

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656478

研究課題名（和文） プロトンセラミック型燃料電池の電極材料

研究課題名（英文） Electrode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells

研究代表者

宇田 哲也 (UDA TETSUYA)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80312651

研究成果の概要（和文）： プロトン伝導セラミック型燃料電池用のアノード電極として、ニッケル無電解めっきによる検討を行った。結果、めっき法は確立できたが、その性能は、Pd 電極よりも大きく劣ることが判明した。また、アクリルビーズを用いた表面の多孔化の研究も実施し、条件を確立した。また、プロトンとホールの混合伝導体の発見を目指して、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  中の水分量調査を行った。

研究成果の概要（英文）： We investigated electrode materials for protonic ceramic fuel cells. For anode materials, electroless-plating process of nickel on barium zirconate was established. But the performance was much lower than that of Pd-plated electrode. A technique for increasing surface area using acrylic beads was also investigated. In addition, water content in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  was measured to find mix conductor of proton and hole.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：各種製造プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光発電に関して、国内試算では、2030 年までには 2008 年の 50～100 倍の太陽光発電パネルの設置が可能とされている。しかし、その発電は、日照量に左右され、定常的な発電が困難である。一方、発電事業者には、常に、発電量と消費量を一致させなければいけない使命がある。それ故、太陽光発電の積極的な導入は電力会社から敬遠されている。

Y をドーピングした  $\text{BaZrO}_3$  は良好なプロトン伝導性を有する。本研究ではこれを電解質に用いた中温型燃料電池の実現に向けた電極材料に関する基礎的研究を行う。また、本研究で提案するプロトン伝導性酸化物を用いた燃料電池は、水蒸気電解にも適することから、将来、水素パイプラインが実現した際には、半無限のエネルギーバッファ機能はこの燃料電池が担うことができる可能性があり、太陽光発電などの自然エネルギーによる

発電法の普及に貢献できると期待される。

本研究では、プロトン伝導体である 3 価金属をドーパした  $\text{BaZrO}_3$  の電極について研究を遂行する。大きく分けて課題は、研究者がこれまでに確立してきたポーラス構造作成法の最適化、水素極における無電解めっきの最適化、酸素極における触媒探査である。

## 2. 研究の目的

燃料電池は正逆の反応を同じ電極で進行させることができる。すなわち、太陽光発電の電力が余剰の時には水素を製造し、逆に、電力不足になった時には、水素を燃料として発電ができる。このような目的のための燃料電池には、現在の燃料電池の研究のメインストリームではないが、 $600^\circ\text{C}$  までの中温域でプロトン伝導性が知られている Y をドーパした  $\text{BaZrO}_3$  を用いたプロトン伝導性セラミックス燃料電池 (Protonic Ceramic Fuel Cell, PCFC) がベストであると考えている。これは、従来のプロトン伝導性の高分子膜では、低温 (室温) 動作のために高価な白金触媒が必ず必要であること、また、SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) などで使用されている酸化物イオン伝導体を用いると、水素発生極に水蒸気を供しなければならず、ガス管理もしくは電極の高効率利用に難があるためである。また、種々の中温域でのプロトン伝導体と比べ、本研究で取り上げる  $\text{BaZrO}_3$  は化学的安定性に優れるという特長がある。

かつて石炭などから都市ガスを製造していた時には水素成分が 40vol% を超える都市ガスが、都市ガスパイプラインで供給されていた。よって都市ガスパイプラインは、そのまま水素パイプラインとして使用できる。従って、水素パイプライン、水素製造設備、その周辺設備が、蓄電池の代わりにエネルギーバッファとして機能する。この際、蓄電池とは異なり、電気エネルギーは水素ネットワークを介して蓄積するので事実上無限にエネルギーを蓄積できる。PCFC を用いた発電は、火力発電よりも高効率に化学エネルギーを電気エネルギーに変換することが期待できるうえ、燃料電池は小型分散化してもその効率は変わらないという特徴から、分散化によって燃料電池で発生する熱の有効利用も可能になる。また、太陽電池も国内各所に分散設置される見込みであり、燃料電池の分散性はこれと適合する。さらに、太陽光発電は直流発電であり、燃料電池も直流を利用するので両者間には電力損失が発生しない。このように、PCFC の開発は、太陽光発電の普及を爆発的に促進する可能性がある。

このような構想の中で本研究では、PCFC の水素極ならびに酸素極の性能の向上の研究を行い、構想が経済性を有するような PCFC を実験室レベルで実証することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) Ni めっき BYZ20 電極の電気的性能

プロトン伝導性酸化物  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  (BZY20) の上に無電解めっきにより Ni 電極を作製し電極性能の評価を行った。めっき液浸漬時間を 6 - 9 分とすることで Ni 電極の厚みを  $0.8 - 1.2 \mu\text{m}$  に制御した試料を作製し電極性能の膜厚依存性を調査した。電極性能の評価は BZY20 のペレットの両面に Ni をめっきした対称セルを用いて行った。 $600^\circ\text{C}$  において水蒸気分圧  $0.05 \text{ atm}$  の加湿水素雰囲気下で交流インピーダンス測定及び CV 測定を行った。

### (2) マイクロミクロハイブリットポーラス構造電極の性能評価

アクリルビーズ添加と酸浸漬により  $\text{BaZrO}_3$  表面にポーラス層を作製し、電極反応抵抗を減少させることを試みた。具体的には、アクリルビーズの粒径、アクリルビーズの含有率、アクリルビーズの添加方法、酸浸漬時間を操作し、無電解めっきにより付与した Pd を電極触媒として用いた場合の電極性能を評価した。

### (3) BSCF5582 の電極材料としての適合可能性調査

最近、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  (BSCF5582) への  $0.6 \text{ wt\%}$  程度の  $\text{H}_2\text{O}$  の溶解が報告 [J. Electrochem. Soc., 159, B683 (2012).] されたため、この材料の混合伝導体としての可能性を調査した。

### (4) $\text{BaZrO}_3$ 電解質のドーパント分配性の調査

$\text{BaZrO}_3$  電解質の A サイト、B サイトのドーパント分配性などを調査した。一例として、熱力学と粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析の二つの方法を用いて、ドーパントのサイト分配性の研究を行った。

## 4. 研究成果

### (1) Ni めっき BYZ20 電極の電気的性能

本研究では、Ni 電極の厚みが薄い方が良好な電極性能が得られた。また、リン酸エッチングにより表面をポーラス化した BZY20 のペレット上にも電極を作製し電極性能を評価

した。電解質表面をポーラス化することで電極性能は大幅に向上したが、電極反応抵抗が電流密度  $100\text{mAcm}^{-2}$  において  $3.7\ \Omega\text{cm}^2$  程度であった。従って、実用化に向けては電極の一層の薄膜化、ポーラス化や複合化等による電極性能のさらなる改善が必要である。

## (2) マイクロマイクロハイブリッドポーラス構造電極の性能評価

本研究では、以下の知見を得た。

① 3層プレス法、スピコート法、剥離法という3種類のアクリルビーズ添加方法で表面に比較的大きな孔 ( $10 \sim 30\ \mu\text{m}$ ) を有する  $\text{BaZrO}_3$  を作製することができた。

② アクリルビーズ添加により表面に比較的大きな孔を有する  $\text{BaZrO}_3$  を酸に浸漬することで、平滑な  $\text{BaZrO}_3$  を酸に浸漬したときと比べ、より複雑な表面を有する  $\text{BaZrO}_3$  を作製することができた (図1参照)

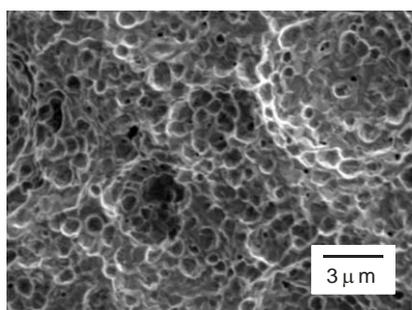


図1 剥離法によるアクリルビーズを添加し、その後、表面を酸エッチングした  $\text{BaZrO}_3$

③ アクリルビーズ添加の方法により Pd の無電解めっき性や無電解めっきされた Pd 膜の膜厚に違いがあることがわかった。その中で、スピコート法で作製した試料は無電解めっき性が悪く、Pd 膜の膜厚も薄かった。これはポーラス層が疎であることから試料の表面積が非常に大きく反応性に優れるため、塩酸を含む液に浸漬した際、試料表面が塩酸により溶解し、結果無電解めっきされなかったと推察される。

④ 剥離法で作製した試料に対して交流インピーダンス測定を行い、電解質抵抗を調査した。結果、アクリルビーズの粒径が小さいほど良いプロトン伝導性を示すことがわかった。

⑤ サイクリックボルタンメトリーと交流

インピーダンス測定の結果から電極反応抵抗を算出したが、 $0.35\ \text{Ohmcm}^2$  程度と文献に比べて少し大きな値となってしまった。これは表面のポーラス化とともに、無電解めっき膜の優劣が性能に大きく影響しているためだと考えられる。

## (3) BSCF5582 の電極材料としての適合可能性調査

報告によると熱重量測定 (TG) により間接的に  $\text{H}_2\text{O}$  の溶解量を測定していたため、本研究において直接的に Karl-Fischer 滴定法を用いた測定を行った。結果、 $\text{BSCF55x(1-x)}$  中の  $\text{H}_2\text{O}$  溶解量は、Co の組成および水和雰囲気に関わらず  $0.005\ \text{wt}\%$  程度であり、Grimaud らの報告値  $0.6\ \text{wt}\%$  とは大きく異なっていた (図2参照)。一方、我々の TG 測定により、水和を行った試料の温度を乾燥  $\text{O}_2$  雰囲気下で室温から  $1000^\circ\text{C}$  まで昇温しその後室温まで降温した際の重量変化を測定した結果、測定前後で  $0.4\ \text{wt}\%$  程度の重量減少が観測された。したがって、TG 測定では昇降温の際の試料からの酸素の出入りのために、試料への  $\text{H}_2\text{O}$  の溶解量を正確に測定できていないと考えられた。結論として、 $\text{BSCF5582}$  への  $\text{H}_2\text{O}$  の溶解量は非常に少なく、PCFC の理想的なカソード材として求められるプロトン伝導性を示す可能性は極めて低いと考えられる。

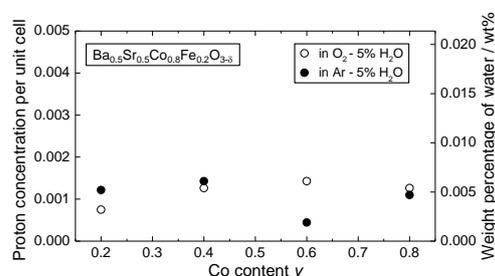


図2  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  中の水分量の測定結果

## (4) $\text{BaZrO}_3$ 電解質のドーパント分配性の調査

本研究により、Sm と Eu は Ba と Zr 両サイトを占有し、Sc と Dy はその大部分が Zr サイトを占有するという結果が得られた。一方、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  の仕込組成を有する試料では、全ての Y は Zr サイトを占有するが、Ba がわずかに欠損した  $\text{Ba}_{0.9}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  の試料では、二つのペロブスカイト相が共存することが判明し、そのうちの一つの相では Y は Zr サ

イトのみを占有し、もう一つの相では Ba と Zr の両サイトを Y が占有するという結果が得られた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

(1) D. Hashimoto, D. Han, T. Uda, 「Lattice Constant Dependence of Ba, Co-contained Perovskite oxides on Composition and Atmosphere and Measurements of Water Content」, The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013. 6. 2-7, Kyoto (予定)

(2) Y. Noda, D. Han, Y. Nose, T. Uda, 「Properties of Electrodes for Protonic Ceramic Fuel Cells」, Fray International Symposium, 2011. 11. 29, Cancun Mexico

(3) 韓 東麟、篠田 弘造、野瀬 嘉太郎、宇田 哲也, 「Y をドーピングした BaZrO<sub>3</sub> の相平衡と熱履歴の関係」, 資源・素材 2011 秋季大会, 2011. 9. 29, 堺市

(4) D. Han, K. Kishida, K. Shinoda, Y. Nose, H. Inui, T. Uda, 「Evaluation of Site Occupancy of Y in Barium Zirconate by Powder X-ray Diffraction Based on Anomalous Dispersion Effect」, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011. 9. 16, Niigata

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

宇田 哲也 (UDA TETSUYA)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80312651

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし