

令和 4 年 5 月 7 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05670

研究課題名(和文) Ni-プロトン導電性酸化物を用いた水素分離型リフォーマーの開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen separation reformer using Ni-proton conducting oxides

研究代表者

板垣 吉晃 (Itagaki, Yoshiteru)

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Ni-BCY-GDCサーメットのGDC添加による組織微細化効果、導電率および水素透過特性への影響を調査し、水素透過特性に及ぼす組成の最適化を行った。GDC 10 vol%未満ではGDC量が減少するにつれてNiおよびBCY相ともに粒径が増大した。この変化による電子導電率への影響はほとんど見られなかったが、水素透過試験においてはGDC添加10vol%最大となり700 で最大水素透過流速0.142 ml min cmを示した。Ni40vol%-BCY-GDCサーメットにおいてGDC 10 vol%が最適組成であることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではPdに替わる水素透過膜の開発を目指し、Niとプロトン導電酸化物(BCY)からなるセラミック系水素透過膜の作製と評価を行った。水素透過特性は添加物であるGDCの含有量に大きく依存し、GDCの体積分率10vol%で最適組成となることを見出した。これは、GDC添加によりNiによる電子伝導とBCYによるプロトン導電率が両立されることによるものであることが分かった。現状ではPdの特性の1/10程度であることから、さらに材料のプロトン導電や水素原子の拡散性能を向上させていく必要がある。

研究成果の概要(英文)：This study revealed the effect of adding GDC of Ni-BCY-GDC cermet on the microstructure miniaturization effect, conductivity and hydrogen permeation characteristics, and optimized the composition on the hydrogen permeation characteristics. Below 10 vol% of GDC, the particle size of both Ni and BCY phases increased as the amount of GDC decreased. Although this change had almost no effect on electron conductivity, the hydrogen permeation test showed a maximum hydrogen permeation flux of 0.142 ml min

研究分野：セラミック材料

キーワード：水素分離膜 セラミック 両極性伝導

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

水素は輸送に大きなエネルギーとコストを要することからオンサイトでの水素製造や精製法の確立が急務となっている。オンサイトでの水素製造法は天然ガスの水蒸気改質が主流であるが、高純度水素を得るためには副生する CO や CO<sub>2</sub> などを除去する必要がある。現在、水素分離法として圧力差分離法、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。そこで、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「水素分離型リフォーマー」の開発が求められている。プロトン-電子混合導電体を用いる水素分離膜が報告されており、その実用化が期待されている。これは、プロトンと電子の両極性拡散と水素原子の金属内拡散を利用したものである。水素透過速度を最大にするには、プロトン-電子混合導電体の微細構造と水素透過速度の関係を明らかにする必要がある。したがって、Ni と酸化物の体積比率と粒径を制御した水素透過膜を実際に作製して水素透過速度を定量評価する必要がある。

## 2. 研究の目的

上記の背景やこれまでの研究成果に基づいて、多孔質層と緻密層の 2 層構造からなる水素透過型メンブレンリアクターを作製し、高い水素透過性かつ化学的安定性を発現させるため以下について明らかにすることを目的とした。(1) 膜中の Ni の微細化と Ni ネットワークの成長を促すための作製条件を明らかにする。(2) Ni 粒子構造と電気伝導度、電子及びイオン輸率、水素透過速度の関係について明らかにする。(3) 多孔質層の構造への作製条件の影響について明らかにする。(4) メタン改質反応における膜の耐 CO<sub>2</sub> 性について明らかにする。

## 3. 研究の方法

用いるセラミック水素透過膜は Ni, (BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>) BCY と (Ga<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>) GDC の三成分からなり、それぞれの体積分率を変化させながら、粉末混合、成形、加熱焼成により緻密な水素分離膜を作製する。分離膜は厚さ約 0.5 mm に研磨加工して用いる。作製した分離膜は各種分析機器により結晶構造、元素分布、組織粒径、細孔率、電気伝導率などのキャラクタリゼーションを行う。作製した水素透過膜は水素を導入するセラミック管にシーリング固定し、一方から水素を供給し、透過した水素を窒素ガスで掃引しながらガスクロマトグラフィーにて透過水素を検出する。得られた水素透過流速と膜構造との関連性を評価し、最適な膜構造因子を明らかにする。

## 4. 研究成果

先行研究において Ni 40 vol% で一定とした Ni-BCY-GDC サーマットの GDC 量を 10 ~ 30 vol% で変化させた場合、GDC 量に関係なく同程度の Ni および BCY 相の微細化が起き、GDC 量の減少につれ水素透過流束が増加したことから、微細化が生じた状態であればプロトン導電相である BCY の体積分率が大きい(GDC が小さい)と水素透過特性が向上することが予想された。このことから本研究においては Ni-BCY-GDC サーマットの GDC 低量化(1 ~ 10 vol%)による微細化効果、導電率および水素透過特性への影響を調査し体積比の最適化を目指した。

その結果、GDC 10 vol%未満では GDC 量が減少するにつれて Ni および BCY 相ともに粒径が増大した。この変化による電子導電率への影響はほとんど見られなかったが、水素透過試験においては Ni40/BCY50/GDC10、700 で最大水素透過流束  $0.142 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  を示し、GDC 量の減少とともに減少した。

以上のことから、Ni40vol%-BCY-GDC サーマットにおいて GDC 10 vol%未満の添加では、膜中のプロトン導電相の体積分率は増大するものの効果的な微細化が得られず、プロトン導電パスの形成が阻害されると考えられ、プロトン導電性と微細化効果を両立するには GDC 10 vol%は必要であることが示された。

得られた最大透過流速は Pd 合金の 1/10 程度であり、膜のプロトン導電率が水素透過流速を支配していることが明らかとなった。しかし、現在のところ BCY を凌駕するプロトン導電率を有する酸化物は見つかっていない。今後、より高プロトン導電性を有する酸化物の探査と、膜中の金属相を利用した水素原子拡散を利用することで Pd に匹敵する水素透過膜の開発を行なっていく。さらに、同セラミック膜の  $\mu\text{m}$  オーダでの薄膜化も検討すべき課題である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Y. Itagaki, E. Sarumaru, H. Aono	4. 巻 128
2. 論文標題 Hexagonal boron nitride auxiliary electrode for YSZ based hydrogen sensor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 427-430
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Y. Itagaki, S. Yamaguchi, H. Yahiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrocatalytic performance of BaO-added Ni/SDC Anode in dry CH <sub>4</sub> Reformed Solid Oxide Fuel Cell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Energy Research, section Fuel Cells	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiteru Itagaki, Jang Cui, Yasumasa Tani, Hiromichi Aono and Hidenori Yahiro	4. 巻 91
2. 論文標題 Inhibition of Ni Grain Growth in Ni-BCY Anode Substrate for Solid Oxide Fuel Cell	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1963-1971
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
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8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 松林 巧、森 裕之、青野宏通、板垣吉晃
2. 発表標題 Ni-BCYサーメットの水素透過特性に及ぼすGDC添加効果
3. 学会等名 第 29回 SOFC 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 板垣 吉晃、野口 歩夢、上田 裕司、青野 宏通
2. 発表標題 乾式ボールミリングによるh-BN補助電極の微粉化と水素ガス検知特性
3. 学会等名 第68回化学センサ研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊本揚大、青野宏通、板垣吉晃
2. 発表標題 Ni-BCY-GDC系サーメットのSOFCアノード特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森裕之、松林巧、青野宏通、板垣吉晃
2. 発表標題 水素透過膜としてのNi-BCYサーメットに及ぼすGDC添加効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口歩夢、猿丸英理、青野宏通、板垣吉晃
2. 発表標題 六方晶窒化ホウ素を用いた水素ガス検知特性：ミリング雰囲気による影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Itagaki, J. Cui, Y. Tani, H. Yahiro
2. 発表標題 Ammonia fueled solid oxide fuel cells with Ni based anodes
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiteru Itagaki, Yasumasa Tani, Ryo Takeda, Jang Cui, Hiromichi Aono, and Hidenori Yahiro
2. 発表標題 Inhibition of Ni particle growth in Ni-BCY-GDC anode substrate for solid oxide fuel cell
3. 学会等名 The 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVI) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 板垣 吉晃, 谷 恭匡, 武多 瞭, 青野 宏通, 八尋 秀典
2. 発表標題 Ni-BaCe <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> を用いたアノード支持型SOFC
3. 学会等名 第35回希土類討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 板垣吉晃	4. 発行年 2020年
2. 出版社 情報技術協会	5. 総ページ数 543
3. 書名 エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学工学部環境・エネルギー材料工学研究室  
<http://www.energy-materials.jp/>

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
---------	---------