

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25281061

研究課題名(和文) 界面イオン輸送現象を利用した高速水素生成・貯蔵システムの開発

研究課題名(英文) Development of fast hydrogen production/storage system using interfacial ionic transport

研究代表者

大友 順一郎 (OTOMO, Junichiro)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90322065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,500,000円

研究成果の概要(和文)：固体イオニクスとケミカルループ法を融合させた高速水素エネルギー生成・貯蔵システムの要素技術開発を行った。酸素キャリアの化学変換サイクル：(1)還元反応(化学エネルギー貯蔵)(2)水素生成(3)完全酸化反応(熱回収・酸素キャリア再生)について、熱化学ループシステム、および電気化学ループ変換システムの要素技術開発を行った。具体的には、酸化物イオン・電子伝導体と金属酸化物の複合体を合成し、水素による還元反応と水蒸気による再酸化反応(水素生成)に優れた酸素キャリア材料の開発を行った。さらに電気化学的ループ変換にむけた新規プロトン伝導性燃料電池を開発し、システムの実現性について検証を行った。

研究成果の概要(英文)：Fast hydrogen energy conversion systems were developed in combination with solid state ionics and chemical-looping technology. For chemical energy conversion cycles: (1) reduction reaction (i.e., chemical energy storage) (2) hydrogen production (3) total oxidation (heat recovery and regeneration of oxygen carriers), we developed a thermochemical-looping system and an electrochemical-looping system. Composite oxygen carriers consisting of an oxide ion electron mixed conductor and a metal oxide were synthesized successfully. Thus we obtained oxygen carriers with good performance on reduction reaction in hydrogen and reoxidation in steam. In addition, we developed a novel proton-conducting fuel cell for an electrochemical-looping system, and examined the feasibility of the proposed system.

研究分野：電気化学、反応工学

キーワード：低炭素社会 化学エネルギー貯蔵 イオン伝導体 水素生成

1. 研究開始当初の背景

本研究では、固体イオクスとケミカルループ法を融合させ、イオン・電子輸送機構を備えた材料設計に基づく、木質バイオマスを含む多様な炭素資源、あるいは太陽光や風力による再生可能エネルギーの余剰電力に対応可能な新規な水素エネルギー生成・貯蔵技術(ケミカルループ型水素エネルギー変換システム)について検討を行った。具体的には、金属酸化物粒子の酸化還元反応(ケミカルループ法)に伴う水素生成と化学エネルギー貯蔵を高速に行うこと(つまりシステム的大幅なコンパクト化と高効率化)が可能なエネルギー変換システム(還元反応(化学エネルギー貯蔵) → 水素生成(エネルギー生成) → 完全酸化反応の化学変換サイクル)を提案し、その要素技術開発の検討を行った。提案するケミカルループ型水素エネルギー変換システムは、高密度エネルギー貯蔵、低コスト、資源制約の回避および二酸化炭素分離の要請を同時に満たすシステムであることが特徴である。金属酸化物の還元反応・酸化反応の繰り返しである従来のケミカルループ法では、還元反応過程の速度が遅いことが問題である。また、水素生成反応速度向上の研究も必要である。我々のこれまでの検討から、イオン伝導体を担体粒子に用いることで、金属酸化物の還元反応過程の大幅な加速が可能である。本研究では、(a)熱化学ループシステム、および(b)電気化学ループ変換システムの二種の要素技術開発を行った(図1)。具体的には、酸化物イオン・電子伝導体と金属酸化物の複合体を合成し、水素による還元反応と水蒸気による再酸化反応(水素生成)に優れた酸素キャリア材料の開発を行った。さらに電気化学的ループ変換にむけた新規プロトン伝導性燃料電池を開発し、システムの実現性について検証を行った。

2. 研究の目的

ケミカルループ型水素エネルギー変換システム((a)熱化学ループシステム、(b)電気化学ループシステム)の要素技術開発を行い、本提案システムの作動機構の解明と実証、および高効率化に向けた設計指針の提案を目的とする。研究方針としては、熱化学ループシステムと電気化学ループシステムの両システムに対応する酸素キャリアの開発を行い、それらの酸化還元反応測定と反応機構の解明を行った。さらに電気化学ループシステム用の新規電解質材料の合成を行い、局所電気化学測定手法の開発と併行して、水蒸気電解の電気化学測定を実施した。以上の一連の検討を通じて、提案する2つのシステムの実証と有効性について検討を行った。

3. 研究の方法

本研究は、以下の4つのアプローチに基づき実施した。

(1)酸素キャリア粒子の開発(熱化学ループシステムのキャリア粒子と電気化学ループ変換システム用の電極活物質として開発)及び酸化還元反応速度解析

30 wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/担体複合体を固相反応法により合成した。原料には市販の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、イットリウム安定化ジルコニア(Y<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>)、ガドリニウムドープセリア(Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>)、および鉄ドープカルシウムチタネート(CaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> CTFO)を用いた。また、比較担体としてジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)やアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を利用した。所定量の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および担体材料に造孔材およびバインダーを加え、ボールミルを用いて粉碎混合した。得られた粉末を、錠剤成型器を用いてペレット化した後、焼成を行うことで Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/担体複合体を得た。

天然鉱石であるイルメナイト(Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> + TiO<sub>2</sub>)に対して、焼成後(完全酸化)の試料に対する CaO の割合が 30wt%になるように Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液による含浸法で Ca を担持させた。所定の温度(1100, 1200, 1300°C)において、空气中で焼成し粒子表面と内部に CTFO を形成させた後、分級することで試料を得た(改質イルメナイト)。以上調整した酸素キャリア粒子のキャラクタリゼーションは、X線回折(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDX)、比表面積測定(BET)を用いてキャラクタリゼーションを行った。

酸素キャリア粒子の酸化還元反応速度は、熱重量分析装置(TG)を用いて、酸化鉄やイルメナイトなどの酸素キャリア活物質中の格子酸素の脱挿入を観測することで測定を行った。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/担体複合体および改質イルメナイトの還元反応は、乾燥 H<sub>2</sub> および加湿 CH<sub>4</sub> 雰囲気下で行った。また、Fe/担体複合体および改質イルメナイトの水蒸気による酸化反応は、水素による還元度をあらかじめ調整した試料を用いて行った。なお、測定には試料内におけるガス拡散の影響を抑えるために

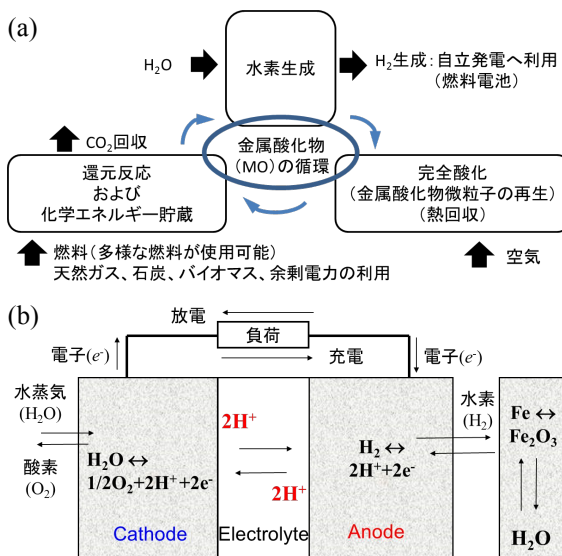


図1 本提案システムの概念図 (a)熱化学ループシステム、(b)電気化学ループシステム

ペレット試料を粉碎および分級を行い、主に150~300 μm に分級した試料を反応速度解析の実験に用いた。

(2) 電気化学ループデバイス(プロトン伝導中温作動燃料電池: p-ITFC) 開発に向けた新規プロトン伝導性固体電解質材料の合成と導電率の評価

プロトン伝導性固体電解質材料として、タングステン酸ランタン ( $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}\text{V}_{2-3x/2}$ ; LWO) を新たに合成した。試料は、クエン酸重合法を用いて作製した。硝酸ランタン六水和物とタングステン酸アンモニウムを量論比で秤量し、それぞれクエン酸を純水に溶かしたものと混合して攪拌しながら 80°C で加熱を行った。加熱後に 2 つを混合し、アンモニアで中和した後 120°C で加熱した。ゲル化した試料を 200°C で仮焼し、黒色粉末を得た。その後 640°C、900°C、1200°C で焼成を行い、ボールミルで粉碎し、乾燥後 LWO の粉末を得た。粉末を 10 mmφ のペレットに成型し、焼成を行った。導電率測定のための電極は、Pt ペーストをペレットの両面に塗布し、930°C で焼成することで得た。試料のキャラクタリゼーションは X 線回折測定 (XRD) を用いて行った。導電率測定は、交流インピーダンス法を用いて 3% 加湿アルゴン雰囲気下で行った。

(3) 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた酸化物イオン伝導体上における微小電極の反応速度解析

SPM による局所測定用セルを以下の要領で作製した。導電性基板には単結晶 Si ウエーハまたはその両面に Pt を成膜した試料、及び空気極 LSCF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ) のペレットを使用した。電解質には YSZ ( $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{ZrO}_2)_{0.9}$ )、GDC ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ )、LSGM ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ) の酸化物を使用し、基板上に成膜した。電極には Ag 薄膜を熱処理により微粒子化させた試料を用いた。測定装置には室温及び高温用の 2 種類の SPM を用いて、室温から 300°C における測定を、酸素分圧を変化させながら行った。

金属薄膜は真空蒸着によって作製し、酸化物薄膜はスパッタリング法により成膜を行った。ペレットは加圧成型により作製した。局所電気化学測定は、電流像トンネル分光 (CITS) 測定により電圧を瞬時に印加した際の二次元電流像を取得した後に、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法及び交流インピーダンス法により定点測定を行った。試料の構造解析には XRD、及び SEM を使用した。

(4) 電気化学ループシステム用の p-ITFC 単セルの作製と水蒸気電解の測定

本研究で開発したプロトン伝導性固体電解質 (LWO) を用いて水蒸気電解用の単セルの作製を行った。作用極には、ランタンニッケレート ( $\text{La}_2\text{NO}_4$ : LNO) と LWO のサーメット

(電極材料: LWO = 1:1 wt%) を固相法により作製し、ドクターブレード法で電解質ペレット状に塗布した。得られた試料をさらに 1100°C で焼成した。対極側には Pt ペーストを塗布し、900°C で焼成することで電解質・電極接合体 (MEA) を得た。電極との界面安定性評価を含む試料のキャラクタリゼーションは、XRD、SEM、TGA、及び X 線光電子分光法 (XPS) を用いて行った。サイクリックボルタンメトリー (CV) による水蒸気電解についての検討を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 酸素キャリア粒子の酸化還元反応速度の観測と反応機構

種々の担体材料を用いた場合の熱重量測定装置 (TG) を用いて測定した酸化鉄の還元反応曲線の結果を図 2 に示す。YSZ 担体、GDC 担体、および CTFO 担体は酸化物イオン伝導体あるいは混合伝導体であり、酸化物イオンが高速で移動するイオン伝導体である。絶縁体であるアルミナやジルコニアを担体にした場合と比較して、これらの材料による顕著な反応促進が観測された。担体材料の酸化物イオン伝導度と反応速度との間に顕著な相関が観測されたことから、担体を介した酸化物イオン輸送が反応促進に寄与したと考えられる。

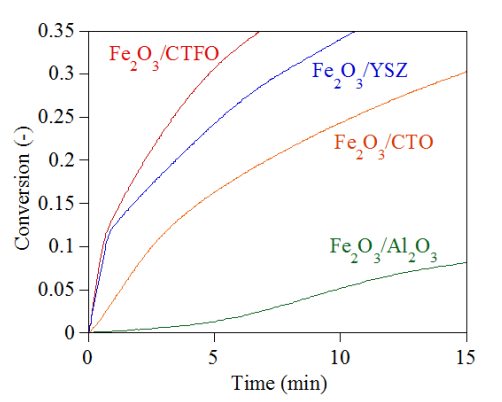


図 2 酸素キャリア粒子の還元反応速度の測定例 (600°C, 2% H<sub>2</sub>, 98% Ar)

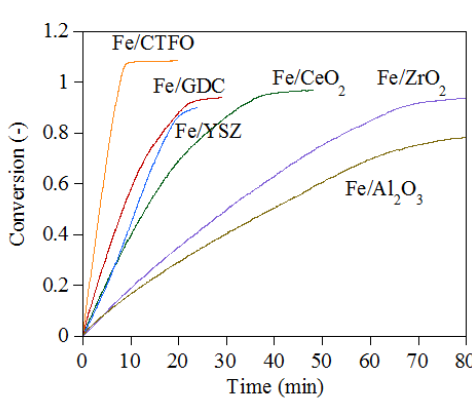


図 3 酸素キャリア粒子の還元反応速度の測定例 (600°C, 5% H<sub>2</sub>O, 95% Ar)

これらの還元後の試料を用いて、水蒸気による再酸化反応（水素生成）の反応速度を観測したところ、還元反応と同様に、CTFO、YSZおよびGDCを担体に用いた場合に、絶縁体の担体と比較して、反応速度の顕著な加速効果が観測された（図3）。また、酸化反応時にはCTFOが最も大きな反応促進効果を示した。CTFOは酸素分圧が比較的高い領域では、酸化物イオン伝導とホール伝導を示す混合伝導体であり、担体における電気伝導性も反応促進に重要な要素である可能性が界面の数値モデル計算からも示されている（図4）。すなわち、酸化物イオンやホール伝導を考慮することで、還元反応が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とCTFOの界面から反応が進行することが示唆された。加えて、同様の酸化還元反応における促進効果は、CTFOを粒子表面と内部に生成させた改質イルメナイトでも観測された。なお、酸化還元反応時において、純イルメナイトでは、イルメナイト粒子表面と粒子内部との間の酸素ポテンシャル勾配によって鉄カチオンが表面に偏析し、粒子が崩壊するのに対して、改質イルメナイトでは、酸素の粒子内部の速やかな拡散により粒子内部での酸素ポテンシャル勾配が緩和され、鉄カチオンの偏析が生じず、酸化還元反応に対してロバストな長寿命粒子の設計が可能になった。CTFOや改質イルメナイトは、比較的安価に製造可能な材料であることから、実用的な観点からも今後の進展が期待される。

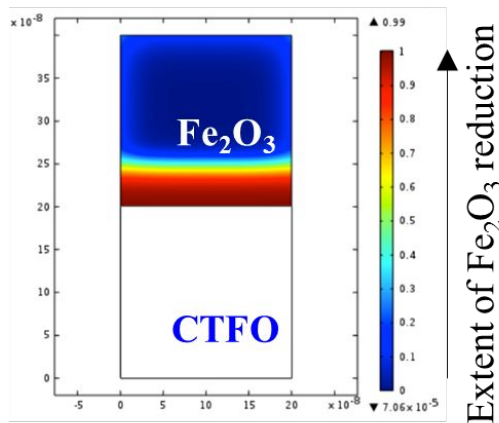


図4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とCTFOの界面近傍の還元反応の数値モデル計算

(2) 電気化学ループデバイス（プロトン伝導中温作動燃料電池：p-ITFC）開発に向けた新規プロトン伝導性固体電解質材料の合成と導電率の評価

La/W比を変えてLWOの合成を行った。 $6.3 \leq \text{La}/\text{W} \leq 6.9$ の範囲で作製したLWO（LWO63～LWO69）について、XRD測定結果から $1700^\circ\text{C}$ で焼成したLWO63からLWO67にかけての組成では第二相のピークは観測されず、試料の単相合成を確認した。

また、合成した試料の中でLa/W比が最も高いLWO69については $\text{La}_2\text{O}_3$ の析出が確認された。単相合成が確認されたLWOの中で最も高いLa/W比を有するLWO67の放射光X線回折測定（SPD）に基づき結晶構造解析を行った結果、LWO67は立方晶（空間群： $\text{Fm}\bar{3}m$ ）であった。昇温時のSPDの回折パターンを同様に解析した結果から熱膨張係数の評価を行い、セル化に向けた電極との界面安定性に関する情報も得た。さらに二酸化炭素雰囲気中のTG測定の結果から、LWO67の二酸化炭素に対する安定性が示唆され、実セルの電解質として優れた特性を有することが明らかになった。

続いて、全導電率の酸素分圧依存性について検討を行った。既存材料 $\text{BaCe}_{1-x}\text{YxO}_{3-\delta}$ （BCY）及び $\text{BaZr}_{1-x}\text{YxO}_{3-\delta}$ （BZY）と比較すると、ホール・電子伝導が大幅に抑制されていることが分かった。また、La/W 6のLWOと比較しても、La/W比の増加に伴いプロトン伝導度が上昇するが、ホール伝導度は抑制されることが分かった。これらの輸送物性を考慮することで高性能なセル設計が可能となり、後述する（4）に示したように、セル設計の検討を行った。

(3) 走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いた酸化物イオン伝導体上における微小電極の反応速度解析

作製したセル（図5）を用いて局所電気化学測定を実施した。今回のモデル電極であるAg電極に対しCITS測定を行い、一電極粒子の電流値の分布を観測し、その電気化学測定の可能性を示した。次にAg粒子の中央に探針を静置し、CV測定及びインピーダンス測定を行った。CV曲線において0.1V付近より薄膜電解質内でリーク電流と考えられる電流値の指数関数的な上昇が観測された。ナイキストプロットでは、GDCのバルク抵抗の取得が示唆され $9.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ の導電率を示した。CV曲線の傾きから抵抗率を算出すると $3.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ となり、交流測定値と高々4倍程度の差であることから、局所測定が概ね可能であることが示された。今後の測定精度向上に対しては、温度・分圧等の測定条件、電解質膜厚や電極面積等の作製条件の制御が必要である。

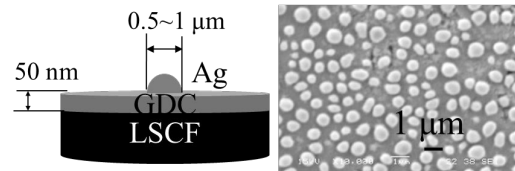


図5 作製セルの概念図と表面SEM像

(4) 電気化学ループシステム用の燃料電池デバイスの設計と単セルの作製、および水蒸気電解の検討

観測したLWOの輸送物性（全導電率及び

電子・ホール・プロトンの各輸率)の値を参考に、セル特性の検討を行った。輸送物性が発電効率に与える影響を算出した(図6)。電子・ホール伝導の割合が小さいLWOでは、リーク電流が抑制され高い発電効率を得られることが明らかになった。LWOでは、実際の燃料電池の作動条件である電流密度:  $0.25\text{A}/\text{cm}^2$  において、電解質厚み  $20\ \mu\text{m}$  近傍で最も良い特性を示し、電極支持型のセルを想定した場合、作動条件に依るが、現存する燃料電池の中で最高レベルの効率を達成できる可能性が示唆された。

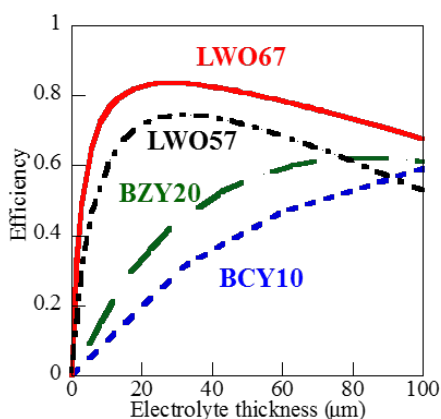


図6 発電時の理論効率の電解質厚さに対する依存性(作動温度:  $800^\circ\text{C}$ , 電流密度:  $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ )

最後にランタンニッケレート(LNO)電極を用いた単セルを作製し、発電及び水蒸気電解の検討を行った。電解質にLWO60を用いて、電極にLNOとから構成されるLWOのサーメットとPtを用いて発電試験及び水電気電解の測定を行った。その結果を図7に示す。発電と水蒸気電解の各作動条件において安定な電流が観測され、可逆型燃料電池として作動することが実験的に示された。発電モードでは、CV曲線の挙動から拡散律速であることが示唆され、今後の電極構造の改善が必要である。

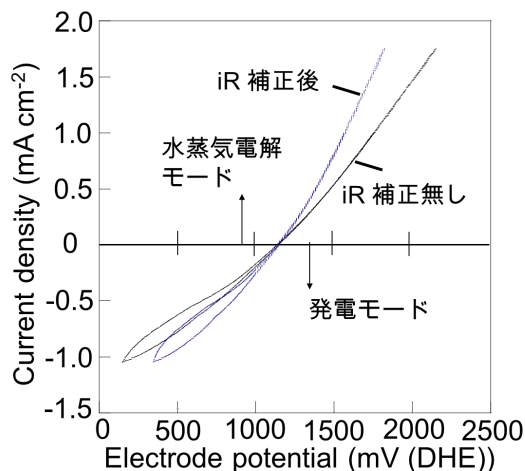


図7 発電及び水蒸気電解の作動条件におけるCV曲線(作動温度:  $600^\circ\text{C}$ )

## まとめ

以上述べたように、酸素キャリア粒子の酸化還元反応の反応速度解析と構造解析を通じて、本研究で提案したイオン伝導体を用いた粒子設計が有効であることが示された。また、新たにプロトン伝導材料を開発し、その電解質を用いた単セルを作製し、発電と水蒸気電解において可逆的に作動するデバイスを作製することができた。これらの一連の要素技術開発の検討により、本研究で提案したケミカルループ型水素エネルギー変換システム((a)熱化学ループシステム、(b)電気化学ループシステム)の作動機構の解明と実証、およびシステム設計指針(酸素キャリア粒子およびデバイス設計)を提案することができた。

## 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7件)

Gen Kojo, Reina Tsukimura, Junichiro Otomo "Structural and transport properties of lanthanum tungstate with high La/W ratio: availability of lanthanum tungstate for proton-conducting solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature"

Solid State Ionics, In press (2017). [査読有]  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.009>

Gen Kojo, Yohei Shono, Hiroshi Ushiyama, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo "Influence of La/W ratio on electrical conductivity of lanthanum tungstate with high La/W ratio"

Journal of Solid State Chemistry, **248**, 1-8 (2017). [査読有]

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.011>

Fumihiko Kosaka; Hiroyuki Hatano; Yoshito Oshima; Junichiro Otomo "Redox Reaction Kinetics of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  by Hydrogen and Water with Oxide Ion Conducting Supports and Oxygen Transport Modeling for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Reduction Process"

Journal of Chemical Engineering of Japan, **49**(3), 243-250 (2016). [査読有]  
 ISSN 0021-9592

Fumihiko Kosaka, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo "Effect of Oxygen and Electron Transport Properties in Oxide Ion Conducting Supports on Iron Oxide Redox Reaction for Hydrogen Storage and Production Systems"

Chemical Engineering Science, **123**, 380-387. (2015). [査読有]

[doi:10.1016/j.ces.2014.11.012](https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.012)

Ryoto Kawamura, Ryosuke Sakamoto, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo

“Microstructure Observation and Electrical Conductivities of Proton-Conducting  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramic Solid Electrolytes”  
Phosphorus Research Bulletin, **28**, 24-29 (2013). [査読有]

<http://doi.org/10.3363/prb.28.24>

Syunsuke Isogai, Fumihiko Kosaka, Isao Takimoto, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo

“Acceleration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Reduction Kinetics by Wet Methane using Calcium Titanate as a Support”

Chemistry Letters, **42**(11), 1438-1440 (2013). [査読有]

doi:10.1246/cl.130624

Fumihiko Kosaka, Noriaki Kikuchi, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo

“Effect of Gadolinia-Doped Ceria as Support Material on Redox of Iron Oxide for Energy Conversion System”

Proceedings of International symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems (IMPRES) Chemical Science & Engineering Series **3**, 582-586 (2013). [査読有]

ISBN: 978-4-88757-173-0

〔学会発表〕(計 30 件)

大友 順一郎

「プロトン伝導性固体電解質形燃料電池の開発と電解合成への応用」

日本化学会 第 97 春季年会

平成 29 年 3 月 16 日(木) ~ 19 日(日) 慶應義塾大学 日吉・矢上キャンパス

Junichiro Otomo, Yuya Saito, Kazuyuki Miya, Noriaki Kikuchi, Fumihiko Kosaka

“Reaction kinetics and morphological variation of Fe-based oxygen carriers in redox cycles of chemical looping systems”

4th International Conference on Chemical Looping

September 26th (Mon)-28th (Wed) 2016

International Conference Hotel Nanjing, China

Junichiro Otomo, Fumihiko Kosaka, Yoshito Oshima and Hiroyuki Hatano

“Redox reaction kinetics of metal oxides in chemical-looping processes for hydrogen production/storage systems using oxide ion conducting materials”

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)

December 15th (Sun) – 20th (Fri), 2015

Hyatt Regency Waikiki, Honolulu, Hawaii, USA

Junichiro Otomo

“Application of Ion Conducting Materials to Electrical Energy Conversion and Storage Systems”

The 7th China-Japan Symposium on Chemical Engineering

October. 17th (Sat)-18th (Sun), 2015

Beijing Conference Center, Beijing, China

大友 順一郎、高坂 文彦

「酸化物イオン伝導体の水素生成・エネルギー変換システムへの応用」

化学工学会第 80 年会

2015 年 3 月 19 日(木) ~ 21 日(土)

芝浦工業大学 豊洲キャンパス

Junichiro Otomo, Syunsuke Isogai, Fumihiko Kosaka, Yoshito Oshima, Hiroyuki Hatano

“Effect of Oxide Ion and Mixed conductors as Supports on Metal Oxide Redox Kinetics in Chemical Looping Systems”

3rd International Conference on Chemical Looping

9th (Tue)-11th (Thu) September 2014,

Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden

〔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

<http://www.otomolab.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大友 順一郎 (OTOMO, Junichiro)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号 : 90322065