



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Material Development of Mixed Conducting Electrodes for Protonic Solid Oxide Electrolysis Cells [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	鳥海, 創
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15200号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87199
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	TORIUMI_Hajime_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 鳥海 創

学 位 論 文 題 名

Material Development of Mixed Conducting Electrodes for Protonic Solid Oxide Electrolysis Cells
(プロトン固体酸化物水蒸気電解セルに用いる混合伝導性電極の材料開発)

再生可能エネルギーと水から生み出される‘グリーン’水素はカーボンニュートラルを実現する次世代エネルギー源として期待されている。金属酸化物電解質を用いた水蒸気電解は、水電解プロセスに比べ蒸発潜熱と大きな熱エネルギー項の寄与により、比較的低い電圧で水分解を行うことができる。従って固体酸化物水蒸気電解セル(SOEC)は、再生可能エネルギーの余剰電力と排熱を有効的に活用し、グリーン水素を製造する power-to-gas 蓄電技術として注目されている。特にプロトン伝導性ペロブスカイト酸化物 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BZCM; $\text{M} = \text{Y}, \text{Yb}$ など) を電解質としたプロトン固体酸化物水蒸気電解セル (H-SOEC) は $400\text{--}600^\circ\text{C}$ で動作し、貴金属触媒を使用せずに十分な電極反応速度を得ることができ、また水蒸気ガス供給電極(アノード)と水素発生極(カソード)が異なるため、直接的に純水素を生成できるといった利点をもつ。一方で電解質であるプロトン伝導性 BZCM にはいくつかの問題点があり、それが H-SOEC の実用化への妨げになっている。第一に、高温水蒸気雰囲気に対して熱力学的に安定である高 Zr 含有 BZCM 相は、 BaZrO_3 成分の難焼結性のため薄膜セル作製が困難となっている。第二に、高 Zr 含有 BZCM 相は高酸素分圧下で、酸素ガスと酸素欠陥との会合によるホール生成反応が起こりやすく、ファラデー効率が低下する。

BZCM 中のホール濃度はアノードにおける電位に依存し、また水素分圧および膜中のプロトン濃度とそれぞれ反比例および比例の関係にあることが知られている。従ってファラデー効率を向上させるためには、(i)アノード過電圧を可能な限り低減すること、また(ii)カソード側の水素分圧を上昇させ、更に膜中のプロトン濃度を減少させるために乾燥雰囲気で電解を行うことが有効と考えられる。以上の背景に基づき、本研究は高 Zr 含有 BZCM からなる H-SOEC のファラデー効率向上を目指し、アノード過電圧を低減する高活性空気極材料の創製と、水和反応に依存せず、水素分子との会合によりヒドリド(H^-)イオンキャリアを生成する H^-/e^- 混合伝導性水素極材料の開発を目的とした。最終的に、BZCM 電解質と H^-/e^- 混合伝導性カソードを組み合わせたヘテロ接合型セルを検討した。

本学位論文は6つの章で構成される。以下に各章の概略を示す。

第1章では、気候変動問題を概説した上、低炭素社会における水素エネルギーの意義や位置づけについて述べた。さらに高温水蒸気電解の可能性を示した上で H-SOEC の課題を明らかにし、それらの背景をもとに本研究における目的をまとめた。

第2章では、高 Zr 含有組成である、 $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY622)緻密電解質薄膜からなる H-SOEC の作製を検討し、ファラデー効率を調べた。Ni-BZCY662 サーマット多孔質燃料極支持体上に BZCY622 薄膜を積

層したハーフセルを、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を焼結助剤とした反応焼結法により比較的低い焼結温度(1400°C)で作製することができた。一般的な空気極材料である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)を用いて水蒸気電解を行ったところ、良好な電解電流が得られたが、ファラデー効率は 50%程度であった。さらに空気極/電解質界面に $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)界面機能層(AFL, ~60 nm)を導入したときの影響を調べた結果、電解電流は約 2 倍に増加したがファラデー効率は増加しなかった。

第 3 章では、アノード過電圧を減少させてホール濃度を低減する目的で、高活性空気極の開発を試みた。空気極で進行する酸素発生反応に対し、一般的に $\text{O}2p$ ホールキャリアを有する p 型半導体が活性を有することが知られており、またそのような材料として高原子価線金属酸化物が報告されている。H-SOEC ではプロトン部分伝導をもつ材料を空気極に用いることで、プロトン可動な電極面積が増加し、アノード反応抵抗が低減すると期待される。以上の観点に基づき、プロトン欠陥生成に有利な酸素酸塩型構造を有する高原子価 Mn(V)酸化物 BaMn_2O_8 に着目し、そのアノード電極特性を O^{2-}/e^- 混合伝導性の従来電極材料と比較検討した。伝導率測定から BaMn_2O_8 は電気伝導率が低く、また TG 測定から加湿空気中で水和反応を起こし、プロトンを取り込むことがわかった。そこで BaMn_2O_8 を n 型 $\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ 導電助剤と混合した複合電極を作製し、それを $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY442)焼結体を電解質としたバルクセルに適用し、アノード反応抵抗を調べた。従来電極を用いたセルに比べて、700°C においてアノード反応抵抗が著しく減少し、H-SOEC 空気極として活性であることを確認した。さらに詳細な電気化学インピーダンス解析の結果、 BaMn_2O_8 は水への電荷移動反応と水の化学吸着に対して高い触媒活性を有し、よってアノード反応抵抗が減少したと結論付けられた。一方でファラデー効率の増加は限定的であり、アノード過電圧の低減だけではホール伝導抑制は困難と結論付けた。

第 3 章までの結果を踏まえ、第 4 章および第 5 章では、水和反応を経ず水素の直接溶解によって H^+ イオンキャリアを生成する H^+/e^- 混合伝導体の開発を検討した。これを H-SOEC の水素極に適用することで、カソードを乾燥水素雰囲気にして電解を行うことができ、酸素分圧およびプロトン濃度低下によるファラデー効率の減少が見込まれる。

第 4 章では、H-SOEC の水素極材料となりうる H^+/e^- 混合伝導体の開発を行った。材料探索の結果、立方晶ペロブスカイト $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3.5}$ (BZI55)が 800°C 乾燥水素中で加熱すると、容易に還元・水素化されて酸水素化物へ転移することを見出した。中性子回折構造精密化および EXAFS 局所構造解析などの評価により、水素化した BZI55 は平均組成 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.25}\text{H}_{0.5}$ (H-BZI)の立方晶ペロブスカイト相であり、また H^+ イオンは酸素サイトと fcc 格子間サイトを占有することがわかった。また H-BZI は $\text{In}5s$ 電子に由来した伝導性を示した。BZI と H-BZI の格子定数は 0.05%程度しか変化しないため、BZI 緻密焼結体を直接水素化することで、H-BZI 緻密焼結体を作製でき、これを分離膜とした電気化学水素ポンピングから、 H^+ イオン伝導による水素輸送を確認した。

第 5 章では、第 4 章で開発した H^+/e^- 混合伝導性 H-BZI と Ni 金属からなる多孔質サーメット支持燃料極上に、BZI 緻密電解質薄膜を積層したセルを作製し水蒸気電解を行った。AFL に $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BLFZ)、および空気極に $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF)をそれぞれ用いた H-SOEC を作製し、電解性能およびファラデー効率を調べた。その結果 500°C において、1.3 V セル電圧により 600 mA cm^{-2} の電解電流が得られ、またファラデー効率は 85–90%となった。この値は、大気圧条件での既報値よりもはるかに大きな値である。以上から H^+ 伝導水素極と H^+ 伝導電解質を組み合わせたイオニックヘテロ接合型セルが、ホール伝導の抑制に非常に効果的であることが示唆された。

第 6 章では、本論文の内容を総括した。