

硫黄ハイブリッド水素製造法用電極の電気化学特性 —パラジウムをコーティングした導電性セラミックスの開発—

河村浩孝*、楮松竹*、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

Electrochemical Properties of Ceramic Electrodes for Sulfur-based Hybrid Cycle – Development of Pd-coated Electronic Conductive Ceramics–

Hiroataka Kawamura*, Song-Zhu Chu, 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

Sulfur-based hybrid cycle (SHC) process has been attracted much attention as a mass production process of hydrogen, which consists of an electrolysis step, $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (353 K), and a thermal decomposition step, $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ (1123 K). To achieve high efficiency for hydrogen evolution, a development of the electrode materials with high corrosion resistance, high electrical conductivity and low anodic over-potential is a key technology for the electrolysis in H_2SO_4 solutions.

We found that some kinds of A-site deficient Ti-based pyrochlores ($\text{A}^{3+}_2\text{Ti}^{4+}_2\text{O}_7$) showed high corrosion resistance in a 50 wt% H_2SO_4 solution at the operating temperature. Also, it was revealed that the electronic conductive ceramics had good electrical conductivity of 1 S/cm.

In this paper, we measured the electrical conductivity and corrosion resistance of perovskites ($\text{A}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$), such as $\text{Gd}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3+\delta}$, in a 50 wt% H_2SO_4 solution at the operating temperature, and tried to coat Pd particles on the electronic conductive ceramics by electroless deposition technique in order to apply some catalytic property to the ceramics and measured the electrochemical properties of the Pd-coated electronic conductive ceramics.

Key words: Hydrogen production, Sulfur-based hybrid cycle, Electrolysis, Electronic conductive ceramics, Electroless deposition

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)%硫酸(H₂SO₄)水溶液が電解効率の良い条件のひとつとされている[1]。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 Ti 等に限定されている。そこで筆者らは、白金代替電極材料として電子導電性セラミックスに着目し、電解環境中で高耐食性を有する Ti 系パイロクロア型(化学式:A₂B₂O₇)酸化物の適用可能性を検討した。耐食性維持手法および導電性発現手法を検討した結果、A サイトの元素選択および欠損により導電性と高耐食性を有する A サイト欠損型複合酸化物(RE_{2-x}Ti₂O_{7-δ}、RE:希土類元素)を開発した[7]。

本報では、ペロブスカイト型(化学式:ABO₃)酸化物の適用可能性も検討するため、A サイト欠損と A および B サイトの部分置換による耐食性維持手法および導電性発現手法を検討した。また、これら材料に触媒能を付与させるため、無電解めっき法によりパラジウム(Pd)をコーティングする技術を検討するとともに、298K の 50wt%H₂SO₄水溶液中において、Pd を被覆した複合材料の電気化学特性を調べた。

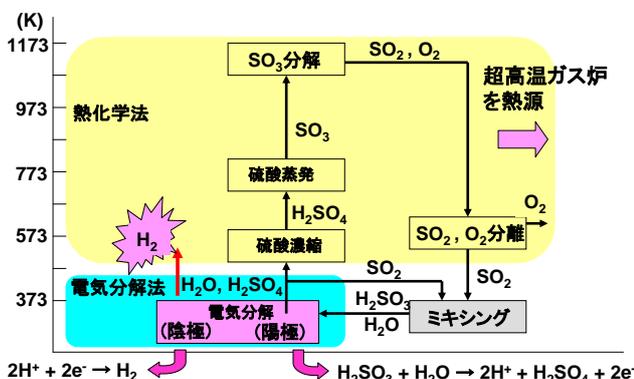


図 1. 硫黄サイクルハイブリッド法の反応構成

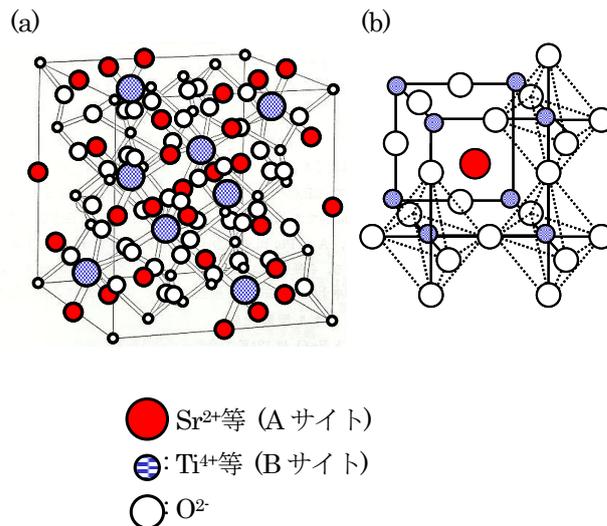


図 2. (a)パイロクロアおよび(b)ペロブスカイトの結晶構造

2. 実験方法

2.1 供試材

前報[7]で作製したパイロクロア型チタン酸化物導電性セラミックスのうち、特に高い導電率と耐食性を有する Gd_{2-x}TiO_{7-δ}、および本研究で新たに作製したペロブスカイト型の Sr_{0.8}La_{0.2}TiO_{3+δ} と Sr_{0.9}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+δ}を用い、その表面に Pd の微粒子薄膜層を無電解めっきにより被覆した。また、比較材として、絶縁体であるが高耐食性を示した[7]ペロブスカイト型の SrTiO₃も供試した。電極サイズは、5~10×5w×2~4t mm とした。

Sr_{0.8}La_{0.2}TiO_{3+δ} および Sr_{0.9}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+δ}は、出発物質に希土類酸化物(La₂O₃、高純度化学製、99.9%、1,773K、1 時間仮焼)、TiO₂(高純度化学製、99.9%、1,473K、4 時間仮焼)、と B サイト置換元素(Nb)の酸化物(NbO、高純度化学製、99.9%)を所定比で混合し、1,773~1,873K で 6~10 時間仮焼後、粉碎した。ペレットに加圧成型し、1,773K で 10 時間焼結後、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, M18XHF²²)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% H₂SO₄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。

2.2 複合触媒電極の作製プロセス

無電解めっき法により Pd 微粒子を被覆するプロセスを図3に示す。各ステップの詳細は、下記のとおり。

(i) 脱脂処理と酸性化処理：

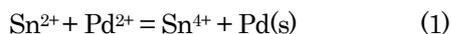
電子伝導性セラミックスの脱脂処理として、アセトン中で超音波洗浄を10分間行った。その後、常温の10 wt% 塩酸水溶液中に10分間浸漬させ、表面を酸性化処理した。

(ii) 活性化処理 I—感受化処理：

室温の塩化スズ水溶液(25 g/L SnCl₂ + 50 mL HCl)中に脱脂および酸性化処理した電子伝導性セラミックスを3~10分間(このうち、超音波洗浄処理は1分間実施)浸漬することにより、Sn²⁺イオンを基材表面に吸着させた。

(iii) 活性化処理 II—触媒処理：

室温の塩化パラジウム水溶液(4 g/L PdCl₂ + 20 mL HCl)中に電子伝導性セラミックスを3~10分間(このうち、超音波洗浄処理は1分間実施)浸漬し、(1)式に示す置換反応により、Pd コロイドを基材表面に析出させ、無電解めっき反応に必要な触媒活性を付与した。



(iv) 無電解 Pd めっき

めっき浴には、主塩に0.01 mol/LのPdCl₂を、還元剤に0.05~0.2 mol/Lの次亜りん酸ナトリウムを、pH 緩和剤に0.27 mol/Lの酢酸ナトリウムを、錯化剤に0.08 mol/Lのエチレンジアミンを、添加剤に50mg/Lのチオ酢酸を用いた。pH 6~9, 40~60°Cで数秒から数分間浸漬させることにより、Pd 微粒子層をチタン酸化物セラミックス表面に被覆した。

2.3 複合電極の微細構造解析と化学組成分析

Pd 微粒子層の表面状態および微細構造をフィールドエミッション型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)観察(日立(株)製 S-4300SE/N)、粉末 X 線回折(XRD)測定(Mac Science, M18XHF²²)、電子プローブ微小部分(EPMA)分析(日本電子(株)製 JXA8621MX)、エネルギー分散型 X 線(EDX)分析(EDAX(株)製 PV7747/36ME)を用いて調べた。なお、FE-SEM 観察は加速電圧 25kV、XRD 測定は Cu を X 線ターゲット、管球電圧 50kV、管球電流 300mA として行った。

Pd をコートした導電性セラミックスの電気化学測定は、サイクリックボルタンメトリーを用い、298 K, 50 wt% H₂SO₄水溶液中で調べた。

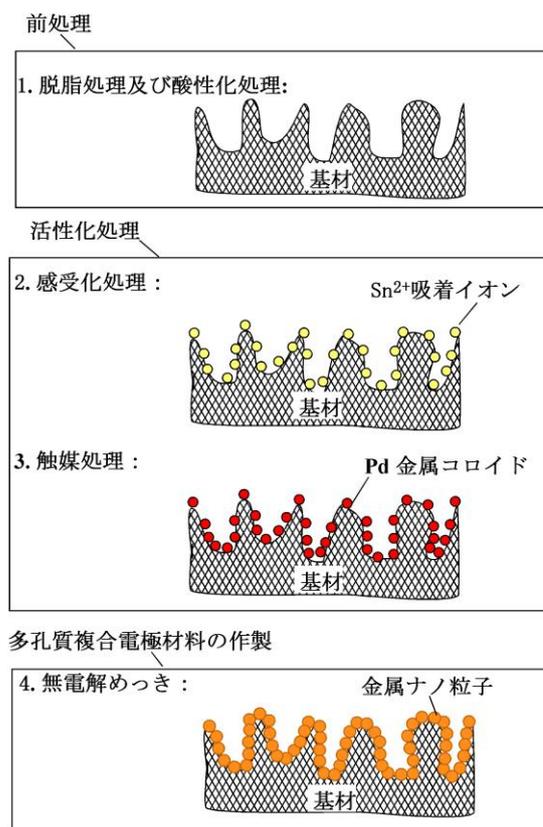


図3. Pd/セラミックス複合電極の作製プロセス

3. 実験結果および考察

3.1 ペロブスカイト型チタン酸化物導電性セラミックスの結晶構造

3.1.1 Sr_{1-2z}La_{2z}Ti_{0.95}の結晶構造

SrTiO₃中のTiイオンは+4価であり、最外殻のd軌道に電子を有していない。絶縁体であるSrTiO₃に導電性を発現させるためには、(a)還元処理によるTi³⁺の形成、(b)異種金属の置換等の手法が考えられる。そこで、+2価のSrに+3価のLaを置換することによりペロブスカイト中に過剰な酸素を導入し、その後還元処理を行い、過剰酸素を放出しTi³⁺を安定化する手法を検討した。

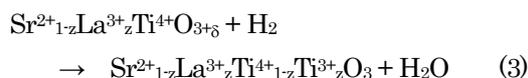


図4および図5にSr_{1-2z}La_{2z}TiO_{3+3z}(0 ≤ z ≤ 0.3)のXRD測定結果および回折結果から得られた格子体積とLa置換量(z)との関係をそれぞれ示す。図4より、z=0.3のとき

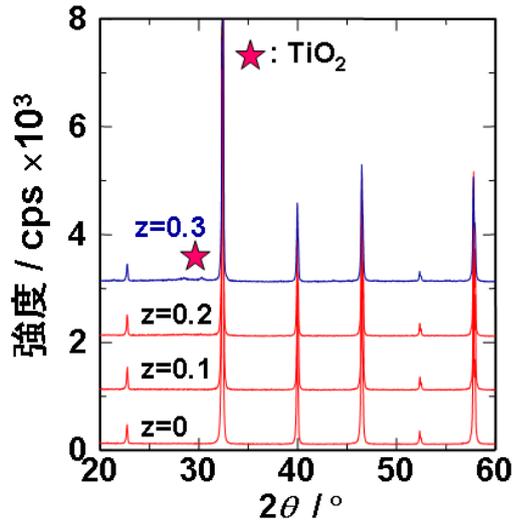


図4 $Sr_{1-z}La_zTiO_{3+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.3$)のX線回折パターン

TiO_2 のピークが観察されること、図5より、格子体積はLaの置換量に依存せず、 $0 \leq z < 0.3$ においてペロブスカイト単一相を形成し、立方晶系であることが判った。

水素還元雰囲気下における $Sr_{1-z}La_zTiO_{3+\delta}$ 中の過剰酸素量(δ)の変化の一例を図6に示す。これより、 $Sr_{1-z}La_zTiO_{3+\delta}$ の δ 値は約-0.05 となり、この分 Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元され $Sr^{2+}_{0.8}La^{3+}_{0.2}Ti^{4+}_{0.7}Ti^{3+}_{0.3}O_{2.95}$ が形成されたものと考えられる。

3.1.2 $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_{3+\delta}$ の結晶構造

絶縁体である $SrTiO_3$ の B サイトに異種金属を置換することにより、導電性を発現させる手法を検討した。すなわち、+4 価の Ti を +2 価の Nb で置換することによりペロブスカイト中に過剰な酸素を導入し、その後還元し、 Ti^{3+} を形成した。

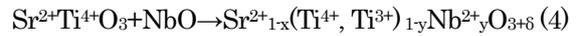


図7、図8および図9に A サイトを不定比化した上、B サイトを Nb で部分置換した $Sr_{1-x}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$)、 $Sr_{1-x}Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) および $Sr_{1-x}Ti_{0.7}Nb_{0.3}O_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) の XRD 測定結果をそれぞれ示す。また、図10に各 Nb 置換量(y)における格子体積と不定比(x)との関係を示す。これらの結果から、 $Sr_{1-x}Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_{3+\delta}$ は $0 \leq x \leq 0.05$ においてペロブスカイト単一相を形成し、立方晶系となることが判った。

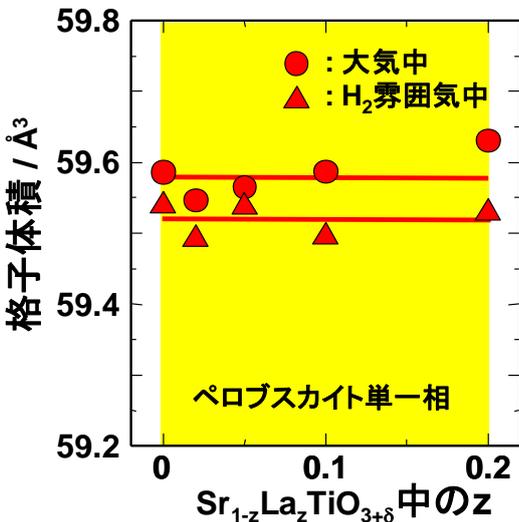


図5 $Sr_{1-z}La_zTiO_{3+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.2$)の格子体積

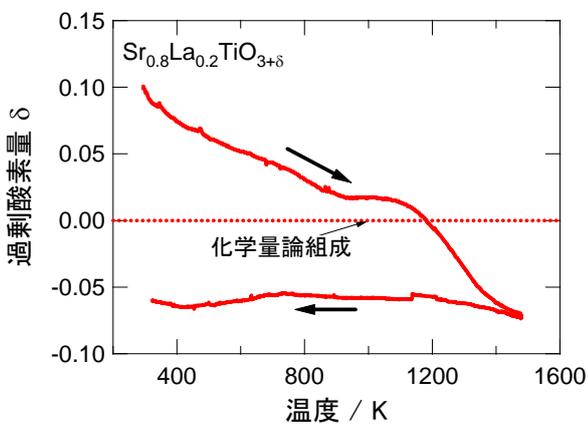


図6 水素中における $Sr_{1-z}La_zTiO_{3+\delta}$ の過剰酸素量 δ と温度との関係

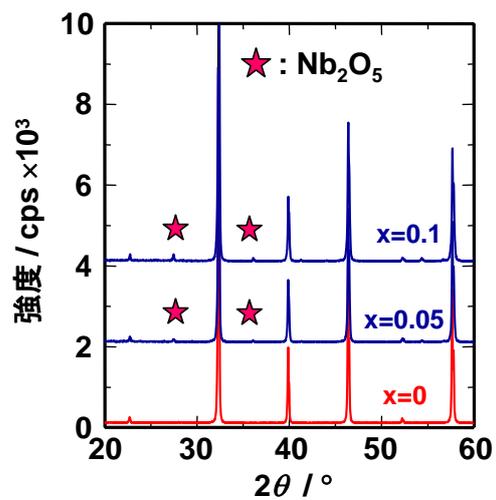


図7 $Sr_{1-x}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$)のX線回折パターン

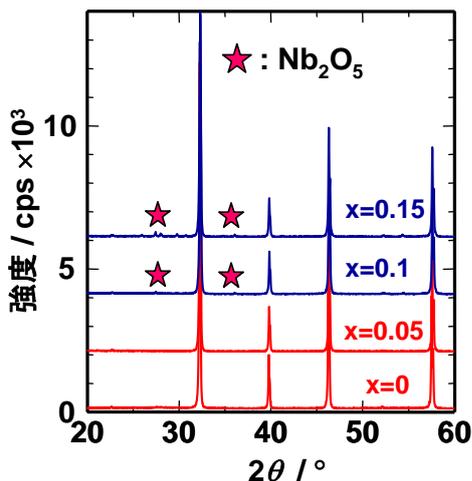


図8. $Sr_{1-x}Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$)のX線回折パターン

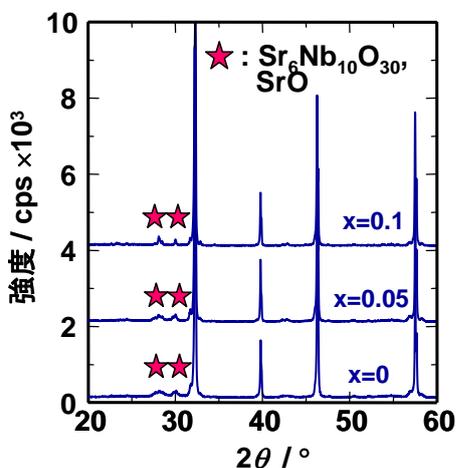


図9. $Sr_{1-x}Ti_{0.7}Nb_{0.3}O_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$)のX線回折パターン

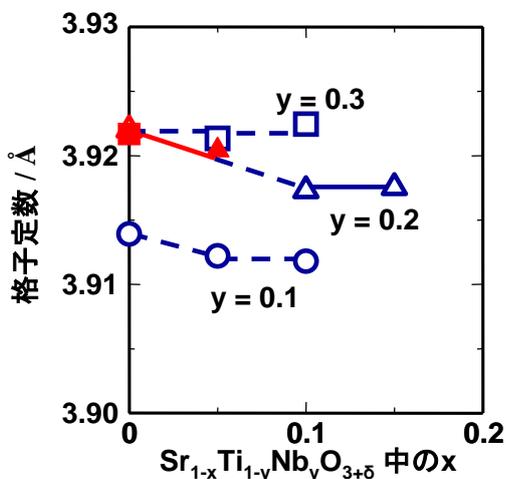


図10. $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$)の格子体積

3.2 導電率測定結果

AサイトをLaで部分置換した $Sr_{1-z}La_zTiO_{3+\delta}$ ならびにAサイトを不定比組成にした上、BサイトにNbを置換した $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_{3+\delta}$ を水素還元処理後、電気分解温度である353Kで導電率を測定した。その結果、 $SrTiO_3$ を基本組成としたペロブスカイトは、AサイトまたはBサイトの部分置換ならびに水素還元処理により導電性が発現し、 $Sr_{0.8}La_{0.2}TiO_3$ および $Sr_{0.9}Ti_{1-y}Nb_yO_{3+\delta}$ の導電率はそれぞれ9.0S/cmおよび10S/cmとなった。電極の実用化には最低50S/cmの導電率が必要と考えられるが[7]、前報[7]で得られた $RE_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}$ (RE:希土類元素)パイロクロア型のチタン酸化物に比して2~4桁程度高い導電率を示した。

3.3 耐硫酸性評価試験結果

353K、50wt% H_2SO_4 水溶液中で最大1,000時間の浸漬試験を実施し、溶解量の経時変化から長期健全性を評価した。その結果、AサイトをLaで部分置換した $Sr_{0.8}La_{0.2}TiO_{3+\delta}$ 、Aサイトを不定比化した上、BサイトをNbで部分置換した $Sr_{1-x}Ti_{1-y}Nb_yO_{3+\delta}$ ともに、1,000時間、50wt% H_2SO_4 水溶液中に浸漬させても重量変化は1%以下(0.1mm/年以下に相当であり、ICP-MS分析の結果、Aサイト、Bサイト元素とともにほとんど溶解せず、耐硫酸性は1,000時間経過後も維持されることが判った。

3.4 Pd微粒子膜/電子セラミックス複合触媒電極の作製と特性

3.4.1 Pd層の表面と断面観察

無電解めっき反応は、触媒性を有する表面で起きる特徴がある。触媒性を有さないセラミックス上に金属層を無電解めっきするには、めっきの反応開始点として基材表面に予め触媒核を付与させる必要がある。そこで、本報では、 $SnCl_2$ - $PdCl_2$ の二段階活性処理を利用し(1)式参照)、Pdコロイドを触媒核としてセラミックス基材表面に析出させ、Pdの無電解めっきを行った。

図11に、チタン酸化物セラミックス上にめっきしたPd層の表面SEM像を示す。電子伝導性セラミックスの場合(図11(a)、(b))、表面全体にPd層が形成され、非導電性セラミックスである $SrTiO_3$ (図11(c))に比して、短時間で均一な連続膜が得られた。いずれの場合も、Pd層は500nm~2 μ m径の微粒子の凝集体となった。なお、図11(a)に示すPd粒子の粒径は、(b)や(c)に比して小さ

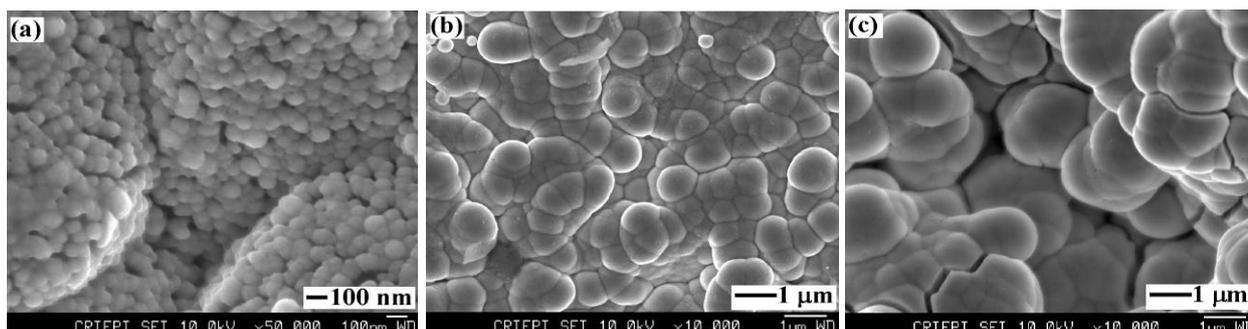


図 11. チタン酸化物セラミックスに析出した Pd 層の FE-SEM 像 : (a) $Sr_{0.9}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+\delta}$ (2 分間無電解めっき)、(b) $Sr_{0.8}La_{0.2}TiO_{3+\delta}$ (10 分間無電解めっき)、(c) $SrTiO_3$ (15 分間無電解めっき)

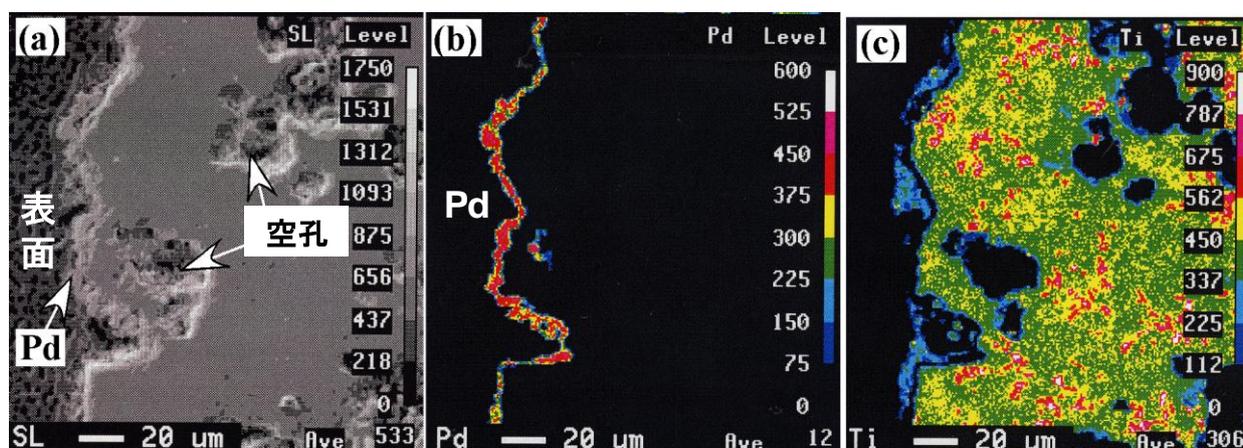


図 12. Pd/ $Sr_{0.9}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+\delta}$ の(a)断面 SEM 像および(b-d)EPMA 面分析結果 (10 分間無電解めっき)

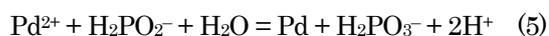
いが、これは、めっき時間に依存した結果と考えられる。

図 12 に Pd 層を被覆した電子伝導性セラミックスの断面 SEM 像および EPMA 面分析結果を示す。焼結体であるセラミックスは多孔質で、表面に凹凸を有するが、Pd 層は表面の凹凸に沿って均一に形成された。なお、Pd 層の厚さから推定しためっき速度は $18 \mu\text{m/h}$ 程度となり、市販めっき液を用いて形成した Pd 層に比して ($2 \mu\text{m/h}$ 以下)速かった。また、Pd 粒子が完全球体でかつその径が均一であると仮定し、単位面積当たりの電極表面積を試算したところ、Pd 微粒子膜は平滑膜に比して約 2.5 倍大きいことがわかった。

3.4.2 Pd 層の化学組成

Pd 層の純度を調べるため、EDX 定性分析を行った。結果の一例を図 13 に示す。Pd の La ピーク以外に、P の Ka ピークも見られ、Pd 層内に P 元素が取り込まれていることがわかった。これは、(5)式に示すように、Pd イオンが次亜リン酸イオンにより還元されると同時に、(6)式のように副反応として次亜リン酸イオン自身も水

素と反応するためと考えられる。すなわち、無電解めっきにおいて次亜リン酸イオン($H_2PO_2^-$)から P への還元 (+1 価から 0 価)と、亜リン酸イオン($H_2PO_3^-$)への酸化 (+1 価から +3 価)が同時に進行する岐化反応((5)式および(6)式)が生じていると考えられる。



また、Pd-P 合金中への P の取り込み量を、EPMA 分析により定量化した。その結果、Pd 膜中の P の含有量は、次亜リン酸イオンと Pd イオンの濃度比とめっき温度に依存し、7~12 at% となった。

3.4.3 Pd 層の結晶構造

図 14 に、各基板上に析出した Pd めっき層および比較試料とした純 Pd 板の XRD パターンを示す。Pd 層が薄いため、基材であるセラミックスと Pd のピーク分離が困難である。そこで、無電解めっきの自発反応で得られた Pd 粉末も測定し(パターン(c)参照)、Pd ピークを同定した。これより、無電解めっきにより被覆された Pd は

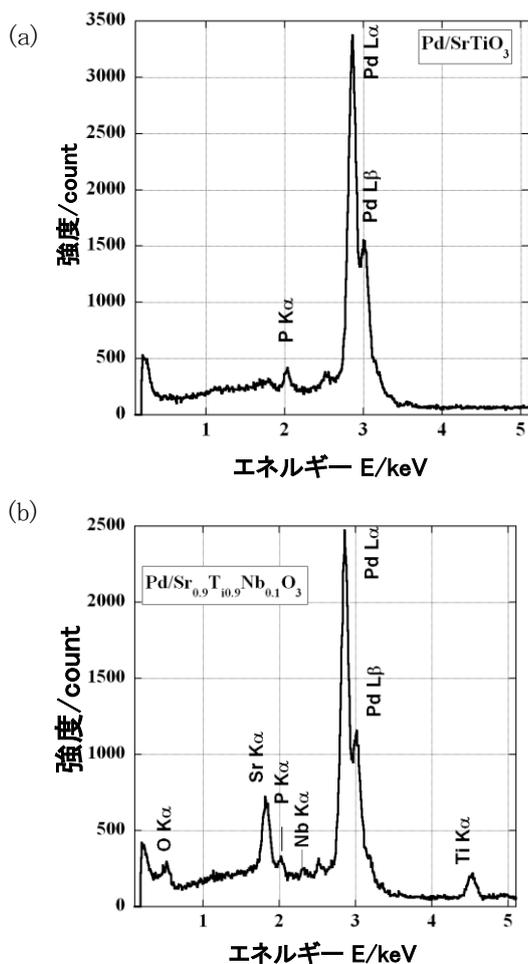


図 13. 各基板上に析出した Pd 無電解めっき層の EDX スペクトル: (a) SrTiO₃(15 分間無電解めっき)、(b) Sr_{0.9}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+δ} (10 分間無電解めっき)

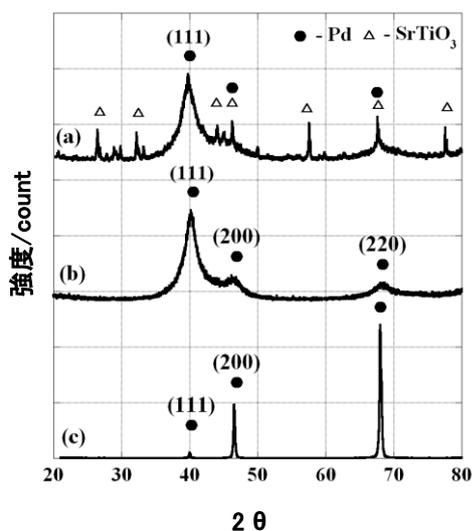


図 14. 各基板上に析出した Pd 無電解めっき層の XRD パターン: (a) SrTiO₃(10 分間無電解めっき)、(b) Pd 粉末、(c) Pd 板

立方晶であることが判った。また、Pd と P の代表的な化合物である Pd₅P₂のピークが 39.1°に見られないことから、P は Pd 層内で固溶状態として存在し、P は Pd と単相合金を形成していることが推察された。

3.5 Pd 微粒子膜複合電極の電気化学挙動

作製した Pd/電子伝導性セラミックス複合電極の電極反応の特性を調べるため、電解条件のひとつである 50wt%の H₂SO₄ 水溶液中[7]でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。

図 15 に 25°C、50wt% H₂SO₄ 水溶液中における Pd 板、非導電性および導電性セラミックスのサイクリックボルタモグラムの一例を示す。本水素製造法の概念設計を行った Westinghouse 社では、200mA/cm²時の過電圧を比較することにより、電極性能を評価している。このため、本報でも、Sr_{0.9}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+δ} のアノード側については +20mA/cm² 時、それ以外については ±200mA/cm² 時の過電圧(η)を調べ、その値を図に併記した。

図 15(a)より、Pd 層を被覆しない Sr_{0.9}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3+δ} の場合、200 mA/cm²時にアノード電流が流れず、酸素発生が極めて起こりにくいことがわかった。また、図 15(b)に示す Pd 板では、カソードからアノード域にかけてプラトーが見られず、図(a)に示すチタン酸化物のみの単独電極に比して、水素および酸素の過電圧が低く、触媒能が高いことがわかった。しかしながら、アノード域での掃引軌跡が往復で一致しておらず、これは、水素の放出および酸素の酸化還元反応が要因の一つとして推察される。

一方、Pd 層を表面に被覆した場合、非導電性ペロブスカイト(SrTiO₃)では、図 15(c)に示すように、Pd 板に比して 200 mA/cm²におけるアノード側とカソード側の過電圧が大きいものの、Pd 板のようなアノード側での酸化反応が見られなかった。また、Pd 層を被覆しない電子伝導性セラミックス(図 15(a))に比べ、アノードとカソードの電流密度が大きく(酸素と水素の発生量が多く)、プラトー幅は小さく、200 mA/cm²におけるアノード側とカソード側の過電圧も小さかった。これは、均一な Pd 層が導電性セラミックス表面に形成されたため、電極の表面導電性が向上したためと考えられ、Pd 層の形成によりアノードおよびカソード特性ともに向上することが判った。Pd 層を表面に被覆した導電性セラミックス(Sr_{0.8}La_{0.2}TiO_{3+δ}および Gd_{2-x}Ti₂O_{7-δ})でも Pd/SrTiO₃

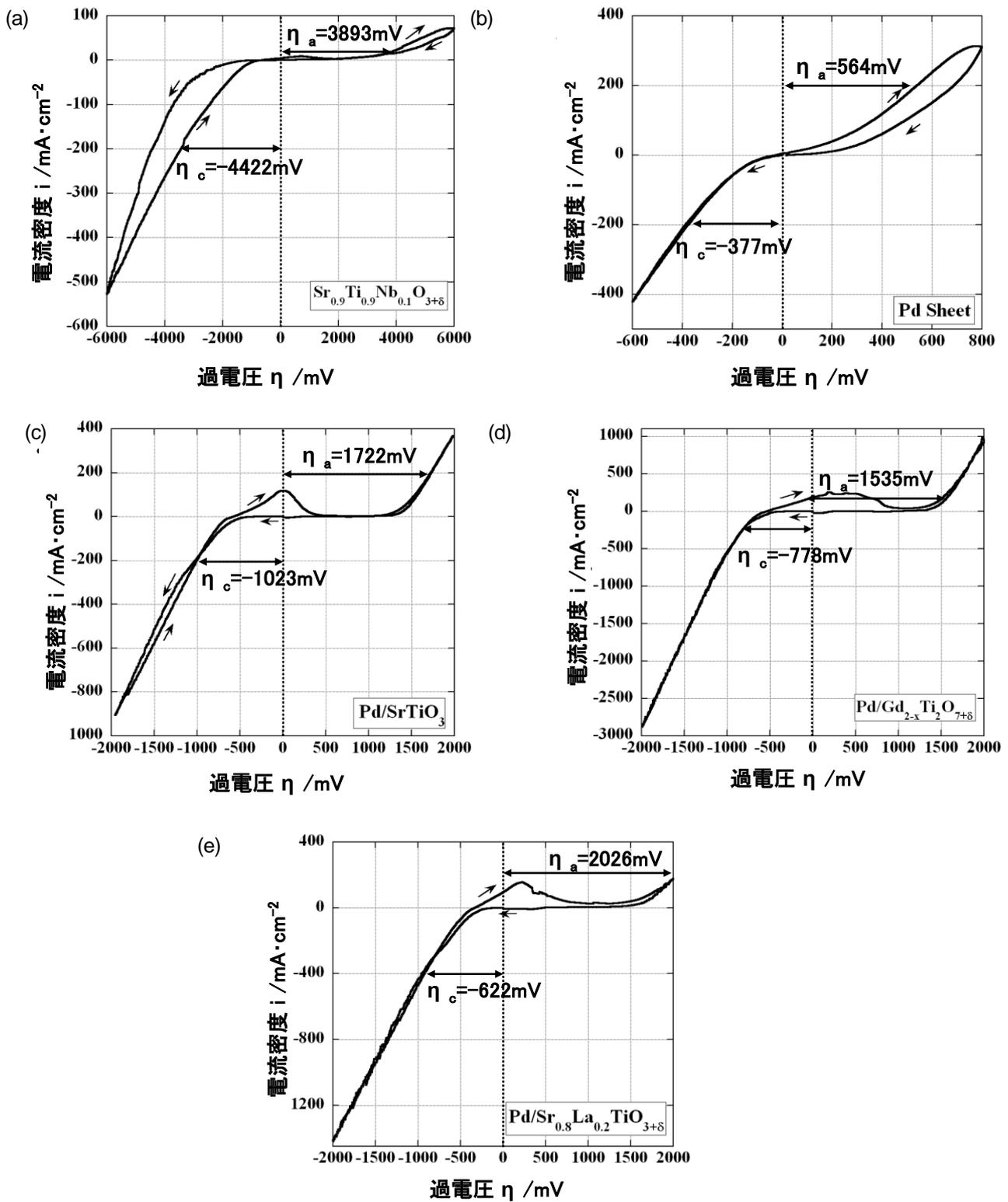


図 15. 25°Cの50%硫酸水溶液中における各試料のサイクリックボルタモグラム：(a) $\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ 、(b)Pd板、(c)SrTiO₃絶縁体(15分間無電解めっき)、(d) Gd_{2-x}Ti₂O_{7+δ}電子伝導体(10分間無電解めっき)、(e)Sr_{0.8}La_{0.2}TiO_{3+δ}電子伝導体(10分間無電解めっき)

と同様の特性が見られた(図 15(d)および(e)参照)。なお、無電解めっき Pd 層(図 15(c)~(e))と Pd 板(図 15(b))とを比較すると、同一の電流密度における過電圧は Pd 層の方が大きい、これは、Pd 層が薄膜であり Pd 量が少ないことに起因すると考えられる。

Pd を被覆した非導電性のペロブスカイト(SrTiO_3)と導電性のセラミックス($\text{Gd}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-6}$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_{3+6}$)とを比較すると、導電性セラミックスの方がカソード電流密度は大きいことから、基材の導電性がカソード特性に影響を及ぼすものと推察された。また、Pd/ SrTiO_3 や Pd 層を被覆しない $\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3+6}$ をカソード分極した際、カソード掃引復路での電流密度が往路に比して増加(すなわち水素発生量の増加)した。これは、カソード側で $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ の反応が起こり、電子伝導が生じた[8]ためと推察され、B サイトに+2 価の Nb をドーピングすることにより、この効果は増加するものと考えられる。なお、図 15(c)~(e)に示すように、Pd を被覆した場合、カソード側からアノード側への移行時に酸化ピークが見られるが、これは水素吸蔵に起因するものと考えられる。また、6V まで電解を行っても Pd 層は溶解せず、化学的安定性も高いことがわかった。

3.4.4 Pdめっき層の耐硫酸性評価

作製した Pd/電子伝導性セラミックス複合電極を電解条件である 80°C の 50wt% H_2SO_4 水溶液中に 1,000 時間浸漬させることにより、Pd めっき層の耐硫酸性を調べた。試験後の水溶液に対し、ICP 発光分析を行った結果、Pd、Gd、Ti 等の溶解は認められず、被覆した Pd 層は化学的にも安定であることがわかった。

3.5 水素発生評価

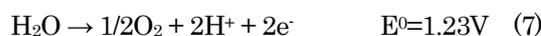
図 16 に、 25°C 、50wt% H_2SO_4 水溶液中において Pd/電子伝導性セラミックス複合電極をカソードとして 0.5 ~ 4 V で電解した際の水素発生の様子を示す。なお、対極には Pt を用いた。これより、Pd/電子伝導性セラミックス複合電極表面に多量の気泡が発生していることがわかる。ガスクロマトグラフを用いたガス成分分析の結果、発生ガスは水素であることがわかった。その発生量は、印加電圧に依存し、セル電圧が 4 V のとき約 $60 \text{ cm}^3/\text{h}$ であった。

以上、Pd 板に比して無電解めっき Pd 層の方が水素の放出および酸素の酸化還元反応に対する可逆性が良いことから、Pd 複合電極の方がアノードとして有利と考え

られる。一方、カソードについても、水素に対し高い触媒性を有する Pd を被覆することにより電流密度が大きくなった。これは、Pd めっきにより水素の還元反応が促進され、表面導電性と触媒性が改善したため、カソードとして利用すればより高い水素製造効率が期待できるものと考えられる。

なお、上述の電気化学特性は、(7)および(8)式の電解条件下のものである。今後、電解効率が最高とされる条件下((7)式および(9)式)で電気化学的特性を調べる必要があるものの、Pd 層は微粒子の集合体であるため、電極表面積の増大が容易となることを考え併せると、Pd 被覆により電解効率の向上ならびに水素の発生量の増加が期待できるものと考えられる。

アノード反応：



カソード反応：



アノード反応：

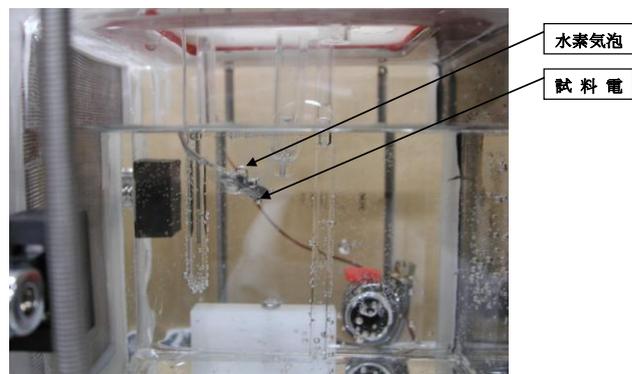


図 16. Pd 微粒子/電子伝導性セラミックス複合電極を用いて硫酸電解による水素発生の様子

4. まとめ

無電解めっきにより Pd 微粒子層を導電性セラミック上に均一に被覆することができた。Pd 層の被覆により、導電性セラミックの触媒能と表面導電性を大幅に改善でき、導電性セラミック単体電極より低い電位で水素を発生させることができた。

以上、Pd/電子伝導性セラミックス複合材料は、硫酸電解による水素製造法の触媒電極として利用できる可能性が示唆された。

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, No.1, 7 (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 3rd World Hydrogen Energy Conference*, Tokyo, 439 (1980).
6. B.D.Struck, H.Neumeister, B. Dujka and U.Siebert, "Electric Cell for the Sulfuric Acid Hybrid Cycle", *Proceeding of the 4th World Hydrogen Energy Conference*, California, 487 (1982).
7. 河村浩孝, 森昌史, 魚谷正樹, "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", *水素エネルギーシステム*, Vol.30, No.1, 42 (2005).
8. M. Mori G.A. Tompsett, N.M.Sammes, E. Suda and Y. Takeda, *Solid State Ionics* **158**, 79 (2003).