

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02035

研究課題名（和文）プロトンポンピング効果によるセラミックス燃料電池の作動温度低減

研究課題名（英文）Lowering operation temperatures of protonic ceramic fuel cells by proton-pumping effects

研究代表者

青木 芳尚（Aoki, Yoshitaka）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50360475

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.102.9}(BZCYYb1711)、およびその高酸素欠損組成のBaZr_{0.1}Ce_{0.5}Y_{0.1}Yb_{0.302.8}(BZCYYb1513)を電解質に用いた水素透過膜燃料電池(HMFC)を構築し、比較検討した。BZCYYb1711では水分子が0.08会合するのに対し、BZCYYb1513では0.17導入されることがわかった。更に後者を用いたHMFCでは400℃にて1.15Vの開回路電圧と0.5 A cm⁻²@0.7 Vの出力を示すのに対し、前者では約半分の出力しか示さなかった。以上から高酸素欠損電解質によるプロトンポンピング増強効果が証明された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的はであるHMFCは、アノード側がデッドエンド構造、即ちアノード排気ガスが基本的に必要無い。従って水素燃料を無駄にすることがなく、水素利用率100%の燃料電池として期待できる。一方で従来のHMFCは貴金属Pdを大量に必要としたが、本研究では作動温度を300℃程度まで低減することに成功したため、V等の遷移金属水素透過膜を利用したセルを開発することができた。従って大型船舶や定置型電源に利用可能な高効率中温作動型燃料電池の道筋をつけた。

研究成果の概要（英文）：A hydrogen permeable membrane fuel cells (HMFC) were fabricated by using BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.102.9} (BZCYYb1711) and highly-oxygen deficient BaZr_{0.1}Ce_{0.5}Y_{0.1}Yb_{0.302.8} (BZCYYb1513) for the proton-conducting electrolyte. BZCYYb1711 electrolyte gained 0.08 H₂O mole fraction while highly-oxygen deficient BZCYYb1513. gained 0.17 via defect-water association. Furthermore, the HMFC using highly-oxygen deficient BZCYYb1513 exhibited an open circuit voltage of 1.15 V and an output of 0.5 A cm⁻²@0.7 V at 400 °C, while the cell using the BZCYYb1711 had an open circuit voltage of 0.95 V and an output of 0.25 A cm⁻²@0.7 V. These demonstrate the enhanced proton-pumping effect on HMFC with highly-oxygen deficient electrolyte.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：プロトン燃料電池 水素透過膜燃料電池

1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物 $A^{2+}B^{4+}_{1-x}M^{3+}_xO_{3-x/2}$ (A=Sr, Ba 等; B=Zr, Ce 等; 以降 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ と表記) を電解質としたプロトンセラミックス燃料電池 (PCFC) は、小さなイオン伝導活性化エネルギー (~0.5 eV) により 300 - 400°C の中温領域で作動する燃料電池として期待されている。一般的なセラミックス燃料電池は、図 1 に示した様に Ni と電解質を複合化した多孔質カソードを支持体とし、その上に $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ 電解質薄膜を積層した構造をもつ。しかしながらこのような構造のセル

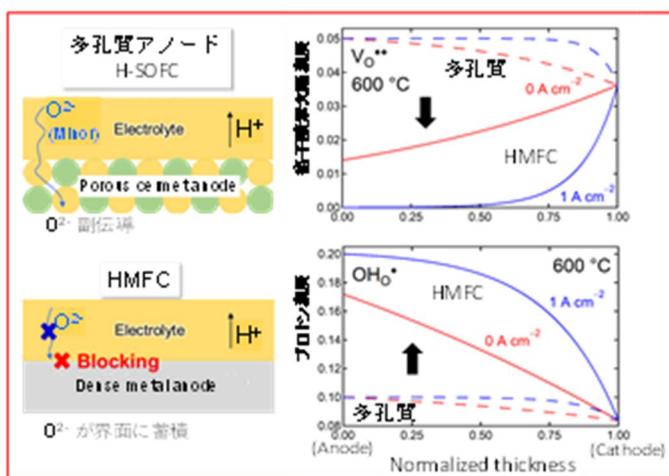


図 1 HMFC におけるプロトンポンピングの概念図

では、電解質の伝導度から期待されるような出力が得られず、450°C で 0.3 W cm^{-2} 程度の出力しか得られていない。これに対し、水素透過 Pd 合金を固体アノードに用いた水素膜型燃料電池 (HMFC) は (Fig. 1)、アノード支持 PCFC を遙かに凌駕する性能を示し、450°C で 0.8 W cm^{-2} にも上る。この成果は、HMFC 型セルは従来 PCFC と同じ BZCY 電解質及びカソード材料を用いるにもかかわらず、電解質・カソード分極抵抗が抑制できることを示している。この原因として申請者は、水素透過金属アノードと電解質の界面で、酸化物イオン伝導が阻害されることで蓄積し、さらに電気中性条件のため対カチオンであるプロトンが蓄積して、プロトンキャリアが増加することに由来する (プロトン汲み上げ効果; Fig. 2) と考えた。

2. 研究の目的

本研究の目標は、第一に、HMFC 構造で、400°C 以下の温度域において $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の伝導率を発現するプロトン伝導性セラミックス薄膜を見出す。上で述べた通り、プロトンポンピング効果は Pd/BZCM 界面近傍におけるプロトン欠陥 (OH_o^-) の蓄積によって生じる。従ってプロトン欠陥の占有サイトである格子酸素空孔を多く含む酸化物の方が、より顕著なプロトンポンピングが生じると考えられる。従って本研究では高酸素欠損型電解質を中心に高出力を生む電解質材料を見出す。

HMFC を社会実装する上で最大の課題は水素透過合金として貴金属 Pd 箔を使用している点である。Pd は埋蔵量が非常に乏しいため、V や Nb 合金など遷移金属合金水素透過材料に置き換える必要がある。そこで第二の目標として、高酸素欠損型電解質と V-Ni 合金水素透過膜を組み合わせた HMFC を作製し、400°C 以下の温度域で実用に相応しい 0.5 W cm^{-2} 以上の出力を目標とした。

3. 研究の方法

3.1 高酸素欠損型電解質材料の探索

比較的多くのアクセプター M^{3+} カチオンを有する $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \geq 0.2$; $M = \text{Y, Yb, Sc, In}$ 等) を対象に、様々な組成の薄膜をパルスレーザー堆積法により Pd 基板上に蒸着して HMFC を作製した。電気化学インピーダンスによる抵抗評価と、燃料電池性能評価を組み合わせ、400°C 付近で小さなオームおよび反応抵抗をもつ BZCM 材料を探索した。良好な結果が得られた電解質について、燃料電池試験後の試料をラザフォード後方散乱測定にかけ、膜内の水素濃度を非破壊分析した。

3.2 V-Ni 合金アノードを用いた HMFC の作製

$\text{V}_{1-x}\text{Ni}_x$ および $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ 水素透過合金箔 (~100 μm) をアノード基板として、様々な電解質薄膜の蒸着を試みた。その結果 $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ 被覆 (~50 nm) を施した $\text{V}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.05-0.15$) 合金箔

を用いた場合、300°C および酸素分圧 20 Pa にてパルスレーザー堆積法又はスパッタ法により、表面を酸化させず製膜できることがわかった。上記のような条件で、3.1 により開発した電解質膜を蒸着し燃料電池試験を行った。

4. 研究成果

一般的なポーラスアノード支持型 H⁺-SOFC(PAFC)は 500°C 以下になると、カソード/電解質/気相 三相界面(TPB)近傍のプロトン移動抵抗が増加し、大きなカソード分極抵抗を示す。一方、水素膜燃料電池(HMFC)のそれは、同じ電解質・カソード材料を使っても十分小さい。この原因を数値計算により推定した。

プロトン伝導性 BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O₃ (BZCY)は、マイナキャリアとして酸化物イオン伝導も示す。HMFC では、BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O₃ (BZCY)電解質膜の酸化物イオン副伝導が Pd アノードにてブロックされるため、BZCY 膜中で酸化物イオンが蓄積する(Fig. 4-1a)。これに伴い対イオンであるプロトンも取り込まれるため、HMFC の BZCY 電解質膜は、通常気相水蒸気と平衡にある PAFC の膜よりも高いプロトン濃度を取り込むことになる。更に、HMFC のカソード/電解質/気相 三相界面(TPB)近傍は、平衡により相対的にプロトン濃度が低くなるため、急峻な濃度勾配が形成することで、H⁺移動を促進していることがわかった。

以上の結果を D₂O,D₂||D₂O,air 雰囲気燃料電池試験した PAFC および HMFC について、SIMS により D-深さプロファイリングを行った。その結果 HMFC の D 濃度は PAFC の値よりも高く、計算結果をよく反映していることが分かった(Fig. 2)。したがって気相と平衡になる三相界面近傍との濃度差が大きいため、急峻な濃度勾配が形成すると確認された。

比較的水素脆化が小さく、かつ水素透過率が高い V_{1-x}Ni_x(x=0.05-0.15)および Ti_{1-x}Ni_x (x=0.1~0.2)合金箔の HMFC への応用を検討した。アーク溶解法とロール延伸によって作成した各合金箔の表面に、様々な温度で BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}をスパッタ蒸着し、酸化挙動を調べた。水素透過合金箔の作製は西村(NIMS)が担当し、BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}薄膜蒸着は青木が行った。

その結果、Pd_{0.6}Ag_{0.4}被覆(~100 nm)を施した V_{1-x}Ni_x(x=0.05-0.15)箔(~100 μm)は、300°C での製膜に耐えることがわかった。また V_{1-x}Ni_x合金は 350°C 以下の温度域において、広い水素供給圧条件で Pd よりも高い水素透過性を示した(Fig. 3-5)。一方 Ti_{1-x}Ni_x (x=0.1~0.2)は、400°C での製膜に酸化されずに耐えられるが、水素透過が不十分と判明した。よって以降、V_{1-x}Ni_x(x=0.05-0.15)合金を HMFC アノードに適用することにした。

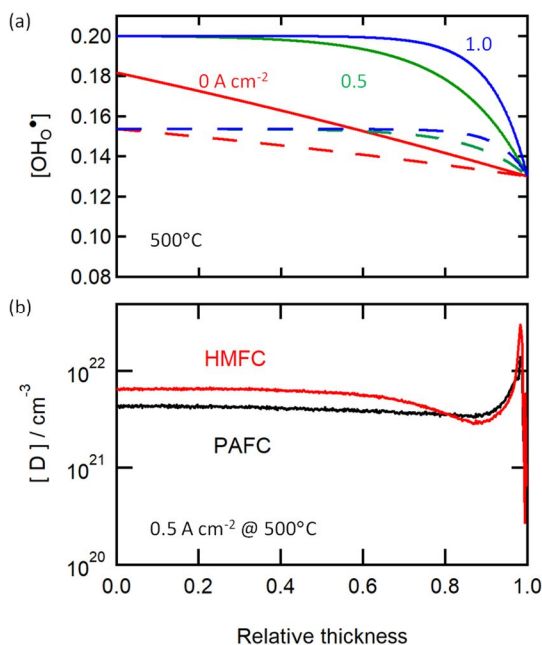


Fig. 2 (a)数値シミュレーションによって求めた PAFC(実線)および HMFC(破線)における BZY 電解質間中のプロトン(OH₀⁺)濃度プロファイル。実際に D₂ および D₂O 雰囲気中で発電した PAFC および HMFC 電解質中の D 濃度プロファイル。相対膜厚 1.0 および 0 は、それぞれカソードおよびアノード側表面に対応。

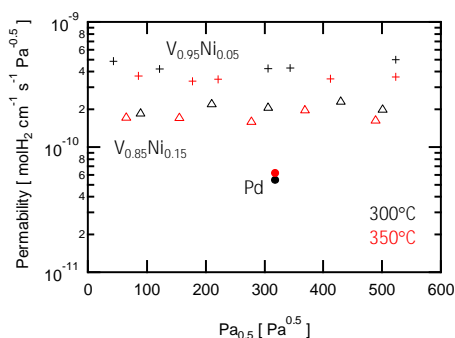


Fig. 3 V_{1-x}Ni_x(x=0.05, 0.15)合金箔の 300 および 350°C における水素透過性

水素透過が不十分と判明した。よって以降、V_{1-x}Ni_x(x=0.05-0.15)合金を HMFC アノードに適用することにした。

$V_{1-x}Ni_x$ 水素透過アノードを用いた HMFC により、 350°C において 0.7 V 定電圧下 0.2 W cm^{-2} の出力を得ることができた。 $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ 被膜 (100 nm) で被覆した $V_{1-x}Ni_x$ 箔上に、 300°C で $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 電解質薄膜をスパッタ蒸着しセルを製作した。電解質の厚みが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合、出力は限定的であった。一方 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の場合、 0.6 V で定格出力を行うと電池の活性化が起き、電流値が約 10 倍に増加し、出力は 0.25 W cm^{-2} に到達した。Fig. 4-1 で述べたように、 $V_{1-x}Ni_x$ 側の電位が上昇すると、より多くのプロトン (OH_0^\bullet) が電解質内に濃縮し、その結果膜伝導率と、カソード界面のプロトン濃度勾配が上昇し、カソード反応抵抗が改善したためと思われる。PLD 法により、 750°C で高品質の $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 電解質膜を Pd 上に蒸着して作成したモデル HMFC の場合、同様な電池の活性化が生じるが、電流密度は 0.7 V で 0.5 A cm^{-2} に達し、出力は 0.4 W cm^{-2} となった。このことから HMFC の性能は、電解質膜の結晶性に強く依存することがわかった。従ってより低温でペロブスカイト型プロトン伝導体薄膜の高品質薄膜を得る方法が分かれば、 $V_{1-x}Ni_x$ 水素透過アノードを用いたセルで、さらなる性能向上が見込まれる。

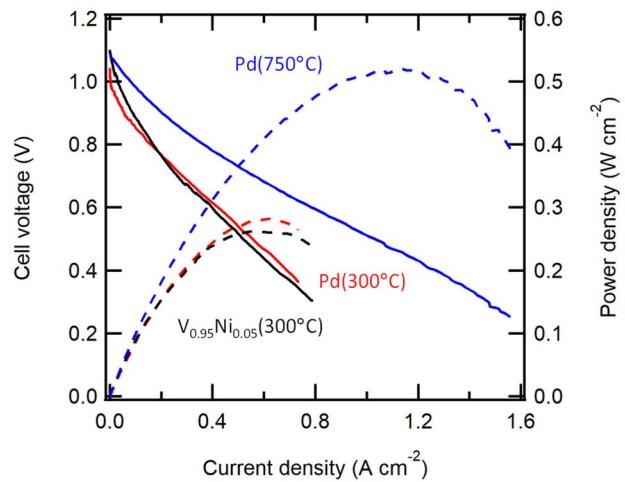


Fig. 4 350°C における各 HMFC の I-V-P 曲線。黒および赤は $V_{1-x}Ni_x$ または Pd 箔アノード上に $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 薄膜 ($0.5\text{ }\mu\text{m}$) を 300°C でスパッタ蒸着したセル、また青は Pd 箔上に $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 薄膜 ($0.5\text{ }\mu\text{m}$) を 750°C で PLD 蒸着したセル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Aoki Yoshitaka, Nishimura Shinichi, Jeong SeongWoo, Kitano Sho, Habazaki Hiroki	4. 巻 5
2. 論文標題 Development of Hydrogen-Permeable Metal Support Electrolysis Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1385 ~ 1389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03313	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tang Chunmei, Akimoto Katsuya, Wang Ning, Fadillah Laras, Kitano Sho, Habazaki Hiroki, Aoki Yoshitaka	4. 巻 9
2. 論文標題 The effect of an anode functional layer on the steam electrolysis performances of protonic solid oxide cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 14032 ~ 14042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ta02848k	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Ning, Toriumi Hajime, Sato Yuki, Tang Chunmei, Nakamura Takashi, Amezawa Koji, Kitano Sho, Habazaki Hiroki, Aoki Yoshitaka	4. 巻 4
2. 論文標題 La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{1-x} Ni _x O _{3-δ} as the Efficient Triple Conductor Air Electrode for Protonic Ceramic Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 554 ~ 563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c02447	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 6件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 青木芳尚
2. 発表標題 プロトンセラミクスセルにおけるアノード構造の重要性
3. 学会等名 2022年度SOFC研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Aoki and C. Tang
2. 発表標題 Design of electrochemical interfaces for protonic electrolysis cells
3. 学会等名 23th International Conferences of Solid State Ionic (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Numerical Analysis of Hydrogen-permeable Metal Support Fuel cells (HMFCs)
2. 発表標題 DAICHI PCC workshop
3. 学会等名 7.Y. Aoki and S. W. Jeong (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshitaka Aoki, Chunmei Tang
2. 発表標題 Importance of an anode functional layer on the steam electrolysis performances of protonic solid oxide cells
3. 学会等名 Asian SOFC (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshitaka Aoki
2. 発表標題 プロトンセラミクスセルの体系的研究
3. 学会等名 電気化学会北海道支部 ライラックセミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshitaka Aoki, SeongWoo Jeong
2. 発表標題 Numerical Simulation of Oxide Ion Blocking Effect in Hydrogen Permeable Metal-Supported FUEL CELL
3. 学会等名 DAICHI workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関