

「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) ドクターブレード法により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を $100\mu\text{m}$ 厚、 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ サイズの改質膜として作製し、さらに同方法により組成傾斜膜を作製したこと、2) 水素ポンプの電極として従来の多孔質ガス電極とは異なる水素透過Pd金属電極を適用し高性能化を実現したこと、3) 多孔質基板上に製膜された複合体型酸素透過性セラミックス薄膜がバルク試料に比較して20倍程度の高い酸素透過速度を示すことを確認したこと、さらに、4) LB法により金属ナノ粒子をドクターブレード法で作製された酸素透過性セラミックス膜表面に高密度に累積することに成功した点が挙げられる。今後は、1kW-PEM型燃料電池が必要とする水素を製造しうる部分酸化型改質装置のプロトタイプを試作する。

2. 研究実施内容

(1) 酸素透過性セラミックスグループ

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。これまでに、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；GDC-Spinel複合体が 1000°C において $10\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ に達する高い酸素透過速度と高選択性のメタン改質特性を有することを見出した。今年度は、GDC-Spinel複合体の酸素透過特性の最適化と、デバイス化を目指してドクターブレード法による大面積膜の作製を実施した。また、共鳴励起によるメタン改質反応の促進については、現象の再現性と反応過程についての検討を行った。

結果：GDC-Spinel複合体は第2相のスピネル酸化物の体積分率がパーコレーション臨界値 ($\approx 25\text{vol}\%$) よりも低い $15\text{vol}\%$ 、さらには $3\text{vol}\%$ においても混合導電性を発現することが特

徴である。今回は、種々の体積分率を有する試料に関して透過電子顕微鏡にて微細組織を観察した。その結果、以前GDC-CoFe₂O₄系において観察された数10nm幅の粒界相の存在が認められ、この特殊な粒界構造が本複合体の酸素透過に重要な役割を果たしていることが確認された。また、さらなる透過特性の向上を目指してマトリックス相の最適化を行った。その結果、プラセオジウム添加セリアPDCは初期性能として高い透過特性を示すものの経時劣化が激しいこと、これに対し、サマリア添加セリアSDCは劣化が起こらずGDC基の複合体よりも高い酸素透過特性を示すことが確認された。従って、現在最も良好な複合体型酸素透過性セラミックスはSDC-15vol% MnFe₂O₄であると言える。

本複合体(約13sccm/cm²の透過速度)を用いて、定格運転において毎分10~15lの純水素を必要とする1kW-PEM型燃料電池の改質器を試作する場合、改質膜の総面積として200cm²が必要となる。そこで、ドクターブレード法による大面積膜の作製を試みた。その結果、スラリー組成及び焼成条件の最適化により、図1に示すように、5cm角、厚さ100 μm程度の緻密な焼結体を得ることができた。また、ドクターブレード法によれば数10 μmの自立膜を作製できることから機能傾斜膜の作製も実施した。まず始めとして、GDC-15MF0と、より高い透過特性を示すものの化学的安定性に欠けるGDC-30CF0の積層膜の作製を行った。各シートの膜厚を50~60 μmとして全体で300 μm程度となるように6層の構成を変化させて積層した。図2には、焼成後の積層膜の断面SEM像を示す。両層とも主成分がGDCであることに起因して、焼結に伴う収縮率及び熱膨張係数が等しいため割れや反りのない緻密な積層膜が得られた。透過速度に関しては、GDC-30CF0膜を1層積層したものが単相膜よりも50%程度高い透過速度を示すことが確認され、積層化の有効性が確認された。今後は、セパレータ、ガスシール機構と一体化し1kW-PEMが必要とする水素を製造しうる改質器を作製する。

共鳴励起によるメタン改質反応の促進については、昨年度までに、熱放射スペクトル特性を制御して、気体の光吸収バンド領域で選択的に熱放射強度を高めることにより気体の加熱および化学反応の促進が可能であることが分かっている。今年度は、表面周期構造の異なる選択エミッタを作製し、現象の再現性と反応過程についての検討を行った。その結果、何れの構造においてもフラット（非選択性）エミッタに比べて転換率が向上することが確認された。また、選択エミッタにより加熱した場合には、平衡係数から計算されるメタン転換率より高い値が得られることも判明し、この現象に非平衡反応が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

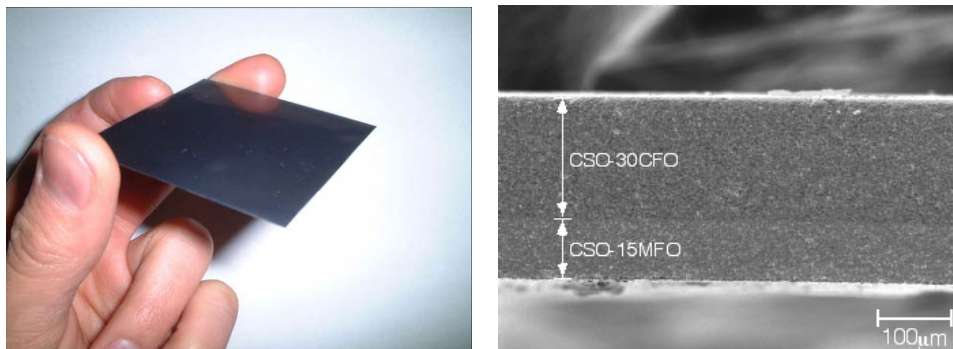


図1 (左図) : ドクターブレード法により作製された100 μm 厚、5cm \times 5cmサイズの酸素透過性セラミックス膜

図2 (右図) : ドクターブレード法により作製された積層型酸素透過性セラミックス膜の断面SEM像

(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。これまでの検討において、耐CO₂性を確保できる電解質であるストロンチウムジルコネート系プロトン導電体を電解質に用い白金を電極とした場合には、ガス電極反応場となる気相/電極/電解質の三相界面が非常に狭いためにその電極過電圧が高くなることが判明している。そこで今年度は、通常多孔質ガス電極とは異なる新たな反応場を形成する試みとして、水素を内包できる電極、すなわち、水素透過金属電極およびプロトン-電子混合導電体電極の適用を試みた。

結果 : 電極にパラジウムを用いた場合の電極および電解質抵抗過電圧を電流密度に対してプロットしたものを図3に示す(カソード過電圧からは水素発生に伴う濃度過電圧は差し引いてある)。これまでに報告したように、多孔質白金電極を用いた場合には20mA/cm²の小さい電流密度でもアノード、カソードともに1V以上の大きな過電圧を示す。これに対して、パラジウム電極を用いた場合には、電極過電圧は小さい。特にアノード過電圧は非常に小さく、また、電流の増大とともに減少するという不思議な現象が見られた。この現象には再現性が見られた。カソード過電圧は、10mA/cm²のときには高いが、その後いったん減少し緩やかに増大していく。多孔質白金電極に比較すれば非常によい特性であると言える。また、水素の発生速度は、多孔質白金を用いた場合に20~30mA/cm²で頭打ちとなるのに対して、パラジウム電極の場合には180mA/cm²までファラデー則に一致した。このようなポンプ電流密度の増大もパラジウム電極の良好な性能に基づいている。電流密度の増大によりアノード過電圧が減少する理由は現在のところ明らかではないが、アノードは開回路状態においてもっとも電位が低く(したがってもっとも還元性)、電流とともに電位が上昇する(酸化雰囲気に変化する)電極である。したがって、パラジウム電極が電流の印加とともに若干酸化されることにより高い電極活性を持つ可能性が考えられる。また、上記の電気化学セルに300mA/cm²の密度の電流を印加したところ、電極の微構造の変化に伴

うと思われる過電圧の急激な増大が見られた。これは、パラジウム-酸化パラジウム (PdO) の相変化の800°Cにおける平衡酸素分圧が約30気圧とそれほど高くないことから考えて、パラジウムの酸化が微構造の変化に影響を及ぼしているものと推測される。したがって、パラジウム電極はある酸素分圧領域において良好な電極特性を発揮することになる。

図4は、本実験結果をもとに10ℓ/minの水素製造時における電極面積と水素分離に要する電力消費をシミュレートしたものである。電解質厚さは20 μmとした。上軸は電流密度に対応している。また、右軸に表した電力消費割合は、水素-水のエンタルピー変化を100% (電圧で約1.35V) に対する割合を示している。電流密度が50mA/cm²弱においては、電力消費は10% (エネルギー効率90%) に押さえることができるが、その際には3m²程度の大きな電極面積が必要になる。一方、電流密度を上げることで電極面積を1m²とした場合には、20%の電力が水素分離に消費されることになる。図4より、高電流密度においては電力消費の多くがカソード過電圧で占められていることが分かる。実際に、パラジウム/ストロンチウムジルコネート系の組み合わせにおけるアノード特性は、白金/ストロンチウムセレート系に匹敵するが、カソード特性は未だ改善の余地がある。今後、ストロンチウムセレート系電解質のカソード特性が良好であることを手掛かりとして、ストロンチウムジルコネート系電解質のカソードの特性を改善できれば、高い電流密度においてエネルギー消費を5~10%程度に抑えることが可能と予測される。

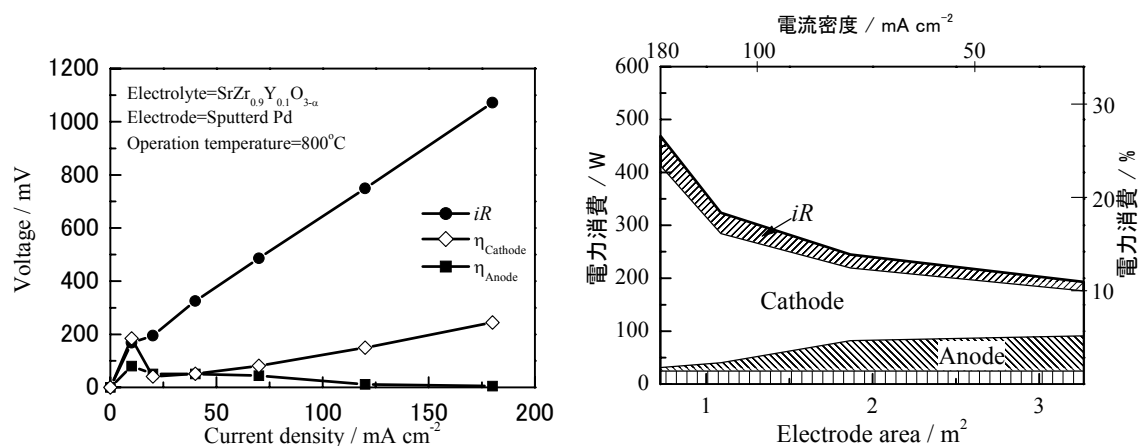


図3 (左図) : Pd電極を用いた場合の電解質抵抗、カソードおよびアノードの過電圧特性。

図4 (右図) : 水素製造 (10ℓ/min) のシミュレーション。縦縞 (最下部) は水素分離に伴い水素分圧が上昇することによる可逆な電力消費分。

(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、より高い酸素透過速度を得ることを目指す。前年度までに、Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}(GDC)多孔質基板上へ、高い酸素透過速度を有するGDC-Spinel複合体薄膜を作製することに成功している。今年度は、以上の成果を踏まえ、(1)スピンコーティング、ディップコーティング等、湿式

塗布法で成膜するのに最適なGDC多孔質支持体を作製すること、(2)その得られたGDC多孔質基板上に、GDC-Spinel複合体にとって適切な成膜プロセスを検討し、より薄い酸素透過薄膜を作製することに取り組んだ。

また、表面改質技術としては、今年度はこれまでのSi単結晶基板ではなく、ドクターブレード法によって作製された酸素透過性セラミックス基板を対象としてLangmuir-Blodgett (LB) 法による金属ナノ微粒子累積を試みた。

結果：今年度に得られた、成膜にとって最適なGDC多孔質基板は、気孔率が38%、気孔径が1 μm 以下に制御されたものであった。この多孔質基板上に、濃度2.5M, 1.0M, 0.2M のGDC-CoFe₂O₄前駆体溶液を、のべ35回繰り返シピンコーティングを行うことで、多孔質基板上の気孔を薄膜によってほぼ完全に覆うことに成功した。得られた試料のSEM断面図によれば、膜厚約500nmの緻密なGDC-CoFe₂O₄薄膜が確認できた。このGDC-CoFe₂O₄薄膜の酸素透過速度を、He (20sccm)-大気間で測定した結果、約1000°Cで5 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ と焼結体(バルク)1mmの同測定条件の場合に比べて、約20倍高い値を示した。このときの機械的な酸素ガスリークは、1 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、上記の実質的な酸素透過速度の1/5である。今後はより低温での酸素透過速度の向上を試み、700°C程度で作動する酸素透過薄膜の作製を目指す。

LB法による表面改質としては、酸素透過性セラミックスグループから提供されたセラミックス膜への金属ナノ粒子の累積を試みた。LB法による累積は、親水あるいは疎水性など表面状態に大きな影響を受けるため、表面処理方法に重点をおいた検討を行った。図5にドクターブレード法によって作製されたGDC-Spinel複合体基板(約1cm×2cm)上にFe-Ptナノ粒子を累積したときの累積比を示す。最初にSi基板の場合と同様に、親水性にするために約100°Cの硝酸中で浸漬した後、累積を行った(図5(a))。累積回数は11回で、累積時の表面圧は最大表面圧の約1/2である15mN/mとした。上昇ストロークに対応する奇数回の累積時において、累積比が大きく低下する傾向が見られた。またSEM観察からは、酸のために基板表面が侵食されている兆候が見られた。アセトンおよびエタノール中での還流、超純水中での加熱、およびオゾン酸化による処理を行った場合の結果を図5(b)に示す。この時の表面状態は疎水性であったため、親水性の時とは反対に下降ストロークから累積を開始した。累積回数は29回で、累積時の表面圧は14mN/mに設定した。回数を重ねると累積比の低下は見られるが、平均すると80%以上の累積比が得られた。図5(b)に対応する疎水性基板上に累積したFe-Ptナノ粒子LB膜のSEM像を図6に示す。上が表面処理した基板表面の像で、下がFe-Ptナノ粒子を29層累積した表面像である。ナノ粒子を累積した表面像には結晶粒表面に盛り上がりが見られ、ナノ粒子膜が粒表面を均一に覆っていると思われる。膜厚は約150nmであるが、目視によっても均一に塗布されているのが確認された。Si基板とは異なり、多結晶焼結体で表面粗さが大きいこともあり累積は困難であるが、表面処理および累積条件を制御することでLB法によるナノ粒子累積が可能であることが示された。今後、このLB法による触媒塗布の酸素透過性能への影響について検討を進めていく予定である。

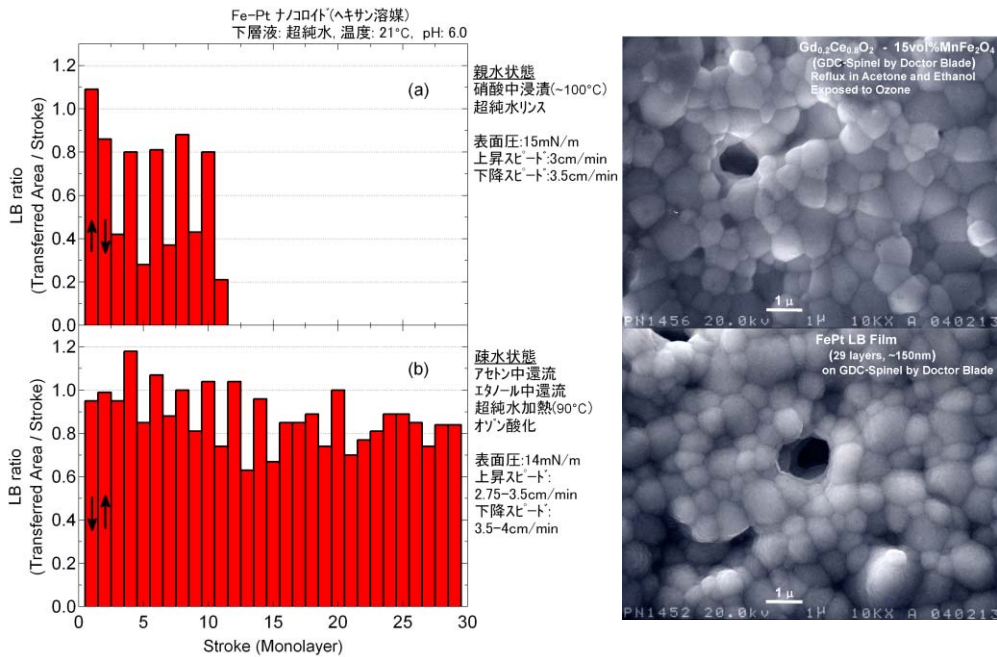


図5 (左図) : ドクターブレード法によるGDC-Spinel酸化物基板上へのFe-Ptナノ粒子LB累積膜の累積比

(a) 親水基板上への累積, (b) 疎水基板上への累積

図6 (右図) : GDC-Spinel複合酸化物基板および同基板上に累積したFe-Ptナノ粒子LB膜のSEM像

3. 研究実施体制

酸素透過性セラミックスグループ

- ①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)
- ②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

水素ポンプグループ

- ①研究分担グループ長：松本広重 (東北大学多元物質科学研究所 助手)
- ②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

薄膜・表面処理グループ

- ①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)
- ②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, Y. Aizumi, A. Kamegawa, M. Okada: “Mixed oxygen-ion and electronic conduction in Pr-Al-based Perovskite-type oxides and their oxygen permeability,” *Proc. of the 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics VIII*, pp. 315-317 (2003).
- Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, M. Okada: “PREPARATION AND OXYGEN PERMEABILITY OF Ba-In-BASED OXIDES CO-DOPED WITH Sr, La and Fe,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** (2004), S724-S728.
- H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, M. Okada: “OXYGEN PERMEATION OF $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ MEMBRANES PREPARED BY DOCTOR-BLADE TECHNIQUE,” *Proc. of 9th Asian Conference on Solid State Ionics*, World Scientific Publishing, pp. 237-243 (2004).
- H. Sai, Y. Kanamori and H. Yugami: “High-temperature resistive surface grating for spectral control of thermal radiation,” *Applied Physics Letters*, **82** (2003), 1685-1687.
- H. Sai, H. Yugami, Y. Kanamori, and K. Hane: “Spectrally selective thermal radiators and absorbers with periodic microstructured surface for high temperature applications,” *Microscale Thermophysical Engineering*, **7** (2003), 101-115.
- H. Yugami, H. Sai and Y. Kanamori: “Spectral Control of Thermal Radiation by Two-Dimensional Surface Grating Structures,” *Proc. of International Symposium on Micro-Mechanical Engineering*, pp. 157-162 (2003).
- H. Matsumoto, H. Hayashi, T. Shimura, H. Iwahara, T. Yogo: “Electrochemical hydrogen isotope sensing via the high-temperature proton conductor $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$,” *Solid State Ionics*, **161** (2003), 93-103.
- H. Matsumoto, T. Kudo, T. Otake, F. Horikiri, T. Shimura, M. Watanabe, A. Kaimai, K. Yashiro, T. Kawada and J. Mizusaki: “Hydrogen Separation from Reformed Gases Using High-Temperature Proton Conductors,” *Proc. of 9th Asian Conference on Solid State Ionics*, World Scientific Publishing, pp. 373-380 (2004).
- M. Watanabe: “Fe-Pt alloy thin films with various functionalities relating to their magnetism,” *Recent Research Developments in Applied Physics*, **6** (2003) Part I, 81-104.

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：8件）