

「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ための新しい部分酸化型改質システムの構築を目的としている。具体的には、部分酸化に必要な純酸素の供給を担う高性能酸素透過性セラミックスの開発、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、および薄膜化・表面処理技術の開発を行っている。今年度の主な成果としては、1) 高い酸素透過特性とメタン改質能を有するセリウム基微細結晶複合体の開発、2) 回折光学理論を用いた表面形状の最適化による改質反応の促進技術の開発、3) 高電流密度での水素抽出が可能な白金メッキ電極ジルコネート系水素ポンプの作製、4) 多孔質基板上に成膜された複合体型酸素透過性セラミックス薄膜でリークゼロを達成し、さらにLB法による金属ナノ粒子配列制御手法を確立した点が挙げられる。今後は、酸素透過性セラミックスの大面積化や薄膜化・表面修飾技術との統合、水素ポンプ特性のさらなる高性能化により、部分酸化型改質装置の試作を目指す。

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：本グループでは、部分酸化改質に供しうる高い酸素透過速度と耐酸化／還元特性を有する新規酸素透過性セラミックスの開発を目的としている。今年度は、昨年度に高い酸素透過速度を有することが確認されたガドリニウム添加セリア (Gd-Doped Ceria; GDC) とSpinel型酸化物の微細結晶複合体、及び、ペロブスカイト型構造を有する遷移金属ドーパされたPr-Al系酸化物、La-Ba-In系酸化物に着目しメタン改質特性を評価した。また、酸素透過性セラミックス人工格子の作製と表面の微細構造制御によるメタン改質反応の促進について検討を行った。

結果：酸素透過性セラミックスの作製にはPechini法を用いた。GDC-Spinel複合体にお

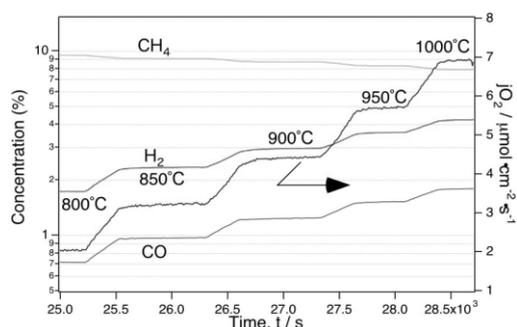


Fig. 1: GDC-Spinel微細結晶複合体の酸素透過特性(800-1000°C)

いては酸素の導入・放出に関して作用点となる三相界面数を増加させるために焼成温度を可能な限り低下させ微細結晶組織を得ることを試みた。その結果、Fig. 1に示すようにGDC-15vol%MnFe₂O₄試料(0.24mm厚)において1000°Cで7 μmol・cm⁻²・s⁻¹、800°Cにおいても2 μmol・cm⁻²・s⁻¹と極めて高い酸素透過速度を示すことが確認された。この透過速度は改質器として実用に供しうる値である。ペロブスカイト型の新規酸素透過性セラミックスとしては、Pr_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (0.16mm厚)、(Ba_{0.3}Sr_{0.2}La_{0.5})₂(In_{0.6}Fe_{0.4})₂O_{5+δ} (0.23mm厚)においてにおいて各々1000°Cで、8.2および4.4 μmol・cm⁻²・s⁻¹の透過速度を得た。今後は改質器の試作に向けて大面積膜の作製が課題である。

また、構築されたLaser-MBE法を用いLa-Sr-Co-O (LSCO)とLa-Sr-Fe-O (LSFO)薄膜、およびこれらを交互に積み重ねた多層膜を作製した。LSCO、LSFOの結晶性と配向性は投入レーザーパワー、酸素分圧、基板温度によって最適化され、layer-by-layerの膜の成長がRHEED強度振動によって観測された。X線回折測定より作製された膜は超格子が基板のMgOの結晶軸に揃って、エピタキシャルに成長していることがわかった。これらの膜のX線逆格子空間マッピングからは基板の面内方向と垂直方向で格子定数の変化が観測された。

また、メタン改質における表面反応の促進を目指して、回折光学理論を用い表面形状の最適化を行い、ガス分子に効率的に熱放射を吸収させ化学反応の促進を行うことを検討した。その結果、熱放射面への周期的微細構造の作製によりメタンと水の光吸収帯で放射率を高めることが可能となった。投入電力を一定にした場合、ガスの光吸収帯で放射率を高めると水素の生成量は最大で5.2倍まで増加した。Fig. 2は実験より得られた放射エネルギーと水素生成量の関係である。一連の結果より、放射スペクトル特性の違いが分子の振動や回転状態に影響を与え化学反応を促進させていることが示唆された。この原理を用いることにより、改質反応に必要なエネルギー消費の低減や、改質器のコンパクト化が可能になると期待できる。今後は触媒表面の微細構造の形成など、より現実的なシステムへの適応・実証を行う必要がある。

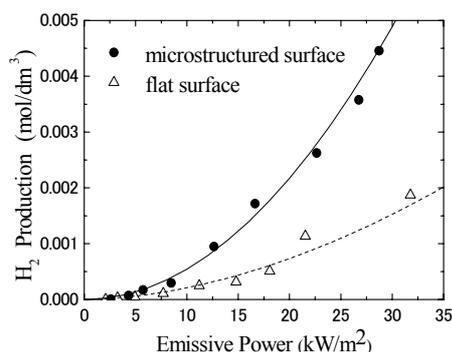


Fig. 2: 全放射強度に対する水素生成量

(2) 水素ポンプグループ

目的: 本グループは、高温プロトン導電体を用いた水素ポンプによる合成ガスからの水素抽出プロセスの確立を目的とする。昨年度までに還元雰囲気下で炭酸ガスに耐えうる電解質はセリウムを含まない純粋なジルコネート系の材料のみであることが判明した。しかしジルコネート系電解質の場合、電解質抵抗が高いだけでなく多孔質白金電極を用いた際の分極抵抗が大きいことから、水素分離におけるエネルギー効率が低くなる傾向がある。そこで今年度はストロンチウムジルコネート系電解質を用いた水素ポンプにおいて過電圧特

性の向上を図った。具体的には1) 過電圧特性はセレート系電解質が優れていることから、化学的安定性に影響しない範囲においてCeでZrを部分置換、2) 原料 ZrO_2 中の HfO_2 含有量を考慮したSr/Zrサイト比の適正化、さらに、3) 無電解メッキによる白金電極の形成について検討を行った。

結果：まず10mol%のCeでZrを部分置換した場合の水素ポンプ特性を調べたが、水素分離特性、分極特性ともに部分置換による変化は殆ど認められなかった。また、原料中に不可避免的に存在する HfO_2 含有量を考慮した上でSr/Zrサイト比が1となるように試料を調整したが、この場合も水素ポンプ特性の向上は見られなかった。しかし、Zr量の最適化により化学的安定性は向上した可能性があり、以降も ZrO_2 の式量には HfO_2 含有量を考慮した値を用いて試料調製を行った。

続いて、 $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$ 電解質に無電解白金メッキを施し、これを電極として水素分離を試みた。その結果、従来の多孔質白金電極を用いた場合には 30 mA/cm^2 程度で電流効率の低下が認められたのに対し、白金メッキ電極の場合には約 400 mA/cm^2 まで電流効率を1に保ちながら水素を分離することができた。また、このときアノード/カソード分極はともに非常に低く、メッキによる電極の調製により水素ポンプ能、分極特性ともに大きく向上することが明らかになった。さらに、電極性能とは直接関係のない電解質抵抗による過電圧も従来の約半分程度に低減されていた。SEM観察からは緻密な白金膜の形成が確認された。この電極が良好な特性を有する理由は今後の検討課題であるが、一つの解釈としてはSEMでは観察されない微構造を有し、多孔質電極に比べて著しく反応場が広がっている可能性が考えられる。電解質抵抗過電圧が減少したことも、従来の多孔質白金電極が電極近傍に置いて電解質の一部しか導電経路として使えていなかったと仮定すれば、このモデルにより説明可能である。

Fig. 3には、白金メッキ電極 $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$ の水素ポンプ特性を、これまでに良好な結果が報告されている $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ と比較して示す。アノード分極にまだ若干改善の余地が残されているが、全印加電圧としてはほぼ同等の性能が得られている。さらに作動温度 800°C において $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ の場合のプロトン輸率は0.90であるが $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$ では0.97と高い値が得られ、水素分離の際の水蒸気管理が格段に容易になると考えられる。これらの結果より、白金メッキ電極 $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$ が水素分離に適用可能な性能を有していることが明らかになった。

(3) 薄膜・表面処理グループ

目的：本グループでは、多孔質支持体上に酸素透過性セラミックスを成膜することで、よ

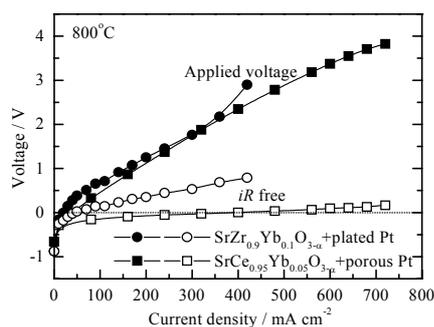


Fig. 3: 白金メッキ電極 $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$ の水素ポンプ特性

り高い酸素透過速度を得ることを目指す。今年度は成膜対象材料として、酸素透過性セラミックグループで見出されたGDC-Spinel複合体を選択した。また、表面改質技術として金属ナノ微粒子の適用を試みており、今年度は自己組織化可能なFePtナノ粒子の配列制御方法として、Langmuir-Blodgett (LB) 法の適用について検討した。

結果：多孔質支持体は、GDC粉体とカーボン粒子を混合、焼成することで作製された。カーボン無添加の場合、1100°Cで焼成された支持体の空気透過速度は、 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。この空気透過量は多孔質支持体として

では不十分である。そこで、カーボン添加量を最適化し、10 wt%添加試料において約 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い透過速度が得られた。

成膜のための前駆体溶液は、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ -15mol% CoFe_2O_4 となるよう各硝酸塩原料を2-メトキシエタノールに溶解することで作製した。

成膜にはスピンコーティング法を用いた。多孔質支持体上にこのGDC-Spinel前駆体溶液を最大70回コーティングし、850~1000°Cの温度範囲にて酸素透過能の測定を行った。70回

コーティング試料では、ガスクロマトグラフにより酸素透過のみが観察され、窒素リーク

は認められなかったことから、多孔質支持体上に緻密な薄膜を得ることに成功した。Fig. 4にはGDC-Spinelバルク試料および同薄膜試料のHe- 空気勾配下での酸素透過速度のアレニウスプロットを示す。薄膜の酸素透過速度は1000°Cおよび900°Cにおいて各々 1.3 、 $0.34 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、1mm厚を有する同組成バルク試料の約4倍であった。また、以前、支持体としてアルミナ基板を用いたときには基板との反応に起因する酸素透過速度の経時劣化が認められたが、同組成基板を用いたことで耐久性も向上した。さらにメタン改質実験では、約 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い酸素透過速度が得られ、本研究で用いた手法が酸素透過速度を改善する上で非常に有効であることが実証できた。本研究で用いた手法は、混合導電体薄膜と同組成のポーラス支持体を作製し、成膜するもので、他の酸素透過性セラミックにも適用できる汎用的な手法である。

FePtナノ粒子はSunらの方法に従って合成した。分散剤にはオレイン酸とオレイルアミンを、溶媒としてはヘキサンを用いた。基板には親水処理を施したSi(100)ウェファを用い、FePtナノ粒子を29層累積した。膜厚方向の積層構造を確認するために、X線反射率の測定を行った。Siウェファ上にFePtナノ粒子コロイドを滴下後自然蒸発させた試料では2次の回折ピークまでが確認され、そのピーク間隔から求めた周期は5.2 nmであった。この周期は分散剤も含めたナノ粒子1個分の大きさに相当すると考えられる。これに対し、LB多層膜では3次の回折ピークまで確認され、得られた周期は9.5 nmと自然蒸発させた場合の2倍近い値となった。この結果は、分散剤が疎水結合してナノ粒子対ができてい

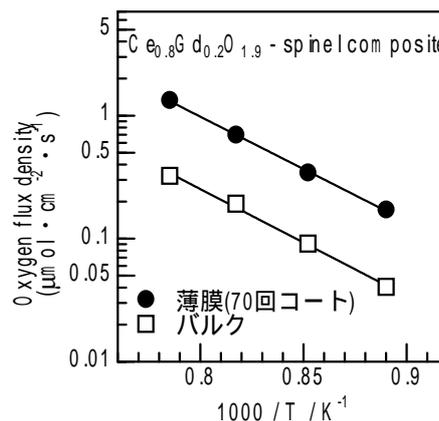


Fig. 4: GDC-Spinelバルクと薄膜試料の酸素透過速度の比較

性を示唆する。さらにLB法では 1° 以下の角度領域で全膜厚周期（ ~ 150 nm）に対応するピークも確認され、均一な膜厚分布を有していることが期待される。以上のように、LB法によって均一膜厚のナノ粒子単層あるいは多層膜を作製することが可能であることがわかった。この方法は原理的に大面積領域へ適用することもできる。酸素透過性セラミックス基板上への累積と、その触媒性能あるいは酸素透過性能への影響は今後の課題である。

3. 研究実施体制

(1) 酸素透過性セラミックスグループ

研究分担グループ長：高村 仁（東北大学大学院工学研究科 助教授）

湯上浩雄（東北大学大学院工学研究科 教授）

研究項目：新規酸素透過性セラミックスの探索・開発

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

PLD法による酸素透過薄膜の作製

分光学的手法による部分酸化機構の解析

(2) 水素ポンプグループ

研究分担グループ長：松本広重（名古屋大学理工科学総合研究センター 助手；東北大学多元物質科学研究所 助手（平成15年1月））

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

(3) 薄膜・表面処理グループ

研究分担グループ長：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）

渡辺雅人（（財）電気磁気材料研究所 主任研究員）

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. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- H. Takamura, K. Enomoto, A. Kamegawa and M. Okada: “Electrical conductivity of layered compounds in $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ systems prepared by the Pechini process,” *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 581-588.
- H. Takamura, M. Kawai, A. Kamegawa, and M. Okada: “Preparation and Oxygen Permeability of Gd-Doped Ceira and Spinel-Type Ferrite Composites,” *Mat. Res. Soc. Proc.*, **756** (2003), EE8.11.1-4.
- Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, and M. Okada: “Mixed Ionic- Electronic Conduction and Oxygen Permeation in Ba-In Based Oxides Doped with Transition Metals,” *Mat. Res. Soc. Proc.*, **756** (2003), EE10.7.1-6.
- H. Kakuta, T. Iijima, and H. Takamura: “Preparation and Oxygen Permeability

of La-Sr-Co-Fe Oxide Thin Films by a Chemical Solution Deposition Process,”
Mat. Res. Soc. Proc., **756** (2003), EE8.10.1-4.

- H. Yugami, T. Yoneta, H. Sai: “Fabrication of protonic conductors with nano-structured surface by porous alumina membrane mask,” *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 693-697
- T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. Ishigame, S. Yamaguchi and S. Shin: “Optical Absorption Spectra of Protonic Conductor $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **42** (2002), 1331-1332
- H. Matsumoto, S. Hamajima, K. Katahira and H. Iwahara: “Extraction and production of hydrogen using high temperature proton conductor,” *Solid State Ionics*, **152-153** (2002), 715-720.
- T. Shimura, Y. Tokiwa, H. Iwahara: “Protonic conduction in lanthanum strontium aluminate and lanthanum niobate-based oxides at elevated temperatures,” *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 653-658.
- T. Shimura, K. Esaka, H. Matsumoto and H. Iwahara: “Protonic conduction Rh-doped AZrO_3 (A=Ba, Sr and Ca),” *Solid State Ionics*, **149** (2002), 237-246.
- K. Kaneko, S. Matsumura, K. Ikematsu, Y. Kato, Y. Tomokiyo, M. Watanabe and T. Masumoto: “Quantitative electron microscopy of FePt nano-crystallites in amorphous Al_2O_3 matrix,” *Scripta Materialia*, **48** (2003), 915-920.

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：3件（研究期間累積件数：6件）