

令和元年6月18日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06774

研究課題名(和文)水素分離型アンモニアリフォーマーの開発

研究課題名(英文)Development of an ammonia reformer combined with a hydrogen separator

研究代表者

板垣 吉晃 (Itagaki, Yoshi-teru)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：30325146

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素分離型アンモニアリフォーマーを実現するためプロトン-電子混合導電体の開発、水素透過膜の調製法を確立し、さらに触媒基体であるNi-BCYの構造最適化を行なった。BCY-GDCからなる焼結体は、重量比1:1の時に良好な水素透過性を示したことから、全セラミック型水素透過膜材料として有望であることを明らかにした。さらに、電気泳動堆積法を用いたBCY薄膜の調製を行い、1450°Cでの焼結により厚さ10 µm程度の緻密薄膜を形成することに成功した。さらに、Ni-BCY中にGDCを添加することにより、Ni粒成長が抑制され電気伝導度の増大が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素を利用する分散型電源の実現に向けて、その場で水素を製造し、分離する技術の開発が急務となっている。本研究は次世代の水素キャリアの一つであるアンモニアに着眼し、水素製造と分離技術の開発を行った。その結果、電気泳動堆積法を用いることで水素を透過させるためのセラミックプロトン導電膜の緻密薄膜の作製に成功した。さらに、高温焼結時のアンモニア分解基体中のNiの粒成長を抑制することに成功した。これらの成果により、アンモニア分解と水素分離を同時に行うことができるデバイス開発の指針を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve a hydrogen separator with ammonia reforming substrate, 1) a proton-electron mixed conductor consisting of ceramics was developed, 2) formation of dense and thin film of proton conductor was challenged, and 3) finally the catalytic substrate for ammonia decomposition was constructed. The BCY-GDC (weight ratio=1:1) mixed sinter exhibited a good hydrogen permeability. BCY thin films as a proton conductor having a thickness of 10 micrometers were successfully prepared by means of electrophoretic deposition. The BCY films were formed on Ni-BCY substrate and densified by sintering at 1450°C. However, Ni grains in the Ni-BCY substrate were significantly coarsened by the sintering process. Adding GDC into Ni-BCY effectively suppressed the Ni grain growth and increased electric conductivity of the substrate.

研究分野：電気化学、材料化学

キーワード：水素エネルギー セラミック材料 水素透過膜 アンモニア

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素社会実現のためには水素の製造・精製プロセスの発展が不可欠である。水素は輸送に大きなエネルギーとコストを要する。近年、新たな水素キャリアーとしてアンモニアが注目されている。アンモニアは、高い水素密度を持ち、炭素を含まず、さらに容易に液化することができる。現在、このような水素キャリアーを利用した水素製造や精製法の確立が急務となっている。現在、水素分離法として圧力差分離法 (PSA)、そして膜分離法などが確立されている。PSA は 6N 級の超高純度水素を得ることができるが、装置が大型で設備費が非常に高い。一方、膜分離法は装置が単純、コンパクトで設備費が安いので、オンサイトの水素精製に適している。特に、水素を選択的に透過できる緻密膜分離法ではパラジウム金属膜が古くから知られており、高純度水素を得ることができるが、パラジウムが高価であるため使用規模が制限される。近年、Ni-プロトン導電酸化物の緻密膜を用いた電子-プロトン混合導電型水素分離膜 (MPEC) が安価で、かつ外部電源を用いることなく高い水素透過性を示すことから、パラジウム代替水素分離材料として期待されている。しかし、Ni の再酸化による体積膨張により分離膜の破損が懸念される。そこで、Ni を含まない全セラミック型の MPEC が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、現在より安価でかつオンサイトで燃料の改質と水素分離が可能な「水素分離型アンモニアリフォーマー (MRF)」の開発を目的とした。MRF はプロトン導電膜とアンモニア改質触媒基体の接合体である。これを達成するために、具体的に 1) プロトン導電薄膜形成法の確立、2) アンモニア触媒基体の構造最適化を行った。

3. 研究の方法

プロトン導電性酸化物薄膜の調製法

プロトン導電体として $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-a}$ (BCY) を用い、電気泳動堆積法 (EPD 法) により厚さ 10 μm 程度の薄膜を形成した。BCY の安定懸濁液を作製するため、以下について検討を行った。1) BCY 微粒子の合成、2) 安定な懸濁液の作成条件の検討。BCY 微粒子合成については、逆共沈法あるいはゾルゲル法を用い、低温焼成することで微粒子の作製を試みた。懸濁液の調整については、分散媒にエタノールを用い、BCY 微粒子を超音波分散後、静置し、それらの上澄み液を EPD 用懸濁液として用いた。堆積基板として、NiO-BCY サーメットに導電性を持つグラファイトを添加したものをを用いた。EPD は直流安定電源を用いて定電圧下で行った。堆積膜はいくつかの温度で NiO-BCY アノード支持体と一体焼結した。焼結後の一体の微細構造は SEM および SEM-EDX により観察した。

Ni-BCY アノード支持体の構造

アノード支持体は BCY 薄膜と一体焼結することから、焼結温度は BCY の緻密化温度に依存する。焼結温度が高くなると、構成粒子の粒成長や支持体自体の緻密化によるガス拡散性の低下が懸念される。本研究では、支持体の微細構造と諸条件の関係を明らかにするため、Ni-BCY 支持体をいくつかの条件で作製し、微細構造観察、ガス透過測定、電気伝導度測定を行った。ガス透過測定は室温にて差圧法を用いて行い、電気伝導度測定はいくつかの温度にて直流 4 端子法により行った。

特性評価

本研究では、以下の項目について特性評価を行った。Pt/BCY/Ni-BCY 構造を持つセルを作製し、水素雰囲気下でのアノード特性ならびに電解質特性を調べるために燃料電池評価を行った。水素透過性については、厚さ 1mm 程度の BCY 自立膜を用いた評価を行った。

4. 研究成果

1) プロトン-電子混合導電体を用いる水素透過膜の作製

プロトン-電子混合導電体 (MPEC) は、膜中をプロトンと電子の両極性伝導により外部からの電圧印加なしで濃度勾配に沿って水素が移動することができる。本研究では、プロトン導電体である BCY と水素雰囲気下で電子伝導を発現する GDC をいくつかの割合で混合することで MPEC の作製を試みた。BCY-GDC は 1450°C で焼結したところ、焼結度は 82-89% であったが、He リークが認められなかったことから開気孔はほとんど存在しないと考えられる。図 1 に各温度における BCY/GDC 二相膜の電圧無印加時の水素透過量を示す。全ての BCY/GDC 二相膜において、非ガルバニック水素透過特性が確認された。中でも、BCY/47vol%GDC が 900°C において最もよく水素を

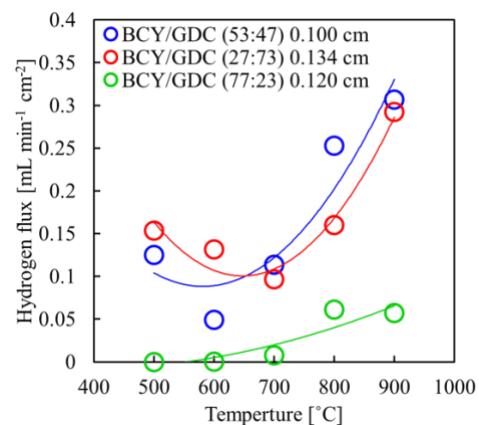


図 1 重量比の異なる BCY/GDC 混合膜の水素透過特性

透過した。その水素透過量は約 $0.30\text{ mL min}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ であった。これは、GDCが還元雰囲気中で電子伝導性を示すことから、GDCが電子伝導パスとなり、またBCYがプロトン導電パスとなったことで、プロトン/電子混合伝導性を示したためと考えられる。

2) 電気泳動堆積法 (EPD法) によるBCY薄膜の形成

EPD法を用いたBCY緻密薄膜の調製を行った。BCY薄膜は触媒基体となるNiO-BCYディスク上に形成した。BCYはゾルゲル法で合成したものを用い、2-プロパノール中に分散させることでEPD用懸濁液中を調整した。図2はEPD懸濁液の自然沈降による粒度分布の経時変化を示している。沈降前では主に約10000nmの二次粒子が支配的に存在しており、二峰性の粒度分布を示した。60 minを経過すると、凝集粒子などの粗大な粒子が沈降し、151 nm付近のサブミクロンサイズの粒子が安定を保ち、単峰性の粒度分布を示した。120 min後、60minで安定を保った粒子が凝集し、6500nm程度の二次粒子を形成することによって、再び二峰性の粒度分布を示した。180 min以降は、沈降前と同様な粒度分布を示した。これは、上澄み中粒子の凝集によると考えられる。以上のことから、60-120 minの間に緻密薄膜形成に適した条件があることが考えられる。上記の条件で作製したNiO-BCY (30wt% graphite) /BCYハーフセルの断面SEM-EDXによる元素マッピング像を図3に示す。Ba、Ce、Niの元素マッピングより、BCY膜の膜厚は約 $9.4\ \mu\text{m}$ と評価された。

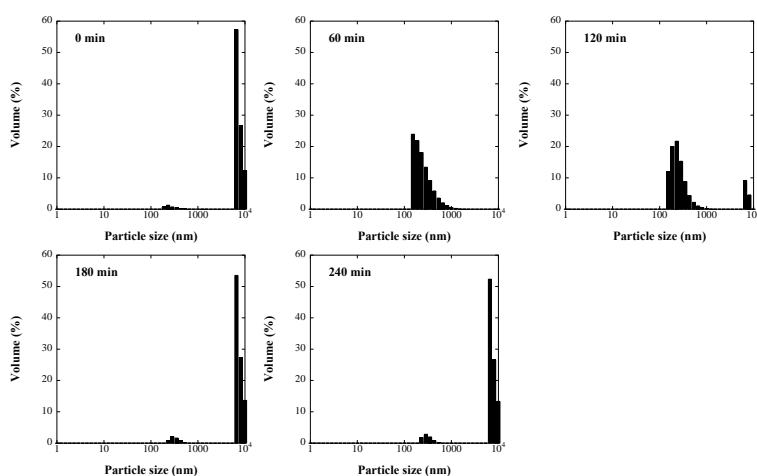


図 2 BCY 懸濁液 (2-プロパノール) の粒度分布の経時変化

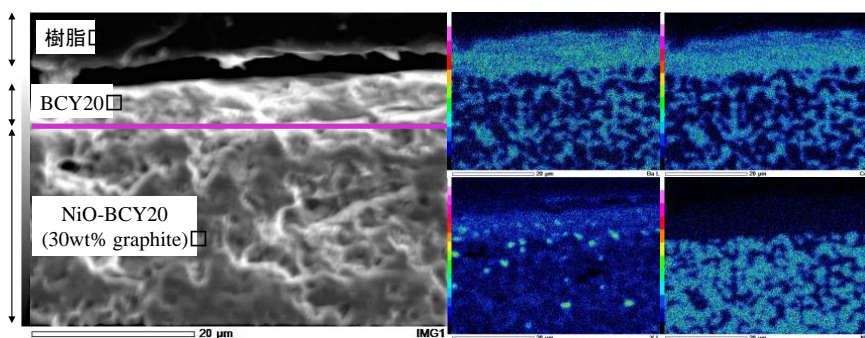


図 1 NiO-BCY (30 wt% graphite) /BCY20 の断面 SEM-EDX 像

図 4 に、作製したハーフセルにカソード電極を構築したセルの発電特性を示す。 600°C において最大電力密度は $29.5\ \text{mW/cm}^2$ であった。また、インピーダンスの結果より、セル抵抗は、電極の分極抵抗が支配的であることが分かった。また、分極抵抗の大きさが燃料である水素分圧の 0.5 乗に比例したことから、水素の吸着・解離プロセスに起因する抵抗に依存することが推察された。これは焼結中に Ni 粒子の粗大化が起こったためであると推測される。

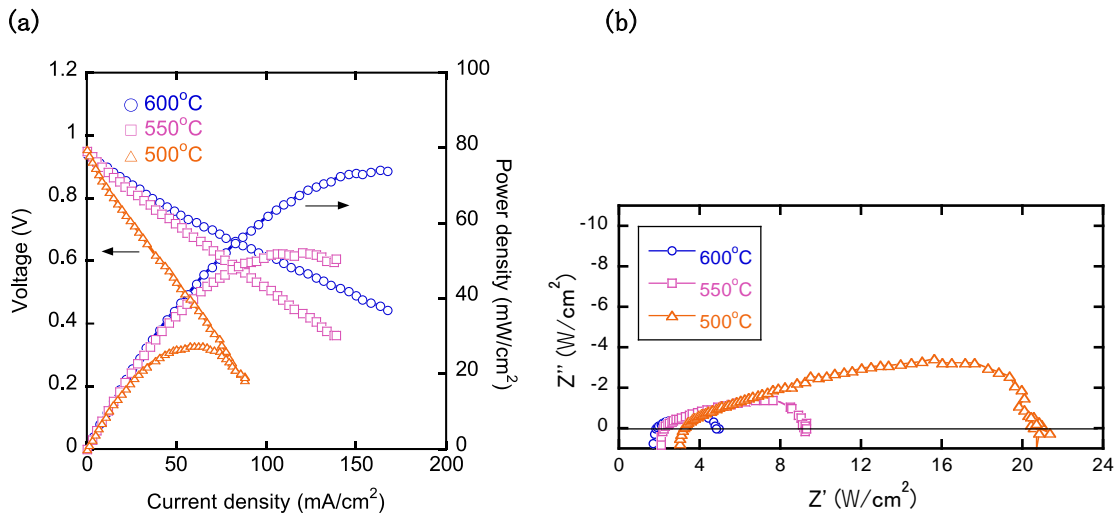


図4 BCY 薄膜を用いたアノード支持型 SOFC の発電特性; (a) i-v 特性, (b) ナイキストプロット (OCV 下)

3) Ni-BCY 基体中の Ni 粗大化の抑制

アノード支持型 SOFC の 1450°C 焼結時に著しい Ni 粒成長が生じ、アノード活性の低下をもたらすことが分かった。図 5 に 1350, 1450, 1550°C で焼結した Ni-BC ペレット表面の SEM-EDS による Ni 元素マッピングを示す。画像から読み取った Ni の平均粒径はそれぞれ 4.7, 6.4, 21 μm であり、焼結温度の上昇に伴って Ni 粒成長が観測された。Ni-BCY に BCY と等重量の GDC を添加して 1450°C で焼結したところ Ni 平均粒径は 3.0 μm となり、顕著な粒成長抑制効果が見られた。

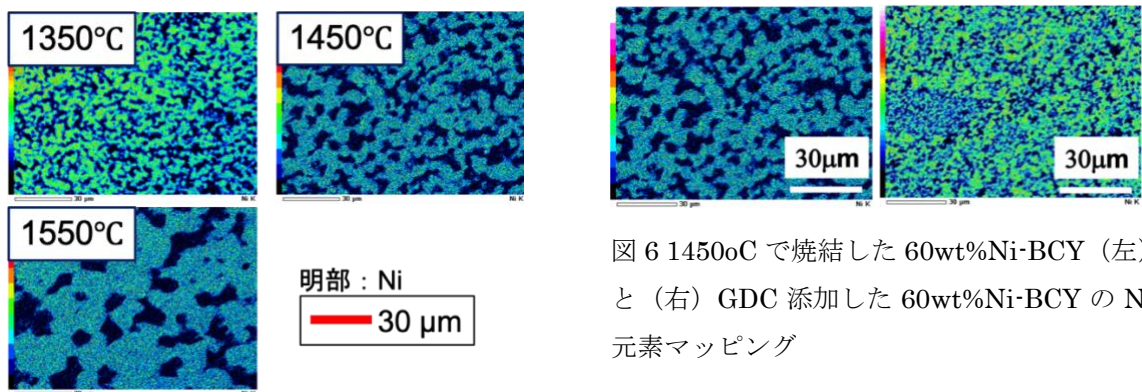


図 5 焼結後の 60wt% Ni-BCY 基体中の Ni 元素マッピング

図 6 1450°C で焼結した 60wt% Ni-BCY (左) と (右) GDC 添加した 60wt% Ni-BCY の Ni 元素マッピング

Ni-BCY については 1450°C 焼結において最も高い伝導度が得られた。しかし、GDC 添加により Ni 分散性が向上したことで、Ni-BCY に比べて約 2 倍の伝導度が得られた (表 1)。

表 1 60wt% Ni-BCY と 60wt% Ni-BCY-GDC の Ni 粒径と導電率 (1450°C 焼結)

	Ni-mean particle size (μm)	Conductivity at 700°C ($\times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$)
Ni-BCY	6.4	2.6
Ni-BCY-GDC	3.0	5.0

一方、焼結温度の上昇に伴ってガス透過性が減少した。そこで、造孔材として 40wt% の炭素を添

加した結果、1350°C 焼結でのガス透過率は 5.90×10^{-8} kmol·m/(s·m²·kPa)、1450°C 焼結では 8.65×10^{-10} kmol·m/(s·m²·kPa)にとどまった。Fig. 3 に焼結した Ni-BCY ペレットの表面 SEM 像を示す。焼結温度の上昇に伴って、明らかな緻密化が確認された。アルキメデス法および焼結体の嵩密度測定より求めた開気孔率はそれぞれ 38%と 15%と評価された。したがって、炭素は 1450°C 焼結においては造孔材としての機能が期待できないことが分かった。Ni-BCY と Ni-BCY-GDC アノードを用いた BCY 電解質支持型 SOFC においても、両者の性能に明確な差を得ることは出来なかったことから、Ni 粒径よりもむしろ電極の緻密化による濃度過電圧がアノード特性を支配していると考えられた。

4) まとめと展望

本研究では、水素分離型アンモニアリフォーマーを実現するためプロトン-電子混合導電体 (MPEC) の開発、水素透過膜であるプロトン導電薄膜の調製法を確立し、さらに触媒基体である Ni-BCY の構造最適化を行なった。BCY-GDC からなる焼結体は、重量比 1:1 の時に良好な水素透過性を示すことが明らかになった。さらに、CO₂ 雰囲気においても安定であることが判明した。したがって、BCY-GDC は全セラミック型水素透過膜材料として有望であることが示された。さらに、電気泳動堆積法を用いた BCY 薄膜の調製を行い、1450°C での焼結により厚さ 10 μm 程度の緻密薄膜を形成することに成功した。しかし、触媒基体である NiO-BCY と BCY 薄膜の一体焼結の際に、基体中の Ni の著しい粒成長が見られ、触媒活性低下の原因となっていることが分かった。そこで、NiO-BCY 中に GDC を添加することにより、Ni 粒成長が抑制されることが判明した。Ni 粒子がより分散したことにより基体の電気伝導度の増大が見られた。

以上、本研究よりリフォーマー作製のための指針を得ることができた。今後、リフォーマーを作製し、アンモニア使用下での水素透過能について評価していく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Y. Itagaki, J. Cui, N. Ito, H. Aono, H. Yahiro, Electrophoretically deposited Ni-loaded (Sm_{0.15})_{0.2}(CeO₂)_{0.8} anode for ammonia-fueled solid oxide fuel cell, ECS Trans., 査読有, 85, 1399-1405 (2019).
- ② Y. Itagaki, J. Cui, N. Ito, H. Aono, H. Yahiro, Effect of Ni-loading on Sm-doped CeO₂ anode for ammonia-fueled solid oxide fuel cell, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 126, 870-876 (2019).
- ③ Y. Itagaki, A. Hiraoka, H. Aono, H. Yahiro, Hydrogen permeation of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_x dual-phase membrane, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 125, 338-342 (2017).
- ④ Y. Itagaki, Y. Yamamoto, H. Aono, H. Yahiro, Anode-supported SOFC with thin film of proton-conducting BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} by electrophoretic deposition, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 125, 528-532 (2017).

[学会発表] (計 15 件)

- ① 板垣吉晃, 谷恭匡, 武多瞭, 八尋秀典, 青野宏通, Ni-BCY 燃料極における Ni 粒子の微細化と電極特性 第 27 回 SOFC 研究発表会 2018 年 12 月 (東京) .
- ② 谷恭匡, 板垣吉晃, 青野宏通, 八尋秀典, Ni/BCY 系サーメットを支持体とするプロトン伝導形 SOFC の作製と評価 第 25 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2018 年 11 月 (鳥取) .
- ③ 川淵 貴史, 板垣吉晃, 猿丸英理, 青野宏通 h-BN/Al₂O₃ 補助電極の起電力式アンモニア検知特性 2018 年電気化学会秋季大会 (2018 年 9 月)
- ④ Yoshiteru Itagaki, Jian Cui, Naoto Ito, Hiromichi Aono, Hidenori Yahiro, Electrophoretically Deposited Ni-Loaded (Sm_{0.15})_{0.2}(CeO₂)_{0.8}, Anode for Ammonia-Fueled Solid Oxide Fuel Cell 233rd ECS Meeting, 2018.5. (Seattle).
- ⑤ 谷 恭匡, 板垣吉晃, 青野 宏通, 八尋 秀典, Ni/BCY 系サーメットを支持体とするプロトン伝導形 SOFC の作製と評価 日本セラミック協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018 年 9 月 (名古屋).
- ⑥ 崔 健, 板垣吉晃, 青野 宏通, 山口 修平, 八尋 秀典, 直接アンモニア形 SOFC における Ni-SDC アノード特性, 日本セラミック協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018 年 9 月 (名古屋).
- ⑦ Jian Cui, Naoto Ito, Yoshiteru Itagaki, Syuhei Yamaguchi, Hidenori Yahiro, Property of Ni-SDC Anodes for SOFC with H₂ and NH₃ Fuels, 6th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, 2017. 5. (Sapporo).

- ⑧ Hidenori Yahiro, Improvement of electrochemical performance of SOFC composite electrode formed by EPD, Composites at Lake Louise 2017, 2017.11 (Alberta).
- ⑨ Yoshiteru Itagaki, Takafumi Kawabuchi, Eri Sarumaru, Hiromichi Aono, Hidenori Yahiro, YSZ-based potentiometric sensors with h-BN coating for NH₃ detection, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2017.11 (Hamamatsu).
- ⑩ 山本 悠雅, 板垣 吉晃, 青野 宏通, 八尋 秀典, 電気泳動堆積法を用いたバリウムセレート系酸化物薄膜の調製と電気特性 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 2016 年 9 月 (東広島) .
- ⑪ 崔 健, 板垣 吉晃, 青野 宏通, 山口修平, 八尋 秀典, Ni-SDC アノード触媒の調製と SOFC 特性評価 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 2016 年 9 月 (東広島) .
- ⑫ Jian Cui, Yoshiteru Itagaki, Syuhei Yamaguchi, Hidenori Yahiro, Anode characteristics of Ni - loaded SDC prepared by co - precipitation method 2016 Asian SOFC Symposium, 2016.9 (Tokyo).
- ⑬ Naoto Ito, Yoshiteru Itagaki, Hiromichi Aono, Hidenori Yahiro, Evaluation of Ni/(SmO_{1.5})_x(CeO₂)_{1-x} as anode material for direct ammonia fueled SOFC 2016 Asian SOFC Symposium, 2016.9 (Tokyo).
- ⑭ Yuga Yamamoto, Yoshiteru Itagaki, Hiromichi Aono, Hidenori Yahiro, Electrophoretic deposition of dense BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte thin films 2016 Asian SOFC Symposium, 2016.9 (Tokyo).
- ⑮ 伊藤 直人, 板垣 吉晃, 青野 宏通, 八尋 秀典, Ni 担持 SDC アノードの直接アンモニア型 SOFC への応用 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 2016 年 9 月 (東広島) .

[図書] (計 1 件)

- ① T. Naito (Ed.) (2019) , T. Yamamoto, “*Functional Materials*” , Chapter 7 “*Solid Oxide Fuel Cells: Electrode Materials and Membrane Formations*” by Y. Itagaki, H. Yahiro, Singapore, Pan Stanford Publishing.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.energy-materials.jp>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：八尋 秀典

ローマ字氏名：Yahiro Hidenori

所属研究機関名：愛媛大学

部局名：理工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：90200568

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。