

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  
終了報告書(探索研究)

令和3年度  
研究開発終了報告書

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29年11月1日～令和4年3月31日

## § 1. 研究実施体制

- (1)「水素膜燃料電池開発」グループ(北海道大学; 2017-2021)
  - 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
    - ・酸水化物系水素透過材料の開発
    - ・水素透過膜支持型燃料電池の評価と解析
  
- (2)「触媒層開発」グループ(産業技術総合研究所; 2017-2019)
  - 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
    - ・分光法を用いたカソード/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; 2019)
  - 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
    - ・V 系耐酸化水素透過膜の開発
    - ・V 系水素透過膜の透過率評価
  
- (4)「酸水素化物水素膜開発」グループ(北海道大学; 2019-2021)
  - ① 主たる共同研究者: 國貞 雄二 (北海道大学工学研究院、助教)
  - ② 研究項目
    - ・理論計算、酸水化物系水素透過材料の構造・電子構造の検証
    - ・酸水化物系水素透過材料の水素吸蔵・放出能評価
  
- (5)「構造解析」グループ(分子科学研究所)
  - ① 主たる共同研究者: 小林 玄器 (分子科学研究所、准教授; 2020-2021)
  - ② 研究項目
    - ・酸水化物系水素透過材料の構造解析と伝導経路の解明
  
- (6)「セル作成プロセス開拓」グループ(分子科学研究所)
  - ① 主たる共同研究者: 酒井 孝明 (産業技術総合研究所、主任研究員; 2020-2021)
  - ② 研究項目
    - ・水素透過膜支持型燃料電池の作製プロセス最適化

## § 2. 研究実施の概要

水素透過 Pd 合金を固体アノードと、プロトン伝導性酸化物薄膜のヘテロ接合からなる水素透過膜支持燃料電池(HMFC)は、固体酸化物燃料電池(SOFC)の中では例外的に、500°C で  $1 \text{ W cm}^{-2}$  以上の出力を生むことができる。しかしながら、大量の貴金属 Pd を使用することがネックとなり、社会実装は難しかった。本研究では、遷移金属ベース水素透過電極を用いた HMFC を開発する。これに関する POC 目標として、で、500°C 燃料電池環境において  $10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$  以上の水素透過率もつ Pd 代替水素透過材料を開発し、またそれを用いた HMFC を作製し、500°C において Pd アノード HMFC と同等な  $0.7 \text{ V}$ 、 $0.5 \text{ W cm}^{-2}$  以上を達成する。

$\text{V}_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x=0.05\text{--}0.15$ )合金は 350°C 以下において  $10^{-10} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$  以上の水素透過率を有することがわかった。 $\text{V}_{1-x}\text{Ni}_x$  基板上に  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 電解質をスパッタ蒸着する場合、プロセス温度を 300°C 以下に抑制する必要がある、添え以上温度を上げると合金は簡単に酸化されてしまうことがわかった。 $\text{V}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$  アノード箔(100  $\mu\text{m}$ )と、膜厚 1  $\mu\text{m}$  以上の  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 電解質からなる HMFC の場合、350°C で最大  $30 \text{ mW cm}^{-2}$  程度の出力が得られ、それ以上温度を上げても合金の水素透過率の低下により出力は得られなかった。一方約 500 nm 膜厚の電解質を用いた場合、発電と共に電池の活性化が起こり、 $0.7 \text{ V}$  定電位において約  $0.2 \text{ W cm}^{-2}$  の安定した出力が得られた(現在特許作成中)。更に  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  の活面積をもつセルを作製し、350°C、0.72 A の電流を取り出すことができた。

また新規水素透過材料開発を通じ、ヒドリドイオン(H<sup>-</sup>)と電子(e<sup>-</sup>)を混合伝導(> $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )することで水素透過を行う金属酸水素化物を見出した。立方晶ペロブスカイト構造をもつ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75-x}$  ( $x=0\text{--}0.2$ ; BZIx) を 700°C 以上水素中で加熱すると、In(III)カチオンが In(II)に還元され、同時にその際に生じる酸素空孔サイト等に H<sup>-</sup>イオンが導入されて、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0.5}\text{In(II)}_{0.5}\text{O}_{2.25-x}\text{H}_n$  ( $n\sim 0.5$ ; H-BZIx)へと変化することがわかった。この相は立方晶ペロブスカイト構造を維持しており、また BZIx→H-BZIx 相転移に伴う格子定数変化は、約 -0.05%程度と非常に小さい。従って BZIx 緻密焼結体(>95% r.d.)をそのままバルク還元水素化することができ、800°C 水素過熱により H-BZIx 緻密焼結体を生成することができ、H-BZIx 膜を水素透過膜アノードとし、その上に  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_3$  電解質薄膜と  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  多孔質カソードを積層し、水素透過膜燃料電池(HMFC)を作製した。600°C においてピーク出力  $0.55 \text{ W cm}^{-2}$  が得られたが、500°C になると  $0.4 \text{ W cm}^{-2}$  まで低減した。これは、HBZI(H<sup>-</sup>)アノードに正のバイアスがかかる燃料電池モードにおいて、HBZI(H<sup>-</sup>)/電解質(H<sup>+</sup>)ヘテロ界面に大きな酸化抵抗層が形成されるためと推測された。

### 主要成果

1. 特願 2021-039946 「水素透過材料」、青木芳尚、北海道大学、2021/03/12
2. S. W. Jeong, T. Yamaguchi, M. Okamoto, C. Zhu, H. Habazaki, M. Nagayama and Y. Aoki “Proton pumping boosts power generation of hydrogen permeable metal support fuel cells” *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 2020, 1222-1234.
3. S. W. Jeong, N. Wang, S. Kitano, H. Habazaki, and Y. Aoki “Metal/Oxide Heterojunction Boosts Fuel Cell Cathode Reaction at Low Temperatures” *Adv. Energy Mater.*, Accepted.