

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「家庭用燃料電池実現のための新たな高効率天然ガス改質システムの構築」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

高村 仁 (東北大学大学院工学研究科 助教授)

主たる共同研究者

松本 広重 (九州大学大学院工学研究院 助教授)

飯島 高師 (産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門 主任研究員)

安田 勇 (東京ガス㈱R&D本部 チームリーダー)(H16年4月～)

3. 研究内容及び成果

固体高分子型燃料電池は移動体電源及び分散電源としての普及が期待されている。現在、一部商用化が開始された1 kW級の家庭用燃料電池において、燃料である水素は天然ガスを主成分とする都市ガスの水蒸気改質することによって製造される。水蒸気改質法は吸熱反応により熱を水素に変換しうる優れた改質技術であるが、始動特性の向上やコンパクト化が要請されている。平成12年度に開始された本研究プロジェクトでは、エネルギーミニマム型システム技術の観点から、新しい天然ガス改質方法として「酸素透過性セラミックスを利用した部分酸化法」に着目した。酸素透過性セラミックスは大気から純酸素を分離することが可能な機能性材料であり、これにより純酸素を用いた部分酸化改質が可能となる。さらに、水素ステーションなどの純水素が必要とされる用途のために高温プロトン導電体を用いた水素ポンプを連結した水素製造システムの構築を目的としている。

このシステムでは改質器部分にセラミックス基の酸素透過膜を用い、純酸素の分離と部分酸化反応による改質が同時に行われる。得られた合成ガスは、CO変成反応により水素が増量され、純水素のみが高温プロトン導電体により抽出される。本研究プロジェクトでは、このシステムの実現可能性を明らかにするために、以下の研究課題・実施体制で構成された。

- 1) 酸素透過性セラミックスの開発(東北大学工学研究科)
- 2) 水素ポンプの開発(九州大学工学研究院)
- 3) 薄膜化技術・ナノ粒子触媒の開発((独)産総研・(財)電気磁気材料研究所)
- 4) システム性能解析(東京ガス(株)・信州大学・成蹊大学)

(1) 酸素透過性セラミックスの開発

本グループでは、キーマテリアルである酸素透過性セラミックスの開発、改質器の試作、改質効率の改善を実施した。部分酸化法においては、CO変成反応と組み合わせることにより1モルのメタンから3モルの水素を得ることができる。このとき、部分酸化反応の有する大きな自由エネルギー変化は大気中からの酸素分離に利用される。本研究グループでは、 $10 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 級の高

い酸素透過速度と化学的安定性が共存する新規な酸素透過性セラミックスとして、1)  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$  複合体、2)  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ 、3)  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_3$  を見出した。 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$  複合体が示す  $10 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  の酸素透過速度からは、1kW の固体高分子型燃料電池が必要とする  $10\text{l}/\text{min}$  の水素を約  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  のセラミックス膜 10 枚で供給できると推算された。実際に、安価にセラミック膜を大量生産できるドクターブレード法により酸素透過性セラミックス膜が試作された。この複合体膜の熱膨張係数は室温から  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  において  $11 \times 10^{-6} / \text{ }^\circ\text{C}$  であり、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の代表的な電解質であるイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)とほぼ同等であった。そこで、構成材料として固体酸化物型燃料電池用に開発された耐熱ステンレス材と一体化した改質モジュール、並びに、それを 20 枚スタックした改質器のプロトタイプを試作した。1 kW の燃料電池が必要とする約  $10\text{l}/\text{min}$  の水素は  $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$  の立方体型のコンパクトな改質部で製造しうることが示された。

さらに本グループでは回折光学理論を用いた改質効率の改善も検討した。これは、熱放射面に周期的微細構造を作製することにより、メタンや水分子に効率的に熱放射を吸収させ改質反応の促進を行うものである。実際に周期構造を作製した場合、水素の生成量は平板の熱放射体を用いた場合の約 5 倍まで増加し、平衡反応を超える収量が得られることが判明した。この原理を用いることにより、改質反応のさらなる高効率化とコンパクト化が可能になると期待される。

## (2) 水素ポンプの開発

本グループでは、高温プロトン導電体を用いた水素ポンプによる合成ガスからの水素抽出プロセス技術の開発を実施した。現在、合成ガス等からの水素分離には圧カスウィング式吸着法(PSA 法)や Pd-Ag 系水素透過金属を用いた膜分離法が用いられている。これらに対し、水素ポンプは 1) 電流駆動であり電流効率はほぼ 1 (100%)、2) 常圧駆動可能、3) 水素の濃縮・高圧化が可能という特徴を有している。水素ポンプも一種の膜分離法と考えられるが、コンプレッサー等に投入される電力程度に水素ポンプへの投入電力を低減することが可能であれば、常圧駆動という特徴を有する水素ポンプは新しい水素分離法として注目される。従って、具体的には水素と一酸化炭素からなる合成ガス下でも高い電流密度、低い過電圧で作動しうるプロトン導電体と電極構造の開発が主たる研究課題である。

典型的な高温プロトン導電体である  $\text{SrCeO}_3$  系電解質(セレート系)を用いた場合、水蒸気を送るなどの方法でカソード室(水素発生側)の酸素分圧を極端に低下させないことにより水素ポンプを  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$  以上の大電流密度でも十分低い過電圧で駆動しうることを明らかにした。しかし、この良好な水素ポンプ特性が得られた  $\text{SrCeO}_3$  系電解質を用い合成ガスからの水素分離を試みたところ、電解質の炭酸ガスによる分解が観察された。そこで、セレート系電解質の導電率には及ばないが、高い化学的安定性と強度を有する  $\text{SrZrO}_3$  電解質(ジルコネート系)の適用を検討した。結果として、 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  は  $\text{CO}_2$  耐性が高いことが確認され、また、セレートとジルコネートの固溶系にすることも  $\text{CO}_2$  に対する安定性の改善に有効であることが判明した。しかし一方で、合成ガスからの水素分離における  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  の過電圧特性は良好でないため電圧特性を改善する手法を検討した。一つのアプローチとして、水素透過金属電極(Pd)の適用を試みた。この場合、アノ

ード電極(合成ガス側)での過電圧の著しい低減が認められ、180 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度まで電流効率を保ってポンプ可能となった。さらにカソード過電圧を低減するためには、セレート系材料を中間層として挿入することが有効であり、680 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度を各々の電極の過電圧が 200 mV 程度で得ることができた。

### (3) 薄膜・ナノ粒子触媒の開発

本グループでは、多孔質支持体上に酸素透過性セラミックスを数百 nm～数・m オーダーで成膜することにより、酸素透過速度の向上と低温作動化を目指した。また、酸素透過膜は膜厚の減少とともに酸素透過速度が表面交換反応に律速されるようになる。そこで、高度に配列が制御された金属ナノ粒子を酸素透過性セラミックス表面に塗布し、表面律速現象の低減も試みた。

スピニングを利用する化学溶液法の適用により多孔質体上に膜厚 500 nm～1 μm の緻密な複合体型酸素透過性セラミックス薄膜を作製する手法を確立した。このとき、低温での薄膜合成が複合体型酸素透過性セラミックスの低温作動化に有効であることが見出された。また、表面処理においては熱分解法により Fe-Pt 系金属ナノ粒子を合成し、Langmuir-Blodgett (LB) 法による酸素透過性セラミックス基板上への累積を試みた。酸素透過性セラミックス表面を疎水処理することによりナノ粒子膜の転写が可能となった。Fe-Pt 系金属ナノ粒子を(Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>)O<sub>2-d</sub>-15vol% MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に適用した場合、空気-ヘリウム勾配下では2倍、空気-メタン勾配下では 20%の酸素透過速度の向上が確認された。

### (4) システム性能解析

酸素透過性セラミックスと高温プロトン導電体を用いた水素ポンプを組み合わせた水素製造方式は、固定床触媒層を用いる改質・変成器と吸着剤を用いる PSA を組み合わせた従来システムと比較して、エネルギー効率や、システムサイズの点で優位性を提供することが期待される。そこで、平成 16 年度より本プロセスのシステム特性を把握することを目的にシステム解析が開始された。本グループでは酸素透過膜式改質器および水素ポンプを主反応系として、これらを駆動するための動力、熱交換器、燃焼器等の周辺要素機器とを組み合わせたプロセスフローを設計し、システム効率、温度、マスバランス等について解析を行った。また、比較として水素ポンプに替えて、膜分離型 CO 変成器を組み込んだ場合と、水蒸気改質器と MSC を組み合わせたシステムの2つのシステムについても解析を実施した。

酸素透過膜式改質器に CO 変成反応を用いない単純な水素ポンプシステムを組み合わせた場合は効率面で不利となった。しかし、膜分離型 CO 変成器と組み合わせ、水蒸気の発生等に排熱を有効利用することで効率よく水素を製造することが可能と示唆された。最終的には、膜分離型 CO 変成器に水素ポンプを組み合わせるシステムが、常圧での運転が可能という特徴を有する新規水素製造システムの有力な候補の一つと提案された。しかし、課題としては水素ポンプにおける過電圧のさらなる低減が挙げられる。

## 4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

発表論文数は国内2編、海外47編、小計49編、口頭発表数は国内51編、海外45編、小計96編、特許出願件数は国内8件、海外1件と十分な件数である。

現在、家庭用、あるいは自動車用として普及が期待されている固体高分子型燃料電池において、燃料である水素は、天然ガスを主成分とする都市ガスを水蒸気改質することにより造られている。この「水蒸気改質法」は吸熱反応であるが、始動特性の向上や、コンパクト化が課題となっている。本研究は、「家庭用燃料電池実現のための新たな高効率天然ガス改質システムの構築」と題し、新たな改質法として「酸素透過性セラミックスを利用した部分酸化法」を提案している。酸素透過性セラミックスとは、大気から純酸素を分離することが可能な機能性材料であり、これを用いることによって純酸素を用いた部分酸化改質が可能となる。研究者らは、この方法で高効率・高速起動が可能となると考えており、更に水素供給ステーションなどの用途に向けて、高温プロトン導電体を用いた水素ポンプの開発も行っている。

酸素透過性セラミックスで構成された円筒状の改質器の中を、天然ガスを通過させると、セラミックスを透過した酸素イオンがメタンと反応して一酸化炭素と水素を作る。一酸化炭素は水蒸気と反応して二酸化炭素と水素を作るので1モルのメタンから3モルの水素が出来る。この反応は発熱反応で高速起動が可能となる。酸素分圧勾配を駆動力として純酸素が天然ガス側に供給されメタンの部分酸化が行われることになる。空気側からは改質に必要な量だけ純酸素が自律的に分離されメタン側に供給されるわけである。高村らは高い化学的安定性と高い酸素透過速度を持つセリウム酸化物とスピネル型酸化物複合体など、酸素イオン導電体と電子導電体から構成される3種類のセラミックスを開発し特許を申請している。開発された酸素透過膜の酸素透過速度は、1kWの固体高分子型燃料電池が必要とする10 l/minの水素を約 3cm×3cm のセラミックス膜20枚で供給できると試算している。この膜はドクターブレード法(DB)と呼ばれる手法で安価に製造でき、試作された133 μ m厚の膜は1,000°C、メタン改質条件下において、10 μ mol/cm<sup>2</sup>・sec の酸素透過速度を示している。この複合体はさらに、ペロブスカイト型材料に比し高い機械的強度と低い熱膨張係数を有する。この点は、改質器を製作する上で重要な因子である。高村らは膜と熱膨張係数が一致する耐熱ステンレス材を一体化した改質モジュール、及びこれを20枚スタックしたプロトタイプ改質器を試作しており、ほぼ6cm×6cm×6cmの立方体サイズで1kWの燃料電池が必要とする水素を供給できることを確認している。更に回折光学理論を用いた改質効率の改善法を検討し、熱放射面に周期的な微細構造を作ってメタンや水分子に効率的に熱放射を吸収させ反応の促進を図り、水素の生成量を単純な平板の場合に比し5倍まで増強させることに成功し、特許を出願している。

続いて、高温プロトン導電体を用いた水素ポンプによる合成ガスからの水素抽出プロセス技術の開発にも成功した。現在、合成ガスからの水素分離には圧カスイング式吸着法(PSA法)やPd-Ag系水素透過金属を用いた膜分離法が普通であるが、高村らは、高い電流密度と低い過電圧で作動しうるプロトン導電体としてセレート系電解質を用い、水蒸気を送って水素発生側のカソード室の酸素分圧をあまり低下させずに大きい電流密度でも低い過電圧で水素ポンプを作動させることに成功した。

以上、燃料電池用水素製造法として、在来の水蒸気改質法に比し、効率及び使いやすさの点で優れたセラミック基酸素透過膜を用いて、純酸素の分離と部分酸化反応による改質を同時に行い、得られた合成ガスはCO変性反応により水素が増量され、高温プロトン導電体を用いた水素ポンプを組み合わせ、起動性と効率に優れた家庭用燃料電池向け天然ガス改質器の試作に成功した独創性は高く評価される。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

炭化水素系ガスから水素を製造する意義に関しては議論のあるところではあるが、本領域の戦略目標の一つである「エネルギーミニマム型システム技術」の開発という点では、本研究の対象である酸素透過性セラミックス膜を用いた純酸素の分離と部分酸化反応による改質法は、得られた合成ガスがCO変性反応により、水素が増量され、高温プロトン導電体を用いた水素ポンプによって純水素が抽出されるので、既存の水蒸気改質法よりも効率が高く、起動性に優れ使いやすい技術であり、家庭用や自動車用の燃料電池システムには適しているだろう。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

- ①原田研究奨励賞 高村 仁 (2000年11月)
- ②電気化学会東海支部若手研究者特別賞 松本広重 (2002年2月)
- ③電気化学会進歩賞・佐野賞 松本広重 (2002年4月)
- ④第23回村上奨励賞 高村 仁 (2003年5月)
- ⑤第14回トーキン科学技術振興財団研究奨励賞 高村 仁 (2004年3月)
- ⑥Poster Award of E-RMS 2004 四十住祐介ほか (2004年5月)
- ⑦Outstanding Poster Award of the 9<sup>th</sup> Asian Conference on Solid State Ionics. 松本広重ほか (2004年6月)