



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 鳥海 創

	主 査 教 授	忠永 清治
審査担当者	副 査 教 授	幅崎 浩樹
	副 査 教 授	村越 敬
	副 査 准教授	青木 芳尚

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)

プロトン伝導性 $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,M})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Y, Yb}$ など; BZCM)酸化物を固体電解質に用いたプロトン固体酸化物水蒸気電解セル (P-SOEC) は常温水電解と比較し、蒸発潜熱分の利得と熱による電極反応活性化により、比較的低い電圧で十分な電解電流を得ることができるため、グリッドスケール power-to-gas 蓄電技術として注目されている。一方、BZCM 相は酸素ガスと酸素欠陥との会合によるホール生成反応を引き起こし、よってその水蒸気電解ファラデー効率が低下するという本質的な問題を内包する。BZCM 中のホール濃度はアノードにおける電位に依存し、また膜中の見かけの水素分圧に反比例す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)カソード側を乾燥雰囲気にすることで水素分圧を最大限上昇させることが有効と考えられる。以上に基づき、本研究は H-SOEC のファラデー効率向上を目標に、高活性空気極材料の創製とアノード過電圧の低減を検討し、また水和反応に依存せず水素ガスの直接溶解によりヒドリド(H^-)イオン欠陥を生成する H^-/e^- 混合伝導性水素極材料の創製とそれによるカソード電解質界面水素分圧の増加を検討した。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電解セルを検討した。

本学位論文は6つの章で構成される。第1章では、気候変動問題を概説し、またそれに基づき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 H-SOEC の原理と利点を示した上で、その課題を明らかにし、それらを踏まえて本研究の目的を説明した。

第2章では水蒸気電解に適した高 Zr 含有組成の $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY622)を電解質とした薄膜セルの作製を検討した。Ni-BZCY662 サーメット多孔質燃料極支持体上に BZCY622 緻密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作製することができた。

第3章では、アノード過電圧とホール濃度の低減を目的として、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 O_2/p ホールキャリアを有する p 型金属酸化物が活性であ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 測定から加湿空气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。 BaMn_2O_8 を $\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ 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^- 混合伝導性水素透過材料を検討した。このような材料を H-SOEC の水素極に適用することで、電解質/水素透過電極一界面における格子酸素およびホール濃度を減少させ、よってファラデー効率の増加が見込まれる。

第4章では、H-SOEC の水素極材料となりうる H^+/e^- 混合伝導体の探索を行った。その結果、立方晶ペロブスカイト $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ (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 100 面心に相当する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^+/e^- 混合伝導による水素輸送を確認した。 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.25}\text{H}_{0.5}$ は H^+ イオンと電子の両極性拡散により、従来の H^+ 伝導材料よりも高い水素透過性を示し、よって水素透過電極として活用できることを確認した。

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。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^+/e^- 混合伝導水素極と 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。

これを要するに、著者は、これまでにない新しい H^+/e^- 混合伝導性材料を見出し、さらにそれを用いた $\text{H}^+/\text{H}^+/\text{e}^-$ イオニックヘテロ接合型セルを考案し、従来の水蒸気電解セルのファラデー効率を大きく向上させる原理を実証したものであり、エネルギー材料化学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。