

比較的低温で作動するセラミックス 燃料電池・水蒸気電解可逆セル

北海道大学
大学院工学研究院 応用化学部門
准教授 青木 芳尚

2022年10月4日

従来技術とその問題点

既に実用化されているSOFCは、作動温度が700°C以上と高温である。そのため、

- 熱腐食に起因する熱劣化により、低寿命
- 熱マネージのため装置大型化 & 特殊部材使用による高コスト

等の問題があり、燃料電池ロードマップと比較し、出力当たりの価格が下がらない。よって広く利用されるまでには至っていない。

新技術の特徴・従来技術との比較

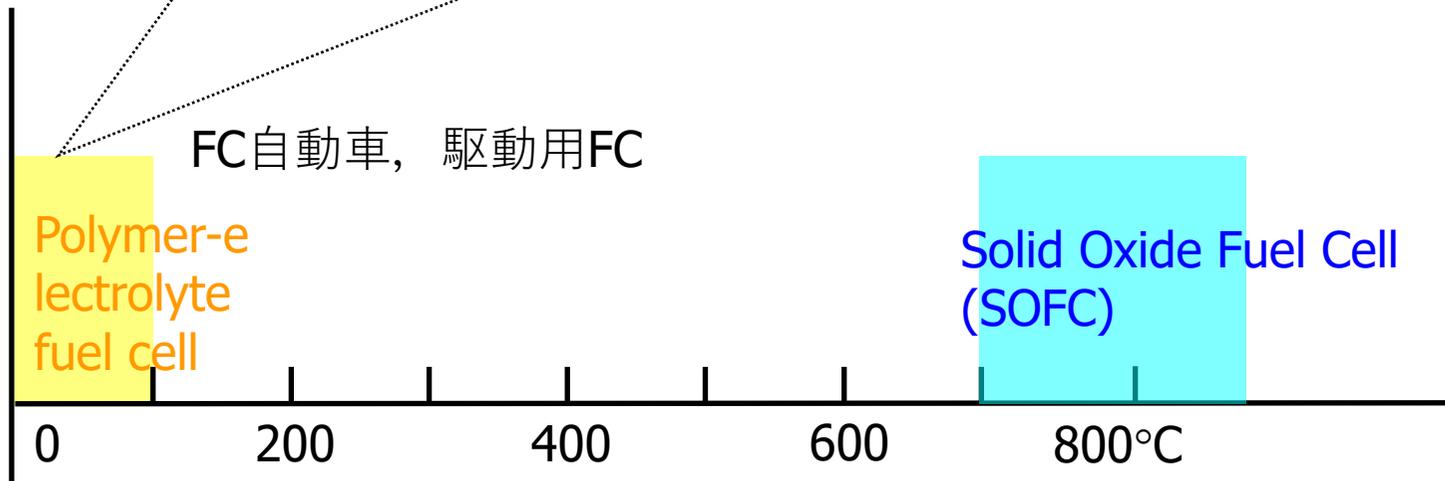
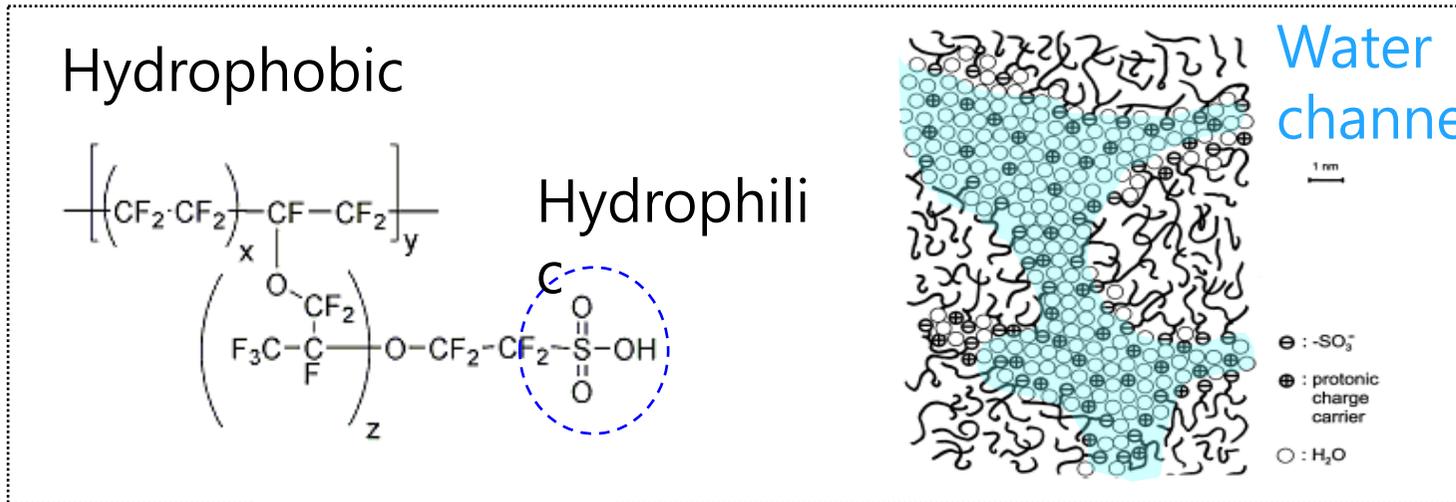
- 従来技術の問題点であった、SOFCの作動温度を500°C以下まで低減することに成功した。これにより体積出力密度を、現状の2倍程度に増加できる。これにより部材料を減らし、モジュールを低コスト化できる。
- 低温作動の課題である空気極/電解質-カソード反応抵抗を低減するには、アノード構造が重要であることを見出し、それにより、500°Cでの反応抵抗を1/2まで減少させた。
- 本技術の適用により、水素極の排ガスが不要となり、水素燃料の利用率が向上。

想定される用途

- 本技術の特徴により、SOFCのサイズ・コスト大きく低減でき、定置電源だけでなく、船舶や電車などの駆動用FCなどへの用途拡大が考えられる。
- また、達成された材料技術に着目すると、水蒸気電解による純水素製造、CO₂共電解やアンモニア電解合成といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

高分子膜燃料電池 (PEMFC)

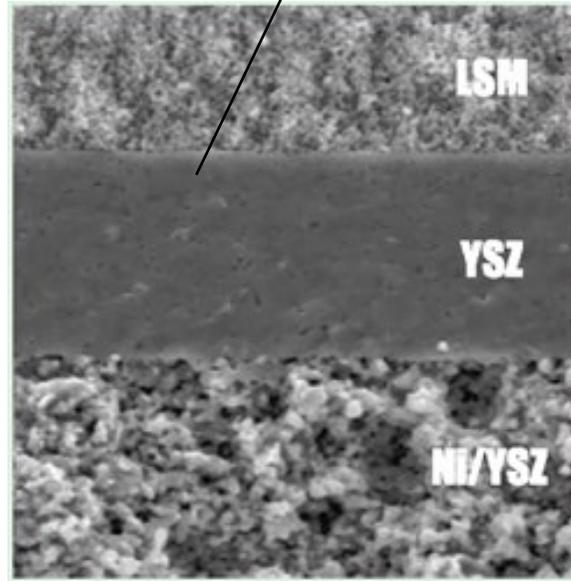
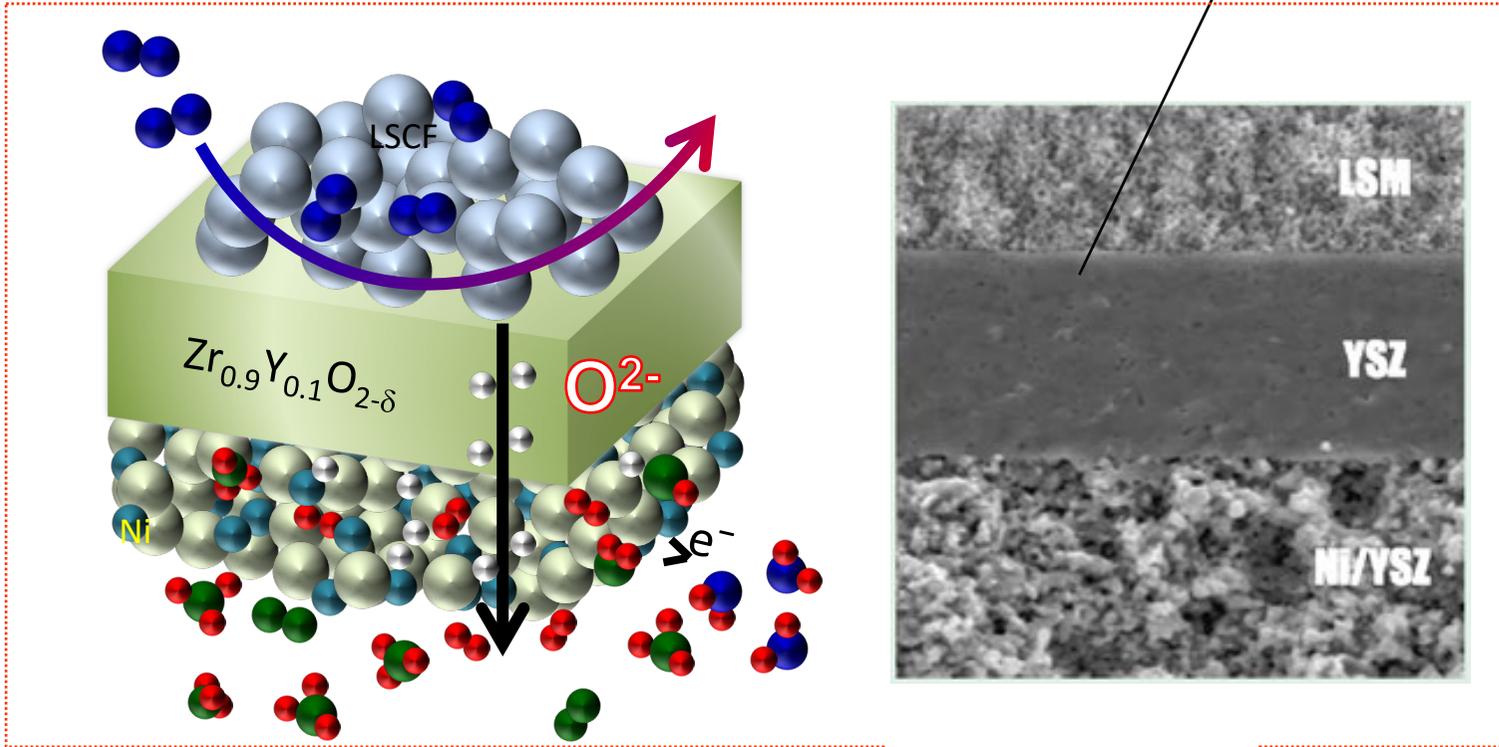
Polymer electrolyte (Nafion)



- 室温作動
⇒ 繰り返し起動に有利
⇒ FC自動車、船舶・電車など駆動用FC
- Pt, Ir, Ru等貴金属触媒が必要
⇒ 大規模応用が難しい
⇒ CO非毒を避けるため、純水素燃料が必要

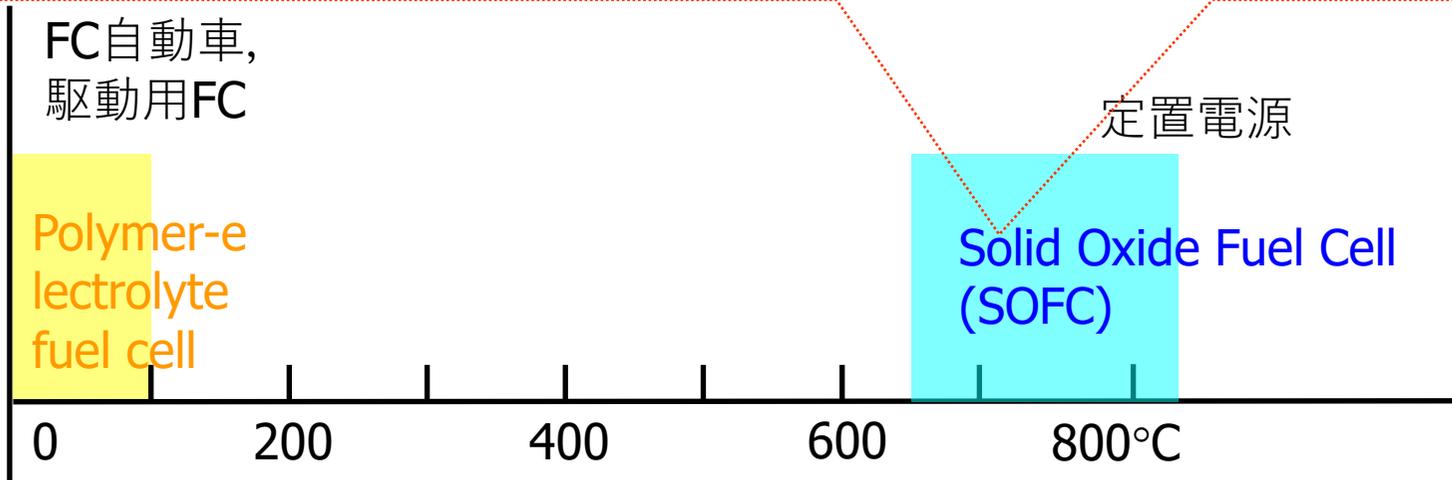
固体酸化物燃料電池 (SOFC)

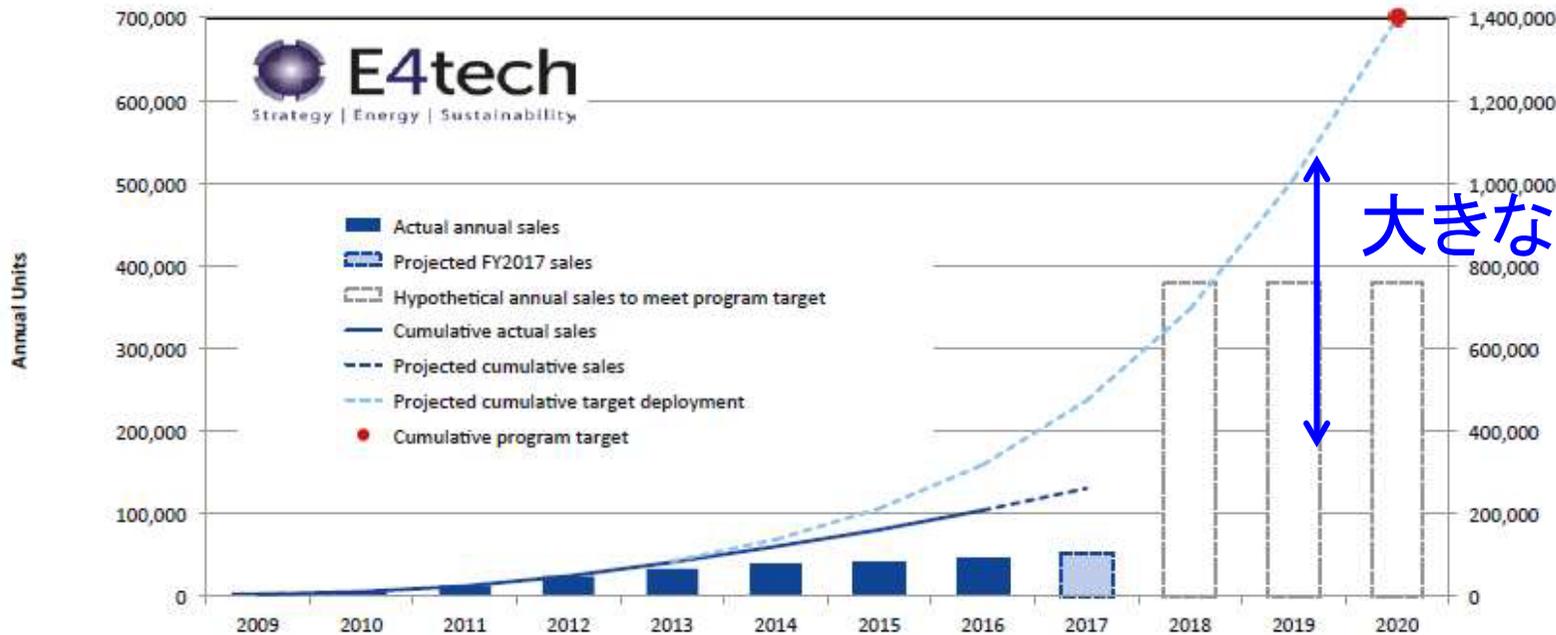
O²⁻ 伝導 Y_{0.1}Zr_{0.9}O₂セラミックス電解質



- セラミックス電極・電解質 & 高温作動
⇒ 貴金属不要のため資源的制約が無い。
⇒ 低純純水素、および様々な燃料が使用できる
⇒ 大規模応用可能

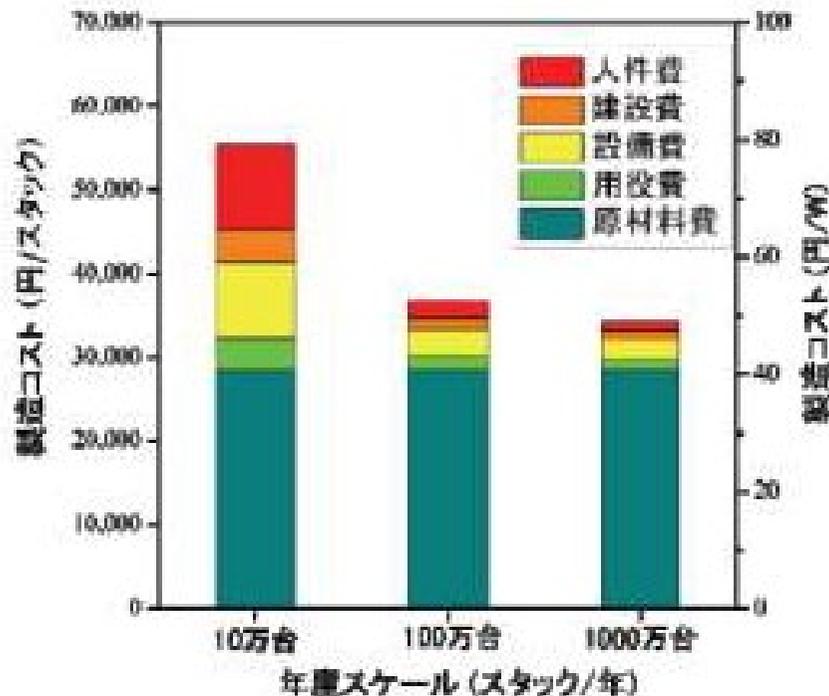
- 高温作動 (～700°C)
⇒ モジュール大型化、部材・補助品の高コスト化。熱腐食による低寿命
⇒ 普及が限定的





大きなギャップ

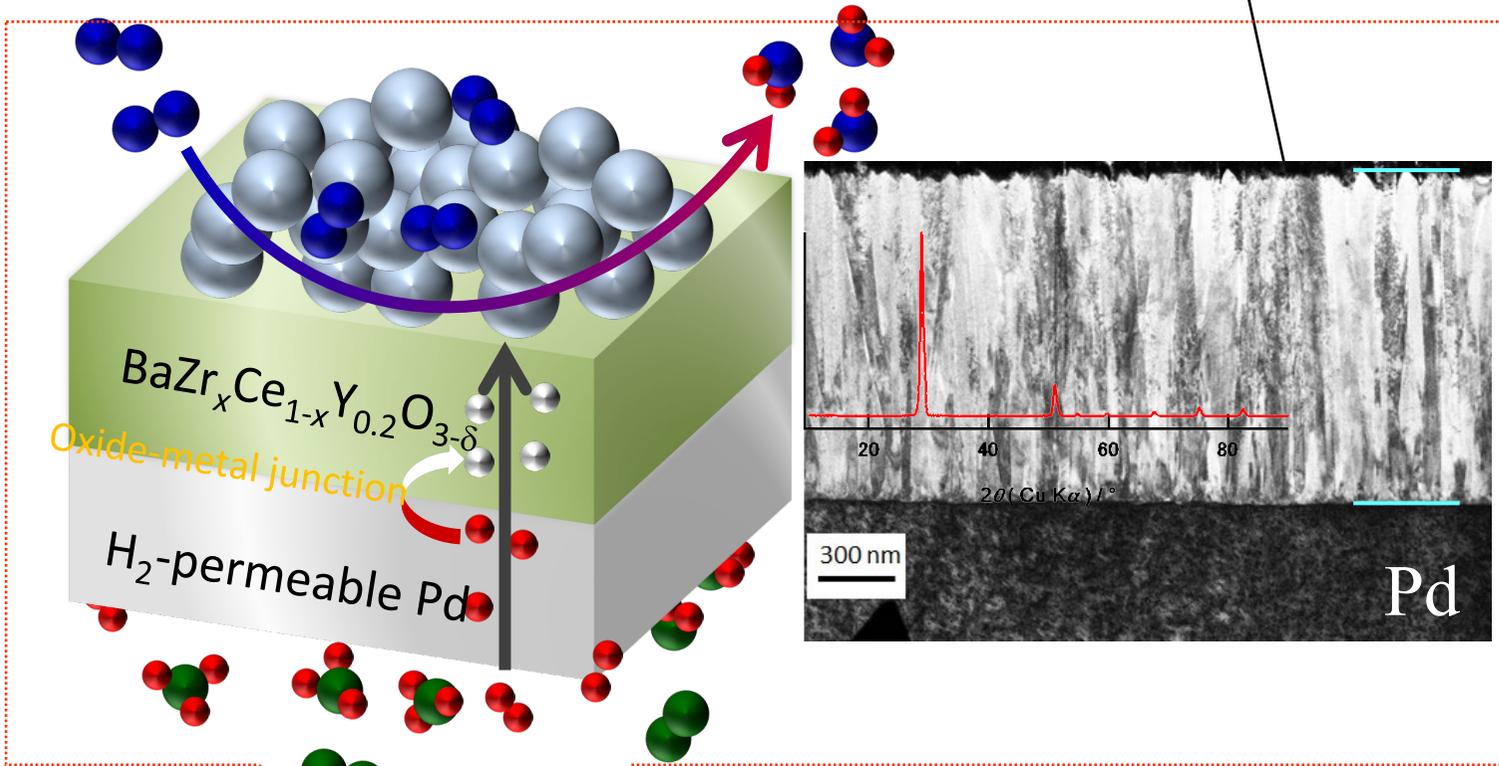
NEDO水素技術・燃料電池ロードマップ



- ✓ ロードマップに従うと、2020年度100万円/kWを、2030年には50万円/kWまで低減
- ✓ 現状、低コスト化は期待通りには進んでいない(数百万/kW)
- ✓ 低温化による部材数、モジュール数の削減は、コスト削減に非常に効果的
- ✓ DOE目標: 2030年までに185→778 W/Lを達成しSOFCモジュール価格を20万/kWまで低減

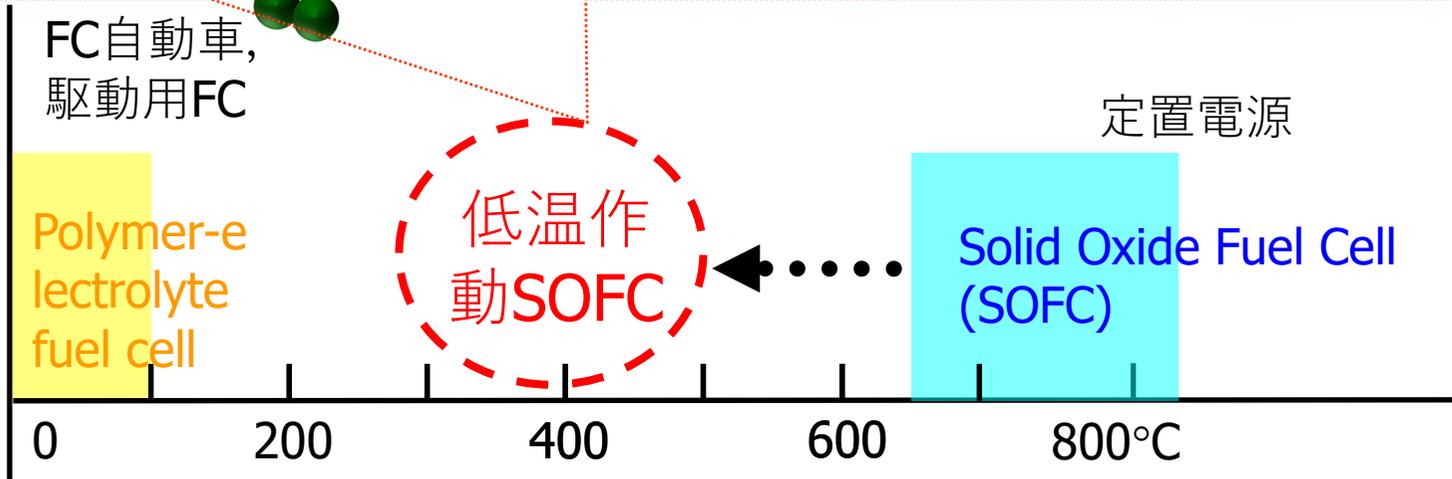
水素透過膜支持FC (HMFC)

H⁺ 伝導 BaZr_xCe_{0.8-x}M_{0.2}O_{3-δ}
(BZCM; M=Y, Yb, In etc)



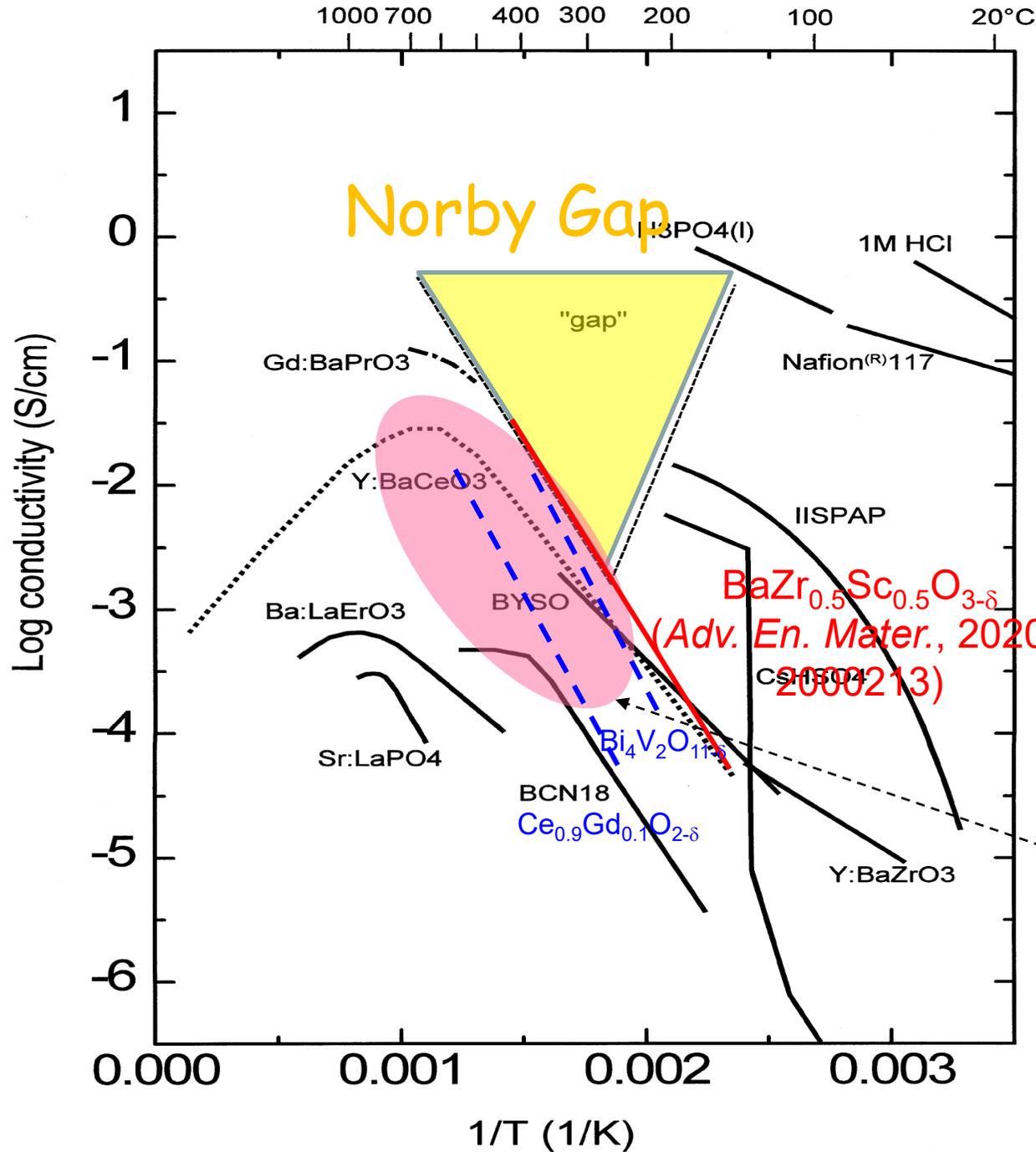
作動温度を500°C以下に低減

- ✓ SOFCの様々な構成 (スタック、補器) 低コスト化
- ✓ 400°C付近なら、Ptを使わず電極反応進行



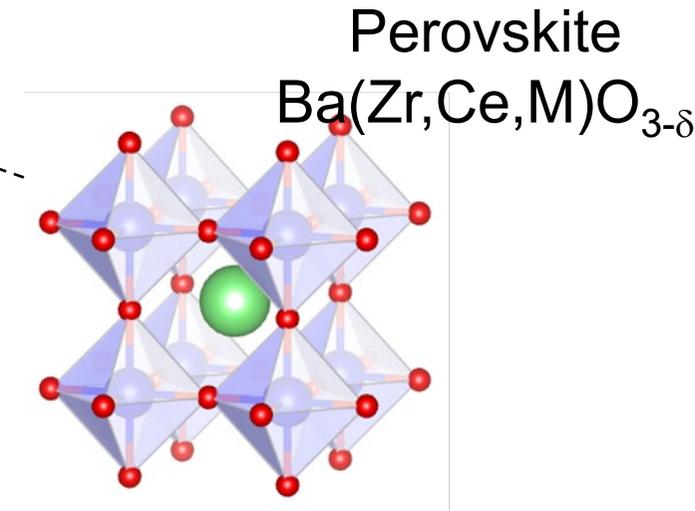
Pt触媒を使わず、低純度水素が使用でき、低コストなSOFC

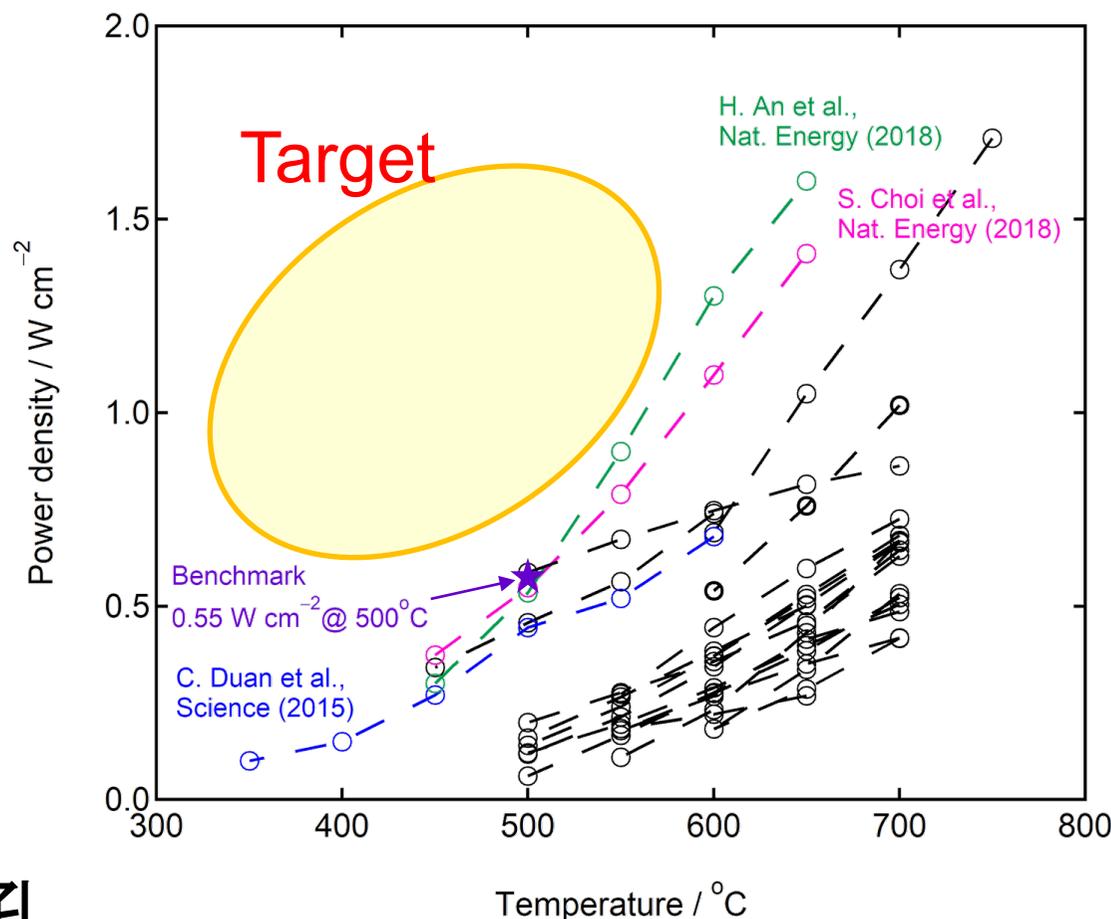
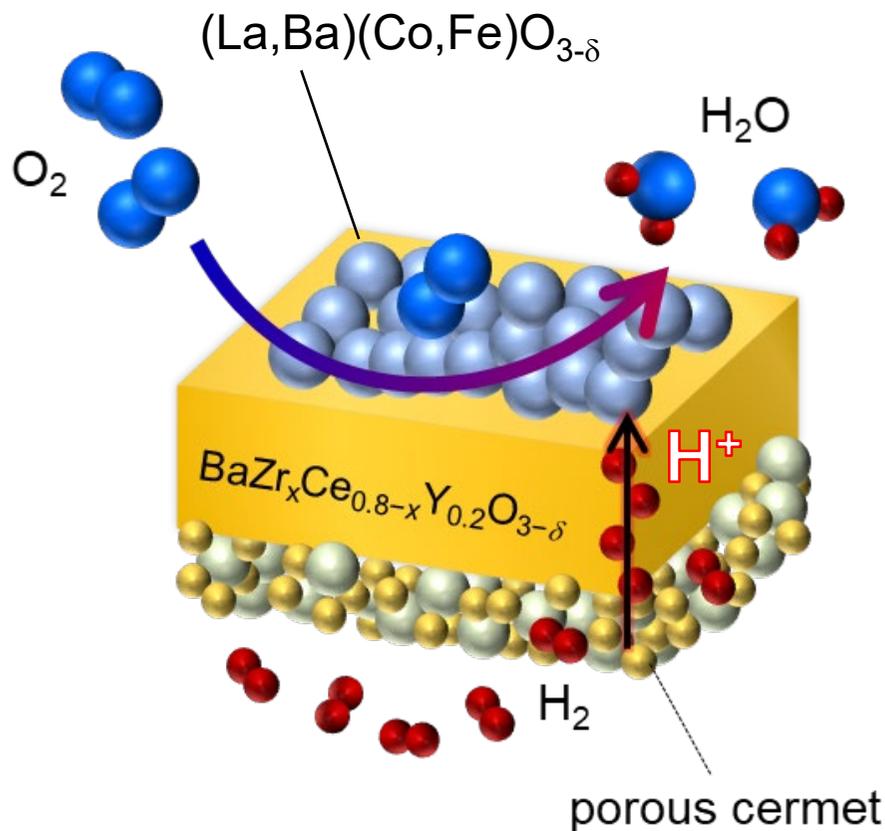
なぜH⁺セラミックスか？



Solid State Ionics 125 (2000) 1.

- ✓ Norby Gap: $\sigma \geq 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ @ 200-400°C をみたく材料は無い
- ✓ セラミックス系では、 $T \leq 350^\circ\text{C}$ ではそもそも燃料電池反応が進まない
- ✓ BZCMは $\sigma \geq 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ @ 400-500°C





✓ 電解質とNiからなる多孔質サーメットをアノード支持体とした構造

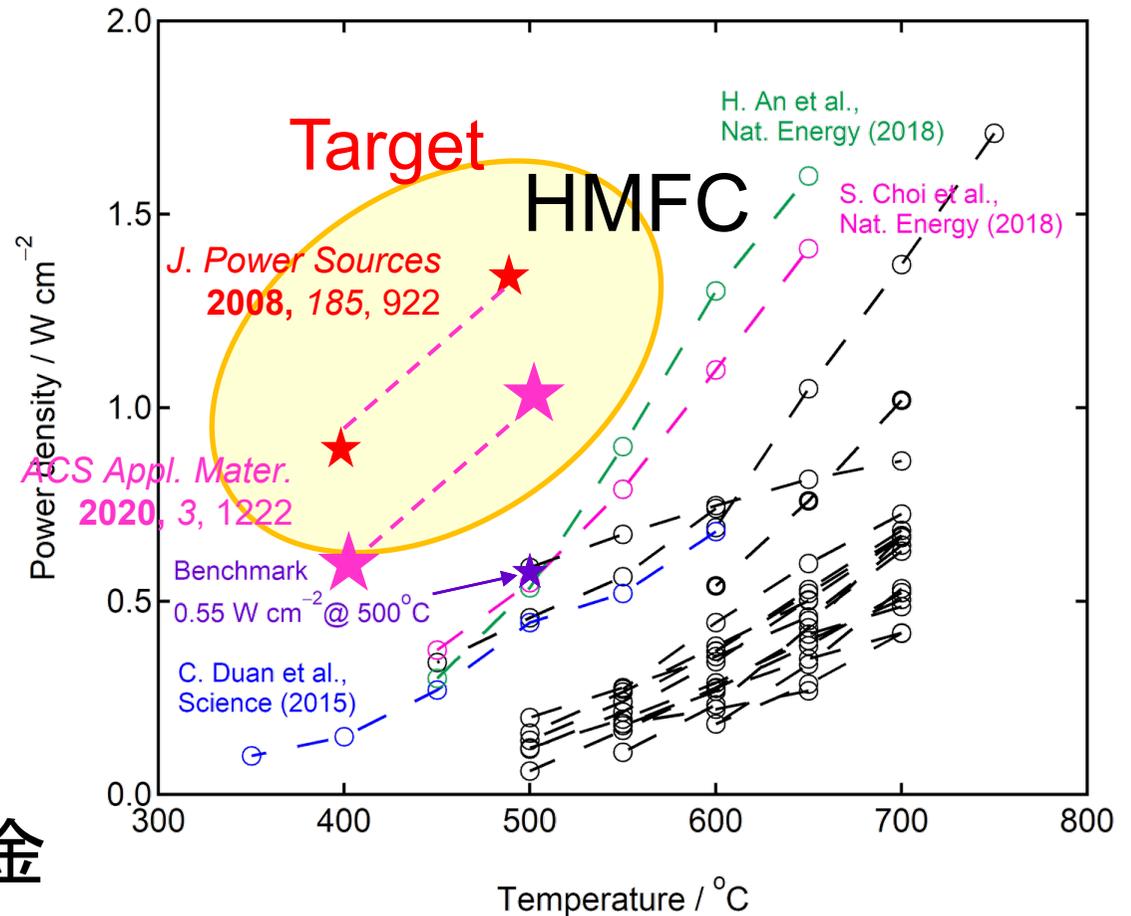
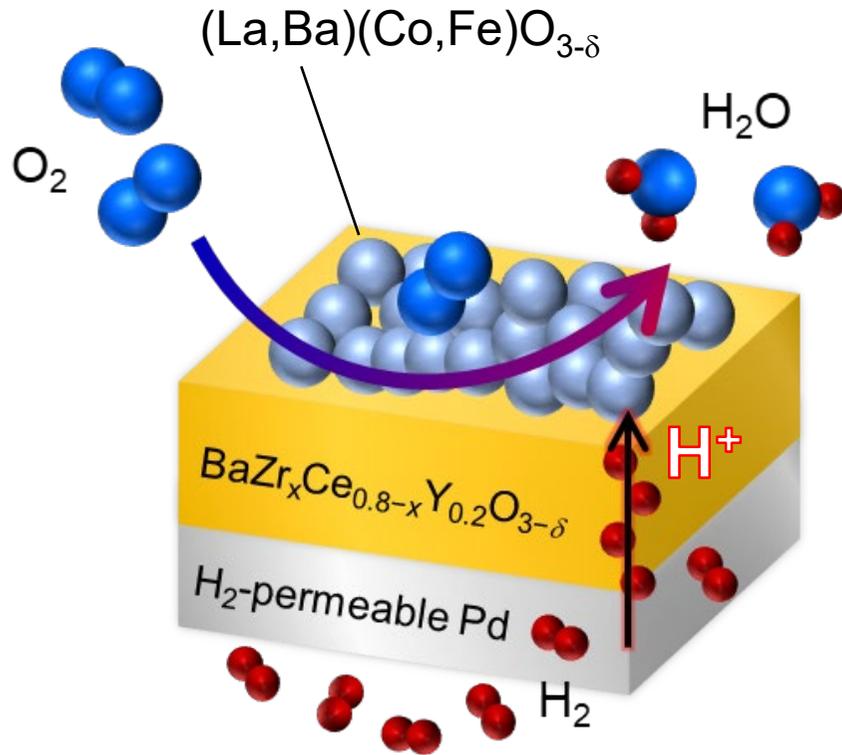
✓ ベンチマーク: 0.55 W cm⁻² @ 500° C

課題

600°C以下での急速な出力低下

➡ オーム抵抗・カソード分極

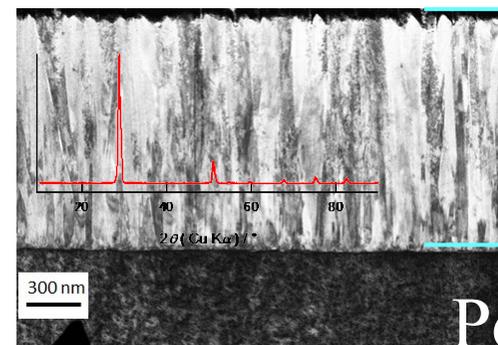
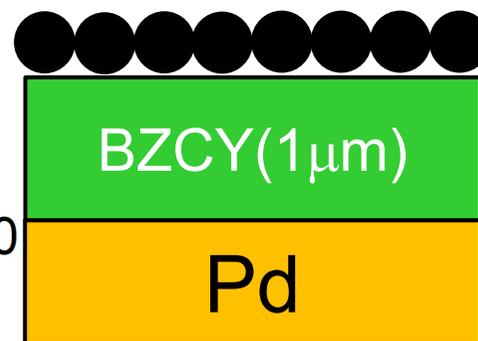
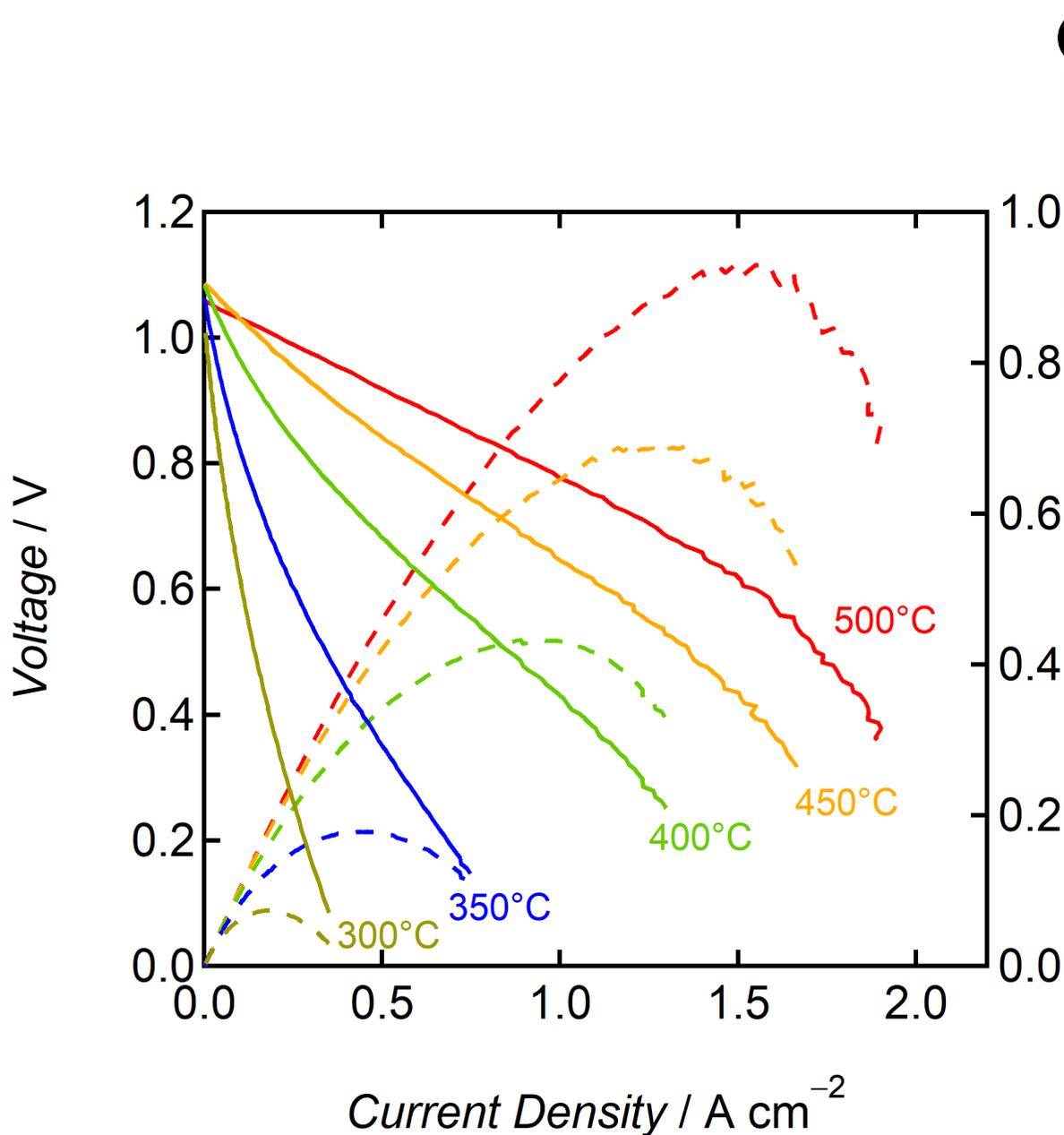
水素透過膜型燃料電池 (HMFC)



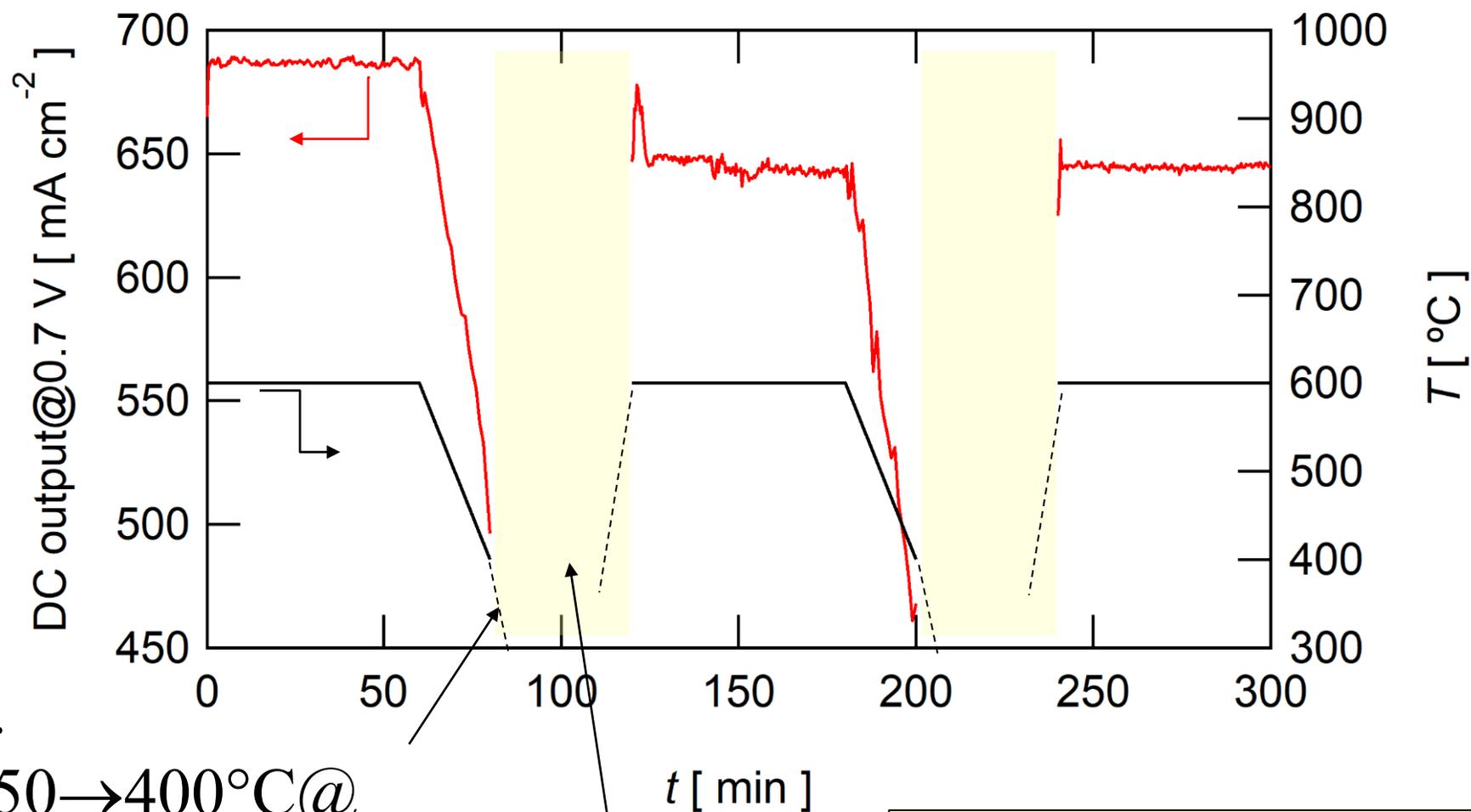
- ✓ 水素透過合金基板(Pd合金箔)をアノード支持体とした構造
- ✓ $1 \text{ W cm}^{-2} @ 400^\circ\text{C} \gg \text{H-SOFC } (0.5 \text{ W cm}^{-2} @ 500^\circ\text{C})$

長所

H-SOFCと同じ電解質・カソード材料にも関わらず、 400°C でもオーム抵抗・カソード反応減少



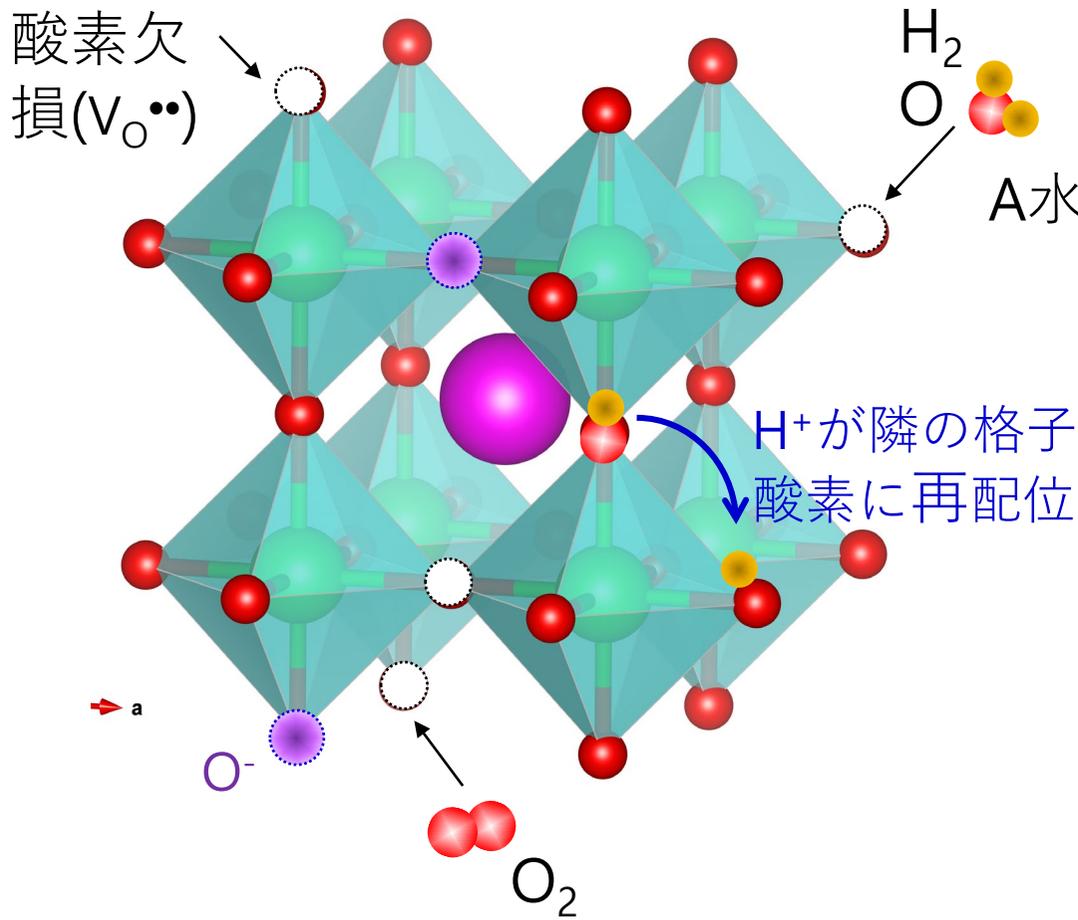
- ✓ 0.45 W cm⁻² @ 400°C
- 、0.2 A cm⁻² @ 0.8 V @ 400°Cは既存のSOFC単セル@700°Cでの出力と同等
- ✓ 400-500°Cの広い温度範囲で作動する燃料電池



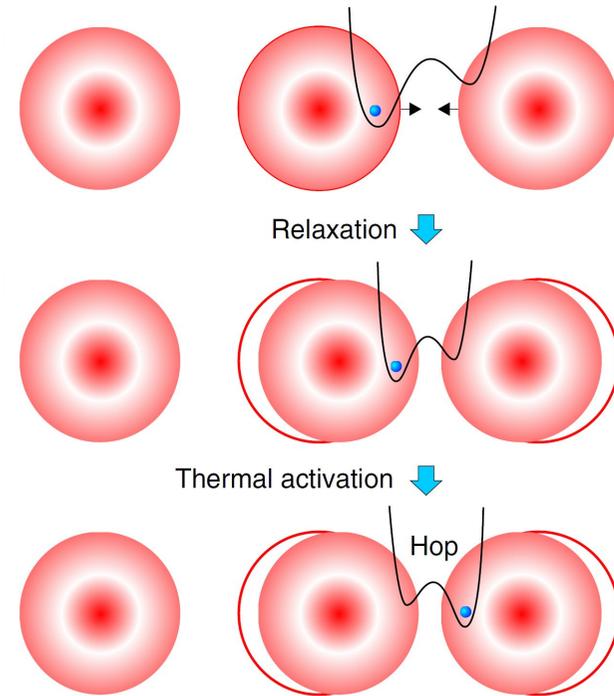
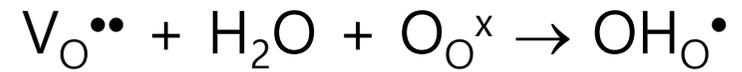
1. 550→400°C@
20°C min⁻¹

2. OCVで30分自然冷却、その後
→600°C@30°C min⁻¹昇温度

- 600°C以下での繰り返し昇温降温も確認
- 熱サイクルによる剥離、水素脆化の痕跡は見られない



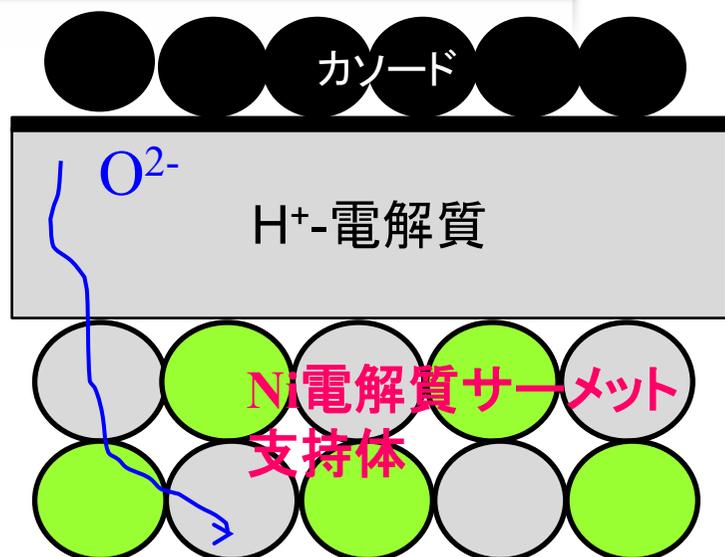
A水和反応：酸素欠陥と水の会合



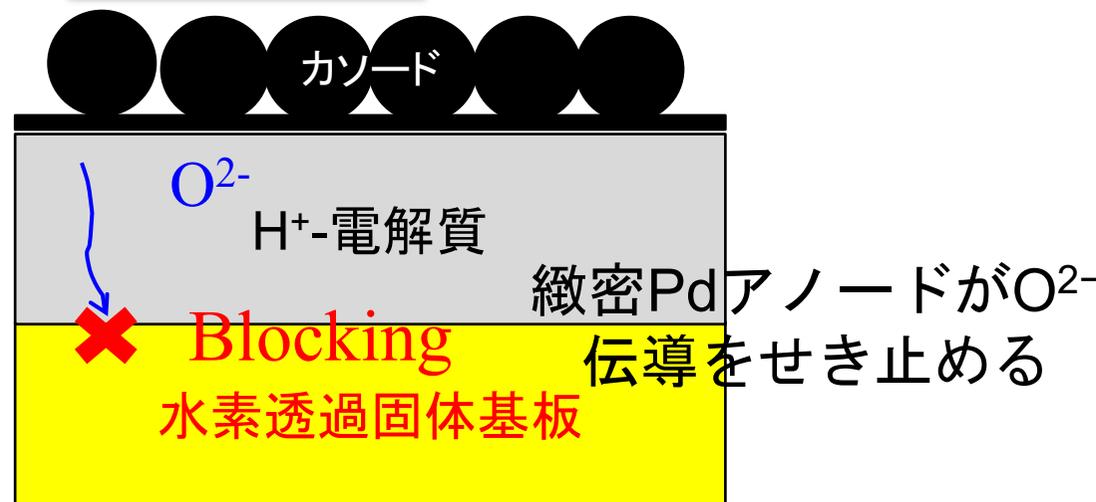
BZCMはH⁺の他に、O²⁻イオンも伝導する（H⁺/O²⁻二重イオン伝導体）

隣接O原子間をPhonon-assist jump

General PCFC



HMFC

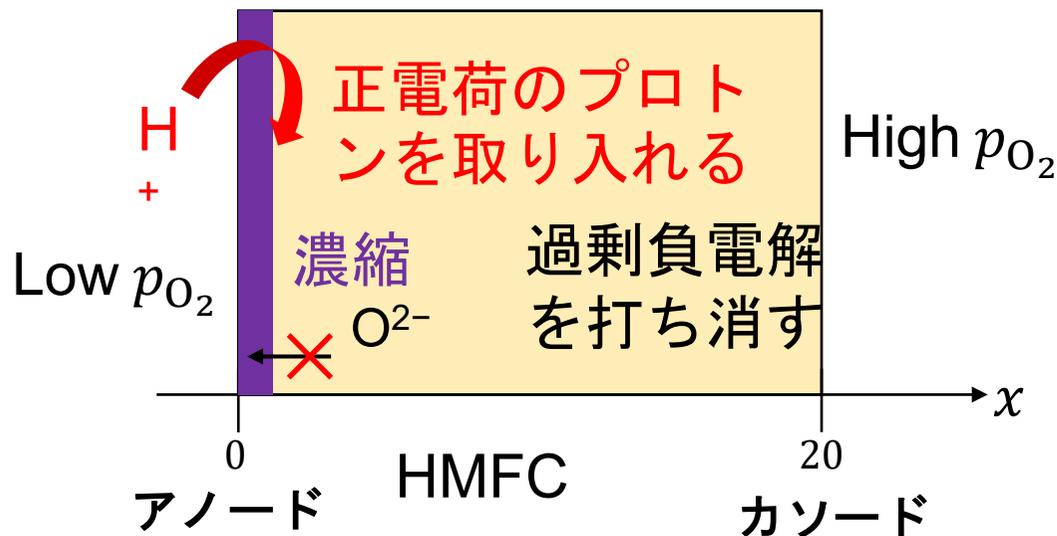
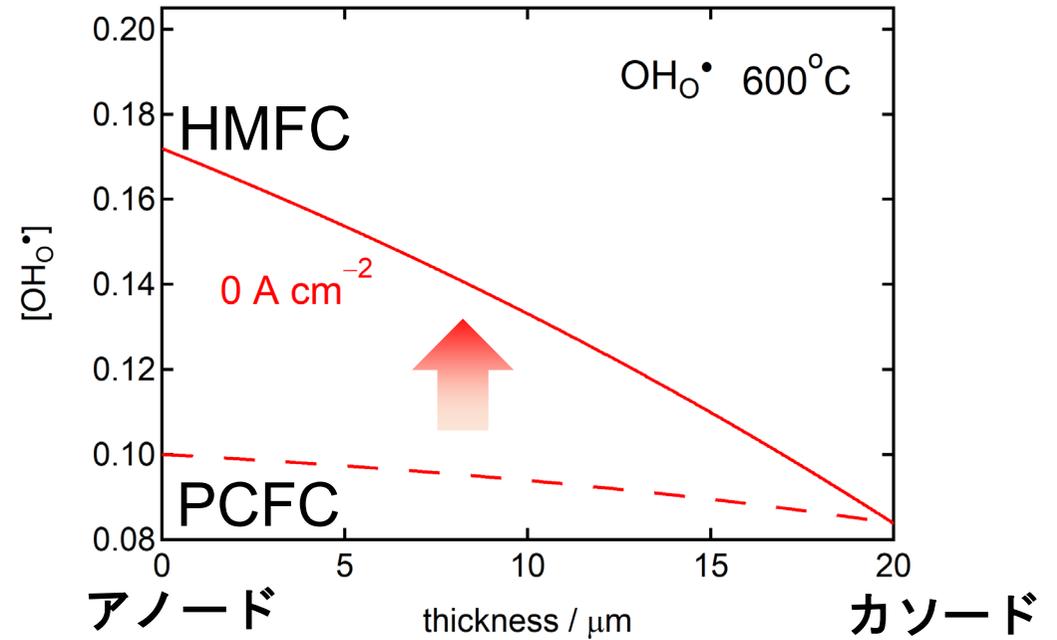
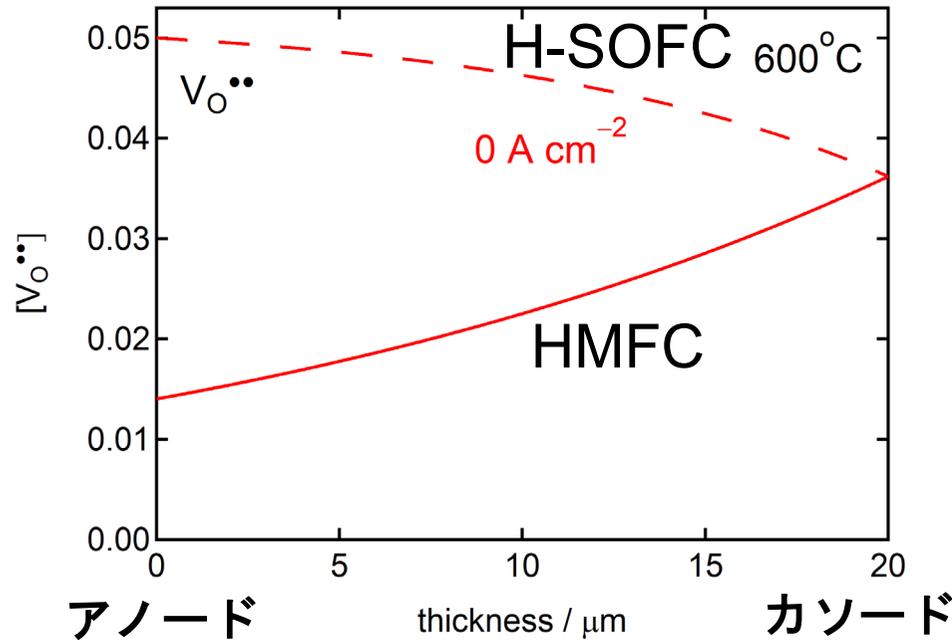


❖ 異なるアノード構造に着目

- O²⁻伝導のせき止めがデバイス性能に影響を与える
- 数値シミュレーションを行うことで、電解質内部でどのような変化が起こるか可視化

なぜHMFCは高出力か？

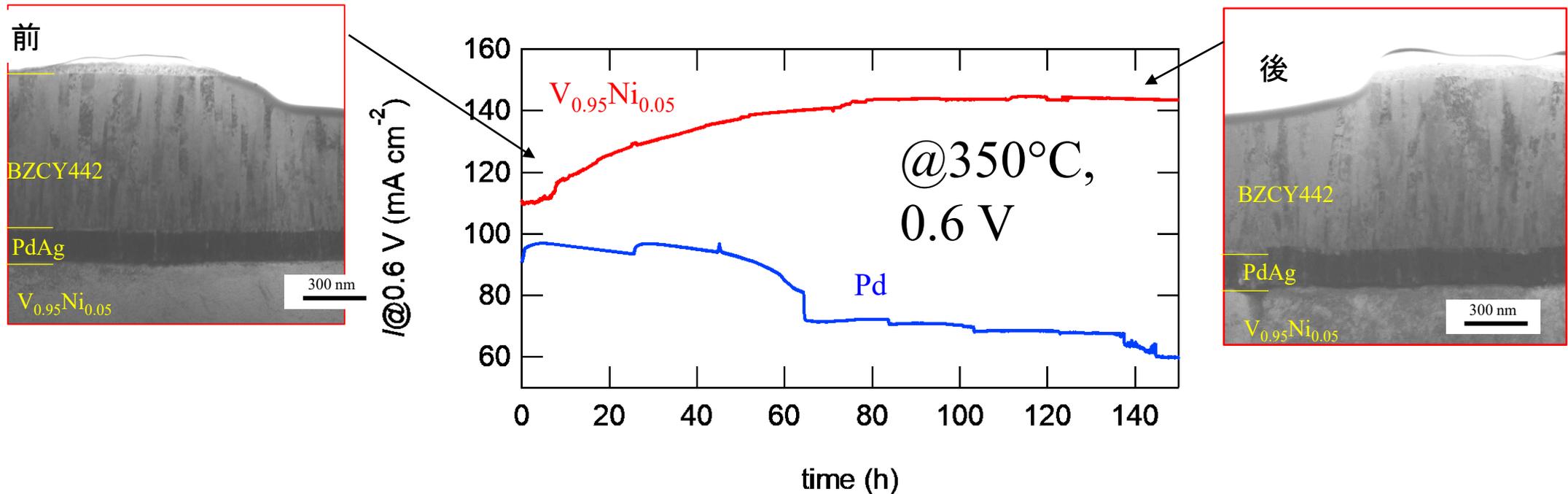
- PCFCとHMFCにおける電解質膜内の物質輸送をシミュレーションし、両者の発電機構の違いを明らかにする



HMFCは、 O^{2-} イオンブロッキングによる" H^+ 汲み上げ効果"により、通常構造セルより本質的に高出力。

Pd代替水素膜1

V_{1-x}Ni_x合金 (x<0.2)

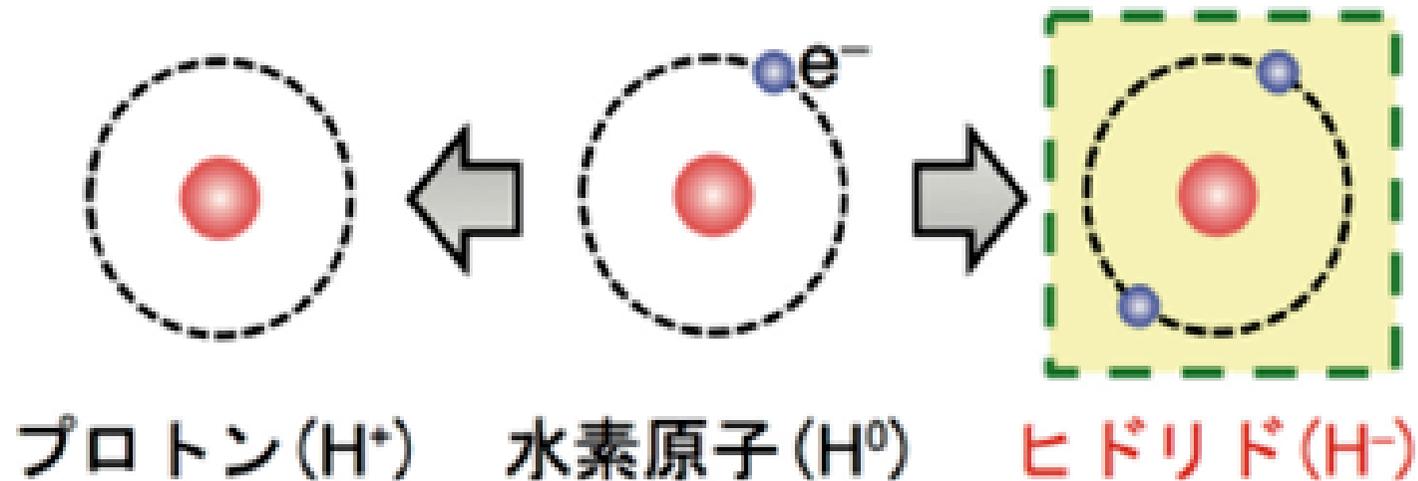


- HMFCの最大の課題は貴金属Pd水素透過合金を、代替すること。
- V_{0.95}Ni_{0.05}合金は有力候補。V_{0.95}Ni_{0.05}-HMFCで350°Cにおいて、0.6 V、約0.35 A cm⁻²の安定した出力
- 遷移金属合金を用いた場合、作動温度は350°C以下

Pd代替水素膜2

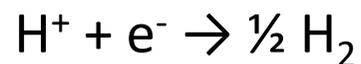
- H-伝導を示すセラミックス水素透過膜を開発
- これにより、400°C以上でも作動できるHMFCが可能

水素の電荷の自由度



✓ 10⁻¹⁵ m

✓ 0 V vs NHE:

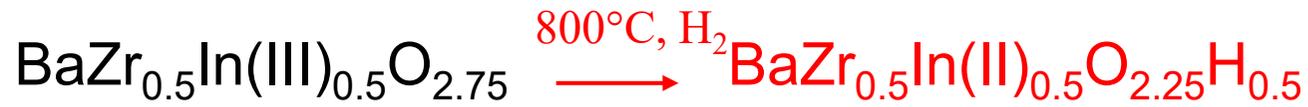


✓ 10⁻¹⁰ m

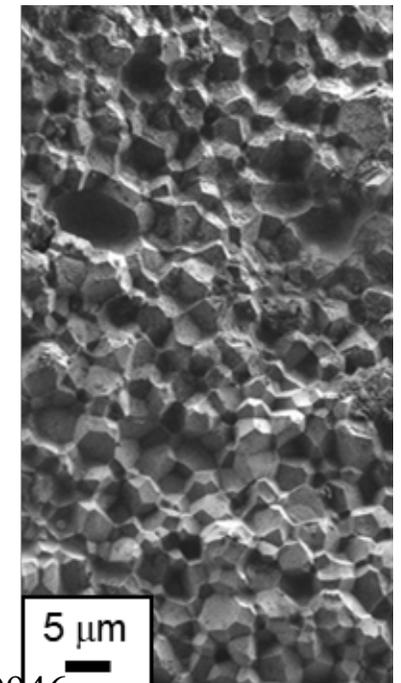
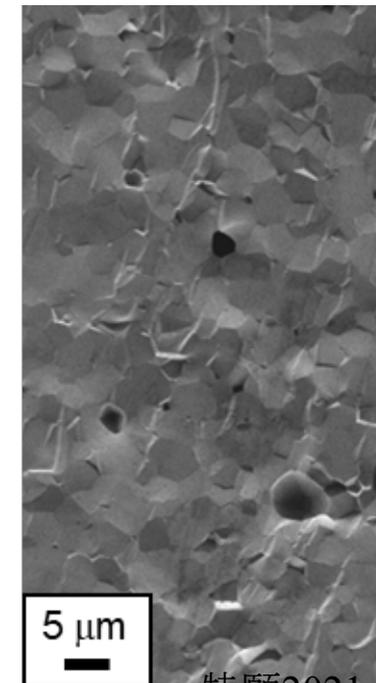
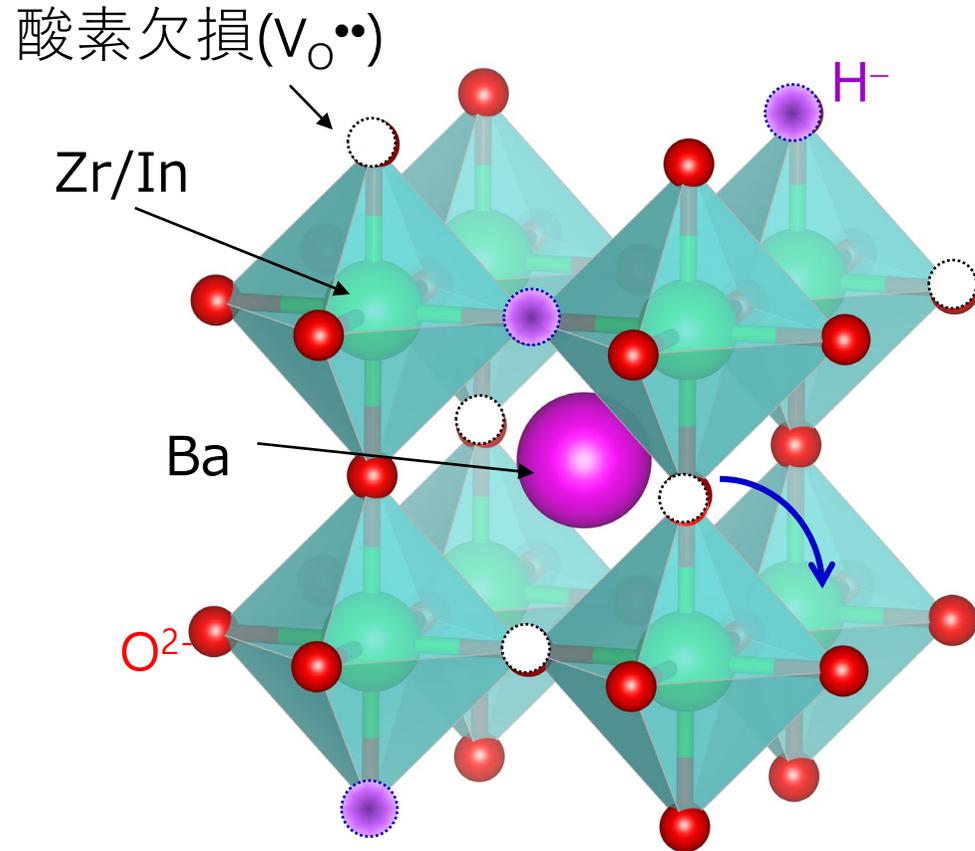
✓ -2.25 V vs NHE:



O²⁻イオンと同じ大きさで、軽くて、非常に還元力の強いイオン



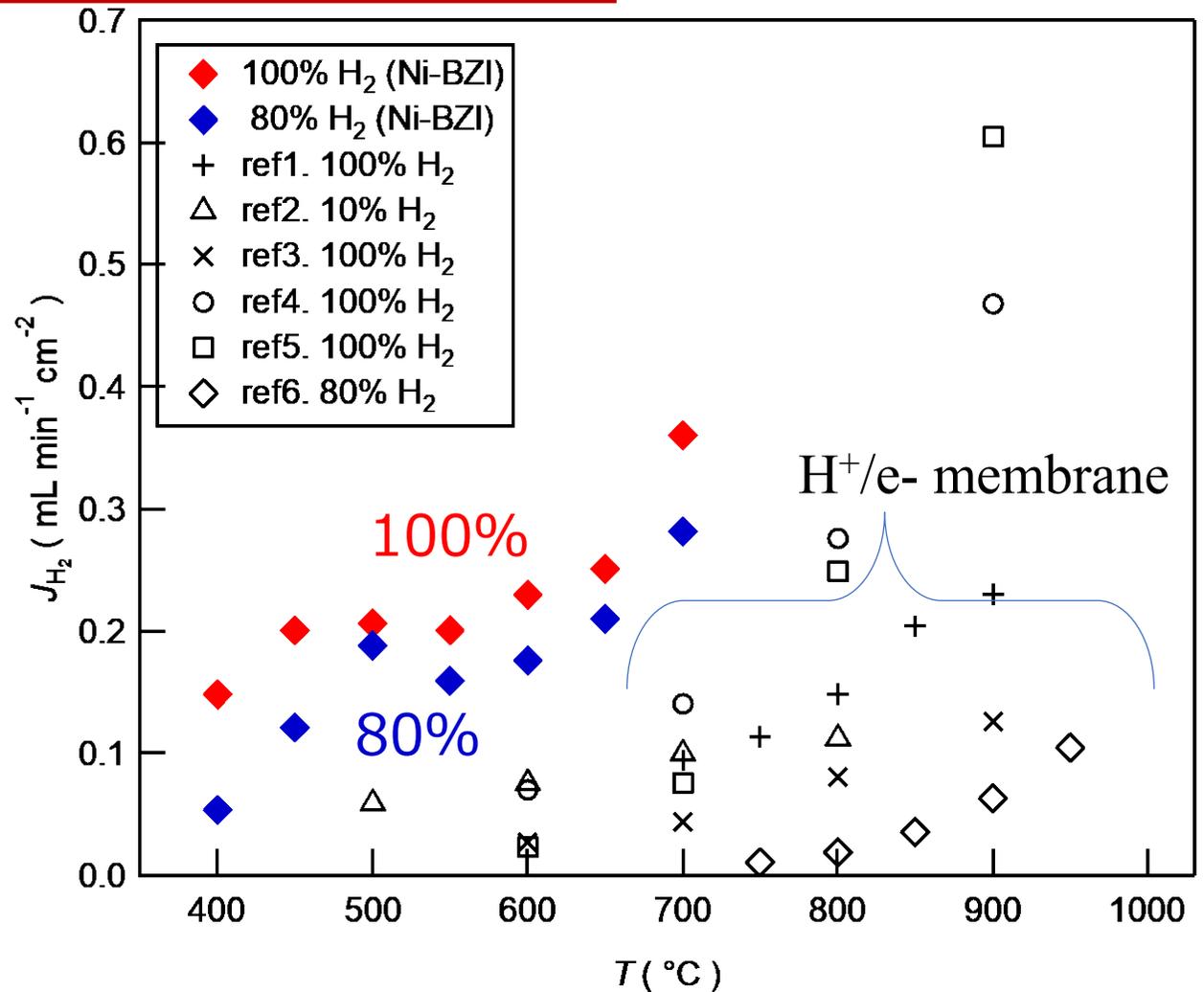
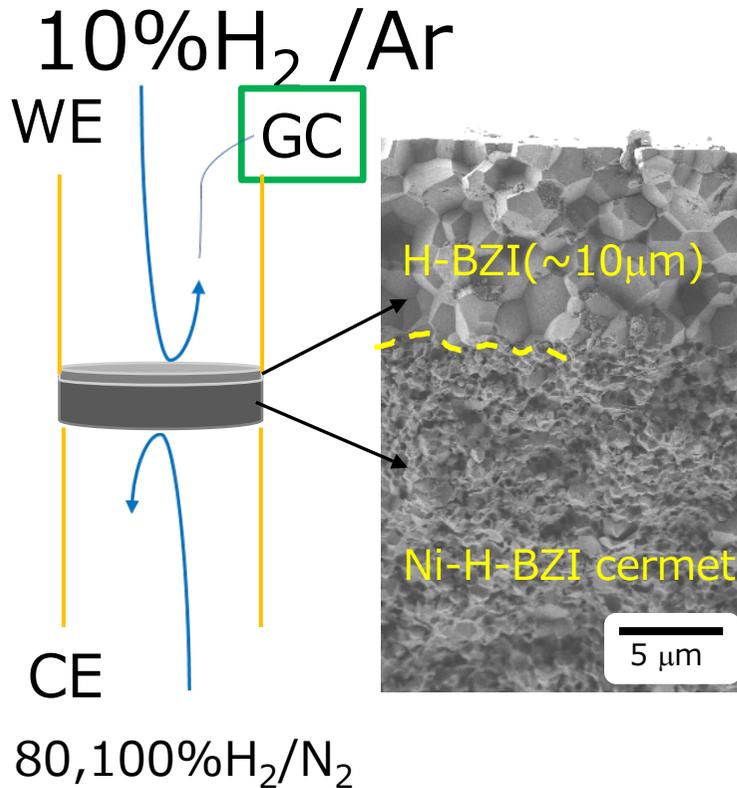
Toriumi, H. et al. *Chem. Mater.* 34, 7389 (2022).



- $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ を水素加熱するとHを含む同形の $\text{BaZr}_{0.5}\text{In(II)}_{0.5}\text{O}_{2.55}\text{H}_{0.5}$ 酸水素化物へ転移
- 格子変化が極めて小さい(-0.07%)ため、酸化物構造体を、形態を保ったまま、酸水素化物へバルク水素化

Pd代替水素膜2

H-BZI(10 μ m) / Ni-(H-BZI)



- $\text{H-BaZr}_{0.5}\text{In(II)}_{0.5}\text{O}_{2.55}\text{H}_{0.5}$ セラミクス水素透過膜は、既存の H^+ -セラミックス膜より高い水素透過率
- HMFCの水素透過アノードとして、発電も確認

Ref. proton-conducting ceramics

1. $\text{SrCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ _Ni-SCZ82(33 μ m)
2. $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ _porrousZrO₂ (10 μ m)
3. $\text{SrCe}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ _Ni-SrCeO₃ (30 μ m)
4. $\text{SrCe}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ _Ni-SrCeO₃ (30 μ m)
5. $\text{SrCe}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ _Ni-SrCeO₃ (30 μ m)
6. $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SCY)_Ni-SCY (50 μ m)

実用化に向けた課題

- 現在、セラミックス水素透過膜を用いたHMFCで、500°Cでの良好な発電性能を確認。しかし、400°Cでの発電性能の向上が未解決である。
- 今後、400°C付近での発電性能向上と耐久性について実験データを取得し、低温作動SOFCに適用していく場合の基本セル構造を決定していく。
- 実用化に向けて、平板セルの大面積化に関する技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- セルの大面積化には、従来のSOFC技術を応用することができる。
- SOFCセルスタック化技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、H⁻伝導性水素透過電極は、水蒸気電解グリーン水素製造、水蒸気-CO₂共電解、アンモニア電解合成など分野への展開も期待できる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : プロトンセラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル及び燃料電池
 - 出願番号 : 特願2022-054376
 - 出願人 : 北海道大学
 - 発明者 : 青木 芳尚
-
- 発明の名称 : 水素透過材料
 - 出願番号 : PCT/JP2022/009651
 - 出願人 : 北海道大学
 - 発明者 : 青木 芳尚

産学連携の経歴

- 2013年-2016年 JSTさきがけ研究に採択
- 2017年-2021年 JST未来社会創造事業に採択
- 2021年-2022年 材料メーカーと水素透過膜に関し
共同研究
- 2021年- NEDO「水素利用促進事業」採択

お問い合わせ先

北海道大学 産学・地域協働推進機構
産学協働マネージャー 栗橋 透

産学・地域協働推進機構 ワンストップ窓口
<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>