

終 了 報 告 書

S I P (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： 松本 広重

所属研究機関： 国立大学法人 九州大学

目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	2
3. 研究開発実施内容	3
3-1. 実験方法	
3-2. 電解質の開発	
3-3. 電極材料の開発	
3-4. 水蒸気電解試験	
3-5. まとめ	
3-6. 今後の課題	
4. 外部発表実績	20
5. 特許出願実績	23
6. 参考文献	23

図表一覧

- 図 1 水電解および水蒸気電解のエネルギー収支
- 図 2 (a)プロトン伝導性酸化物の外観、(b)プロトン伝導性 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ と酸化物イオン伝導性イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の導電率のアレニウスプロット
- 図 3 水蒸気電解における酸化物イオン伝導型とプロトン伝導型の比較
- 図 4 $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の導電率の等温線
- 図 5 材料探索方針：組成選択の方向性
- 図 6 固相法により調製した $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (左) および化学溶液法により調製した $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4})_{8/9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (右)
- 図 7 $(\text{Ba,Sr})(\text{Zr,Ce,Y})\text{O}_{3-\alpha}$ 系の湿潤水素中での導電率 (1%水素中、1.9kPa 水蒸気)
- 図 8 BZCY(54)_{8/9}2 の 80%水蒸気雰囲気への暴露試験の結果 (600°C)：共存ガスは空気およびアルゴンで希釈した 1%水素であり、それぞれの条件で 100 時間ずつ測定を行った。(a)導電率の経時変化、(b)暴露試験前後 X 線回折パターン
- 図 9 湿潤空気中および湿潤水素中の導電率の等温線：BZCY(y 10-y)_{8/10}2 (y=4~6.5)
- 図 10 湿潤空気中および湿潤水素中の導電率の温度依存性： $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2+x})\text{O}_{3-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.3)

- 図 11 湿潤空気中および湿潤水素中の導電率の温度依存性： $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Sc}_{0.2+x})\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$)
- 図 12 CO_2 気流中での熱重量分析の実験結果： $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2+x})\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$)、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Sc}_{0.2+x})\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$)
- 図 13 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4})_{8/9}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Gd}$)の(a)高温 XRD により測定した格子体積の温度依存性、(b) 湿潤 1%水素中の導電率
- 図 14 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4})_{8/9}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Gd}$)の化学膨張と 600°C における導電率の関係
- 図 15 湿潤空気中で焼成した BZCY 系試料の焼成後の形態
- 図 16 BZCY 系試料の高温 XRD 測定による格子体積の温度依存性
- 図 17 化学膨張による試料の割れと試料調製プロセス：(a)基本的な試料の調製プロセス、(b)応力発生機構、(c)本研究で試した新たなプロセス
- 図 18 新規プロセスにより調製した BZCY-20、25、30 の湿潤水素中および湿潤空気中の電気伝導度の温度依存性
- 図 19 水蒸気暴露試験前後の XRD パターン(a) $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (b) $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$
- 図 20 (a) 種々の電極の電極抵抗値の温度依存性、(b) BLC55、PBCO 電極の抵抗値の経時変化 (600°C 、80 % steam)
- 図 21 電解セルの SEM 観察：(a)断面、(b)上面
- 図 22 水蒸気電解装置：(a)電気化学セルの構造の模式図、(b)水蒸気電解試験炉および水蒸気発生装置
- 図 23 PBCO 電極を用いた水蒸気電解の過電圧特性と水素発生特性(600°C)
- 図 24 SZCY541 および BZCY(54)_{8/92} を用いた水蒸気電解試験結果 (600°C)
- 図 25 BZCY(54)_{8/92} を用いた水蒸気電解の電解質膜厚依存性 (600°C)
- 図 26 600°C 以下の水蒸気電解試験結果(電解質：BZCY(54)_{8/92}、カソード：NiO/SZCY541)
- 図 27 電極のインピーダンス測定結果(開回路条件、電解質：BZCY(54)_{8/92}、カソード：NiO/SZCY541)
- 図 28 デモ用ボタンセル水蒸気電解装置
- 図 29 デモ用ボタンセル水蒸気電解試験結果(電流密度： 0.5 A/cm^2 、作動温度 600°C)：
(a)電圧および水素発生速度の経時変化、(b)実施した試行における水素発生効率の経時変化

表 1 アノード候補材料の一覧

表 2 600°C 以下の水蒸気電解試験

1. 本研究の目的

本研究は、水蒸気電解による高効率水素製造プロセスを開発することを目的とする。太陽熱エネルギー高温高効率集熱システムの目標蓄熱温度 650°C の熱が供給されることを前提に、当該温度領域で良好な伝導性が期待できる電解質材料としてプロトン伝導性酸化物を用い、 600°C 以下での作動に最適な水蒸気電解セルの検討・開発を行う。中温水蒸気電解技術として、最適な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、高活性な電極材料、これらを組み合わせたセル構造および、水蒸気電解装置を研究開発する。

「水電解」および「水蒸気電解」は、電気エネルギーを用いて水素を製造するプロセスである。水電解の手法としては、 KOH 等水酸化アルカリの濃厚水溶液を電解質とする「アルカリ水電解」および固体高分子電解質を用いる「高分子電解質形水電解」が存在する。一方、「水蒸気電解」は、通常 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ でイオン伝導性を発揮する固体電解質を用いた方法である。水電解および水蒸気電解におけるエネルギーの収支を図 1 に示した。どちらの場合にも電解反応は平衡電圧 ($=\Delta G/2F$) 以上の電圧を印加することで進行する。平衡論的には加える電気エネルギーよりも得られる化学エネルギー（水の生成熱）の方が大きいため、可逆に作動させた時には吸熱的であり、 $\Delta H/2F$ に等しい電圧を印加したときに熱的に中立であり、それ以上の電圧を要する場合には発熱的である。水電解 (25°C) の場合には平衡電圧は 1.23 V 、熱的中立の電圧は 1.48 V であるが、電解を有意な速度で進行させるためには、アルカリ水電解の場合にも高分子形水電解の場合にも 2 V 前後以上の電解電圧が必要であり、したがって系全体として発熱するプロセスとなる。これに対して、水蒸気電解 (600°C) の場合には、平衡電圧は 1.02 V 、熱的中立の電圧は 1.29 V である。水蒸気電解の特徴は、作動温度が高いために電極や電解質で消費する過電圧が低くても電解反応が進行しうる点である。また、水蒸気の生成に必要な水の潜熱にも熱を利用することができ、その場合には 1.4 V 電解時のエネルギー効率は 106% であり、正味として 6% 分の熱量を系外から吸収することができる。以上のように水蒸気電解は、他の水電解手法に比べて効率が高く、太陽熱を一次エネルギーとした水素製造に適する電解法である。

従来的高温水蒸気電解技術では、 700°C 程度以上の作動温度が必要であった。プロトン伝導性酸化物 (図 2) は、プロトン (水素イオン、 H^+) を伝導種とする固体電解質である。その特徴として、導電率の温度依存性が小さいことから温度が 600°C 以下の中温域でも高効率に作動可能である。図 2(b) に示すように、固体酸化物燃料電池にもっとも典型的に用いられる YSZ は酸化物イオン伝導性であり、これとはアレニウスプロットの傾きが異なるため、より低温においても相対的に高い導電率を示し、YSZ に代表される酸化物イオン伝導体の作動が難しい 600°C 以下の温度域においても作動が可能であると考えられる。さらに、プロトン伝導性酸化物を用いた電解セルにおいては、水蒸気はアノード側に供給され、水素は水蒸気とは反対側のカソードに生成するため、強還元雰囲気を避けるためカソードを $1\sim 2\%$ 程度の水蒸気で湿潤する必要があるものの、水蒸気から水素を分離する必要がない (図 3)。一方、酸化物イオン伝導性酸化物の電解セルでは、水蒸気はカソード側に供給され、水素は同じカソード側に生成する。したがって、大量の水蒸気より水素を分離する必要がある。このことは、プロトン伝導型では、生成水素の精製システムを簡略化できることに加え、電解セルの構造もよりシンプルなものになると期待できる。

本研究では、 600°C 程度の温度域で高効率に作動する中温水蒸気電解技術として、最適な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、高活性な電極材料、これらを組み合わせたセル構造および、水蒸気電解装置を研究開発する。

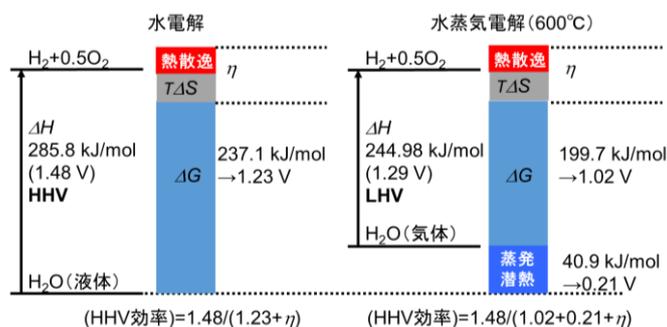


図1 水電解および水蒸気電解のエネルギー収支

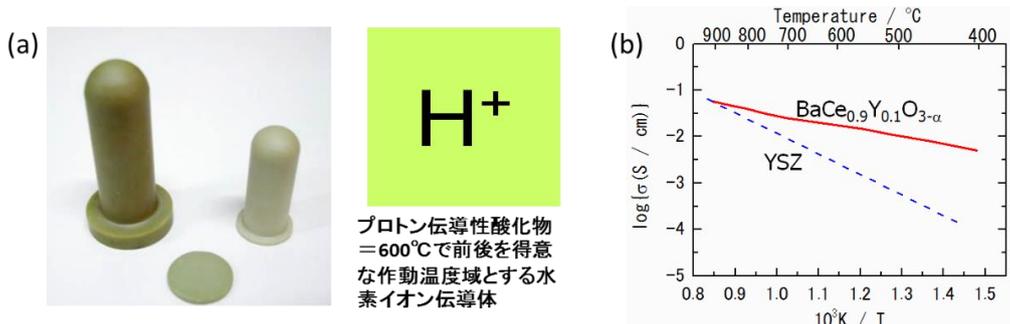


図2 (a)プロトン伝導性酸化物の外観、(b)プロトン伝導性 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ と酸化物イオン伝導性イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の導電率のアレニウスプロット

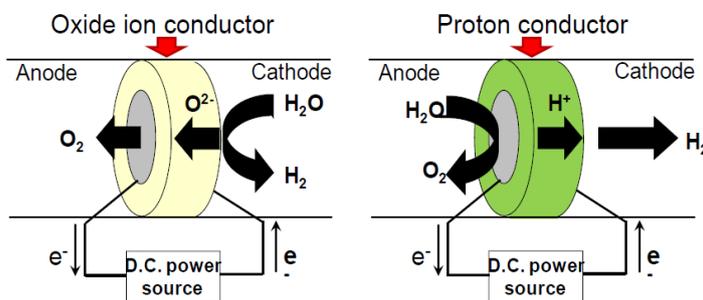


図3 水蒸気電解における酸化物イオン伝導型とプロトン伝導型の比較

2. 研究開発目標とマイルストーン

本研究課題では、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 600°C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について検討する。

具体的な研究開発目標・マイルストーンとして、

- ① 電解質材料を選定し、600°Cにおいて $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上のプロトン伝導率（厚さ 20 ミクロン時に $0.2 \Omega \text{ cm}^2$ に相当）を有し、600°C、80%水蒸気条件下 100 時間の伝導率の変化が 5%未満の安定な電解質を開発する。
- ② プロトン伝導性電解質と組み合わせる電極材料として、酸素発生極（アノード）としてはペロブスカイト型遷移金属酸化物を中心に、水素発生極（カソード）としては金属と電解質材料の混合物を中心にそれぞれ材料を選定し、600°Cにおいて過電圧 0.15 V 以下 (0.5 A cm^{-2}) の電極材料を

開発する（理論電解電圧 1.0 V に対して、電解質による抵抗が 0.1V アノードおよびカソードの過電圧がそれぞれ 0.15 V の時、端子電圧 1.4 V となることを想定）。

- ③ カソード、電解質、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技術を検討し、600°Cにおいて、単セル端子電圧 1.4 V、電流密度 0.5 Acm²、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 3 層電極支持型薄膜電解質セル（ボタンセル）を開発する。
- ④ 上記に関して、デモンストレーションを企図した水蒸気電解水素製造装置を作成し、その作動条件を確立する。
- ⑤ これらに加えて、次世代に向けたより高度な電解技術の観点から、600°Cを下回る温度での作動に関する検討を行う。

3. 研究実施内容

3-1. 実験方法

3-1-1. 電解質・電極試料調製

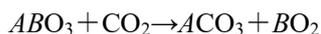
固相反応法もしくは化学溶液法により試料調製を行った。固相反応法においては、構成元素の酸化物もしくは炭酸塩を秤量、混合後、所定の温度にて焼成、粉碎し、原料粉を得た。化学溶液法においては、構成元素の硝酸塩を減量とした。その都度はかり取り水を加えることで混合する方法を用いた場合には、金属硝酸塩の持つ結晶水が湿度や温度によって変化しやすいことから、組成にずれが生じることが懸念される。そこで、構成金属の硝酸塩を純水に溶解したストックソリューションを調製し、これを正確に秤量し混合することで、出発溶液とすることとした。ストックソリューションに含まれる金属の濃度は ICP（島津 ICPE-9000）により測定した。所定量のクエン酸および EDTA を加え、さらにアンモニア水で pH を調整したのち熱処理を行い、乾固させレジンを得た。これを真空オーブン中で 1 昼夜乾燥させたのち、空气中で熱処理を行って前駆体粉末を得た。電解質材料については、得られた前駆体粉末を適当な金型を用いて一軸成型し、250MPa の静水圧で等方加圧成型を行った。成型された試料を空气中 1600°Cで 10 時間焼成した。電極材料においては、粉碎後、バインダーとしてエチルセルロース、分散媒として 3-ヒドロキシ-2,2,4-トリメチルペンチルイソブチレートを用いてスクリーン印刷用ペーストとした。

3-1-2. 導電率測定

導電率測定には、調製した試料を棒状に切り出し、白金ペーストおよび白金リードを取り付けて 4 端子測定試料とした。試料をガス雰囲気制御できるセルにセットし、湿潤（水蒸気分圧 1.9 kPa）の 1% 水素もしくは 1% 酸素中にて導電率測定を 400°C～800°Cの範囲で行った。測定法には交流法と直流法の二種類を比較したが、両者は非常によく一致したため、交流 4 端子法を用いて測定を行った。

3-1-3. 二酸化炭素との反応性の試験

プロトン伝導性酸化物試料の焼結体を顆粒状に粉碎し、その約 20mg を白金パンにセットし、熱重量測定装置（島津、TG-50）により測定を行った。1050°Cまで窒素気流中にて昇温後、二酸化炭素雰囲気に切り替え、一定速度で降温しながら以下の反応による重量増加を観測した。



Aにはアルカリ土類およびLa、BにはCe、ZrおよびYが含まれる（なお、Aが希土類の場合には炭酸塩ではなく、酸化物が生成する可能性がある）。

3-1-4. 高温 XRD 測定

焼成した試料を粉末状に粉碎した後、高温 XRD（リガク、Ultima-VI）の測定を 30°C~1200°Cの間で測定した。湿潤水素中および真空雰囲気中で測定を行い、その差を化学膨張分とした。

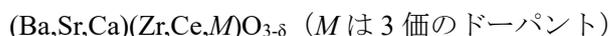
3-1-5. 電解セルの作製

NiO と電解質試料の粉体を体積比 1:1 で湿式混合した後、静水圧プレス（250 MPa）にて成形した。これに電解質のペーストをスクリーンプリントにより塗布し、1450°C~1500°Cで焼成しハーフセルを得た。これにアノードペーストを塗布し、空气中、950°Cで焼成し、電解セルとした。

電気化学セルには NorECs 社製 ProboStat を用い、上記のセルをセットして用いた。アノードガスには 80%水蒸気と 1%O₂-99%アルゴンの混合ガス、カソードには湿潤させた 1 %H₂ を用いた。電極の分極特性はカレントインターラプション法（電流遮断法）により測定した。水蒸気電解によりカソードで発生する水素はガスクロマトグラフィーにより定量した。

3-2. 電解質の開発

電解質材料として使用するプロトン伝導性酸化物には高いプロトン伝導性能と、化学的安定性や物理的強度が求められるが、これまでに報告された材料には両者の間にトレードオフの関係が見られる。プロトン伝導性酸化物を設計する上で、その母体となる結晶構造としては化学式が ABO₃ で表されるペロブスカイト型酸化物が最も適する。また、A や B サイトカチオンの一部を低原子価カチオン（いわゆるドーパントカチオン）で置換することによりプロトン伝導性を発現させることが、その材料設計の基本である。したがって、A、B サイトカチオンおよびドーパントカチオンの種類と量論の適切な選択により高プロトン伝導性と化学的安定性、物理的強度を兼備する材料を開発することが重要となる。そこで、以下の材料系に関して検討した。



A=Ba,Sr ; B=Ce,Zr ; M=3 価のカチオンで典型的に Y、0-30mol%以下を基本組成とした。Ba、Sr および Ca の比、Zr と Ce の比、および M (=Y) の量の 3 つをパラメータとして、イオン導電率、化学的安定性を検討した。



A および B サイトカチオンがともに 3 価であるペロブスカイト型酸化物に、比較的高い導電性と化学的安定性を有することが報告されていることから、これを元に A=La,Ba,Sr ; B=Sc,In,Y を基本組成とした。これらの量をパラメータとして、イオン導電率、化学的安定性を検討した。

3-2-1. 文部科学省 ALCA 事業における検討結果

これまでに、文部科学省 ALCA 事業の特別重点技術領域エネルギーキャリアにて平成 25 年 7 月～平成 26 年 6 月に検討し、以下の結果を得ている。2 価～4 価ペロブスカイト系については、 $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系について調べたこれまでの検討 (図 4) において、 $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (以下、SZCY541) が比較的高いプロトン伝導性を持つこと [1] をふまえ、SZCY541 組成を出発点に設定し、ドーパント濃度を变化させる方向、および、A サイト元素を变化させるという二方向について検討を行った (図 5)。試料探索の実験に先立ち、試料調製の手法として固相反応法と化学溶液法の比較を行い、試料調製の最適な方法を検討した。固相法 (アルカリ土類金属については炭酸塩、その他は酸化物を原料として、混合・か焼・粉碎・成形・本焼による調製法) と化学溶液法 (それぞれの構成金属の主に硝酸酸水溶液を混合後、クエン酸と EDTA を加えて熱処理した後、粉碎・成形・本焼による調製法) を比較した場合に、図 6 に示すように後者の方法によってより緻密な焼結体が得られることが判明した (以後、本研究においても化学溶液法を試料の調製法として採用している)。

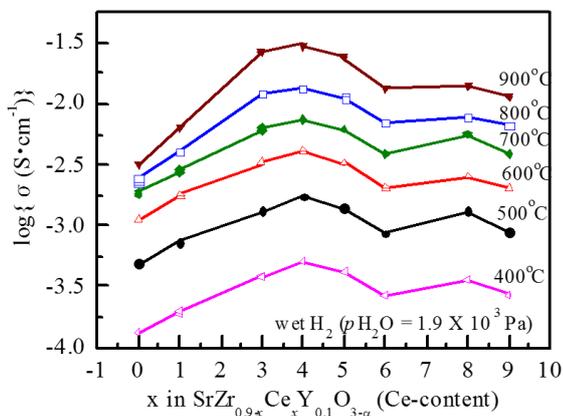


図 4 $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ の導電率の等温線 [1].

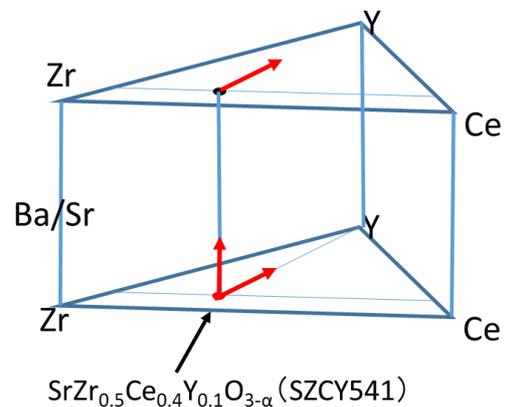


図 5 材料探索方針：組成選択の方向性

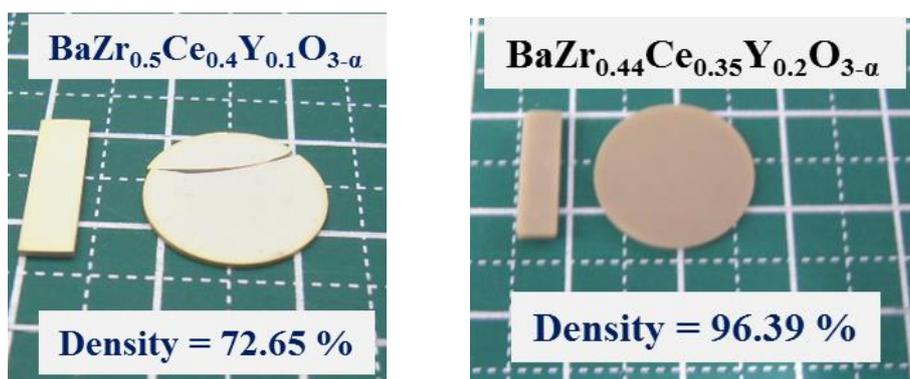


図 6 固相法により調製した $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (左) および化学溶液法により調製した $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4})_{8/9}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ (右)

各組成の湿潤水素中での導電率の測定結果を図 7 に示す。A サイトについては、Ba を選択することが導電率的に有利であり、その場合には Y 量を 20 mol% としたときに高い導電率が得られた。以上より、 $\text{BaZr}_{0.44}\text{Ce}_{0.36}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY(54)_{8/9}2) が高い導電率を有することが判明した。

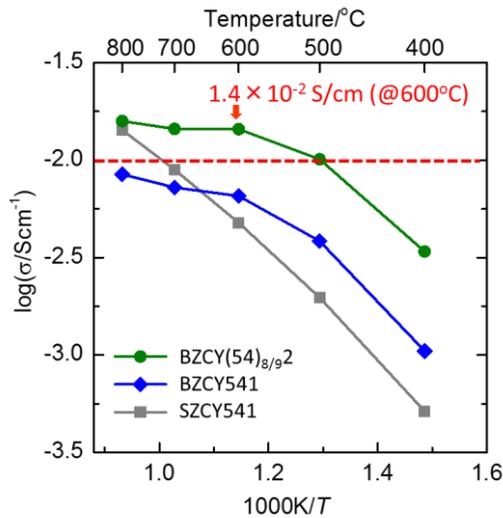


図7 (Ba,Sr)(Zr,Ce,Y)O_{3-δ}系の湿潤水素中での導電率 (1%水素中、1.9 kPa 水蒸気)

3-2-2. BZCY(54)_{8/9}2の水蒸気安定性

上記の結果をふまえ、BaZr_{0.44}Ce_{0.36}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZCY(54)_{8/9}2)の水蒸気中での安定性を調べた。焼結体試料を、600°Cにおいて空気およびアルゴンで希釈した1%水素を共存ガスとした80%水蒸気雰囲気中に100時間ずつ暴露し、導電率の経時変化および暴露試験前後結晶相の変化を調べた。結果を図8に示す。導電率は、共存ガスを変えたどちらの場合にも水蒸気に暴露中ほとんど変化しなかった。また、水蒸気暴露後のX線回折パターンは暴露前と変わらずペロブスカイト相の単相であった。これらの実験結果より、BZCY(54)_{8/9}2は、80%水蒸気中で安定であることが判明し、本材料が高伝導性と水蒸気中での安定性を兼ね備えた材料であると結論された。

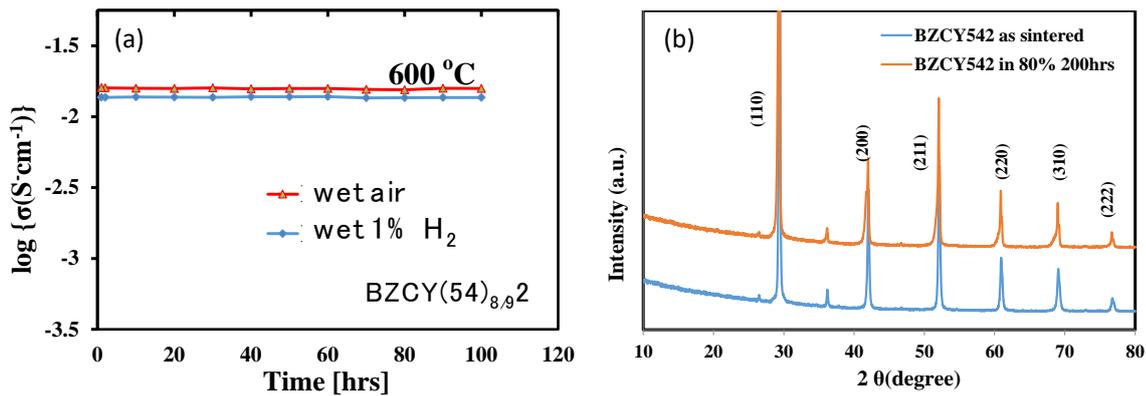
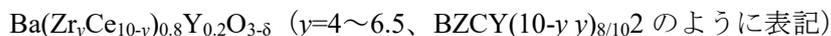


図8 BZCY(54)_{8/9}2の80%水蒸気雰囲気への暴露試験の結果 (600°C) : 共存ガスは空気およびアルゴンで希釈した1%水素であり、それぞれの条件で100時間ずつ測定を行った。(a)導電率の経時変化、(b)暴露試験前後X線回折パターン

3-2-3. Ba(Zr,Ce,Y)O_{3-δ}系の電気伝導度のZr/Ce比依存性

BaZr_{0.44}Ce_{0.36}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZCY(54)_{8/9}2)の組成は、SrZr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.1}O_{3-δ} (SZCY541)を出発材料としてAサ

イトカチオンを Sr から Ba に変更し、Zr と Ce の比を一定の 5:4 に保ったまま Y 量を 0.1 から 0.2 に増やすことで到達したものであり、BZCY 系において Zr/Ce=5/4 が最適であるとは限らない。そこで、Y ドーパント濃度を 20% に保ち、Zr と Ce の割合を変化させた以下の組成と範囲の試料を調製し、導電率を調べた。



得られた試料はすべてペロブスカイト相の単相であった。湿潤空気中および湿潤水素中で測定した導電率を等温線の形で図 9 に示す。空気中での導電率が 700°C や 800°C において水素中よりも高いのは、プロトン (イオン) 伝導度に加えて正孔伝導が含まれているためである。プロトン (イオン) 伝導度のみからなる水素中での測定値を見ると、測定を行った $y=4\sim 6.5$ の範囲において導電率があまり変わらない。600°C で見るとすべての導電率は $1\times 10^{-2} \text{ S/cm}\sim 2\times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の範囲に収まっていることがわかる。一般に、B サイトのジルコニウムとセリウムの変えた場合、セリウムが多いほど導電率は高いが化学的安定性が低く、ジルコニウムが多いほど導電率は低い化学的安定性や機械的強度に優れるという、導電性と安定性の間でのトレードオフの傾向がみられる[2]。今回の測定結果は、導電率に関して一般的な傾向を外れており、ジルコニウムを増加させても導電率は下がらないという結果となっている。500°C や 400°C の導電率を見た場合にはむしろ、ジルコニウムを増やした方が導電率が高くなる組成範囲も見られる。BZCY(54)_{8/9}2 の水蒸気中での安定性は 3-2-2 において十分に高いことが判明しており、600°C においては、導電率が最も高い。したがって、600°C の水蒸気電解においては本組成が最適組成であると結論された。

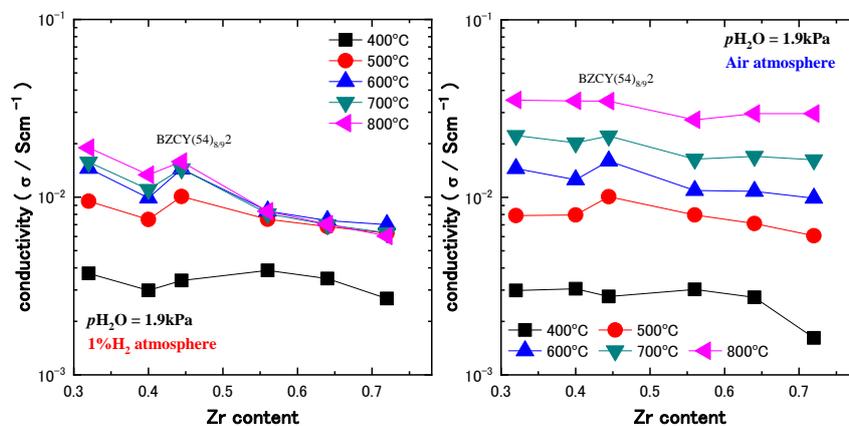
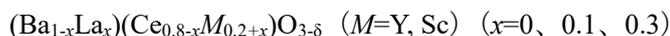


図 9 湿潤空気中および湿潤水素中の導電率の等温線： BZCY(y 10-y)_{8/10}2 ($y=4\sim 6.5$)

3-2-4. (Ba_{1-x}La_x)(Ce_{0.8-x}M_{0.2+x})O_{3-δ} 系に関する検討 (M=Y, Sc)

高伝導性と水蒸気に対する化学的安定性の両立を目的として BaCeO₃ 系と LaScO₃ 系のプロトン伝導体の固溶体に関する検討を行った。BaCeO₃ 系は、高いプロトン伝導性を有するが化学的安定性が低いという欠点を有する。一方、LaScO₃ 系は、La サイトをアルカリ土類金属で部分置換した際に比較的高い電気伝導度を示し、化学的に安定であることが知られている[3]。そこで、BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} と La_{0.8}Ba_{0.2}MO_{3-δ} の固溶系として、以下の酸化物試料を合成し、電気伝導度および化学的安定性に関して検討した。



X線回折測定の結果、 $M=Y$ の場合には、上記の組成の範囲においてペロブスカイト単相であった。これに対して $M=Sc$ の場合には、 $x=0$ (すなわち BCS82) の場合には単相試料が得られたが、 $x=0.1$ (BLCS9173) および 0.3 (BLCS7355) の場合には単相とはならず、 $BaCeO_3$ および $LaScO_3$ を母相とすると推定される二相が共存した。

1%水素中および湿潤空気中における電気伝導度の温度依存性をそれぞれ図 10 および図 11 に示す。 $M=Y$ の場合、 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCY82) が最も高い電気伝導度を示し、 $La_{0.8}Ba_{0.2}YO_{3-\delta}$ を固溶させる形で La や Y を導入すると導電率は低下し、上記のような置換によってはプロトン伝導性が低下することが判明した。一方、 $M=Sc$ の場合にも低い電気伝導度が観測された。共存する $BaCeO_3$ 相と $LaScO_3$ 相はどちらもプロトン伝導性を有する可能性が考えられるが、 $BaCeO_3$ に Sc をドーピングした場合にはプロトン伝導性が低く [4]、そのために高い伝導性が得られなかったと考えられる。

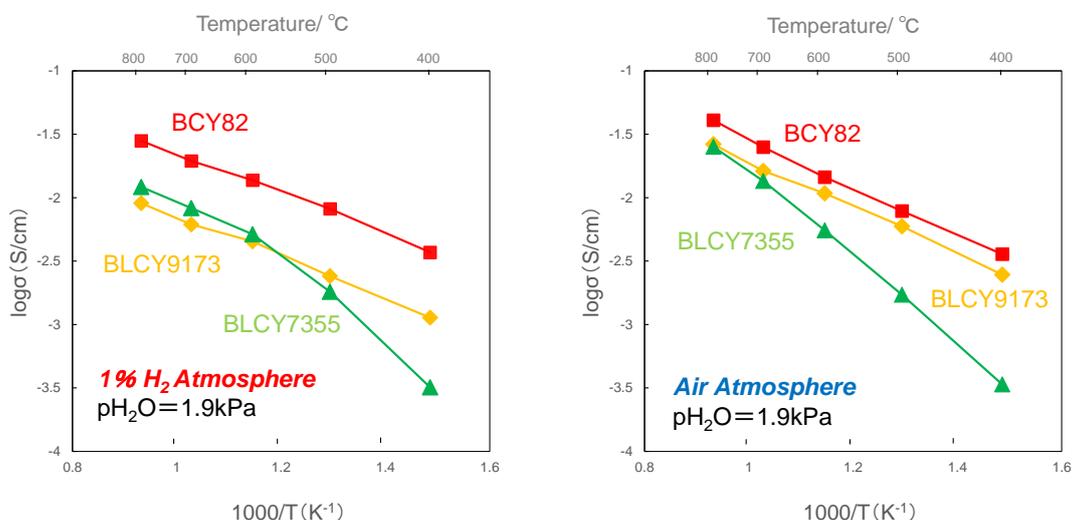


図 10 湿潤空気中および湿潤水素中の導電率の温度依存性：

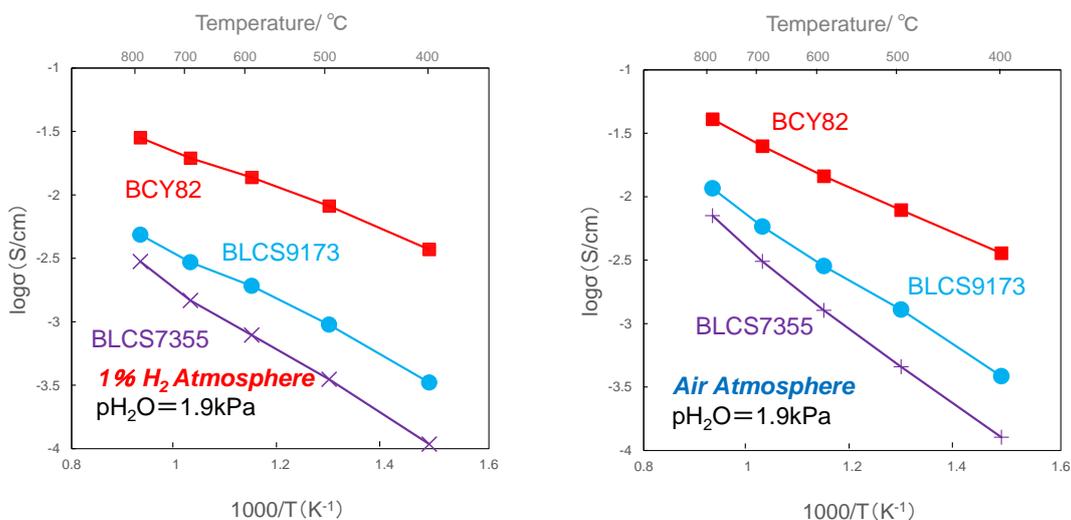
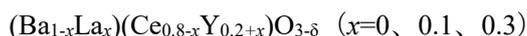
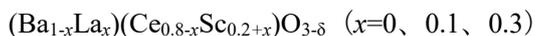


図 11 湿潤空気中および湿潤水素中の導電率の温度依存性：



$(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ce}_{0.8-x}\text{M}_{0.2+x})\text{O}_{3-\delta}$ 系 ($M=\text{Y}, \text{Sc}$) ($x=0, 0.1, 0.3$) の化学的安定性を CO_2 との反応性の実験により調べた。本系は、高プロトン伝導性である $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ と化学的に安定な $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MO}_{3-\delta}$ の固溶による伝導性と安定性の両立を狙ったものである。プロトン伝導性酸化物は、温度によって二酸化炭素や水蒸気と反応して炭酸塩や水酸化物を生じ、分解する。1050°Cまで窒素気流中にて昇温後（昇温を二酸化炭素中で行うと昇温中に分解してしまうので、実験の目的は達しえない）、二酸化炭素雰囲気中に切り替え、一定速度で降温しながら以下の反応による重量増加を観測した。実験の結果を図 12 に示す。M=Y の場合、すなわち BCY82 に LaYO_3 を固溶させた系では、 CO_2 との反応による重量変化は BCY82 とほとんど変わらない。すなわち BCY82 に LaYO_3 を固溶させても化学的安定性は向上しない。これに対して、 LaScO_3 を固溶させた系（実際には、すべて固溶しているわけではなく、二相に分かれている）では、重量変化が低温にシフトしている。すなわち、BCY82 に LaScO_3 を固溶させた場合には、化学的安定性が向上する可能性が示唆された。

以上の結果をまとめると、 BaCeO_3 の Ba サイトの一部を La で置き換え、電荷補償およびアクセプタとして Y を入れた系においては、導電率において、Y をドーピングした BaCeO_3 系におとり、かつ化学的安定性は BaCeO_3 と同程度であった。また、Sc を用いた系においては化学的安定性の向上が示唆されたが、導電率が BaCeO_3 系を大きく下回った。これらの材料の導電率は、前記の $\text{BZCY}(\text{54})_{8/92}$ と比較しても低い。これらの結果より、本系は水蒸気電解用のプロトン伝導性電解質としては適さないと結論した。

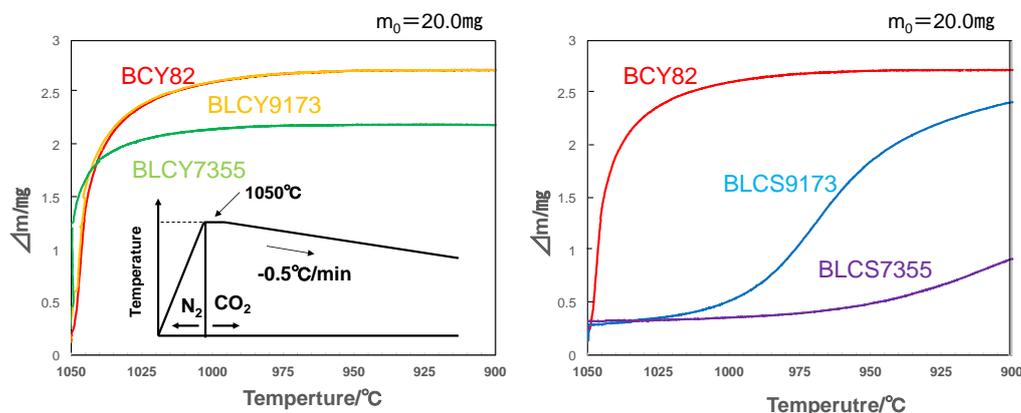
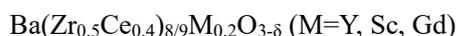


図 12 CO_2 気流中での熱重量分析の実験結果：



3-2-5. ドーパントの種類による化学膨張の違いに関する検討

化学膨張は、試料の化学組成の変化による膨張・収縮である。熱膨張とは別に生じるため、試料内の化学組成の不均一性や他の材料との不整合により試料の破損につながるため、その把握や抑制方法が重要となる。電解質のプロトン伝導性はドーパントにより差があることから、以下の組成について、その挙動について検討した。



高温 XRD により測定した格子体積の温度依存性、および、湿潤 1%水素中の導電率を図 13 に示す。格子体積はドーパントのサイズに対応して $\text{Gd} > \text{Y} > \text{Sc}$ の順となった。一方、化学膨張の大きさ (ΔV) は

Y>Gd>Sc となっており、導電率についても同じ序列となっている。すなわち、導電率が高いほど化学膨張が大きい。これは化学膨張が水和・脱水反応によっていること、水和によりプロトン伝導性が発現することを考え合わせると合理的である。問題は化学膨張と導電率の相対的な関係であり、相対的に導電率が高く、化学膨張が低い材料が望ましい。これを調べるために、化学膨張と 600°Cにおける導電率を調べたのが図 14 である。図においては傾きが大きいほど同じ化学膨張での導電率が高い (=同じ導電率で化学膨張が小さい) ことになるが、傾きが一番大きいのは Y であり、3 種類のドーパントの中では Y が最も望ましいドーパントであると結論された。

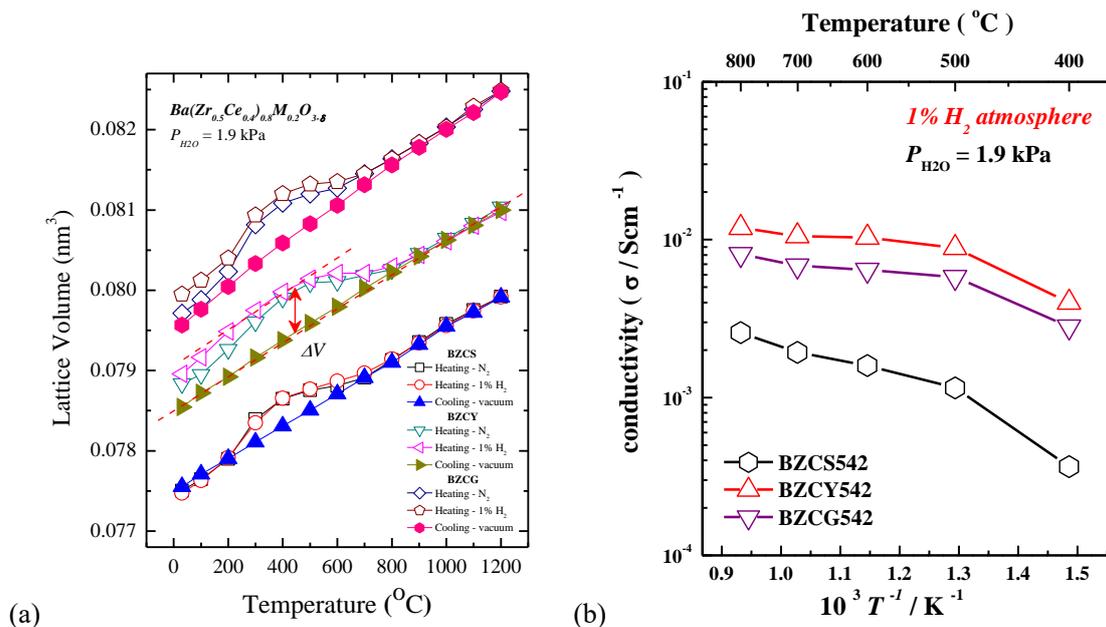


図 13 Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{8/9}M_{0.2}O_{3-δ} (M=Y, Sc, Gd)の(a)高温 XRD により測定した格子体積の温度依存性、(b) 湿潤 1%水素中の導電率

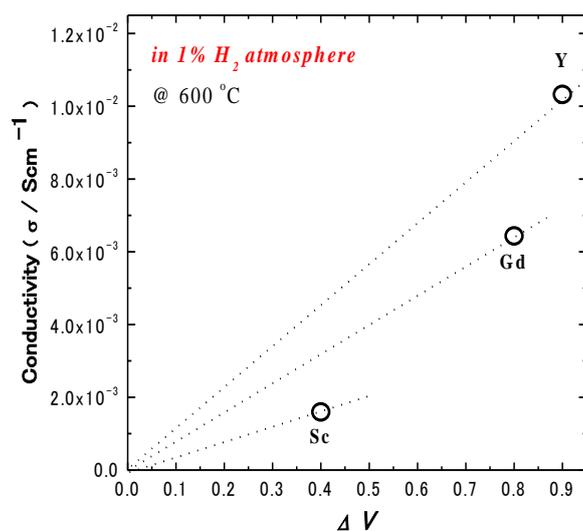


図 14 Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{8/9}M_{0.2}O_{3-δ} (M=Y, Sc, Gd)の化学膨張と 600°Cにおける導電率の関係

3-2-6. プロセス制御による化学膨張の制御

BZCY(54)_{8/92} について、Y ドープ量を増やすことによる導電率の向上の可能性について検討した。Y 量を増やすことにより、化学膨張による割れが顕著となったため、プロセスの制御による化学膨張の制御と試料破損の回避について検討した。

以下の組成の試料を調製した：

- (i) Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{8/9}Y_{0.2}O_{3-δ} (Y ドープ量 20 mol%：従来報告している試料であり、BZCY54_{8/92} と表記しているが、ここでは BZCY-20 と表記)
- (ii) Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{7.5/9}Y_{0.25}O_{3-δ} (Y ドープ量 25 mol%、以下 BZCY-25 と表記)
- (iii) Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{7/9}Y_{0.3}O_{3-δ} (Y ドープ量 30 mol%、以下 BZCY-30 と表記)

(i)は通常の焼成プロセスによって焼結体が得られるが、(ii)および(iii)では、試料に割れが生じた(図 15)。高温 XRD による測定から、Y 量を増やすほど化学膨張が大きくなった。これらの結果から、Y を 25 mol%以上ドープすると化学膨張により通常の焼成プロセスでは安定には焼結体が得られないことが判明した。

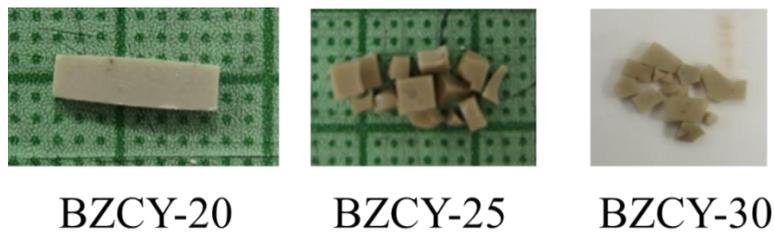


図 15 湿潤空气中で焼成した BZCY 系試料の焼成後の形態

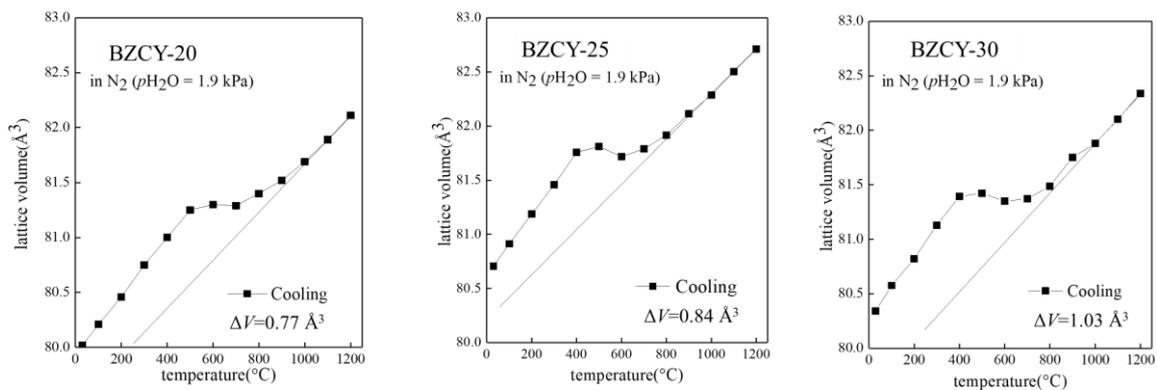


図 16 BZCY 系試料の高温 XRD 測定による格子体積の温度依存性

化学膨張による割れは図 17(b)に示したように、水和した試料を昇温したときに生じる脱水に伴う引っ張り応力によると考えられる。そこで割れを回避する方法として、図 17(c)に示したように調製プロセスの一部を真空排気中で行うことを試みた。真空排気が可能なガス雰囲気炉（モリシリ横型管状炉 HF-1800-VII-50M）を用いて湿潤空气中 1600°C で 10 時間焼成した後、真空ポンプ（ULVAC, G-10DA）を用いて真空排気下で降温して試料を得た。真空排気条件における炉内の圧力はピラニーゲージ（佐藤真空

株式会社, PG-D5A 型) でモニターし、その値は 65 ± 5 Pa であった。この操作により、割れのない試料を得ることができた。導電率の測定結果を図 18 に示す。Y 量を 25 mol% としたときには、20 mol% の場合に比べて若干高い導電率を示したが、大幅な向上は見られない。

以上の検討により、化学膨張による割れは、試みたプロセスにより回避出来るものの、 $\text{BZCY}(54)_{8/9}2$ について、Y 量を増やすことによる導電率の向上は顕著ではないことが分かった。

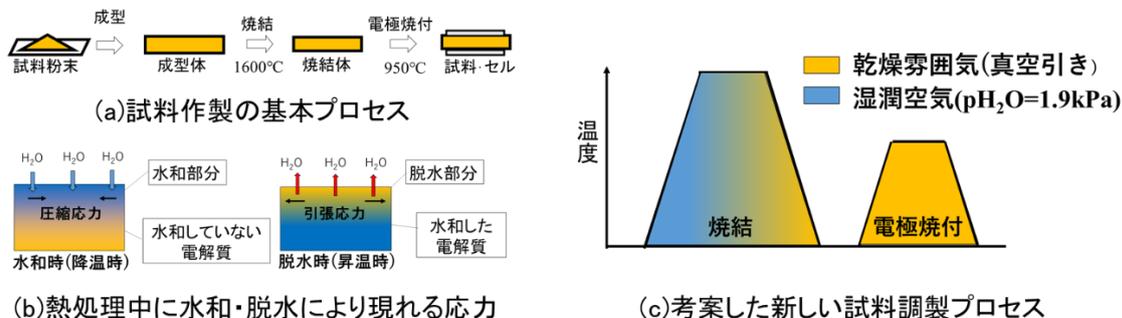


図 17 化学膨張による試料の割れと試料調製プロセス：(a)基本的な試料の調製プロセス、(b)応力発生機構、(c)本研究で試した新たなプロセス

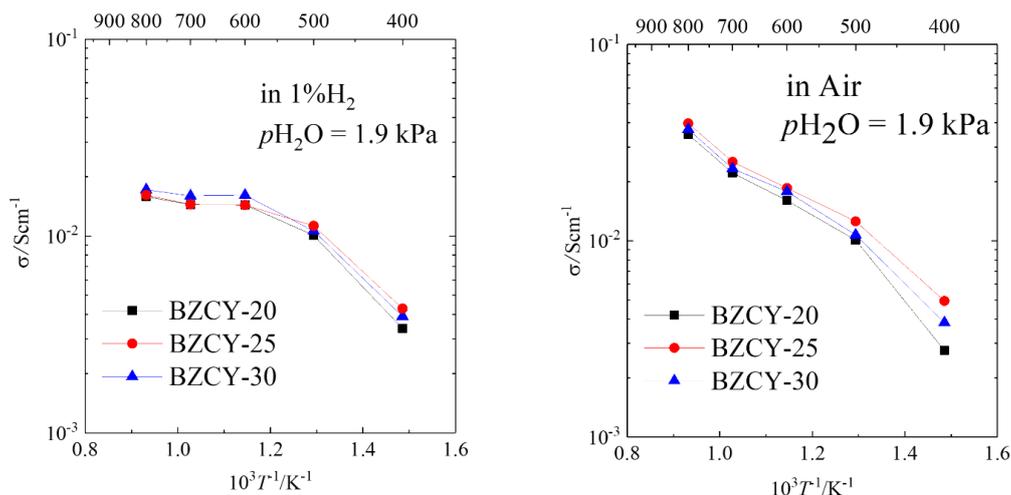


図 18 新規プロセスにより調製した BZCY-20、25、30 の湿潤水素中および湿潤空気中の電気伝導度の温度依存性

3-2-7. 電解質の開発に関するまとめ

導電率と水蒸気電解に要する化学的安定性の兼備の観点から、種々の組成の電解質について検討した。 $\text{BZCY}(54)_{8/9}2$ は 600°C において、 10^{-2} S/cm を上回る導電率を有し、水蒸気中で安定であり、かつ、化学膨張による割れも生じない。本材料が水蒸気電解に適すると結論された。

3-3. 電極材料の開発

水蒸気電解セルを構成する電極のうち水素発生側電極(カソード)においては、定法にしたがい Ni を

用いたサーメット電極を採用した。一方、酸素発生側電極（アノード）に関しては、水蒸気に対する安定性と電極触媒活性を兼ね備えた材料である必要があるため、候補となる材料について水蒸気安定性と電極活性とを調べた。

表 1 アノード候補材料の一覧

Single phase powder	Precursors	Calcination Temp	Calcination Time
Ba _{0.5} La _{0.5} CoO _{3-δ} , (BLC55)	From metal nitrates (CSS)	900 and 1100 °C,	10 h and 5h
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} (SSC55)	From metal acetates	1200 °C	6 h
Ba _{0.5} La _{0.5} Co _{0.9} Ti _{0.1} O _{3-δ}	LaCO ₃ ,BaCO ₃ ,TiO ₂ and Co ₃ O ₄	1300 °C	10h
Ba _{0.5} La _{0.5} Co _{0.9} Zr _{0.1} O _{3-δ}	LaCO ₃ ,BaCO ₃ , ZrO ₂ and Co ₃ O ₄	1300 °C	10h
PrBaCo ₂ O _{5+α} (PBCO)	Pr ₆ O ₁₁ , BaCO ₃ , and Co ₃ O ₄	1200 °C	10h

3-3-1. アノード材料の熱力学的安定性の評価

合成されたアノード電極材料の熱力学的安定性は、すべての材料のために調製した SZCY541 電解質にスクリーン印刷し焼成後、600°Cにおいて 80%の水蒸気と 20%の空気および水素を含んだガスにそれぞれ 100 時間暴露し、前後の結晶相の測定を XRD により行った。

評価結果の一例として BLC55 および SSC55 の水蒸気暴露試験後の XRD パターンを図 19 に示す。どちらも主相のペロブスカイト相を保っているが、特に SSC55 においては分解生成物の生成が認められた。BLCT、BLCZ、PBCO に関しては、水蒸気暴露試験後もほぼ主相を保っていた。この結果より、候補材料については、水蒸気中での安定性が確保されると判断した。

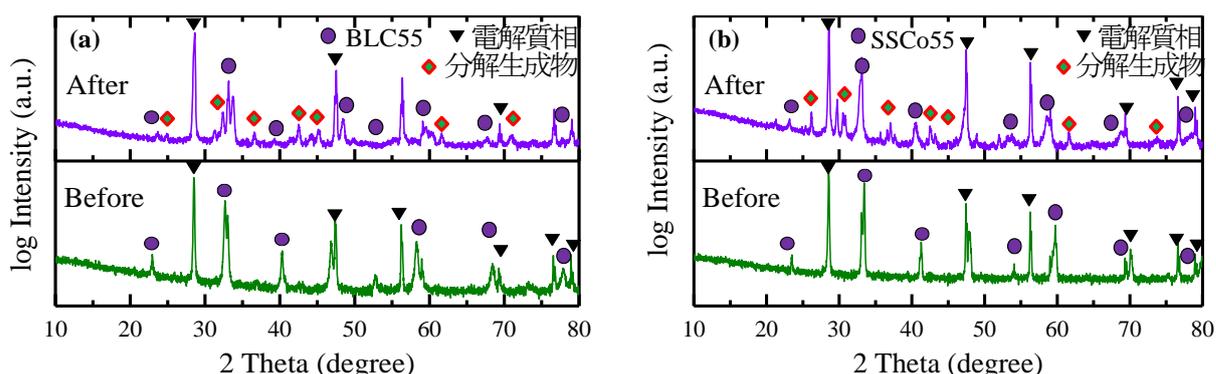


図 19 水蒸気暴露試験前後の XRD パターン (a) Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-δ} (b) Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}

3-3-2. アノード特性の電気化学インピーダンステストによる評価

アノード電極材料について、電極特性をインピーダンス法により測定した。プロトン伝導体はアノード雰囲気においては部分正孔伝導を持つため、対称雰囲気による測定を避け、カソード側に湿潤アルゴン希釈 1%水素を用い、アノードガスに 80%水蒸気と 20%空気を含まるガスを導入して測定を行った。振

幅 10 mV の条件で、0.01 Hz から 1 MHz の範囲で測定した。電解質は $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SZCY541)、カソードは Ni-SZCY541 サーマットを用いた。

実験結果を図 20 に示す。検討を行った中では PBCO の電極抵抗が最も小さく、その次に BLC55 の電極抵抗が小さかった。そこでこの二種類の電極について開回路状態での 100 時間の安定性を評価したところ、PBCO は低い抵抗を保ち、BLC55 については若干の増大が見られた。これらの結果から、BLC および PBCO を電極候補材料として水蒸気電解のアノードとして用いた試験を行った。

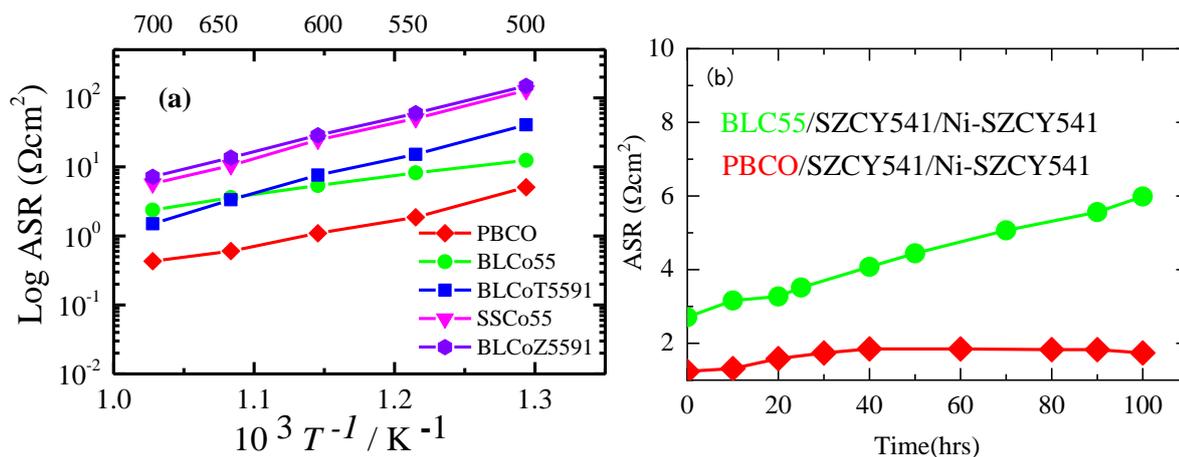


図 20 (a) 種々の電極の電極抵抗値の温度依存性、(b) BLC55、PBCO 電極の抵抗値の経時変化 (600 °C、80 % steam)

3-3-3. 電極材料の開発のまとめ

水蒸気への耐性と、電極触媒活性の観点から、アノード材料の探索を行った。 $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (BLC55) および $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\alpha}$ (PBCO) が候補材料として選定出来た。

3-4. 水蒸気電解試験

3-4-1. ハーフセル・電解セルのセットアップ

3-1-5 に示した方法により作製した電解セルの断面を図 21 に示す。NiO と電解質のサーメット上に厚さ 17 μm の電解質膜が緻密に形成されていることが分かる。電解試験装置を図 22 に示す。直径 13mm のアルミナチューブを石英ガラスでカバーした二重管構造であり、電解セルをガラスシールを介してアルミナチューブで挟んだ状態で、その内側に水蒸気を含むアノードガス、外側にスイープガスとして 1% 水素を流した状態で電流を印加し、電解試験を行った。

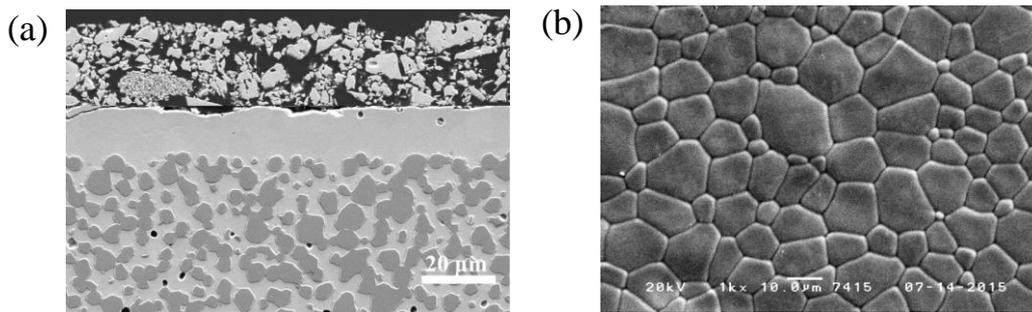


図 21 電解セルの SEM 観察：(a)断面、(b)上面

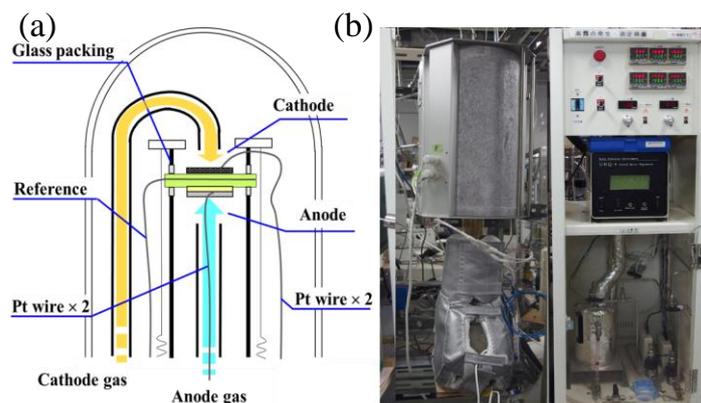


図 22 水蒸気電解装置：(a)電気化学セルの構造の模式図、(b)水蒸気電解試験炉および水蒸気発生装置

3-4-2. 水蒸気電解試験 (600°C)

PBCO をアノードとした水蒸気電解試験を行った。電解質には SZCY541、カソード基板には NiO/SZCY541 を用いた。作動温度は 600°C である。

電流密度 0.5 A/cm² を印加した状態での過電圧特性および水素発生速度の経時変化を図 23 に示す。水素発生速度（電流効率）が 100 時間の運転で初期の 75% から 32% に落ちることが観測された。電解質抵抗が減少しているが、これは電流効率が低下し、ホール伝導が増大したとみることが出来る。電極過電圧は若干増大しており、これが電流効率が低下した原因であると考えられる。この結果より、PBCO は水蒸気電解の運転中には何らかの変化を生じていることが示唆された。

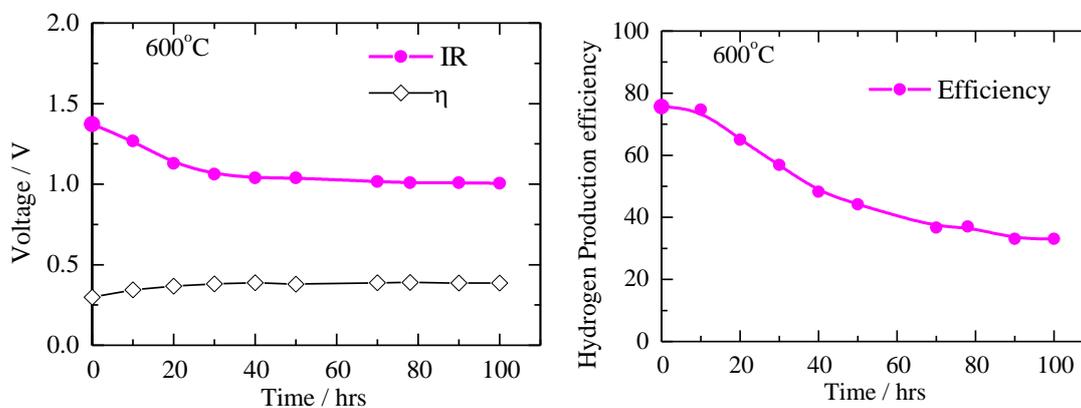
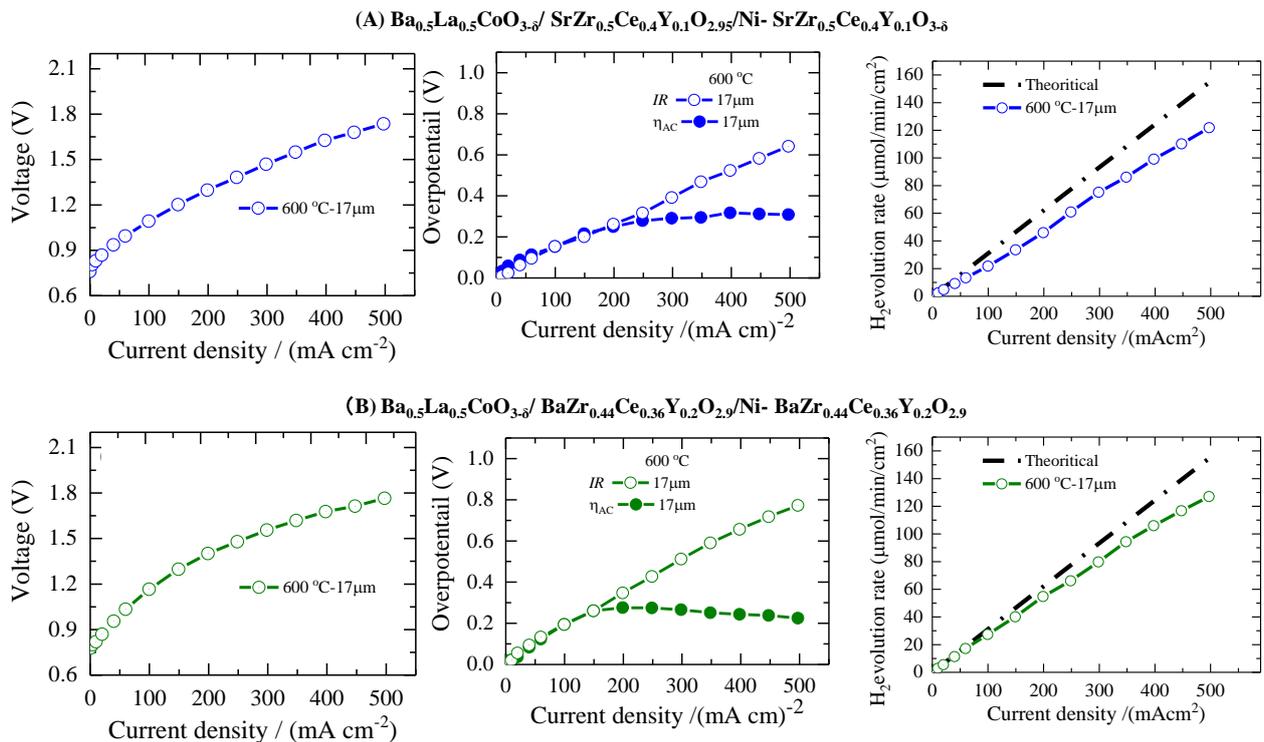


図 23 PBCO 電極を用いた水蒸気電解の過電圧特性と水素発生特性(600°C)

アノード材料として BLC55 を用い、電解質に SZCY541 および BZCY(54)_{8/92} を用いた水蒸気電解試験 (600°C) の結果を図 24 に示す。電解質とカソード中の電解質層に同じものを用いた場合 (図中の A および B) および電解質に BZCY(54)_{8/92}、カソードに NiO/SZCY541 を用いた場合 (図中の C) の三種類のセルに関する検討結果が示されている。まず、電解電圧を比較すると、電解質に SZCY541 を用いた場合だけでなく、電解質により導電率の高い BZCY(54)_{8/92} を用いた B の場合にも電解電圧が高い (1.8 V@0.5 A/cm²)。これに対して、電解質に BZCY(54)_{8/92}、カソードに NiO/SZCY541 を用いた C の場合にはこれよりも低く、0.5 A/cm² の電流密度における電解電圧は 1.65 V あった。この結果より、電解質に BZCY(54)_{8/92}、カソードに NiO/SZCY541 を選ぶことが電解電圧の低下に有利であると考えられる。水素発生速度 (ファラデー効率は) 電解質に SZCY541 を用いた場合 (図 24 の A) よりも BZCY(54)_{8/92} を用いた場合 (図 24 の B および C) の方が高く、BZCY(54)_{8/92} を電解質に選択することが有利である。以上より、電解質に BZCY(54)_{8/92}、カソードに NiO/SZCY541 の組み合わせが、電解電圧および水素発生効率の双方に有利であると結論された。

図 24 に示した過電圧の内訳を見ると、0.5 A/cm² の電流密度においては、電極過電圧はいずれの場合も約 0.3 V であり、目標とした値 (0.3 V) を達成している。これに対して、電解電圧に影響しているのは電解質のオーム損 (iR) である。したがって、電解質抵抗を減じることができれば、さらに電解電圧を低下させることができると考えられる。



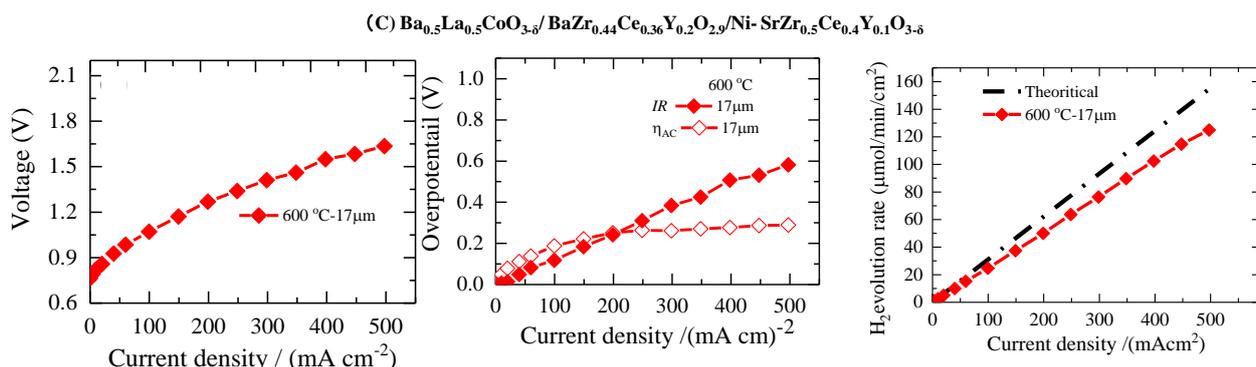


図 24 SZCY541 および BZCY(54)_{8/92} を用いた水蒸気電解試験結果 (600°C)

左：電流－電圧特性、中：過電圧特性、右：水素発生速度

電解質抵抗の低減のために、電解質の膜厚を 17 μm から 12 μm に減じた結果、電解質抵抗の低減がし (図 25) 0.5 A/cm² の電流密度における電解電圧は 1.45 V であった。以上、図 25 に示したように、上記電解質の組み合わせにおいて電解質の厚さを減じることにより良好な電解特性が達成出来ることが分かった。

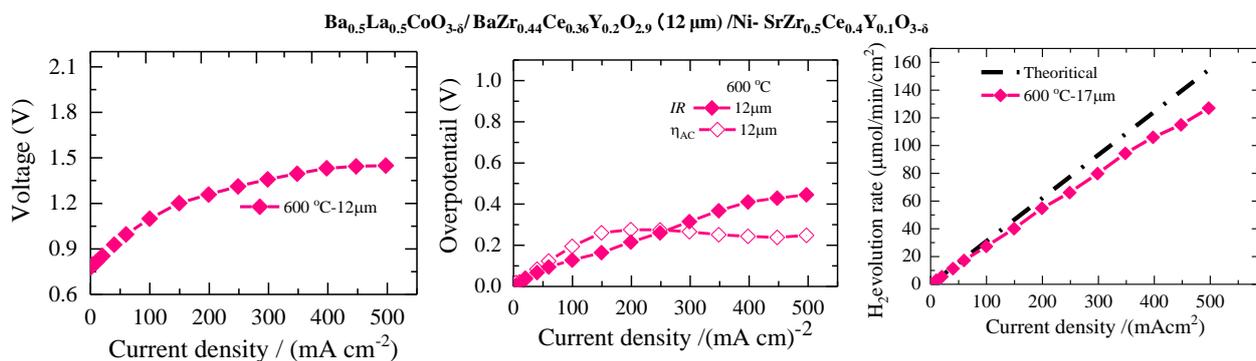


図 25 BZCY(54)_{8/92} を用いた水蒸気電解の電解質膜厚依存性 (600°C)

左：電流－電圧特性、中：過電圧特性、右：水素発生速度

3-4-3. 600°C以下での水蒸気電解特性

前節において良好な特性を示したのと同様のセルを用い、600°C以下の水蒸気電解について検討した。図 26 および表 2 に示すように、温度の低下に伴って端子電圧が上昇するのが分かる。また、温度の低下に伴い、水素発生効率が減少することが観察された (83%@600°C→46%@500°C)。水素発生効率については、これまでの検討において、アノード (酸素発生側電極) の過電圧と相関することが分かっている。そこで、開回路状態での電極インピーダンスを測定したところ (図 27)、作動温度を 600°Cから 500°C に下げること、電極過電圧が 4 倍程度に増大することが分かった。水素発生効率の低下の一因はアノードの電極触媒活性の不足である可能性が高く、作動温度の低減にむけて、アノードのさらなる高性能化が重要であると考えられる。

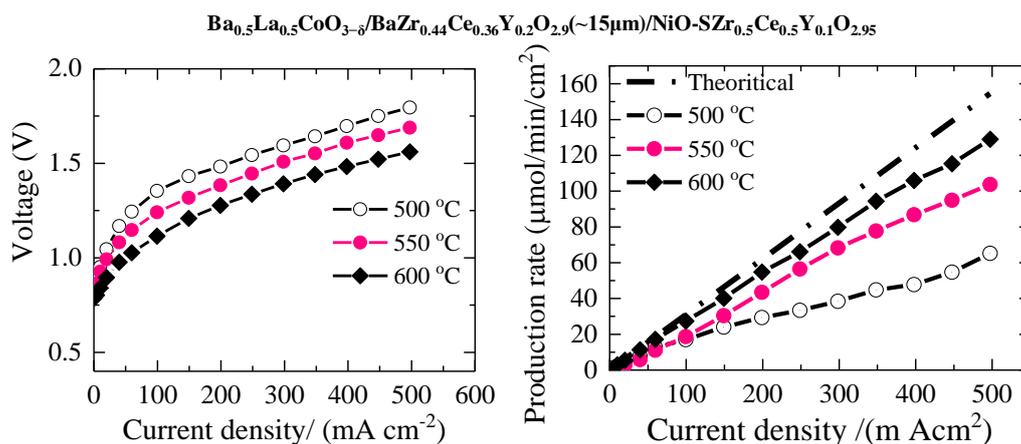


図 26 600°C以下の水蒸気電解試験結果（電解質：BZCY(54)_{8/92}、カソード：NiO/SZCY541）
左：電流－電圧特性、右：水素発生速度

表 2 600°C以下の水蒸気電解試験

Temperature/°C	OCV	Appl. V (@0.5 A/cm ²)	η (%)
600	0.79	1.56	83
550	0.81	1.68	68
500	0.80	1.80	46

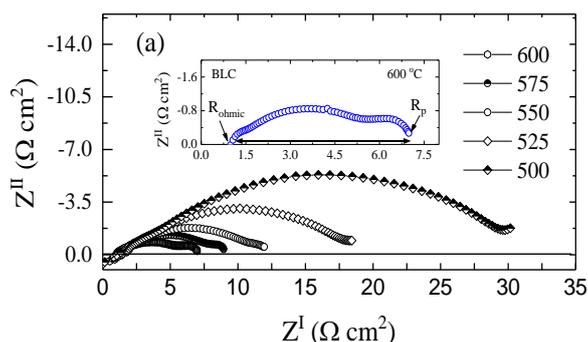


図 27 電極のインピーダンス測定結果（開回路条件、電解質：BZCY(54)_{8/92}、カソード：NiO/SZCY541）

3-4-4. 水蒸気電解のデモンストレーションと長期試験結果

新水蒸気電解のデモンストレーション用ボタンセル仕様の水蒸気電解試験装置を九州大学に設置し、その作動について検討を行った。長期の水蒸気の供給やガスの取り回し等に関して、日本触媒に設置されている装置を参考に、ほぼ同じ機能と構造を有する仕様で H28 年度末に九州大学に導入し（図 28）、

装置の使い方に関するノウハウ等に関して日本触媒から情報提供を受け、長期試験を行った。ハーフセルについては、日本触媒から供給を受けた。

この装置による 1000 時間の作動結果を図 29(a)に示す。1000 時間にわたって電圧の電界電圧の変化は小さく、また、水素発生効率（ファラデー効率）も経時的な低下が見られるものの 80%を上回っている。この結果より、デモンストレーションセルの作動にはめどがついたものと考えられる。

一方、導入当初の試験においては経時劣化が大きく、図 29(b)に示すように 100 時間に満たない段階で水素の発生効率の低下が生じた。水蒸気の長期供給、ガスの取り回しやセルの装置へのセットの方法など、装置・システムのセットアップおよび運用の条件の改善を試みた結果、長期に安定作動が行えるようになった。

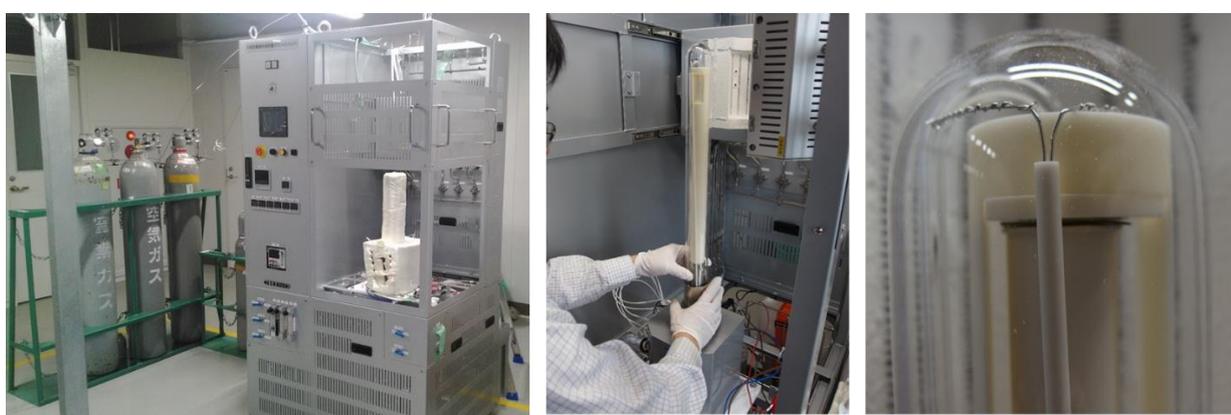


図 28 デモ用ボタンセル水蒸気電解装置

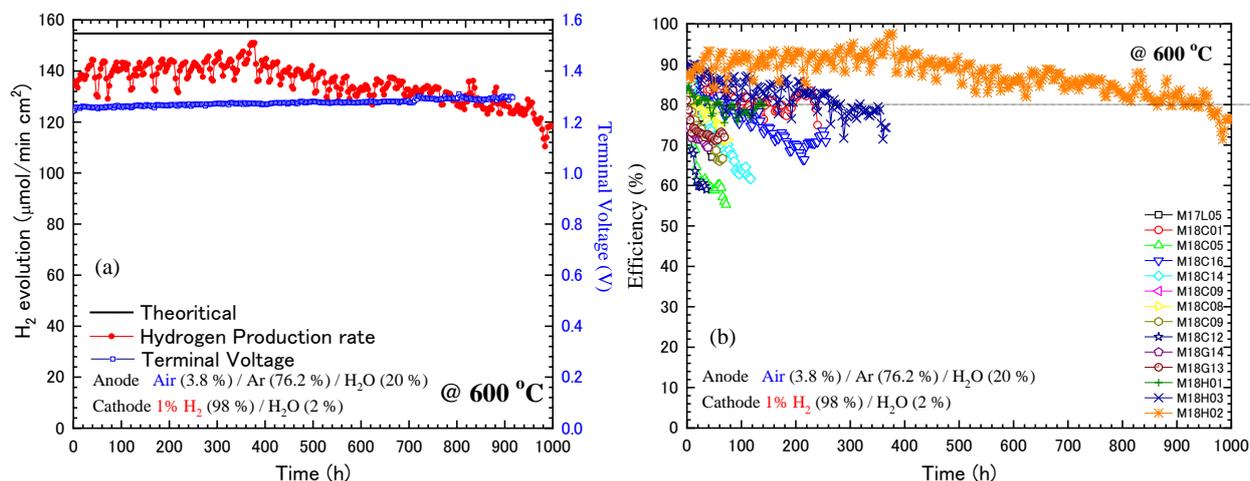


図 29 デモ用ボタンセル水蒸気電解試験結果（電流密度：0.5 A/cm²，作動温度 600°C）：(a)電圧および水素発生速度の経時変化、(b)実施した試行における水素発生効率の経時変化

3-5. まとめ

電解質の開発については、BaZr_{0.44}Ce_{0.36}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZCY(54)_{8/92}) が目標値以上の導電率（1.4×10⁻² S/cm@600°C）および水蒸気中での化学的安定性を有した。水和に伴う化学膨張の観点、すなわち、導電

率当りの化学膨張の点でも検討した中では最も優れており、本材料が水蒸気電解に適した電解質であると結論した。

電極の開発に関しては、水蒸気中での安定性および電極活性、水蒸気電解中の水素発生効率の観点から、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (BLC55) が適したアノード材料であると結論した。

水蒸気電解試験については、カソード基板に NiO/SZCY541 (SZCY541 は $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)、電解質に $\text{BZCY}(54)_{89}2$ 、アノードに BLC55 を選んだ場合に最も電解電圧が低く、電解質膜厚が $12\ \mu\text{m}$ の場合に、 600°C 作動時、 $0.5\ \text{A}/\text{cm}^2$ において $1.48\ \text{V}$ であり、80%を超える水素発生効率を得られた。このときの電極過電圧は約 $0.3\ \text{V}$ であり、電解質過電圧の方が支配的であり、また、電解質を薄くするほど電解電圧が小さくできるという指針を得た。また、 550°C および 500°C での作動時には、水素発生効率の低下が観測され、アノードの性能の不足がその一因であることが示唆された。

デモンストレーション用のボタンセルの水蒸気電解質の運転については、1000 時間の作動において電解電圧の上昇が小さく、かつ、水素の発生効率がほぼ 80%以上であった。

3-6. 今後の課題

水蒸気電解の 600°C における電解電圧は、目標値の $1.4\ \text{V}$ に若干届いておらず、今後、電解質の膜厚を減じることができるセル作製プロセスの検討を要する。 600°C 以下での作動時には、水素発生効率の低下が見られ、その向上に向けたアノード活性の向上の検討を要する。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 2件

1. Leonard, K., Lee, Y.-S., Okuyama, Y., Miyazaki, K., Matsumoto, H., “Influence of dopant levels on the hydration properties of SZCY and BZCY proton conducting ceramics for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (7), pp. 3926-3937 (2017). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.120
2. Kwati Leonard, Yuji Okuyama, Yasuhiro Takamura, Young-Sung Lee, Kuninori Miyazaki, Mariya E. Ivanova, Wilhelm A. Meulenber and Hiroshige Matsumoto, “Efficient intermediate-temperature steam electrolysis with $\text{Y}:\text{SrZrO}_3\text{-SrCeO}_3$ and $\text{Y}:\text{BaZrO}_3\text{-BaCeO}_3$ proton conducting perovskites”, *J. Mater. Chem. A*, 2018,6, 19113-19124. DOI: 10.1039/C8TA04019B

<査読なし (総説等含む)> 4件

1. 松本広重、「プロトン伝導性酸化物材を利用した中温域水蒸気分解による水素製造」、触媒、56巻5号特集、2014.10
2. 『アンモニアを用いた水素エネルギーシステム』(広島大学、小島 由継先生監修、CMC 出版) 第1編 水素・アンモニア製造 「第4章 水蒸気電解」2015年6月8日発行
3. 松本広重、Kwati Leonard、“プロトン伝導性酸化物の開発と中温作動水蒸気電解への応用”、電気化学、86巻、春号、pp.30-34、2018 (3月5日発刊)

4. 松本 広重・宮崎 邦典, Kwati Leonard・Young-Sung Lee・Yi-Hsuan Lee、「プロトン伝導性酸化物セルを用いた水蒸気電解技術」、セラミックス、53(8)、544-547、2018

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内2件、海外9件

1. H. Matsumoto, K. Leonard, 「Intermediate Temperature Steam Electrolysis Using Proton-Conducting Perovskite: Status and Prospects」(invited talk), The 17th international conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-17), September 18, 2014, KIST, Seoul, Korea.
2. 松本広重、「プロトン伝導性酸化物を用いた水蒸気電解による水素製造への挑戦」(招待講演)、日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム、2014年9月11日、鹿児島大学、鹿児島
3. 松本広重、「プロトン伝導性希土類複合酸化物を用いた水蒸気電解による水素製造」、第32回希土類討論会、2015年5月21日、鹿児島(特別講演)
4. H. Matsumoto et al., “Influence of Dopant Levels on the Proton-Conducting Properties of SZCY and BZCY system,” Materials Science & Technology 2015 (MS&T15), 2015年10月8日、コロンバス(米国)(招待講演)
5. Hiroshige Matsumoto, KWATI LEONARD, Young-sung Lee, Yuji Okuyama, Kuninori Miyazaki, “Steam Electrolysis Using Proton-Conducting Perovskite”(招待講演), PRiME 2016, 2016/10/3, Honolulu, USA.
6. Kwati Leonard, Young-Sung Lee, Hiroshige Matsumoto, “Proton Conducting Perovskite and Application to Hydrogen Production via Steam Electrolysis”(招待講演), The 2016 International Conference on Energy, Environment and Material Science, 2016/11/5-7, Rome, Italy.
7. H. Matsumoto, “Proton-Conductor Steam Electrolysis Cell for Hydrogen Production”(招待講演), Chinese Materials Conference 2017, 2017.7.11, Yinchuan city, Ningxia Hui Autonomous Region, China
8. L. Kwati、Y-S. Lee、K. Miyazaki、Y. Okuyama、○H. Matsumoto, “Intermediate-Temperature Steam Electrolysis Using Proton-Conducting Perovskite for Hydrogen Production”(招待講演), International union of materials research society-International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM) 2017, 2017.8.31, Kyoto, Japan
9. Hiroshige Matsumoto, Young-sung Lee, Mariya E. Ivanova, Kwati Leonard, Wendelin Deibert, and Wilhelm A. Meulenberg, “Intermediate temperature steam electrolysis using proton conducting perovskites membrane”, 15th The International Conference on Inorganic Membranes (ICIM2018), 2018.6, Dresden, Germany (基調講演)
10. Hiroshige Matsumoto, Young-sung Lee, Mariya E. Ivanova, Kwati Leonard, Wendelin Deibert, and Wilhelm A. Meulenberg, “Processing Ceramic Proton Conductor Membranes for Intermediate Temperature Steam Electrolysis”(招待講演), Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy (MCARE) 2018, 2018年8月, Sheraton Vancouver Wall Centre Hotel, Vancouver, BC Canada
11. Kwati Leonard, Young-sung Lee, Issei Okuzaki, Hiroshige Matsumoto, “Intermediate Temperature Steam Electrolysis using BZCY and SZCY Proton Conducting Perovskites”(招待講演), 19th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-19), 2018年9月, Stoweflake Conference Center (Stowe, Vermont, USA)

<口頭発表> 国内4件、海外5件

1. H. Matsumoto, "Proton-Conducting Oxides for Fuel Cells and Steam Electrolysis", 7th German-Italian-Japanese meeting of Electrochemist (7th GIJME), 2014年6月16日, 千葉
2. 宮地祥昂、Young-Sung Lee、Leonard Kwati、松本 広重、「BaCeO₃-LaMO₃ (M=Sc, Y)系酸化物のプロトン伝導性」、日本セラミックス協会 2015年 年会、2015年3月19日、岡山
3. K. Leonard, Y. Okuyama, Y.S. Lee, H. Matsumoto, The Influence of Dopant Levels on the Hydration Properties of SZCY and BZCY Proton Conducting Ceramics for Hydrogen Production, 20th International conference on Solid State Ionics, 14-19, June 2015.
4. 宮地祥昂・Young-Sung Lee・Leonard Kwati・松本広重、「(La,Ba)(Ce,Sc)O₃系酸化物のプロトン伝導性」、第54回セラミックス基礎科学討論会、1C14、2016年1月7日、佐賀
5. L. Kwati, Y. Lee, Y. Okuyama, K. Miyazaki, H. Matsumoto, , "Proton conduction properties of BZCY and SZCY perovskites type oxides; addressing the effect of dopant levels and proton content" , The 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18), September 20, Oslo, Norway
6. Kwati Leonard, Young-Sung Lee, Hiroshige Matsumoto, "Proton Conducting Perovskite for Hydrogen Production via Steam Electrolysis", The 8th Japanese-German-Italian Meeting of Electrochemists, 2016/12/2-4, Chiba, Japan.
7. Leonard Kwati, Young-Sung Lee, Hiroshige Matsumoto, Yuji Okuyama, "Influence of transition metal inter diffusion on proton-conduction and electrode activity of perovskites", The 8th Japanese-German-Italian Meeting of Electrochemists, 2016/12/2-4, Chiba, Japan.
8. 奥崎 一誠, Young Sung Lee, Kwati Leonard, 松本広重, "プロトン伝導性酸化物の化学膨張に伴う割れ発生と新規焼成プロセスの提案", 公益社団法人電気化学会第85回大会、2018年3月9日、東京理科大学
9. Issei Okuzaki, Young Sung Lee, Kwati Leonard, Hiroshige Matsumoto, "Heating-Cooling Procedure to Avoid Mechanical Failure of Proton-Conducting Ceramics", 19th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-19), 2018年9月, Stoweflake Conference Center (Stowe, Vermont, USA)

<ポスター発表> 国内0件、海外3件

1. Y. Lee, H. Matsumoto, L. Kwati and Y. Okuyama, "Impact of transition metal contaminant on the ionic properties of (Ba,Sr)(Ce,Zr)_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} proton conductors", The 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18), September 19, Oslo, Norway
2. Young-sung Lee, KWATI LEONARD, Yuji Okuyama, Hiroshige Matsumoto, "A study of transition metal doping on the electrical properties of perovskite type proton conductor", PRiME 2016, 2016/10/5, Honolulu, USA
3. KWATI LEONARD, Young-sung Lee, Yuji Okuyama, Kuninori Miyazaki, Hiroshige Matsumoto, "Proton Conduction Properties of BZCY and SZCY Perovskites Type Oxides; Addressing the Effect of Dopant Levels and Proton Content, PRiME 2016, 2016/10/3, Honolulu, USA.

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内3件、海外0件

1. Hiroshige Matsumoto, “Steam Electrolysis for Hydrogen Production Using Proton-Conducting Perovskites”, Workshop on “Solar to Hydrogen” Between South Africa and SIP Energy Carriers-Japan, 2016.2.27, Tokyo
2. 松本広重、「高温プロトン伝導体を用いた水蒸気電解による水素製造技術について」、燃料電池・FCH部会 第252回定例研究会、2018年7月13日、大阪科学技術センター
3. 松本広重、「水蒸気電解への適用から見たプロトン伝導性セラミックスの特性と課題」、第71回固体イオニクス研究会：「プロトニックセラミックスの最前線」2018年9月28日、京都大学

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表

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2016-27325	電気化学セル用電極及び電気化学セル	2016年2月16日	国立大学法人九州大学
2				
3				
4				
5				
6				
7				

6. 参考文献

- [1] H. Matsumoto, T. Sakai, Y. Okuyama, Pure and Applied Chemistry, 85, (2013) 427-435.
- [2] 松本広重、マテリアルインテグレーション, 18, 5 (2005); 希土類の材料技術ハンドブック(監修：足立吟也), 第4章、2節) (2008).
- [3] K. Nomura, S. Tanase, Solid State Ionics, 98, 229 (1997).
- [4] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enokita, T. Ishihara, Electrochem. Solid-State Lett., 10 (2007) B77-B80.