

「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接触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)天然ガス改質に供しう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。

本年度において、酸素透過性セラミックスの探索に関しては、セリウム-遷移金属系酸化物の微細結晶複合体において $1 \mu \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の高い酸素透過流束密度が発現することが見出された。水素抽出に関しては、炭酸ガスに対する耐性向上を中心に研究を展開し、ジルコネート系電解質が高い耐性を有することを確認した。また、薄膜化については、PLD 法と化学溶液法により作製された厚さ $1 \mu \text{m}$ 以下の薄膜において酸素透過特性を評価することが可能となった。さらに、表面処理技術として、数 nm の粒径を有する Pt-Fe 系触媒コロイドの自己組織化と Ni-Rh 系触媒の作製を実施した。

今後は、酸素透過性セラミックスについては、セリウム-遷移金属系酸化物複合体の透過/改質特性の向上と原子レベルで制御された酸素透過性セラミックス人工格子の作製、水素抽出においては、高温プロトン導電体の炭酸ガス耐性の向上に加えて混合導電性水素透過膜の探索へと研究を展開する。また、薄膜化・表面処理においては既存化合物を用い薄膜化手法を確立するとともに、複合体型酸素透過薄膜の作製や触媒コロイドとの複合化を検討する。

2. 研究実施内容

(1) 酸素透過性セラミックスグループ

本年度は、昨年度より調査しているパイロクロア型酸化物に加えて、優れたイオン導電性を有する Gd 添加セリア(GDC)と高電子導電性スピネル型酸化物の微細結晶複合体の作製、およびパルスレーザー蒸着(PLD)法によりペロブスカイト型酸化物薄膜の多孔質基板上への作製を試み、これらの酸素透過特性を評価した。

図 1 に 1300°C 、2h にて焼成された $\text{GDC-17vol\%CoFe}_2\text{O}_4$ (コバルトスピネル) 複合体の TEM 像

を示す。700℃で作製された粉末の TEM 観察では数 10nm の結晶粒径を有する GDC と CoFe_2O_4 が観察されたが、この緻密化が十分に進行した 1300℃焼成試料においても、1 μm 以下の微細な結晶粒径を維持していることが確認された(図 1(a))。さらに、この試料には、粒界部分に GDC と CoFe_2O_4 相が数 10nm オーダーで微細に混合された組織が観察

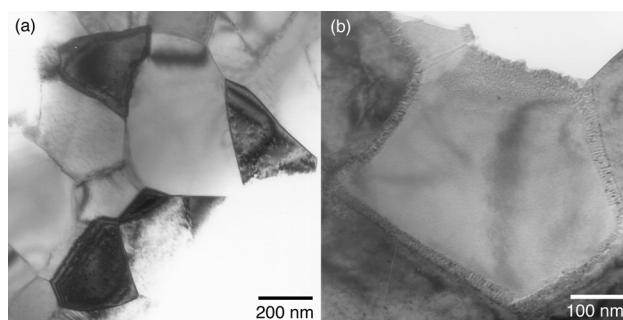


図 1: GDC- CoFe_2O_4 複合体の TEM 像;
(a) $\times 25000$, (b) $\times 50000$

された(図 1(b))。この微細結晶複合体の酸素透過特性を評価したところ、スピネル相量 24vol%、膜厚 1.0mm、温度 1000℃、He ガス流通下(20 sccm)において $0.2 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ の酸素透過流束密度 (j_{O_2}) が得られた。さらに、Ar- H_2 混合ガスを用いた強還元下では j_{O_2} は $1.3 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ に達した。この高い j_{O_2} 値が膜厚 1mm 程度で得られていることを考えると、今後さらなる薄膜化および触媒層の適用によって大幅な酸素透過量の増大が期待される。

PLD 法による薄膜作製に関しては、まず、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系薄膜の多孔質基板上への作製を実施した。LSCF ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) 薄膜では組成によらず結晶化したペロブスカイト単相が得られることが確認された。薄膜の配向性については組成が Co-rich 側になるにつれて(012)配向となる傾向が認められた。また、成膜温度および酸素分圧を検討したところ、同一組成においては、この(012)配向は成膜温度が高い場合、また成膜時の酸素分圧が 5~10 Pa 近傍の場合に強くなることが明らかとなった。今回、多孔質基板を用いても配向薄膜が作製されたことは興味深い。 $x = 0.5$ 、850℃において j_{O_2} を測定したところ $0.22 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ なる値が得られたが、経時劣化が大きいことが判明した。この劣化の一つの原因として基板との反応が考えられたため CeO_2 をバッファ層として利用したところ、 j_{O_2} 値の減少は著しく改善された。

これに加えて、反射高速電子線回折(RHEED)による表面状態のリアルタイム計測と PLD 装置を組み合わせることにより、格子定数の異なる二種のペロブスカイト固体電解質を組み合わせた人工超格子材料を作製し、構造と導電特性の関連から新規材料開発指針を得る研究を開始した。本年度は RHEED を用いた PLD システムの構築を行い、LaSrCoO(LSCO)及び LaSrFeO(LSCF) 薄膜の最適作製条件の導出と RHEED 振動観察を行った。図 2 には LSFO 薄膜成長過程における RHEED 強度振動の観測結果を示す。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ のスパッタレートは $0.119 \text{ \AA}/\text{shot}$ であり、格子定数は 3.93 \AA であるから、これより計算された成膜速度(単位格子あたりの形成速度)は $33.0 \text{ shot}/\text{unit}$ となる。RHEED 振動の周期には若干のばらつきが見られるが、これより求めた周期は $30\sim 35 \text{ shot}/\text{unit}$ となり、両者はほぼ一致した。このことから、製作した RHEED 振動計

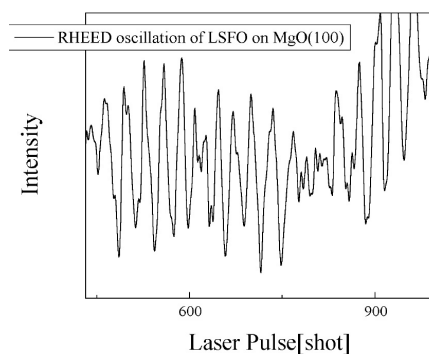


図 2: LSFO 薄膜成長過程における RHEED 強度振動

測システムにより原子面制御が可能であることが分かった。今後、RHEED パターンを用いて酸素透過性セラミックス人工格子を作製し、構造及び電気特性を評価する予定である。

(2) 水素ポンプグループ

本年度は水素分離の高効率化を念頭に置きつつ、電解質の炭酸ガスとの反応性を抑止することに目標を絞り、作動条件の吟味、電解質の化学組成の検討及び表面への保護膜の導入について検討した。また、プロトン導電性に加え電子導電性を併せ持つ混合導電体は、原理的に電気によらない水素分離膜として用いることができるがこれまでほとんど報告がない。予備実験的にいくつかの組成について混合導電性の検討を行った。

$\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ を電解質として用い 800°C において定電流で水素分離を行った昨年度の実験においては①プロトン輸率の経時的な減少、②アノード分極の経時的な増大、③試験後の電解質アノード面における CeO_2 相の出現の三点から、電解質が炭酸ガスと反応していると結論された。炭酸ガスとの反応性は熱力学的に高温ほど起こりにくいはずであるので、作動温度を実用的には限度であろうと思われる 1000°C に上げて試験したところ、プロトン輸率およびアノード分極の変化は小さくなった。しかし、電解質アノード面には依然 CeO_2 が観測されたことからこの温度でも若干の反応性が残っていると考えられ、高温作動による炭酸ガスとの反応の回避は難しいと判断された。保護膜として $\text{SrZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ を導入した $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ を電解質として水素分離試験を行ったが、セレート炭酸ガスとの反応を抑えることはできなかった。SEM 観察により見られた試験後のジルコネート膜上の多数のクラックがその原因であると推測される。熱膨張差等の検討により今後クラックの回避を試みたい。

炭酸ガスとの反応性を抑制できると報告のあるセレート-ジルコネート固溶体は、Zr の導入とともに導電率が低下する。そこで、 SrCeO_3 系に加え BaCeO_3 系も視野に入れ、 $\text{SrCe}_{0.95-x}\text{Zr}_x\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ および $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Zr}_x\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ について炭酸ガスとの反応性を試験した。前者においては $x \geq 0.4$ 、後者においては $x \geq 0.3$ の範囲で、炭酸ガスとの反応性がほぼ完全になくなった。そこで、 BaCeO_3 系について Zr 置換量 30mol% の $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を電解質として水素分離試験を行ったところ、プロトン輸率の経時的な減少は見られなかったものの試験後の電解質には CeO_2 が見られ、電解質の炭酸ガスとの反応が示唆された。水素分離試験中の CO_2 分圧は高々 10% 程度であり、100% 炭酸ガス試験の結果とは矛盾するように思われるが、還元雰囲気においては炭酸ガスとの反応性が増大すると考察でき、メタン改質ガスからの水素抽出に用いる本水素分離装置においてはさらに安定な電解質が求められることが示唆された。上記のジルコニウムの置換が含 CO_2 還元雰囲気において反応性の抑止に実際に有効であるかどうかを確かめるために、Ce を完全に抜いた $\text{SrZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ を電解質として用い、 CO-H_2 混合ガスからの水素分離を行った。その結果、電解質および電極による抵抗が大きいものの、試験後の電解質はペロブスカイト単相を保持しており炭酸ガスとの反応は起こらなかった。すなわち、ジルコネート系電解質は本水素分離プロセスに適用可能であると結論付けられ、今後炭酸ガスへの耐性を保ちつつその電解質としての性能の向上を検討することで長期的に安定に作動する水素分離が達成可能であると考えられる。

以上の水素ポンプは電流の印加により水素を分離するが、電解質に電子導電性を加えることで

電気によらない水素の分離が原理的に可能となる。ルテニウムをドーブしたチタン酸ストロンチウムの混合導電性を検討した結果、若干の酸化物イオン導電性を伴った高い電子導電性を見出した。この結果をもとに、セレート系プロトン導電性電解質へのルテニウムのドーブを試みたところ水素の透過性が観測された。さらなる検討を次年度の課題としたい。

(3) 薄膜・表面処理グループ

化学プロセスによる酸素透過性セラミックス薄膜の作製においては、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ を対象とし、ポーラスアルミナ基板上へのスピコートによる成膜を試みた。本プロセスでも上述の PLD 法と同様に 700°C 以上で目的化合物が結晶化することが確認された。使用したポーラスアルミナ基板のポア径は上下面で異なり、一方が 200nm 、他方が 20nm である。 200nm 側からスピコーティングした試料は、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 化合物がポア内で結晶化していることが SEM により観察された。 200nm 側から 20 回スピコーティングした試料の $j\text{O}_2$ を測定したところ、 $0.4 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ なる値が得られた。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ バルク試料 (1.5mm 厚) では 865°C において $0.4 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ なる $j\text{O}_2$ 値が報告されている。本研究では、 100°C 以上低温である 750°C において同等の $j\text{O}_2$ 値が得られたが、これは膜厚を減少させた効果と考えられる。今後は、さらなるリーク量の低減を目指すとともに、酸素透過性セラミックスグループで見出された GDC-スピネル型酸化物複合体の薄膜作製にも着手する。

また、表面処理においては、Pt-Fe 系金属ナノ粒子の自己組織化に加えて、新たに Ni-Rh 系金属ナノ粒子の合成を実施した。Pt-Fe ナノコロイドは基板上に滴下後自然乾燥することで、ナノ粒子が規則配列し超格子を形成するが、溶媒の蒸発速度が高い場合には規則配列しないことが知られている。そこで、沸点の異なる溶媒中に分散した Fe-Pt ナノコロイド溶液を Si ウェフア上に滴下後乾燥させ、小角 X 線回折により自己組織化の度合いを解析した。沸点の低い Hexane 溶媒 (沸点 69°C) の場合と比較して、沸点の高い Octane 溶媒 (沸点 125°C) では 1 次ピーク強度が大きく、また 2 次ピークまで観測された。すなわち、膜厚方向の粒子配列の規則性がより良好であると思われる。これは蒸発速度が遅い Octane 溶媒の場合の方が基板上に粒子が、soft-landing するためと推測される。

Ni は他の遷移金属よりも酸化還元電位がよりマイナス側にあり、また凝集が顕著であるため、Ni 系コロイドの調製は貴金属系コロイドに比べて困難であることが知られている。そこで安定剤として、粒子極性の影響を受けにくいと考えられる PVP を用いて、Ni-Rh 合金コロイド作製を試みた。貴金属である Rh 組成が大きい場合には凝集沈殿が少なく安定なコロイドが得られるが、Ni 組成が大きくなるほど凝集沈殿が顕著になり Ni 単体のコロイドは得られなかった。これらの X 線回折幅より求めた平均粒径は $3\sim 6\text{nm}$ である。溶媒である Ethylene glycol 自身が還元剤として機能するが、より強力な還元雰囲気にするため Hydrazine hydrate の添加を試みた結果、凝集沈殿の少ない Ni 単体コロイドを調整することができた。しかし、現段階ではこのコロイドは経時変化が大きいため、Ni 組成の高いコロイドの安定性の改善が、今後の課題である。

3. 研究実施体制

(1) 酸素透過性セラミックスグループ

グループ長 高村 仁 (東北大学大学院工学研究科 助教授)

研究項目: 新規酸素透過性セラミックスの探索・開発

混合導電機構の解明

PLD 法による酸素透過薄膜の作製

酸素透過性セラミックスを用いた接触部分酸化法による天然ガス改質

(2) 水素ポンプグループ

グループ長 松本広重 (名古屋大学理工科学総合研究センター 助手)

研究項目: 高温プロトン導電体による合成ガスからの水素抽出

混合導電性水素透過膜の探索

(3) 薄膜・表面処理グループ

グループ長 飯島高志 (産業技術総合研究所スマートストラクチャー研究センター
研究チーム長)

研究項目: 化学プロセスによる酸素透過性薄膜の作製と透過特性の向上

金属ナノ粒子触媒の合成

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- K. Enomoto, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada: Electrical Conductivity of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ prepared by Citrate Process, Proceedings of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), 2685-2688.
- M. Kawai, H. Takamura, A. Kamegawa and M. Okada: Mixed Ionic and Electronic Conduction of Ce-TM-based Ceramics (TM = Fe, Co), Proceedings of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), 2861-2864.
- J. Clayton, H. Takamura, R. Metz, H.L. Tuller and B.J. Wuensch: The Electrical and Defect Properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Pyrochlore: A Grain-Boundary Phase in ZnO-Based Varistors, J. Electroceramics, **7** (2001) 113-120.
- S. Matsuo, H. Yugami and M. Ishigame: Local proton dynamics in perovskite-type protonic conductors by spectral hole burning spectroscopy, Phys. Rev. B, **64** (2001) 024302/1-6.
- S. Yamaguchi, H. Yugami, S. Ikeda: Operation of hydrogen-air fuel cells based on proton conducting oxides and hydrogen storage metals, J. Alloys Comp., **330-332** (2001) 911-915.
- H. Matsumoto, S. Hamajima, T. Yajima, H. Iwahara: Electrochemical Hydrogen Pump Using SrCeO_3 -Based proton conductor - Effect of Water Vapor at the Cathode on the Pumping Capacity, J. Electrochem. Soc., **148** (2001) D121-D124.
- H. Matsumoto, S. Hamajima, H. Iwahara: Electrochemical hydrogen pump using a

high-temperature-type proton conductor: improvement of pumping capacity, *Solid State Ionics*, **145** (2001) 25-29.

- H. Matsumoto, D. Murakami, T. Shimura, S. Hashimoto, H. Iwahara: Mixed Electronic-Ionic Conduction in Ru-Doped SrTiO₃, *J. Electroceramics* (2001) 107-111.
- 志村哲生、日比野光宏、松本広重:プロトン伝導体, *Materials Integration*, **14** (2001) 15-19.
- M. Watanabe and T. Masumoto: Extraordinary Hall effect in Fe-Pt alloy thin films and fabrication of micro Hall devices, *Thin Solid Films*, **405** (2002) 92-97.
- D.H. Ping, M. Ohnuma, K. Hono, M. Watanabe, T. Iwasa and T. Masumoto: Microstructures of FePt-Al-O and FePt-Ag nanogranular thin films and their magnetic properties, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 4708-4716.

(2) 特許