

未来社会創造事業 探索加速型  
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域  
年次報告書(探索研究)

|                    |
|--------------------|
| 令和元年度<br>研究開発年次報告書 |
|--------------------|

平成29年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：青木 芳尚]

[北海道大学大学院工学研究院・准教授]

[研究開発課題名：実用的中温作動型水素膜燃料電池の開発]

実施期間：平成31年4月1日～令和2年3月31日

## §1. 研究開発実施体制

### (1)「水素膜型燃料電池開発」グループ(北海道大学)

① 研究開発代表者: 青木 芳尚 (北海道大学工学研究院、准教授)

#### ② 研究項目

- ・水素膜/電解質界面の化学ポテンシャルシミュレーション
- ・非 Pd 系水素膜アノードの開発
- ・中温作動型水素膜燃料電池の試作および評価
- ・新規プロトン伝導性セラミックス電解質薄膜の開発

### (2)「触媒層開発」グループ(産業技術総合研究所)

① 主たる共同研究者: 日隈 聡士 (産業技術総合研究所、主研究員)

#### ② 研究項目

- ・放射光を用いたカソード/電解質界面の欠陥分布解析
- ・メタン改質アノード触媒の開発

### (3)「非 Pd 合金水素膜開発」グループ(物質材料研究機構)

① 主たる共同研究者: 西村 睦 (物質材料研究機構、部門長)

#### ② 研究項目

- ・Nb 系耐酸化水素透過膜の開発
- ・Nb 系水素透過膜の透過率評価

### (4)「酸水素化物水素透過膜開発」グループ(北海道大学)

① 主たる共同研究者: 國貞 雄治 (北海道大学、助教)

#### ② 研究項目

- ・第一原理計算による、プロトン・ヒドリドイオン欠陥生成の予測

## §2. 研究開発実施の概要

本研究の最終目標である「中温作動型水素膜燃料電池の開発」に対し、本年度は、1) 貴金属 Pd に替わる、遷移金属酸化物ベース水素透過膜の開発、および 2) それを用いたセラミックスセルの開発について行った。主な成果として PdAg 合金に匹敵する水素透過能を有する水素透過性金属酸化物を開発するに至った。比較的高い Fermi 準位の金属窒化物窒化チタン微結晶は、粒界 Ti 原子と水素分子との会合反応によってヒドリドイオン粒界欠陥を生成し、その高速拡散により高い水素透過性を示すことが知られている。遷移金属窒化物では、その Fermi 準位が水素欠陥のアクセプター/ドナー閾値(-4.1 eV vs VL)より下にある場合、水素欠陥は電子ドナーとして働きプロトン欠陥が生成する。一方、Fermi 準位がこの閾値より上にある場合、水素欠陥は電子アクセ

プターとして働きヒドリドイオン欠陥が生成する。ヒドリドイオンはプロトンに比べて大きな分極率をもつため、プロトンに比較してカウンターイオンとのクーロン相互作用が小さく、固体内を高速に移動できると考えられる。しかしながら窒化チタンを含む金属窒化物は、燃料電池のアノード環境 (500°C、加湿水素雰囲気 ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kPa}$ )) や、セル作成プロセス (大気中 700°C 以上) では容易に酸化分解してしまうため、電池材料への応用は難しい。一方で、前述の水素アクセプターに関する現象論は金属酸化物にも適用できると期待される。n 型金属酸化物半導体は一般的に p 型よりも高い Fermi 準位をもち、その Fermi 準位はドナー濃度と共に上昇する。水素還元反応により -4.1 eV vs V. L. よりも高い Fermi 位置の電子キャリアを生成し、かつヒドリドイオン ( $\text{H}^-$ ) が占有する酸素空孔 ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) を大量に生成する n 型金属酸化物は、金属窒化物同様、ヒドリドイオン-電子混合伝導による水素透過を示すと期待される。以上の仮説に基づき、燃料電池雰囲気でも動作する、金属酸化物をベースとしたヒドリドイオン伝導性水素透過膜の創成を検討した。