

プロトン伝導性セラミックス電解質の課題

Issues of Proton-conductive Ceramic Electrolytes

鷲見 裕史^{*1,4}、奥山 勇治^{*2}、松井 敏明^{*3}

Hirofumi Sumi^{*1,4}, Yuji Okuyama^{*2}, Toshiaki Matsui^{*3}

^{*1}産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門 マルチマテリアル研究部門

Multi-material Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

^{*2}宮崎大学 工学部 応用物質化学プログラム

Applied Chemistry Program, Faculty of Engineering, University of Miyazaki

^{*3}京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

^{*4}問合せ責任者

Corresponding author : h-sumi@aist.go.jp

Abstract : Alkaline water electrolyzers (AWE) and polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolyzers have been demonstrated as large-scale hydrogen generators. However, the electrolysis efficiencies of AWE and PEM are low due to high operating voltage. Solid oxide electrolysis cells (SOEC) can be operated at thermoneutral voltage, realizing high electrolysis efficiency. Proton-conductive ceramic electrolysis cells (PCEC) can decrease the operating temperature compared to SOEC, contributing cost reduction. However, PCEC indicates hole conductivity, decreasing the hydrogen evolution rate due to low Faradaic efficiency. Further decreasing the operating temperature to 573–673 K is expected to improve the electrolysis efficiency, and to apply an ammonia electrochemical synthesis using PCEC.

Key Words : Water electrolysis, Hydrogen production, Heat balance, Electrolysis efficiency, Ammonia synthesis

1. はじめに

理科の実験で水の電気分解を学び、実際に水素を発生させた経験がある人は多いことだろう。水は電気をほとんど通さないため、水酸化カリウム (KOH) や水酸化ナトリウム (NaOH) を水に溶かして電気が流れるようにするが、カリウムやナトリウムは水素よりもイオン化傾向が大きいいため、陰極では優先的に水素が生成する。これをそのまま大型化したシステムが、アルカリ形水電解 (AWE) である。2025年現在、福島水素エネルギー研究施設 (FH2R) では、10MW級 AWE システムの実証が行われている。また、燃料電池自動車や家庭用燃料電池などと同じ固体高分子電解質膜 (PEM) を用いた水電解システムもある。電解質が固体であるため、高圧水素を直接製造することも可能である。酸性のパーフルオロスルホン酸系カチオン交換膜にはニッケルなどの電極を用いることができないため、陰極には白金担持カーボン、陽極には酸化イリジウム被覆チタンなどが用いられる。しかし、イリジウムが希少金属であることや、PEM に有機フッ素化合物 (PFAS) が含まれていることなどが課題になる。一方、イットリア安定化ジ

ルコニア (YSZ) やジルコン酸バリウム (BZY) などのセラミックスを電解質に用いた固体酸化物形電解セル (SOEC) やプロトン伝導セラミック電解セル (PCEC) の基礎研究も行われている。これらは作動温度が 673~1273K と高いため、電解反応による吸熱と電流によるジュール熱の発生を考慮した熱設計が重要である。本稿では、SOEC や PCEC の効率について考察するとともに、水素以外の物質変換として、アンモニアの合成・分解の観点から PCEC 電解質の課題について解説する。

2. 固体酸化物形電解セル (SOEC)

AWE や PEM 形水電解の作動温度は 333~363K であり、電極過電圧が大きい。図 1 は、エンタルピー ΔH 、ギブズ自由エネルギー ΔG 、エントロピー $T\Delta S$ の温度依存性である。 $\Delta H_{353K} = 284\text{kJ/mol} = 78.9\text{Wh/mol} = 3.52\text{kWh/m}^3$ であり、水電解に必要な電圧 $V_m = \Delta H/2F$ (F : ファラデー定数 (96485C/mol)) は 1.47V であるが、AWE や PEM 形水電解では電極過電圧が大きいいため、作動電圧 V は 1.8~2.0V 程度であることが多い。電圧効率 η_V は、式 (1)

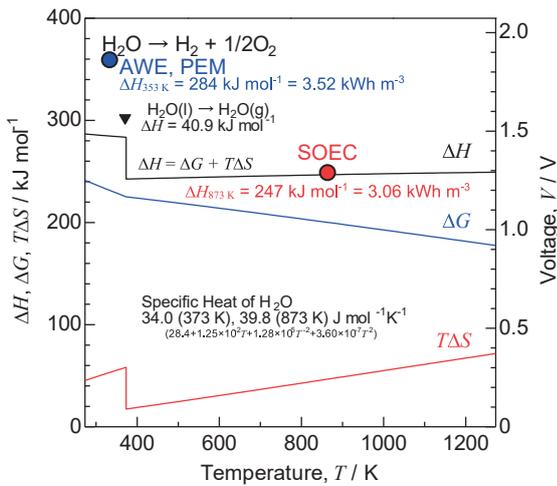


図1 エンタルピー ΔH 、ギブズ自由エネルギー ΔG 、エントロピー $T\Delta S$ の温度依存性
 Fig. 1 Temperature dependence of enthalpy ΔH , Gibbs Free Energy ΔG , and entropy $T\Delta S$.

で表される。

$$\eta_V = \frac{V_m}{V} \quad (1)$$

V が低いほど η_V が高くなるため、電極過電圧の低減が求められる。

図2 (a) は、SOEC の作動原理である。作動温度が 873 ~ 1273 K であり、電極過電圧が小さい。 $\Delta H_{873K} = 247 \text{ kJ/mol} = 68.6 \text{ Wh/mol} = 3.06 \text{ kWh/m}^3$ であり、水電解に必要

な電圧 $V_m = 1.28 \text{ V}$ で作動させることができる。この内、 $T\Delta S = 47 \text{ kJ/mol}$ は熱として供給してもよく、 η_V が 1 を超えることも可能である。図3は、SOECにおける熱収支の外部電流 I_{ex} 依存性である。なお、電流-電圧特性はバトラー-ボルマー式に従うが、図3では簡略化のため、セル抵抗 $R_t = (a) 0.24 \Omega, (b) 0.081 \Omega$ 一定とした。電解反応は吸熱であり、吸熱量 $\Delta H = 247 \text{ kJ/mol} = 11.0 \text{ J/mL}$ 、1 A あたり の水素生成量 $6.97 \text{ mL/min} = 0.116 \text{ mL/s}$ より、電流 $I \text{ A}$ を流すと $\Delta Q_E = 1.28 I \text{ J/s}$ 吸熱する。一方、 $R_t \Omega$ の抵抗体に $I \text{ A}$ を流すと、ジュール熱 $\Delta Q_J = I^2 R_t \text{ J/s}$ 発生する。熱収支は $\Delta Q = \Delta Q_J - \Delta Q_E = I^2 R_t - 1.28 I \text{ J/s}$ であり、熱中立点 $V_m (\Delta Q = 0)$ では、 $V_m = IR_t = 1.28 \text{ V}$ となる。外部から熱供給が可能である場合、電圧 1.1 V 付近で作動させると、熱による水素生成量が最大になる。しかし、SOEC 作動温度以上の排熱を入手することは難しく、実際の SOEC システムでは放熱ロスも考慮して、 V_m より少し高い電圧で作動されることが多い。 η_V が 1 に近い条件で作動することができるが、PEM 形では液体の水を供給するのに対して、SOEC では水蒸気を供給するため、約 41 kJ/mol の蒸発潜熱が別途必要になる。これは、373 K から 873 K までの昇温に必要な約 20 kJ/mol の顕熱よりも大きいため、外部から 373 K 以上の熱が供給できなければ、システム効率が低下する。一方、 V_m で作動させても、セルの上流部の方が下流部より電解反応が進行しやすいため、セル内部で温度差が生じる。図3に示すように、セル抵抗 R_t を 3分の1に低減すると、電流密度が3倍になり、水素生成速度が向上する。しかし、吸熱量も3倍になるため、セル内部での温

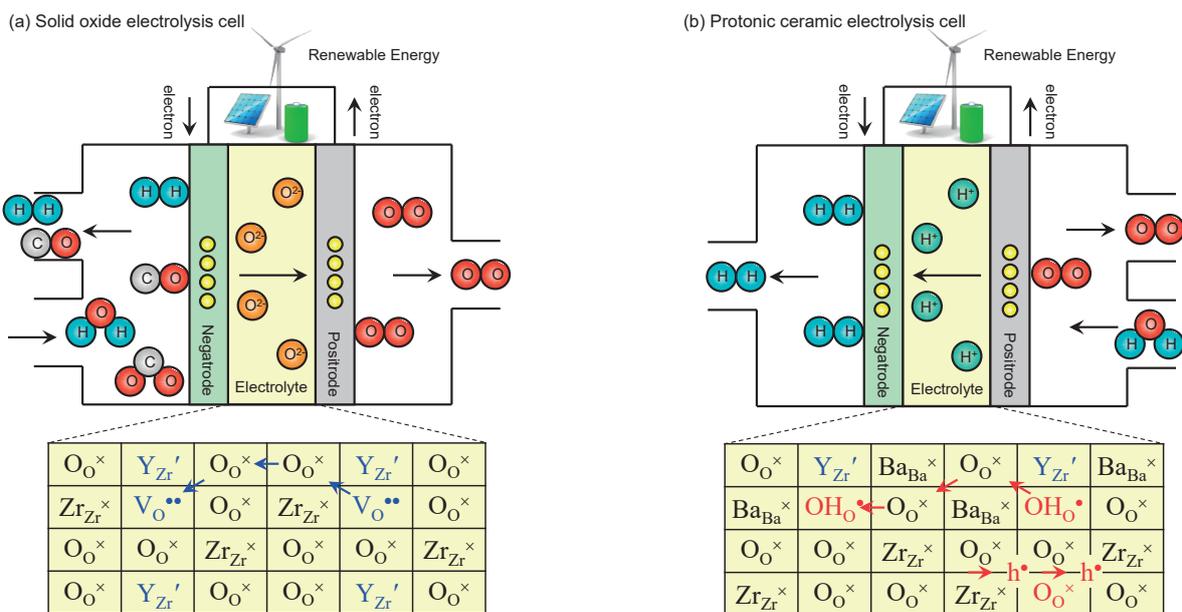


図2 SOEC、PCECの作動原理
 Fig. 2 Principle of SOEC and PCEC operation.

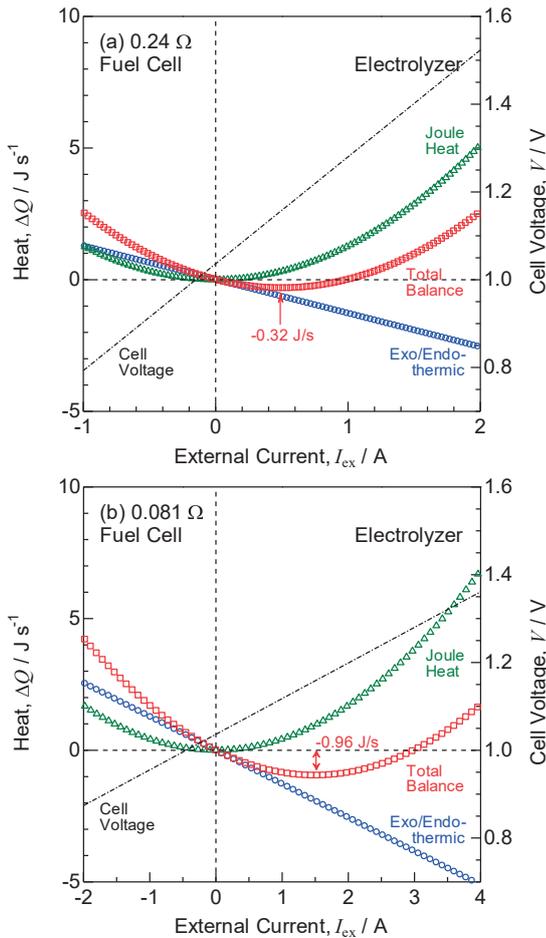


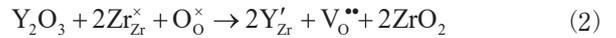
図3 SOECにおける熱収支の電流依存性
Fig. 3 Current dependence of heat balance for SOEC.

度分布が大きくなる。0.1cm³のYSZの熱容量は0.32J/K程度であり、熱設計によってはセルの破損を引き起こす恐れがある。従って、むやみにセル抵抗の低減を追い求めるのではなく、SOECスタックの熱設計とセットで高性能化開発を進めるのが望ましい。また、SOECの陰極に100%水蒸気を供給するとニッケル触媒が酸化してしまうため、数%の水素を同時に供給する必要がある。水蒸気利用率を100%にすることも難しく、生成ガス中の湿度が高くなりやすい。SOECではボイラーや水素リサイクル、ドライヤーなどのシステムが不可欠であり、CAPEXの抑制が課題になる。

3. プロトン伝導セラミック電解セル (PCEC)

セラミックスのプロトン伝導性は、1981年に岩原らによって発見され¹⁾、現在はBaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ}(BCY)やBaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}(BZY)などが、燃料電池や電解セルの電解質材料

として検討されている。図2(b)に示すように、伝導種をプロトン(H⁺)に変えると、PEM形と同じように水蒸気の供給先が陽極側になり、水蒸気利用率を気にする必要がない。Zrよりも価数が小さいYで置換すると、酸素空孔(V_O^{••})が導入される。



YSZではV_O^{••}を介して酸化物イオン(O²⁻)が伝導するが、BZYでは水を取り込む(水和)ことができ、プロトン(H⁺)伝導性が現れる。



また、酸素を取り込むことも可能であり、電気的中性を保つためにホール(h[•])が導入される。



導入されたh[•]の伝導は、内部短絡による開回路電圧の低下を引き起こすだけでなく、生成した水素を酸化する(発熱反応)。

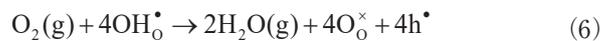


図4は、PCEC(R_t=0.081Ω)における熱収支のI_{ex}依存性である。電極の分極抵抗を考慮しない場合、ホール電流I_hとイオン電流I_iは、それぞれ式(7)、(8)から求められる²⁾。

$$I_h = \frac{t_{H^+}(1-t_{H^+})}{R_t} V_N - (1-t_{H^+}) I_{ex} \quad (7)$$

$$I_i = I_h + I_{ex} = \frac{t_{H^+}(1-t_{H^+})}{R_t} V_N + t_{H^+} I_{ex} \quad (8)$$

V_Nはネルンストの式から求められる理論起電力である。ホール電流による発熱もTΔSとして利用できるが、ΔGは電力として供給する必要があるため、イオン輸率t_{H+}がΔG/ΔHを下回る場合は、熱収支が吸熱になることはない(図4(a))。一方、電圧効率η_V=1になる電圧V_nは、式(9)で表される。

$$V_n = t_{H^+} \frac{\Delta H}{2F} \quad (9)$$

図5は、PCECにおける水素生成速度f_{H2}と電圧・電流効率である。t_{H+}<1の場合、式(1)からη_Vを求める際には、V_mの代わりに式(9)のV_nを用いる。また、開回路

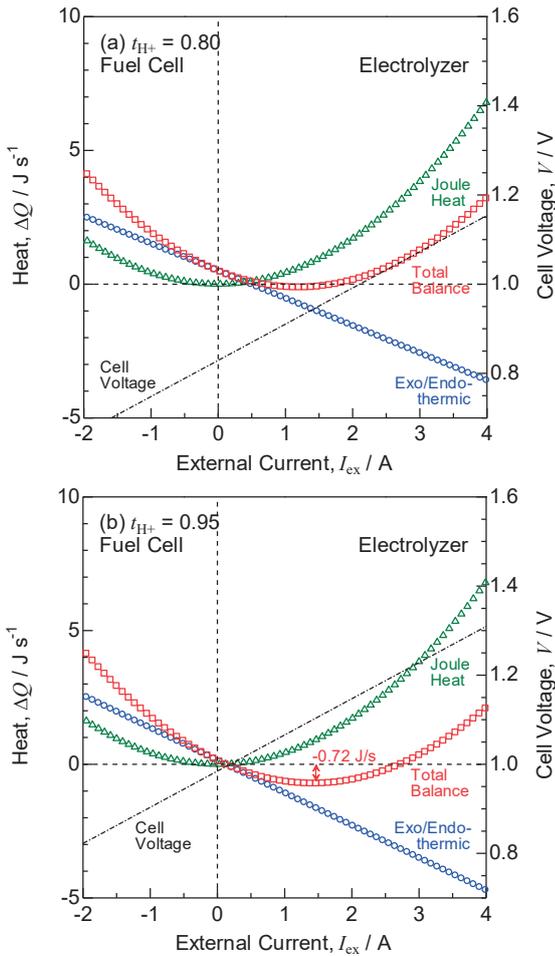


図4 PCECにおける熱収支の電流依存性
Fig. 4 Current dependence of heat balance for PCEC.

($I_{ex} = 0$) であっても $I_h = I_i$ が流れて、水素が消費される。PCEC では、陰極のニッケル触媒の酸化を防ぐために、起動時には水素を流しながら昇温することが想定されるが、イオン輸率が低いままセル抵抗を低減するとホール電流が増加し、水素消費量が多くなってしまふことに注意が必要である。式 (7)、(8) は電極の分極抵抗を考慮していないが、開回路であっても $I_h = I_i$ によって活性化過電圧が発生するため、 t_{H^+} が同じでも電極性能によって開回路電圧が変化する。詳しくは、文献2) を参照されたい。

$t_{H^+} = 0.95$ の PCEC (図 4 (b)) の場合、 $V_n = 1.22V$ 、 $I_{ex} = 2.85A$ である。しかし、 $I_i = 2.59A$ であり、式 (10) で定義される電流効率 $\eta_{i,1}$ は 0.91 になる。

$$\eta_{i,1} = \frac{I_i}{I_{ex}} \quad (10)$$

電流効率は、ファラデー効率とも呼ばれる。イオン電流は、状態方程式 $pV = nR_g T$ (v : 体積、 $f_{H_2} = dv/dt$: 水素生成速度、 R_g : 気体定数 (8.3145J/(mol·K))、 T : 絶対温度) か

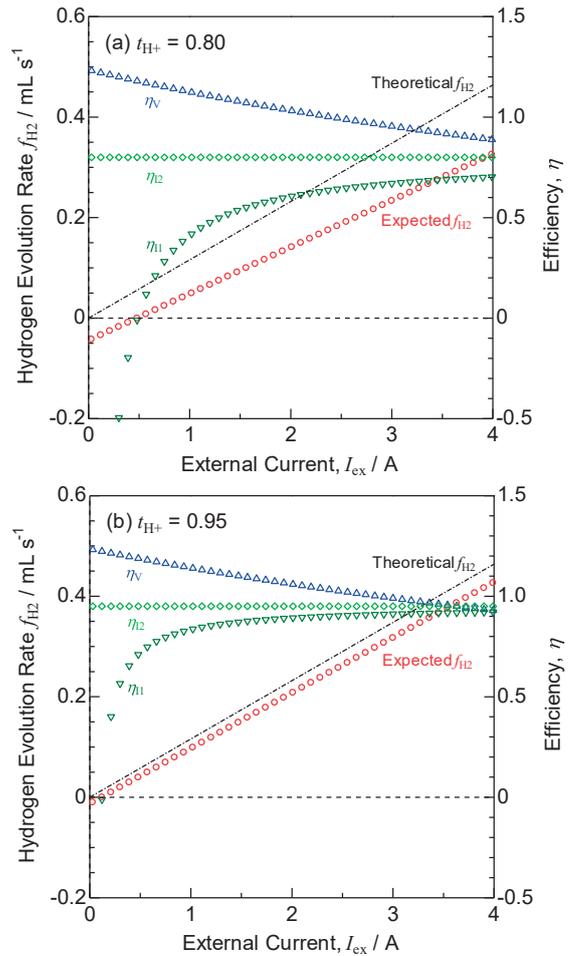


図5 PCECにおける水素生成速度と効率
Fig. 5 Hydrogen evolution rate and efficiencies for PCEC.

ら見積もられる。

$$I_i = 2 \frac{dn}{dt} F = 2 \frac{p f_{H_2}}{R_g T} F \quad (11)$$

標準状態基準 ($p = 101.3kPa$ 、 $T = 273K$) で、1 A あたり 0.116mL/s (=6.97mL/min) の水素が生成される。

$$I_i = \frac{f_{H_2}(\text{mL s}^{-1})}{0.116} = \frac{f_{H_2, \min}(\text{mL min}^{-1})}{6.97} \quad (12)$$

一方、 I_{ex} に対する f_{H_2} の増加率から電流効率 $\eta_{i,2}$ が定義されることもある。

$$\eta_{i,2} = \frac{1}{0.116} \frac{df_{H_2}}{dI_{ex}} = \frac{f_{H_2} - f_{H_2, I_{ex}=0}(\text{mL s}^{-1})}{0.116 I_{ex}} \quad (13)$$

電極の分極抵抗を考慮しない場合は、 $\eta_{i,2} = t_{H^+}$ となるため、イオン輸率について議論する時には図5の傾き df_{H_2}/dI_{ex} に着目すると良い。BZY などでは、 I_{ex} の増加に伴って df_{H_2}/dI_{ex} が小さくなり、 $\eta_{i,2} = t_{H^+}$ が低下することが知

られている。一方、電解効率 η_{tot} は η_V と電流効率の積であり、水素製造の電力原単位は $\Delta H/\eta_{\text{tot}}$ になるが、 I_h による水素消費も加味する必要があるため、電流効率には η_{L1} が用いられる。SOEC を $V_m=1.28\text{V}$ で作動させると $\eta_{\text{tot}}=\eta_V=\eta_{L1}=\eta_{L2}=1$ であるが、 $t_{H^+}=0.95$ の PCEC (図 5 (b)) を $V_n=1.22\text{V}$ で作動させると $\eta_V=1$ 、 $\eta_{\text{tot}}=\eta_{L1}=0.91$ になり、水素生成量 f_{H_2} が減少する。電極の分極抵抗を考慮すると、見かけの t_{H^+} は分極抵抗の増大に伴って低下する。つまり、電極が劣化すると I_{ex} に対する f_{H_2} が変化するため、システム制御が複雑になってしまう問題がある。開回路における水素消費の抑制や、外部電流による水素生成量の制御などの観点から、電流効率 η_{L1} は限りなく 1 に近いことが望ましい。BZY などの t_{H^+} は、温度の低下とともに向上するため³⁾、少なくとも 573~673K 程度まで作動温度を低温化することが重要である。しかし、電解質のイオン伝導率や電極の活性が低下するため、これらを補うための新規材料探索・開発が求められる。

4. アンモニア合成・分解

SOEC は電解質内の伝導種が O^{2-} であるため、水蒸気以外に二酸化炭素 (CO_2) も同時に電解することができる。水素と一酸化炭素 (CO) から成る合成ガスは、ガソリンや灯油、軽油などの燃料や、プラスチックの原料となるメタノールなどに転換しやすく、共電解 SOEC はカーボンニュートラルの実現に貢献する技術として期待されている⁴⁾。一方、PCEC の伝導種は H^+ であるため、原理的に共電解することはできない。しかし、673K 以下まで作動温度を低温化することができれば、アンモニア合成への応用可能性が出てくる。水素は常温常圧で気体であり、体積あたりのエネルギー密度が $11.0\text{kJ/L}=3.1\text{Wh/L}$ と非常に低い。圧縮水素 (70 MPa)、液体水素 (20K) にすると、それぞれ 1.3、2.4kWh/L になるが、圧縮や液化に多くのエネルギーを要する。一方、アンモニアは常温で 0.86MPa に昇圧、または常圧で 240K に冷却すると容易に液化する。液化アンモニアのエネルギー密度は 4.0kWh/L であり、圧縮水素や液化水素より高い。アンモニアは工業的にハーバー・ボッシュ法で製造されている。

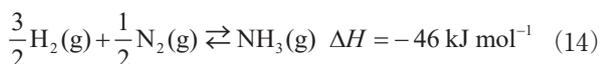


図 6 は、1 atm、250atm における式 (14) の平衡組成である。アンモニア転化率を上げるためには、ルシャトリエの法則より低温・高圧で反応させる必要があるが、ハーバー・ボッシュ法では鉄系触媒を用いて、673K、25MPa 程度

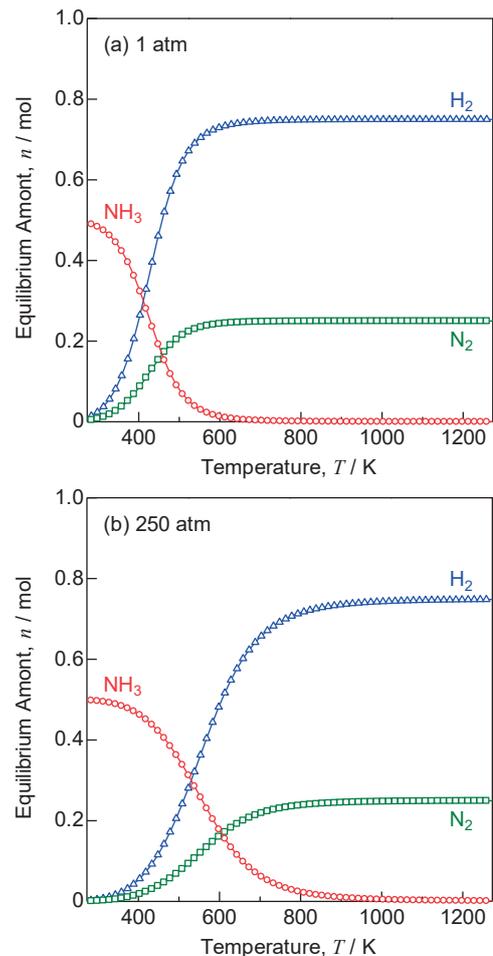


図 6 アンモニアの平衡組成
Fig. 6 Equilibrium composition of ammonia.

の条件で合成される。しかし、平衡転化率は 30% 未満であるため、再生可能エネルギーや分散型エネルギーが活用できる小型のアンモニア合成システムでは、低压化や低温化、転化率向上が求められる。図 7 は、アンモニア合成方法の例である。図 7 (b) のように、圧力 p の代わりに電圧 V を印加することも考えられる。

$$\Delta G = -2FV = -R_g T \ln \frac{p}{p_0} \quad (15)$$

673K において、 $p=250\text{atm}$ を得るために必要な V は 0.16V である。この場合、電流を流す必要はなく、触媒の表面電位が維持されれば良い。消費電力を小さくするためには、電気抵抗はできるだけ大きい方が望ましい。Ru/SrTiO₃ 触媒に電圧を印加すると、従来よりも低い 473K、0.9MPa の条件でもアンモニアが合成できることが報告されている⁵⁾。電圧印加によって触媒活性が向上する現象は、電気化学的触媒促進 (Electrochemical promotion of catalyst; EPOC) 効果と呼ばれる。

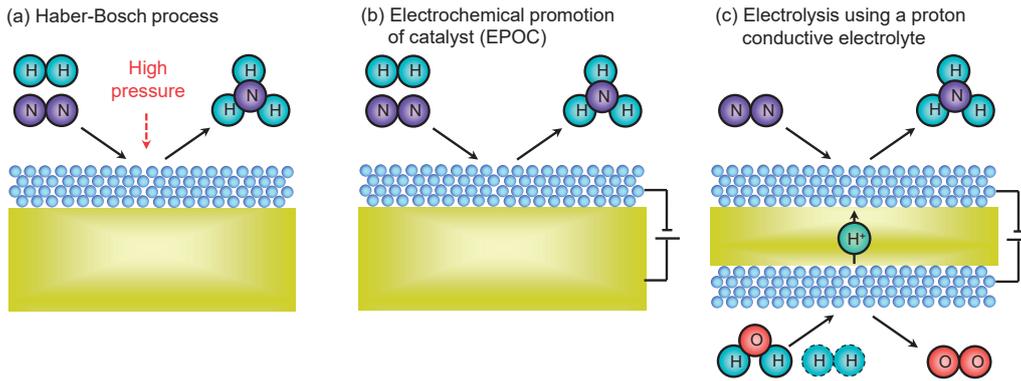


図7 アンモニア合成方法
Fig. 7 Methods of ammonia synthesis.

また、図7(c)のように、陽極で水を電解し、陰極で窒素を解離しながらアンモニアを合成する方法もある。



プロトン伝導体であるリン酸二水素セシウム (CsH_2PO_4) 電解質と $\text{Fe}/\text{BZY}-\text{RuO}_2$ 電極を用いた電解セルを用いて、493K、常圧の条件でアンモニアが合成できることが報告されている⁶⁾。しかし、窒素解離(式(17))よりも水素生成(式(18))の方が容易であるため、アンモニア選択率を上げるのが難しい。



なお、図7(c)において、水の代わりに水素を供給する場合もあるが、水の電気分解と同じように、水素のポンピングに $f_{\text{H}_2}/0.116\text{A}$ の電流が必要になる。セル抵抗を小さくすれば消費電力が少なくて済むが、電圧の低下に伴ってEPOC効果が小さくなってしまうため、窒素解離がより難しくなることが考えられる。ポンピング電流を増やすには過電圧を小さくする必要があるが、EPOC効果を高めるには過電圧を大きくしなければならないため、過電圧制御が難しい。

アンモニア分解は、式(14)の逆反応である。熱力学的には、図6(a)に示すように673K、常圧で平衡転化率が0.99以上になる。しかし、ルテニウム触媒は高価であるため、アンモニア分解による大規模水素製造の実証では、ニッケルなどの触媒を用いて873K以上の高温で行われている。アンモニアに限らず、メチルシクロヘキサン(MCH)などの有機ヒドライドや水素吸蔵合金の脱水素化は吸熱反応であり、水素を取り出すためにはエネルギーを必要とする。図7(b)のEPOC効果は、逆バイアスを印加するこ

とによって、アンモニア分解でも有効であることが報告されている⁷⁾。一方、図7(c)の逆反応でもアンモニアを分解することができるが、合成時と同じように $f_{\text{H}_2}/0.116\text{A}$ の電流が必要になる。アンモニア分解に必要な理論電圧は0.06Vと低いものの、電極過電圧などを加味すると、消費電力は決して小さくない。プロトン伝導体を用いるのであれば、熱よりもエクセルギーが高い電気を消費して水素を製造するよりも、アンモニアを直接燃料として利用できる燃料電池で電気に変換した方が、エネルギー収支の面でメリットが大きいと考えられる。固体酸化物形燃料電池(SOFC)ではアンモニア直接利用1kWシステムの実証例⁸⁾があるが、プロトン伝導セラミック燃料電池(PCFC)でも式(16)、(17)の逆反応による発電が可能であり⁹⁾、将来的にアンモニア利活用促進の一端を担うことを期待したい。

5. おわりに

太陽光や風力などの再生利用エネルギーを活用した大規模水素製造技術は、カーボンニュートラル社会の実現に不可欠である。現在は、AWEやPEM形水電解システムの実証が先行しているが、原理的に熱中立点付近での作動が可能であり、電解効率が高いSOECの実用化も望まれる。しかし、SOECの作動温度は873~1273Kと高く、耐熱性材料のコストや耐久性の面で課題が残っている。一方、PCEC電解質材料であるBCYやBZYは、従来のYSZよりもイオン伝導率が高いため、作動温度の低温化が期待される。しかし、これらの電解質材料はホール伝導も示し、電流効率の低下を招くだけでなく、開回路での水素消費や、電極劣化時の水素生成量変化などの問題を引き起こす。イオン輸率を改善するためには、作動温度の低温化が有効であり、673K以下になればアンモニア合成への応

用可能性も見えてくる。エネルギーキャリアとしてのアンモニアの課題は、脱水素化にエネルギーを要することであり、高効率で電気に変換できるアンモニア直接利用燃料電池に対する期待は大きい。PCEC 電解質の低温作動化や、アンモニア合成・直接利用を実現するためには新規の材料探索・開発が不可欠であり、今後はロボットなどの活用によるハイスループット自律実験や、機械学習などの人工知能 (AI) の活用によるマテリアル・プロセスインフォマティクス、高度な計測・解析技術の活用によるメカニズム解明などを進めていくことが重要である。

参考文献

- 1) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda : Proton Conduction in Sintered Oxides and Its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production, *Solid State Ionics*, **3-4**, 359-363 (1981)
- 2) H. Sumi, H. Shimada, K. Watanabe, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Mizutani, R. M. Matsuda, M. Mori, K. Yashiro, T. Araki and Y. Okuyama : Investigation of Degradation Mechanisms by Overpotential Evaluation for Protonic Ceramic Fuel Cells, *J. Power Sources*, **582**, 233528 (2023)
- 3) T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, N. Taniguchi, Y. Tsuji, Y. Okuyama, K. Amezawa : Energy Efficiency of Ionic Transport through Proton Conducting Ceramic Electrolytes for Energy Conversion Applications, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15771-15780 (2018)
- 4) H. Sumi : Co-electrolysis SOEC and Internal Reforming SOFC for Achieving a Carbon-neutral Society, *RSC Sustain.*, **2**, 1568-1579 (2024)
- 5) R. Manabe, H. Nakatsubo, A. Gondo, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, M. Ikeda, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine : Electrocatalytic Synthesis of Ammonia by Surface Proton Hopping, *Chem. Sci.*, **8**, 5434-5439 (2017)
- 6) Y. Yuan, S. Tada, R. Kikuchi : Ammonia Synthesis Using Fe/BZY-RuO₂ Catalysts and a Caesium Dihydrogen Phosphate-based Electrolyte at Intermediate Temperatures, *Mater. Adv.*, **2**, 793-803 (2021)
- 7) Y. Ofuchi, K. Mitarai, S. Doi, K. Saegusa, M. Hayashi, H. Sampei, T. Higo, J. G. Seo, Y. Sekine : Hydrogen Production by NH₃ Decomposition at Low Temperatures Assisted by Surface Protonics, *Chem. Sci.*, **15**, 15125-15133 (2024)
- 8) M. Kishimoto, H. Muroyama, S. Suzuki, M. Saito, T. Koide, Y. Takahashi, T. Horiuchi, H. Yamasaki, S. Matsumoto, H. Kubo, N. Takahashi, A. Okabe, S. Ueguchi, M. Jun, A. Tateno, T. Matsuo, T. Matsui, H. Iwai, H. Yoshida, K. Eguchi : Development of 1 kW-class Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Stack, *Fuel Cells*, **20**, 80-88 (2020)
- 9) K. Miyazaki, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi : Impact of the Ammonia Decomposition Reaction over an Anode on Direct Ammonia-fueled Protonic Ceramic Fuel Cells, *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 5238-5246 (2020)