

「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。研究課題としては、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ポンプの開発、薄膜化・表面処理技術の開発を実施してきたが、本年度からは、これら要素技術を組み合わせたシステムの効率や特性について解析を行うグループが新たに設置された。本年度の主な成果としては、1) 酸素透過膜における表面律速現象の評価、2) 選択熱放射エミッタの作動原理の確認、3) 水素ポンプにおいて作製法の異なるアノード電極の特性評価、3) 酸素透過性セラミックス薄膜の低温焼成の効果、4) セリアナノ粒子の合成、5) システム効率の評価が挙げられる。特に、5) により本提案システムの特徴が明確となったことから、本事業の終了までにその特徴を活かした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：これまで、接触部分酸化法による天然ガス改質に供しうる高性能酸素透過性セラミックスの開発を目的として、「Ceria-Spinel複合体をはじめとする新規材料の開発」、及び、「テープキャスト法による改質膜の作製」を試みてきた。その結果、 $10 \mu \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 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膜が開発された。また、複合体膜においてはテープキャスト法により5cm角の自立膜や組成傾斜膜の作製が可能であることを実証した。本年度は1) 表面律速下で酸素透過中の膜の電気化学的測定、2) 13Aガスの改質特性、3) 10 l/minの水素製造能力を有する酸素透過膜式改質器の設計を実施した。さらに、別のアプローチとして4) 酸素透過性セラミックス人工超格子の作製と導電性評価、5) ラマン散乱による混合導電性材料の構造と表面反応に関する研究、6) 周期構造が大幅に異なる選択熱放射エミッタの作製と共鳴励起によるメタン改質反応の促進の確認を実施した。このうち、1)、5)、6)に関する結果を以下に要約する。

結果： 検討対象である Ceria-Spinel 複合体 (CS0-15MF0; 10mol%S 添加 $CeO_2 - 15 vol\%MnFe_2O_4$) では、厚さが0.5 mm以下の領域において、実効的な透過速度を律している因子は表面交換反応である。そこで、実際に酸素透過している膜表面の酸素ポテンシャルに関する情報を得るために、酸素透過膜を固体電解質上に作製し、種々の分極条件下で3端子構成によるインピーダンス解析を実施した。試料としてはCS0-15MF0複合体が選択され、Sm添加Ceria固体電解質基板 (CS0) 上にスピコーティング法により成膜された (図1)。図2にはOCVに対して種々のポテンシャルで分極された状態での複素インピーダンスプロットを示す。図より、低周波成分として酸素交換反応の情報を含むケミカルインピーダンスが明瞭に観察された。図3にはケミカルインピーダンス部分にかかる過電圧を酸素分圧に換算した値に対して、ケミカルインピーダンスの逆数をプロットしたものを示す。このとき、算出された酸素分圧は薄膜と固体電解質界面での酸素分圧と考えることができるが、膜が1 μm 程度の薄膜であること、またこの薄膜は高酸素イオン・電子混合導電体であることから、この値は酸素供給側表面の酸素分圧とほぼ等しいと推察される。電流密度は最大でも100 mA/cm^2 程度 (酸素透過速度に換算して0.2~0.3 $\mu mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) であったが、薄膜表面の酸素分圧は所定の酸素分圧 (0.21 atm) に比較して著しく低くなっていることが判明した。今後、触媒の有無や表面形態と酸素供給側表面の実効的な酸素分圧の関連性を検討する必要があるが、酸素分圧の正確な評価のために多孔質酸素センサー (POS; Porous Oxygen Sensor) を利用する。

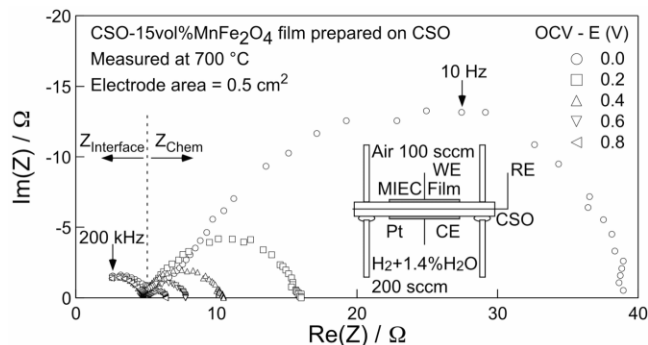
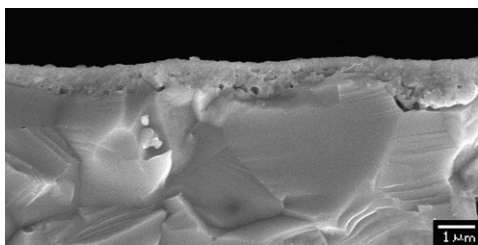


図1: CS0-15MF0薄膜の断面SEM像

図2: CS0上のCS0-15MF0薄膜のCole-Coleプロット

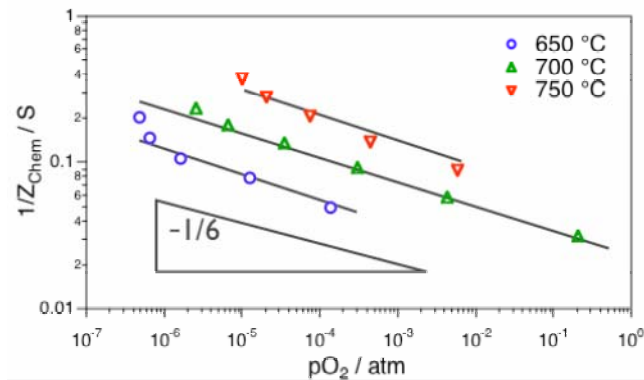


図3: CS0-15MF0薄膜のケミカルインピーダンスの逆数と過電圧から求められた酸素分圧の関係

さらに、本年度は代表的な混合導電体である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ を用いて表面反応律速条件下における酸素透過膜の構造安定性について研究を行った。酸素透過膜の厚さを表面交換反応が律速となる $220\ \mu\text{m}$ とし、 900°C において改質ガス側のメタン濃度を変化させ、薄膜にかかる実効的な酸素ポテンシャル勾配を変え $100\sim 150$ 時間程度実験を行ったところ、改質ガス側のメタン濃度が 25.6% 、 100% の試料において空気側に大きな組織的变化が見られた。メタン濃度 25.6% の雰囲気中で改質を行った試料では改質ガス側の構造は元のペロブスカイト型構造を維持しているのに対して、空気側は完全に分解し、ラマンスペクトル、XRDを用いた分析から CoFe_2O_4 、 SrO 等が生成している事が確認された。しかし、空気側が顕著に分解しているにも関わらず、酸素透過速度の顕著な変化は観測されなかった。これは空気側への成長層が多孔質であり、実際の酸素交換反応はペロブスカイト構造が維持されている境界で起こっている為だと考えられる。メタンガス濃度が 1% の試料においては顕著な分解は観測されなかった。膜の化学的・組織的な安定性は酸素透過膜の実用化において重要と考えられるので、今後は酸素ポテンシャル勾配を精密に制御した環境下で酸素透過膜の構造安定性について検討を行う。

また、昨年度までに選択エミッタを用いて改質反応が促進されることを報告したが、本年度は微細加工の周期が 3.3 及び $6\ \mu\text{m}$ と大幅に異なる構造の選択エミッタを作製し、改質反応の違いを調べた。図4にその2種類の異なる選択エミッタを用いて加熱した時のメタンの水蒸気改質反応における水素生成量を示す。メタンが吸収を示す波長域 $3\ \mu\text{m}$ 付近に広い高放射帯を有するエミッタ1が、 $6\ \mu\text{m}$ 付近に吸収のピークをもつ選択エミッタ2や非選択エミッタと比較して著しく高い転換率を示していることがわかる。この結果から、選択熱放射を用いることによって化学反応の促進が行われていることが明らかになった。この方法を用いてSOFCアノードや酸素透過膜のアノード側で微細加工を施し、メタンを燃料に用いたSOFCの発電効率の向上やメタンの部分酸化反応の促進が期待される。そこで、本年度はSOFC電解質としてYSZ単結晶基板、酸素透過膜としてLSFCOセラミックスの表面の微細加工を試みた。図5に微細加工したYSZ表面のSEM像を示す。表面には加工後に白金が蒸着されている。光学スペクトルの測定からメタンの吸収帯にピークを持った選択熱放射が得られたことがわかった。また、LSFCOでも同様な微細加工が可能であることが確かめられた。

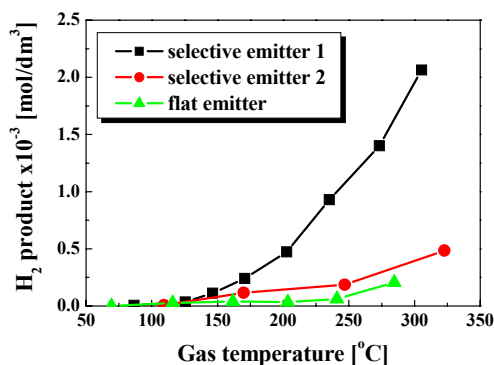


図4: 異なる放射スペクトルを持つエミッタ加熱による水素生成量

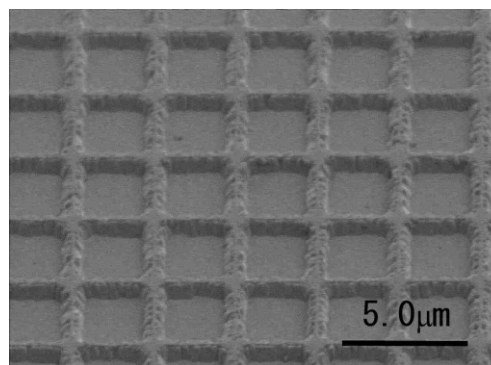


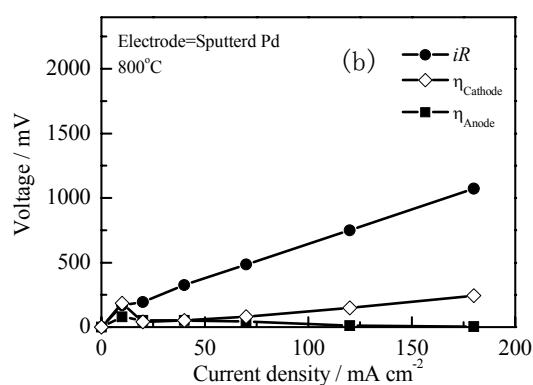
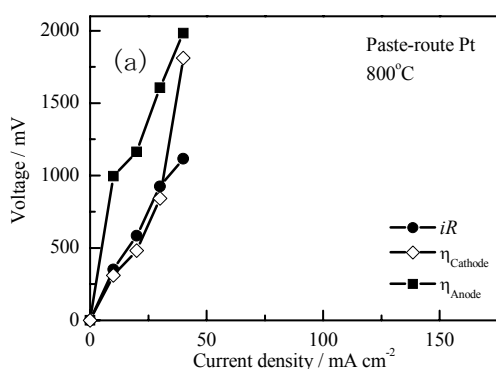
図5: 微細加工を施したYSZ単結晶

(2) 水素ポンプグループ

目的：耐CO₂性の高い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て水素ポンプを行う場合に、通常の多孔質白金電極の活性は著しく低いため、活性の高い電極が求められる。これまでの検討により、無電解メッキ法により調製された白金電極や、スパッタ法により調製されたパラジウム電極の活性が高いことが判明した。特に後者は、水素を内包するタイプの電極として興味深い。そこで本年度はパラジウムをより実用的な無電解メッキ法およびペーストの焼き付けにより調製し、アノードの候補としてその電極特性について検討した。

結果：電解質としては、SrCO₃、ZrO₂、Y₂O₃から固相反応法により調製されたSrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α}を用いた。電解質試料は直径13mm、厚さ0.5mm程度のディスク状に加工した。パラジウム電極の無電解メッキは以下の手順により行った。まず、電解質表面にパラジウムコロイドを塗布し、還元雰囲気にて焼き付けて核付けを行った。これをパラジウム錯体を含むメッキ液に浸すことによりパラジウムメッキ電極を形成した。またパラジウムペーストをスクリーンプリント法により電解質に塗布し、実験炉内で焼成することによってもパラジウム電極を作った。以上のように調製した試料を磁製管ではさみ付けて電気化学セルを構成した。作動温度は800℃とし、アノード室に水素を導入して直流を通電したときのカソード室に発生する水素を定量した。電極特性をカレントインタラプト法により測定した。

無電解メッキおよび金属パラジウムペーストの焼き付けにより調製したパラジウム電極の過電圧を評価した結果を図6 (c), (d)に示す。多孔質白金電極(a)に比べて非常に過電圧は低くなったが、前年度に報告したスパッタ法により調製されたパラジウム電極(b)よりは電極過電圧が大きく性能としては若干劣っている。これは、電極/電解質界面の状態に違いがあるためと考えられ、白金メッキ電極の場合と同様に界面の制御が重要であることが示唆された。また、パラジウムペーストにより調製した電極は、ほかに比べて高い電極過電圧を示した。これはペーストの焼き付けの工程に問題があると考えられる。すなわち、パラジウムは酸化的雰囲気においては高温まで酸化物が安定であるため、焼き付けを1%水素中で行った。そのため、ペースト中のバインダー成分が炭化してパラジウム中に固溶もしくは界面に析出し、電極活性を乏しくしている可能性が高い。したがって、調製条件には改善の余地があると考えられる。



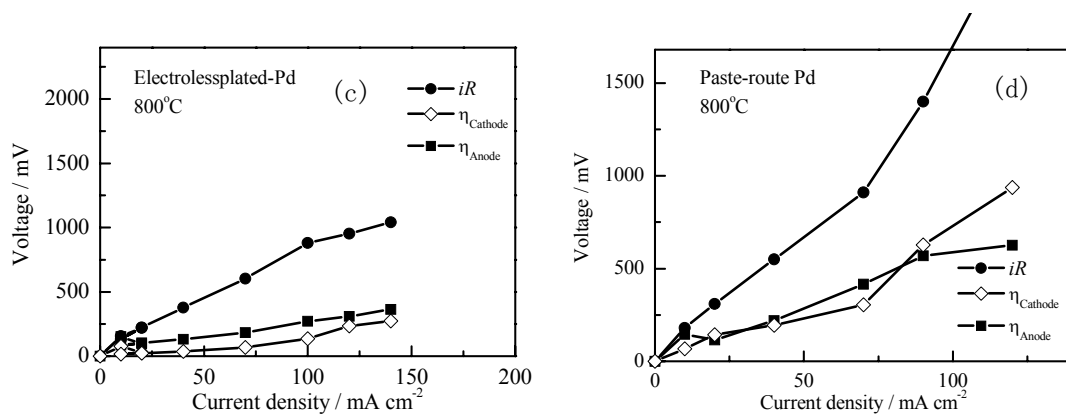


図6: パラジウム電極を用いた場合の水素ポンプの過電圧特性；(a)は多孔質白金電極、(b)スパッタ法、(c)無電解メッキ法、(d)パラジウム金属ペーストの焼き付けによりそれぞれ電極を調製。

(3) 薄膜・表面処理グループ

目的: 本グループでは、第一の目的として溶液塗布法で多孔質基板の上に酸素透過性セラミックスを薄膜化することによって、高い酸素透過速度をもち、実用化にとって必要な条件、(1)ガスタイト、(2)十分な機械的強度、(3)耐久性を兼ね備えた酸素透過膜の実現をめざしている。本年度は、昨年度確立した薄膜作製技術を生かし、従来よりも低温で酸素透過速度の向上を目指し、薄膜の微細組織の制御を試みた。具体的には、溶液塗布法の利点を生かし、低温焼成により結晶粒の微細化、あるいはバルクとは異なる結晶性をもつ薄膜を作製し、酸素透過速度に与える影響を調べた。また、本グループではこれまでに有機金属を熱あるいは還元剤によって分解する方法によりFe-Pt系ナノ粒子合成と、LB法によるナノ粒子の酸素透過膜上への累積を実施してきた。本年度は対象を酸化物系ナノ粒子へ展開した。

結果: 十分な機械強度と機械的ガス透過率を有する気孔率23%のGd添加CeO₂ (CGO)多孔質基板を作製した。これより得られた1 mm厚の多孔質基板に、濃度0.2 MのCGO-25vol%CoFe₂O₄前駆体溶液を35~45回繰り返しスピンコーティングし、700°Cで焼成することにより、緻密な酸素透過薄膜を作製した。得られたCGO-25vol%CF0薄膜の酸素透過速度は、620°Cから800°Cまで上げ、その後再び620°Cまで下げるプロセスで測定された。昇温時では、膜焼成温度(700°C)を上回る750°C、800°Cで、保持時間とともに酸素透過速度が減少した。しかし、降温時ではいずれの温度でも酸素透過速度は保持時間に依らず一定となった。昇温時700°Cの酸素透過速度の値は降温時に比べて5倍程度高かった。SEM観察より、この挙動は膜焼成温度よりも高温の測定において結晶粒が成長することに起因していることが判明した。この結果は換言すると、薄膜作製時の焼成温度の低温化は、結晶粒を微細化し、700°C近傍またはそれ以下の低温における酸素透過速度の向上を可能とすることを示唆するものである。

酸化物ナノ粒子合成の対象としては、セリア (CeO₂) 及びGdまたはSmで10 mol%置換したセリア固溶体を選択した。また触媒への適用を目指して、NiまたはPtで20 mol%置換した試料も合成された。セリアナノ粒子の懸濁コロイド溶液は、昨年度までに報告したFe-Ptの場合のような有機溶媒中での還流ではなく、水溶液中での反応により合成された。X線回折よりセリア及びGdまたはSmで置換された試料は、いずれの場合もセリア単相の回折線のみが観測された。粒径は、ピーク半価幅及びBET測定により評価され、何れの試料も3~7 nmのナノ粒子となっていることが確認された。本事業では、現在、部分酸化触媒としてNi + CeO₂触媒が用いられているが、これらをナノ粒子化すればさらに特性が改善される可能性が考えられる。そこで、NiとPtを20mol%添加したナノ粒子の合成を試みた。X線回折よりPt添加の場合にはCe-Pt系の化合物の回折線が多く観測され、これらとCeO₂、Ptとの混合状態にあると考えられた。Ni添加の場合には、ほとんどがCeO₂単相であり、一部Ce₂Ni₇とNiの回折線が観測された。平均粒径は4 ~ 6 nmであった。今後は、Fe-Pt系と同様にセリア系ナノ粒子のLB累積と触媒としての適用可能性を検討する。

(4) システム解析グループ

目的：酸素透過膜式改質器と高温プロトン導電体を用いた水素分離プロセス（水素ポンプ）を組み合わせた水素製造方式は、新規なコンセプトに基づくプロセスであり、固定床触媒層を用いる改質・変成器と吸着剤を用いる圧カスイング式水素精製塔（PSA：Pressure Swing Adsorption）を組み合わせた従来システムと比較して、エネルギー効率や、システムサイズの点で優位性を提供することが期待される。これまでの本事業においては、この新規プロセスを構成する酸素透過膜式改質器および水素ポンプに関して材料・素反応面からの要素研究が展開されてきたが、これら要素技術を組み合わせたシステムの得失については、十分に明らかにされてこなかった。そこで、提案に基づく新規プロセスのシステム特性を把握することを目的に、システム解析研究を実施した。

結果：酸素透過膜式改質器（MPOX：Membrane Partial Oxidation）および水素ポンプ（HP：Hydrogen Pump）を主反応系として、これらを駆動するためのコンプレッサー、熱交換器、燃焼器等の周辺要素機器とを組み合わせたプロセスフローを設計し、システム効率、温度、マスバランス等について解析した。また、比較例として、水素ポンプに替えて、膜分離型CO変成器（MSC：Membrane Shift Converter）を組み込んだ場合（②MPOX+MSC）と、水蒸気改質器（SMR：Steam Reformer）とMSCを組み合わせたシステム（③SMR+MSC）の2つのシステムについても解析を実施した。図7に各システムフローを示す。システム解析をするにあたり、下記的前提条件のもと、まずは理想的な系での解析を実施した。

- ・酸素透過膜反応器における反応率は100%
- ・部分酸化反応は量論的に進行
- ・水素分離における水素回収率は100%
- ・熱交換器における放熱量は、熱交換量の約10%

システムのエネルギー効率算出式は式（1）により算出した。

$$\text{システム効率 (\%)} = \frac{\text{発生水素量} \times \text{水素発熱量}}{\text{投入メタン流量} \times \text{発熱量} + \text{補機動力}} \times 100 \quad \dots (1)$$

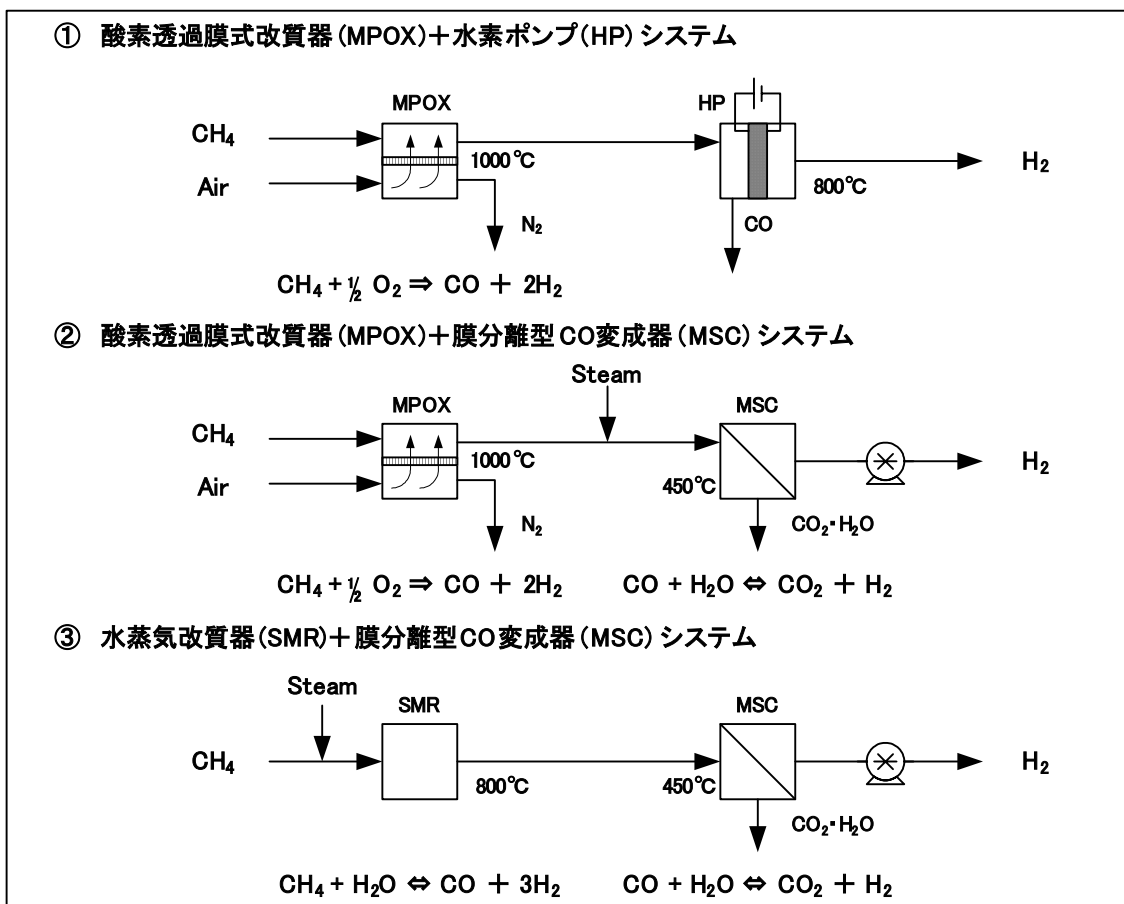


図7: システムフロー図

表1に各システムの原単位と効率を示す。表1に示すようにシステム①（MPOX+HP）では、効率面でやや不利となった。システム①では、メタンの部分酸化反応（発熱反応）を利用し、空気中の酸素とメタンを反応させてメタン分子中に含まれる水素を取り出しているのに対して、システム②（MPOX+MSC）ではCO変成反応（発熱反応）、システム③（SMR+MSC）では水蒸気改質反応（吸熱反応）とCO変成反応を利用して、メタン分子中の水素だけでなく、水分子中に含まれる水素も取り出すことが出来るため、水素の取り出し量が多くなり、効率が高くなる。また、①のシステムでは、MPOXでは1000℃、HPは800℃の高温であるが、排熱を回収できず、そのまま捨てることになる。水蒸気改質反応は、吸熱反応であり、加熱のための燃料や、スチーム発生のための熱が必要となるが、システム②および③のように水蒸気の発生等に排熱を有効利用することで、効率よく水素を製造することが可能である。このようにMPOX+HPの単純な組み合わせでは、効率面でのメリットの少ないことが明らかとなった。

一方、MSCにおいては、水素分離の駆動力は、膜の1次側と2次側の差圧であるため、水素の回収率を100%とするためには、1次側の圧力を上げ、2次側は減圧することが必要となる。それに対して、電気化学的に水素を分離するHPは、差圧を必要とせず、逆に昇圧することも可能であり、従来の膜分離と比較して大きなメリットとなる。そこで、図8に示すようにMSCにHPを組み合わせることが可能となれば、MPOXとの組み合わせにおいても効率面でのロスカバーでき、しかも、常圧での運転が可能となるため、MPOXとHPを利用するシステムの有力な候補の一つになると考えられる。

表1 各システムの原単位と効率

システム	原単位		システム効率 (%, HHV)
	メタン (Nm ³ /Nm ³ -H ₂)	補機動力 (kWh/Nm ³ -H ₂)	
①MPOX+HP	0.5	0.425	59.5
②MPOX+MSC	0.355	0.185	86.1
③SMR+MSC	0.35	0.185	87.3

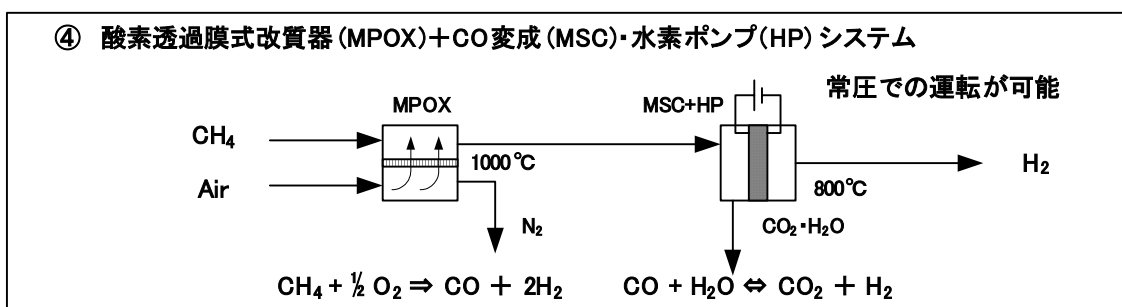


図8 MPOX + MSC/HPシステムフロー

今後、さらに詳細な解析を実施し、実現可能性のある高効率システムを提案することにより、システム側の要求に整合した各要素材料・反応工程の最適化の方向性を明らかにすることを旨とする。また、本グループでは、燃料メタンと酸化物イオンの反応時に生成する電子を外部に取り出すことにより、水素を得るとともに電力を得ることを考え、酸素透過膜を空気極として使用した円筒形SOFCのプロセス設計を行った。水素15リットル/分(25°C、1気圧)を生成することを前提とし、単位H₂発生量当りのCH₄投入量が最も少なくなる条件において、必要セル本数、発電量などを計算した。結果として、酸素透過膜を空気極とする円筒形SOFCにより、15リットル/分の水素を取り出すと同時に、350~700W程度の発電量を得ることが出来ることが試算された。

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
酸素透過人工格子薄膜の作製、部分酸化機構の解析、選択熱放射エミッタ

水素ポンプグループ

- ①研究分担グループ長： 松本広重（九州大学大学院工学研究院 助教授）
- 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計測フロンティア研究部門構造体診断技術研究グループ 主任研究員）
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

システム解析グループ

- ①研究分担グループ長： 安田 勇（東京ガス(株)R&D本部水素ビジネスプロジェクトグループチームリーダー）
高橋伸英（信州大学繊維学部 助手）
- ②研究項目： システム効率評価
酸素透過膜を空気極として使用した円筒形SOFCのプロセス設計

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- H. Takamura, K. Enomoto, Y. Aizumi, A. Kamegawa, M. Okada: "Preparation and Oxygen Permeability of Pr-Al-Based Perovskite-Type Oxides," *Solid State Ionics* **175** (2004), 379-382.
- H. Takamura, K. Okumura, Y. Koshino, A. Kamegawa and M. Okada: "Oxygen Permeation Properties of Ceria-Ferrite-Based Composites," *Journal of Electroceramics* **13** (2004), 613-618.
- H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, and M. Okada: "Oxygen Permeation and Methane Conversion Properties of Ceria-Based Composite Membranes Prepared by Tape-Casting Technique," *Proc. of Fuelcell2004, The 2nd*

International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, ASME, pp. 2473-1 - 2473-5 (2004).

- I. Kagomiya, T. Iijima and H. Takamura, "Oxygen Permeable Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ - MFe_2O_4 Composite Thin Films Prepared by a Chemical Solution Deposition Method," in *Solid-State Ionics—2004*, edited by P. Knauth, C. Masquelier, E. Traversa, and E. D. Wachsman (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 835, Warrendale, PA, 2005), K2.7.
- H. Takamura, H. Kakuta, A. Kamegawa, M. Okada and H. L. Tuller, "Oxide-Ion Transport in Gadolinium Zirconate - Titanates under High Pressure," in *Solid-State Ionics—2004*, edited by P. Knauth, C. Masquelier, E. Traversa, and E. D. Wachsman (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 835, Warrendale, PA, 2005), K2.10.
- H. Sai, H. Yugami, "Thermophotovoltaic Generation with Selective Radiators Based on Tungsten Surface Gratings," *Applied Physics Letters* **85** (2004), 3399-3401
- F. Iguchi, Y. Endo, T. Ishida, T. Yokobori, H. Yugami, T. Otake, T. Kawada and J. Mizusaki, "Oxygen Partial Pressure Dependence of Creep on Yttria Doped Ceria Ceramics," *Solid State Ionics* **176** (2005), 641-644.
- F. Iguchi, Y. Endo, T. Ishida, K. Sato, T. Hashida and H. Yugami, "Creep and Fracture Strength of Rare Earth Doped Ceria," *Proc. of the 9th Asian Conference on Solid State Ionics* (ACSSI-9), pp. 179-186 (2004).
- H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, T. Otake, Y. Sasaki, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, "Mixed Protonic-Electronic Conduction Properties of $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\alpha}$," *Electrochemistry* **72** (2004), 861-864.
- H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada and J. Mizusaki, "Protonic-Electronic Mixed Conduction and Hydrogen Permeation in $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\alpha}$," *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005), A488-A492.
- I. Kagomiya, T. Iijima, H. Kakuta and H. Takamura, "Oxygen Permeable $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ - CoFe_2O_4 Thin Films Prepared on Porous $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Substrates," *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) A70-A73.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：8件）