 19 巻, 2010, 7-12.
- ③ T. Sakai, J. Hyodo, T. Ishihara, H. Matsumoto, Single-nanosize pulverization of solid oxide by means of a wet planetary-bead-milling, 査読有, *Journal of*

the Ceramic Society of Japan, vol. 120, 2012, pp. 39-42.

〔学会発表〕(計14件)

- ① Hiroshige Matsumoto, Takaaki Sakai, Shotaro Matsushita, Tatsumi Ishihara, Intermediate-temperature steam electrolysis using proton-conducting perovskite, 3rd international workshop on High Temperature Water Electrolysis, 2009年6月9-10日, Karlsruhe, Germany.
- ② 荒川敬太, 松下正太郎, 酒井孝明, 橋本真一, 松家万起 石原達己, 松本広重, $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を用いた薄膜水蒸気電解セルの作製と電解特性, 電気化学会第78回大会, 2011年3月29日, 学会中止(発表は成立).
- ③ 小材剛史, 佐藤恭彦, 酒井孝明, 松本広重, $\text{SrZr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ における電荷移動型プロトン化, 電気化学会第78回大会, 2011年3月29日, 学会中止(発表は成立).
- ④ Hiroshige Matsumoto, Takaaki Sakai, Yuya Kawasaki, Yasuhiko Sato and Tatsumi Ishihara, Charge Transfer Protonation of a Manganese-Doped Strontium Zirconate, Solid State Protonic Conductors 15, 2010年8月17日, Santa Barbara, USA.
- ⑤ Hiroshige Matsumoto, Takaaki Sakai, Water electrolysis as a mean to produce hydrogen using inorganic proton conductors, 4th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics(STAC-4), 2010年7月22日, 横浜市.
- ⑥ Hiroshige Matsumoto, Takaki Sakai, Shotaro Matsushita, Seok-Jun Kim, Tatsumi Ishihara, Water Electrolysis for Hydrogen Production Using Proton-Conducting Inorganic Materials, 7th Asian Conference on Electrochemistry ACEC2010, 2010年5月20日, 熊本市.
- ⑦ Hiroshige Matsumoto, Keita Arakawa, Takaaki Sakai, Intermediate-temperature steam electrolysis for hydrogen production using proton-conducting perovskite-type oxide, International Green Energy Business Conference 2011, 2011年4月7日, Daegu, Korea.
- ⑧ Hiroshige Matsumoto, Proton Conducting Perovskite-properties and Experiences for Hydrogen Transport and Energy Applications Materials, PROSPECTS PCC 2011, 2011年11月3日, Montpellier, France.
- ⑨ 荒川 敬太, 松下 正太郎, 酒井 孝明, 奥山 勇治, 橋本 真一, 松家 万起, 石原 達己, 松本 広重, プロトン伝導性酸化物を用いた中温水蒸気電解, 第

48回化学関連支部合同九州大会, 2011年7月9日, 北九州市.

- ⑩ 酒井 孝明, 奥山 勇治, 石原 達己, 松本 広重, 遊星型ビーズミリングによるプロトン伝導性酸化物ナノ粒子の調製とその性質, 第24回秋季シンポジウム, 2011年9月9日, 札幌市.
- ⑪ 酒井 孝明, 奥山 勇治, 石原 達己, 松本 広重, 遊星型ビーズミリングによるプロトン伝導性セラミックスナノ粒子の調製とその性質, (日本セラミック協会)電気化学会九州支部平成24年度秋季講演会, 2011年12月5日, 福岡市.
- ⑫ 荒川 敬太, 松下 正太郎, 酒井 孝明, 奥山 勇治, 橋本 真一, 松家 万起, 石原 達己, 松本 広重, ペロブスカイト型プロトン伝導体を用いた中温水蒸気電解, セラミックス基礎科学討論会第50回記念大会, 2012年1月13日, 東京都.
- ⑬ 松本広重, プロトン伝導性無機酸化物を用いた水/水蒸気電解による水素製造, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, 浜松市.
- ⑭ 酒井孝明, 荒川敬太, 奥山勇治, 石原達己, 松本広重, プロトン伝導性酸化物を用いた中温水蒸気電解におけるアノード反応の雰囲気依存性, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, 浜松市.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/environment/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 広重 (MATSUMOTO Hiroshige)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号: 70283413

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし