

令和 6 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01654

研究課題名（和文）オペランド観測による高速プロトン伝導性酸化物を用いたCO₂還元反応場の解明研究課題名（英文）Examination of CO₂ reduction reaction sites using fast proton-conducting oxides via operando observations

研究代表者

兵頭 潤次（Hyodo, Junji）

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：70736149

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究により、プロトン伝導性電解質を用いた膜型反応器を用いた電気化学的CO₂還元反応は、触媒にプロトンを供給する方向に電流を印可することでCO生成速度が抑制されメタン生成反応が促進されることが分かった。これは、電流供給によりC-H中間体生成が促進されることに起因することがオペランド赤外吸収分光法により明らかとなった。CO₂還元電極における過電圧を低減させる触媒を開発することで、電解質のイオン輸率が向上し更なる生成速度向上を生じる可能性が考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、プロトン伝導性セラミックスを用いた膜型反応器を実現するためには、高活性触媒開発およびイオン輸率の高い電解質材料開発の必要性を強く示すものである。これらを実現することで高効率にCO₂を有用な燃料へと物質変換できるようになり、人類が輩出し続けてきた二酸化炭素を循環させることができるようになると考えられる。これは膜型反応器の実現は、持続可能な社会の構築を促進するものである。

研究成果の概要（英文）：This study reveals that in electrochemical CO₂ reduction using a membrane-type reactor with a proton-conducting electrolyte, the rate of CO formation is suppressed and methanogenesis is promoted by applying a current in the direction of supplying protons to the catalyst. Operando infrared absorption spectrometry finds that this enhancement is due to the increased concentration of C-H intermediates. The development of a catalyst that reduces the overvoltage at the CO₂ reduction electrode may improve the ion transport rate of the electrolyte, resulting in a further increase in the production rate.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：二酸化炭素還元 プロトン伝導体 膜型反応器 オペランド赤外吸収分光法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

4. 研究成果

4-1. 電解質支持型セルを用いた電気化学的 H₂ 透過特性の評価

電気化学的 CO₂ 還元反応を評価するのに十分な H₂ 透過量を事前に検討するための実験として、当初計画していた 0.5mm の BaZr_{0.45}Sc_{0.55}O_{3-δ} 電解質(BZS55)を用いた電気化学セルを用いて H₂ 透過特性を評価した。セルの構成は下記の通りである：2%H₂O/50%H₂-Ar, Ni-BZS55 | BZS55(0.5mm) | Ni-BSS55, 2%H₂O-Ar。図 2 に本研究でターゲットとした 350~450℃における電圧-電流曲線を示す。450℃、1.4V において、水素透過量 0.004mlmin⁻¹ に相当する 0.6mAcm⁻² (実電流：1.2 mA) の電流密度であった。全流速 50mlmin⁻¹ の 0.008%濃度増加相当量であり、本流速の変化ではファラデー効率を評価するのに十分な電気化学的 H₂ 透過量となっていないことが分かった。参照電極を用いた電極過電圧変化の検討により、性能の主因は高いアノード過電圧にあることが分かった。本検討により、電解質支持型セルは電気化学的 CO₂ 還元反応によるガス生成速度の評価には十分な H₂ 透過特性を有していないことが分かった。これは、アノード支持型薄膜電解質を用い十分な水素透過量が得られる膜型反応器を構築する必要があることを示している。

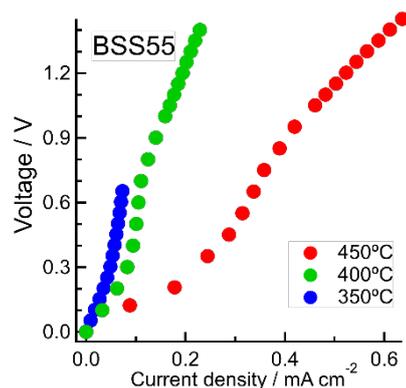


図 2 BZS55 電解質を用いた電解質支持型 H₂ 透過セルにおける I-V 曲線

4-2. BZS60 電解質薄膜を用いたアノード支持型膜型反応器の作製と電気化学 CO₂ 還元特性の評価

4-1 の結果を受け、当初の計画を変更し、BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ}(BZS60)薄膜電解質を用いたアノード支持型膜型反応器を合成するプロセスを構築する共焼結プロセスを探索した。BSS60 薄膜電解質を単独でアノード支持体に製膜すると、電解質中の Sc が NiO-BZS アノード支持体へと拡散し、電解質のオーム損失が増大した。そのため、BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}(BZCYyb)を中間層に導入し、セル構成を BZS60 | BZCYyb | Ni-BZCYyb とすることで反応を Ni と Sc の反応性を抑制したハーフセルを構築した(図 3 左)。本セルに PrBaCo₂O_{5+δ} をカソードとして燃料電池特性を評価し、過去報告のある同一カソードを用いたセル(2, 3)と同程度の 332mWcm⁻² の最大出力密度を得た(図 3 右)。本評価をもって、狙いとした BZS60 を有する膜型反応器のハーフセルを合成できたと結論した。

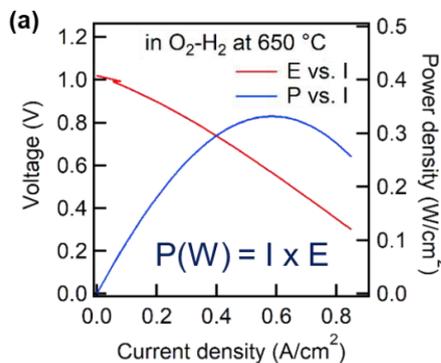
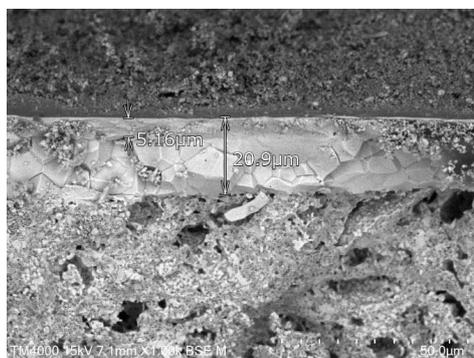


図 3(左)構築した BZS60 電解質薄膜を有する膜型反応器断面の SEM 像、(右)本セルに PrBaCo₂O_{5+δ} をカソードとして用いた際の 650℃における燃料電池発電特性

構築した BZS60 薄膜電解質に、BaZr_{0.6}Lu_{0.2}Ni_{0.2}O_{3-δ}(以下 BZLuNi)をカソード触媒、Ag ペーストを集電体として 650℃における H₂ 透過測定および CO₂ 還元反応特性を評価した。本触媒は、水素還元することで CO₂ 還元反応に活性な Ni 金属ナノ粒子が表面に析出、さらに析出後に担体となるペロブスカイト母材は高プロトン伝導性を示すため、触媒特性が発現すると期待されるため本触媒を選択した。ガス転化率および生成速度はガスクロマトグラフィーによりガス濃度を定量することで得た。

カソードを 2%加湿 Ar、アノードを 2%加湿 H₂ として電気化学的 H₂ 透過測定を行ったところ、構築した BZS60 薄膜電解質は比較的高いプロトン輸率で電気化学的 H₂ 透過反応を生じることが分かった。具体的には、160、180、200 mAcm⁻² の電流印可時にそれぞれ 61、68 および 77%のプロトン輸率を示した。本結果は、作製した BZS60 を薄膜化することで高い水素透過測定を示し、電気化学的 CO₂ 還元反応においても生成物変化を観測できる可能性を示唆するものであった。

図 4 に上記セルを用いた反応温度 650°C、カソードガスに 2%加湿 10%CO₂-Ar を用いた際の電気化学的 CO₂ 還元反応による H₂、CO、CH₄ 流束の経時変化を示している。灰色で網掛けした箇所は BZLuNi 方向に H⁺が増加する方向に電流を印可している時間を示している。電流無印可時の 10% CO₂-Ar 雰囲気において、H₂、CO および CH₄ が検出された。これは、BZS60 薄膜の電子リークにより H₂ がアノードから透過し、以下の 2 つの反応が生じたためであると考えられる。



電流を印可することで、H₂ および CO 生成速度が増加した。一方、メタンの生成速度は低下した。電流印可による正の効果は CO 生成速度向上に現れ、CH₄ 生成には負の効果があることが分かった。

観測された各ガスの流束と上記 2 つの反応が生じていることを仮定して、印可電流からファラデー効率を算出したところ、160、180、200 mAcm⁻²の電流印可時にそれぞれ 12、6 および 7%であった。同一電流印可時に H₂ 透過測定約 70%からは著しく低下した。これは、カソードを CO₂ 雰囲気にするにより、電極過電圧が増加し、BZLuNi 触媒-電解質界面における酸素ポテンシャルが増加することで電解質のホール生成が促進されプロトン輸率が低下したものと推測される。このことから、本膜型反応器に流れた電流は主に電子電流であることが分かった。

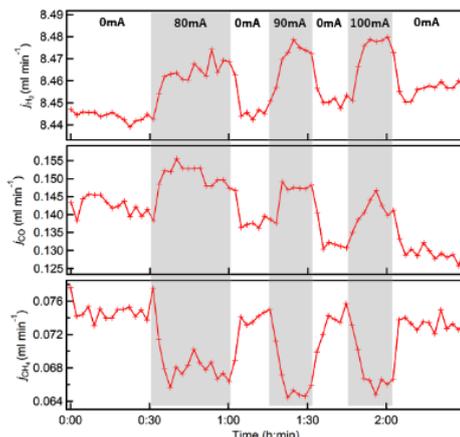


図 4 BZS60 薄膜電解質を用いたアノード支持型膜型反応器におけるガス生成速度の経時変化

4-3.アノード支持型膜型反応器における温度・電流の影響

プロトン伝導性電解質を用いた膜型反応器において、電流を印可することにより、CO 生成速度が上昇し、CH₄ 生成速度が低下した。CO と CH₄ が(1)式および(2)式で生じていると仮定すると、高温では CO 生成が、低温では CH₄ 生成が熱力学的に優位であることが知られている。そのため、4-2 で観測された電流印可の効果は、反応器への電流掃引による反応器温度上昇の影響で、CO 生成が優位になった可能性がある。本可能性を検証するため、図 5 左図に示すように膜型反応器に熱電対を設置し、触媒温度をモニタしながら電流印可による反応速度の変化を評価した。反応速度変化は式(3)に示す生成量増加率で評価した。

$$\rho = \frac{r-r_0}{r_0} \quad (3)$$

ここで r、r₀ はそれぞれ電流印可および無印可時のガス生成速度である。

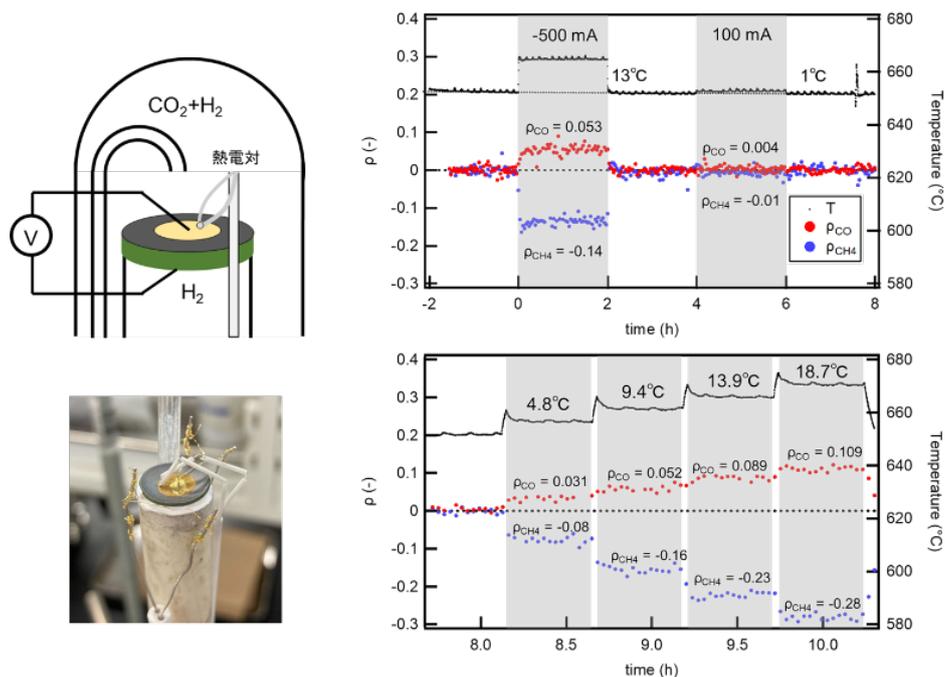


図 5 膜型反応器の温度変化計測とガス生成量増加率の経時間変化。
セル構成：10%CO₂/30%H₂-Ar, Ni-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} | BZCYYb | Ni-BZCYYb, H₂

膜型反応器の触媒にプロトンが供給される方向に 500mA の電流を掃引することで反応器温度は最大 13°C 上昇するとともに、CO 生成速度が増加、CH₄ 生成速度が減少した (図 5 右上)。その増加率は CO 生成が+5.3%、CH₄ 生成速度が-14%であった。電流無印可で温度のみ上昇させた場合には 9.4°C 上昇させた場合と同程度の変化量であった。また同程度の温度変化である+13.9°C 変化時の生成速度増加率と比較すると CO 生成速度は約 3% 減、CH₄ 生成速度は約 9% であった。これらの結果は、温度上昇の影響を除くと CO 生成速度は抑制され CH₄ 生成速度は促進されることを示唆する結果である。

本結果は、ファラデー効率が著しく低い膜型反応器を用いた結果であり、更なるイオン輸率向上により、プロトン供給比率が向上し、顕著な生成速度変化が観測される可能性がある。

4-4. オペランド赤外吸収分光法による反応中間体生成の印可電圧依存性

プロトン電流掃引により CH₄ 生成速度増加する可能性が示唆されたため、オペランド赤外吸収分光法により反応中間体生成量を評価した。BZCYYb 電解質薄膜上の Ni-BZCYYb 触媒に 0~3V 印可状態で赤外吸収スペクトルを取得した。3015cm⁻¹ 付近に C-H 伸縮に帰属される吸収ピークが触媒にプロトンを供給する方向の電圧を印可することでピーク強度が増加した。本結果は、CO₂ 還元触媒にプロトン電流を供給することで CH₄ 生成速度の上昇が示唆された 4-3 における結果を支持するものである。

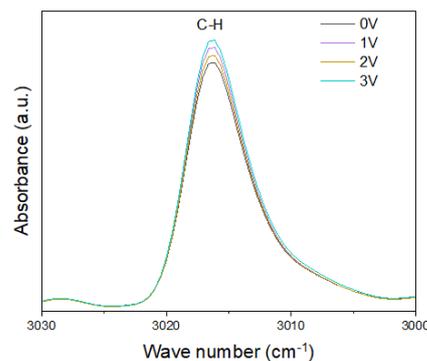


図 6 オペランド赤外吸収分光法による Ni-BZCYYb|BZCYYb|Ni-BZCYYb 反応器における電圧印可誘起 C-H 中間体生成の観測

参考文献

1. Hyodo J, Kitabayashi K, Hoshino K, Okuyama Y, Yamazaki Y. Fast and Stable Proton Conduction in Heavily Scandium-Doped Polycrystalline Barium Zirconate at Intermediate Temperatures. *Advanced Energy Materials*. 2020;10(25):2000213.
2. Ding H, Xie Y, Xue X. Electrochemical performance of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} electrolyte based proton-conducting SOFC solid oxide fuel cell with layered perovskite PrBaCo₂O_{5+δ} cathode. *Journal of Power Sources*. 2011;196(5):2602-7.
3. Liu B, Jia L, Chi B, Pu J, Li J. A novel PrBaCo₂O_{5+δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃ composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Composites Part B: Engineering*. 2020;191:107936.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Hyodo Junji, Yamazaki Yoshihiro | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Quantitative evaluation of biaxial compressive strain and its impact on proton conduction and diffusion in yttrium-doped barium zirconate epitaxial thin films | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physics: Energy | 6. 最初と最後の頁 044003 ~ 044003 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2515-7655/ac889e | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Shi Nai, Zhu Kang, Xie Yun, Huan Daoming, Hyodo Junji, Yamazaki Yoshihiro | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Investigation of Water Impacts on Surface Properties and Performance of Air Electrode in Reversible Protonic Ceramic Cells | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Small | 6. 最初と最後の頁 2400501 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202400501 | 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 Kitabayashi Koki, Hyodo Junji, Shi Nai, Yamazaki Yoshihiro | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Quantitative Assessment of Enhanced Performance of Ru-Loaded Direct Ammonia Proton Ceramic Fuel Cells | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 SSRN (preprint) | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2139/ssrn.4744009 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 5件/うち国際学会 2件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 兵頭潤次、山崎仁丈 |
| 2. 発表標題 電解質 - 電極界面を模擬したY 添加BaZrO ₃ エピタキシャル薄膜における プロトン伝導特性 |
| 3. 学会等名 第29回FCDIC燃料電池シンポジウムプログラム (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 兵頭潤次 |
| 2. 発表標題 高速プロトン伝導性ペロブスカイトの開拓 |
| 3. 学会等名 第16回固体イオニクスセミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 兵頭潤次、辻川皓太、志賀元紀、奥山勇治、山崎仁丈 |
| 2. 発表標題 小規模な水と実験データと機械学習を活用した 新規プロトン伝導性酸化物の加速的開発 |
| 3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 兵頭潤次 |
| 2. 発表標題 高速プロトン伝導性ペロブスカイト創製を志向した材料探索空間の拡張 |
| 3. 学会等名 電気化学会第90回大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 兵頭潤次、山崎仁丈 |
| 2. 発表標題 イットリウム添加ジルコン酸バリウム薄膜に導入した面内圧縮ひずみが プロトン伝導性に及ぼす影響 |
| 3. 学会等名 M&M2021 材料力学カンファレンス（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 兵頭潤次、辻川皓太、志賀元紀、奥山勇治、山崎仁丈 |
| 2. 発表標題 水和実験データおよび物理化学的知見を組み込んだ機械学習モデル構築による 新規プロトン伝導性酸化物の加速的開発 |
| 3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 兵頭潤次 |
| 2. 発表標題 実験データと機械学習を活用した 新規プロトン伝導性酸化物の加速的探索 |
| 3. 学会等名 第79回固体イオニクス研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 兵頭潤次、山崎仁丈 |
| 2. 発表標題 高濃度Sc添加ジルコン酸バリウムにおけるプロトン拡散係数のキャリア濃度依存性 |
| 3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 兵頭潤次、山崎仁丈 |
| 2. 発表標題 面内圧縮ひずみを導入したイットリウム添加ジルコン酸バリウム薄膜におけるプロトン拡散 |
| 3. 学会等名 電気化学会第89回大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Junji Hyodo, Koki Kitabayashi, Kenta Hoshino, Yuji Okuyama, Yoshihiro Yamazaki |
| 2. 発表標題 High Proton Conductivity and Chemical Stability in Heavily Scandium-Doped Barium Zirconate (HSBZ) |
| 3. 学会等名 Solid State Proton Conductors (SSPC-20) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Junji Hyodo, Kota Tsujikawa, Yoshihiro Yamazaki |
| 2. 発表標題 Discovery of Fast and Stable Proton-Conducting Perovskite Oxides at 300 oC |
| 3. 学会等名 The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 兵頭潤次、藤井進、山崎仁丈 |
| 2. 発表標題 SrSn0.8Sc0.2O3- における水和反応誘起構造相転移 |
| 3. 学会等名 2023電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2023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 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 山崎 仁丈 (Yamazaki Yoshihiro) (30292246) | 九州大学・エネルギー研究教育機構・教授 (17102) | |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|