

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360298

研究課題名(和文)プロトン伝導性アノード酸化膜を新規電解質とする中温燃料電池の創製

研究課題名(英文) Fabrication of intermediate temperature fuel cells using proton conducting anodic oxide film as a novel solid electrolyte

研究代表者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI, HIROKI)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50208568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者が見出した200℃程度で実用的な固体電解質となりうるプロトン伝導性アノード酸化ZrO₂-WO₃およびZrO₂-WO₃-SiO₂ナノ薄膜を用いた膜・電極接合体(MEA)の研究開発を行うとともに、プロトン伝導膜の伝導率を更に向上させるアノード酸化条件について検討を行った。ナノ薄膜を支持するアノードとして水素透過膜アノードを提案し、これを用いたMEAの作成プロセスを数種類検討した結果、発電に成功した。また、アノード酸化過程で脱水反応を抑制することで、プロトン伝導率を一桁近く向上させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the fabrication of membrane-electrode assembly using proton conductive anodic ZrO₂-WO₃ or ZrO₂-WO₃-SiO₂ nanofilms, which were developed by us, for intermediate temperature fuel cells operating below ~300 degree C. Hydrogen permeable anode foils have been utilized as a support of the proton conducting nanofilms and several fabrication processes have been proposed and examined. We succeeded to generate power. Further, by modifying the anodizing process to form the proton conducting anodic films, we have increased the proton conductivity by nearly one order of magnitude.

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 プロトン伝導体 アノード酸化 水素透過膜

1. 研究開始当初の背景

中温域 (150~400) で作動可能な高出力燃料電池は、Pt 電極触媒使用量を大幅に削減しても高出力を達成することができ、燃料の選択の幅が広い低コストな次世代燃料電池として期待されている。中温域燃料電池の最大の課題は実用レベルのイオン伝導性を持った電解質の開発である。そのため、中温域で実用レベルのイオン伝導率をもったイオン伝導体の研究が国内外で精力的に行われている。150~300 で実用的な無機系電解質膜としては、CsHSO₄ や CaH₂PO₄ を代表とする無機酸素酸塩がある。このような電解質材料を用いて良好な発電も報告されている一方で、酸素酸塩は水溶性であること、加えて CsHSO₄ は 200 以上の水素雰囲気において還元されるため、燃料電池への応用には限界が指摘されている。

一方、研究代表者らは別のアプローチとして、電解質膜の厚さを従来の 0.1 mm オーダーから 100 nm オーダー以下まで低減したイオン伝導体ナノ薄膜を合成することで、実用レベルまで面積抵抗を低減した電解質膜の創製に数年前から取り組んできた。燃料電池の電解質として利用するには、ナノメートル厚さでもガスタイトな膜でなければならない。したがって、ナノ膜では、ピンホールやクラックの起点をなす結晶粒界を持つ多結晶材料よりもアモルファス膜がガスタイト性を保持する上で有利となる。研究代表者らは、金属のアモルファスアノード酸化皮膜が水素種を含むことに着目し、固体強酸性を示す酸化膜を金属・合金のアノード酸化によって形成すれば、高いプロトン伝導性を発現する可能性があるはずであるという発想のもと、Zr-W 合金をアノード酸化することで、40~200 nm 厚さの ZrO₂-WO₃ アノード酸化皮膜を形成し、これが 200 以下でも燃料電池の電解質として応用可能な低い面積抵抗を示すプロトン伝導体であることを見出した (Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 7582-7585)。また、このアノード酸化皮膜のプロトン伝導率は、膜厚が 120 nm 以下になると、その膜厚の減少とともに伝導率が大きく増大する興味あるスケリング現象を示すことも明らかとした。一方で、このアノード酸化皮膜は、200 を超える温度に加熱すると、プロトン伝導性を喪失することが明らかとなったが、この耐熱性はシリコンを添加することで大幅に改善できることを最近見出した (J. Electrochem. Soc., 160 (2013) F1096-F1102)。したがって、このアノード酸化膜は中温域燃料電池の電解質ナノ薄膜としての期待が高い。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが見出した 100~200 で実用レベルのプロトン伝導性を示すアノード酸化皮膜を用いた中温域燃料電池の創製を行う。ナノ薄膜電解質を用いた場合、多孔質電極を用いるのはその機械的強度

の観点から好ましくない。そのため、本研究では、水素透過膜をアノードとする膜/電解質接合体 (MEA) を新規設計し、高出力中温域燃料電池の実現をめざす。

3. 研究の方法

水素透過膜アノード上に電解質ナノ薄膜をアノード酸化により作製する手法の確立を目標とする。水素透過膜としては、市販で入手可能な材料は現在パラジウムおよびパラジウム合金のみであることから、本研究期間中はパラジウム箔をアノード材料として用いる。

最も単純な設計は、パラジウム上に Zr-W-Si 合金膜を成膜し、この合金膜をすべてアノード酸化することである (図 1)。

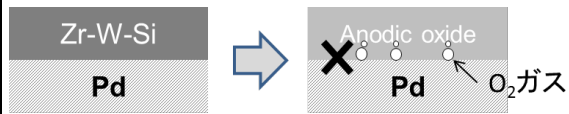


図 1

しかしながら、この場合、合金膜の厚さが 50 nm 程度となるため、合金膜のピンホール欠陥等を介して電解液がパラジウム膜に達し、そこで酸素ガス発生を生じることで均一なアノード酸化皮膜の生成を抑制する可能性がある。そこで以下の検討を行った。

Pd/Zr-W-Si | ZrO₂-WO₃ | Pt (図 2) の MEA パラジウム上に Zr-W-Si 合金を厚く成膜し、その表面側のみをアノード酸化し、Zr-W-Si 合金を残した MEA を作製した。この合金が十分な水素透過能を示し、かつ Zr-W-Si | ZrO₂-WO₃-SiO₂ 界面が高い水素酸化活性を持つ場合に高性能 MEA となる。

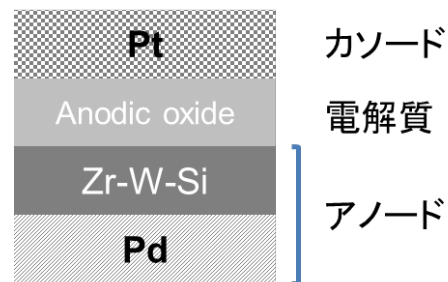


図 2

Pd/Nb-Zr-Ni | ZrO₂-WO₃ | Pt (図 3) の MEA



図 3

アノード酸化可能な水素透過性 Nb-Zr-Ni 合金膜をパラジウム箔上に成膜し、これをア

ノード膜とした。Nb-Zr-Ni 合金膜の存在により、高効率なアノード酸化膜の生成と、高いプロトン伝導性の両立を目指した。

Pt | ZrO₂-WO₃-SiO₂ | Pd (図4) の MEA アルミニウム基板の上に電解質膜、さらに Pd を製膜後、アルミニウムを溶解し、カソードを成膜する。これにより水素の酸化に高活性なアノード/電解質界面を設計する。

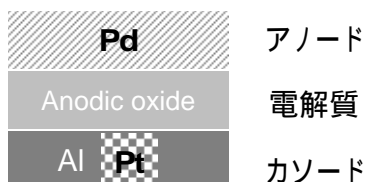


図4

単室燃料電池 (図5)

アノード酸化電解質薄膜の表面にアノードとカソードの両方を成膜し、高活性界面の設計の自由度を高める。

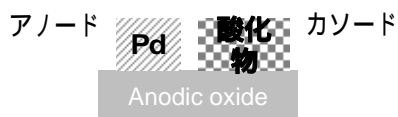


図5

4. 研究成果

まず、パラジウム水素透過膜上にプロトン伝導性アノード酸化 ZrO₂-WO₃ ナノ薄膜の成膜方法について検討を行った。マグネトロンスパッタ法を用いてパラジウム箔上に約 50 nm の Zr-W 合金を成膜し、0.1 mol dm⁻³ のリン酸水溶液中にて定電流アノード酸化を行った場合、試料のほぼ全面からガス発生が起り、均一なアノード酸化皮膜の生成は成功しなかった。薄い合金膜の欠陥部を介して、電解液がパラジウム表面に接し、そこで酸素ガス発生が起こったためである。

そこで、スパッタ Zr-W の膜厚を 300 nm 程度にまで厚くすることで合金膜の欠陥を低減した。その結果、ほぼガス発生を伴うことなく、均一なアノード酸化皮膜 (100 nm 以上) を成膜することが可能となり、その表面上にさらに白金カソードを成膜することで MEA を得ることに成功した。この MEA を用いて、水素-酸素の燃料電池特性評価を行った。その結果、起電力や出力は 200 においても極めて低かった。残存している Zr-W 合金膜の水素透過能が低いためであることが示唆された。

次にパラジウム上にプロトン伝導性酸化膜をスピンキャスト法により成膜し、その上に約 50 nm の Zr-W 膜をスパッタ成膜した。この場合、合金膜に欠陥があってもプロトン伝導性酸化膜があるためにアノード酸化膜を均一に成膜することができた。しかしながら、パラジウム箔表面をかなり平滑にすることが条件となり、均一なアノード酸化皮膜生成の歩留まりは高くなかった。

そこで、アノード酸化が可能で高い水素透過能を有する Nb-Zr-Ni 合金に着目した。この自立アモルファス合金基板を入手することができないため、パラジウム箔上にこの Nb-Zr-Ni 膜をスパッタ成膜し、その上に約 50 nm の Zr-W 膜を成膜した。この場合、Zr-W 合金膜を高い電流効率でアノード酸化でき、均一な 100 nm 程度の ZrO₂-WO₃ プロトン伝導膜を作製することができた。

Pd/Nb-Zr-Ni 上の ZrO₂-WO₃ ナノ薄膜は、既に報告しているガラス基板/Zr-W 合金/ZrO₂-WO₃ ナノ薄膜と同等の高いプロトン伝導性を示すことを確認した。しかしながら、Zr-W 合金を完全に酸化し、さらに下地の Nb-Zr-Ni 合金の一部までも酸化すると、プロトン伝導率は大幅に低下した。Nb-Zr-Ni 合金のアノード酸化皮膜のプロトン伝導率が低いためである。

パラジウム箔、Pd/Nb-Zr-Ni および Pd/Zr-W の水素透過性を調べた。その結果、Pd/Nb-Zr-Ni はパラジウム箔と同程度の高い水素透過能を示したのに対し、Pd/Zr-W は水素透過能に劣ることが示された。すなわち、MEA を作製する場合に、Zr-W 合金の残存を避ける必要があることが示唆された。一方、Nb-Zr-Ni をアノード酸化するとプロトン伝導率が大きく低下する。したがって、Pd/Nb-Zr-Ni/Zr-W のアノード酸化を Nb-Zr-Ni/Zr-W の界面で制御することが極めて重要となることが明らかとなった。Pd/Nb-Zr-Ni/ZrO₂-WO₃/Pt の MEA を作製し、水素-酸素燃料電池特性を評価したところ、室温においても起電力の発現に成功し、室温でも本イオン伝導膜は機能していることが示された。

一方で、アノード酸化を Nb-Zr-Ni/Zr-W の界面で制御することは容易ではなく、実際に出力も小さいことから、新たな MEA 作製法をさらに検討した。また、起電力も十分に大きくないことは ZrO₂-WO₃ ナノ薄膜が還元雰囲気下で電子伝導性を示すことと関連していることが懸念されたことから、熱安定性にも優れる ZrO₂-WO₃-SiO₂ ナノ薄膜をプロトン伝導膜としてさらに検討を行った。アルミニウム基板上にこの電解質膜を成膜し、その上に水素透過膜アノードを成膜した。その後基板のアルミニウムを溶解してカソード電極の成膜を試みた。アルミニウムの溶解条件を検討した結果、ZrO₂-WO₃-SiO₂ ナノ薄膜にダメージを与えることなく、アルミニウム基板のみを選択的に溶解することに成功した。

また、ZrO₂-WO₃-SiO₂ 電解質表面にパラジウム水素透過膜アノードと (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃ ペロブスカイト酸化物カソードの両方を成膜し、単室燃料電池の作製も行った。この結果、約 0.2 V の起電力を得ることに成功した。

この起電力は理論起電力の半分程度であることから、さらにプロトン伝導率の向上について検討を行った。アノード酸化法で作製

した ZrO_2-WO_3 および $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ ナノ薄膜は、膜厚を減少させるほどプロトン伝導率が向上するという特異な挙動を示す。これは酸化膜成長時に高電場が酸化膜に印加され、その過程で脱水が起こり酸化膜中のプロトン濃度の減少が起因していると推定された。そこで、アノード酸化条件を変えて、電圧保持時間によるプロトン伝導率の変化を検討した。その結果、電圧保持時間が短いアノード酸化条件下では、その酸化膜のプロトン伝導率が一桁近く向上することがわかった。これにより、プロトン伝導率の更なる増大を図ることが可能となった。

以上のことから、本研究代表者らが見出したプロトン伝導性アノード酸化膜を電解質膜とする MEA の作製について、いくつかのプロセスを提案することができた。今後プロセスの最適化を行うことで高出力の MEA に繋がる事が期待される。

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)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

K. Ye, Y. Aoki, E. Tsuji, S. Nagata, H. Habazaki, High Proton Conductivity in Anodic $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ Nanofilms, ECS Trans., 50 (2013) 193-201.

〔学会発表〕(計 5 件)

坂下良介, 辻悦司, 青木芳尚, 幅崎浩樹: 「アノード酸化 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 膜のプロトン伝導性に及ぼすアノード酸化条件の影響」, 化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会, 1 月 27-28 日, 北大, 札幌 (2015)

大庭博司, 青木芳尚, 辻悦司, 幅崎浩樹: 「燃料電池用水素透過膜アノード/プロトン伝導性 ZrO_2-WO_3 電解質膜接合体の作製」, 化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会, 1 月 28-29 日, 北大, 札幌 (2014)

幅崎浩樹, 「機能性非平衡物質の創製と界面電気化学プロセスの解析」, 第 80 回電気化学会講演大会, 東北大学, 3 月 29 - 31 日, 仙台 (2013)

K. Ye, Y. Aoki, E. Tsuji, S. Nagata, H. Habazaki: “Enhanced Proton Conductivity by Hydrogenation in Anodic $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ Nanofilms”, PRiME2012, 7-12 October 2012, Hilton Hawaiian Village & Hawaii Convention Center, Honolulu (2012)

K. Ye, Y. Aoki, E. Tsuji, S. Nagata, H. Habazaki, “Proton conductivity of anodic $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ nanofilms”, The 13th Asian Conference on Solid State Ionics, 17-20th July, Tohoku University, Sendai (2012)

〔図書〕(計 0 件)

〔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://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/elechem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI, Hiroki)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 50208568

(2) 研究分担者

青木 芳尚 (AOKI, Yoshitaka)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 50360475

辻 悦司 (TSUJI, Etsushi)

北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 80610443