

若い研究者の声



高温プロトン導電性セラミックスの水素分離への応用に向けて

宇根本 篤

東北大学大学院環境科学研究科
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6

1. はじめに

HESS会誌をご覧の皆様、こんにちは。宇根本篤と申します。始めに、私にHESS会誌へ「若い研究者の声」の執筆機会を与えてくださった、編集委員の皆様へ厚く御礼を申し上げます。私は現在、東北大学大学院環境科学研究科博士後期課程に在籍しており、川田達也先生と雨澤浩史先生の御指導の下、日々研究活動に没頭しております。私の研究テーマは、パラジウム系合金膜や高温プロトン導電性セラミックス材料を用いた水素分離膜の開発及び界面設計に関する研究です。水素透過とは物質輸送現象です。各種材料の界面やバルクでの物質輸送特性を系統的に調べることで、材料やデバイスの開発と設計の指針を得ることを目的としています。

本稿では、私の研究で取り扱っております「高温プロトン導電性セラミックス」について紹介させていただきたいと思っております。私自身の高温プロトン導電性セラミックス材料の研究に対する貢献度は微々たるものであり、本紹介文を掲載していただくのは憚れますが、本誌をご覧の皆様へ少しでも知っていただきたく、このトピックで執筆するに至りました。

2. 高温プロトン導電性セラミックスについて

さて、題目にあります「高温プロトン導電性セラミックス」という言葉を、皆様ご存知でしょうか？この材料は、1981

年に岩原弘育先生のグループから、ペロブスカイト型構造を有するSrCeO₃系酸化物にて世界で初めて報告された材料です[1]。特長は、固体高分子材料やプロトンをその構造に含むようなセラミックス材料とは異なり、例えば400°C以上の高温領域でも材料が分解することなく、安定であることが挙げられます。このようなセラミックス材料を「高温プロトン導電性セラミックス」と呼びます。岩原先生らの発見を皮切りに、今日では、ペロブスカイト型酸化物のみならず、リン酸塩(LaPO₄[2,3]、LaP₃O₉[4])、ホウ酸塩(LaBO₃[5])、タングステン酸塩(La₆WO₁₂[6])、ニオブ酸塩(LaNbO₄)やタンタル酸塩(LaTaO₄[7])などが高温プロトン導電性を示すことが知られています。

それでは、このようなセラミックス材料にはどのような用途が期待されるのでしょうか？高温プロトン導電性セラミックスの応用例を表1に示しました。(a)固体酸化物形燃料電池や水蒸気電解用電解質材料、(b)種々の化学センサ用電解質材料(ここでは水素センサを想定しています)、(c)水素ポンプ用電解質材料への応用が考えられます[8-10]。水素ポンプは外部回路を經由してセラミックスに電子を流すことで水素を選択的に分離するためのシステムです。このとき、水素ポンプ量は外部回路を經由して流した電子の量に比例します(ポンプ量と電流量の関係はファラデー則に従います。例えば、セルに電流を1 A cm²で流すと、水素のポンプ速度はおよそ310(μmol H₂) cm² min⁻¹)。

また、プロトン導電性セラミックスの中でも、プロトン導電率と共に、電子(ホール)の導電率が優勢なものが有り

表1. プロトン伝導性セラミックス及びプロトン-電子混合導電性セラミックスの電気化学デバイスへの応用例。

プロトン導電体			プロトン-電子混合導電体
(a) 固体酸化物形燃料電池 高温水蒸気電解	(b) 化学センサ	(c) 水素ポンプ	(d) 水素透過膜
<p>anode: $1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ cathode: $1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>$E = RT/2F \ln(\rho_{\text{H}_2}/\rho_{\text{H}_2}^0)$</p>	<p>$J_{\text{H}_2} = nFj$</p>	<p>$J_{\text{H}_2} = (RT/4F^2L) (\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{e}^-}) n (\rho_{\text{H}_2}/\rho_{\text{H}_2}^0)$</p>

ます。例えば、セリウムリン酸塩 $CePO_4$ の Ce^{3+} を一部 Sr^{2+} で置換した材料がこれに当たり、加湿水素雰囲気、つまり水素分離膜として想定される使用条件においてプロトン導電率とホール導電率はほぼ等しくなることを報告しました[10,11]。このような材料は「プロトン—電子(ホール)混合導電性セラミクス」と呼び、電子導電率の寄与が大きいプロトン導電体と区別します。このような材料は、電気化学デバイスの電極材料や水素透過膜(表1(d)) [13]としての用途が期待されます。とりわけ、水素分離の用途では、水素ポンプとは異なり、外部電源を必要としません。透過水素流量はプロトン導電率と電子(ホール)導電率及び水素供給側と透過側の水素分圧の比の関数で表現されます(アンバイポーラ拡散)。しかしながら、プロトン—電子混合導電体の報告例は一部のペロブスカイト型酸化物[14-17]とセリウムリン酸塩[11,12,18]に限られています。

これらの電気化学デバイスへプロトン導電体を用いると、以下のようなメリットが挙げられます。

1. 作動温度が高いため、高温の廃熱利用ができる
2. 高温での耐久性が金属材料よりも期待できる
3. 安価なシステムを構築できる

3. プロトン導電機構・プロトン—電子混合導電機構

ここではセラミクス材料のプロトン導電性及びプロトン—電子混合導電性発現機構を説明します。前述の通り、これまでに種々の結晶構造を有する高温プロトン導電体が開発されてきましたが、プロトン導電性発現のメカニズムは基本的には共通しています。セラミクス材料にプロトン導電性を持たせるためには「結晶格子への酸素欠損の導入」と「雰囲気水蒸気」の2つが必要です。結晶格子へ酸素空孔を導入するためには、セラミクスを構成するカチオンの一部を低原子価のカチオンで置換します。例えば、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ で表現されるペロブスカイト型酸化物の場合、B-siteの一部を B^{3+} というカチオンで10mol%置換すると($A^{2+}B^{4+}_{0.9}B^{3+}_{0.1}O_3$, ここで δ は酸素欠損量を示します)、酸素空孔は5mol%ほど生成されることとなります($\delta=0.05$)。ここで生成した格子中の酸素空孔と気相の水蒸気がセラミクスと平衡し、固体内へ溶解します。電気伝導種としてプロトンが酸化物イオンと弱いOH結合を作って存在し、この結合を切断しながらO-O間をホッピング伝導すると考えられています(図1) [18]。

一方で、プロトン—電子混合導電体の場合、一部カチオンを低原子価のもので置換することは、プロトン導電性の

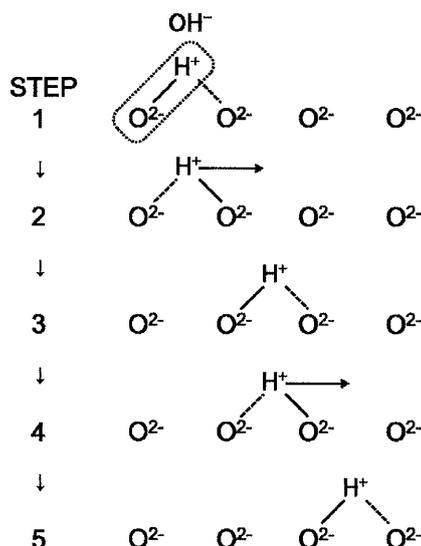


図1. プロトン導電性セラミクスにおけるプロトンの伝導機構[18]。

発現に加えて電子導電性発現にも重要な意味を持ちます。例えば、 $CePO_4$ においてCeサイトをSrで置換した場合、一部のCeは3価から4価へ酸化され、混合原子価の状態になります。3価と4価のセリウムイオン間でホールがホッピング伝導することで電子導電性が発現します。

4. プロトン導電性セラミクス・プロトン—電子混合導電性セラミクスの水素分離への応用に向けて

表1に示した高温プロトン導電性セラミクスの水素分離、つまり、水素ポンプへの応用に向けて、材料に要求される特性は以下の3点です。

1. 高い電気導電率、とりわけプロトンの輸率が1である材料を開発すること
2. 低い界面抵抗を有すること
3. 雰囲気ガスへの高い耐性を有すること

図2にこれまでに報告されている高温プロトン導電性セラミクスの電気導電率を比較しました。例えば、Nafion®117の電気伝導率が $10^1 S cm^{-1}$ 程度[20]であることを考えると、高温プロトン導電体は見劣りします。さらに、高温では水蒸気が固体内から脱離し、酸素イオン導電率やホール導電率の寄与が大きくなります。図2に示した種々の材料の電気導電率は酸素イオン導電率やホール導電率を含みます。例えば、 $Sr(Zr,Y)O_3$ を見てください。この材料は600°C以下において、プロトンの輸率(全導電率に対するプロトン導電率の比)はほぼ1ですが、さらに高温の領域で、電気導電率が一度下がり、その後大きくなります。

電気導電率の低下は水の脱離に伴うプロトン濃度の減少、高温領域での電気導電率の上昇は酸化物イオン導電の寄与に起因します[20]。通常、部分導電率を評価するために、全導電率の水蒸気分圧や酸素分圧依存性を系統的に調べます。また、同位体(D₂/D₂O)を用いることでプロトンが主な電気伝導種であるか否かを知ることができます。図2に示したように、LaPO₄やLaBO₃ではプロトンが主な電気伝導種であるため、同位体効果による電気導電率の低下が顕著に現れています。表1(b)に示したような酸素や水蒸気濃淡電池を構成し、起電力から各電気伝導種の輸率を調べることができます。高温プロトン導電体としての電気化学デバイスへの応用を考えると、プロトンの輸率は1であることが望ましいので、高温領域でも水蒸気が脱離しにくい材料の開発もひとつの指針となります。

水素ポンプでは外部回路を經由して電気を流すことで水素を分離することができます。SrCeO₃系やSrZrO₃系ペロブスカイト型酸化物を用いた水素ポンプ特性は

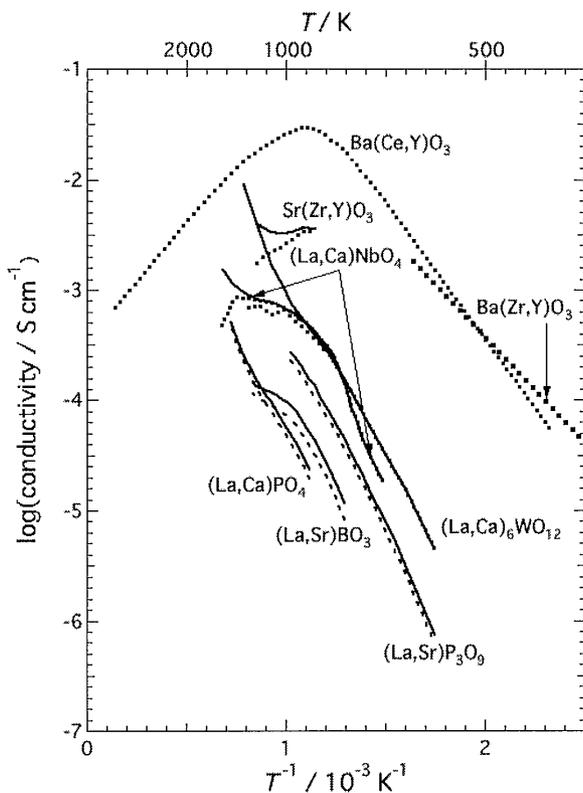


図2. 種々の高温プロトン導電性セラミクス(Ba(Ce,Y)O₃, Ba(Zr,Y)O₃[21], Sr(Zr,Y)O₃[20], (La,Ca)PO₄[2], (La,Sr)P₃O₉[4], (La,Sr)BO₃[5], (La,Ca)₆WO₁₂[6], (La,Ca)NbO₄[7])の電気導電率。実線は全導電率、破線はプロトン導電率を示す。間隔の大きな破線は加湿ガスとしてD₂Oを導入した雰囲気での電気導電率を示す。

Matsumotoらによって詳しく調べられています[22,23]。SrZrO₃系酸化物を用いた場合、ファラデー則から想定される水素ポンプ特性を示す一方で、界面での抵抗が大きいため、単位面積あたりにポンプできる水素の量は限られてしまいます。SrCeO₃系酸化物を用いた場合、SrZrO₃系酸化物よりも界面での過電圧が小さいので、良好な水素ポンプ特性を示しますが、大きな電流を流した場合、電子導電の発現により、ポンプ流量は理論値を下回ってしまいます。したがって、高温プロトン導電性セラミクスの水素分離へ応用するためには、低い界面抵抗の電極材料を模索する必要がありますし、大きな電流を流した場合に電子導電の寄与を小さくする必要があります。

アルカリ土類金属を主構成材料として含む材料、例えばSrCeO₃系やBaCeO₃系の材料は良好なプロトン導電性を示す一方で、炭酸ガスや水蒸気に対する化学的安定性が低く、アルカリ土類金属の炭酸塩や水酸化物を生成して分解してしまうことが知られています[24-29]。したがって、アルカリ土類金属を主構成元素として含まないような材料開発も指針のうちの一つとなります[7]。

プロトン—電子混合伝導性セラミクスを水素分離膜として用いる場合、プロトン導電率と電子導電率のどちらも透過水素流量を決定する重要なパラメータとなります。したがって、前述2及び3の要求を満たした上で、プロトン導電率、電子導電率のどちらも高い材料を開発する必要があります。図3にこれまでに報告されているプロトン—電子混合伝導性セラミクスの水素透過流量を示しました。この図は、セラミクス材料でも外部回路を介することなく水

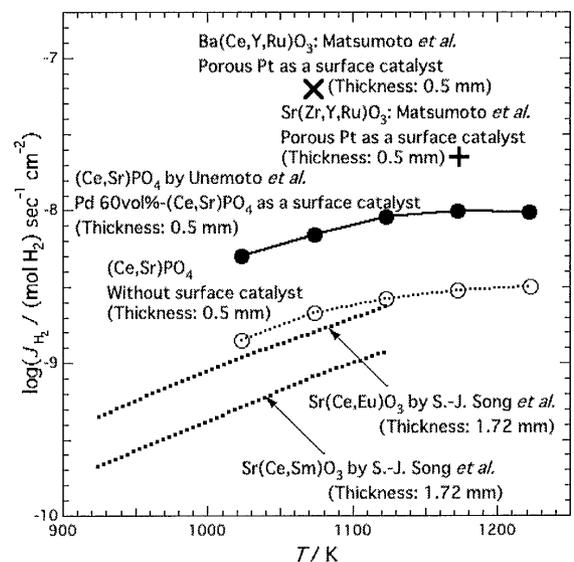


図3. 種々のプロトン—電子混合伝導性セラミクスの水素透過流量の比較[18]。

素が透過することを示しています。しかしながら、水素透過膜として知られている純パラジウム膜[30]と比較すると、性能は大幅に小さい(膜厚を0.5 mmとすると、600°Cにおいて10桁程度小さい)のが現状です。さらに、図3に示したように、CePO₄系プロトン—電子混合導電性セラミクス膜の場合、パラジウム系表面触媒を担持させると、水素透過能が大幅に向上していることが分かります。これはつまり、表面反応の寄与が大きいことを示しています。したがって、非貴金属の表面触媒の開発も課題のひとつになります。

5. おわりに

本稿では、高温プロトン導電性セラミクスの紹介をさせていただきました。このような材料がこれまでに製品化された例は、1992年に発売された、熔融アルミニウム中の水素濃度を測定するセンサ(株式会社TYK、NOTORP)[31]のみです。最近Itoらは、新型の固体酸化物形燃料電池のコンセプトとして、パラジウム膜上にプロトン導電性酸化物であるBaCeO₃系酸化物を0.7 μm堆積することでアノード支持型の燃料電池セルを構築しました。このセルは良好なセル特性を有し(600°Cで0.9 W cm²、400°Cで1.4 W cm²) [32]、たいへん注目されています。

プロトン導電性セラミクスを水素分離へ応用するためには超えるべきハードルがいくつもあります。ご紹介させていただいたセラミクス材料の実用的な用途への展開に貢献する決意を表明するとともに、いつの日か水素製造システムにて活躍する日を夢見て、筆を置かせていただきたいと思います。

参考文献

1. H. Iwahara, E. Esaka, H. Uchida and N. Maeda; *Solid State Ionics* 34, 359-363 (1981).
2. T. Norby and N. Christiansen; *Solid State Ionics* 77, 240-243 (1995).
3. K. Amezawa, S. Kjelstrup, T. Norby and Y. Ito; *J. Electrochem. Soc.* 145, (1998) 3313-3319.
4. K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, N. Yamamoto, *Electrochem. Solid St.* 7, A511-A514 (2004).
5. K. Amezawa, N. Takahashi, N. Kitamura, Y. Tomii and N. Yamamoto; *Solid State Ionics* 175, 575-579 (2004).
6. R. Haugrud; *Solid State Ionics* 178, 555-560 (2007).
7. R. Haugrud and T. Norby; *Nature Mat.* 5, 193-196 (2006).
8. H. Iwahara, *Solid State Ionics* 77, 289-298 (1995).

9. H. Iwahara, *Solid State Ionics* 86-88, 9-15 (1996).
10. T. Schober, *Solid State Ionics* 162-163, 277-281 (2003).
11. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, T. Hanada, N. Yamamoto, T. Omata, S. Otsuka, *J. Electrochem. Soc.* 152, A658-A663 (2005).
12. A. Unemoto, N. Kitamura, K. Amezawa, T. Kawada, *Electrochemical Society Transactions* 13, 337-345 (2008).
13. T. Norby, Y. Larring, *Solid State Ionics* 136-137, 139-148 (2000).
14. H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *J. Electrochem. Soc.* 152, A488-A492 (2005).
15. H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, T. Otake, Y. Sasaki, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *Electrochemistry* 72, 861-864 (2004).
16. S.-J. Song, E. D. Wachsman, J. Rhodes, S. E. Dorris, U. Balachandran, *Solid State Ionics* 167, 99-105 (2004).
17. S.-J. Song, E. D. Wachsman, J. Rhodes, H.-S. Yoon, K.-H. Lee, G. Zhang, *J. Mater. Sci.* 40, 4061-4066 (2005).
18. A. Unemoto, N. Kitamura, K. Amezawa, T. Kawada, *Electrochem. Solid St.* 12, B43-B47 (2009).
19. 岩原弘育、*化学工業*10、846 (1993).
20. T. Kudo, K. Yashiro, H. Matsumoto, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 179, 851-854 (2008).
21. T. Norby, *Solid State Ionics* 125, 1-11 (1999).
22. H. Matsumoto, S. Hamajima, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 145, 25-29 (2001).
23. T. Sakai, H. Matsumoto, T. Kudo, R. Yamamoto, E. Niwa, S. Okada, S. Hashimoto, K. Sasaki, T. Ishihara, *Electrochim. Acta* 53, 8172-8177 (2008).
24. S. Gopalan, A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1060-1065 (1993).
25. M. H. Scholten, J. Schoonman, J. C. van Miltenburg, H. A. J. Oonk, *Solid State Ionics* 61, 83-91 (1993).
26. N. Bonanos, K. S. Knight, B. Ellis, *Solid State Ionics* 79, 161-170 (1995).
27. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* 97, 1-15 (1997).
28. H. Matsumoto, S. Okada, S. Hashimoto, K. Sasaki, R. Yamamoto, M. Enoki, T. Ishihara, *Ionics* 13, 93-99 (2007).
29. H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara, *Electrochem. Solid St.* 10, B77-B80 (2007).
30. G. L. Holleck, *J. Phys. Chem.* 74, 503-511 (1970).
31. 片平幸司、大島智子、*表面技術*56、501-506 (2005).
32. N. Ito, M. Iijima, K. Kimura, S. Iguchi, *J. Power Sources* 152, 200-203 (2005).

◆◆◆次号は「北陸先端科学技術大学院大学」研究者の声です。