

高温水蒸気電解のための材料開発

Novel Materials Development for High-temperature Steam Electrolyzers

八尾 健*

Takeshi Yao

1. はじめに

水の電気分解においては、図1に示すように、高温になるほど全エネルギーに占めるエントロピーの寄与が大きくなり、理論分解電圧が低下する。また高温では、電気分解反応の速度が大きくなるため、分極による過電圧が低下し、電流密度が増加する。高温で水蒸気の電気分解を行うことにより、高いエネルギー効率で水素を製造することが可能となる¹⁻³⁾。

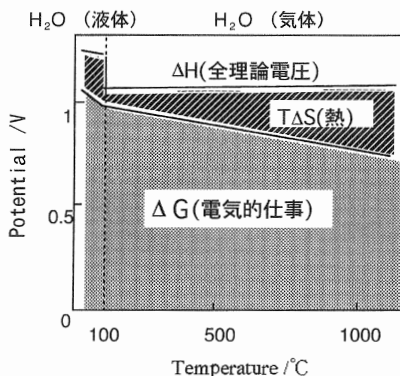


図1 水電解電圧の温度依存性

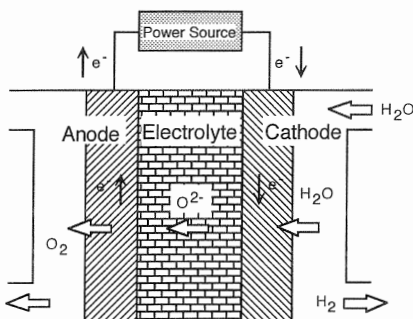


図2 高温水蒸気電解槽模式図

高温での水蒸気電解を実現するためには、電極並びに電解質が全てセラミックスで構成された電解槽を作製する必要がある。図2に高温水蒸気電解槽の原理図を示す。カソード、電解質、アノードの3層がサンドイッチ状に重なった構造をとる。カソードでは(1)式の反応が進行し、水蒸気から水素ガスと酸化物イオンが生成する。酸化物イオンは固体電解質中を拡散し、アノードで(2)式の反応により、酸素ガスとなる。
カソード： $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-}$ … (1)
アノード： $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ … (2)

加えて、高温水蒸気電解槽は、腐食性の薬品を全く使わず複雑な化学反応も伴わないのでプロセスが比較的単純となること、カソードとアノードが固体電解質で仕切られているので差圧に耐え生産性を高めるため高压での操業が可能となること、更に、電解装置を逆動作させて燃料電池として発電することができ、水素-電力相互直接変換器として電力貯蔵に利用できること等の特長も有している。高温水蒸気電解のシステムを実現するには、電解槽を構成する固体電解質や電極等の各構成要素に対し、優れた特性をもつ材料を開発することが重要である。また、これら材料を薄膜にして用いると、高機能化、高密度化を図ることができる。水溶液からセラミックス薄膜を合成することが可能になれば、均質性にすぐれた、大面積で複雑な形状を有する薄膜の作成が容易になり、また、加熱過程を必要としないため膜の変形や亀裂の恐れが無く、更に高価で特殊な装置を使用しないため、製造コストも低く抑えることができる。

ここでは、ペロブスカイト型関連構造を有する新規固体電解質の開発、また、安定で高い活性を有する混合導電性カソードの開発、さらに、水溶液からのセラミックス合成反応の開発について紹介する。

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻教授

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

2. ペロブスカイト型関連構造を有する新規固体電解質

従来高温の電気化学デバイスの電解質として、蛍石型構造を有する安定化ジルコニアが広く用いられてきた^{4, 5)}。これは、1000°Cにおいて比較的高い酸化イオンの導電率 ($1 \sim 50 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$) を有すること、広い酸素分圧において酸化イオンの輸率がほぼ1であるからである。しかし、電解槽のさらなる高効率作動のためには、高いイオン導電性を有する新規固体電解質の開発が不可欠である。Ba₂In₂O₅はペロブスカイト関連のブラウンミレライト型構造をとり、結晶格子中に多くの酸素空孔を含む。著者らは、Ba₂In₂O₅の結晶構造を高温粉末X線リットベルト法により解析するとともに、導電率測定、ラマン分光法による同位体拡散係数測定を行い、酸化イオン導電機構を明らかにした。さらに、得られた知見を基に新規イオン導電性酸化物の設計を行い、その結晶構造とイオン導電特性について検討してきた^{6, 7)}。

2.1 Ba₂In₂O₅の相転移と導電率

リットベルト解析プログラムを自作し、種々の温度における結晶構造の解析を行った。Ba₂In₂O₅は930°C付近に相転移点を持ち、低温では斜方晶ブラウンミレライト型構造を、高温では立方晶ペロブスカイト型構造をとった。図3に示すように、低温相のブラウン

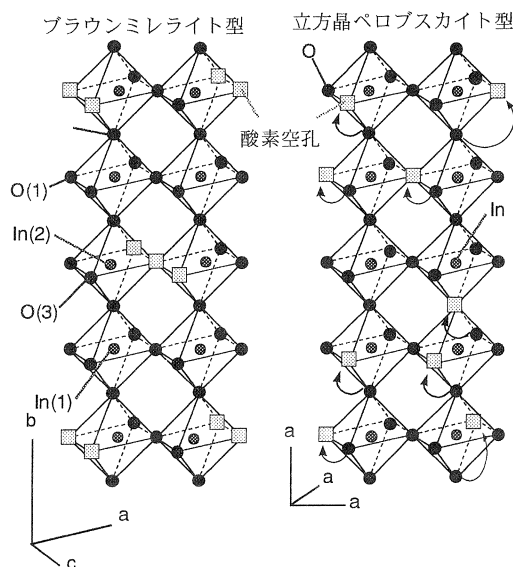


図3 Ba₂In₂O₅の結晶構造。低温ではブラウンミレライト型、高温では、立方晶ペロブスカイト型をとる

ミレライト型構造はペロブスカイト型構造に規則的に酸素空孔を導入した構造であるのに対し、高温相のペロブスカイト型構造ではこのような規則性が崩れ、酸素空孔がランダムに配置されている。導電率及び酸素の同位体拡散係数はいずれも、高温相において急激な増加を示した。ブラウンミレライト型構造では、空孔の配列の規則性を保持するため、酸化イオンの空孔への移動が抑制されるのに対し、ペロブスカイト型構造では酸素空孔の配列が無秩序化し、空孔を介しての酸化イオンの移動が許容されるようになるためと考えられる。また、得られた表面交換係数は、他のペロブスカイト型酸化物であるLaGaO₃系よりも大きく⁸⁾、電気化学反応が容易に起こると期待される。

2.2 新規酸化イオン導電性酸化物

Ba₂In₂O₅において、酸素空孔が無秩序化した高温相の構造を低温まで維持できれば、機能性の高いイオン導電性材料が得られると考えられる。Ba₂In₂O₅のBサイトにGdを固溶させ、高温相の安定化を試みた。Ba₂(In_{1-x}Gd_x)₂O₅において、x=0.20, 0.25, 0.30及び0.40の組成では、室温まで立方晶ペロブスカイト型構造が安定化され、酸素空孔がランダムに分布し、BaがAサイトを占め、InとGdがBサイトを占める構造を取ることが明らかとなった。また、この試料のIn K吸収端のEXAFS解析によって求めたInのまわりの酸素配位数は、Gdドーパ量の増加に伴い減少した。これは、InよりもGdのまわりに酸素が多く配位しており、GdをドーパしていくことでInのまわりの酸素配位数が減少していったことを示すものである。優先

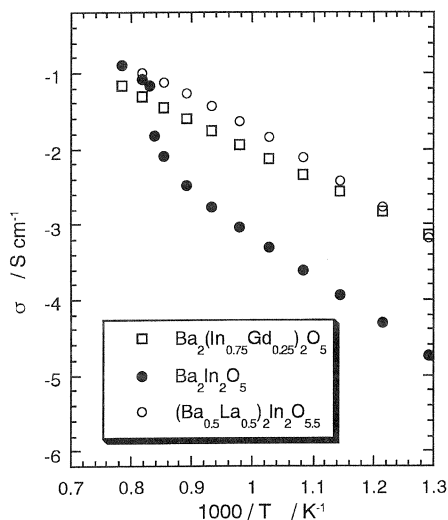


図4 Ba₂In₂O₅をベースにした新規電解質の導電率

的に酸素6配位をとるGdがBサイトにランダムに分布することにより、酸素空孔の無秩序化が起こり、低温でも立方ペロブスカイト型構造をとるようになったと説明される。AサイトにLaをドーブした場合には、酸素がランダムに導入されることにより、酸素空孔の無秩序化が起こる。図4に、 $Ba_2In_2O_5$, $Ba_2(In_{0.75}Gd_{0.25})_2O_5$, $(Ba_{0.5}La_{0.5})_2In_2O_{5.5}$ の導電率測定の結果を示す。 $Ba_2In_2O_5$ では、930℃付近の相転移による急激な導電率の変化が認められるが、 $Ba_2(In_{0.75}Gd_{0.25})_2O_5$, $(Ba_{0.5}La_{0.5})_2In_2O_{5.5}$ には導電率の急激な変化は認められず、広い温度範囲で安定化ジルコニアよりも高い導電率を有することが明らかとなった。ドーブした試料についてホール導電率をイオンブロッキング法によって測定した結果、酸化物イオン輸率が1の、ほぼ完全な酸化物イオン導電体であることが明らかとなった。

3. 混合導電性カソード材料

水蒸気電解槽のカソードでは、電子と水が反応し、水素と酸化物イオンが生成する。従来、高温水蒸気電解のカソード材料として使われている、ニッケル/イットリア安定化ジルコニアサーメット電極 (Ni-YSZ) では^{9, 10)}、図5(a)に示すように、電子を供給する電極 (Ni)、水を供給する気相、そして酸化物イオンを通す電解質 (YSZ) の3者が会合する3相界面にの

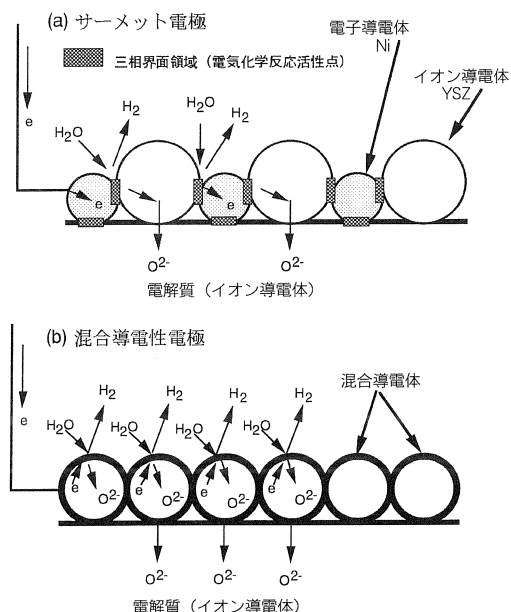


図5 サーマット電極と混合導電性電極

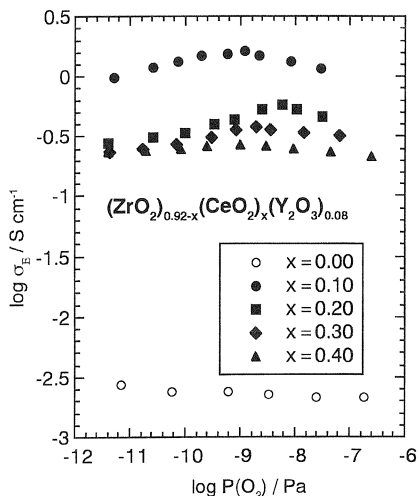


図6 混合導電性カソードの電極活性

み反応が限定されることになる。これに対し、電子導電性と酸化物イオン導電性を併せ持つ混合導電体を電極として用いると、図5(b)のように、電極と気相の界面全体で反応が進行し、効率の大幅な向上が期待される。著者らは、 CeO_2 をドーブしたイットリア安定化ジルコニア (CeO_2 doped YSZ) について、その電気的特性を解析し、高温水蒸気電解のカソードへの適用性について検討した¹¹⁾。

種々の量の CeO_2 を固溶した CeO_2 doped YSZの電気伝導度の酸素分圧依存性を測定した。酸素分圧 10^{-6} Pa以上の領域では、Ceはすべて4価として存在し価数変化を起こさないため、酸化物イオンによる導電のみが観察されたが、それ以下の酸素分圧では Ce^{4+} が Ce^{3+} に還元されるため、 Ce^{4+} と Ce^{3+} の間で電子のホッピング伝導が生じ、電子導電性が発現した。 CeO_2 ドーブ量が多いほど電子導電率の増加が顕著であった。図6に CeO_2 doped YSZの界面導電率の酸素分圧依存性を示す。 CeO_2 のドーブにより、界面導電率は大きく向上した。特に10% CeO_2 doped YSZは、他の CeO_2 組成のものに比べて高い活性を示した。これは10% CeO_2 doped YSZが他の組成のものより酸化物イオン導電率が高く、しかも低い酸素分圧では電子伝導性を併せ持ったためと考えられる。

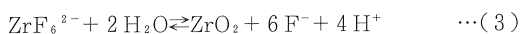
4. 水溶液からのセラミックス合成反応の開発

電解槽の実用化のためには、広い表面積、低い電気抵抗、軽量・コンパクトな多層構造等を実現する必要があり、セラミックス材料を薄膜の形態で使用すこ

とが重要である。従来、薄膜を得る方法としては、CVD法やスパッタ法等の気相法、あるいはゾル-ゲル法等が知られている。しかしながら、CVD法やスパッタ法においては、複雑で高価な真空装置を必要とするため、大面積の薄膜を作製するのが困難であり、また薄膜作製のためのコストも高いという欠点がある。一方、ゾル-ゲル法では、結晶化のための加熱過程が不可欠であり、製造行程を煩雑にすると共に熱膨張による膜の変形や亀裂を生じる原因となる。また、いずれの方法も、複雑な形状を持つ薄膜の製作には適していない。これに対し、水溶液からの合成法は、均質性にすぐれた、大面積で複雑な形状を有する薄膜の作成が可能であり、また、加熱過程を必要としないため膜の変形や亀裂の恐れが無く、更に高価で特殊な装置を使用しないため、製造コストも低く押さえることができる。水溶液からの合成法は、高い将来性を持つものである。我々は水溶液からのセラミックス合成に取り組み、最近、電解質材料としてのジルコニア及び電極並びにインターコネクター材料としてのランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物、更には特に実用性の高いストロンチウム固溶ランタン-遷移金属系ペロブスカイト型酸化物の合成を可能とした。

4.1 水溶液からのジルコニアの合成¹²⁾

水溶液中では、 ZrF_6^{2-} 錯イオンは、(3)式のように ZrO_2 及び F^- イオンと化学平衡の関係にある。 F^- イオンと安定な化合物を生成するホウ酸を加え、(4)式のように F^- イオンを消費すると、(3)式の平衡は F^- イオンを増やすため、 ZrO_2 生成の方向に進む。



Na_2ZrF_6 を蒸留水に溶解し、 ZrF_6^{2-} 錯イオン水溶液を作製した。この溶液に、ガラス基板を浸漬し、そ

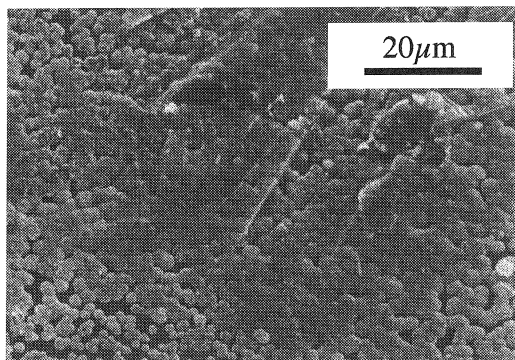


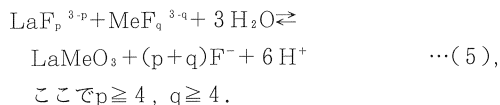
図7 水溶液合成 ZrO_2 のSEM写真

の後、 F^- イオンと安定な化合物を生成するホウ酸を添加した。30℃で保持後基板を取り出し、蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させた。基板表面をX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、及びエネルギー分散X線分析(EDX)により分析した。

ホウ酸を加えた溶液に浸漬した基板のX線回折図形には、試薬の単斜晶酸化ジルコニウムと一致するピークが観察され、基板表面に ZrO_2 が生成していることが示された。図7にガラス基板表面のSEM写真を示す。粒子が基板状に多数生成し、各粒子が互いに接合し、膜へと成長している状態が観察された。 Zr の存在する領域と粒子が一致することをEDX分析により確認した。

4.2 水溶液からのランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物： $LaMeO_3$ (Me=Cr, Mn, Fe or Co)の合成¹³⁻¹⁵⁾

ランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物においても、フルオロ錯体との間に、ジルコニアの場合と同様、(5)式のような化学平衡関係が成立すると考えられる。



本研究では、焼成により作製した $LaMeO_3$ をフッ化水素酸に溶解することによってランタンと遷移金属のフルオロ錯体を含む水溶液を作製した。この方法では、フッ化水素酸は遷移金属イオンを酸化も還元もしないと考えられるため、遷移金属イオンが固相中にあるときと同じ原子価を保存することが可能であり、また他の化学種の混入がないという利点がある。酸化ランタンと酸化クロム、炭酸マンガ、酸化鉄、炭酸コバルトをいずれもランタンと遷移金属のモル比が1:1になるように混合し、1400℃で5時間焼成し、 $LaCrO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ あるいは $LaCoO_3$ を作製した。これらランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物結晶をいずれも細かく粉碎後、フッ化水素酸を加えて攪拌し、その後濾過により不溶分を取り除いた。この溶液にホウ酸を添加したのち、poly-ethylenterephthalate (PET)基板を浸漬した。30℃で保持後、基板を取り出し、蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させた。基板表面をXRD, SEM, EDXにより分析した。

ホウ酸を加えた溶液に浸漬した基板では、 $LaCrO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, あるいは $LaCoO_3$ と一致するX線回折ピークが観察され、基板表面にこれら酸化物が

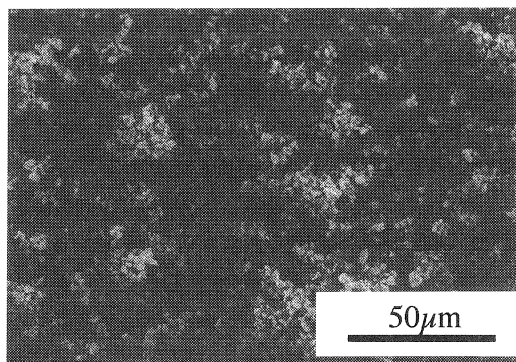


図8 水溶液合成 LaCoO_3 のSEM写真

生成していることが示された。回折ピークの形状は鋭く、いずれも析出物は結晶性のよいことが推察される。基板には $2\sim 7\ \mu\text{m}$ の多数の粒子が広く分散して析出しているのが観察された。EDXにより、ランタン及びクロムの存在する領域と粒子が一致することを確認した。一例として、 LaCoO_3 合成における基板表面のSEM写真を図8に示す。

LaMeO_3 のLaサイトの一部をSrで置換した(La, Sr) MeO_3 は、高い電子導電性や、酸化物イオン導電性を持ち、高温水蒸気電解槽の電極並びにインターコネクター材料としての実用性が極めて高い。上記手法を適用することにより、(La, Sr) MeO_3 の水溶液合成を行った。特徴的なX線回折ピークが観察され、またSEM観察の結果、基板には多数の粒子が見られ、更にEDX面分析Laの存在する領域、Srの存在する領域、及び遷移金属の存在する領域は全て一致し、更にこれらはいずれも観察された粒子と重なることが示された¹⁶⁾。更に、水溶液からの合成により、常温・常圧下でイットリア固溶安定化ジルコニア電解質上に LaMnO_3 を高分散に積層できることを確認した¹⁷⁾。

5. まとめ

電解槽の高効率作動のためには、高いイオン導電性を有する新規固体電解質の開発が不可欠である。 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ は室温から 930°C 付近までは斜方晶ブラウンミレライト型構造をとり、高温では立方晶ペロブスカイト型構造をとった。高温では、酸素空孔が無秩序化するため $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の導電率は急激に上昇した。 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ にGdをドーブした $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.75}\text{Gd}_{0.25})_2\text{O}_5$ 、あるいはLaをドーブした $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{In}_2\text{O}_{5.5}$ は室温においても立方晶ペロブスカイト型構造を保持し、安定化ジルコニアに匹敵する高い導電率を示した。

水蒸気電解槽のカソードにおいて、電子導電性と酸化物イオン導電性を併せ持つ混合導電体を電極として用いると、電極と気相の界面全体で反応が進行し、効率の大幅な向上が期待される。 CeO_2 をドーブしたイットリア安定化ジルコニアは、低い酸素分圧では、酸化物イオン導電性に加え、 Ce^{4+} と Ce^{3+} の間の電子のホッピングによる電子伝導性を併せ持つ混合導電性を示した。過電圧も低く、カソードとして良好な電極特性を持つことが分かった。

電解槽の実用化のためには、広い表裏積、低い電気抵抗、軽裏・コンパクトな多層構造等を実現する必要がある。セラミックス材料を薄膜の形態で使うことが重要である。従来のCVD法やスパッタ法、あるいはゾル-ゲル法に対し、水溶液からの合成法は、均質性にすぐれた、大面積で複雑な形状を有する薄膜の作成が可能であり、また、加熱過程を必要としないため膜の変形や亀裂の恐れが無く、更に高価で特殊な装置を使用しないため、製造コストも低く押さえることができる等の特長を有する。金属フルオロ錯体溶液にフッ化物イオンと安定な錯体を形成するホウ酸を加えることにより、フルオロ錯体の加水分解反応が進行した。この反応により、電解質ならびに電極の材料となるジルコニア及びランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物及び特に実用性の高いストロンチウム固溶ランタン-遷移金属系ペロブスカイト型酸化物を水溶液から合成することが可能となった。

参考文献

- 1) R. L. Leroy, C. T. Bowen, and D. J. Leroy; Water Vapor Electrolysis at High Temperature; Systems Considerations and Benefits, J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 1954-1960
- 2) M. V. Perfiliev; High Temperature Electrolysis of Water Vapor-Status of Development and Perspectives for Application, Int. J. Hydrogen Energy, 19 (1994), 227-230.
- 3) 電気化学協会編, 「先端電気化学」, p.68, 丸善 (1994).
- 4) K. Kiukkoka and C. Wagner; Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes, J. Electrochem. Soc., 104 (1959), 379-387.
- 5) 「固体アイオニクス」, 工藤徹一, 笹木和雄 著, 講談社サイエンティフィック, (1986).
- 6) Y. Uchimoto, M. Kinuhata, and T. Yao; EXAFS Study of Coordination Structures of Gd-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, Jpn. J. Appl. Phys., 38-1 (1999), 111-114.
- 7) Y. Uchimoto, M. Kinuhata, T. Yao, T. Inagaki, and H. Yoshida; Crystal Structure of Metal Cation-Doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and Its Oxide Ion Conductivity, Proceedings

- of the 6th Intern. symp. on Solid State Ionics, 99-192 (1999), 317-327.
- 8) T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, and Y. Takita ; Improved Oxide Ion Conductivity of Co Doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ Perovskite Type Oxide, Solid State Ionics, 113-115 (1998), 585-591.
- 9) T. Kawada, N. Sasaki, H. Yokokawa, and M. Dokiya ; Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., 137 (1990), 3042-3047.
- 10) D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Morazak ; Conductivity of Porous $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Cermets, J. Electrochem. Soc., 134 (1987), 2141-2146.
- 11) 内本喜晴, 八尾健 ; 混合導電性蛍石型酸化物の特性と高温水蒸気電解用電極への適用, “混合導電性蛍石型酸化物の特性と高温水蒸気電解用電極への適用”, ソーダと塩素, 49 (1998), 282-290.
- 12) T. Yao, T. Inui and A. Ariyoshi ; Novel Method for Zirconium Oxide Synthesis from Aqueous Solution, J. Am. Ceram. Soc., 79-12 (1996), 3329-30.
- 13) T. Yao, A. Ariyoshi and T. Inui ; Synthesis of LaMeO_3 (Me=Cr, Mn, Fe, Co) Perovskite Oxides from Aqueous Solutions, J. Am. Ceram. Soc., 80-9 (1997), 2441-44.
- 14) T. Yao ; Synthesis of Functional Ceramic Materials from Aqueous Solutions, J. Mater. Res., 13-5 (1998), 1091-1098.
- 15) T. Yao ; Synthesis of Functional Ceramic Metal Oxides from Aqueous Solutions, ADVANCES IN SCIENCE AND TECHNOLOGY 15, Edited by P. Vincenzini, (1999) 491-498.
- 16) T. Yao, Y. Uchimoto, T. Sugiyama, and Y. Nagai ; Synthesis of Solid Oxide Fuel Cell Ceramic Materials from Aqueous Solutions, SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC VI), Edited by S. C. Singhal and M. Dokiya, (1999), 483-492.
- 17) T. Yao, Y. Uchimoto and K. Kajihara ; Novel Method for Zirconium Oxide and Rare Earth-Transition Metal Perovskite Oxides Synthesis from Aqueous Solutions, Hydrogen Energy Progress XII, Edited by J. C. Bolcich and T. N. Veziroglu, (1998), 2139-2148.

他団体ニュース

「(財)地球環境産業技術研究機構

研究員・研究助手」公募について

1. 公募人員 研究員1名(修士以上),
研究助手1名(学士以上)

2. 担当職務

①研究員 地球温暖化対策のための, 世界規模のエネルギー・環境・経済モデルの開発とモデルを用いた各種制約条件下での最適シナリオの導出等

②研究助手 地球温暖化対策のための, CO_2 の回収・隔離・貯留・有効利用技術に関する全体システム検討, システム評価等

3. 着任時期 平成12年4月1日の予定

4. 応募締切 平成12年2月15日(必着)

5. 提出書類 (1) 履歴書, (2) 研究業績一覧と主要論文のコピー, (3) 推薦書

6. 書類送付先・問合せ先

〒619-0292 京都府相楽郡木津町木津川台9-2

(財)地球環境産業技術研究機構

地球環境システム研究室 友田利正

TEL 0774-76-2304, FAX 0774-75-2317

E-mail tomoda@rite.or.jp