

# 硫黄サイクルハイブリッド水素製造電解電極適用に向けた電子導電性セラミックスの基礎的検討

河村浩孝\*、森昌史\*、魚谷正樹\*\*

\* (財)電力中央研究所 材料科学研究所

240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1

\*\* (財)電力中央研究所 原子力技術研究所

201-8511 東京都狹江市岩戸北 2-11-1

## Basic Study of Application of Electronic Conductive Ceramic Anode to Sulfur-based Hybrid Hydrogen Production

Hiroataka Kawamura\*, Masashi Mori\* and Masaki Uotani\*\*

\* Central Research Institute of Electric Power Industry, Materials Science Research Laboratory

2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken 240-0196

\*\* Central Research Institute of Electric Power Industry, Nuclear Technology Research Laboratory

2-11-1 Iwatokita, Komae-shi, Tokyo 201-8511

A sulfur-based hybrid cycle for electrolysis in a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution and thermal decomposition in high temperature gas-cooled reactor is considered to be a large hydrogen producing process with high efficiency. The electrodes of the electrolysis must satisfy the following requirements ; (1) high corrosion resistance under electrolysis condition, (2) high electrical conductivity, and (3) low anodic overpotentials for proton reduction. In this paper, an application of electronic conductive ceramics, non-stoichiometric  $\text{RE}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  pyrochlores (RE : rare earth metal) and B-site doped and non-stoichiometric  $\text{RE}_{2-x}\text{Ti}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{7-\delta}$  pyrochlores (M : transition metal), to the substitute anodes for platinum group material was investigated from the viewpoint of corrosion resistance in the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution and electrical conductivity at 353K.

**Key words:** hydrogen production, sulfur-based hybrid cycle, electrolysis, anode material, electronic conductive ceramics

### 1. 緒言

1977年、大型の超高温ガス冷却炉により供給される熱と電気を有効利用した硫黄サイクルハイブリッド水素製造プラントの概念設計が米国 Westinghouse 社から発表された[1]。図1に本水素製造法の反応構成を示す。本プラントの水素製造量は  $42.2 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  で、水素製造効率は約45%と試算されている[1]。

ハイブリッド水素製造法には、Ispra Mark-13 と呼ばれる臭素サイクルハイブリッド法、Hallett Air Products 1965 と呼ばれる塩素サイクルハイブリッド法等がある

が、前者は反応過程が多くプロセスが複雑であること[2]、後者は理論電解電圧が1.36Vと水の電解電圧より大きく、効率的な水素製造法としての魅力は小さい[3]。これに対し、硫黄サイクルハイブリッド水素製造は、理論電解電圧が0.17Vと水(同1.23V)の1/7と極めて小さい上、他のシステムと比較してプロセスが単純であることが特徴である[1,4-6]。

これまで、電気分解槽の陰極(水素発生極)には炭素系材料、陽極(硫酸極)には白金族材料の使用が考えられてきた[1]。燃料電池自動車の空気極にも多量の白金の使用が見込まれていることから、水素エネルギー社会の本格普及、

ならびに本水素製造法の実現には、高耐食性、高導電性、低過電圧を有する白金代替用陽極材料の開発が不可欠である。本水素製造法の電気分解環境として、353Kの50重量(wt)%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液が最も電解効率が良いとされている。しかしながら、同水溶液中で高耐食性を維持できる金属材料はTaやTi等に限定されている。そこで筆者らは、導電性セラミックスに着目した。

本報では、研究の第一段階として、353Kの50wt%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中におけるパイロクロア型(化学式:A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)およびペロブスカイト型(化学式:ABO<sub>3</sub>)構造を有する非導電性セラミックス材料の耐硫酸性を調べ、電解環境中でも溶解度の低いBサイト元素を抽出した。

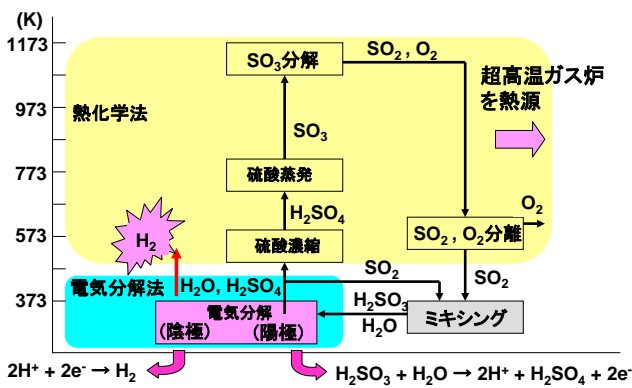


図1. 硫黄サイクルハイブリッド法の反応構成

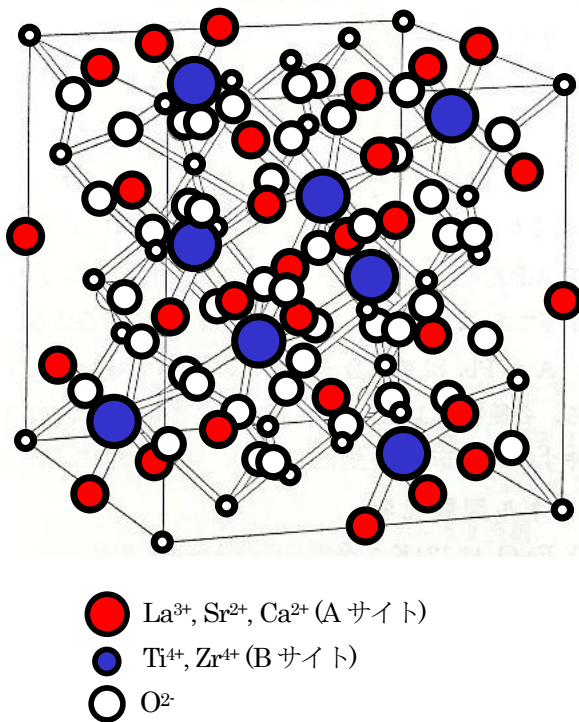


図2. パイロクロアの結晶構造

その結果を基に、チタン系パイロクロア(RE<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物、RE:希土類元素、RE<sub>2-x</sub>Ti<sub>2-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>7-δ</sub>、M:遷移金属)の適用可能性を検討することとし、この材料に導電性を発現させるため還元処理を行い、導電性と耐硫酸性を調べた。

## 2. 実験方法

出発物質にRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)等の希土類酸化物、ならびに遷移金属酸化物(99.9%)を所定比で混合し、1,473K、10時間で仮焼後、粉碎した。ペレットに加圧成型し1,773K、10時間で焼結後、1,473Kで1時間水素還元処理を行い、粉末X線回折(XRD)測定(Mac Science, M18XHF<sup>22</sup>)により同定した。酸素欠損量は水素中でTG測定(Mac Science, TG-DTA-5000S)、導電率は353Kの不活性ガス中で直流四端子法を用いて測定した。耐食性は電解環境である353K、50wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中に最大1,000時間浸漬し、重量変化量ならびに試験水溶液のICP-MS分析による溶解成分量から評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 高耐硫酸性セラミックス材料の抽出

353Kの50wt%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中におけるパイロクロア型(化学式:A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)およびペロブスカイト型(化学式:ABO<sub>3</sub>)構造を有する導電性セラミックス材料の耐硫酸性を調べた結果を図3に示す。電解環境中でも溶解度の

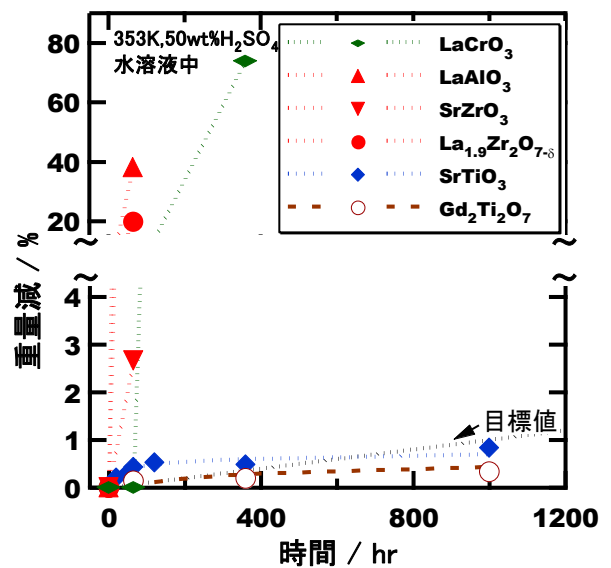


図3. 導電性セラミックスの耐硫酸性評価

低い B サイト元素は Ti で、チタン系パイロクロア ( $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  系酸化物、RE:希土類元素)が最も耐硫酸性に優れることが判った。

### 3.2 パイロクロアの還元処理

3d 電子を有していない  $\text{Ti}^{4+}$ を含む  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系酸化物は室温付近では絶縁体であるが、高温・還元雰囲気中では酸素を放出し、 $\text{Ti}^{4+}$ の一部が  $\text{Ti}^{3+}$ に還元され、電子導電性が発現する[7]。そこで、 $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ を水素中、1,273K, 1時間還元処理をし、電子伝導性の発現を検討した。その結果、定比組成の  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は高温の還元中では酸素放出し、酸素空孔を形成するものの、冷却過程で酸素を再び吸収し、 $\text{Ti}^{3+}$ は  $\text{Ti}^{4+}$ に再酸化され、室温近傍では電子導電性をほとんど示さないことが判った。

### 3.3 パイロクロアの A サイト不定比性

パイロクロア形構造は、A サイトが少ない不定比組成でも欠損パイロクロア形構造として安定に存在し、酸化物イオンの固体中拡散も 50%以上小さく、還元処理の冷却工程で  $\text{Ti}^{3+}$ が  $\text{Ti}^{4+}$ に再酸化される現象も抑制される。このため、導電性発現手法として、 $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の A サイトの不定比組成を検討した。

図 4(a)および(b)に  $\text{Sm}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ の XRD パターンと格子体積変化を一例として示す。 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は立方晶系パイロクロア形構造であり、a 軸=10.2359(3)Å、格子体積  $V=1072.45\text{Å}^3$ 、単位格子数  $Z=8$ であった。Nd より大きなイオン半径を有する RE 元素は、全て立方晶系パイロクロア形構造を示すことが判った。A サイト欠損量の増加に従い、格子体積は小さくなる傾向があった。 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ では  $x>0.5$  のとき、 $\text{TiO}_2$ を示すピークが現れたことから、 $0\leq x<0.5$  のとき単一相の A サイト欠損形パイロクロア形構造が形成されることが判った。しかしながら、A サイト欠損量の増加とともに 111 面の XRD ピークが小さくなっていることから、局所的にホタル石型構造になっていると推測される。

図 5(a)および(b)に  $\text{La}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ の XRD パターンと単位格子体積変化を一例として示す。 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は単斜晶系パイロクロア形構造であり、a 軸=13.016(1)Å、b 軸=5.5478(8)Å、c 軸=7.810(1)Å、 $\beta=98.61(1)^\circ$ 、格子体積  $V=557.61\text{Å}^3$ 、単位格子数  $Z=4$ であった。この系では A サイト欠損量に対して格子体積の変化はほとんどなく、 $x=0.05$  のとき、2次成分として  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相が観察され、A サイト欠損量は 0.05 未満であることが判った。A サイト

元素が Pr と Nd の場合も単斜晶系であり、A サイト欠損量はそれぞれ  $x<0.1$ 、 $x<0.2$  未満であることが判った。

図 6 に Ti 系パイロクロアにおける A サイトのイオン半径と A サイト欠損量の関係を示す。この図から、A サイト欠損量は A サイト元素のイオン半径に依存し、Sm 元素が最も多く、Sm 元素のイオン半径から離れるに従い、A サイト欠損量が少なくなることが判った。

### 3.4 A サイト欠損形パイロクロアの酸素空孔量

水素中における  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7.8}$ の TG 測定結果を図 7 に示す。523K から酸素空孔の生成が始まり、温度が上昇するに従い、酸素空孔が増加することが判る。定比組成のパイロクロアに関しては冷却過程で酸素の吸収に相当する重量増加現象が観察されるものの、A サイト欠損形パイロクロアでは重量変化を示しておらず、室温まで酸素空孔を安定に形成していることが判る。これより、A サイト不定比性を有した  $\text{RE}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ は冷却過程で酸素を吸収せず、多くの酸素欠損を残すことができることが判った。

### 3.5 パイロクロア形構造への B サイト置換

パイロクロア形構造では、B サイト元素が 6 個の酸素イオンに囲まれた八面体が隅をつらなる酸素—B イオン—酸素—B イオンの鎖が走っており、B サイトイオンと酸素イオンの間で共有結合が生じている。そのため、この共有結合を形成する B サイト元素は導電機構に大きな影響を与え、導電率向上には B サイトへの異種金属元素の置換が有効な手段の一つであると成り得るが、パイロクロア形構造中で第一遷移金属元素が Ti 以外に安定に存在するという報告例はない。そこで、 $\text{Gd}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ を基本組成とし、A サイト不定比組成領域ではパイロクロア形構造の結晶格子が小さくなることを利用して第一遷移金属元素の B サイト部分置換を試みた。

図 8(a)および(b)に  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ti}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7.8}$ の XRD パターンと格子体積変化を示す。A サイトの欠損量が増加するとともに、 $\text{Gd}(\text{Co},\text{Ti})\text{O}_3$ に関係すると考えられるピークが小さくなり、 $\text{Gd}_{1.72}\text{Ti}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7.8}$ が立方晶系パイロクロア単一相 (a 軸=10.1683(3)Å、格子体積  $V=1051.34\text{Å}^3$ 、単位格子数  $Z=8$ )を示すことが判る。また、Co 置換量の増加とともにパイロクロアの格子定数が大きくなることが判る。本結果から、Co 置換は 20mol%程度まで可能なことが判った。

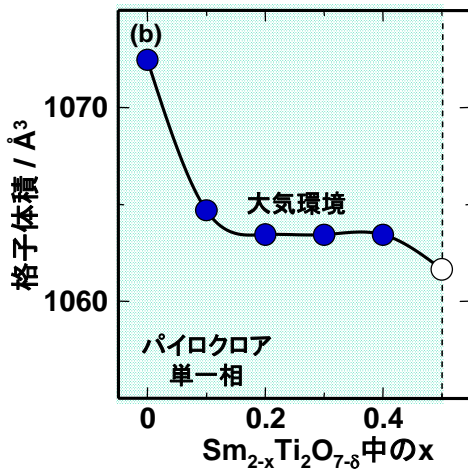
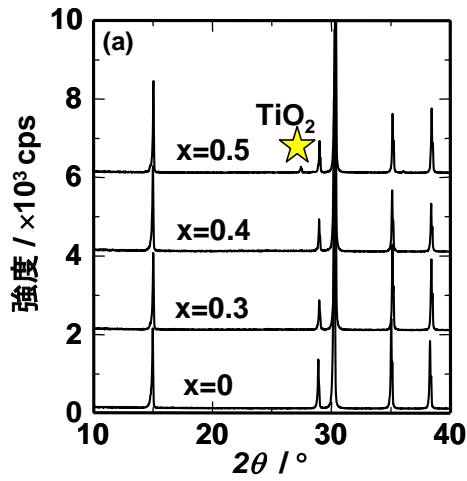


図4.  $\text{Sm}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  の XRD パターンおよび格子体積と A サイト欠損量との関係

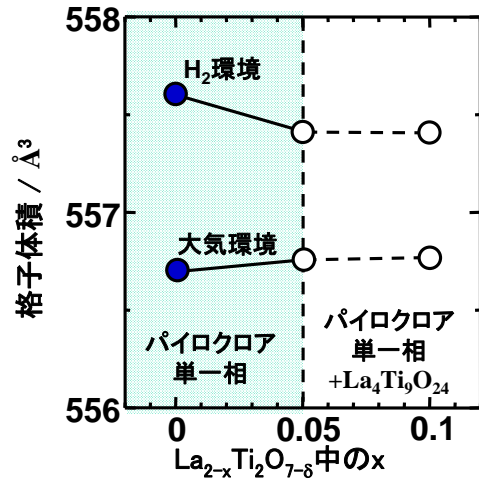
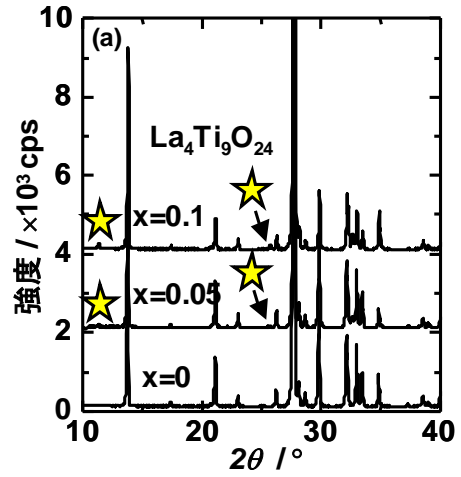


図5.  $\text{La}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  の XRD パターンおよび格子体積と A サイト欠損量との関係

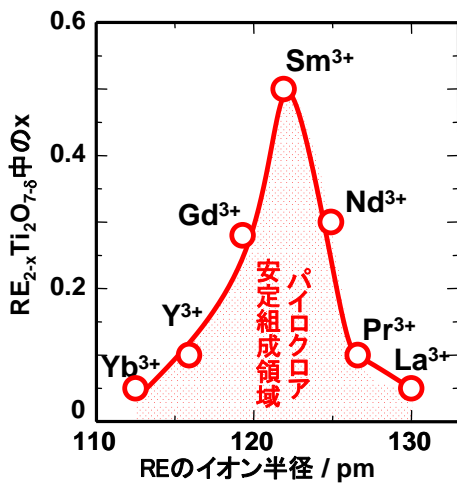


図6.  $\text{RE}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  の A サイト欠損量と A サイトイオン半径との関係

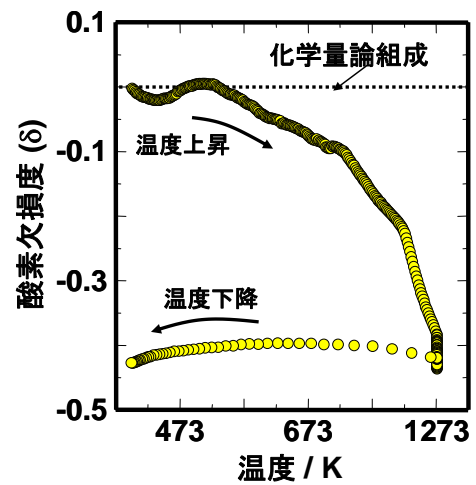


図7. TG 測定結果の一例

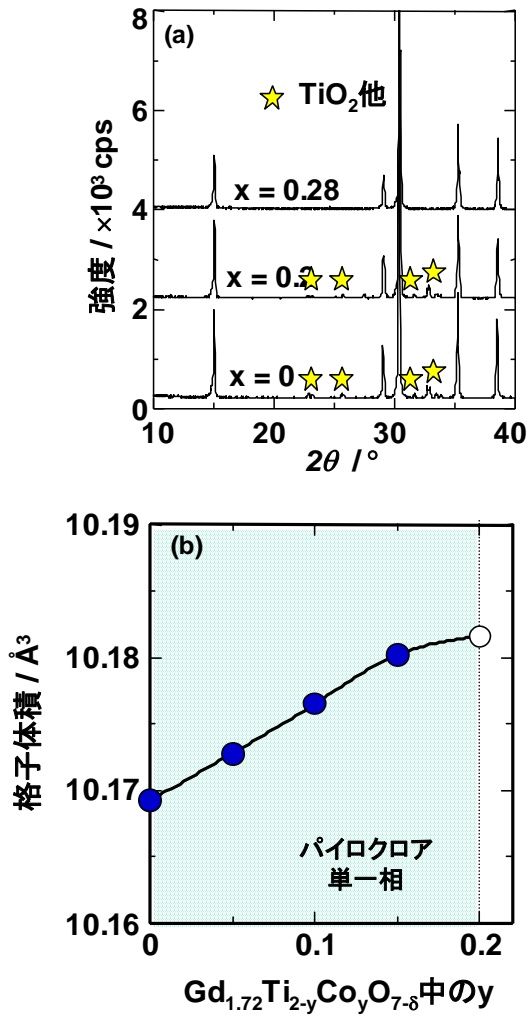


図8.  $Gd_{1.72}Ti_{2-y}Co_yO_{7.8}$  のXRD スペクトルおよび格子体積とAサイト欠損量との関係

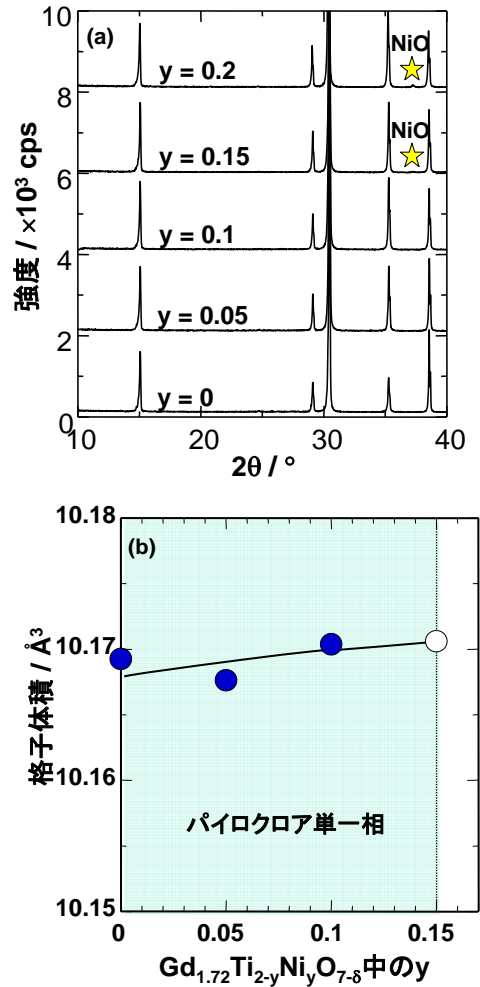


図9.  $Gd_{1.72}Ti_{2-y}Ni_yO_{7.8}$  のXRD スペクトルおよび格子体積とAサイト欠損量との関係

図9(a)および(b)に  $Gd_{2-x}Ti_{2-y}Ni_yO_{7.8}$  のXRDパターンと格子体積変化を示す。Ni置換量が増加するとともに、NiOのピークが小さくなり、 $Gd_{1.72}Ti_{1.9}Ni_{0.1}O_{7.8}$ が立方晶系パイロクロア単一相(a軸=10.1704(3) $\text{\AA}$ 、格子体積 $V=1052.00\text{\AA}^3$ 、単位格子数 $Z=8$ )を示すことが判る。また、Ni置換量の増加とともにパイロクロアの格子定数が大きくなることが判る。この結果、 $0 \leq x < 0.15$  のとき、 $Gd_{1.72}Ti_{2-y}Ni_yO_{7.8}$ の単一相が形成されることが判った。また、CoやNi以外にもCr、Mn、Feによる部分置換が可能で、 $Gd_{2-x}Ti_{2-y}M_yO_{7.8}$  ( $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )がパイロクロア単一相を形成できることを見出した。

### 3.6 導電率測定

図10に353Kにおける $RE_{2-x}Ti_2O_{7.8}$ および $Gd_{2-x}Ti_{1.9}Ni_{0.1}O_{7.8}$ の導電率測定結果を示す。 $RE_2Ti_2O_{7.8}$ は絶縁体であるが、Aサイトの不定比化に加え還元処理に

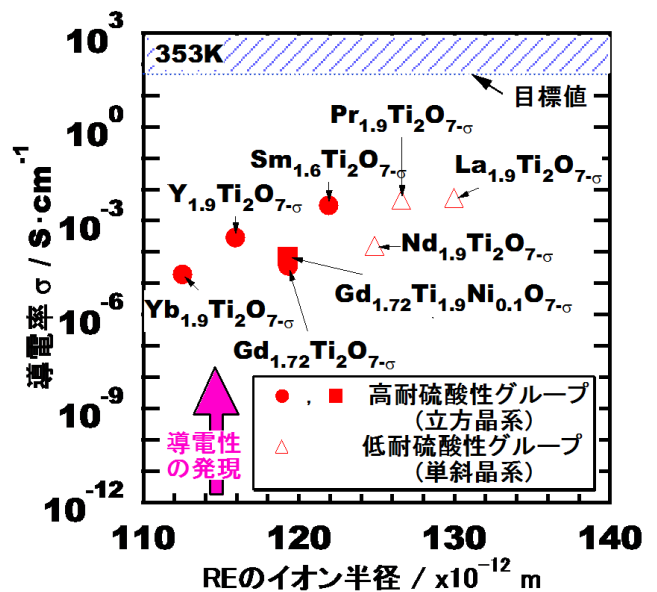


図10. 導電率とAサイトイオン半径との関係

より発現した  $Ti^{3+}$  イオンの効果により、試料は  $10^5 \sim 10^2 S \cdot cm^{-1}$  の導電率を示すことが判った。一方、B サイト置換した  $Gd_{2-x}Ti_{1.9}Ni_{0.1}O_{7-\delta}$  の導電率は  $10^4 S \cdot cm^{-1}$  程度であり、僅かではあるが B サイト置換効果があった。

3.7 耐硫酸性評価

電気分解環境下の温度条件の各種パイロクロアの浸漬実験を検討した結果を図 11 にまとめる。図中の目標値(点線)は、腐食速度  $100\mu m/year$  を示す。

この結果、 $Y_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Yb_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Sm_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}(0.1 \leq x \leq 0.4)$ 、 $Gd_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}(0 \leq x \leq 0.28)$ 、および  $Gd_{1.72}Ti_{2-y}MyO_{7-\delta}$  ( $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) の溶解度は 1000 時間浸漬後も 0.5 wt% 以下であり、耐硫酸性に優れることが判った。また、図 12 に示す ICP-MS 分析の結果、Ti の溶解量は、浸漬時間が 65 時間の場合と 360 時間以上の場合とで大差がなかったことから、Ti は浸漬初期に微量に溶解するものの、その後溶解し難いことが判った。また、高耐食性を示したパイロクロアはいずれも立方晶系( $Yb_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Y_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Gd_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Sm_{1.6}Ti_2O_{7-\delta}$ ) であり、単斜晶系( $La_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Pr_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Nd_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ ) は低い耐食性を示した。

導電性セラミックス単体を本水素製造法の陽極として利用し、高い水素製造効率を得るには、導電率を金属の導電率と同レベルの  $10^3 S \cdot cm^{-1}$  程度まで向上させる必要がある。導電性を持たせるため A サイトを不定比化または B サイトの部分置換を行い、かつ還元処理により酸素を欠損させた  $RE_2Ti_2O_7$  の導電率が  $10^5 \sim 10^2 S \cdot cm^{-1}$  程度であったものの、電気分解環境中での耐食性は 1,000 時間まで維持されることから、A サイト元素の選択に加え、A サイトの不定比化や B サイトの部分置換と水素還元法を併用する新技法を採用することにより、陽極の作製指針を得た。

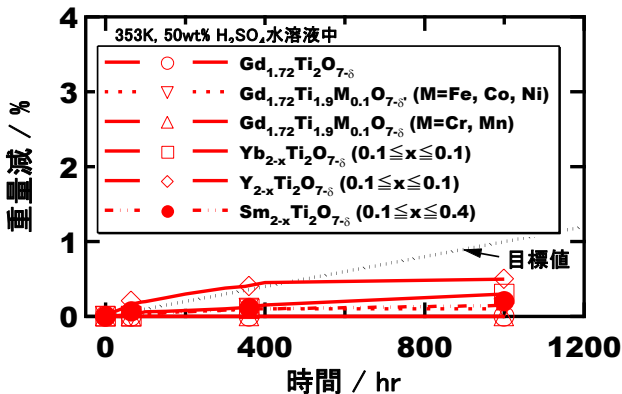


図 11. 導電性パイロクロアの耐硫酸性評価結果

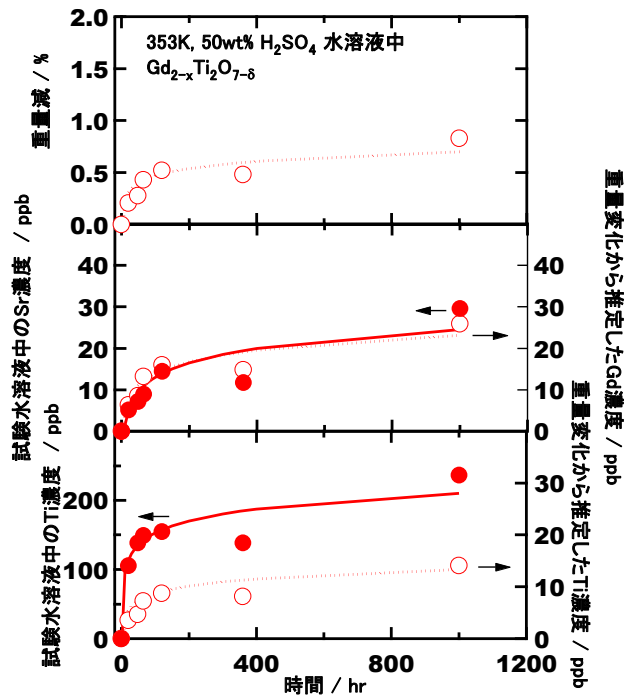


図 12. ICP-MS 分析結果と重量測定結果との比較

4. まとめ

パイロクロア形  $RE_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}$  ( $RE$ :希土類元素) の硫黄ハイブリッド水素製造用電気分解用電極への適用可能性について、導電性および耐食性の観点から検討し、以下の知見を得た。

- (1)  $RE_2Ti_2O_7$  の A サイト不定比化した結果、 $RE_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}$  は冷却過程で酸素吸収をほとんど示さず、作動温度条件下でも  $Ti^{3+}$  を安定に存在でき、 $10^5 \sim 10^2 S \cdot cm^{-1}$  の導電率が得られることが判った。導電率は、A サイトイオン半径の増大に従い、増加する傾向にあることが判った。
- (2) A サイト不定比化によるパイロクロアの結晶格子が小さくなる現象を利用し、第一遷移金属元素の B サイト部分置換を試みた結果、パイロクロア形構造を有する  $Gd_{2-x}Ti_{2-y}MyO_{7-\delta}$  ( $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) が  $0 \leq x \leq 0.28$  の領域で作製可能であり、還元処理後  $10^5 \sim 10^2 S \cdot cm^{-1}$  の導電率が得られることが判った。
- (3)  $Y_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Yb_{1.9}Ti_2O_{7-\delta}$ 、 $Sm_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}(0.1 \leq x \leq 0.4)$ 、 $Gd_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}(0 \leq x \leq 0.28)$ 、および  $Gd_{1.72}Ti_{2-y}MyO_{7-\delta}$  ( $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) の溶解度は 1000h 浸漬後も 0.5wt% 以下であり、耐硫酸性に優れることが判った。

## 参考文献

1. L.E.Brecher, S.Spewock, and C.J.Warde, "The Westinghouse Sulfur Cycle for the Thermochemical Decomposition of Water", *Int. J. Hydrogen Energy*, **2**, 7 (1977).
2. C.Marchetti, "Hydrogen and Energy", *Chemical Economy & Engineering Review*, 5, 7, No.1 (1973).
3. L.C.Brown, J.F.Funk, S.K.Showalter, "High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Power", GA-A23451 (2000).
4. B.D.Struck, R.Junginger, D.Boltersdorf and J.Gehrmann, "The Anodic Oxidation of Sulfur Dioxide in the Sulfuric Acid Hybrid Cycle", *Int. J. Hydrogen Energy*; Vol.5, 487 (1980).
5. P.W.T.Lu and R.L.Ammon, "Development Status of Electrolysis Technology for the Sulfur Cycle Hydrogen Production Process", *Proceeding of the 3<sup>rd</sup> World Hydrogen Energy Conference*, Tokyo, 439 (1980).
6. B.D.Struck, H.Neumeister, B. Dujka and U.Siebert, "Electric Cell for the Sulphuric Acid Hybrid Cycle", *Proceeding of the 4<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference*, California, 487 (1982).
7. M. Mori G.A. Tompsett, N.M.Sammes, E. Suda and Y. Takeda, *Solid State Ionics* **158**, 79 (2003).