

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」
平成12年度採択研究代表者

高村 仁

(東北大学大学院工学研究科 助教授)

「家庭用燃料電池実現のための新たな 高効率天然ガス改質システムの構築」

1. 研究実施の概要

本研究は、天然ガスから家庭用燃料電池に要求される高純度水素ガスを高効率に製造する技術として、酸素透過性セラミックスを利用した部分酸化法とプロトン導電体による水素分離技術を融合した新たな水素製造システムの構築を目的としている。具体的には、(1)キーマテリアルである高性能新規酸素透過性セラミックスの探索と混合導電機構の解明、(2)高温プロトン導電体を利用した水素抽出プロセスの確立、および(3)酸素透過および水素抽出能力向上のために必要な薄膜化・表面処理技術の開発に取り組むものである。

平成12年度においては、新規酸素透過性セラミックスの探索に関して、広い酸素分圧領域で安定な希土類 - 遷移金属系酸化物の錯体重合法による合成を検討した。また、実際に、ストロンチウムセレート系高温プロトン導電体により改質ガスから高い電流効率で水素抽出が可能であることを明らかにした。薄膜化については、パルスレーザー蒸着法とゾル・ゲル法により比較的低温での目的化合物の合成や、基板の選択により結晶の配向性制御が可能であることを見出した。また、表面処理技術として、数nmの粒径を有する貴金属系触媒コロイドの作製にも着手した。今後は、ひきつづき高性能な新規酸素透過性セラミックスの開発を目指すとともに、高温プロトン導電体の改質ガス中での化学的安定性の向上、多孔質材料上への薄膜作製と性能評価について研究を行っていく。

2. 研究実施内容

(1) 酸素透過性セラミックスグループ

【目的】

接触部分酸化法による天然ガス改質において、純酸素を天然ガス側に供給するためのキーマテリアルである酸素透過性セラミックスの開発を目的とする。既存のSrFeCo系酸化物は高い酸素透過能を有するものの強還元雰囲気下での化学的安定性に問題がある。本研究では、広範な酸素分圧下で安定かつ高酸素透過能を有するセラミックスの開発を目指す。さらに、パルスレーザー蒸着

(PLD)法やスパッタ法などの物理蒸着法により緻密な薄膜をポーラス基板に積層するための基礎データを得る。平成12年度は、探索系としてLa-Ti系パイロクロア型酸化物に着目し、錯体重合法による作製を試みた。PLD法については、ペロブスカイト型酸化物の多孔質基板上への成膜を試みた。

【実験方法】

試料作製には微量ドーパント量でも均一な組成分布が得られ、また、微細かつ焼結性の高いセラミックス粉末を低温で合成可能な錯体重合法を適用した。PLD法の基板としては陽極酸化により作製したポーラスアルミナ基板及び焼結セラミックフィルタを用いた。ターゲットにはペロブスカイト型プロトン導電体である $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ を用いた。

【結果と考察】

錯体重合法と低温焼成により、約40nmの微細な結晶粒径を有するLa-Ti系パイロクロア型酸化物を作製することができた。La-Ti系パイロクロアは通常、酸素空孔が規則化し結晶構造も歪んでいるため酸素イオン伝導度は極めて低い。本研究により作製された試料では700 Kにおいて、電気伝導度の酸素分圧依存性に酸素イオン伝導に起因する比較的広いプラトー領域を確認できた。これは、低温合成によりフレンケル型欠陥が多数導入されたためと考えられ、錯体重合法が酸素透過性セラミックスに必要な可動酸素空孔を非平衡的に導入するのに有効な試料作製方法であることが確認できた。今後はパイロクロア型酸化物以外にもこの方法を適用し、新規な酸素透過性セラミックスの開発を目指す。また、PLD法による成膜では、基板に表面のラフネスの小さい陽極酸化ポーラス基板を用いた場合、気密性を保ちうる滑らかな成膜表面が得られた。しかし、焼結セラミックフィルタを用いた場合には、基板表面のラフネスが薄膜表面に反映されてしまい、気密性を持たせるためには膜厚が数 μm 以上必要と推察された。この結果から、多孔体基板材料の表面ラフネスの制御が、気密性の高い薄膜作製のためには非常に重要であることが分かった。さらに、ポーラスアルミナ基板では(110)配向したペロブスカイト薄膜の作製が可能であることを見出した。これは、陽極酸化基板の場合、表面はポーラスであるが表面粗さが少ないため、単結晶基板上に成膜したのに近い成長過程が起こっていることが予測される。結晶配向性と電気伝導特性の関係については、今後の検討課題である。

(2) 水素ポンプグループ

【目的】

改質ガス中から高純度水素ガスを分離するのに最適なプロトン導電体を見出すことを目的とし、平成12年度は、これまでに本グループで開発してきたプロトン導電体により改質ガスからの水素抽出が可能であるかどうかを検討した。

具体的には、ストロンチウムセレート系高温型プロトン導電体を電解質として用い、改質ガス（メタンの部分酸化生成物を想定した水素と一酸化炭素の混合ガス）からの水素抽出を試みた。

【実験方法】

プロトン導電性電解質 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ を直径13 mm、厚さ0.5 mm程度のディスク状に加工したものに多孔質白金電極を取り付け、磁製管ではさみ付けて電気化学セルを構成した。一方の電極室には水素と一酸化炭素の2：1の混合ガスを導入し直流を通電して、他方の電極室で発生する水素量を調べた。

【結果と考察】

800 において実験を行った結果、通電とともに水素の発生が確認され、本方法により改質ガスからの水素分離が可能であることが判明した。図1に示すように水素の発生量は、約200 mA/cm²程度の電流密度まで電流から計算される値に一致した。これは、通電した電気量の全てが水素の分離に使われたことを示し、電流効率の観点からは本プロセスに問題がないことが分かった。これまでに、高温型プロトン導電体による水素分離においては、水素発生電極側に水蒸気を存在させておくことが重要であることが見出されているが、本実験においてもスweepガスとして湿潤アルゴンを水素発生極として用いた結果、比較的高い電流密度まで高い電流効率を得られたものと考えられる。しかし、一定電流(100 mA/cm²)を数時間に渡って流し続けた結果、端子電圧が経時的に増大した。分極測定からこの電圧の増大はアノード分極の増大によるものであり、これは時間と共に電解質のアノード表面が炭酸ガスと反応し

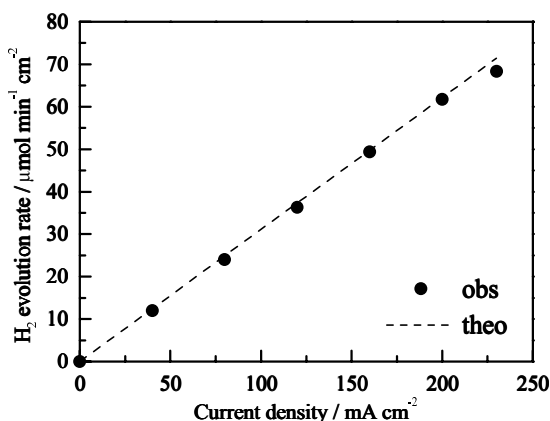


図1 カソードにおける水素の発生速度 (破線は理論値) Moist CO (32%) + H₂ (64%) / Pt|SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}|Pt, moist Ar、作動温度: 800

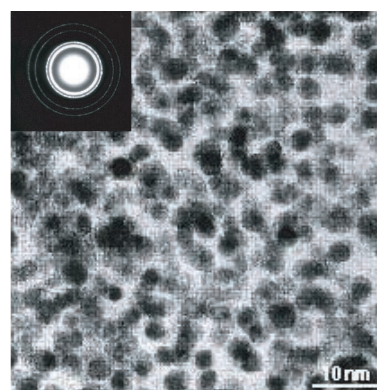


図2 Fe-Ptナノコロイド粒子のTEM観察像と電子線回折図

て部分的に分解した結果であると考えられる。今後は、改質ガス側界面の修飾等により改質ガス中で安定な高温プロトン導電体の開発を目指す。

(3) 薄膜・表面処理グループ

【目的】

本研究では溶液法を用いて多孔質支持体上への酸素透過性セラミックス薄膜作製技術の確立を目的としている。平成12年度は、まず、 $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ を薄膜化するための溶液合成プロセスおよびSi基板上への成膜プロセスを検討した。さらに、酸素透過性セラミックスにおいて、薄膜領域での透過能は気-固相界面での酸素の吸着や解離、結合といった表面反応で律速される。特に、金属微粒子配列における粒子間隔の調整が可能となれば、表面反応に対する触媒作用の発現も促進されるものと期待される。そこで、本年度は触媒層の形成のための貴金属コロイドとして、Fe-Ptナノ粒子の調製法について検討を行った。

【実験方法】

SrFeCo系薄膜作製には原料としてSr、Fe、Coアセチルアセトネートを、溶媒として2-メトキシエタノールを選択し調合した。所定組成に調合された溶液をPt/Ti/SiO₂/Si基板上に塗布した後、450℃で膜中の有機物を熱分解した。この工程を10回繰り返し500-700℃で焼成することで試料を作製した。貴金属コロイドは、ヘリウムガス雰囲気下で、Ptアセチルアセトネート、1,2-ヘキサデカンジオール、ジオクチルエーテルを混合した後、オレイン酸、オレイルアミン、および鉄ペンタカルボニルを加え、285℃以上に加熱し還留することで調製した。

【結果と考察】

X線回折より、700℃で焼成した試料において目的化合物である $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ の回折線が確認された。溶液法を用いることにより比較的低温で $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ 薄膜が生成しうることが見出された。今後は、溶液合成方法ならびに薄膜作製プロセスの最適化をはかるとともに、多孔質基板上へペロブスカイト型酸化物をはじめとする種々の酸素透過性セラミックス薄膜の作製を試みる。また、貴金属コロイドについては、FeとPtがほぼ等価原子比組成となる条件で作製したコロイド分散溶液中のFe-Ptナノ粒子の平均粒径がX線回折ピーク幅による評価から平均3nm程度であることがわかった。また、図2にコロイド溶液を滴下後自然乾燥させた試料のTEM観察結果を示す。写真からも、ほぼ3nmの粒径であることが確認できる。しかしながら、粒径がばらついているためと考えられるが、今回のFe-Ptコロイド粒子を自己組織化させるまでには至っていない。今後、コロイド粒子生成反応時の攪拌条件等を詳細に検討することによって、より粒径の揃ったナノコロイド粒子を調製し、自己組織化を目指し

た研究を継続する。また、天然ガス改質用Rh-Ni系触媒粒子コロイドの作製も試みる。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

H. Takamura, H.L. Tuller: Ionic conductivity of $Gd_2GaSbO_7-Gd_2Zr_2O_7$ solid solutions with structural disorder, *Solid State Ionics*, 134(2000)67-73.

Takanori Otake, Hiroo Yugami, Hitoshi Naito, Kenichi Kawamura, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki: Ce^{3+} Concentration in $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ System Studied by Electronic Raman Scattering , *Solid State Ionics*, 135(2000)663-667.

Hitoshi Naito, Natsuko Sakai, Takanori Otake, Hiroo Yugami, Harumi Yokokawa, Oxygen Transport Properties in $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ by SIMS Analysis, *Solid State Ionics*, 135(2000)669-673.

Hiroo Yugami, Fumitada Iguchi, Hitoshi Naito, Structural Properties of $SrCeO_3/SrZrO_3$ Proton Conducting Superlattices, *Solid State Ionics*, 136-137(2000)203-207.

Hitoshi Naito, Hitoshi Kimishima, Toru Takahashi and Hiroo Yugami, Oxygen Permeability Measurement of $ZrO_2-TiO_2-Yb_2O_3$ Mixed Conductor, *The Korean Journal of Ceramics*, 6(2000)124 - 128.

M.Watanabe, T.Masumoto, D.H.Ping and K.Hono : Microstructure and magnetic properties of FePt-Al-O granular thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 76(2000)3971-3973.

渡辺雅人, 岩佐忠義, 増本健, FePt超薄膜の異常ホール効果 : *日本応用磁気学会誌*, 24(2000)543-546.