

# 研究報告書

## 「中温領域で作動する直接アンモニア形水素膜燃料電池の創製」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者： 青木 芳尚

### 1. 研究のねらい

本研究では水素透過電極平板とプロトン伝導性  $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  電解質薄膜からなるヘテロ接合からなる高性能水素膜燃料電池を作製し、従来のセラミックス燃料電池の作動温度よりも低い  $400^\circ\text{C}$  以下の温度領域にて、アンモニア燃料を用いて高出力を生み出す直接アンモニア形燃料電池を創出する。さらにそのようなヘテロ接合にて  $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  電解質膜のマイナーキャリアである酸化物イオンのブロッキング、それによって引き起こされるプロトン主キャリアおよびホールマイナーキャリアのプロファイル変化を明らかにし、この特徴的な化学ポテンシャル勾配を活用したアンモニア電極酸化反応、および酸素還元反応を実現する。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

マルチターゲットスパッタリング法にて、厚さ  $1\ \mu\text{m}$  のプロトン伝導性セラミックス  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  薄膜 ( $x=0, 0.1$ ) を水素透過 Pd 箔上に蒸着し、 $\text{Pd} \mid \text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3 \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  水素膜燃料電池を作製した。水素燃料を用い  $600^\circ\text{C}$  にて発電試験を行ったところ、OCV  $1.08\ \text{V}$  と、従来のプロトンセラミックス燃料電池のチャンピオンデータを超えるピーク出力密度  $1050\ \text{mW cm}^{-2}$  を達成した。電気化学インピーダンス法にて分極特性を調べたところ、カソード分極抵抗が通常のセラミックス燃料電池よりも大きく低減しており、これが高出力の原因であることがわかった[5. 論文 1., 2. 参照]。また同様に  $\text{Pd} \mid \text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3 \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  水素膜燃料電池を作製し、アンモニア燃料  $600^\circ\text{C}$  にて、OCV  $1.08\ \text{V}$ 、およびピーク出力密度  $600\ \text{mW cm}^{-2}$  を得た。

さらに膜厚  $450\ \text{nm}$  の  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  電解質膜を用いたセルでは、 $450^\circ\text{C}$  にて水素燃料時  $900\ \text{mW cm}^{-2}$ 、またアンモニア燃料時  $600\ \text{mW cm}^{-2}$  という非常に高い出力密度が得られた。以上から水素膜燃料電池は、従来のプロトンセラミックス燃料電池では実現できなかった低い温度領域で、アンモニア燃料発電が可能であることが証明された。分極特性評価から、 $450^\circ\text{C}$  付近の温度領域においても十分カソード分極は低減されており、またアンモニア電極酸化に伴う過電圧は、水素燃料と大きく変わらないことが確認された。さらに  $1\ \mu\text{m}$  電解質膜のセルに比べ  $450\ \text{nm}$  膜厚のセルでは、電解質膜のオーム損だけでなく界面分極抵抗も減少することが示唆された。以上から水素膜燃料電池では、電解質膜中のプロトン、酸化物イオンおよびホールのポテンシャルプロファイルによって界面電荷移動のイオン拡散過程が促進されることを示唆している。

#### (2) 詳細

・研究テーマ A「同時スパッタ法による  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  薄膜の作製」 [5. 論文 1.,2.,5.参照]

$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  および  $\text{CeO}_2$  または  $\text{ZrO}_2$  ターゲットを用いた同時スパッタ法により,  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  薄膜を作製した. プロセスガスの流入方向, 酸素分圧, 基板温度などを最適化し, 目的組成の高結晶薄膜を作製した(Fig. 1).

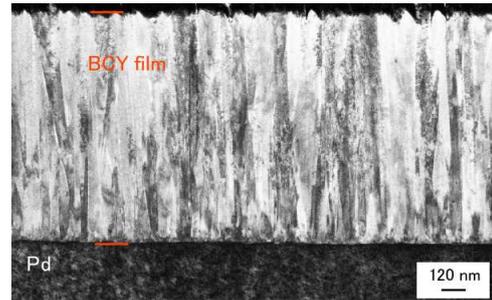


図 1 同時スパッタ法により作成した  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (BCY)薄膜の断面 TEM

・研究テーマ B「高性能水素膜燃料電池の基盤確立」 [5. 論文 1.,2.参照]

$\text{Pd} | \text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3(1 \mu\text{m}) | \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ —水素膜燃料電池(HMFC)を作製し,  $\text{H}_2$  燃料を用い  $600^\circ\text{C}$  にて発電試験を行ったところ, 非常に優れた出力特性を示し, OCV  $1.08 \text{ V}$  およびピーク出力密度  $1050 \text{ mW cm}^{-2}$  を達成した(Fig. 2a). このピーク出力密度は, プロトンセラミックス燃料電池(PCFC)のチャンピオンデータよりも高い値である. 電気化学インピーダンス解析より HMFC の等価回路モデルを決定した(Fig. 2b). これにより, HMFC のカソード反応は, 同じ  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  界面からなる PCFC より 10 倍以上速いことが明らかとなった.

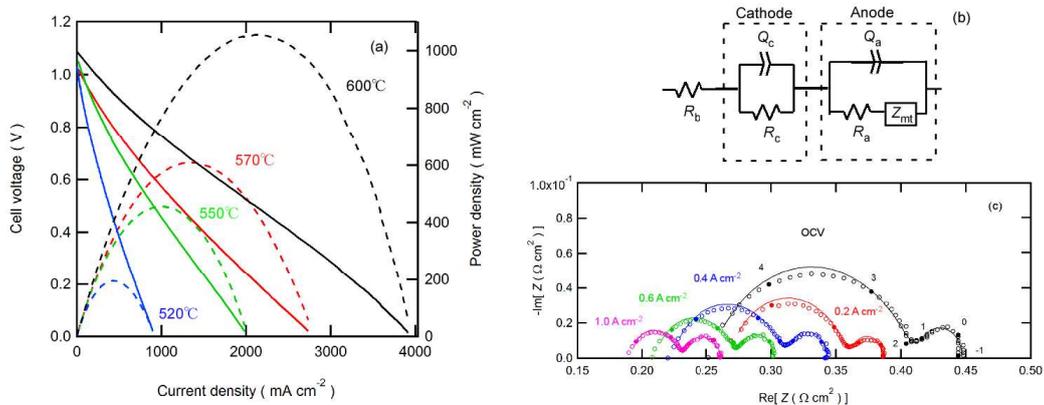


図 2 (a)各温度における  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd} | \text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3(1 \mu\text{m}) | \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , air—水素膜燃料電池(HMFC)の電流—電圧および電流—出力曲線. (b) HMFC の等価回路モデル. (c) 各 DC 条件にて測定した HMFC の電気化学インピーダンス( $600^\circ\text{C}$ )

・研究テーマ C「直接アンモニア形水素膜燃料電池の基盤確立」 [5. 論文 5.参照]

電解質を  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  から  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  薄膜( $1 \mu\text{m}$ )に変えることにより,  $\text{NH}_3$  燃料で安定に発電を行えることを見出した.  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  薄膜では, アノードの  $\text{H}_2$  分圧が減少するとマイナーキャリアのホール伝導が増加し, これにより OCV が低下する. 一方  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  薄膜では比較的低  $\text{H}_2$  分圧下でもホール伝導が抑制されており, このため  $\text{NH}_3$  燃料でも安定な出力が得られることが明らかとなった. これにより  $\text{NH}_3$  燃料を用い  $600^\circ\text{C}$  にて  $600 \text{ mW cm}^{-2}$  の

ピーク出力密度を達成した。この値は直接アンモニア形燃料電池のチャンピオンデータである。

#### ・研究テーマ D「アンモニア形水素膜燃料電池の中温作動化」

BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 電解質薄膜の作成方法を最適化し、さらに膜厚を 450 nm へ低減することにより 450°C H<sub>2</sub> 燃料にてピーク出力密度 900 mW cm<sup>-2</sup>、また NH<sub>3</sub> 燃料にてピーク出力密度 600 mW cm<sup>-2</sup>を達成した(Fig. 3)。更に膜厚 1 μm のセルに比べ、450 nm のセルでは膜厚の減少により、電解質のオーム抵抗だけでなくカソード・アノードの電荷移動抵抗も低下する現象が見られた。これにより、従来の HMFC は、PCFC では困難である中低温領域(~400°C)での発電が可能であることが明らかになった。

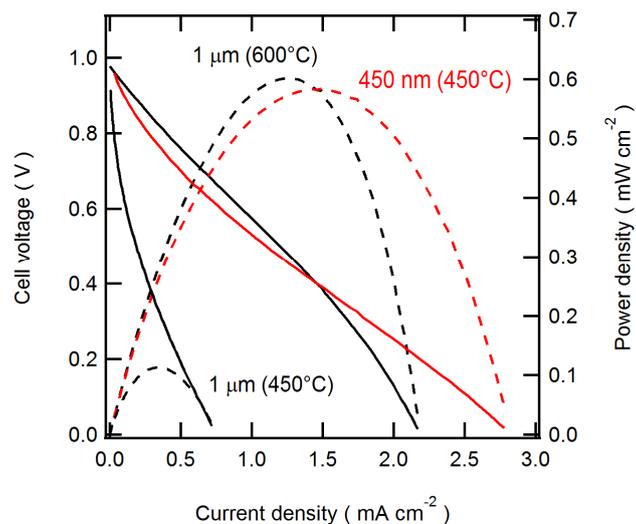


図 3 NH<sub>3</sub>, Pd | BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> | La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>, air-水素膜燃料電池(HMFC)の電流-電圧および電流-出力曲線. BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚を 1 μm および 450 nm とした場合.

### 3. 今後の展開

水素膜燃料電池は、アンモニア形中温作動型燃料電池として有望であることが示された。一方、現状では水素透過アノードに高価な Pd 箔を使用しており、直接実用化につなげることは難しい。今後は Pd に代わる新たな水素膜の開発と、プロトンセラミック電解質膜とのヘテロ接合形成をめざし、社会実装までの展開を図る。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

・研究目的の達成状況：本提案の目的は、直接アンモニア形水素膜燃料電池の中温作動を実現することである。本研究では 400°C にてアンモニア燃料による高効率発電を達成することができた。従って当初の目標は達成されたといえる。

・研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)：初年度において研究計画が大幅に遅れた点が反省点である。しかし2年目以降その遅れを取り戻すことができたと考える。一

方、研究成果の論文発表が遅れていることは大きな反省点である。可能な限り速やかに発表できるよう力を尽くす必要がある。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果：直接アンモニア形燃料電池として、これまで達成できなかった中温作動を実現できたことは、水素キャリアの有効利用の面で大きなインパクトがあると考えられる。また副次的な成果として、Pdに代わる窒化物ベース水素膜を発見した。これにより貴金属フリー水素膜燃料電池への道筋が開けたことは、実用化の観点から重要である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

アンモニアは将来、燃料やエネルギーキャリアとしての利用が期待される。本研究はアンモニアを燃料として、高効率で電気エネルギーに変換するための燃料電池について、新規な発想に基づく構造を提案したものである。プロトン伝導性固体酸化物を電解質として水素透過金属膜をアノードに取り付けた水素膜燃料電池(HMFC)を開発し、NH<sub>3</sub>を燃料として低温、高出力の発電を目指すものである。酸化物をターゲットとした同時スパッタ法により、BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>などの固体電解質膜をPd上に製膜し、HMFCを作製し、H<sub>2</sub>燃料を用い600°Cにおいて従来にない高出力のプロトン伝導体燃料電池の発電特性を達成した。また電気化学インピーダンス解析よりHMFCの等価回路モデルを決定するなど、燃料電池内部におけるポテンシャル分布や伝導機構を明確にした点は学術的意味も大きい。さらに直接アンモニア形HMFCの基盤技術を確立した。電解質をBaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>からBaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>薄膜(1 μm)に変えることにより、NH<sub>3</sub>燃料で安定に発電を行えることを見出した。さらに膜厚を低減することにより450°CにおいてH<sub>2</sub>燃料やNH<sub>3</sub>燃料にて高出力の発電に成功し、中低温領域(~400°C)での発電が可能であることが明らかになった。従来の燃料電池では困難であった運転温度領域での高出力の達成はエネルギーキャリア領域の目的にも十分かなうものであり、また新規性や学術的価値も大きく、国際的にも評価される成果である。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Aoki\*, S. Kobayashi, T. Yamaguchi, E. Tsuji, H. Habazaki, K. Yashiro, T. Kawada and T. Ohtsuka “Electrochemical impedance analysis of high efficiency hydrogen membrane fuel cells based on sputter deposited BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> thin films” The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 120, pp. 15976-15985 (2016).
2. Y. Aoki\*, T. Yamaguchi, E. Tsuji and H. Habazaki, “High-efficiency hydrogen membrane fuel cells with Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> solid anode” Journal of Electrochemical Society, *Accepted*.
3. C. Kura, Y. Aoki\*, Y. Kunisada, E. Tsuji, S. Zhu, H. Habazaki, S. Nagata, T. P. Michael and R. de Souza “Room temperature hydrogen separation by titanium nitride membranes with unprecedented fast hydride ion conductivity” Nature Energy, Wait the decision after 2nd revision.

4. Y. Aoki\*, S. Kobayashi, T. Yamaguchi, E. Tsuji and H. Habazaki “Development of a Direct Ammonia Fueled Hydrogen Membrane Fuel Cell” ECS Transactions, 68: 75-83 (2015).
5. Y. Aoki\*, T. Yamaguchi, E. Tsuji and H. Habazaki, “High-efficiency direct ammonia fuel cells based on  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ /Pd hetero junctions” Advanced Energy Materials, *Submitted*.

## (2)特許出願

研究期間累積件数:0件

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 学会発表

#### 国際会議 (招待講演)

Y. Aoki, C. Kura, H. Habazaki and R. de Souza “Hydrogen permeability of highly-nonstoichiometric  $\text{TiN}_x$  membranes based on the hydride ion electron mixed conductivity” 18th International Conference of Solid State Proton Conductor (SSPC-18). Sept. 18-24, 2016, Soria Moria Conference Center, Oslo, Norway.

Y. Aoki, S. Kobayashi, T. Yamaguchi and H. Habazaki, “Electrochemical devices based on mixed conducting  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ /Pd heterojunctions” Int. Symp. Rare Earth, June. 4-8, 2016, Hokaido University, Sapporo, Japan.

#### 国際会議 (口頭発表)

Y. Aoki, S. Kobayashi, R. Tsuji and H. Habazaki “Development of a direct ammonia fueled hydrogen membrane fuel cells” SOFC-XIV, July 26-31, 2015, Glasgow, England.

### 総説

青木芳尚, 幅崎浩樹「金属/酸化物ヘテロ接合からなる中温作動燃料電池の分極挙動」, 「環境・エネルギーに関わるセラミックスの界面設計」特集記事, セラミックス協会誌, Vol. 52, No. 2 (2017).

### 著作

青木芳尚「直接アンモニア形水素膜燃料電池の開発」 「アンモニアを用いた水素エネルギーシステム」小島由継 監修, pp. 211-221, シーエムシー出版 (2015).