公開用

終了報告書

SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「CO₂フリー水素利用アンモニア製造・

貯蔵・輸送関連技術の開発」

研究題目「新水蒸気電解」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成31年3月31日 研究担当者 :山崎 勇英 所属研究機関:株式会社日本触媒

目次

1. 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
 3.研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4. 外部発表実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・24
5. 特許出願実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25
6. 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25
 図表一覧 図1.水蒸気電解評価装置(ボタンセル)の概念図と外観 図2.水蒸気電解評価装置(実寸セル)の外観(a)、100mm×100mm 実寸セルホルダ(b) 図3.3枚セルスタック(a)、10枚セルスタック(b) 図4.600℃における従来セルの I-V 特性と水素生成速度 図5.600℃における従来セルとセルA、セルBの水素生成速度、I-V 特性 図6.SSC-55とSZCY-541 混合粉体の昇温 XRD による X線回折パターン 図7.アノード材料 A(a)および LSC-55(b)と SZCY-541 混合粉体の昇温 XRD による回折パターン 図8.600℃におけるアノード材料 A を用いたセルの水素生成速度と I-V 特性(セル C) 図9.電極作製温度と同じ温度で熱処理した電極触媒粉体の BET 比表面積と電流密度 0.5 A cm⁻² 時の水素生成速度の関係
 図10. セル断面における SEM-EDS マッピング分析結果(a)Ni 成分、(b)Zr 成分(セルC) 図11. 600℃におけるカソード Ni 体積分率を高めたセルの I-V 特性と水素生成速度(セルD) 図12. BZCY(54)8/92 電解質材料、プロトン電解質材料 A の導電率と温度の関係 図13. BZCY(54)8/92 (セル E)、プロトン電解質材料 A (セル F) を適用したセルの I-V 特性と 水素生成速度
図14. セル構成を改良した電解セルの I-V 特性と水素生成速度(セルG) 図15. ハーフセル焼成時間とセル端子電圧、電流効率の経時変化の関係(セルG構成) 図16. カソード層を設置した電解セルにおける連続評価時のセル性能の変化(セルH) 図17. 連続試験後電解セル断面の FE-EPMA 分析(Co,Ni)(セルH) 図18. セルIの連続試験評価

- 図19. セルIにおける連続試験時のセル構成部位の過電圧経時変化
- 図20. 連続試験後のセルDのアノード層のXRD分析
- 図21.連続試験後セルHのアノード層断面のSEM-EDS分析(アルカリ土類、希土類、Co、20000倍)
- 図22. 連続試験後セルHのセル断面のFE-EPMA分析(3価ドーパント,Ce,Zr)
- 図23. セルJの連続試験評価
- 図24. セルJの連続試験評価(水素電力原単位)
- 図25. 薄膜電解質セルのガスシールの概念図、ガスシール-1(a)、ガスシール-2(b)
- 図26. 実寸セルにおける I-V 特性と水素生成速度(600℃)
- 図27. 改良集電方法および集電層を設置した実寸セルの水蒸気電解評価
- 図28.実寸セルにおける水蒸気濃度依存性評価
- 図29. 実寸セルにおける高水蒸気濃度条件下での連続試験評価
- 図30. 初期スタックのセルユニット
- 図31. 初期スタック構成における3枚セルスタックの水蒸気電解特性
- 図32. 改良スタック構成における3枚セルスタックの水蒸気電解特性
- 図33. 10枚セルスタックの外観
- 表1. 従来セルの構成
- 表2. 交流インピーダンスから算出した各部位の過電圧評価(セルC)
- 表3. 交流インピーダンスから算出した各部位の過電圧評価(セルD)
- 表4. BZCY(54)892、プロトン電解質材料Aを適用したセルの構成
- 表5.実寸セルのガスシール方法
- 表6. ガスシール-1,2 におけるガスシール率、水素ガスシール率

1. 本研究の目的

アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する社会を構築するためには、太陽熱などの再生可能エ ネルギーによる CO₂フリーの水素を用いたアンモニア製造技術開発が必要となる。本研究では、太陽熱 エネルギー高温高効率集熱システムと組み合わせることが可能で、作動温度が 600°C 以下の新しい水蒸 気電解技術について検討を行う。具体的には、600°C 以下の温度域で化学的安定性と導電性を両立した プロトン伝導性酸化物を電解質として使用し、当該電解質と組み合わせる高活性な電極材料、これらを 組み合わせた電解セルの開発および、高効率に作動する水蒸気電解セルスタックの設計・試作を実施す る。

2. 研究開発目標とマイルストーン

600℃以下の作動温度に最適なプロトン伝導性電解質を使用した新しい水蒸気電解セル技術の確立 を目標とし、当該プロトン伝導性電解質と、カソード、アノード構成要素技術を統合した3層の電極支 持型薄膜電解質セルとして、600℃において、単セル端子電圧1.4V、電流密度0.5Acm⁻²、水素生成電流 効率90%以上、セル寿命消費電力上昇10%以下(1500時間)のボタンセル(電極面積10 mmφ)、さ らに、平面型実寸サイズ100mm×100mm(電極面積90mm積×100)の電極支持型薄膜電解セルを開 発する。さらに、開発したセルを用いた3枚および10枚のセルスタックの設計・試作も行う。

3. 研究実施内容

3-1. 実験方法

3-1-1.薄膜電解質セルの作製方法

薄膜電解質セルの作製は量産性に適したテープキャスト法で実施した。セルの作製手順としては、 まず、基板材料およびカソード材料のスラリーを調製し、塗工機を用いてグリーンシートを作製し た。次に、電解質材料ペーストを調製し、当該ペーストを用いてスクリーンプリント法により、上記 グリーンシート上に電解質層を形成させ、所定の温度で焼成し、電解質層と基板およびカソードで構 成されたハーフセルを作製した。さらに、アノード材料ペーストを調製し、スクリーンプリント法に より、上記ハーフセルの電解質層上にアノード層を形成させ、所定の温度で焼きつけを実施した。

ボタンセルとしては、外寸 21 ϕ 、電極サイズ 10mm ϕ のセルを、実寸セルとしては、外寸 100mm ×100mm、電極サイズ 90mm×90mmのセルを作製した。

3-1-2.ボタンセルを使用した水蒸気電解の評価方法

水蒸気電解の評価は、図1に示した装置にボタンセルをセットし、設定温度 600℃で実施した。ア ノード側には 20%H₂O-0.8%O₂-N₂混合ガス(O₂源: Air、N₂:バランス)を 100 mL_{(normal}) min⁻¹ で供給し、カソード側には 2%H₂O-1%H₂-Ar 混合ガスを 100 mL_{(normal}) min⁻¹で供給した。供給した 水蒸気濃度については、東陽テクニカ社製の鏡面露点計(ILD10T1115L200D)を用いて露点を観測 し、水蒸気濃度が制御されていることを確認した。また、検討したセルの過電圧評価は、ソーラトロ ン社製のポテンショガルバノスタット(1287)と周波数応答アナライザー(1255B)を用いて、交流イン ピーダンス法で実施した(周波数 10⁶ Hz から 0.1 Hz まで掃引)。得られたインピーダンススペクト ルを、スクリブナー社製ソフトウェア Z-View で解析し、各部材の過電圧を算出した。



図1. 水蒸気電解評価装置(ボタンセル)の概念図と外観

カソード側の出口ガス中の水素濃度をTCD-ガスクロマトグラフあるいはアジレント社製マイクロ GC (490GC) により測定し、式(1)により水素生成速度を算出した。カソード出口ガス流量はホリバ エステック社製の高精度精密膜流量計(本体:SF-2U、体積管:VP-3U) にて測定し、標準状態に 補正した。また、理論水素生成速度は、ファラデーの法則から式(2)より、水素生成電流効率(以 下、電流効率)は、式(3)より算出した。

水素生成速度 [
$$\mu$$
mol h⁻¹ cm⁻²] = $\frac{\left(Qv \cdot \frac{CH_2}{100} - Qv0 \cdot \frac{CH_20}{100}\right)}{22400 \cdot S} \cdot 60 \cdot 10^6$ 式(1)

Q_v:通電時のカソード出口ガス流量 [^NmL min⁻¹]
 C_{H2}:通電時のカソード出口ガスの水素濃度 [%]
 Q_{v0}:非通電時のカソード出口ガス流量 [^NmL min⁻¹]
 C_{H2_0}:非通電時のカソード出口ガスの水素濃度 [%]

S: 電極面積 [cm⁻²]

理論水素生成速度 [
$$\mu$$
mol h⁻¹ cm⁻²] = $\frac{3600 \cdot \frac{1}{1000}}{2 \cdot F \cdot S} \cdot 10^6$ 式(2)
I: 通電した電流 [mA]
F: ファラデー定数 [C mol⁻¹]

電流効率[%] =
$$\frac{観測された水素生成速度}{理論水素生成速度} \times 100$$
式(3)

3-1-3.実寸セルを使用した水蒸気電解の評価方法

実寸セル(外寸 100mm×100mm)の水蒸気電解評価は、図2(a)に示した装置にセルホルダ(図2 (b))をセットし、各電流密度においてセルホルダの内部温度が600~615℃になるように電気炉温度を 設定した。アノード側には所定の混合比のH₂O-O₂-N₂混合ガスを所定量供給し(O₂源:Air、N₂:バ ランス、水蒸気利用率:70%)、カソード側には2%H₂O-4%H₂-N₂混合ガスを400 mL_(normal) min⁻¹で 供給した。供給した水蒸気濃度については、東陽テクニカ社製の鏡面露点計を用いて露点を観測し、 水蒸気濃度が制御されていることを確認した。カソード側の出口ガス中の水素濃度をアジレント社製 マイクロ GC(490GC)により測定し、式(1)により水素生成速度を算出した。



図2. 水蒸気電解評価装置(実寸セル)の外観(a)、100mm×100mm 実寸セルホルダ(b) 3-1-4.ショートスタックを使用した水蒸気電解の評価方法

実寸セル(外寸100mm×100mm)を用いた3枚、10枚セルスタックを図3(a),(b)に示す。水蒸気 電解評価は、図2(a)に示した装置にセルスタック実寸セル用ショートスタックホルダ(図3(a),(b)) をセットし、各電流密度においてセルホルダの内部温度が600~615℃になるように電気炉温度を設定 した。アノード側には50%H2O-O2-N2混合ガス(O2源:Air、N2:バランス、水蒸気利用率:70%) を供給し、カソード側には2%H2O-4%H2-N2混合ガスを供給した。供給した水蒸気濃度については、 東陽テクニカ社製の鏡面露点計を用いて露点を観測し、水蒸気濃度が制御されていることを確認し た。カソード側の出口ガス中の水素濃度をアジレント社製マイクロGC(490GC)により測定し、式 (1)により水素生成速度を算出した。



図3. 3枚セルスタック(a)、10枚セルスタック(b)

3-2. 水素生成電流効率向上の検討(ボタンセル)

これまでに、九州大学において検討した電解質電極支持型薄膜電解セル¹⁾(基板およびカソード材料:NiO-SrZr0.5Ce0.4Y0.1O3-&(以下、NiO-SZCY-541)、電解質材料:SrZr0.5Ce0.4Y0.1O3-&(以下、SZCY-541)、アノード材料:Sm0.5Sr0.5CoO3-&(以下、SSC-55)、以下、従来セル)を上記の方法で 作製し、水蒸気電解評価を行った結果を図4に示す。評価した従来セルの電流密度0.5Acm⁻²の電 流効率は41%、セル端子電圧は1.75Vであった。特に、電流効率は本研究の最終目標(電流密度 0.5Acm⁻²時の電流効率90%)との乖離が大きいことから、電流効率向上について検討を実施し た。



図 4. 600℃における従来セルの I-V 特性と水素生成速度

表1. 従来セルの構成

セル	アノード	電解質	カソードおよび基板
従来セル	SSC-55	SZCY541	Ni/SZCY541

3-2-1.電極作製条件の検討

従来セルにおいて電流効率が低い原因として、以下の①~③の事項を推察した。

①電解質であるプロトン伝導性酸化物において、プロトン伝導と共存してホール(正孔)伝導が あるため、電極反応により発生した電子がホール導電により消費されている。

②酸化物イオン導電性酸化物(例えばイットリア安定化ジルコニア(YSZ))を用いる電解セルでは、電極作製温度が高い場合、電極材料(例えばLaSrCoO3-&やLaSrFeO3-&)はYSZと反応

し、抵抗体を形成することが報告されており²⁾、従来セルにおいても同様に電極材料と電解質が反応し、抵抗体を形成している。

③アノードが低活性であるため、所定のプロトン量が生成しない。

まず、アノード材料(SSC-55)と電解質材料(SZCY-541)の反応による抵抗体形成の影響を検 証するために、アノード作製時の焼結温度について検討した。検討した薄膜電解セルの水蒸気電解 評価の結果を図5に示す。従来の電極作製温度(950°C)より低い温度(850°C)で作製したセルA の電流効率は、従来セルの41%に対して69%に向上したが、セル端子電圧は1.75 Vから2.0 Vに 上昇した。一方、従来の電極作製温度より高い温度(1100°C)にて作製したセルBでは、電流効率



600

าเร 1

0.5

0 0

100

200

300

電流密度 / mA⁺cm⁻²

500

400

600

は顕著に低下した。従来の電極作製温度より低い条件でアノードを作製することにより、電流効率

図 5.600℃における従来セルとセルA、セルBの水素生成速度、I-V 特性

400

500

セルB

電極作製温度による効果を確認するため、アノード材料(SSC-55)と電解質材料(SZCY-541) の混合粉体を作製し、昇温 XRD を用いて各温度での X 線回折パターンを解析した。その結果、 800℃以上の温度で SrZrO₃(SZO)、Sr dopedCeO_{3-δ}(SDC)などの不純物の生成を確認した(図 6)。これらは、SZCY-541 が SSC-55 と共存することにより、構造の一部が崩れて生成したものと 考えられる。これら不純物はプロトン伝導性が低いため、アノード層と電解質層の界面に抵抗体と して存在し、アノードでの反応 ($H_2O \rightarrow 2H^+ + 0.5O_2 + 2e^-$) を阻害する恐れがある。



図 6. SSC-55 と SZCY-541 混合粉体の昇温 XRD による X 線回折パターン

3-2-2.アノード材料の検討

2000

0 0

100

200

300

電流密度 / mA cm⁻²

アノード材料として SSC-55 の使用は、上記の検討のように電解質材料と反応して不純物を形成 する恐れがあることに加え、アノード反応 (H₂O \rightarrow 2H⁺ + 0.5O₂ + 2e⁻)の触媒活性が低いこと懸 念される。また、SSC-55を構成する Sm 元素は原料価格が高く、地殻存在度が低いため、事業化を 考えた場合、原料コスト、安定な調達が懸念される。上記の検討より水蒸気電解で用いるアノード 材料としては、電解質材料と反応性が低い材料が望ましいと考え、種々のペロブスカイト型酸化物 について検討を行った。

上記の検討と同様の方法により、種々のペロブスカイト型酸化物と電解質材料(SZCY-541)の混 合粉体を作製し、昇温 XRD を用いて各温度での X 線回折パターンを解析した。その結果、 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}(以下、LSC-55)は SSC-55と同様に 800℃以上で不純物の生成を確認したが、 Co 系ペロブスカイト型酸化物 アノード材料 A では 900℃以下で不純物の形成を確認できなかった (図 7)。これらの結果より、アノード材料 A は SSC-55 や LSC-55 と比較すると電解質材料 (SZCY-541)との反応性が低いと考える。



図 7. アノード材料 A(a)および LSC-55(b)と SZCY-541 混合粉体の昇温 XRD による回折パターン

次に、電解質材料(SZCY-541)との反応性が低いことが確認できたアノード材料Aを用いた薄膜電 解セルを作製し(セルC)、水蒸気電解評価を実施した結果を図8に示す。アノード材料Aの適用によ り、セルCの電流密度0.5Acm⁻²時の電流効率はSSC-55を用いたセルAの69%に対して82%に向上 した。セル端子電圧は、SSC-55を用いたセルAの2.03Vに対して、2.10Vと若干上昇した。



図 8. 600℃におけるアノード材料 A を用いたセルの水素生成速度と I-V 特性(セル C)

また、従来セル、セルA,Cなどについてアノード材料を電極作製と同等温度条件の熱処理を行った 場合のBET比表面積と、対応する薄膜電解セルの水素生成速度の関係を検討した。その結果、当該 BET比表面積と水素生成速度に相関があり、比表面積が大きいほど水素生成速度が高くなる傾向を見

出した(図 9)。したがって、水素生成速度の向上はアノードの表面積の増大によるアノード反応の活性向上が主要因であると考えられる。



図 9. 電極作製温度と同じ温度で熱処理した電極触媒粉体の BET 比表面積と 電流密度 0.5 A cm⁻²時の水素生成速度の関係

3-3. セル端子電圧低減の検討(ボタンセル)

セルC

セルCにおける電流密度 0.5 A cm⁻²の電流効率は 80%、セル端子電圧は 2.10 V であり、特にセル端 子電圧は本研究題目の最終目標(電流密度 0.5 A cm⁻²時のセル端子電圧 1.40V)との乖離が大きい。 そこで、セル端子電圧の低減について検討した。

セル端子電圧の改善に当たり、セルCにおいて改良する部位を特定する必要がある。セルCにおける各部位の過電圧を把握するために、交流インピーダンスによる解析を実施した。この結果、アノード過電圧は0.24V、カソード過電圧は0.25V、iR損は0.95Vであった(表 2)。これより、本研究題目の最終目標達成には、電極および電解質層の改良が必要であることがわかった。

セル アノード iR損 カソード

0.24 V

表 2. 交流インピーダンスから算出した各部位の過電圧評価(セル C)

3-3-1. カソード材料の改良

本研究題目におけるカソード過電圧の目標値 0.15V に対し、セル C のカソード過電圧は 0.25V と高 い。セル C 断面の成分分析より、基板およびカソード層の Ni 粒子は 5~10 µm と比較的大きく、さら に、島状に分布していることがわかり、Ni 粒子が連続することにより形成される電子導電性パスが十分 でないと推察した(図 10)。

0.95V

0.25V



図 10. セル断面における SEM-EDS マッピング分析結果(a)Ni 成分、(b)Zr 成分(セル C)

そこで、セル C 構成におけるカソードの Ni 体積分率について検討した。Ni 体積分率を 50 vol%以上 にしたセル D の端子電圧は、セル C の 2.10V に対して 1.71V であった(図 11)。一方、電流効率につ いては、Ni 体積分率を高めることにより、若干低下する傾向を示した。



図 11.600℃におけるカソード Ni 体積分率を高めたセルの I-V 特性と水素生成速度(セル D)

カソードのNi体積分率を高めたセルDについて交流インピーダンスによる解析を実施した(表 3)。アノード過電圧は、Ni体積分率に依存せずほぼ同等で、カソード過電圧は、0.1V以下であった。 iR損は、セルCの0.95Vに対して0.75Vに改善した。これより、セルDにおけるセル端子電圧の改 善は、カソード過電圧の低減およびNi電子導電性パス向上による電子導電抵抗の低減が主要因である と考える。

表 3. 交流インピーダンスから算出した各部位の過電圧評価(セル D)

セル	アノード	iR損	カソード
セルC	0.24V	$0.95\mathrm{V}$	$0.25\mathrm{V}$
セルD	0.24V	$0.75\mathrm{V}$	< 0.1V

3-3-2. 電解質材料の改良

セル D の交流インピーダンスから算出した過電圧評価より、iR 損が 0.75V で目標値(0.1V)との乖離が大きい。本事業で連携している九州大学における検討で、600℃で 10⁻² S cm⁻¹を上回るプロトン 導電率を有する Ba 系プロトン伝導性酸化物が見出されている。

そこで、高プロトン伝導性酸化物として、九州大学より提案された BaZr_{0.44}Ce_{0.36}Y_{0.2}O_{3-δ}(以下、 BZCY(54)_{8/9}2) 電解質材料および、A サイトが Ba,Sr、B サイトが Ce,Zr および 3 価のドーパント元 素からなるプロトン電解質材料 A を中心に最適なセル構成について検討した。BZCY(54)_{8/9}2) とプロ トン電解質材料 A の導電率と温度を図 12 に示す。



図 12. BZCY(54)892 電解質材料、プロトン電解質材料 A の導電率と温度の関係

BZCY(54)8/92 電解質材料、プロトン電解質材料 A を適用したセルの構成を表 4 に、水蒸気電解評価 を実施した結果を図 13 に示す。BZCY(54)8/92 電解質材料を適用したセル(以下、セル E)において、 0.5 A cm⁻²時のセル端子電圧は、セル D の 1.71V に対して 1.50 V に改善した。一方、電流効率は、セ ル D の 80%から 71%と低下した。プロトン電解質材料 A 電解質材料を適用したセル(以下、セル F) では、0.5 A cm⁻²時のセル端子電圧は 1.70 V、電流効率は 80%とセル D とほぼ同等であった。

٦.						
	セル	アノード	電解質	カソード		
	セルE		BZCY(54) _{8/9} 2	Ni/BZCY(54) _{8/9} 2		
	セルF	アノード材料A	プロトン電解質材料A	Ni/プロトン電解質材料A		
	Ref.セルD		SZCY541	Ni/SZCY541		

表 4. BZCY(54)8/92、プロトン電解質材料 A を適用したセルの構成



図 13. BZCY(54)_{8/9}2 (セル E)、プロトン電解質材料 A (セル F) を適用したセルの I-V 特性と水素生 成速度

一方、セル E、セル F では、セルの強度が低く破損しやすく、ハンドリング性が悪いことが分かった。また、BZCY(54)8/92 および、プロトン電解質材料 A を使用したハーフセルの変形は著しく、SZCY541のハーフセルの歩留り 90%~100%に対して、BZCY(54)8/92 ハーフセルでは 5%以下、プロトン電解質材料 A ハーフセルでは 30~40%と低いものであった。

比較的高い歩留まりのセル F をベースとし、セル強度および歩留まりの観点から、電解質層の構成 および電解質層の厚みなどについて検討した結果、反り・割れなどがほとんどなく、歩留りはほぼ 100%のセル構成を見出した(セルG)。セルGの水蒸気電解評価を行い、0.5 A cm⁻²時のセル端子電 圧は、セルDの1.71Vに対して1.48Vに改善し、電流効率もセルDの80%に対し85%に向上した (図 14)。



図 14. セル構成を改良した電解セルの I-V 特性と水素生成速度(セルG)

3-4. 薄膜電解質セルの耐久性検討(ボタンセル)

水蒸気電解セルは、固体酸化物形燃料電池(SOFC)と同様に非常に高温な条件下で使用されるため セル耐久性が重要な研究課題となる³⁾。ボタンセルレベルで一定の初期性能を有するセルを開発するこ とができたので、セルGの構成をベースに耐久性向上について検討した。

3-4-1. 電解セルの連続試験(セルG)

セル G 構成の電解セルで 140 時間まで連続試験を実施した結果を図 15 に示す。連続試験時のセル 端子電圧の経時変化は、比較的変化が少ない傾向であったが、電流効率の経時変化は大きく低下する 傾向であった。100 時間経過時点のセル端子電圧は、初期の 1.40V に対して 1.42V で、セル端子電圧 の上昇率は約 1.4%であった。また、電流効率は、初期の 88.2%に対して 82%で、電流効率の低下率は 約 7%であった。



図 15. ハーフセル焼成時間とセル端子電圧、電流効率の経時変化の関係(セル G 構成)

3-4-2. セル構成の検討

プロトン伝導性酸化物は、遷移金属、特にNiやCoの影響を受けることが報告されている。松本ら ⁴⁾は、BSZCY系電解質材料にNiを添加した場合、該酸化物の導電率が低下することを、T.Udaら⁵⁾ は、BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3・ δ}にNiを添加し焼結した場合、BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3- δ}とNiOの固溶化により、一部のBa が欠損し、導電率が低下することを報告している。また、SOFCにおけるアノードのNiが Ba_{0.98}Zr_{0.2}Ce_{0.6}Y_{0.2}O_{3- δ}電解質層に拡散し、BaY₂NiO₅が生成することも報告されている⁶。

これらのことから、セルGのカソード兼基板のNi含有量は、50Vol%以上と多いため、セル焼成時 にNiは電解質層へ拡散し、電解質材料の組成や物性に影響すると推察している。

電解質層とカソード基板の間に Ni 含有量を低減した層(以下、カソード層)を設置したセル(セル H)を作製し、約 1300時間まで連続試験を行った(図 16)。1000時間経過時点のセル端子電圧は、初 期の 1.46V に対して 1.48V で、上昇率は約 1.4%であった。また、電流効率は、初期の 87.3%に対して 82.1%で、低下率は約 6%であった。



図 16. カソード層を設置した電解セルにおける連続評価時のセル性能の変化(セル H)

1300時間連続試験を実施した電解セル(セルH)における Ni,Coの分布状態を把握するため、電界 放出型電子線マイクロアナライザ(FE-EPMA)分析を行った。

連続試験後における電解セルの Co,Ni の分布は、評価前電解セルの分布と比較して変化が小さかったことから、Co,Ni は、セル作製時には拡散するが、電解時の経時的な拡散は僅かで、連続試験時のセル性能の低下は、Co,Ni などの遷移金属の拡散が要因ではないと推定する(図 17(a),(b))。



図 17. 連続試験後電解セル断面の FE-EPMA 分析(Co,Ni) (セル H)

セル H の初期端子電圧は、セル G の 1.40V に対して 1.46V に上昇したことから、端子電圧を改善 する必要がある。電解セルで抵抗が最も大きな部位は、電解質層であることから、電解質層厚みを薄 くすることにより、セル端子電圧が改善すると考え、電解質層の厚みを 10 µ m 以下に薄くしたセルに ついて検討した (セル I)。

セル I について、1500 時間連続試験を行った結果を図 18 に示す。セル I の初期セル端子電圧は、セル H の 1.46V に対して、1.37V に改善した。

セル I の 1500 時間経過時点のセル端子電圧は、初期の 1.37V に対して 1.42V で、上昇率は約 3.6% であった。また、電流効率は、初期の 92.3%に対して 4.4%で、低下率は 8.6%であった。



図 18. セル I の連続試験評価

セルIについて、連続試験におけるセル構成部位の過電圧の経時変化について交流インピーダンス による解析を実施した(図19)。カソード過電圧はほとんど変化がなかったが、iR損、アノード過電 圧は継時的に上昇する傾向を示した。



図 19. セル I における連続試験時のセル構成部位の過電圧経時変化

3-4-3.劣化要因の特定に向けた検討

セル構成の改良やハーフセルの焼成条件の最適化などにより、電解セルの耐久性を改善できたが、 経時的な劣化は進行している。これより、劣化要因を推定するため、連続試験後のセル H について各 種分析を実施した。

アノード層

1300時間連続試験後セルHのアノード層についてアノード層のX線回折(XRD)分析、エネルギー分散型X線分析(EDS分析)を行った。アノード層のX線回折より、Co₃O₄の回折ピークを確認した(図 20)。140時間連続試験したセルDのアノード層にも、同様に、Co₃O₄の回折ピークが検出された。



図 20. 連続試験後のセル D のアノード層の XRD 分析

次に、アノード材料の元素について、SEM-EDS 分析を行った結果を図 21 に示す。アノード材料 A のアルカリ土類元素、希土類元素の分布は初期と同じであったが、Co はシンタリングし、約 1 µ m ま

で粒子が成長していた。アノード材料Aから連続試験時にCoが分離し、活性点の減少により、電流 効率が経時的に低下したと推察する。



図 21. 連続試験後セル H のアノード層断面の SEM-EDS 分析 (アルカリ土類、希土類、Co、20000 倍)

電解質層

電解質材料の成分元素である3価のドーパント元素、Ce,Zrの分析結果を図22に示す。連続試験後のCe,Zrは初期と同じで変化がなかった。一方、ドーパント元素は初期において電解質層表面近傍に析出しており、さらに連続試験後はドーパント元素の粒子数、濃度が高くなっていることから、シンタリングが進行したと推定する。

電流効率の経時的低下の一要因として、初期のドーパントの分離およびシンタリングなどによる電解 質層の組成が経時的に変化していることが考えられる。



図 22. 連続試験後セル H のセル断面の FE-EPMA 分析(3 価ドーパント,Ce,Zr)

Sung Min Choi ら⁷は、BaZ_{r0.84}Y_{0.15}Cu_{0.01}O_{3-δ}の焼結方法として、酸素分圧を低くし、炭酸 Ba 被覆す ることによりドーパント元素である Y の凝集を抑制できることを報告している。そこで、セル I の構 成で、ハーフセルの焼成条件を最適化したセル J について検討した(図 23)。セル J では、連続試験 1500 時間のセル端子電圧は、1.35V(初期)から 1.35V(1500 時間後)で、電流効率は 92.2%(初 期)から 89.8%(1500 時間後)であった。1000 時間当たりにおけるセル J の電圧上昇率は、セル I の 2.5%に対して 0.2%に、電流効率低下率はセル I の 5.4%に対して 2.1%であった。



図 23. セルJの連続試験評価

また、セルJの水素電力原単位上昇率は、セルIの4.7%/1000hに対して2.3%/1000hで、ハーフセルの焼成工程を最適化することにより、電解セルの耐久性を大幅に改善することができた(図24)。



図 24. セルJの連続試験評価(水素電力原単位)

16

3-5. 実寸サイズセルの検討

20mm×20mmのセルサイズ(以下、ボタンセル)では、顕著な反り・変形などがなく歩留り99%以上であった。ボタンセルの作製条件をベースに100mm×100mmのセルサイズ(以下、実寸セル)の作製を行い、目標を達成する改良手法について検討した。

3-5-1. 実寸セルにおけるガスシール方法の検討

水蒸気電解では、生成した水素の回収率を高めるために、固体酸化物形燃料電池(SOFC)より高い レベルのガスシール性が必要となる³⁾。一方、薄膜電解質セルでは、Niサーメットのカソード基板は 多孔体となるため、電解セル側面から水素がリークし、水素の回収率が低下することが懸念される。 また、実寸セルの場合、ボタンセルと比較してセルのガスシールが低くなる。そこで、実寸セルのガ スシール性について検討した。

実寸セルを図2(b)のセルホルダにセットし、所定の温度まで昇温し1時間保持後、600℃まで降温 し、セルのガスシールを行った。ガスシール率は、アノードおよびカソードにAir、窒素をそれぞれ 500 mL(normal) min⁻¹供給し、ホリバエステック社製の高精度精密膜流量計(本体:SF-2U、体積管: VP-3U)にて出口ガス流量を測定し、式(4)から算出した。さらに水素シールについては、カソード供 給ガスを窒素から20%水素/窒素混合ガスに変更し、カソード出口流量を測定後、アジレント社製マイ クロ GC(490GC)にてカソード出口の水素濃度を定量し、式(5)から水素ガスシール率を求めた。

ガスシール率[%] = $\frac{Qc_out}{Qc_in} \times 100$ 式(4) Qc_in: カソード入口流量[NmL min⁻¹] Qc_out: カソード出口流量[NmL min⁻¹] 水素ガスシール率[%] = $\frac{C_{H2_out} \times Q_{c_out}}{C_{H2_in} \times Q_{c_in}} \times 100$ 式(5) CH2_in: カソード入口ガスの水素濃度[%] CH2_out: カソード出口ガスの水素濃度[%] Qc_in: カソード入口流量[NmL min⁻¹] Qc_out: カソード出口流量[NmL min⁻¹]

表5に示すガスシール方法(ガスシール-1、ガスシール-2)で実寸セルのガスシール評価を行った。 薄膜電解質セルのガスシールの概念を図25(a),(b)に示す。

表 5. 実寸セルのガスシール方法

ガスシール方法	ガラスペースト	ガスシール材①1)	ガスシール材②1
ガスシール-1	塗布なし	#866LS	なし
ガスシール-2	塗布あり	#866LS	#866LS

1) ガスシール材①: サーミキュライト#866L



図 25(a). 薄膜電解質セルのガスシールの概念図 (ガスシール-1)



図 25(b). 薄膜電解質セルのガスシールの概念図(ガスシール-2)

表 6. ガスシール-1,2 におけるガスシール率、水素ガスシール率

ガフンショナオ	アノード	カソード	カソード	水素
カスシール方法	ガスシール率	ガスシール率	出口水素濃度	ガスシール率
ガスシール-1	97%	98%	17%	80%
ガスシール-2	> 99%	> 99%	19%	91%

ガスシール-1 では、アノード、カソードのガスシール率は 97~98%、ガスシール-2 では 99%以上で あった。また、ガスシール-1 の水素ガスシール率は 80%、ガスシール-2 は 91%であった(表 6)。電 解セルの側面へのガラスペーストを塗布およびガスシール材を挿入することにより水素シール性が向 上した。

3-5-2.実寸セルにおける集電方法の検討

実寸セルにおいて、上記のようにガスシール性について不十分な状態であるが、実寸セルを作製 し、水蒸気電解評価を実施した。

実寸セル評価のセル端子電圧と電流効率を図 26 に示す。実寸セルの 0.5 A cm⁻²時のセル端子電圧は 2.1V と高く、電流効率は 80%であった。



図 26. 実寸セルにおける I-V 特性と水素生成速度(600℃)

実寸セルの性能が、ボタンセルを再現しない一要因として、セルと集電体との接触不良により集電 性が低いことが考えられる。集電性を改善することを目的に、アノードおよびカソードの集電方法に ついて検討した。

シール材厚みと集電体厚みの差が大きい場合、セル性能に大きな影響があることが報告されている ⁸⁾。これまでの実寸セル評価において、シール材厚みと集電体厚みの差が大きく接触不良が起きている 可能性がある。これまでの評価方法にて実施していたセル設定仕様について、マイクロメーターでア ノードおよびカソードの集電体厚み、シール材厚みをそれぞれ測定した結果、カソード側の集電体厚 みとシール材厚みの差は 20 µ m 程度であるが、アノード側は 50 µ m 以上と厚み差が大きいことがわか った。そこで、カソード、アノードともにシール材と集電体の厚みが 20 µ m 以下となるように集電方 法を変更した。さらに、電解セルに反りが生じた場合でも接触不良を防ぐために、電解セルのアノー ド、カソード側に集電層を形成し、評価を実施した(図 27)。



図 27. 改良集電方法および集電層を設置した実寸セルの水蒸気電解評価

集電方法の変更および集電層を設置した実寸セルにおける端子電圧は、従来実寸セルの 2.1V に対して 1.39V に改善した。電流効率は従来実寸セルの 80%に対して 82%であった。

3-5-3.実寸セルにおける水蒸気濃度依存性の検討

これまで水蒸気電解評価は、水蒸気濃度 20%の条件で行ったが、実機では 20%以上の水蒸気濃度に なると想定される。そこで、水蒸気濃度 50%,70%,90%と高めた条件でセル評価を行い、水蒸気濃度依 存性について検討した(図 28)。セル端子電圧は、20%濃度の 1.39V に対し、高水蒸気濃度条件では低 減する傾向にあった。電流効率は、水蒸気濃度 20%の 82%に対し、高水蒸気条件では向上する傾向を 示した。



図 28. 実寸セルにおける水蒸気濃度依存性評価

次に、水蒸気濃度 50%の条件で、連続試験(120 時間)を行った。120 時間経過時のセル端子電圧お よび電流効率ともに安定に推移していた(図 29)。



図 29. 実寸セルにおける高水蒸気濃度条件下での連続試験評価

3-6. スタックの検討

実寸単セルで得た知見や先行文献^{9),10)}をベースに、セルJ構成の実寸セルを使用し、スタックの設計・試作を行い、スタック化を検討した。

3-6-1.3枚セルスタックの検討

実寸単セルの知見をベースに、ガスシール方法および集電方法を改良したセルユニット(図 30)からなる3枚セルスタック(以下、初期スタック)を組立て、水蒸気電解評価を実施した(図 31)。初期スタックの電流密度500mAcm⁻²における平均セル端子電圧は実寸セルの1.34Vに対して1.64Vで、水素生成速度は実寸単セルの14.6^NLh⁻¹に対して8^NLh⁻¹で、電流効率は86%に対して46%であった。該スタックにおけるアノード、カソードのガスシール性は80%、水素ガスシール性は60%と低く、電流効率が低い原因であると考える。



図 30. 初期スタックのセルユニット



図 31. 初期スタック構成における3枚セルスタックの水蒸気電解特性

3-6-2.3枚セルスタックにおける水素ガスシール性向上の検討

初期スタックの構成において電流効率は46%と低かった。水素ガスシール性を改善することを目的 に、ガスシール方法について検討した。

SOFC のガスシール方法として、ガラスシール材のシート^{11),12)}を適用する方法などが報告されている。スタック組立時の取り扱い面から、ガラスシール材シートを用いたスタックについて検討した。 電解セルをガスシール材(サーミキュライト#866LS)で挟み込むガスシール方法から、ガラスシール 材シートをセルとガスシール材の間に設置する方法に変更した。

吉田ら¹³は、カソード側に箔状で波状のインターコネクターを、アノード側に箔状のインターコネ クターを適用することによりガスシール性および集電性が改善することを報告している。水素ガスシ ール性の更なる改善を目的に、ガラスシール材シートおよび、従来の 4mm から 1.5mm に薄くしたイ ンターコネクターを適用した 3 枚セルスタック(以下、改良スタック)を作製し、評価を実施した (図 32)。

改良スタックのアノードおよびカソードのガスシール性は 99%以上で、水素ガスシール性は 90%に 改善した。改良スタックのセル平均端子電圧は初期スタックの 1.64V に対して 1.54V、水素生成速度は 8^NLh⁻¹に対して 14^NLh⁻¹で、電流効率は 46%に対して 83%に向上した。



図 32. 改良スタック構成における3枚セルスタックの水蒸気電解特性

次に、実寸単セルとほぼ同等レベルの水素ガスシール性が得られた改良スタック仕様をベースに 10 枚セルスタックの組立を実施した(図 33)。該スタックのガスシール性について検討した結果、10枚 セルスタックの Air ガスシール性は 3 枚セルスタックのセルの 99%以上に対して 97%で、水素ガスシ ール性は 3 枚セルスタックの 90%に対して 86%であった。

水素ガスシール性は、実寸単セル、スタックともにさらにシールレベルを高める必要があるため、 今後、さらなる改良が必要である。



図 33. 10 枚セルスタックの外観

3-7. まとめ

本研究課題では、電解質電極支持型薄膜電解セル(従来セル;基板およびカソード材料:NiO-SZCY-541、電解質材料:SZCY-541、アノード材料:SSC-55)を改良する形で研究を進めた。まず、 アノード材料としてアノード材料 A を適用し、アノード作製条件を最適化した電解セルを検討し、当該電解セルの電流効率が従来セルの 41%に対して 82%に向上した。その理由として、アノード材料を 電極作製と同等温度条件の熱処理を行った場合の BET 比表面積と対応する薄膜電解セルの水素生成速 度に相関があり、比表面積が大きいほど電流効率が高くなる傾向を見出した。

さらに、カソード材料のNi体積分率の最適化、電解質材料として文部科学省ALCA「エネルギーキャリア」での検討で九州大学にて見出されたBa系プロトン伝導性酸化物の適用により、セル端子電圧を改善した。

次に、電解セルの耐久性向上を検討した。電解セルの構成として、電解質層とカソード基板の間にカ ソード層を設置、電解質層の薄膜化を検討した。当該電解セルの連続耐久性試験における 1000 時間当 たりのセル端子電圧上昇率は 0.2%、電流効率低下率は 2.1%に改善し、水素電力原単位上昇率は 2.3% であった。連続試験後の電解セルについて分析を行い、連続試験後の電解セルにおいて、アノード材料 Aの Co、電解質材料のドーパント元素が分離およびシンタリングしていることを確認した。これらが、 電流効率の経時的な低下の要因であると考える。

平面型実寸サイズ 100mm×100mm(電極面積 90mm×90mm)の電極支持型薄膜電解セルを作製した。ガスシール方法および集電方法を中心に検討し、水素ガスシール性、集電性が初期の仕様に対して 大幅に向上する仕様を見出し、実寸単セルのセル端子電圧は 1.39V、電流効率は 82%であった。

開発した平面型実寸サイズを用いたスタックについて3枚セルスタックと10枚セルスタックを設計、 試作した。ガラスシール材シートおよび、厚みを最適化したインターコネクターを適用した3枚セル スタックで、セル平均端子電圧は1.54V、電流効率は83%、水素生成速度は14^NLh⁻¹であった。

- 3-8. 今後の課題
 - ・電解セルの更なる耐久性の向上
 - ・セル量産化技術の確立
 - ・スタック技術の改良
 - ・システム技術の検討

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 0件

該当なし

<査読なし(総説等含む)> 1件

「プロトン伝導性電解質セルを用いた水蒸気電解技術」、セラミックス、Vol.53,2018,No.8,p544-547(平成 30 年 8 月 1 日発刊、九州大学と当社の共同執筆)

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内1件、海外0件

・山崎勇英、「プロトン伝導性電解質セルを用いた水蒸気電解技術」、燃料電池・FCH部会 第237回定 例研究会、平成28年5月19日

<口頭発表> 国内4件、海外0件

・宮碕邦典、「プロトン伝導性電解質セルを用いた水蒸気電解技術」、第 103 回 SOFC 研究会、平成 28 年 7 月 29 日

・宮碕邦典、「プロトン伝導性電解質セルを用いた水蒸気電解技術」、KRI ワークショップ'17、京都リサ ーチパーク、平成 29 年 10 月 18 日

・宮碕邦典、「プロトン伝導性電解質セルを用いた水蒸気電解技術」、第109回 SOFC 研究会、東京笹川 記念館、平成30年1月29日

・宮碕邦典、「プロトン伝導性電解質セルを用いた水蒸気電解技術」、第71回固体イオニクス研究会、 京都大学、平成30年9月28日

<ポスター発表> 国内0件、海外0件

該当なし

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内4件、海外0件

・宮碕邦典、金尾竜佑、「Research of Intermediate Temperature Steam Electrolysis Cells Using Proton-conducting Oxide Electrolyte」、第4回 JACI/GSC シンポジウム&第7回 GSC 国際会議、 東京、平成27年7月8日

(3) プレス発表該当なし

(4) マスメディア等取材による公表 該当なし

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
--	------	-------	-------	-----

1	特願	水蒸気電解用セル	2015.4.23	株式会社日本触媒
	2015 - 88544			
2	特願	水蒸気電解用セルお	2015.10.7	株式会社日本触媒
	$2015 \cdot 199752$	よびその製造方法		
3	特願	水蒸気電解用セル	2015.10.7	株式会社日本触媒
	$2015 \cdot 199753$			
4	特願	水蒸気電解用セル	2017.3.31	株式会社日本触媒
	$2017 \cdot 072966$			
5	PCT/JP2015/64538	水蒸気電解用セル	2015.5.20	株式会社日本触媒
	(特願2014-153129、			
	特願2014-15130)			
6				
7				

6. 参考文献

1) 產業技術研究助成事業 研究成果報告書、06A41502c

2)固体酸化物燃料電池と地球環境、p174~p176、田川博章 著、アグネス承風社

3) Electrochemistry, 75, No.3 (2007), p283-289

4) 第71回固体イオニクス研究会、予稿集

- 5) SSPC-17、The 17th International Conference on Solid State Photonic Conductors,p169
- 6) Journal of Power Sources, 229 (2013), 48-57
- 7) International Journal of Hydrogen Energy, 39(2014), 7100-7108

8) 電力中央研究所、研究報告書(Q10012)

- 9) FY14 Q1 Progress Report for SECA Core Technology Program, PNNL-23152
- 10) International Journal of Hydrogen Energy, 38(2013), p588-596
- 11) Ceramics International, 41(2015), p9834–9842
- 12) Journal of Power Sources, 242 (2013), p775-783
- 13) Journal of Power Sources 157 (2006) 775-781