

東北大学大学院工学研究科 助教授

高村 仁

「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」

研究期間：平成12年11月～平成18年3月

1 研究実施の概要

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を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。

図 1.1 にそのシステムの模式図を示す。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)

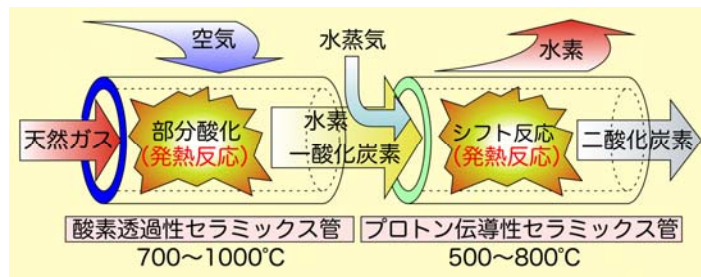


図 1.1: 酸素透過性セラミックスと水素ポンプを融合した水素製造システム

1.1 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、 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 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 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 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、安価にセラミックス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。

1.2 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力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 SrCeO₃ 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 A/cm² 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 SrCeO₃ 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 SrZrO₃ 電解質 (ジルコネート系) の適用を検討した。結果として、SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} は CO₂ 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 CO₂ 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 SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} 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/cm² 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/cm² 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。

1.3 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 μm 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ncerコーティ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、

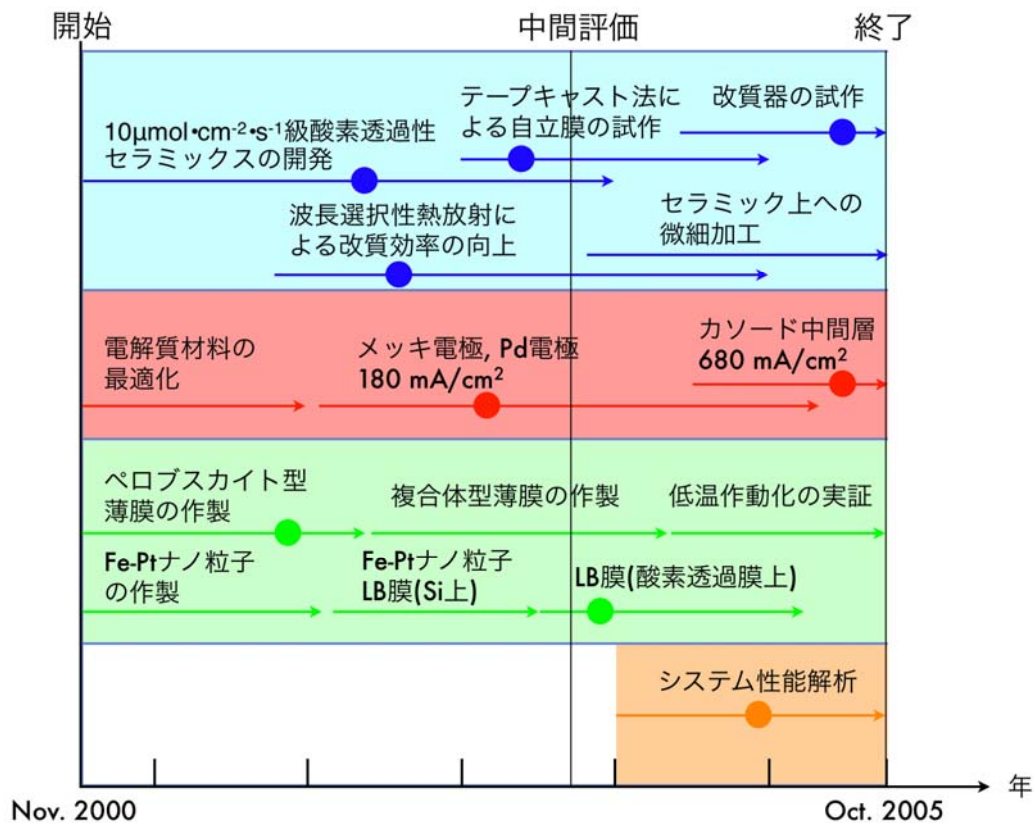
Langmuir-Blodgett (LB) 法による酸素透過性セラミックス基板上への累積を試みた。酸素透過性セラミックス表面を疎水処理することによりナノ粒子膜の転写が可能となった。Fe-Pt系金属ナノ粒子を $(\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2-d}-15\text{vol}\% \text{MnFe}_2\text{O}_4$ に適用した場合、空気—ヘリウム勾配下では2倍、空気—メタン勾配下では20%の酸素透過速度の向上が確認された。

1.4 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(MSC)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。

以下に、本研究プロジェクトで得られた成果を時系列的にまとめた表を示す。



2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

本研究では、酸素透過性セラミックスを利用した部分酸化型改質器と水素ポンプを融合した新しい水素製造システムの提案にあたり、以下の研究課題に取り組んだ。

1) 酸素透過性セラミックスの開発 (東北大学工学研究科)

東北大学・高村グループ

- ・ $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 級の酸素透過速度を有する新規材料の開発
- ・ テープキャスト法による酸素透過性セラミックス膜の試作
- ・ 酸素透過膜を利用した部分酸化型改質器の試作

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と改質器の試作が研究課題である。

東北大学・湯上グループ

- ・ Laser-MBE による酸素透過性セラミックス人工超格子の作製と評価
- ・ 分光学的手法による部分酸化反応のその場観察
- ・ 回折格子理論に基づく選択熱放射材の創製

本グループでは、「光」をキーワードとして酸素透過性セラミックス人工超格子の作製、部分酸化反応器内での炭素析出のその場観察、人工的な周期構造を有する熱放射板の創製によりメタンや水蒸気等のふく射性ガスを励起し改質反応の促進を行う。

2) 水素ポンプの開発 (九州大学工学研究院)

九州大学・松本グループ

- ・ 合成ガスからの水素抽出に利用しうる高温プロトン導電体の開発
- ・ 電極構造の最適化による電極過電圧の低減

本グループでは、高温プロトン導電体を用いた電気化学的水素ポンプの実現に向けて、電解質の選定、作動条件の検討、高性能電極の開発を実施した。

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)

産総研・飯島グループ

- ・ 多孔質基板上への酸素透過性セラミックス薄膜の作製
- ・ 薄膜化による低温作動化の検討

本グループでは、化学溶液法とスピニング法からなる湿式プロセスにおいて、緻密かつ良質な厚さ $1 \mu\text{m}$ 程度の酸素透過性セラミックス薄膜の作製を行う。また、薄膜化による低温作動の可能性についても検討する。

電磁研・菅井グループ

- ・ ナノ粒子触媒の作製
- ・ LB 法によるナノ粒子の累積技術の開発

本グループでは、酸素透過性セラミックスの表面律速を低減するための触媒の開発を実施した。また、LB 法による極薄かつ均一な触媒層の適用を実施した。

図 2.1 には、研究開始当初の研究スケジュールを示す。3 年目を目標に新規材料や作製手法の開発、水素分離プロセスの基本動作の確認を行う予定となっていた。また、3 年目以降は、新規材料の開発もほぼ完了し、種々の材料特性値 (酸素透過速度や電極過電圧値) が

明らかとなったことから、システムとしての性能解析、作動条件の最適化を研究するシステム性能解析グループを新設した。

4) システム性能解析（東京ガス（株）・信州大学・成蹊大学）

東京ガス（株）・安田グループ

- ・酸素透過性セラミックスと水素ポンプを用いた水素製造システムの性能解析
- ・リアクター構造の提案

本グループでは、酸素透過性セラミックスと水素ポンプを用いた水素製造システムの特徴を既存の水素製造方式と比較検討し、本システムの特徴を明らかにする。

信州大学・成蹊大学・高橋グループ

- ・酸素透過性セラミックスの固体酸化物型燃料電池への適用可能性
- ・熱・物質流れ解析

本グループでは、高い酸素イオン・電子混合伝導性を有する酸素透過性セラミックスの固体酸化物型燃料電池におけるカソード材への適用可能性の検討、及び、酸素透過性セラミックスを用いた改質器内での熱・物質流れ解析を実施した。

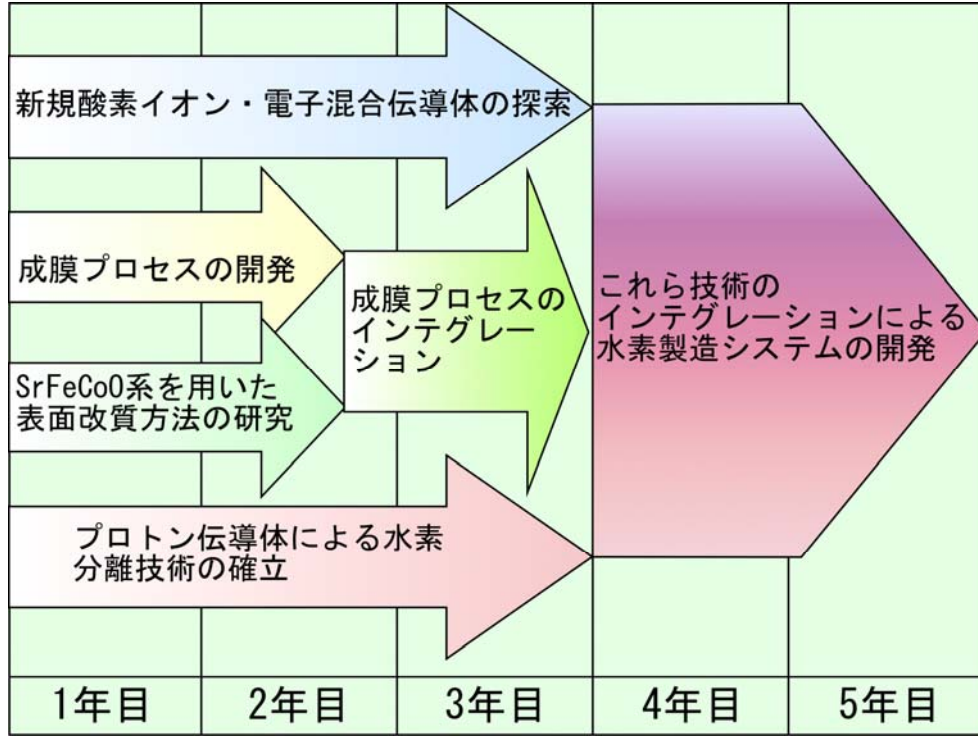
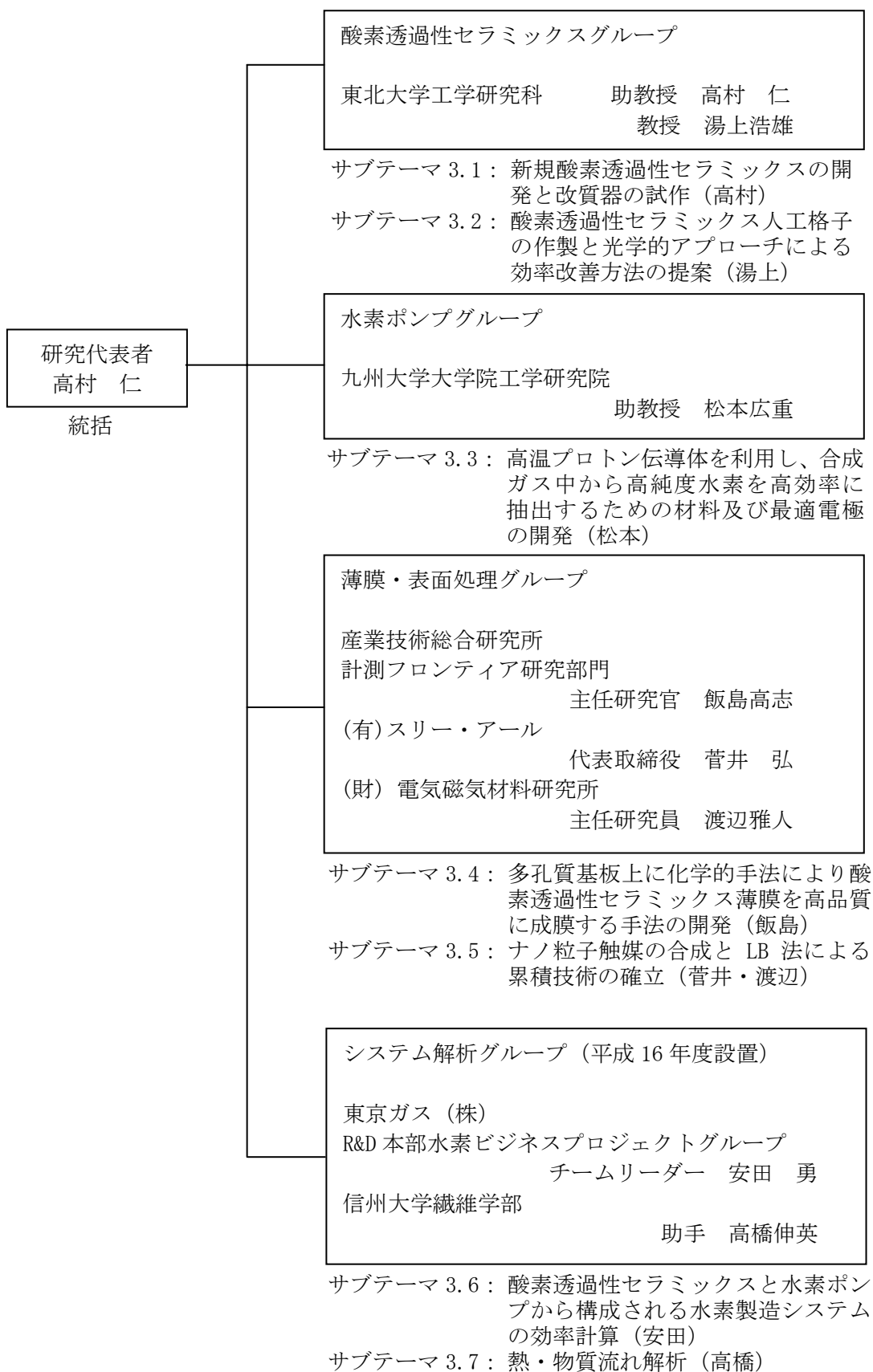


図2.1: 研究開始当初のスケジュール

このスケジュールと上述の研究実施の概要で示された研究成果の時系列的整理はほぼ対応しており、研究計画はほぼ予定通り進捗したものと考えられる。また、グループ間の連携についても、酸素透過性セラミックスグループで開発された材料を薄膜グループに提供し薄膜化、薄膜グループが水素ポンプ用の電極を作製するなど良好かつ密接であった。

(2) 実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 新規酸素透過性セラミックスの開発と改質器の試作

(東北大学工学研究科・酸素透過性セラミックスグループ (高村グループ))

(1) 研究実施内容

本グループでは、 $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H^{298} = -35.6 \text{ kJ/mol}$)で表されるメタンの部分酸化改質において、空気から酸素を分離しメタン側に供給する酸素透過性セラミックスの開発を第一の目的としている。図 3.1.1 の熱力学コンパスに示すように、部分酸化改質は発熱反応であることに加えて、大きな自由エネルギー ($\Delta G = -86.3 \text{ kJ/mol}$) を有するプロセスである。環境温度への熱の廃棄を行うプロセスでは、この自由エネルギーがそのまま損失となってしまうが、対極に位置する「分離プロセス」と組み合わせることによりその損失を低減することが可能となる。酸素透過性セラミックスは、この自由エネルギーを駆動力として大気中の酸素を分離しメタン改質に供する機能を有するインテリジェント材料である。酸素透過性セラミックスに必要な特性としては、高い酸素透過速度に加えて、耐酸化/耐還元性、機械的強度、構成材料との熱膨張係数のマッチング等が必要とされる。本研究においては、下記の 3 段階のフェーズで材料開発から改質器の試作までを実施した。

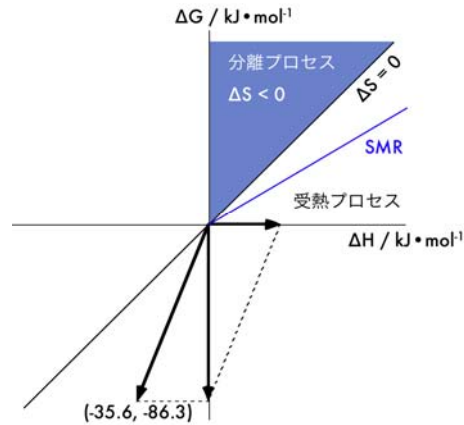


図 3.1.1: 部分酸化改質の熱力学コンパス

- ① メタン改質条件下において $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ($13.4 \text{ cc[STP]}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) 級の酸素透過速度と十分な耐還元性を有する新規な酸素透過性セラミックス材料の開発
- ② テープキャスト法による 5cm 角の自立膜作製手法の確立
- ③ 構成材料との一体化による改質器の試作と評価

(2) 研究成果

2.1 新規な酸素透過性セラミックスの開発

酸素透過性セラミックスの酸素透過現象は、その材料の酸素イオン・電子混合導電性に起因するものであるが、その酸素透過量(酸素透過速度: $j_{\text{O}_2} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)の理論値は酸素イオン伝導度 σ_i (S/cm)、電子伝導度 σ_e (S/cm) 及び酸素分圧勾配を用いて次の Wagner の式で求められる。

$$j_{\text{O}_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln P(\text{O}_2)'}^{\ln P(\text{O}_2)''} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln P(\text{O}_2) \quad (1)$$

ここに、 R , F , T , L は各々気体定数、ファラデー定数、絶対温度(K)、試料の膜厚(cm)である。実用化を目指す場合、少なくとも $1 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、可能であれば $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上の j_{O_2} 値が必要とされる。このとき、 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ は $1.34 \text{ cc[STP]}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ と換算しうる。式(1)

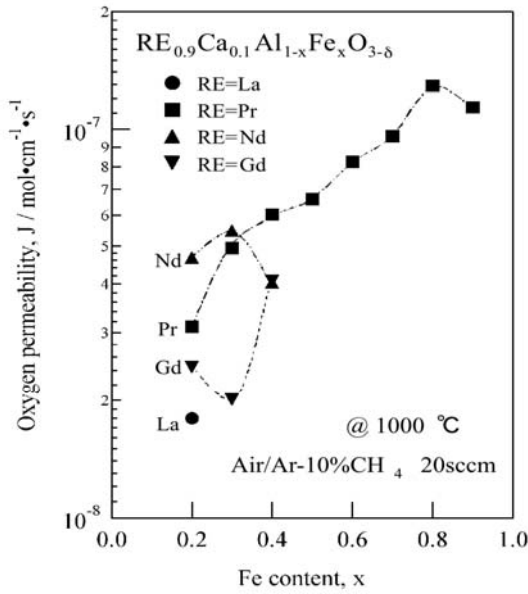


図3.1.2: $\text{RE}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ の酸素透過係数の Fe含有量依存性 (RE = La, Pr, Nd, Gd)

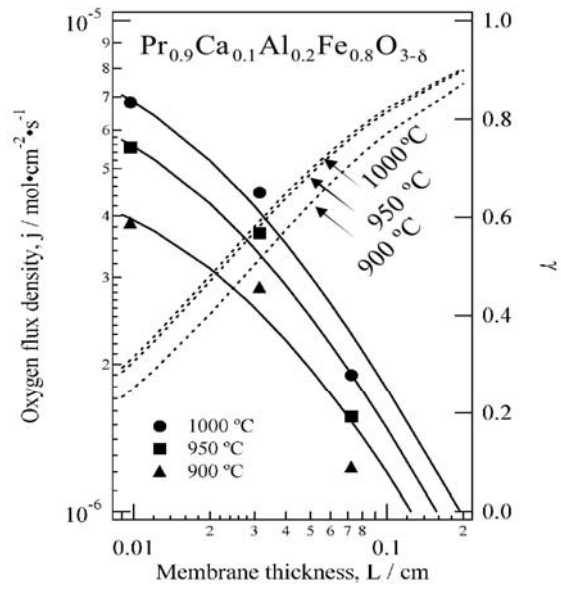


図3.1.3: $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ の酸素透過速度の膜厚依存性。

において積分値 $\sigma_i \sigma_e / (\sigma_i + \sigma_e)$ は低い方の σ 値により近似されるので、 j_{O_2} を向上するためには、イオン伝導度 σ_i と電子伝導度 σ_e の内、低い方の伝導特性を向上させる必要がある。この混合導電性を実現する材料としては、その材料が単相として混合導電性を示す物質（例えば La-Sr-Fe-Co 系ペロブスカイト型酸化物）、およびイオン導電体と電子導電体の複合体がある。いずれの種類も酸素透過性セラミックスにおいても、メタン改質に適用するためには、1) 高い酸素イオン・電子混合導電性を有すること、2) 片側が空気、他方がメタン+合成ガス（還元雰囲気；酸素分圧： $10^{-18} \sim 10^{-20}$ atm）の大きな酸素分圧勾配下かつ $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温において、相分解や機械的破壊を生じないことが求められる。本研究では、これら条件に加えて改質器試作までを考慮に入れ熱膨張係数が耐熱ステンレス材等とマッチングする $10 \sim 13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 程度であることを念頭にペロブスカイト型及び複合体型に着目して材料開発を行った。

2.1.1 Pr-Al 基ペロブスカイト型酸化物

まず始めにペロブスカイト型酸化物として Pr-Al 系酸化物に着目した。これは 1) Al を B サイトにもつペロブスカイト型酸化物は高い耐還元性を有すること、2) Pr は希土類中で La、Ce と並んで比較的豊富な元素であり、また、混合導電性の観点からは好ましい (3+, 4+) の価数揺動を呈することから選定した。この Pr-Al 系ペロブスカイト型酸化物に酸素イオン伝導性と電子伝導性を付与する目的で Ca と Fe の添加を試みた。

ホスト材料である PrAlO_3 は菱面体晶に属する化合物であるが、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ は Fe 添加により斜方晶へと対称性が低下し、格子定数は Fe 添加量とともに単調に増加することが確認された。これは、Pr-Al 系ペロブスカイト型酸化物において Fe がほぼ全率で固溶することを示唆する。SEM-EDX から $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ は $x \leq 0.9$ において単相であることが確認された。この酸化物の酸素透過特性を Ar-10%CH₄ 気流中で測定した結果を図 3.1.2 に示す。図には、希土類元素に Pr に代わって La, Nd, Gd を選択したものも併せて示す。透過係数（透過速度を膜厚で規格化した値）は RE = Pr の場合、Fe 含有量の増加とともに単調に増加していき、 $x = 0.8$ にて最大値を示した。図 3.1.3 にはその $x = 0.8$ における酸素透過速度の膜厚依存性を示す。最も薄い膜厚 0.1 mm において約 $7 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ の高い透過速度が得られている。式(4)において理論酸素透過速度は膜厚 L の逆数に比例するが、実際には薄く

なるにつれて透過速度の増加が鈍化している。これは、膜厚が薄い領域では酸素透過がセラミックス中の拡散ではなく表面での酸素交換反応に律速されていることを示している。そこで、Wagner の酸素透過速度式に表面交換の影響を考慮する減衰項 $\gamma = 1/\{1+(2L_c/L)\}$ を導入した式を実測値にフィッティングした。図 3.1.3 の点線はフィッティングにより得られた各温度での減衰項 γ (右軸) を示している。これより、膜厚 0.1 mm において透過速度は理論値の 30% 程度の値に留まっていることが分かる。言い換えると、触媒塗布や表面修飾により表面交換反応の促進が可能であれば、膜厚 0.1 mm では現在の 3 倍以上の透過速度が得られる可能性がある。この系の酸素透過速度の最高値としては、Sr を添加した $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (膜厚 0.16 mm) において $8.2 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ を得た。このとき、部分酸化選択率は 95 % であった。また、熱膨張係数は室温—1000°C の範囲において約 $11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。

2.1.2 Ba-In 基ペロブスカイト型酸化物

この系のベースとなる $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ブラウンミレライト型酸化物は 1990 年に Goodenough らによって高いイオン伝導度を有することが報告されて以来、その電気化学的特性について多くの研究がなされてきた。Ba サイトに La 添加することによりペロブスカイト構造を安定化し、さらに Sr 添加によりイオン伝導度に寄与する空隙体積を最適化した $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})\text{InO}_{3-\delta}$ 酸化物は柿沼らによって精力的に研究されており、イオン導電率が 800°C において $\sigma_{\text{ion}} = 0.12 \text{ S/cm}$ と高いことが知られている。この材料に Fe を添加し電子伝導度を高めることにより高酸素透過能を有する新規酸素透過膜材料を探索した。

図 3.1.4 には、空気—Ar-10%CH₄ (100 sccm) 勾配下、800~1000 °C における $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$) の酸素透過速度を示す。空気—ヘリウム勾配下と同様に $x = 0.6$ において最大値を示した。その値は 1000°C において $8.8 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ であった。酸素透過速度は透過側のメタン流量の増加により単調に増加し、270 sccm において $10.8 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ($14.5 \text{ sccm}\cdot\text{cm}^{-2}$) なる値が得られた。

ここで興味深いことは、酸素透過速度が材料や測定条件によらずほぼ $8 \sim 10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ に収束していることである。これは、現在の酸素透過性セラミックスの透過速度が膜内の酸素拡散律速 (バルク拡散律速) ではなく、表面交換反応律速となっていることを意味する。図 3.1.5 には、水素—空気勾配下で測定された $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4})\text{O}_{3-\delta}$ の酸素透過速度の膜厚依存性を示す。図より、酸素透過速度は膜厚の現象に伴って飽和する傾向にあり、

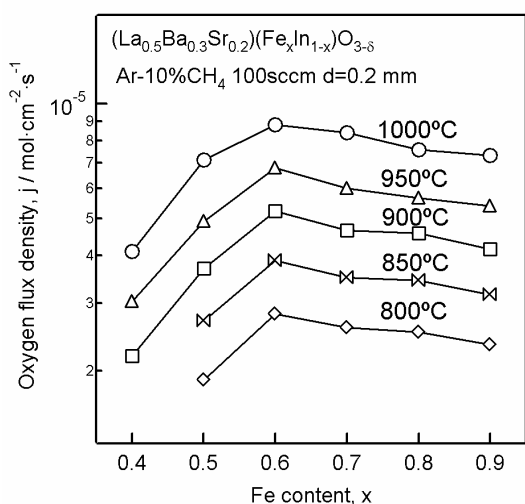


図 3.1.4: $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ の酸素透過速度の Fe 含有量依存性

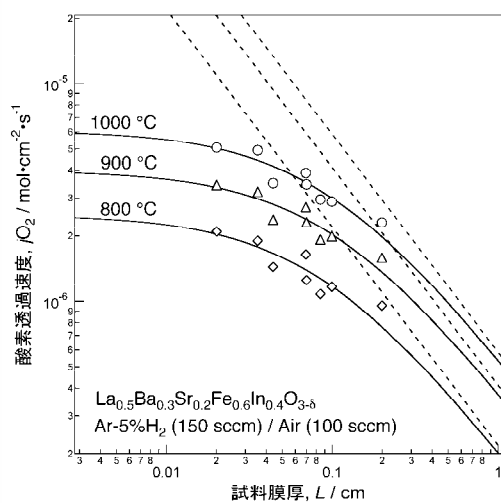


図 3.1.5: $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4})\text{O}_{3-\delta}$ の酸素透過速度の膜厚依存性

0.5 mm 以下ではほぼ一定値となっている。酸素透過性セラミックスにおける透過速度の表面律速現象については、基礎の観点から同位体交換や電気伝導度緩和法を用いた特性長の評価や、酸素透過速度のさらなる向上を目的とした応用の観点から、比表面積増加のための多孔質層の形成や酸素分子の乖離反応を促進する触媒の適用などが試みられている。 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4})\text{O}_{3-8}$ の表面交換律速に関して、我々は、実際に表面律速の状態では酸素透過している試料の EMF を膜厚の関数として評価し、試料に実効的にかかる酸素分圧勾配の変化を明らかにすることを試みた。図 3.1.6 には $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4})\text{O}_{3-8}$ の 1000 °C における EMF の膜厚依存性を示す。このとき、酸素透過側の酸素分圧は酸素透過により生じる水蒸気濃度により決定されるが、供給水素ガス流量を制御することにより $[\text{H}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ 比を一定とし、 8.0×10^{-17} atm に固定された。従って、温度と酸素分圧勾配が一定の条件下では、次式より

$$EMF = -\frac{RT}{zF} \int_{\ln P(\text{O}_2)'}^{\ln P(\text{O}_2)''} \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{total}} d \ln P(\text{O}_2) \quad (2)$$

起電力は本来一定となるはずである。しかし、図 3.1.6 から明らかなように起電力は酸素透過速度の飽和が顕著となる 0.5 mm を境に急激に減少する。より詳細な解析が必要ではあるが、この挙動は定性的には挿入図のように理解される。すなわち、膜厚の減少により酸素透過速度は増加するが、表面交換反応が律速となる場合には、供給側表面の酸素ポテンシャルは減少、逆に、透過側表面の酸素ポテンシャルは増加し、所定の酸素ポテンシャル勾配とバルク中の酸素イオン拡散に寄与する実効的な酸素ポテンシャル勾配には差異が生じていることを示唆する。

2.1.3 セリウム酸化物-スピネル型酸化物複合体

ペロブスカイト型酸化物に加えて、我々は複合体型酸素透過性セラミックスにも着目した。複合体型の酸素透過性セラミックスにおいて高い酸素透過速度を得るためには、1) 異相界面に酸素イオン・電子の移動を妨げる絶縁相を形成しない組み合わせ、2) 可能な限り酸素イオン導電体の体積分率を増加、3) 焼結体の微細結晶粒化 (TPB領域の増加) が必要となる。これらの条件を満たしうる組み合わせとして、高い酸素イオン導電性を有するセリウム酸化物とスピネル型電子導電性酸化物からなる複合体が高い化学的安定性と酸素透過速度を両立することを見出した。

試料作製方法としては、微細な易焼結性酸化物粉末を得るために Pechini法を採用した。キレート錯体配位子として無水クエン酸、重合剤としてエチレングリコール、金属元素としては硝酸塩を用いた。配合組成は $\text{Ce}_{1-y}\text{RE}_y\text{O}_{2-8} - x \text{ vol\% } \text{MFe}_2\text{O}_4$ (RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd; M = Mn, Co, Ni; x = 0 ~ 50; y = 0 ~ 0.3) とした。X線回折より Gd 添加セリアをホストとする 10CFO においては蛍石型構造を有するセリウム酸化物相およびスピネル型構造の CoFe_2O_4 の二相のピークが確認された。また、若干のペロブスカイト型相 GdFeO_3 が第三相として生成していた。図 3.1.7 には、1300 °C, 2h にて焼成された 17 vol% CoFe_2O_4 複合体の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。700 °C で作製された粉末の TEM 観察では数 10 nm の結晶粒径を有するセリア相と

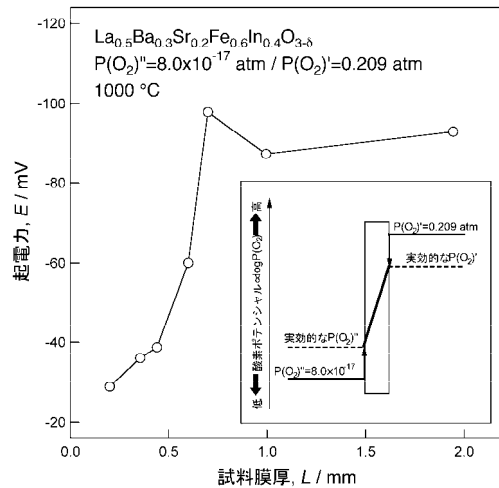


図 3.1.6: $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4})\text{O}_{3-8}$ の EMF の膜厚依存性

8.0 × 10⁻¹⁷ atm に固定された。従って、温度

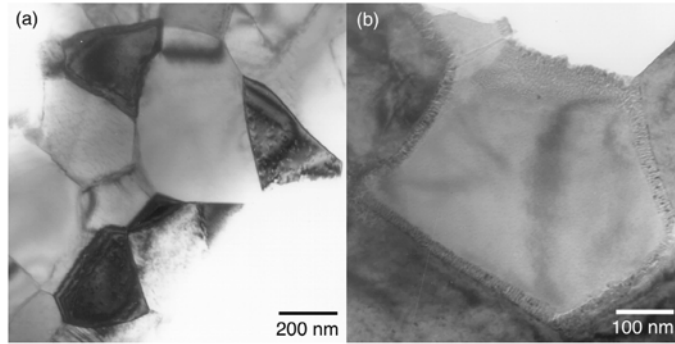


図3.1.7: Gd添加セリア-17vol% CoFe_2O_4 複合体のTEM像; (a) $\times 25,000$, (b) $\times 50,000$

CoFe_2O_4 が観察されたが、この緻密化が十分に進行した 1300°C 焼成試料においても、 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の微細な結晶粒径を維持していることが確認された。さらに、この試料には、粒界部分にセリウム酸化物相と CoFe_2O_4 相が数 $10\ \text{nm}$ オーダーで微細に混合された組織が観察された。通常、セリウム酸化物の緻密焼結体を得るためには 1500°C 以上の高温焼成が必要とされているが、本研究では、Pechini法により微細粉末を作製したこと、及び、セリウム酸化物に比較して融点の低いスピネル型酸化物が焼結助剤の機能を果たし、比較的低温において粒成長を抑制しつつ緻密化を実現できたものと推察される。

図3.1.8(a),(b)には、希土類添加セリア- MnFe_2O_4 複合体における酸素透過能（酸素透過速度に膜厚を掛けて規格化された値）のスピネル型酸化物体積分率依存性を示す。(a)はGd添加セリア、(b)はPr添加セリアが宿主材料であり、メタン改質雰囲気下、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ での測定結果である。(a)のGd添加セリアにおいては、 $5\sim 10\ \text{vol}\%$ 近傍において急激に酸素透過能の増加が認められる。酸素透過速度としては、膜厚 $240\ \mu\text{m}$ の $15\ \text{vol}\%$ 添加試料が 1000°C において $7\ \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ の値を示した。一般に、複合体において第二相が連続的に連結するパーコレーションのしきい値は $25\sim 33\ \text{vol}\%$ であるが、本複合体では $5\sim 10\ \text{vol}\%$ から高い混合導電性が発現している。この低いしきい値は図3.1.7のTEM像に認められた粒界の微細な混合相に起因していると推察される。

また、(b)のPr添加セリアが宿主材料の場合には、第二相が存在しない場合でも高い酸素透過能が発現している。固体電解質となるGdやSm添加セリアとは異なりPr添加セリアが高い酸素イオン・電子混合導電性を有し酸素透過性を発現することは既知であるが、メタ

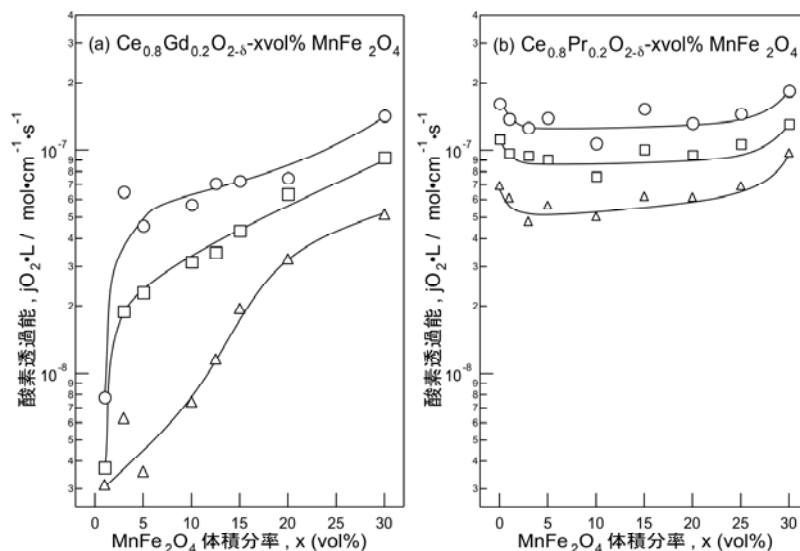


図3.1.8: (a) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - x\ \text{vol}\% \text{MnFe}_2\text{O}_4$ と (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - x\ \text{vol}\% \text{MnFe}_2\text{O}_4$ 複合体の酸素透過能の MnFe_2O_4 体積分率依存性

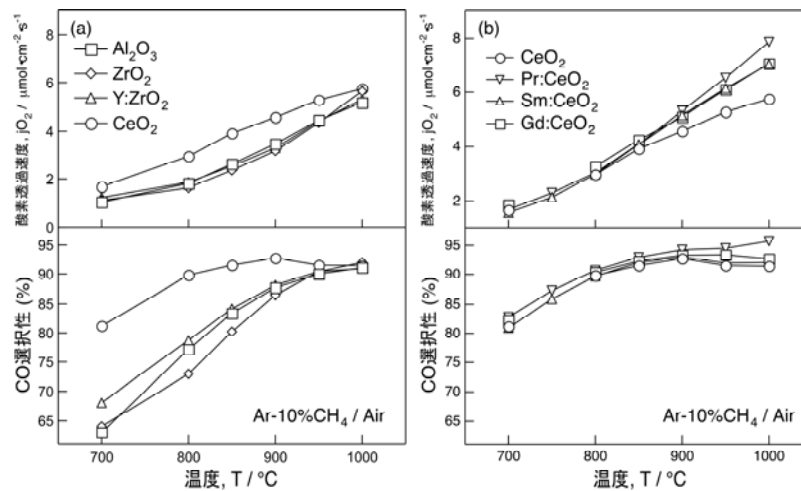


図3.1.9: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -15vol%MnFe₂O₄複合体の酸素透過速度とCO選択性に及ぼす触媒担体の影響； (a) Al_2O_3 , ZrO_2 , 9mol% Y_2O_3 - ZrO_2 , CeO_2 ； (b) 20mol%Pr, Sm, Gd添加 CeO_2

ン改質下においてペロブスカイト型酸化物と同程度の透過速度が得られることは興味深い。しかし、スピネル型酸化物相の体積分率が5 vol%以下の場合にはメタン改質試験後に還元膨張に起因すると推察される試料の割れが必ず確認された。

これら複合体においても酸素透過速度の膜厚依存性から、膜厚0.5mm以下では表面交換反応律速となることが判明している。本複合体においては酸素透過側表面に設置される部分酸化触媒の担体の違いが酸素透過速度に及ぼす影響を調査した。図3.1.9(a)には、触媒担体が Al_2O_3 , ZrO_2 , 9mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2 , CeO_2 の場合の酸素透過速度とCO選択性の温度依存性を示す。このとき、酸素透過性セラミックスには膜厚 $250 \pm 10 \mu\text{m}$ に成型された $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -15vol%MnFe₂O₄複合体を用い、ダイヤモンド研磨された表面に厚さ $200 \mu\text{m}$ となるように10mass%Niを含有する触媒がコーティングされた。図より、触媒担体が CeO_2 の場合にのみ高い酸素透過速度とCO選択性が得られていることが明らかである。 CeO_2 が部分酸化触媒の担体として優れた機能を有していることはよく知られているが、酸素透過性セラミックスとの組み合わせにおいては酸素透過速度の向上をもたらすことは興味深い。また、同図(b)には触媒担体として、 CeO_2 に加えてアクセプター添加セリアである $(\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{O}_2$, $(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2})\text{O}_2$, $(\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_2$ を用いた場合の酸素透過速度とCO選択性の温度依存性を示す。850°C以下においてはほぼ同等の値を示しているが、900°C以上においてはアクセプター添加セリア、特にPr添加セリアを担体とした試料が高い酸素透過速度とCO選択性を発現している。この差異を説明する一つの可能性としては図3.1.10に示すような触媒担体の酸素輸送特性の違いが考えられる。すなわち、アクセプター添加されていないセリアの場合、酸素はガス相を経て供給されるが、アクセプター添加、特に酸素イオン・電子混合導電性を有するPr添加セリアではさらにバルク内も純酸素の供給に大きな寄与をなす。

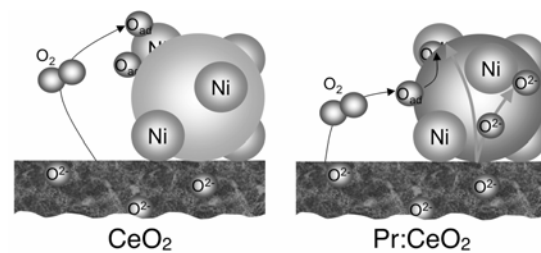


図3.1.10: $(\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{O}_2$ が触媒担体の場合に予想される酸素供給路の模式図

複合体組成と上述の触媒組成の最適化から、現在のところ複合体として最も高い酸素透過速度を示す材料は $(\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15})\text{O}_{2-\delta}$ -15vol%MnFe₂O₄であり、10mass%Ni/ $(\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$ 触媒との組み合わせにより1000°Cにおいて $10 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の酸素透過速度が得られている。熱膨張係数は室温—1000°Cの範囲において約 $11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。さらに、複合体型において

はスピネル型酸化物相にNiを含有する $Mn_{(1.5-0.5y)}Co_{(1+0.5y)}Ni_{0.5}O_4$ を適用した場合、触媒を全く設置しない膜単独の状況においても $6.2 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ の酸素透過速度と72%のCO選択性が得られることも報告した。

2.1.4 他の酸素透過性セラミックスとの比較

以上述べたように、本研究では、 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ に達する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表3.1.1に示す3種の材料を見出した。なお、比較としてShaoら及び石原らにより報告されているBa-Sr-Co-Fe系、La-Sr-Ga-Fe系ペロブスカイト型酸化物の値も示す。これより、本研究で開発された酸素透過性セラミックスが十分に高い酸素透過特性を有していることが明らかである。 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 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 l/minの水素を約3 cm角のセラミックス膜20枚、5cm角ならば10枚で供給できると試算された。そこで、テープキャスト法により複合体型酸素透過性セラミックスの自立膜作製を実施した。

表 3.1.1：本研究で開発された酸素透過性セラミックス（点線以上）と報告値（点線以下）

	酸素透過速度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	温度($^{\circ}\text{C}$)	膜厚 (mm)	報告
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$	8.2	1000	0.30	Takamura, 2004
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_3$	10.8	1000	0.30	Aizumi, 2004
$(\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.15})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$	10.0	1000	0.13	Takamura, 2003
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	8.6	875		Shao, 2001
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	8.2	1000		Ishihara, 2002

2.2 テープキャスト法による5cm角の複合体型酸素透過性セラミックス膜の作製

Pechini法により作製された $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 及び $(\text{Ce,Pr})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 複合粉末は、溶媒としてイソプロパノール、分散剤として α -テルピネオール、バインダーとして、ポリビニルブチラール、可塑剤としてフタル酸ジブチルを用いスラリー化された。作製されたスラリーは真空脱泡とヒーターにより1000 mPa \cdot s程度に粘度調整された後、ドクターブレード(DB)装置を用いてキャストされた。添加剤及び焼成条件の最適化により、図3.1.11に示すように厚さ約150 μm のセラミックス膜が5cm \times 5cmのサイズで得られた。図3.1.12に示すように、このセラミックス膜(DB)は機械的リークもなく、従来の切削により作製された厚さ300 μm の膜(Bulk)よりも高い透過特性を示した。図3.1.12において $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 及び $(\text{Ce,Pr})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ともに、膜厚減少から予測される

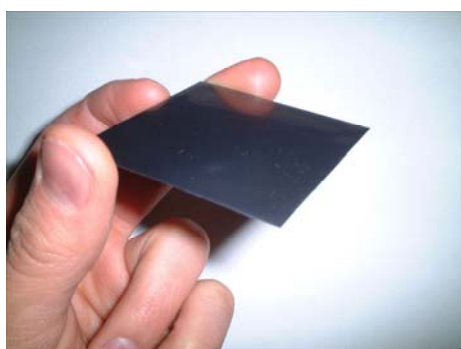


図 3.1.11: テープキャスト法により作製された5cm角の複合膜

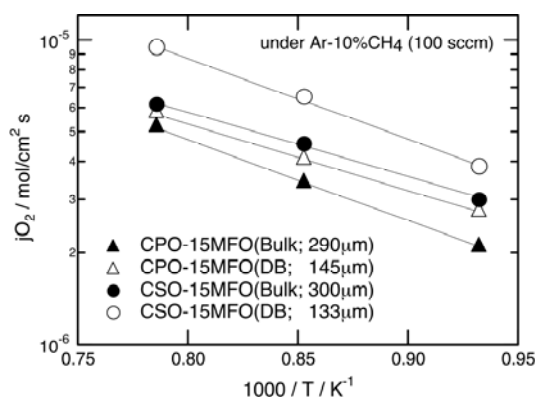


図 3.1.12: テープキャスト法により作製された膜の酸素透過特性

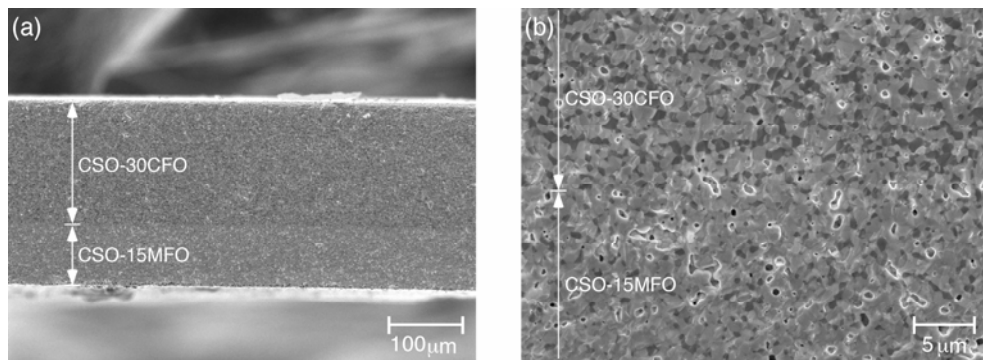


図 3.1.13: $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4 \times 2$ 層 / $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-30vol}\%\text{CoFe}_2\text{O}_4 \times 4$ 層からなる積層膜 (1300°C焼成後) の断面 SEM 像

透過速度向上の効果が十分に発揮されていない。さらなる透過速度の向上のためには表面律速を改善することが重要であり、その一つの方法として積層膜の作製を実施した。この積層膜においては、空気側に表面交換反応が良好な CoFe_2O_4 を第 2 相とした $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-30vol}\%\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を配置した。30vol% CoFe_2O_4 は 15vol% MnFe_2O_4 よりも高い透過速度を有するものの、メタン改質側で相分解がおこるため単体としては改質反応に利用できない透過膜である。

図 3.1.13 にグリーンシート状態で厚着され、同時焼成された $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4 \times 2$ 層 / $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-30vol}\%\text{CoFe}_2\text{O}_4 \times 4$ 層の積層膜の断面 SEM 像を示す。本積層膜においては割れや反り等の欠陥は確認されなかった。酸素透過速度は、 $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4 \times 5$ 層 / $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-30vol}\%\text{CoFe}_2\text{O}_4 \times 1$ 層からなる積層膜において、同等の膜厚を有する $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-15 vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ と比較して約 50% の向上が確認された。引き続き、このテープキャスト法により作製された膜にセパレータ等を接着し 1kW 級の部分酸化型改質器を試作した。

2.3 部分酸化型改質器の試作

複合型酸素透過性セラミックスは、ペロブスカイト型材料に比べて高い機械的強度と低い熱膨張係数を有する特徴がある。これらは改質器を試作する上で重要な因子である。 $(\text{Ce,Sm})\text{O}_2\text{-15vol}\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 複合体の熱膨張係数は上述の通り $11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 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)とほぼ同等である。従って、改質器の試作にあたり、SOFC 用に開発された材料がそのまま適用しうる。図 3.1.14 には、膜と熱膨張係数がほぼ一致する耐熱ステンレス材をガラスシールにより一体化した改質モジュール(外辺 6cm)、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示す。改質部のサイズはほぼ $6\text{cm} \times 6\text{cm} \times 6\text{cm}$ の立方体であり、このサイズで 1 kW の燃料電池が必要とする水素を製造しうる。

改質モジュール 1 枚当り 150 sccm のメタンを処理する能力が要求され、理論的には 75 sccm の純酸素に対応する $6.2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の酸素透過速度を発現する必要がある。表 3.1.2 には、改質モジュール 1 枚での改質特性を示す。改質特性は触媒の配置、流量等に依存するが、現在のところ、酸素透過速度としては $5.7 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ がメタン転換率 96%、CO 選択性 84%、 H_2 選択性 89% の条件下で得られている。このときの筐体温度(電気炉温度)は 780°C であるが、酸素透過速度から膜の平均温度は 900°C 近傍に達していると推察される。今後は、多積層化と燃料ガス流路の最適化設計や、起動性と長期安定性に関する評価が必要である。

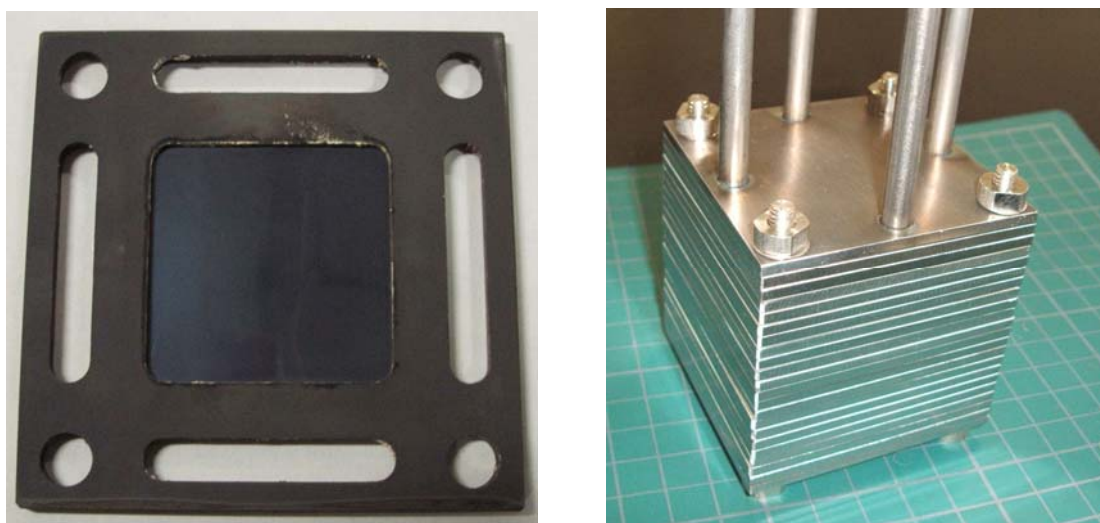


図 3.1.14: 耐熱ステンレスと一体化された酸素透過膜（6cm 角）と 20 枚のスタック

表 3.1.2: $\text{Ce,Sm} \text{O}_2$ -15vol% MnFe_2O_4 複合体改質モジュールの改質特性（有効面積: 9 cm^2 ）

試料 番号	ガス	流量 (sccm)	温度* ($^{\circ}\text{C}$)	空気 (sccm)	加湿	酸素透過速度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	CH_4 転換率 (%)	CO 選択性 (%)	H_2 選択性 (%)
031	CH_4	150	780	500	有	5.7	96	84	89

*筐体温度

(3) 研究成果の今後期待される効果

本研究グループでは、酸素イオン・電子混合導電性に基づき高い酸素透過特性を発現するセラミックス材料の開発と、膜モジュール及び改質器の試作を実施した。開発された新規材料は各々特徴を有するが、なかでもセリウム酸化物とスピネル型酸化物から構成される複合体型酸素透過性セラミックスは、 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ に達する高い酸素透過速度、構成材料となる耐熱ステンレスにマッチングする $11 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数、高い機械特性など応用に適した特性を有する。

この材料を用いて試作された改質器は耐熱ステンレスを構成材料とすることから、耐久性、コストにおいて優位性を示す。現在は数枚の膜での評価であるが、ガス流れの最適化によって所期の性能が発揮されると期待される。本システムは、天然ガス・都市ガスからの水素製造に着目して、改質対象ガスをメタンとしたが、作動条件によってはバイオガス等の他の炭化水素ガスや軽油等の液体燃料の改質にも適用しうる。現在のところ、化石燃料からの水素製造に関しては水蒸気改質法がほぼ完成された技術として認知されている。しかし、始動性、コンパクト化の観点からは、本研究プロジェクトで開発された酸素透過性セラミックスを利用した部分酸化法が新しい技術として注目される。実用化を目指す上で今後の課題は長期安定性の確保が挙げられる。また、酸素透過性セラミックス自身は高い酸素イオン・電子混合導電性を示すことから固体酸化物型燃料電池の高性能電極としての応用も期待されている。

3.2 酸素透過性セラミックス人工格子の作製と光学的手法による効率改善方法の提案 (東北大学工学研究科・酸素透過性セラミックスグループ (湯上グループ))

(1) 研究実施内容

メタンからの部分酸化法による水素製造プロセスにおいては、酸素透過性セラミックスの電気導電性の向上と表面での反応速度の改善が重要となっている。本研究では、代表的な酸素透過性セラミックスであるペロブスカイト型 LaSrFeO_3 系酸化物を中心に、薄膜化及び人工格子化が混合導電性に及ぼす影響について調べると共に、その場観察ラマン散乱分光法を用いて、酸素透過環境下での表面状態の変化と生成ガスの関連などを調べた。さらに、セラミックス表面近傍での反応速度の向上を目指して、メタンガスの共鳴励起による改質反応促進についての基礎研究を行った。主な研究実施項目は以下のとおりである。

- (a) Laser-MBE 装置による LSFO/LSCO 超格子の製作と構造及び導電性評価
- (b) ラマン散乱による混合導電性材料の構造と表面反応に関する研究
- (c) 回折格子理論に基づく共鳴励起によるメタン改質反応の促進

(2) 研究成果

2.1 Laser-MBE 装置による LSFO/LSCO 超格子の製作と構造及び導電性評価

メタン改質プロセスで酸素を効率よく供給するための高機能酸素透過性セラミックスには高いイオン伝導性と電子伝導性を有する、優れた混合導電性が求められる。本研究では、構造的な変化が混合導電性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として人工的な界面を有する超格子構造を構築し、構造変化と電気導電性の関係を調べた。

本研究では、ペロブスカイト型酸化物の混合導電体材料として知られている、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO)や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSFO)などの酸素透過性セラミックスを基本材料として、これらを交互に積層した人工超格子を作製した。図 3.2.1 に人工超格子の模式図を示す。LSCO の格子の大きさは LSFO と比較して約 2%ほど小さく、これらを積層するとその界面において図のように格子の大きさの違いのためにそれぞれの格子が変形する。このようにして、人工的に格子歪が導入された人工超格子を作製することができる。

人工超格子は高融点酸化物薄膜の作製に適したパルスレーザーデポジション(PLD)法を用いて作製した。PLD 用のターゲットとして、ペッチーニ法で作製した LSCO、LSFO 粉末をペレット状にプレス成型し、焼結したセラミックスを用いた。LSCO、LSFO の結晶性と配向性はレーザーアブレーションのパワー、酸素分圧、基板温度によって最適化され、layer-by-layer の膜の成長が RHEED 強度振動によって観測された。最適化された薄膜の作製条件は、酸素

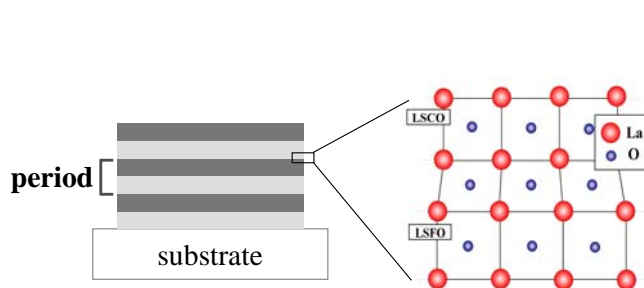


図 3.2.1: 人工超格子の模式図と界面での格子歪

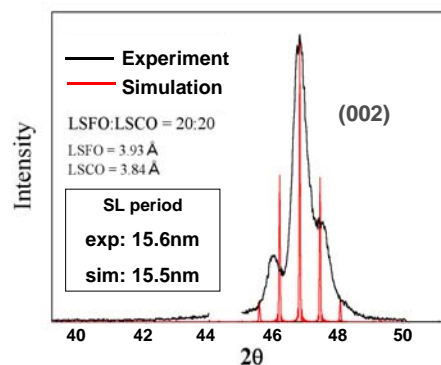


図 3.2.2: 人工超格子の(002)反射。実験とシミュレーションの比較

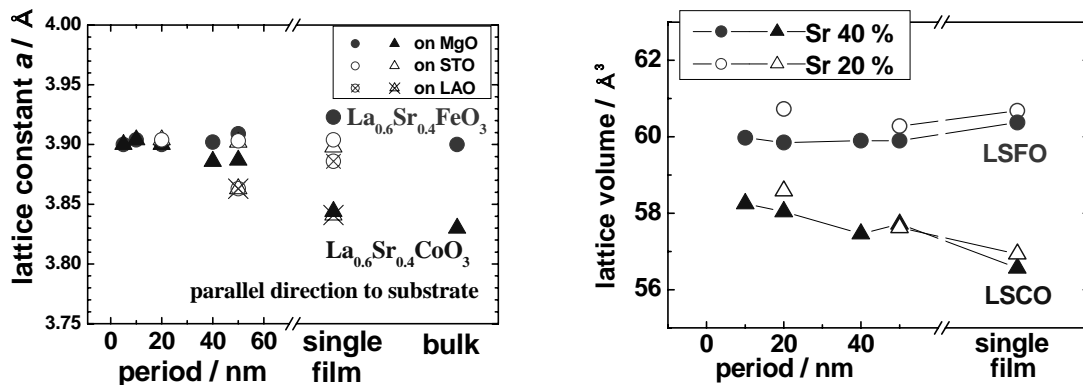


図 3.2.3： (左) X 線逆格子空間マッピングにより求めた基板面内方向の薄膜及び超格子の格子定数とバルクとの比較。(右) LSFO、LSCO の格子体積

分圧 $\sim 10^{-3}$ Torr、基板温度 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ である。図 3.2.2 に(001)MgO 単結晶基板上に作製された積層膜の(002)面の X 線回折スペクトルを示す。これは $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ と $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ をそれぞれの層の厚さを 1 : 1 とし、周期 15.6nm で積層したもので、回折角 47° 付近のメインピークとその両側に超格子構造に特有のサテライトピークが観測されている。一方、LSFO、LSCO が交互に積層された平坦な界面を有する超格子の X 線回折シミュレーション計算を行った。LSFO、LSCO をそれぞれ 20 格子ユニットずつ積層した周期 15.5nm の人工超格子の計算結果も図 3.2.2 に示している。実験結果と計算結果はよく一致し、目的の人工超格子が作製されていることが確かめられた。

薄膜のエピタキシーや格子歪の変化は基板の材料によっても影響を受けるため、本研究では(001)MgO の他に、結晶構造や格子定数の異なる単結晶基板を用いて人工超格子の構造を比較した。使用した基板は、ペロブスカイト型酸化物で格子定数の異なる(001)SrTiO₃ (STO), (012)LaAlO₃ (LAO)である。X 線解析で得られた LSFO、LSCO の面内の格子定数を図 3.2.3 (左図) に示す。面内方向でそれぞれ大きさの異なる格子と揃って成長するため、界面に平行な面内方向で格子の長さが変化し歪が導入されていることがわかる。また、単層薄膜でもバルクと異なる格子定数を持つことがわかる。特にエピタキシー性の良い薄膜が作製できた STO 基板上で顕著で、LSCO 単層膜でも面内方向で STO と近い格子定数となっていることがわかる。エピタキシーに依存して格子定数の変化の割合が異なるが、人工超格子になるといずれの基板でも格子定数は面内方向で LSFO のバルクの値に近づき、周期が短くなるに連れて LSFO、LSCO の値はほぼ一致することがわかった。また、LSCO の垂直方向の格子定数は人工超格子では単層膜よりも僅かに縮んでいた。LSFO、LSCO を正方晶とみなした場合の格子体積を図 3.2.3(右図)に示すが、明らかに LSCO 層では Sr 濃度に依らず人工超格子でその周期が短くなると格子体積が増加することがわかる。これは酸素欠陥濃度の増加による LSCO の格子膨張は LSFO との格子ミスマッチを緩和する効果を有することから、短周期においてはより多くの欠陥が安定化されているためと考えられる。

作製された人工超格子の面内方向 (界面に平行な方向) の電気伝導性を DC4 端子法により測定した。電気伝導度測定は格子定数の超格子周期依存性が大きいことを考慮して、(001)MgO 基板上に作製された人工超格子で行った。図 3.2.4 に異なる周期の人工超格子の電気伝導度を示す。積層周期が比較的長いと電気伝導度は高く LSCO に近い傾向を示すが、超格子周期が 10nm と短くなると活性化エネルギーが大きくなり、超格子周期による明確な違いが観測された。周期が比較的長い場合はホール伝導性の高い LSCO に近い傾向を示すが、周期が短くなり歪が大きくなると活性化エネルギーが増加する。この変化は明らかに

超格子構造による構造的な変化に依るものと考えられる。すなわち、LSCO層は人工超格子においては酸素欠陥濃度が高く、格子膨張によってCo-O距離が増大する。これはバルクのSrドープ量がより小さい場合や低酸素分圧での挙動と同様であり、この時O 2pとCo 3dのバンドの重なりがほとんど無くなり絶縁体的になる。この状態は周期の短い人工超格子ほど顕著である。従って、人工超格子のLSCO層では高い濃度の酸素欠陥が安定に存在する状態が実現され、バルク結晶では金属的な電気導電性を示すSrドープ量の組成でも半導体～絶縁体的な挙動を示すものと考えられる。

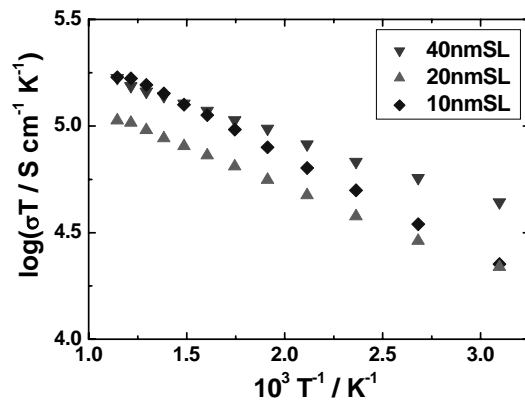


図 3.2.4 : 人工超格子の電気伝導度 (in O₂)

一方、表面層の影響を調べるため、同じ周期の人工超格子で最表面をLSCO、LSFOとした場合の電気伝導度の雰囲気に対する応答を調べた。図 3.2.5 に周期が 10nm, 40nm の人工超格子を Ar 中で十分長い時間一定温度に保持した後、雰囲気を O₂ に切り替えた後の電気伝導度を初期値で規格化した値を示す。十分長い時間が経過すると、図に示すように周期に依存する値に近づくが、これは最表面層には依存しない。しかし、LSCO が最表面の人工超格子は周期に依存せず、LSFO が最表面のものよりも雰囲気の交換に対する応答が速いことがわかる。

LSCO 中の Co の価数変化を調べるために、X 線吸収 (XAS) スペクトルの測定を行った。図 3.2.6 に LSFO/LSCO 人工超格子の界面近傍及び LSCO 薄膜の Co2p-XAS スペクトルを示す。標準試料との比較により LSCO 中の Co は 3 価であるのに対して、人工超格子中では 2 価の状態が混ざっていることが判明した。更に、人工超格子の界面付近で LSFO 層から LSCO 層へ電子が移動していることが示唆された。人工超格子化によるこのような Co の価数の変化は酸素欠損量の増加に伴う格子膨張の挙動と一致している。

以下に、LSCO-LSFO 人工超格子の結果についてまとめる。PLD 法を用いて LSCO-LSFO を交互に積層し、格子歪を導入した人工超格子を作製した。作製された薄膜・超格子は基板の結晶軸に揃ってエピタキシャルに成長し、面内方向でそれぞれ大きさの異なる格子と揃って成長するため、界面に平行/垂直な方向で格子の長さが変化し歪が導入される。LSCO

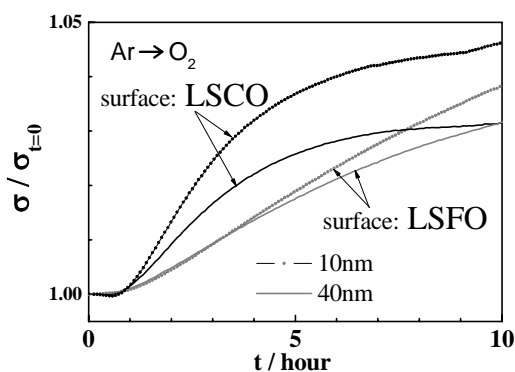


図 3.2.5 : 雰囲気を切り替えた時の人工格子の電気伝導度(500°C)の変化 (Ar→O₂)

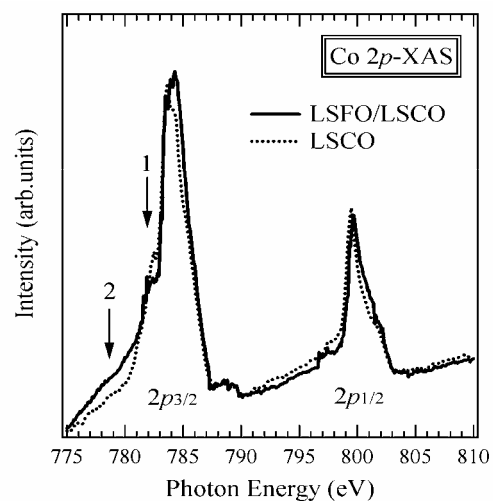


図 3.2.6 : 人工超格子、LSCO 薄膜の Co2p-XAS

層では人工超格子でその周期が短くなると格子体積が増加することがわかった。LSFOと比較して、LSCOの方が酸素欠陥が生じやすく格子が変形した状態が安定となり、人工超格子中で大きな格子膨張が生じたものと考えられる。一方、XASスペクトルから、人工超格子ではCoが2価よりの状態を取り、界面付近でLSFO層からLSCO層へ電子が移動していることが示唆された。観測された伝導度は主にLSCO層のホール伝導の寄与によるものと考えられた。また、人工超格子の伝導度と活性化エネルギーと伝導度の絶対値は超格子周期に依存することがわかった。LSCO層は薄膜・人工超格子においては酸素欠陥濃度が高く、格子膨張によってCo-O距離が増大するためにO 2pとCo 3dのバンドの重なりがほとんど無くなり絶縁体的になると考えられる。

2.2 ラマン散乱による混合導電性材料の構造と表面反応に関する研究

高性能酸素透過性セラミクス膜を用いたメタン改質プロセスにおいてはその表面反応機構や高い化学ポテンシャル勾配中における化学的安定性に注目が集まり多くの研究がなされているが、その表面反応機構を直接的に観察した例は無い。本研究ではIn-situで測定が可能なラマン散乱分光法を用いて改質ガス側の表面反応機構及び膜の化学的安定性について研究を行った。改質ガス側表面における反応機構はメタンの転換率、選択性に影響を与える重要なプロセスである。本研究では標準的な混合導電性酸化物である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFCO)と高村 Gr.より提供された $(\text{Ce,Gd})\text{O}_2\text{-15\%MnFe}_2\text{O}_4$ 複合体(GDC-15MFO)を用いメタン改質環境下におけるIn-situラマン散乱分光計測を行い表面反応機構についての知見を得た。試験条件は温度 800 度、改質ガス側、空気側雰囲気はそれぞれ 100%メタンと空気とした。

図 3.2.7 は LSFCO 薄膜のメタン改質プロセス中に表面に析出したカーボンの CCD 画像とラマンスペクトルを示す。黒色部はラマンスペクトルよりグラファイトである事が確認された。析出したカーボンは数時間後消滅した、これは薄膜内部から供給される酸素により燃焼した為だと考えられる。通常の部分酸化反応において触媒上に析出する炭素はグラファイトとアモルファスカーボンの混合物であり表面における炭素析出過程は触媒上と異なる事がわかる。

GDC-15MFO は GDC と MnFe_2O_4 の複合体である為、そのラマンスペクトルには 450cm^{-1} 付近に CeO_2 の F_{2g} 振動モードに起因するピークが現れる。そのピーク位置や形状は CeO_2 の欠陥構造に大きく影響を受け、欠陥構造は酸素分圧により変化する。図 3.2.8 に各酸素分圧における F_{2g} によるピークの位置及び半値幅と改質ガス側雰囲気が 100%メタンで GDC-15MFO 薄膜を用いたメタン改質プロセス中における改質ガス側表面のラマンスペクトルに現れた F_{2g} によるピークの位置及び半値幅を示す。メタン改質プロセスにおけるピーク位置及び半値幅は酸素分圧が $\text{P}(\text{O}_2)=10^{-17}\text{atm}$ 及び 10^{-21}atm の中間に位置し、GDC-15MFO

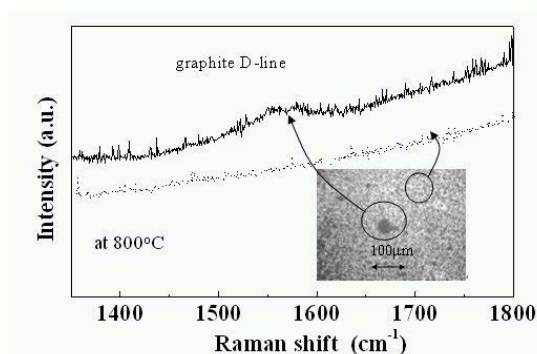


図 3.2.7: LSFCO 薄膜改質ガス側のラマンスペクトル及び CCD 画像

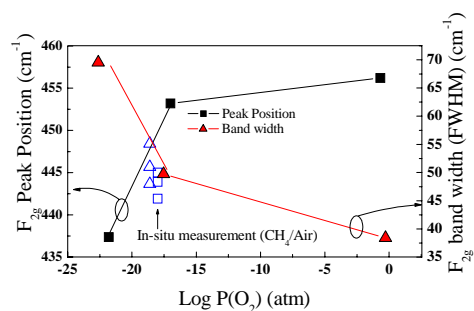


図 3.2.8: 各酸素分圧及びメタン改質プロセス中のピーク位置及び半値幅

表面近傍の酸素ポテンシャルがその中間である事を示唆している。この酸素ポテンシャルは改質ガスから考えられる酸素分圧より大きく、酸素透過膜を透過する酸素により改質ガス側表面の実効的な酸素分圧が上昇しているという LSCFO 等の研究において提唱されていた推論を裏付けている。

さらに、酸素透過膜を用いたメタン改質プロセスにおいては改質ガス側と空気側の酸素分圧勾配が非常に大きく実作動環境下における安定性が非常に大きな問題となる。しかし実際の作動雰囲気における構造安定性について詳細な計測を行った例は少ない。そこで $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 混合導電体を酸素透過膜として実作動雰囲気下でかつ表面反応律速な状態における化学的安定性をラマン散乱分光法、XRD、SEM 等を用いて計測した。

メタン改質実験終了後、試料を計測したところ改質ガス側(メタン濃度 1%, 25.6%, 100%)、空気側表面で $\text{SrO}, \text{CoFe}_2\text{O}_4$ が成長し空気側表面で A サイトカチオン量が増加した。又、改質ガス側雰囲気はメタン 100%、25.6% の試料においては改質ガス側表面の挙動は同じであるが、空気側表面に顕著な形状変化が観測された。図 3.2.9 に改質ガス側雰囲気が 25.6% で実験を行った試料の空気側断面の SEM 画像と断面位置によるラマンスペクトルの変化を示す。Air 側表面(+10 μm) のラマンスペクトルは CoFe_2O_4 に特有の 3 本のピークを示しているが、その内部では空気側に最大で 90 μm 成長している成長層、薄膜内部の変質層と異なるラマンスペクトルを示し、又、EDX による組成分析は A サイトカチオンと B サイトカチオンが成長層においては完全に分離していること、変質層では A サイトカチオンの量が相対的に増加している事から、膜内部では高い化学ポテンシャル勾配により分解が起こったものと考えられる。ペロブスカイト型の酸化物では A サイトと B サイトカチオンの拡散速度が違う事が一般的に知られており、本研究における組成の分離もそれが原因であると考えられる。多くのペロブスカイト型混合導電体 ($\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$) でも顕著な分解は報告されていないが、メタン改質実験により表面の A, B サイトカチオンの比率が変化する事が報告されており、これらの物質も高い化学ポテンシャル勾配下においては空気側で分解を起こすものと考えられる。以上より、メタン改質プロセス中に *In-situ* ラマン散乱分光計測を行うことにより、改質ガス側表面における炭素析出過程および表面の酸素ポテンシャルに関する知見を得ることができ、特に表面の酸素ポテンシャルが空気側より供給される酸素により上昇している事が直接的に確認できた。又、表面反応律速状態で高い酸素ポテンシャル勾配が薄膜にかかった場合、A、B サイトカチオンの拡散速度の違いにより分解する事が判った。

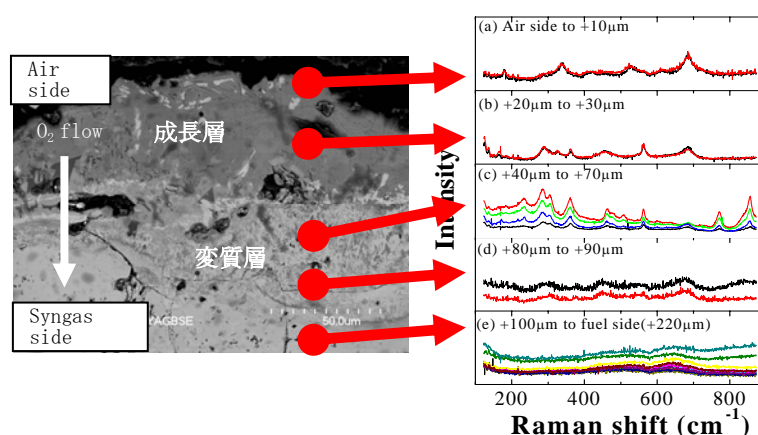


図 3.2.9: メタン改質後試料断面の深さ方向ラマンスペクトル

2.3 共鳴励起によるメタン改質反応の促進

表面に光の波長程度の周期的な微細構造（回折格子）を作製すると、光反射などの光学特性が制御できる。これは物質表面の誘電率の空間変調と光の波動ベクトルとのマッチングにより、周期構造と共鳴する波長で光子エネルギーが物質に伝達され、光吸収が生じることによる効果、及び表面におけるマイクロキャビティ効果と考えられている。本グループでは、ナノ加工技術を用いて高融点金属などの種々の物質に回折格子を作製し、この技術の新しい応用の一つとしてメタン水蒸気改質への適用を行っている。メタンや水蒸気といったふく射性ガスは特定の波長帯で強くふく射光を吸収するという性質を持つので、特定の波長帯で強い放射率を持つような熱放射素子を作製し 2 つの波長帯を同調させることが可能であれば、振動エネルギー準位を励起させることによる化学反応の促進が期待される。燃料電池のための水素製造ルートとしてメタン改質技術は重要であり、特に、S O F C の内部改質効率の向上や安定性は今後益々重要となってくると考えられる。水蒸気改質反応は主に次の 2 式によって表される。



水蒸気改質法は工業的に 700°C 以上の高温で行われるため、このような高温下ではふく射による熱伝達の割合が高くなる。このような化学反応系において熱ふく射スペクトルを分子振動準位に同調させることによって水蒸気改質の効率を高めるのが本研究の目的である。

周期的な表面微細構造により波長選択的な吸収特性が得られる現象は、周期構造により誘起される表面プラズモンによる吸収やキャビティ構造による定在波モードの吸収などで説明されているが、材料物性も関係してくる複雑な事象であるため定量的な説明はまだ為されておらず、解析的に特性を評価することは困難である。

そこで本研究では、Maxwell 方程式の厳密解法である Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA) 法に基づく数値解析によって表面にサブミクロン周期構造を持つ材料の光学特性を評価した。RCWA 法では材料の誘電率分布をフーリエ級数展開により表現するため、任意の周期構造の解析が可能である。幾何形状及び材料の光学定数（複素屈折率）を入力し、Maxwell 方程式を厳密に解くことにより入射波の応答を求めることができる。解析精度は考慮する回折次数の数に依存する。本研究では 2 次元周期構造が解析対象であるが、x、y 方向にそれぞれ ±7 次まで、合計で 225 個の回折波を考慮して計算を行い、解が十分収束することを確認した。計算モデルを図 3.2.10 に示す。簡単のために、表面に矩形キャビティの 2 次元配列を有する Pt/Si に関してのみ計算を行い、構造の周期 Λ 、開口 a 、深さ d 、入射角 θ をパラメータとして吸収特性を求めた。入射波は直線偏向の平面波であり、偏向角 ψ は 45°、方位角 ϕ は 0° で固定とした。Si と Pt の光学定数は文献値を用いた。

図 3.2.11 に周期と開口を固定して、深さを変化させた時の計算結果を示す。深さが浅いときには周期と同じ長さの波長に幅の狭い放射率のピークが現れるが、深さを深くするにつれ、周期より 1 μm 程度長波長側に放射率のピークが現れた。また、ある程度深さが深くなると放射スペクトルにあまり変化が見られなくなる。穴の深さに関係なく 2.0 μm 付近にピークが確認できるが、これは表面の周期構造と光との共鳴現象により、このように周期と同程度の波長で放射率の増加が見られるものと考えられる。一方、周期より 1 μm 程度長波長側に現れる放射率のピークは、キャビティの深さに依存して変化しているので、キャビティ内の定在波により放射率が増加しているものと考えられる。また、メタンと水蒸気的光吸収スペクトルは波長 2~4 μm の間に分布しているため、選択エミッタの放射スペクトルはある程度の広がりを持っていての方が良いと考えられるので、図よりキャビティの深さは

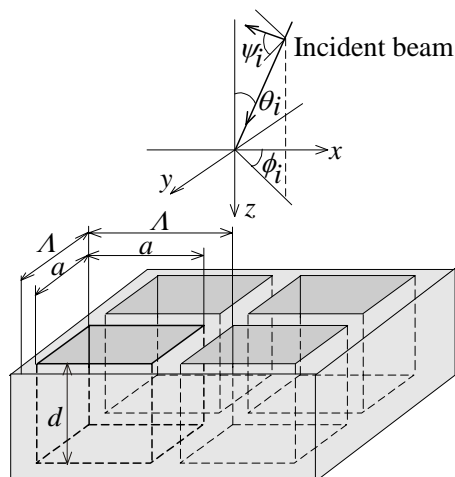


図 3.2.10: RCWA 計算モデル

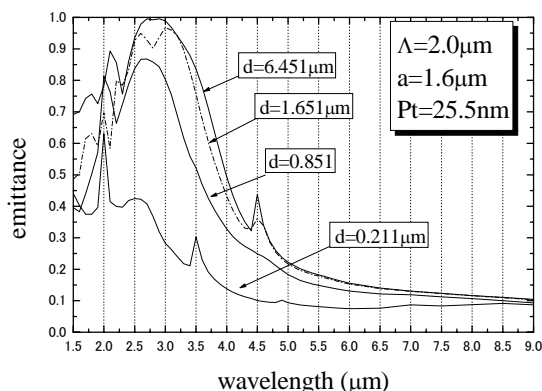


図 3.2.11: RCWA 計算結果

$d/\Lambda=0.8$ 程度であれば良いと予想される。

本研究では半導体微細加工技術を用い、Si ウェハ上に光の波長と同程度の大きさの矩形キャビティを 2 次元に配列し、表面に Pt をコーティングした選択エミッタを作成した。以下選択エミッタを

選択エミッタ No. 1 . . . L=2.6 μ m, a=2.3 μ m, d=1.9 μ m

選択エミッタ No. 2 . . . L=3.5 μ m, a=2.8 μ m, d=0.6 μ m

とする。(L: 周期, a: 開口, d: 深さ)

図 3.2.12 に選択エミッタ 2 の表面の SEM 写真、図 3.2.13 に本研究で作製した選択エミッタと表面に微細加工を施していないフラットなエミッタの放射スペクトル、及び実験に係る気体の吸収スペクトルを示す。本研究ではこれらのエミッタを用いて気体を加熱することで改質実験を行い、選択熱ふく射が反応に与える影響を評価した。

実験装置の概要を図 3.2.14 に示す。セル内部の詳しい構造は図 3.2.15 に示す。ヒーターによりエミッタを加熱することによって気体の加熱を行う。熱伝導の影響を抑制し、気体が直接エミッタに触れるのを防ぐためにサファイア光学ウインドウ(厚さ 1mm 直径 38.1 mm)をステンレスの円盤上にのせた。また、上面には熱ふく射光を反射させるため Au ミラーがとりつけてある。ガスクロマトグラフを用いてガス成分の分析を行い反応の定量的な評価を行った。

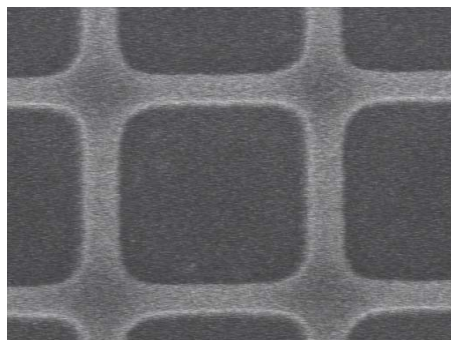


図 3.2.12: 波長選択放射材料の走査電子顕微鏡像

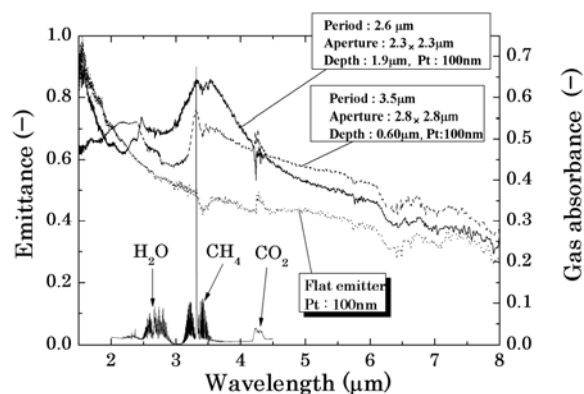


図 3.2.13: 熱ふく射性ガスの光吸収スペクトルと波長選択性熱放射スペクトル

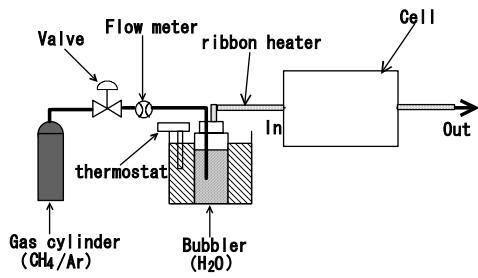
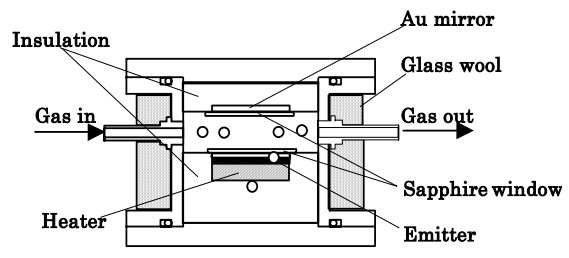


図 3.2.14: 改質実験装置のブロック図



○: Thermo couple

図 3.2.15: 波長選択熱放射による加熱チャンバー

放射スペクトル形状が水素生成量にどのような影響を与えるかを調べるため、表面微細構造が異なる 2 種類の選択エミッタとフラットエミッタを用いた場合の水素生成量の温度依存性を比較した。結果を図 3.2.16 に示す。選択エミッタを用いた場合とフラットエミッタを用いた場合では、選択エミッタを用いた場合の方が水素生成量の多いことがわかる。このことから選択熱放射が水蒸気改質反応を促進させている可能性があると考えられる。また、2 種類の波長選択性熱放射材料において水蒸気とメタンの光吸収領域に対応する $1.5 \mu\text{m} \sim 6.0 \mu\text{m}$ の範囲で放射エネルギーを積分して、水素生成量の放射エネルギー依存性を比較したところ、タイプ 1 のエミッタからの放射エネルギーが若干大きいことが分かった。この結果は、図 3.2.16 においてタイプ 1 の方が水素生成量が大きいことと関係していると考えられる。

化学反応式の平衡定数から、平衡状態での CH_4 転化率を計算し、実験結果から得られた CH_4 の転化率と比較した。その結果を図 3.2.17 に示す。ガス温度が 250°C 以上の領域において、選択エミッタを用いた場合、平衡状態に比べ転化率が 2 倍近く大きいことがわかる。一方、フラットエミッタを用いた場合、平衡状態に比べ転化率が低いことがわかる。本実験では、エミッタ表面の温度は 700°C 程度であり、ガス温度より高温状態の熱ふく射がエミッタから射出されていると考えられる。選択エミッタは $3.3 \mu\text{m}$ 付近において高い放射率を持つため、高温ふく射の影響が大きいと考えられる。分子の平均自由時間と励起状態の寿命との関係から、熱ふく射により高い振動準位に励起されたメタン分子は、基底状態に緩和する前に水分子と衝突していると考えられることから、ふく射励起により高振動エネルギー状態のメタン分子の存在が、反応促進に大きな寄与をしていると考えている。

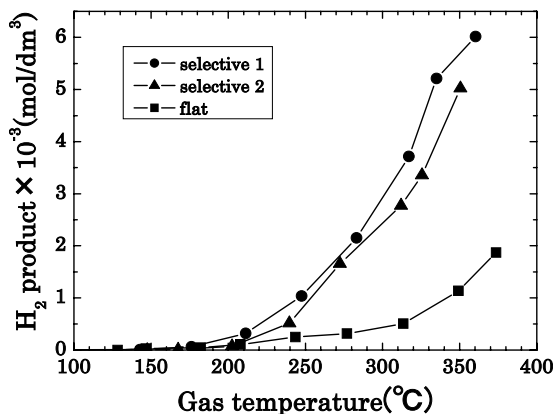


図 3.2.16: 表面構造が異なる熱放射材料を用いたときの水素生成量

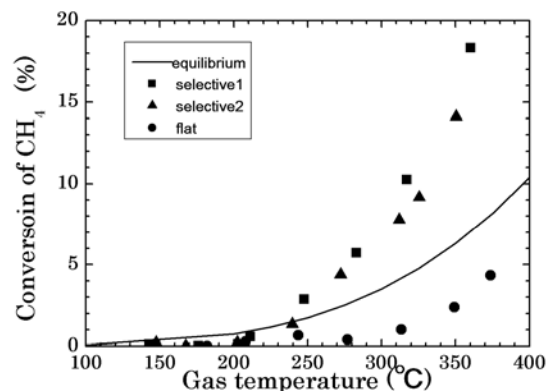


図 3.2.17: メタン転換率の温度依存性。実線は熱平衡状態下での計算値

以上より、回折格子光学を基本とした表面微細加工エミッタにより熱放射の波長を分子振動による光吸収帯に同調させることが可能であり、メタン水蒸気改質反応が最大で 5 倍以上促進されることが見出された。

(3) 研究成果の今後期待される効果

本研究グループでは、Laser-MBE 装置による LSF0/LSCO 超格子の製作と構造及び導電性評価、ラマン散乱による混合導電性材料の構造と表面反応に関する研究、共鳴励起によるメタン改質反応の促進に取り組んだ。酸素透過性セラミックスの超格子作製においては、酸素イオン導電性の向上は認められなかったが、最表面層が Co 基材料(LSCO) である場合に高い酸素交換反応を示したことは、酸素透過性セラミックスの酸素透過速度に及ぼす表面状態の重要性を物語る。今回開発された酸素透過性セラミックスの超格子作製とその評価技術は、固体中のイオン輸送を研究するためのモデル物質の作製に今後応用しうる。また、ラマン散乱を用いた部分酸化反応中の炭素析出に関するその場観察は、既存の水蒸気改質や炭酸ガス改質等における触媒の反応機構解明にも寄与しうる。

本研究グループで得られた最大の成果は、回折格子光学を基本とした表面微細加工選択熱放射材料の創製と、その作動原理の確認である。選択熱放射による水素収率の向上では非平衡状態での過渡反応が大きな寄与をしている可能性があることがわかった。この技術はコンパクトで低温動作可能な高効率改質器の開発に寄与でき、燃料電池の普及など水素エネルギーシステムの構築に寄与できると考えている。また、現在は表面微細加工エミッタを作製するために半導体プロセス特有の設備を必要とするが、陽極酸化などの湿式プロセスで任意の構造を作製することが可能となれば既存の大型化学反応装置への適用も期待される。

3.3 高温プロトン導電体を用いた水素ポンプの開発

(九州大学工学研究院・水素ポンプグループ)

(1) 研究実施内容

家庭用燃料電池に用いることのできる高純度水素を天然ガスから製造する技術の開発を目的とする本研究プロジェクトの中で、水素ポンプグループは天然ガスを改質したガスから水素を分離するプロセスについて検討を行った。水素分離の手法として高温型プロトン導電体を用いた電気化学的水素ポンプを用い、水素のみを効率よく分離する技術の開発に取り組んだ。

高温型プロトン導電体は、数百°Cの高温でプロトン導電性を示すセラミックスである。典型的にはペロブスカイト型構造を有する酸化物であり、 ABO_3 の化学組成を有する。4 価の B サイトカチオンの一部が 3 価のカチオンで置き換えられることにより生じる酸化物イオン空孔に雰囲気中の水蒸気を取り込まれてプロトン導電性を発現する。プロトン導電体は、水素のイオンであるプロトンに電荷担体として有するので、水素の関わる様々なプロセスに応用することが可能である。本研究で用いる水素ポンプは、模式的に図 3.3.1 に示すように(1)式および(2)式の電極反応により水素を電気化学的に輸送する。

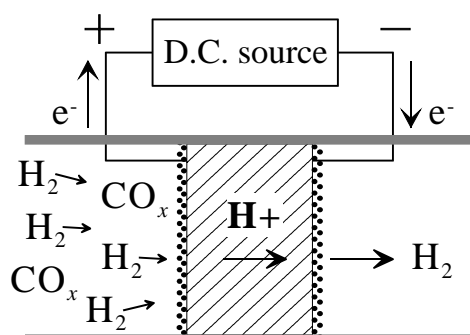
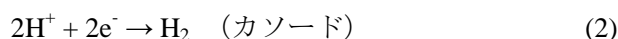
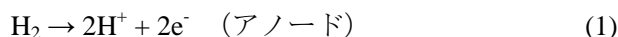


図 3.3.1: 水素ポンプによる水素分離



この原理に従えば、プロトン導電体を隔壁とした電気化学セルに電流を流すと、水素のみがプロトンの形態でアノード室からカソード室へと移動する。水素はファラデーの法則に従って流した電流に見合った量だけ輸送される。プロトン導電体は緻密なセラミック膜であるから、水素以外のガスはこれを透過しない。したがって、一段の操作により水素を選択的に分離することができる。また、水素ポンプは水素を電気化学的に汲み上げるので、水素を濃縮することができる。例えば、水素ポンプを 800°C で作動させた場合に H_2/CO 比が 2 の合成ガスから純水素を可逆に分離するのに必要な電圧はおよそ 20 mV であり、さらに約 100 mV を印加すれば分離した水素を 10 気圧に加圧することができる。このように高温型プロトン導電体を用いた水素ポンプは、水素分離に適用する際に様々な利点を有する。これを天然ガスからの水素製造に適用し、効率のよい水素分離技術を確立することが本研究の目的である。水素分離に要求される性能として最も重要なのはエネルギー効率である。先に述べたように、0.67 気圧の水素を 1 気圧に昇圧するのに必要な電圧は約 20 mV であるが、実際には(1)式および(2)式に示した電極反応を進行させるために余分の電圧の印加が必要である。また、電解質中のプロトンに電場を動かすためには電場が必要であり、そのため電解質にも電圧をかけなければならない。これらの余分に加えなければならない電圧は過電圧と呼ばれ、過電圧によって消費される電力は熱となって散逸する。

従って、エネルギー効率を高くするためには、活性の高い電極と導電率の高い電解質を組み合わせることにより過電圧を低減することが必要である。また、水素ポンプにどれだけ大きな電流を流すことができるかも水素ポンプの重要な性能の一つである。水素の輸送量は原理的にはファラデーの法則に従うはずであるが、実際にはいくつかの要因から、水

素ポンプに送ることのできる電流の密度には限界がある。たくさんの電流が流せるほど電極面積を減らすことができ、装置を小型化することができるので、電流とともに増大する過電圧が適切な範囲内で電流値を増やせることが重要である。一方、水素ポンプが安定に作動するためには作動条件における材料の熱力学的安定性が不可欠である。特にプロトン導電体の場合には、構成元素に塩基性の高いものを選ぶほどプロトン導電性が高くなる傾向があるが、それは同時に改質ガス中に存在する炭酸ガスとの反応性による性能の劣化につながるため、化学的な安定性が確保されなければならない。以上の①過電圧の低減によるエネルギー効率の向上、②大電流密度化、③材料の化学的安定性の確保を研究課題とし、これらのすべてを同時に満足させる電極-電解質の組み合わせについて検討を行った。

(2) 研究成果

2.1 実験条件

以下に示す実験結果や考察について、試料調製および水素のポンプ試験に共通する実験条件を記す。本研究で用いた高温型プロトン導電体の化学組成は一般式として $AB_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ で表すことができる。典型的な構成元素として、AにはBaもしくはSrを、BにはCeかZrを選択した。Mはドーパントであり、本研究では主にYやYbを用いた。 α は酸素の非化学量論量である。プロトン導電体試料は固相反応法により調製した。アルカリ土類金属には炭酸塩を、その他の金属には酸化物を原料に使い、湿式混合後に空気中で1200~1400°Cで焼、ボールミルによる湿式粉碎と真空乾燥を経て、1550~1700°Cで焼結させ、緻密な試料を得た。水素ポンプの試験には、得られた試料を直径13~14 mm、厚さ0.5 mmのディスク状に加工し、アノード、カソードおよび参照電極を取り付けて用いた。図3.3.2に示す電気化学セルを構成して水素ポンプの特性を評価した。アノード側（水素吸引極側）には水素を、カソード側（水素発生局側）にはスイープガスとしてアルゴンもしくはアルゴン希釈1%水素を通常30 mL/minで流し、直流を通电した。これらのガスは水蒸気により湿潤させたがその理由は後述する。なお、改質ガスを想定して一酸化炭素と水素の混合ガスもアノードガスに用いた。カソードでの水素発生速度はガスクロマトグラフィーにより定量した。また、出口ガス中の水蒸気分圧の変化を鏡面冷却式露点計により測定した。電流-電圧特性および過電圧特性は電流遮断法により測定した。

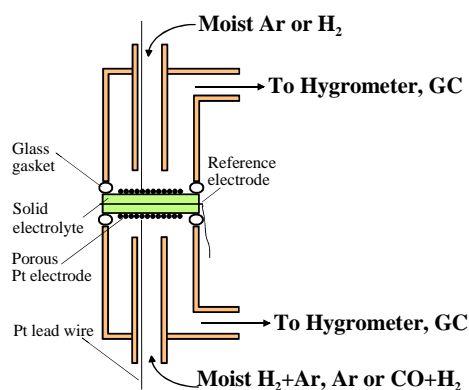


図 3.3.2: プロトン導電体を電解質とした電気化学セルの模式図

2.2 ストロンチウムセレート系電解質を用いた水素ポンプの大電流密度化

図3.3.1から判るように、水素ポンプが作動するときには、電解質であるプロトン導電体はアノードおよびカソードのどちらの側でも水素を含む還元的な雰囲気さらされる。一般に高温型プロトン導電体の湿潤水素雰囲気における電子の輸率は極めて小さい。したがってこれを用いた水素ポンプは、電流効率が1であるという特長をもち、原理的にはファラデーの法則に従って電流に見合った水素がカソードで発生する。しかし実際には条件により、100 mA/cm²に満たない比較的小さい電流密度で電流効率が1を下回り始めることが実験的に観察される。そこで、比較的高いプロトン導電率を持つ典型的な高温型プロトン導電体であるSrCeO₃系電解質を用い、水素ポンプにおける電流効率の低下現象について検討した。電極には多孔質白金を用いた。カソード室にスイープガスとして導入するアルゴ

ンガス中の水蒸気分圧を変化させたときの水素発生速度を電流密度に対してプロットしたのが図 3.3.3 (左) である。アノードガスは純水素、作動温度は 800°C である。従来の実験条件ではスイープガスは乾燥されており、図中の Dry のプロットでは 60 mA/cm² で水素発生が頭打ちとなった。これに対して、アルゴンガスを湿潤させた場合は 500 mA/cm² 以上の大きな電流密度まで水素がポンプできているのがわかる。このときのカソード出口ガスは通電量とともに乾燥していくことが分かった。

以上の実験結果は電流効率の低下現象がカソード室の酸素分圧低下による還元電子の発生によって生じていることを示唆する。すなわち、通電に伴うカソードでの水蒸気の消費はプロトンに加えて酸化物イオンが導電し、以下の電極反応を生じることで説明できる。



(2)式のプロトン輸送による水素発生と(4)式の酸化物イオン輸送による水素発生は、カソード質での水蒸気の消費の有無で区別される。カソードでの水蒸気の消費速度から見積もった酸化物イオンの輸率は 0.1 であり、90%の電流はプロトンにより運ばれていた。しかしこのように小さな割合であっても、酸化物イオンによる電極反応(4)にもなってカソード室の水蒸気が枯渇することで平衡酸素分圧が低下した結果、電解質が還元されて電子電流が生じると考えられる。したがって、水蒸気を送るなどの方法でカソード室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大電流密度で行えることが明らかとなった。

上記の実験における端子電圧 (■、●、▲) を図 3.3.3 (右) に示す。500 mA/cm² の電流密度においては約 3.5 V の印加が必要であったが、電極反応による過電圧は、端子電圧から電解質抵抗による過電圧を差し引いたもの (図中の□、○、△) にほぼ等しく、高電流密度においても数十 mV しかない。つまり、過電圧のほとんどは電解質のオーム抵抗による。本実験系では電解質に SrCeO₃ 系、電極に多孔質白金を用いているが、この組み合わせでは電極過電圧は非常に小さいということも明らかとなった。

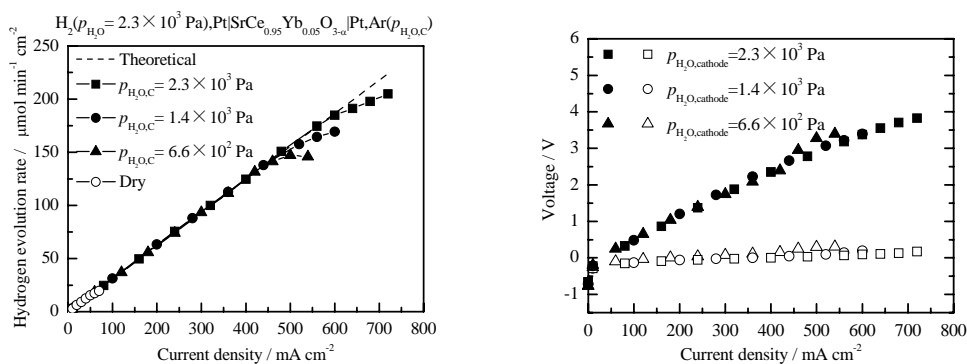
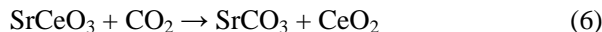


図 3.3.3: 水素ポンプにおける水素発生速度 (左) および過電圧特性 (右) ■、●、▲ : 端子電圧 ; □、○、△ : 電極反応過電圧

2.3 炭酸ガスに安定な電解質材料の探索

SrCeO₃ 系電解質を用いて良好な水素ポンプ特性が得られたことから、この系での合成ガスからの水素分離を試みた。カソードでの水素発生速度およびアノード出口ガス組成の電流密度依存性を図 3.3.4 に示す。両図から分かるように、電流に見合った量の水素の移動が見られた。しかし、過電圧およびプロトン/酸化物イオン輸率が安定しなかったことから、100 mA/cm² の低電流密度での試験を行った。結果が図 3.3.5 である。経時的なアノード過電圧の増大およびプロトン輸率の低下が観測された。この結果は、アノード界面における電

解質の分解を示している。すなわち、アノードガスとして用いた合成ガスは、電解質の還元を防ぐために水蒸気で加湿されており、以下の反応によりアノードガス中に CO_2 が生成し、これにより電解質の分解を生じる。



この反応は図 3.3.4(右)でも電流密度の増大に伴う CO_2 濃度の増加として観測されており、さらに図 3.3.6 (左) に示した水素分離試験後や CO_2 処理後の XRD パターンからも(6)式による SrCO_3 と CeO_2 の生成が明らかである。以上より合成ガスからの水素分離には SrCeO_3 系は適用できず、より化学的に安定な電解質を用いなければならないことが分かる。高温型プロトン導電体は B サイトを Ce としたセレートと Zr を用いたジルコネートに大別される。一般にセレート系電解質は導電率が高いが、化学的安定性と機械的強度に劣る。これに対して、ジルコネート系電解質は導電率ではセレートに及ばないが安定性と強度に優れるという特長を持つ。B サイトに Zr を導入することは電解質の抵抗の増大につながるが、機械的強度が高いため電解質を薄くすることができる。そこで、これまでに CO_2 に対する安定性が報告されている BaCeO_3 - BaZrO_3 固溶系および B サイトに Ce を含まない SrZrO_3 系電解質について CO_2 に対する安定性と水素分離特性について検討した。

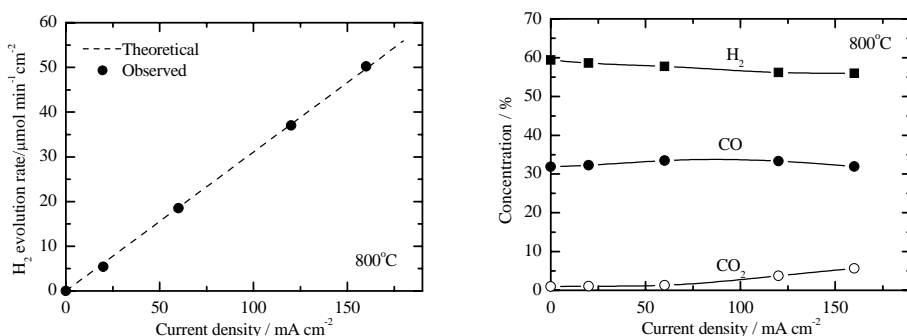


図 3.3.4: H_2 - CO 混合ガスからの水素分離試験時のカソードでの水素発生速度 (左) 及びアノード出口ガス組成 (右) の電流密度依存性: 電解質= $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 、作動温度: 800°C 、アノード= $64\%\text{H}_2+32\%\text{CO}$ (5ml/min)、カソード= Ar (60ml/min) とともに 18°C H_2O で湿潤

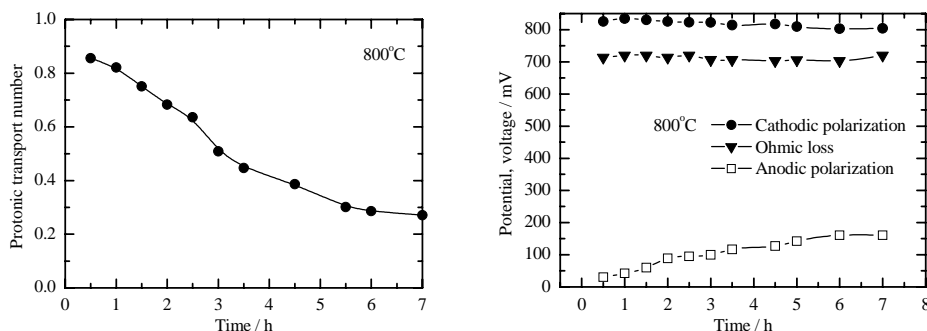


図 3.3.5: H_2 - CO 混合ガスからの水素分離試験において定電流密度 100 mA/cm^2 時のプロトン輸率及び分極とオーム損の経時変化: 電解質= $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 、アノード= $64\%\text{H}_2+32\%\text{CO}$ (30ml/min)、カソード= Ar (60ml/min)、ともに 17°C H_2O で湿潤

$\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ および $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の調製後、 CO_2 あるいは CO_2 を含む合成ガスにさらしたとき、および水素分離後のアノード表面の X 線回折パターンを図 3.3.6 に示す。 SrZrO_3 系電解質においては CO_2 との反応性は全く見られず安定であった。 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ の場

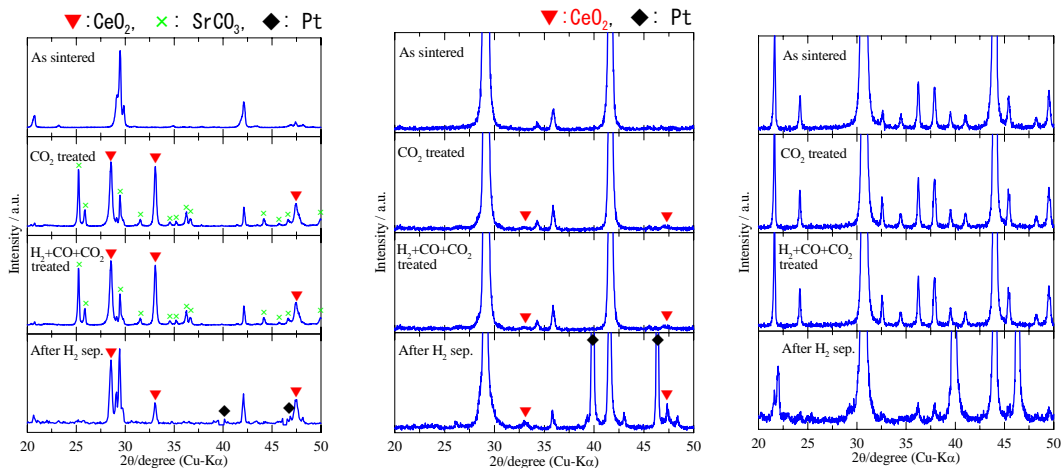


図 3.3.6: CO₂ 処理前後の電解質表面の X 線回折パターン : SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} (左)、BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Nd_{0.1}O_{3-α} の(中)と SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} (右) : 処理条件 : 800°C-3 h、雰囲気は CO₂、H₂+CO(2:1)+20%CO₂、H₂分離実験 H₂+CO (2:1)からの分離 (30 mA/cm²、7h)

合も CO₂ との反応性は改善されたが、若干の CeO₂ の生成が見られた。以上の結果より、ジルコネート系およびセレートとジルコネートの固溶系が CO₂ に対する安定性の改善に有効であることが明らかとなった。したがって、合成ガスからの水素分離に適用するためには、高温型プロトン導電体の B サイトへの Zr の導入は不可避な選択である。

2.4 ジルコネートおよびセレートジルコネート固溶系の水素ポンプ特性

以上のように炭酸ガスに対する安定性が見られたおよび BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Nd_{0.1}O_{3-α} について合成ガスからの水素分離を試験した結果を図 3.3.7 に示す。SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} の場合、水素の輸送が頭打ちとなるために 30 mA/cm² の小さい電流密度しか印加できなかったが、図 3.3.5 に示した SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} に比べてアノード、カソードともに非常に大きな電極過電圧が観測された。また、経時的に電流効率が 1 を下回るとともに電解質抵抗感電圧の増大が見られた。BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Nd_{0.1}O_{3-α} の場合も同様に電極、電解質ともに大きな過電圧が観測された。固溶系の過電圧特性ジルコネート単打区よりは優れるが、どちらかと言えばセレートよりもむしろジルコネートの特性に近くなるようである。言い換えれば、炭酸ガスに対する安定性のために必要なジルコニウムに対して多孔質白金電極はうまく働かない。したがって、ジルコネート系電解質を用いた場合にいかに過電圧特性を改善するかが次の課題となる。

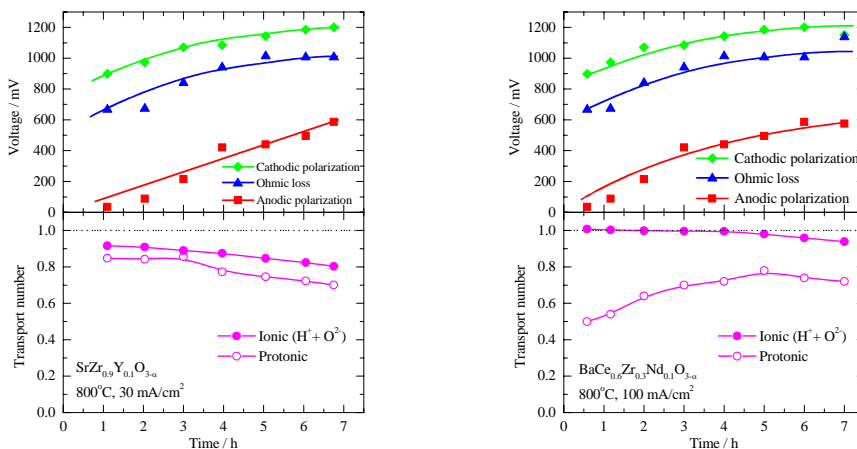


図 3.3.7: H₂-CO 混合ガスからの定電流密度水素分離試験 : SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} (左) 及び BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Nd_{0.1}O_{3-α} (右) : 条件は図 3.3.5 と同一

2.5 白金メッキ電極による電極過電圧の改善

これまでに述べた水素ポンプや水素分離の実験では電極として電解質に白金ペーストを塗布して焼き付けることにより調製された多孔質白金電極を用いている。数マイクロンの白金粒と孔からなり、その比較的粗い微構造がジルコネート系電解質を用いる際の大きな電極過電圧を生じている可能性が考えられる。そこで、白金無電解メッキにより $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 上に白金電極を調製し、白金電極をより微細な構造に制御することによる過電圧の低減を試みた。図 3.3.8 に SrZrO_3 系電解質に多孔質白金電極および白金メッキ電極を施して水素ポンプを行ったときの水素発生速度 (左) および電極過電圧特性 (右) を示す。実験条件は図 3.3.3 に示した SrCeO_3 系電解質の水素ポンプと同じであり両者の比較を図 3.3.9 に示す。図 3.3.8 から分かるように、白金メッキ電極を用いることにより水素ポンプの電流密度、過電圧特性ともに著しい改善が見られた。多孔質白金電極を用いた場合には水をポンプできる電流密度は $20\sim 30 \text{ mA/cm}^2$ 程度でありアノード、カソードともに電極過電圧が大きい。これに対して白金メッキ電極を用いた場合には約 400 mA/cm^2 まで電流効率を保ってポンプでき、電極過電圧も著しく低減されている。図 3.3.9 において白金メッキ電極を施したアノードおよびカソードの過電圧の和 (○) は $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ の場合 (□) に比較すれば若干大きく、これはカソードの反応分極によるものである。以上のようにポンプ電流密度および過電圧特性に大きな改善が見られた白金メッキを施した SrZrO_3 系電解質を用いた合成ガスからの水素分離を行ったときの過電圧特性が図 3.3.10 である。アノード、カソードともに過電圧は水素ポンプの場合と同程度であった。以上の結果より、 SrZrO_3 系電解質を用いた水素ポンプにおいては、無電解メッキにより調製した白金電極を用いることによりポンプ電流密度、電極過電圧ともに著しく改善されることが分かった。また、合成ガスからの水素分離を行った時の過電圧特性は水素ポンプの場合と同程度であり本系が合成ガスからの水素分離に適用できることがわかった。

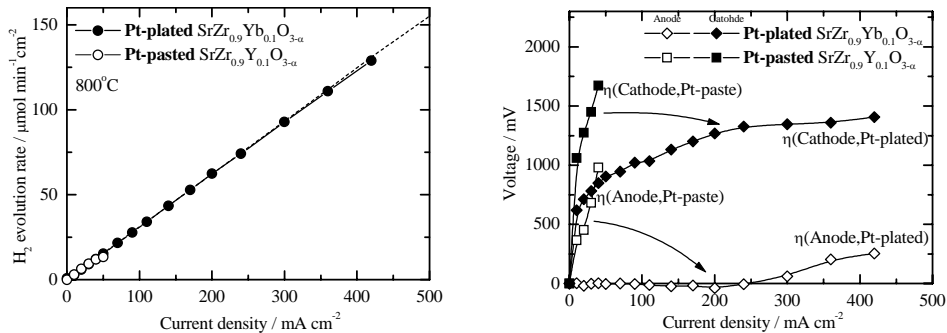


図 3.3.8: 多孔質白金電極を用いた場合および白金メッキ電極を用いた場合の SrZrO_3 系電解質を用いた水素ポンプ特性：(左) 水素発生速度；(右) 電極過電圧特性

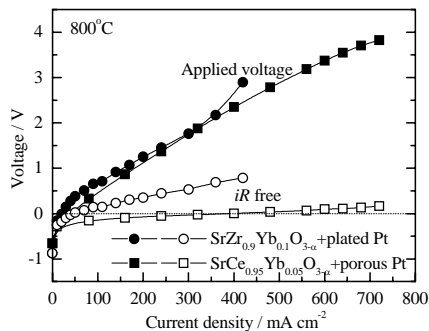


図 3.3.9: 白金メッキ電極+ SrZrO_3 系電解質の電極過電圧特性： SrCeO_3 系電解質の場合との比較

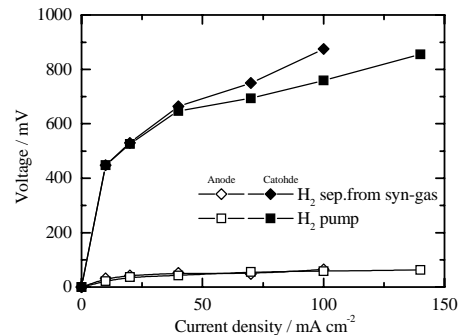


図 3.3.10: 白金メッキ電極+ SrZrO_3 系電解質での合成ガスからの水素分離：純水素との比較

2.6 白金メッキ電極の作動機構

水素ポンプ試験後の白金メッキ電極および多孔質白金電極を断面および上面から見た SEM 写真を図 3.3.11 に示す。多孔質白金電極の場合、数ミクロンの孔を持つ白金粒のネットワークが形成されているのに対して白金メッキ電極は均質な構造を持っている。ガス電極としては多孔質白金の方が有利なように思われるが結果は全く逆である。このような現象を図 3.3.12 の模式図で説明する。電極反応は(a)に示す「気相/電極/電解質」の三相界面で起こると考えられている。多孔質白金電極を用いた場合に SrZrO₃ 系電解質で電極過電圧が大きいのは、三相界面の幅が著しく狭いからであると考えられる。多孔質白金電極の場合には図 3.3.12(b)に示すように三相界面がまばらにしか存在せず、電流を流した場合に電極/電解質界面において電流の集中が起こる結果、小さな電流しか流せない。これに対して(c)のように白金メッキ電極では三相界面の二次元的な密度が増え、至る所が反応場となるために電極界面での電解質中の電流は分散し、結果として電極過電圧が減少するとともに多くの電流が流せるようになると考えられる。以上のように、ジルコネート系電解質に適合する電極として白金メッキ電極が良好な特性を示すことが明らかとなった。

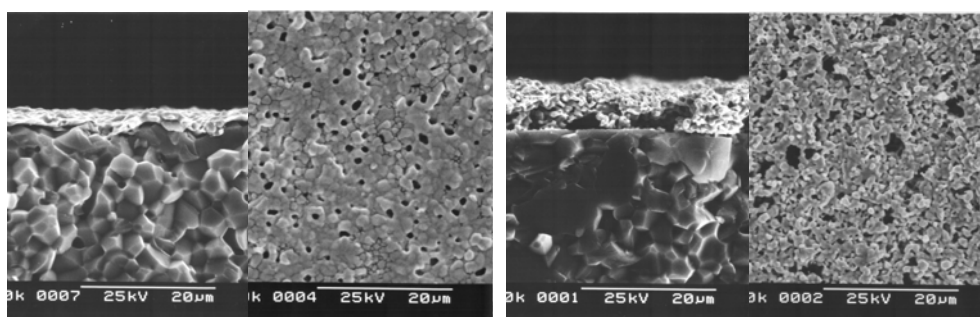


図 3.3.11 断面及び上面から見た白金メッキ電極（左）と多孔質白金電極（右）の SEM 像

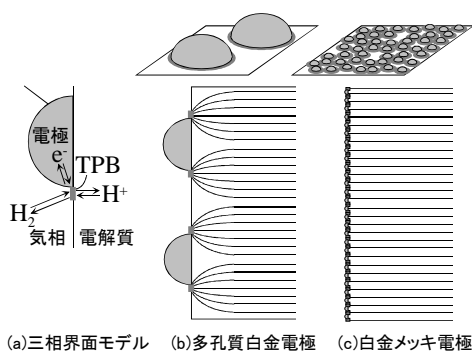


図 3.3.12: 多孔質白金及び白金メッキ電極の反応場の模式図

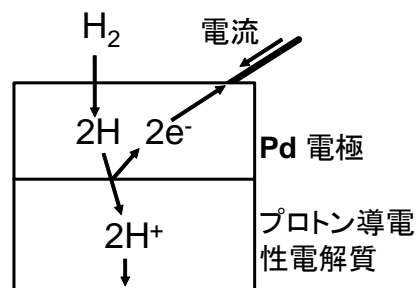


図 3.3.13: パラジウム電極の作動機構

2.7 パラジウム電極による電極特性の改善

パラジウムあるいはその合金は水素透過性をもつ金属であることが知られているが、これを電極として用いた場合には図 3.3.13 に模式的に示すように、図 3.3.12 の三相界面を使わずに反応が起きる。すなわち、アノード反応を例にとると、(1)式は以下の 2 段階の反応に分離される。



(7)式の反応は気相／電極の界面で、(8)式の反応は電極の界面でそれぞれ起こるが、三相界面のような一次元ではなく二次元的な広がりを持つため、大きな反応面積が期待できる。そこで、パラジウムを電極とした時の水素ポンプ特性を調べた。パラジウム電極の調製法としては、スパッタ法、無電解メッキ法およびペーストの焼き付けを試みた。電解質として $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を用い、これらの方法で調製したパラジウム電極を用いたときの過電圧特性を図 3.3.14 に示す。いずれの場合にも多孔質白金と比較すると良好な電極特性を示している。スパッタ法により調製したパラジウム電極はアノードが非常に低い過電圧を示している。また、Pd ペーストを用いた場合には 1400°C で焼き付けた場合にアノード特性ではスパッタ法と同様に過電圧が小さい。

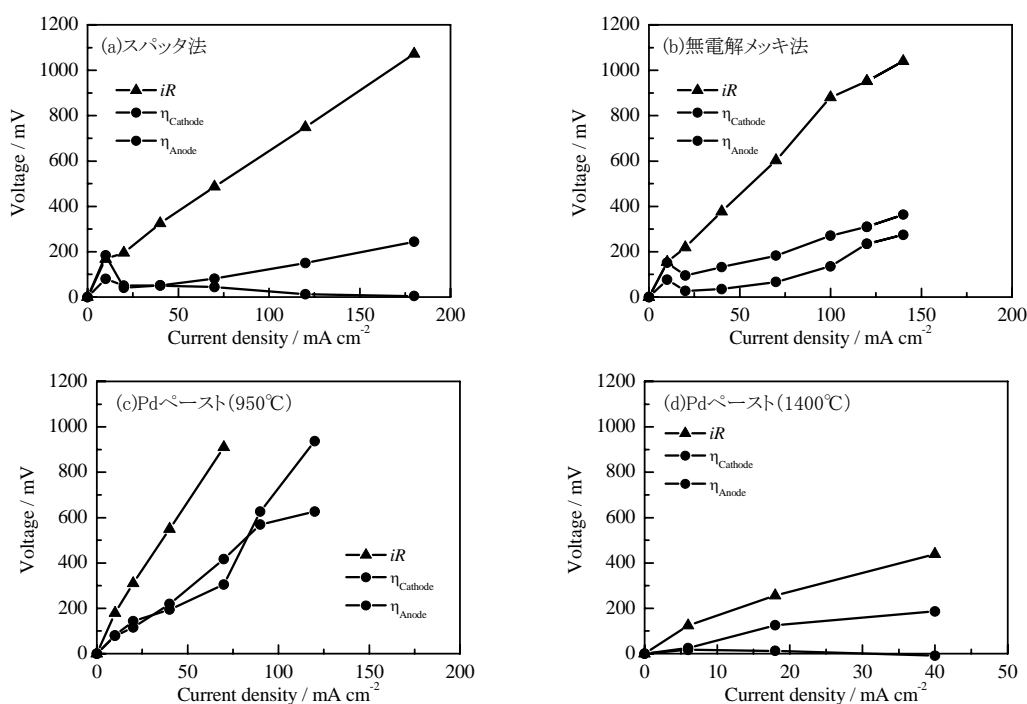


図 3.3.14: 種々の方法により調製したパラジウム電極を $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 電解質に用いた時の過電圧特性：(a)スパッタ法、(b)無電解メッキ法、(c)と(d)Pd ペースト。作動温度は 800°C 、アノード=湿潤水素、カソード=湿潤 1% H_2 / アルゴン

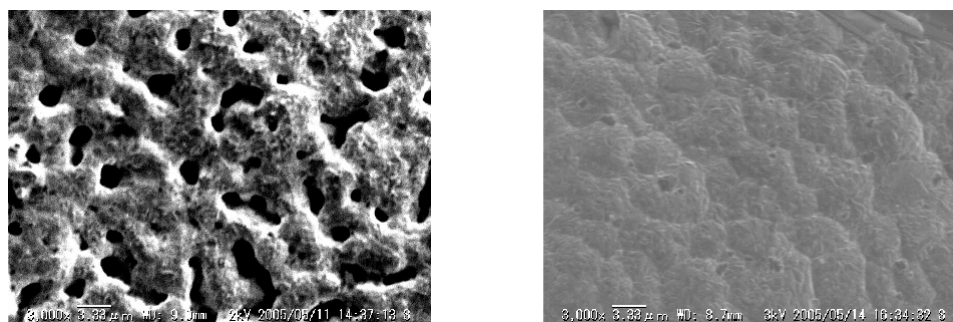


図 3.3.15: Pd ペーストの焼き付け温度による微構造の違い：左 1000°C 、右 1400°C

Pd ペーストを焼き付け時の微構造を観察すると図 3.3.15 に示すように 1000°C で熱処理した場合は多孔質構造であり電極と電解質の密着性に乏しいが、 1400°C で焼き付けることにより緻密な膜となっていることが分かる。以上より、Pd を緻密な膜状に付けた Pd 電極は、特にアノード特性においてよい電極として作動することが示唆された。

2.8 各要素の最適化のまとめとその統合による水素ポンプの最適化

これまでに電解質、アノード、カソードについて以下のような知見が得られた。電解質についてはセレート系電解質が優れており、多孔質白金電極でもエネルギー効率と大電流密度価の観点から非常に高い性能が得られる。ただし、炭酸ガスとの反応性のために改質ガスからの水素分離に用いることはできない。炭酸ガスとの反応性を避けるためにはジルコネート系電解質およびセレート-ジルコネート固溶系が選択できる。多孔質白金電極の場合には、後者を用いた方が若干電極特性が高くはなるが、基本的にはジルコニウムが含まれる電解質では多孔質白金電極はうまく働かない。アノードとしてはジルコネート系の電解質に対して白金メッキおよびパラジウム電極が良好に作動した。特に、パラジウムの場合にはペーストを高い温度で焼き付けることによりよいアノード特性を示した。調製法が簡便であることから適応性も高い。カソードとしては、白金メッキやパラジウム電極は多孔質白金電極よりはよいものの依然として過電圧が高い。図 3.3.16 にこれまでのカソード特性をまとめるが、ジルコネート系電解質を用いた場合には、どの電極でも明らかにセレート系電解質と白金の組み合わせに及ばない。以上の知見を統合すると、水素ポンプの各要素について次のような選択が最適であると予想される。

- ①電解質は炭酸ガスと反応しない範囲でジルコネートにセレートを固溶させたもの
- ②アノードはパラジウムペーストを高い温度で焼き付けたもの
- ③カソードはセレート系電解質を中間層として挟んだもの

そこで、これらの組み合わせによる水素ポンプ特性の最適化を試みた。まず、電解質としては $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を選択した。この材料は 800°C において炭酸ガスと反応しないことを確かめた。アノードとしてはパラジウムペーストを塗布し 1400°C で焼き付けた。カソード面には中間層として $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ を 20 ミクロン程度塗布し、これを 1400°C および 1500°C で焼き付けた。電極には多孔質白金を用いた。まず、 $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を電解質として用いた場合に、アノードカソードの両面ともパラジウム電極（ペーストを 1400°C で焼き付け）を用いたときの過電圧特性が図 3.3.17（作動条件：図 3.3.14 に同一）である。アノード特性は良好であるが、カソードの過電圧はやはり若干大きい。

以上のような特性の電解質を用いて、 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ をカソード側の中間層として挿入した時の水素ポンプ特性を図 3.3.18 に示す。 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ の中間層を 1400°C で焼き付けた場合には図 3.3.17 の場合に比べてカソードの電極抵抗（カソード過電圧の電流密度に対する傾き）が若干小さくなっており、これに伴ってより大きな電流密度までポンプが行えている。さらに中間層を 1500°C で焼き付けたときには、アノードとカソードの過電圧がともに小さく、 680 mA/cm^2 程度まで水素をポンプすることができた。最大電流密度である 680 mA/cm^2 における電極過電圧はアノード、カソードともに約 200 mV である。このときファラデー則に従って電流に見合った量の水素が運ばれており、水素ポンプとして作動していることが確認された。

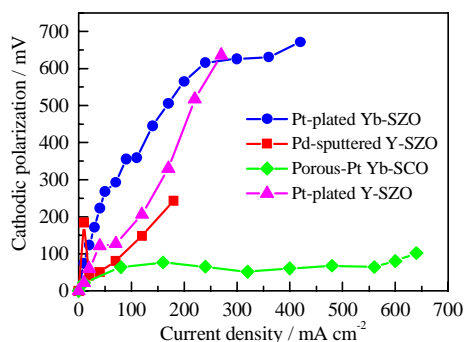


図 3.3.16: これまでに得られたカソード特性

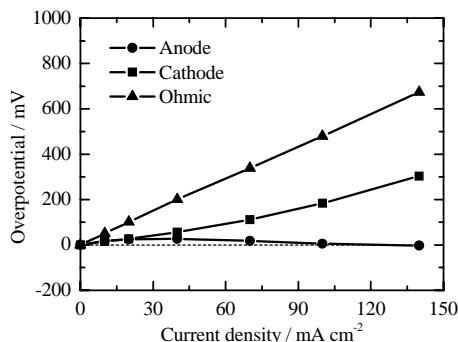


図 3.3.17: $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 電解質+ 1400°C 焼付けパラジウム電極の過電圧特性

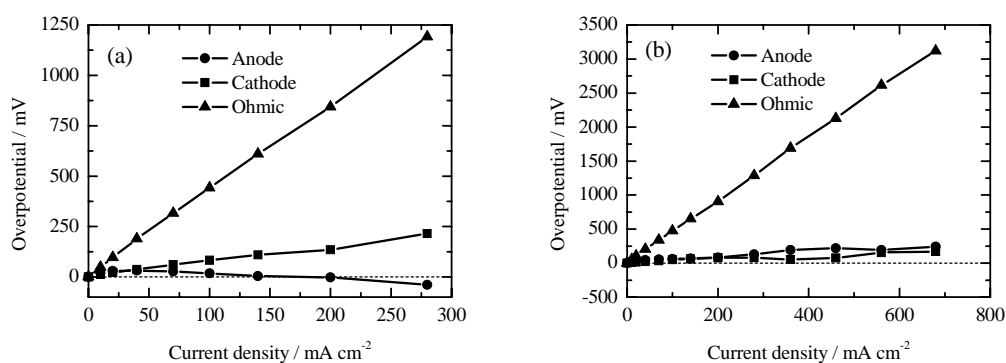


図 3.3.18: H_2 , Pd| $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ | $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ |Pt, 1% H_2 セルによる水素ポンプを行ったときの過電圧特性 (条件: 図 3.3.14 に同一): (a) $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ を 1400°C で焼き付け、(b)同 1500°C で焼き付け

図 3.3.18(b)に示した水素ポンプ特性は、改質ガスからの水素分離に使える水素ポンプとして本研究を通じて得られた最もよい結果である。本試験では電解質の厚さが 500 ミクロンであり、薄膜化によって電解質の抵抗による過電圧は 1/10 以下に低減できるであろう。したがって、今後さらなる最適化により、実用的な水素分離技術として生かすものであると考えられる。

(3) 研究成果の今後期待される効果

本研究は改質ガスから水素を分離する技術を確認しようとするものであった。まだ改善の余地はあるものの、改質ガスから電気化学的に水素を分離する技術について、その基本的な方向付けが出来たように思われる。したがって、ここで得られた技術と知見をもとにして、実用的な水素分離が可能になると期待される。改質ガスからの水素分離は、プロトン導電体の作動条件としてもっとも厳しいものである。そのような条件で作動するプロトン導電体セルを達成できたことは、燃料電池やセンサなどのデバイスへと十分応用が可能である。また、詳細は省くが、パラジウム電極のほかにプロトン-電子混合導電性酸化物を電極としても三相界面を必要としない作動機構が期待され、実際に水素ポンプが作動することを確認した。ここで開発した電解質、電極の各要素的な技術や知見は、水素分離だけでなく様々なデバイスにチューニングすることにより、今後様々な応用が期待できると考えられる。

3.4 化学的手法による酸素透過性セラミックス薄膜の作製

(産業技術総合研究所・薄膜グループ)

(1) 研究実施内容

部分酸化改質システムを実現するために、酸素の化学ポテンシャルの差を駆動力として外部電源の不要な酸素分離膜が提案されており、本プロジェクトにおいても従来よりも酸素透過速度の優れた材料の探索を行った。一方、酸素透過速度は試料の厚さに反比例することから、酸素透過性セラミックス試料をより薄くする試みがなされている。これまでも、スパッタや CVD 等の薄膜作製手法を用いて酸素透過性セラミックス薄膜の作製が試みられているが、膜を支持するために何らかの基板が必需であるとともに、緻密な薄膜を作製することが難しく、混合導電体薄膜の酸素透過速度の測定は困難であった。そこで本研究では酸素イオン-電子混合導電体を薄膜化するにあたり、多孔質支持基板上に膜を作製し、従来のバルク試料よりも高い酸素透過速度を有する多孔質基板-酸素透過性薄膜複合構造体を開発し、酸素透過速度の測定を試みた。

高い酸素透過速度を有し、実用化にとって必要な条件である、(1)密閉性、(2)機械的強度、(3)耐久性を兼ね備えた酸素透過膜を実現させるために、金属元素を含む有機溶液から酸化物薄膜を作製することが可能な、化学溶液法を用いて薄膜の作製を試みた。化学溶液法は、材料組成の制御が容易であるとともに、合成温度の低温化が可能で、かつ緻密な膜が得られる等の利点を有している。まず、多孔質基板-酸素透過性膜複合構造体の作製技術を確立させるために、オープンポアを有する市販のアルミナメンブレンを多孔質支持体とし、その上に化学溶液法を用いて、良好な酸素透過能を示すことで知られる La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト化合物薄膜の作製を試みた。次いで、本研究プロジェクトで見出した、高い酸素透過能を示す $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO)-spinel 複合体について、その多孔質基板を作製するための最適条件を明らかにするとともに、その多孔質基板上での CGO-spinel の薄膜化を化学溶液法を用いて試み、酸素透過速度の測定を行った。さらに、酸素透過膜動作温度の低温化の可能性について検討を行った。

(2) 研究成果

2.1 多孔質アルミナ基板上への LSCO 膜作製

作製する薄膜の化学組成は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3.8}$ とした。出発原料としてアセチルアセトネート試薬および硝酸塩試薬を用いた。また、多孔質アルミナ基板は Whatman 社製の ANODISC13 (直径 13mm、厚さ 60mm、コーティング面の孔径 20mm) を使用した。図 3.4.1 に薄膜作製過程を示す。前駆体溶液はこれらの原料を所定量に秤量し、2-メトキシエタノール溶媒に溶解することにより作製した。この前駆体溶液を多孔質アルミナ基板上に滴下した後、3000rpm で 40 秒間スピニングを行った。続けて 400°C で有機物の分解を行い、コーティング-熱分解の行程を数回行った後に 600 から 800°C で焼成した。この一連のプロセスを繰り返し、必要な膜厚を得た。

図 3.4.2 に溶液組成を $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3.8}$ とし (以後 LSCF と表記する)、5~20 回スピニング、熱分解を施した後、600~700°C で焼成した試料の X 線回折図を示す。(d) as-pyrolysed の X 線回折結果から分かるように、20~40° にかけての出現しているハローはアルミナ基板に起因する反射と考えられる。また焼成温度が 600°C と 700°C を比較した場合、700°C でペロブスカイト結晶のピークが観察されることより、結晶化温度は 700°C 以上であると想定される。さらに、(b)、(a) に焼成温度 700°C の試料について、それぞれ 5 回および 20 回(5 回コーティング-熱分解-焼成を 4 回繰り返した)コーティングした場合の X 線回折図を示す。5 回のコーティングでは膜厚が小さいため十分な反射強度が得られていないが、コ

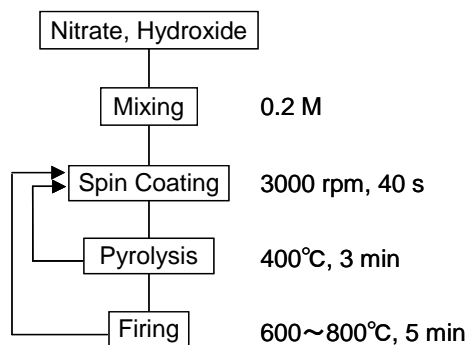


図 3.4.1: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\alpha}$ 薄膜作製プロセス

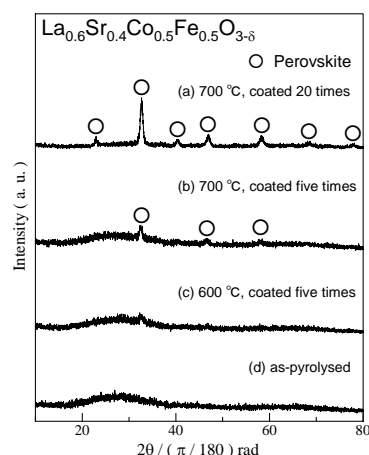


図 3.4.2: LSCF 薄膜の X 線回折: (a)20 回コート 700°C 焼成、(b)5 回コート 700°C 焼成、(c)5 回コート 600°C 焼成、(d)焼成無し

ーティング回数を 20 回に増やすことよりシャープなペロブスカイト構造のピークが観察され、ほぼ単相として合成されていることが分かる。

図 3.4.3 に焼成温度 700°C、コーティング回数 20 回で作製した LSCF 膜の平面および断面の SEM 写真を示す。平面写真より、黒いコントラストで微小な孔状の組織が観察された。しかし断面組織より、多孔質アルミナ基板のポア中にも LSCF が一部形成されているが、50nm 程度の結晶粒径を有する膜厚約 400nm の平坦で緻密な LSCF 膜が得られていることが分かる。またこの結果より、1 回のコーティング膜厚は約 20nm と考えられる。焼成温度 700°C、コーティング回数 20 回で作製した LSCF 膜の酸素透過能を 800°C にて測定した結果を図 3.4.4 に示す。大気側から約 1.5% とやや多めの窒素リークが見られたものの、混合イオン導電体薄膜の酸素透過量を初めて測定することに成功した。リーク酸素量を補正して算出された測定開始直後の酸素透過速度は $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。比較のために同組成のバルク試料を作製し、同一条件で酸素透過能を測定したところ、その酸素透過速度は $0.017 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、試料厚さの減少による酸素透過速度の向上の効果が確認された。これらのデータを用いて LSCF 試料の特性長を見積もった。特性長以上の厚みを有する試料

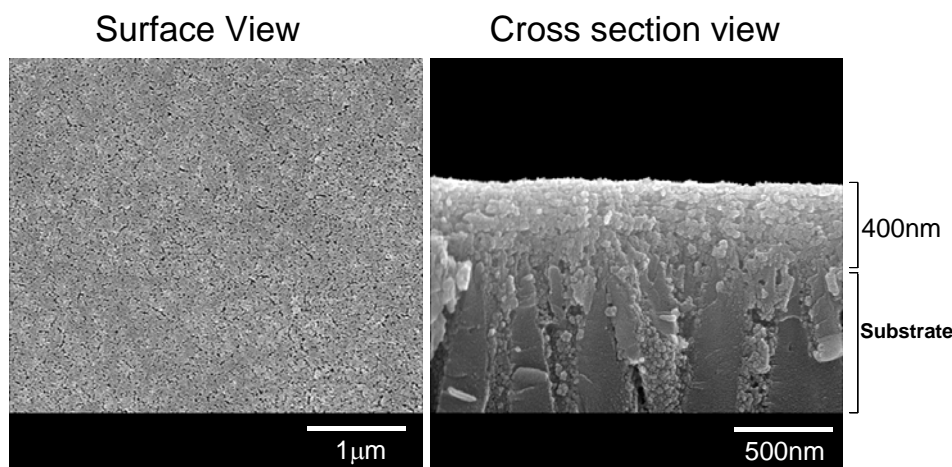


図 3.4.3: 20 回コート、700°C 焼成により作製した LSCF 膜の平面および断面の SEM 像

では酸素透過能は膜厚に反比例し、特性長以下では酸素透過能は一定と仮定する。薄膜およびバルク試料の800°Cにおける酸素透過能の比は $0.6 / 0.017 = 35$ である。バルクの試料厚みは 1.42mm であるため、特性長は $1.42\text{mm}/35=40\text{mm}$ と見積もれる。組成が少し異なるが $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 試料の 800°Cにおける特性長は 50 mm と報告されており、今回得られた特性長はほぼ合理的な値と考えられる。しかし図 3.4.4 から分かるように、作製した LSCF 膜試料の酸素透過速度は測定時間の経過とともに減少していることが分かる。測定を行った試料の X 線回折結果から、特性劣化の原因は LSCF 膜中の Co が多孔質アルミナ基板中の Al と反応したためと想定された。また、作製した膜は図 3.4.3 の SEM 写真からも分かるように、多孔質アルミナ基板の孔を完全に塞いでいないため、大気中からの窒素リーク量が約 1.5%と大きめの値を示したものと考えている。さらに、測定時間の経過とともに膜のクラッキングに伴う窒素リーク量の増加が観察された。このクラック発生の原因は、膜と基板の熱膨張率の違いによるものと思われる。

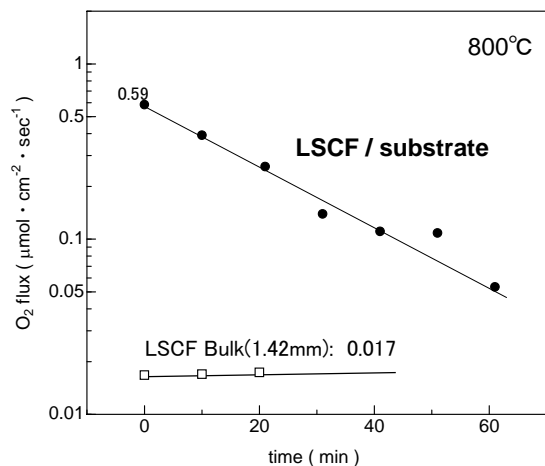


図 3.4.4: 20 回コート、700°C焼成 LSCF 薄膜の 800°Cにおける酸素透過速度

2.2 CGO 多孔質基板／薄膜複合構造体の作製

上述のように、多孔質アルミナ支持体(ANODISC)に LSCF を成膜した結果、酸素透過能を測定することは可能となったが、(1)支持体と膜の反応による酸素透過能の経時劣化、(2)支持体と膜の熱膨張差によるクラック発生に起因するリーク量の増加、さらに(3)ANODISCの厚みが 60μm と薄く、非常に脆いことからハンドリングの困難さが問題と明らかになった。そこで、改めて膜を支持するための多孔質基板に求められる特性を検討してみると、(a)薄膜に比べ高い機械的ガス透過率、(b)支持体と膜の間で反応を生じない、(c)膜と支持体との熱膨張係数が近い、(d)耐熱性に優れる等が挙げられる。これらの条件を満たすためには、膜と同じ組成を有する多孔質基板を作製できればよいことが分かる。一方、本プロジェクトでは、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO)-spinel 系複合材料が、よく知られているペロブスカイト型イオン導電性酸化物(例えば、La-Sr-Co-Fe 系)と同程度の高い酸素透過能を示すことを見出している。そこで、spinel 相として CoFe_2O_4 用いた $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ (CGO-CFO) 系複合材料について、粉末法を用いて多孔質基板を作製するとともに、溶液法を用いて多孔質基板上に薄膜を作製した複合構造体を形成し、実用に耐えうる酸素ガス分離デバイスの可能性を検討した。

支持体の組成は $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO)とした。図 3.4.5 に CGO 多孔質基板の作製方法を示す。多孔質材料を作製するために、添加剤としてカーボン粒子を CGO 粉体と混合し、焼成することで多孔質基板の作製を試みた。カーボン粒子には日本カーボン製のニカビーズ (公

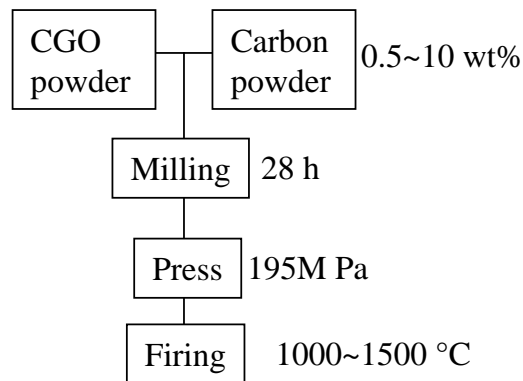
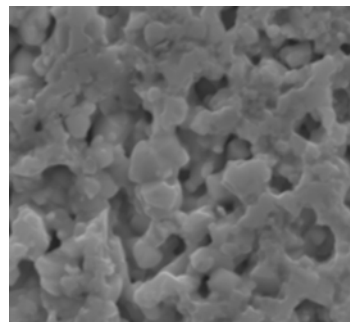


図 3.4.5: CGO 多孔質基板の作製プロセス

称直径 $5\mu\text{m}$) を用いた。 CeO_2 、 Gd_2O_3 を所定の配合比で混合し、固相反応法で CGO 粉体を作製した。これにカーボンを混合し、ボールミルを用い 28 時間混合した後、 $\phi 16\text{mm}$ のディスク状に圧粉し焼成した。この工程中、1. CGO 仮焼粉の作製条件、2. カーボン添加量、3. カーボン混合後の焼成温度を変化させて作製し、気孔率、気孔径、機械的なガス透過率を評価した。その結果、焼成温度を 1000°C から 1500°C に上昇させた場合、気孔率は低下し多孔質基板の機械的なガス透過率は減少した。また、カーボン添加量を CGO 粉体に対し $0\sim 30\text{wt}\%$ 変化させた試料を作製したところ、カーボン添加量の増加により気孔率は上昇した。しかし、一方で気孔率が高くなりすぎると機械的強度が低下した。検討の結果、十分な機械的ガス透過率を有し、かつ適度な機械的強度を維持する多孔質 CGO 基板は、気孔率が $20\sim 45\%$ の範囲内のものであることが判明した。図 3.4.6 に最適化した条件で作製した、CGO 多孔質基板の表面組織写真を示す。作製した多孔質基板は、気孔率 23%、気孔径約 $1\mu\text{m}$ 、機械的ガス透過率 $9.5 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ であり、薄膜作製過程における十分な機械強度と、酸素透過速度測定における十分な機械的ガス透過率を有していた。



10 μm

図 3.4.6: 最適な条件で作製した CGO 多孔質基板の微細組織

作製した 1mm 厚の多孔質基板上に、組成が $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-}15\text{mol}\%\text{CoFe}_2\text{O}_4$ となるよう各硝酸塩原料を 2-メトキシエタノールに溶解し調製した、濃度 0.2M の CGO-CFO 前駆体溶液を、図 3.4.1 に示した作製プロセスに進じて、 $35\sim 45$ 回繰り返しスピンコーティングすることにより酸素透過薄膜を作製した。45 回のスピンコーティングによって作製した CGO 多孔質基板 / CGO-CFO 薄膜複合構造体の表面および破断面の SEM 組織写真を図 3.4.7 に示す。CGO-CFO 薄膜は CGO 多孔質基板表面を完全に覆っており、気孔等の欠陥は観察されなかった。また、断面 SEM 像から 45 回のコーティングにより最終的に厚さ 200nm 程度の緻密な薄膜が形成されていることが確認できた。

表面

断面

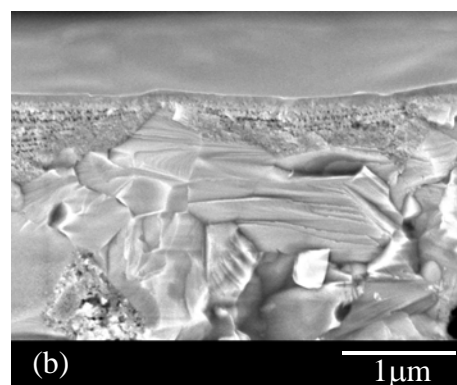
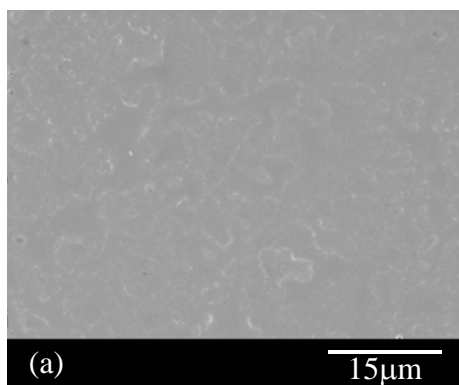


図 3.4.7: CGO 多孔質基板 / CGO-CFO 薄膜複合構造体の (a) 表面、および (b) 破断面の SEM 組織写真。膜厚 200nm の CGO-CFO 薄膜は 45 回コート、 700°C 焼成

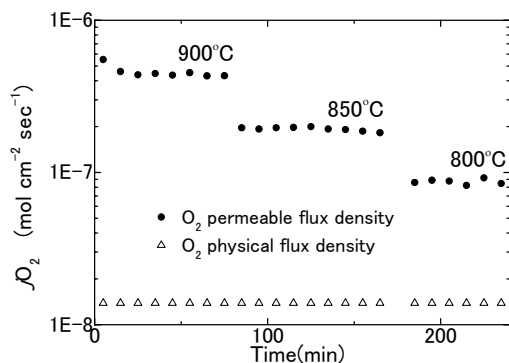


図 3.4.8: 40 回コート、700°C 焼成により作製した $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-15\text{mol}\%}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 薄膜の酸素透過速度

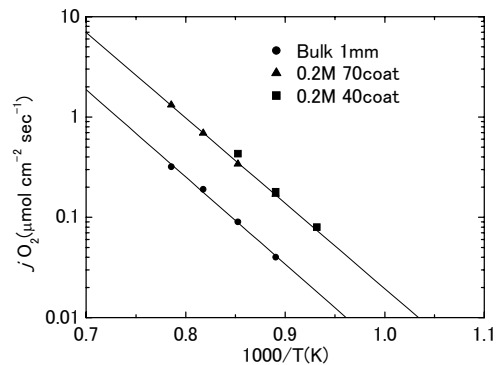


図 3.4.9: CGO-CFO バルク (厚さ 1mm) 及び薄膜 (40、70 回コート) 試料における酸素透過速度の測定温度依存性

図 3.4.8 に 40 回コーティング、700°C 焼成により作製した薄膜の酸素透過速度を大気—ヘリウム(20sccm)の酸素分圧差で測定した結果を示す。図から分かるように、900~800°C で測定した酸素透過速度は測定時間が経過しても低下せず、図 3.4.4 で示したような酸素透過速度の経時劣化は見られなかった。900°C で測定した酸素透過速度は $0.43 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の値を示した。さらに、このときの窒素のリークは測定系のバックグラウンドと同程度であることから、酸素透過薄膜の機械的なガスリークは存在しないと判断した。以上のことより、基板と膜が同一の材料で構成されている CGO 多孔質基板/CGO-CFO 薄膜複合構造体の作製により、基板と膜の反応、熱膨張差によるクラック発生等の課題を解決することができた。図 3.4.9 には厚さ 1mm の CGO-CFO バルク、および CGO 多孔質基板上に CGO-CFO 薄膜を 40 回、70 回コーティングした場合の、酸素透過速度と測定温度の関係を示す。バルクと比較して、薄膜では約 2 倍の酸素透過速度を得ることが可能となった。しかし、コーティング回数の増加による顕著な酸素透過速度の違いは観察されなかった。多孔質基板上の薄膜の膜厚を定義するのは難しいが、単純にコーティング回数が膜厚に比例すると考えれば、70 回に比べて、40 回コーティングの場合には約 2 倍の酸素透過速度が期待できるが、その予想に反している。このことは、多孔質基板上の酸素透過薄膜においては、当初想定していた膜厚の減少に伴う酸素透過速度上昇の効果より、薄膜表面の界面反応の影響が大きいことを示唆している。薄膜の酸素透過速度が、厚さ 1mm のバルクの約 2 倍であることから、CGO-spinel 混合イオン導電体において界面反応の律速効果が現れる臨界厚さは約 0.5mm 程度と想定される。

2.3 GDC 膜の低温合成による酸素透過速度の向上

化学溶液法で多孔質基板上に酸素透過性セラミックスを薄膜化することにより、高い酸素透過速度を持ちも、かつ実用化に必要な条件、(1)クラックフリーによる密閉性、(2)機械的強度、(3)耐久性を兼ね備えた CGO-CFO 酸素透過薄膜を実現した。ところで、化学溶液法を用いて酸素透過膜を作製するもう一つの利点は、1000°C 以下の低温焼成により緻密膜が得られる点にある。混合イオン導電性酸化物では結晶粒の微細化が、その電気伝導特性を向上させることが電氣的測定によって報告されている。また、低温焼成により微細な組織、あるいはバルクとは異なる結晶性をもつ薄膜を作製することで、更なる酸素透過速度の向上が期待できるため、酸素透過膜の動作温度を低温側にシフトすることも可能と考えられる。これは酸素透過膜の実用化を意識した場合、動作温度が高温であるほど、(1)改質

器に使用できる材料が制限される、(2)熱による劣化が生じやすいため寿命が短い、(3)熱の投入量が多く効率が下がるといった問題が生じるためであり、このことから、より低い温度で作動する酸素透過膜システムを実現することが重要と考えられる。

前節で述べたように、十分な機械強度と機械的ガス透過率を有する気孔率 23%、厚さ 1mm の CGO 多孔質基板を作製し、濃度 0.2 M の CGO-25vol%CoFe₂O₄ 前駆体溶液を 35~45 回繰り返しスピンコーティングし、700°C で焼成することにより緻密な酸素透過薄膜を作製した。図 3.4.10 に、作製した CGO-25vol% CFO 薄膜の酸素透過速度の測定温度依存性を示す。酸素透過速度は、測定温度を先ず 620°C から 800°C まで上昇させ、その後 800°C から 620°C まで降下させることにより測定した。図から分かるように、620~700°C の昇温過程では、測定時間が経過しても酸素透過速度は一定であることが分かる。しかし、膜焼成温度を上回る 750°C および 800°C で測定した場合、測定時間とともに酸素透過速度が減少し、酸素透過速度の経時劣化が観察された。再び測定温度を 750°C に低下させ降温過程で酸素透過速度を測定した場合、昇温時よりも酸素透過速度が低いものの、いずれの測定温度でも酸素透過速度は保持時間に依らず一定となった。酸素透過速度の時間依存性が一定であった、700°C における昇温時の酸素透過速度の値は、降温時と比較して 5 倍程度高いことが分かった。そこで、700°C の焼成温度よりも高い、750°C および 800°C で測定した際に酸素透過速度が経時劣化する原因を明らかにするために、膜の結晶組織観察を行った。

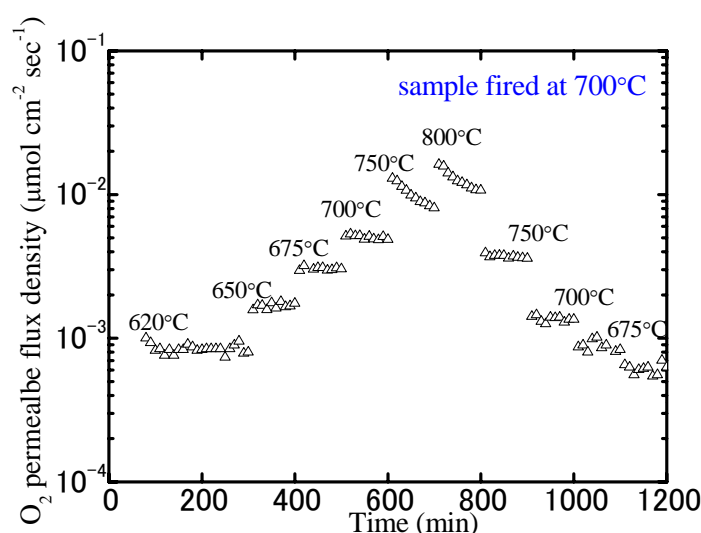


図 3.4.10: 40 回コート、700°C 焼成により作製した CGO-25vol% CFO 薄膜の酸素透過速度の温度依存性

図 3.4.11(a)に、800°C まで昇温させて酸素透過速度を測定した試料表面の結晶組織、および(b)に(a)と同一ロットで作製した焼成直後、すなわち測定前、の試料表面の結晶組織を示す。いずれの場合も、非常に微細で緻密な結晶組織を示していることが分かる。図より、酸素透過速度測定後の結晶粒径は約 50nm と焼成直後の薄膜の結晶粒径と比較して約 5 倍程度大きいことが分かる。これは、酸素透過速度の測定において焼成温度 (700°C) よりも高い 800°C で約 100 分間保持したために、薄膜の結晶粒が成長したものと考えられる。これより、750°C、800°C で観測された酸素透過速度の減少は膜の結晶粒成長と関連していると考えられる。換言すれば、CGO-CFO 薄膜作製時の焼成温度を低下させ、微細な結晶組織を形成することで、700°C もしくはそれ以下の温度域における酸素透過速度向上の可能性を示唆するものと考えられる。

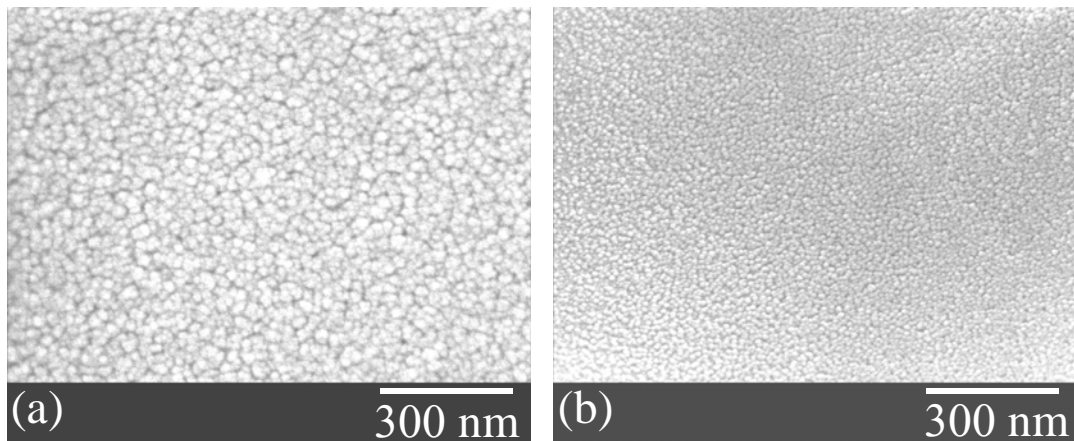


図 3.4.11: (a)800°Cでの酸素透過速度測定後の薄膜表面の結晶組織、(b)測定前の薄膜表面の結晶組織

そこで、我々の測定装置において低融点ガラスを用いたガスシールが可能な最低温度である 618°C で薄膜を焼成し、618°C 以下の温度域で CGO-CFO 薄膜の酸素透過速度を測定した結果を図 3.4.12 に示す。図より、618°C における酸素透過速度は測定時間の増加とともにわずかに減少した後に安定した。これは、ガラスシールの不完全性によるものと考えている。600°C 以下の測定温度では、保持時間に対してほぼ一定の酸素透過速度を示した。ここで、558°C および 538°C における酸素透過速度のばらつきは、ガスクロマトグラフィーの測定感度限界に近付いたためである。

図 3.4.12 のデータを基にして、酸素透過速度の温度依存性を図 3.4.13 に示す。800°C 焼成の CGO-CFO 薄膜の酸素透過速度は図 3.4.10 における降温時のデータを用いた。また、700°C 焼成の値は、700°C で酸素透過速度を測定した後に、測定温度を低下させることで求めた。図より、アレニウスプロットの傾きはほぼ同じであり、焼成温度が低い場合、より高い酸素透過速度を示す傾向を示すことが判明した。焼成温度が 800°C の場合と 618°C の場合を比較すると、図中に点線で示すように、同じ測定温度においては焼成温度が低い薄膜は約一桁高い酸素透過速度を示している。同様に、同じ酸素透過速度で比較した場合、測定温度を約 150°C 低下することが可能であることが分かる。よって、CGO-CFO 薄膜の結晶組織を

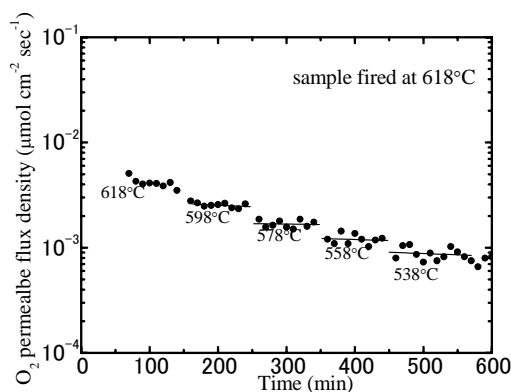


図 3.4.12: 40 回コート、618°C 焼成 CGO-25vol% CFO 薄膜における酸素透過速度の測定温度依存性

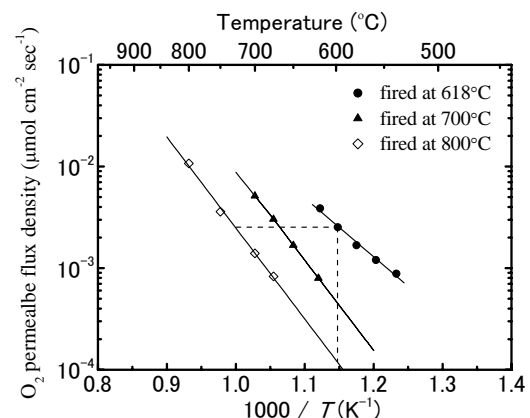


図 3.4.13: 618-800°C で焼成した CGO-25vol% CFO 薄膜における酸素透過速度の測定温度依存性

微細化することで、酸素透過膜システムの動作温度の低温化が可能であることが判明した。言い換えると、微細結晶組織を有する CGO-CFO 薄膜の結晶粒成長を何らかの手法で抑制できれば、800～1000℃の温度域において、従来よりも優れた酸素透過速度を実現することが可能であることを示唆している。

(3) 研究成果の今後期待される効果

家庭用燃料電池に必用な水素を天然ガスから高効率に製造するための、天然ガス部分改質システムを実用化するには、部分改質に必用な高純度酸素を供給するための高性能酸素透過セラミックスの開発が必要不可欠である。本研究では、多孔質支持体上に、ガスリークの原因となるクラックの存在しない、緻密な酸素イオン-電子混合イオン導電体薄膜の作製方法を解明し、バルクよりも優れた酸素透過速度を得ることに成功するとともに、酸素透過能を界面反応律速の状態にまで達成させることができた。これは、酸素の化学ポテンシャルの差のみで駆動可能な、酸素精製フィルタの実用化に一步近付いたものと考えている。本実験での酸素透過速度の測定値は（ヘリウム/大気雰囲気）、実用化の目標である $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ には至らなかったが、実際の動作環境は、より酸素ポテンシャル差の大きい、メタン/大気雰囲気であることから、今後より相応しい CGO-spinel 系材料組成の吟味と界面反応を促進するための触媒を探索することで、酸素透過速度の実用化を実現することは可能と考えている。

また、結晶組織の微細化による 700℃以下の低温度域における酸素透過速度の向上は、部分改質システムの低温駆動化を図ることが可能であることを意味している。低温駆動化により、ガスシーリングなどの構成部材の選択およびシステム設計の自由度を拡大することができるため、やはり部分改質システムの実用化を促進できるものと考えている。

3.5 金属ナノ粒子触媒の作製と LB 法による累積技術の確立

((財) 電気磁気材料研究所、(有) スリー・アール・表面処理グループ)

(1) 研究実施内容

本グループは、プロジェクトのキーマテリアルである酸素透過性セラミックスの性能向上のための表面処理技術を担当した。酸素透過性セラミックスの特性長(L_c)以下の極薄膜領域における透過性能は、気-固相界面での酸素の吸着、解離、結合といった表面反応によって律速される。この表面反応を促進するための方策として、触媒などによる表面修飾が効果的と考えられる。そこで本グループでは、次の2項目について検討を行なうこととした。

① 触媒としての応用を想定した金属ナノ粒子の化学合成

② ナノ粒子の基板表面への塗布技術

①のナノ粒子合成方法は、有機分散剤共存下での有機金属・金属塩溶液の熱および還元剤による分解に基づいている。この方法によると、粒径 10nm 以下で分散の非常に小さな無機ナノ粒子の合成が可能で、自己組織化現象も観測されるため近年注目されている。ナノ粒子材料は、部分酸化反応の触媒として有効であることが報告されている Pt および Rh を含む Pt-Fe あるいは Rh-Ni などの貴金属合金、および酸化物系の中から CeO_2 を対象とした。②のナノ粒子の塗布技術は、ラングミュア・プロジェクト (Langmuir-Blodgett) 法による検討を行なった。この手法は、純水水面上へ成膜物質を展開して単分子層を形成し、基板上へすくい上げる原理によっている。今まで有機単分子膜の研究に長く用いられてきているが、原理的に大面積基板上へ制御された成膜が可能であるため、応用上の利点も大きいと期待される。

(2) 研究成果

2.1 Fe-Pt ナノ粒子の合成

前項で述べたように、部分酸化触媒として利用可能な貴金属合金ナノ粒子の湿式プロセスによる合成を試みた。その対象材料として、超高密度磁気記録と燃料電池電極触媒の観点から興味が持たれ精力的に研究が行なわれている Fe-Pt 合金を取り上げた。その合成方法を図 3.5.1 に示す。Fe および Pt の原材料として鉄ペンタカルボニル $Fe(CO)_5$ と白金アセチルアチトネート $Pt(acac)_2$ を、還元剤として 1, 2-ヘキサデカンジオールを、分散剤としてオレイン酸とオレイルアミンを、溶媒として高沸点のジオクチルエーテルを用いた。不活性ガス雰囲気の下で、 $Pt(acac)_2$ と 1, 2-ヘキサデカンジオールをジオクチルエーテル中で混合攪拌して $\sim 100^\circ C$ まで昇温後、オレイン酸、オレイルアミンおよび $Fe(CO)_5$ を加えてジオクチルエーテルの沸点近傍の $\sim 290^\circ C$ まで加熱し、30 分程度還流することでコロイド粒子を調製した。反応終了後、フラスコから溶液を取り出して極性溶媒であるエタノール中での沈殿・遠心分離と無極性溶媒であるヘキサン中での分散を繰り返して精製を行ない、最後にヘキサン中に保存した。

図 3.5.2 に合成された Fe-Pt ナノ粒子の透過電子顕微鏡像を示す。平均粒径 5nm 程度の比較的粒径の揃ったナノ粒子が分散していることがわかる。X 線回折から、これは Fe-Pt 合金の不規則相であることがわかった。図 3.5.3 に Fe と Pt の仕込み組成を変化させた時の EDX による分析結果の関係を示す。Pt 組成を 10% 以下から 80% 以上まで変化させることが可能であることがわかる。

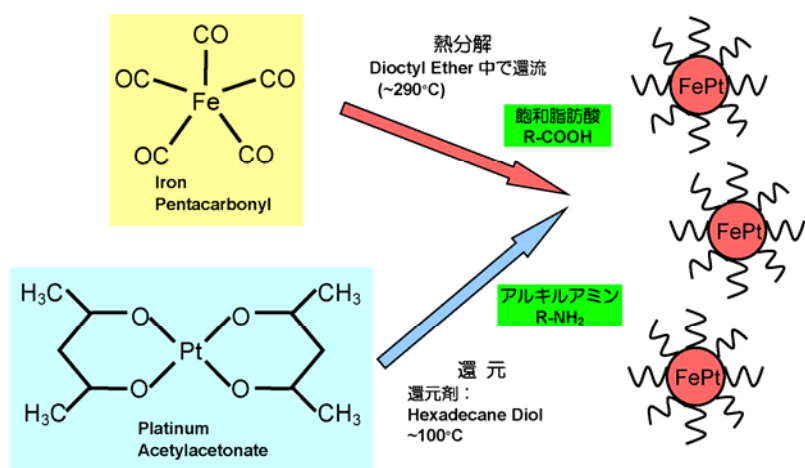


図 3.5.1: Fe-Pt 合金ナノ粒子の合成方法

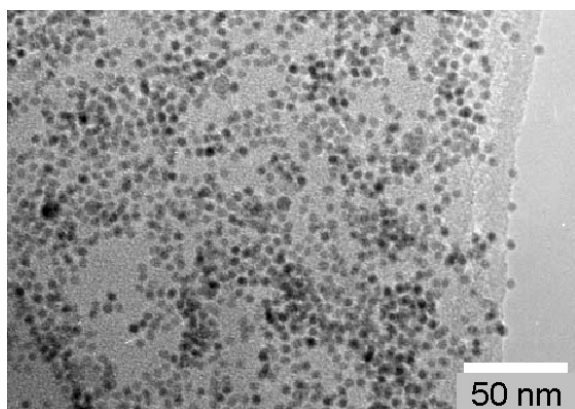


図 3.5.2: Fe-Pt 合金ナノ粒子の TEM 像

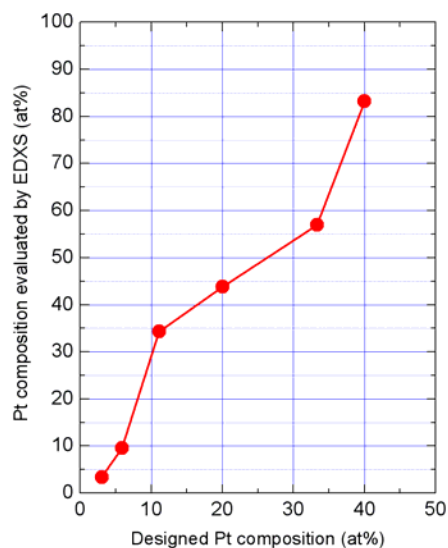


図 3.5.3: Fe-Pt ナノ粒子の Pt 組成の仕込み値と分析値(EDXS)の関係

2.2 酸素透過性能への Fe-Pt ナノ粒子の効果

合成された Fe-Pt ナノ粒子コロイドの触媒としての効果を確認するために、本プロジェクトで開発された Gd 添加セリア(GDC)とスピネル複合酸化物セラミクス上に塗布して酸素透過性能の影響を評価した (図 3.5.4 参照)。使用したセラミクス焼結基板は、GDC-スピネル複合体 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-15\text{vol}\%}\text{MnFe}_2\text{O}_4$ で、そのサイズは $8\text{mm}\phi$ 、 0.3mm 厚で両面研磨処理が施してある。塗布前にオゾン酸化処理を行い表面の有機不純物を除去した後に、溶液を滴下して自然乾燥させた (Casting)。FePt ナノ粒子コロイドは、~50at%組成で濃度 4.7mg/mL のものを使用し、両面の場合で~ 1.4mg 塗布した。評価される酸素透過断面積は $3\text{mm}\phi$ の領域であるので、この面積での塗布量は~ 0.2mg である。天然ガス側がヘリウム He で低濃度勾配の場合と、メタン CH_4 で高濃度勾配の場合についての評価結果を表 3.5.1 にまとめて示す。ヘリウム-空気の低濃度勾配の場合での透過性能への影響が大きく、両面塗布の場合には何も塗布しない場合と比較して 2 倍以上向上させることがわかる。また、天然ガス側の部分酸化反応に対するよりも、空気側での効果が大きくなっている。それに対し、メタン-空気の比較的高濃度勾配の場合には、触媒効果は低く 20%増程度におさまっている。

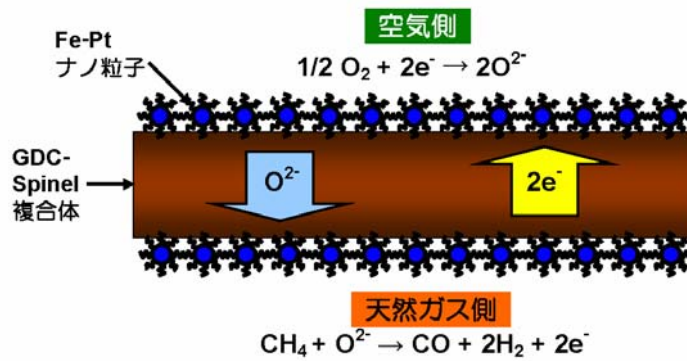


図 3.5.4: GDC-Spinel 複合体上の Fe-Pt ナノ粒子触媒

表 3.5.1: Fe-Pt 触媒を塗布した GDC-Spinel 複合体の酸素透過特性

Fe-Pt 触媒塗布面	He-空気 ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	CH ₄ -空気 ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
なし	0.30	5.0
空気側	0.52	6.0
両面	0.76 (293mA/cm ²)	6.0

2.3 Langmuir-Blodgett 法による Fe-Pt ナノ粒子の累積

前述のように LB 法は、主にステアリン酸などの有機分子の累積に用いられてきた技術であり、累積する物質を水面上に展開してすくい上げるため、原理的に大面積基板への均一な累積が可能である(図 3.5.5 参照)。本研究では、ヘキサン中に分散した FePt ナノ粒子コロイド溶液を用いた累積を行なった。LB 法によるナノ粒子の累積は、純水上にナノ粒子コロイド溶液を展開した後バリアで圧縮し、固相となる表面圧に保った状態で行った。この時の Π -A (表面圧-面積)カーブを図 3.5.6 に示す。下層液である純水の温度と pH も図中に示した。最大表面圧は 40mN/m 以上に達しており、高表面圧まで圧縮可能であるため良好な累積が期待できる。用いた基板は硝酸中での還流による親水表面処理を行った Si(100)ウェファを用い、累積時の表面圧は 25mN/m とし、FePt ナノ粒子を 29 層累積した。累積時の累積比の変化を図 3.5.7 に示す。変動は見られるが、平均での累積比は 95%を超えており良好なナノ粒子累積が可能であることが確認された。

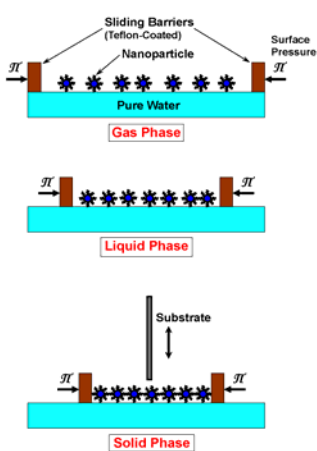


図 3.5.5: LB 法によるナノ粒子累積

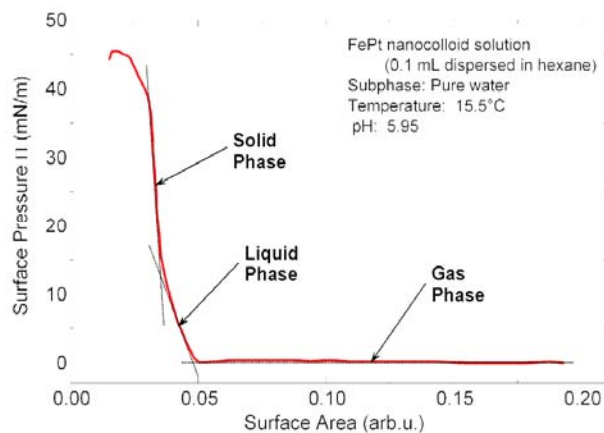


図 3.5.6: FePt ナノ粒子の Si 基板上累積の場合の Π -A カーブ

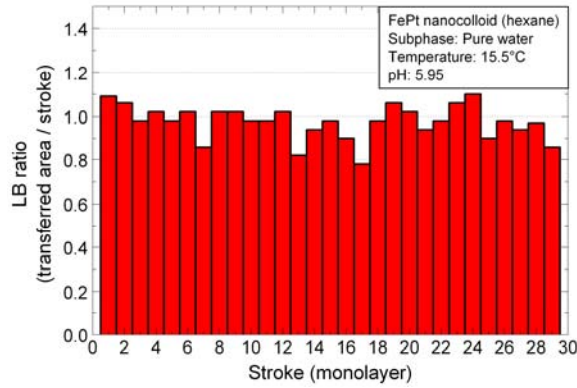


図 3.5.7: Si 基板上への FePt ナノ粒子 LB 累積の累積比変化

膜厚方向の積層構造を確認するために、X 線反射率の測定を行った結果を図 3.5.8 に示す (回転対陰極型 Cu、Ge(220)チャンネルカットモノクロメータ使用)。比較のために、Si ウェファ上に LB 膜累積に用いた FePt ナノ粒子コロイドを滴下後蒸発(自然蒸発)させた試料のパターンも示す。自然蒸発させた試料は 2 次の回折ピークまで確認され、そのピーク間隔から求めた周期は 5.2nm であり、図中に示すように分散剤も含めたナノ粒子 1 個分の大きさに相当すると考えられる。それに対し、LB 多層膜のパターンでは 3 次の回折ピークまで確認され、得られた周期は 9.5nm と自然蒸発させた場合の 2 倍近い値となっている。この結果を説明するモデルを図中に示したが、分散剤どうしが疎水結合してナノ粒子対ができている可能性が考えられる。さらに 1°以下の角度領域で、 m で示した全膜厚周期 (~150 nm) に対応するピークも確認された。これは単純に自然蒸発させた場合とは異なり、均一な膜厚分布であることを示している。以上のように、LB 法によって均一膜厚のナノ粒子単層あるいは多層膜を作製することが可能であることがわかった。

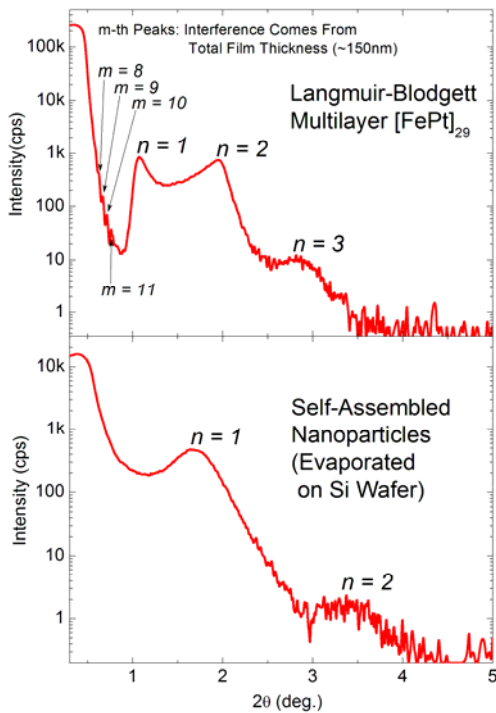


図 3.5.8: FePt ナノ粒子 LB 多層膜と自然蒸発自己集合化膜の小角 X 線回折パターン

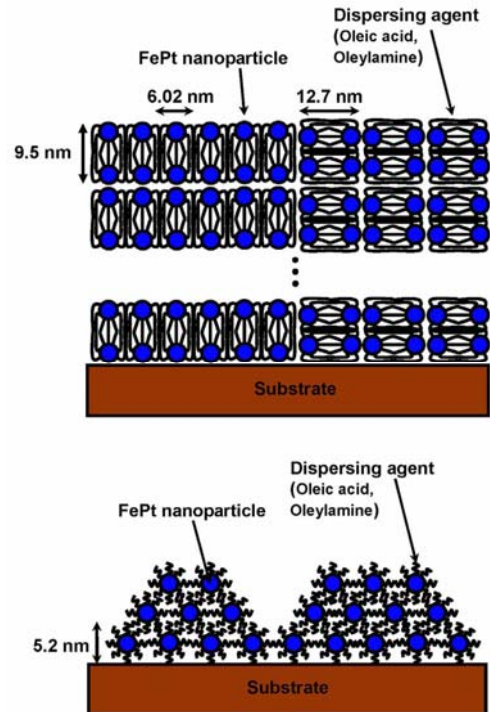


図 3.5.9: 小角 X 線回折から推定される Fe-Pt ナノ粒子 LB 膜(上図)と自己集合化膜(下図)の配列構造

以上が、Si ウェファ基板上への FePt ナノ粒子 LB 累積の結果であるが、触媒として応用するためには、酸素透過性セラミックス基板上へ累積する必要がある。鏡面研磨された Si ウェファと比較すると、多結晶であり表面がかなり粗くなるため、累積は困難である。本プロジェクトで、ドクターブレード法を用いた大面積基板の作製が可能となったため、この基板上への LB 累積についての検討を行った。LB 法による累積は、親水あるいは疎水性など表面状態に大きな影響を受けるため、表面処理方法に重点をおいた検討を行った。

基板は、ドクターブレード法によって作製した GDC-Spinel 複合体 ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ -15vol%MnFe₂O₄ 基板 (約 1cm x 2cm) を用いた。最初に Si ウェファの場合と同様に、親水性にするために約 100°C の硝酸中で浸漬した後、累積を行った。この時の累積比変化を図 3.5.10 に示す。上昇ストロークに対応する奇数回の累積時において、累積比が大きく低下する傾向が見られ、また SEM 観察からは、酸のために基板表面が侵食されている兆候が見られた。そこで硝酸処理を行わず、アセトンおよびエタノール中での還流、超純水中での加熱、およびオゾン酸化による処理を行った場合の結果の累積比を図 3.5.11 に示す。この時の表面状態は疎水性であったため、親水性の時とは反対に下降ストロークから累積を開始した。累積回数は 29 回で、累積時の表面圧は 14 mN/m に設定した。回数を重ねると累積比の低下は見られるが、平均すると 80% 以上の累積比が得られた。対応する疎水性基板と、その表面上に累積した Fe-Pt ナノ粒子 LB 膜の SEM 像を図 3.5.12 に示す。上が表面処理した基板表面の像で、下が Fe-Pt ナノ粒子を 29 層累積した表面像である。ナノ粒子を累積した表面像には結晶粒表面に盛り上がりが見られ、ナノ粒子膜が粒表面を均一に覆っている様子が伺える。膜厚は約 150 nm であるが、目視によっても均一に塗布されているのが確認された。Si ウェファとは異なり、多結晶焼結体で表面粗さが大きいこともあり累積は困難であるが、表面処理および累積条件を制御することで LB 法によるナノ粒子累積が可能であることが示された。

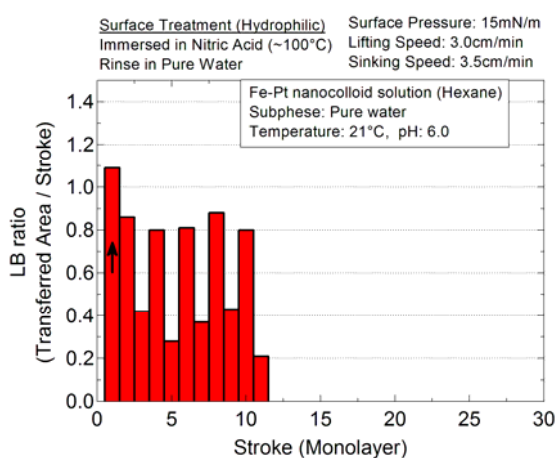


図 3.5.10: GDC-Spinel 酸化物基板上への FePt ナノ粒子累積比(親水処理後)

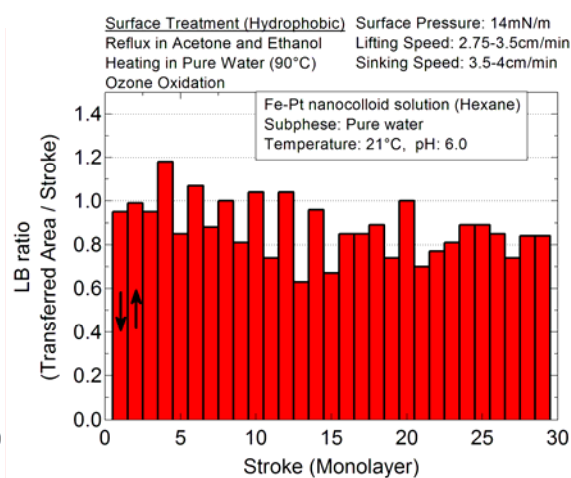


図 3.5.11: GDC-Spinel 酸化物基板上への FePt ナノ粒子累積比(疎水処理後)

2.4 CeO₂ 系ナノ粒子の合成

前節までナノ粒子として Fe-Pt 合金の場合について述べたが、更なる特性改善を目指して、酸化物系ナノ粒子を対象とした検討を行なった。セリア CeO₂ は、本プロジェクトの GDC-Spinel 酸素透過性セラミックスのベース材料となっており、またこの材料の微粒子は Ni と組み合わせられて触媒としても利用されており、他にも紫外線吸収特性など有用な機能性を示す。セリアナノ粒子合成は、Fe-Pt の場合のような有機溶媒中での還流ではなく、水溶液中での反応を利用した方法によった。硝酸セリウム水和物 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 水溶液 0.08M と、ヘキサメチレンテトラミン C₆H₁₂N₄ (Hexamethylene Tetramine, HMT) 水溶液 0.5M を混合

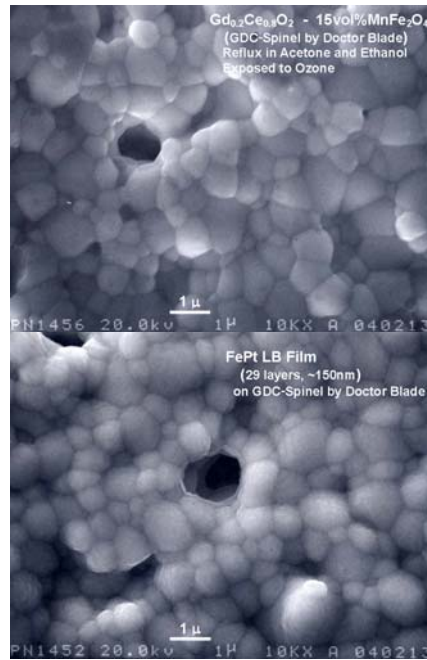


図 3.5.12: GDC-Spinel 酸化物基板(上図)と FePt ナノ粒子 LB 多層膜(下図)の表面 SEM 像

攪拌することによってセリアナノ粒子の懸濁コロイド溶液が得られる。最後にこの懸濁液に対して遠心分離をかけることによって、ナノ粒子粉末を得ることができる。攪拌中に反応促進のため酸化剤である過酸化水素 30% H_2O_2 を添加した。Ni および Pt 添加には硫酸ニッケル七水和物 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ とヘキサクロロ白金酸六水和物 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を用いた。無添加のセリアと 10 at%Ni を添加した場合について、(111)面の X 線回折幅から Scherrer の式から求めた平均粒径と、格子定数の過酸化水素量依存性を図 3.5.13 に示す。X 線回折の結果、全ての場合で CeO_2 単相が得られた。過酸化水素の添加量 $100\mu L$ を境にして粒径と格子定数は減少する傾向にあることがわかる。図 3.5.14 にセリアナノ粒子の紫外および可視域にお

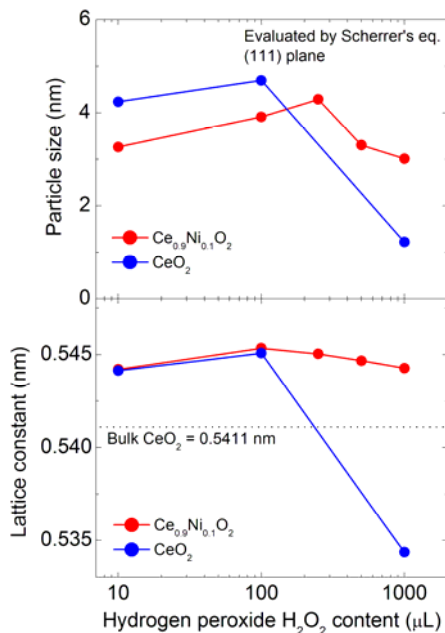


図 3.5.13: CeO_2 および $Ce_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ の平均粒径と格子定数の H_2O_2 添加量依存性

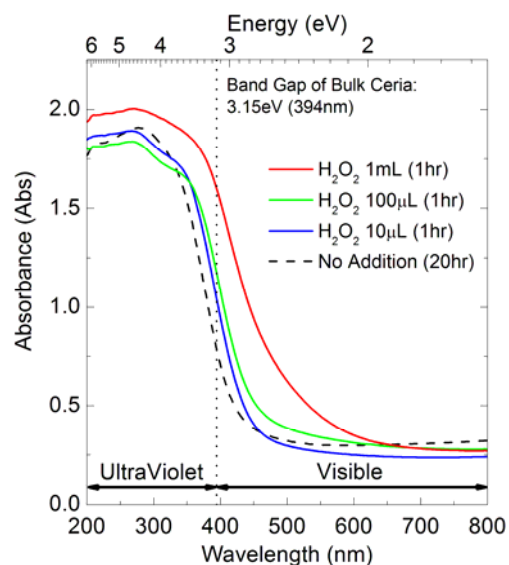


図 3.5.14: CeO_2 の紫外可視域における吸収スペクトルの H_2O_2 添加量依存性

ける吸収スペクトルの過酸化水素添加量依存性を示す。いずれの場合もセリアのバンドギャップに対応した 400nm 付近に吸収端が観測されるが、過酸化水素の添加量の増加に伴い、吸収端が可視域にシフトして白色から黄色へと色調変化が見られた。このスペクトル変化は添加量 100 μ L を境にした構造変化に対応している。セリアと同様に 400nm 付近に吸収端を有する窒素添加チタニアにおいても可視域への吸収域の拡大が観測されるため、窒化の可能性も考慮されるが、更なる検討が必要である。

部分酸化触媒として、現在 Ni+CeO₂ の複合触媒が用いられているが、これらをナノ粒子化すればさらに特性改善される可能性が考えられる。そこで、Ni と Pt を 20at% 添加したナノ粒子の合成を試みた。図 3.5.15 に同一条件で合成した Ni および Pt 20at% 添加の場合の X 線回折パターンを無添加の場合と比較して示す。Pt 添加の場合には Ce-Pt 系の化合物のラインが多く観測され、これらと CeO₂、Pt との混合状態にあると考えられる。Ni 添加の場合には、ほとんどが CeO₂ 単相であり、一部 Ce₂Ni₇ と Ni のラインが観測された。この場合平均粒径 4 ~ 6nm のナノ粒子であるため、触媒としての可能性も期待できる。酸素透過性セラミクスとして開発されている GDC-Spinel は Gd などの希土類元素を含むため、希土類元素添加の影響の検討も行った。図 3.5.16 に Gd と Sm を 10at% 添加した試料の X 線回折パターンを無添加の場合と比較して示す。いずれの場合も、CeO₂ 単相のラインのみが観測された。また、Gd および Sm 添加の場合には回折幅が広がり、同一条件でも無添加の場合よりも粒径が小さくなる傾向が見られた。

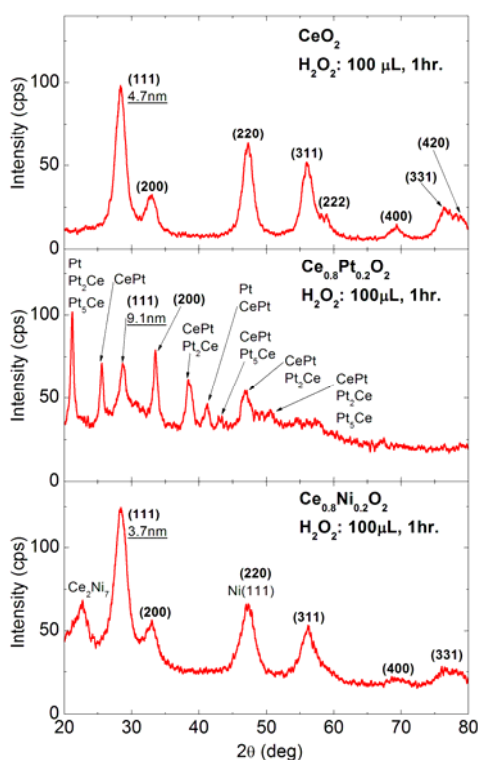


図 3.5.15: CeO₂、Ce_{0.8}Pt_{0.2}O₂ と Ce_{0.8}Ni_{0.2}O₂ ナノ粒子の X 線回折パターン

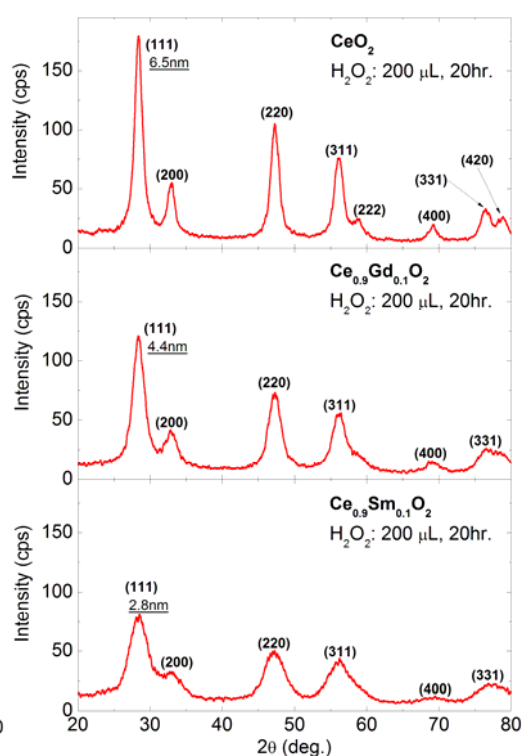


図 3.5.16: CeO₂、Ce_{0.8}Gd_{0.1}O₂ 及び Ce_{0.8}Sm_{0.1}O₂ ナノ粒子の X 線回折パターン

(3) 研究成果の今後期待される効果

実施内容に記したように、本グループは酸素透過セラミクス表面の反応促進を目的として、無機ナノ粒子の合成、および LB 法によるナノ粒子の基板表面への塗布・配列技術の研究開発を行った。FePt ナノ粒子に関しては、比較的粒径の揃ったナノ粒子合成が可能とな

った。また酸素透過性能についても、低濃度勾配の場合に限られるが、既存の Ni 系触媒の場合よりもはるかに微量で性能改善の効果を確認することができた。酸化物系のセリアナノ粒子についても、10nm 以下のナノ粒子を安定して合成することが可能となり、GDC 系酸素透過セラミクスの場合と同様に、希土類元素など各種元素を添加したナノ粒子も合成可能であることが確認された。

Ni 系部分酸化触媒が酸化物と組み合わせているのと同様に、酸化物系のセリアナノ粒子と FePt ナノ粒子の複合化を行えば、今後触媒機能の向上も期待することが可能であると考えられる。また、FePt およびセリアは触媒以外にも磁性、光化学特性など多様な機能性を有しており、他分野への発展も期待される。FePt ナノ粒子の LB 累積については、特に Si ウェファ基板ではナノ粒子単層ごと制御されたナノ粒子多層膜を作製でき、非常に制御されたナノ粒子配列が可能となった。このナノ粒子多層膜は、自然蒸発による自己組織化配列とは異なる特殊な配列構造を持つと推定される。LB 法によるナノ粒子累積は、原理上大面積基板上へ1回で塗布可能であり、また粒子1層ずつ精密に制御された累積方法である。累積には各種条件の制御が必要とはなるが、触媒塗布以外にも、他分野の応用展開も期待される。

3.6 酸素透過膜式改質器と水素ポンプのシステム解析

(東京ガス (株)・システム解析グループ)

(1) 研究実施内容

酸素透過膜式改質器と高温プロトン導電体を用いた水素分離プロセス（水素ポンプ）を組み合わせた水素製造方式は、新規なコンセプトに基づくプロセスであり、固定床触媒層を用いる改質器、CO 変成器、吸着剤を用いる圧カスイング式水素精製装置（PSA：Pressure Swing Adsorption）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、システムサイズの中で優位性を提供することが期待される。これまでの本事業においては、この新規プロセスを構成する酸素透過膜式改質器および水素ポンプに関して材料・素反応面からの要素研究が展開されてきたが、これら要素技術を組み合わせたシステムの得失については、十分に明らかにされてこなかった。そこで、提案に基づく新規プロセスのシステム特性を把握することを目的に、システム解析研究を実施し、システム特性を把握したうえで、システム側の要求に整合した各要素材料・反応工程の最適化の方向性を明らかにすることを旨とした。

(2) 研究成果

2.1. システムの設計

酸素透過膜式改質器（MPOX：Membrane Partial Oxidation）および水素ポンプ（Hydrogen Pump）を主反応系として、これらを駆動するためのコンプレッサー、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した。また、比較例として、水素ポンプに替えて、膜分離型 CO 変成器（MSC：Membrane Shift Converter）を組み込んだ場合（②MPOX+MSC）と、水蒸気改質器（SMR：Steam Reformer）と MSC を組み合わせたシステム（③SMR+MSC）の2つのシステムについても解析を実施した。図 3.6.1 に各システムフローを示す。

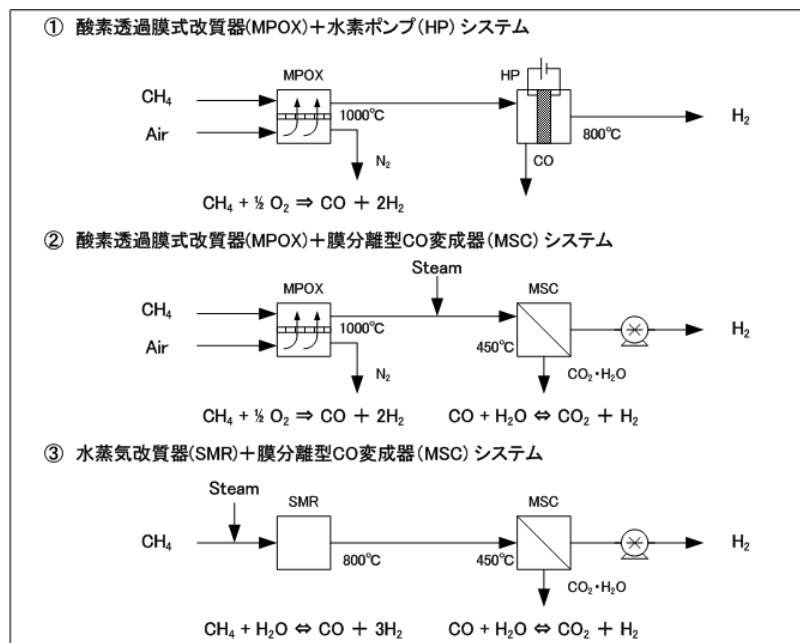


図 3.6.1: 各システムフロー

2.2 システム解析

システム解析にあたり、下記の前提条件のもと、まずは理想的な系での解析を実施した。

- ・ 酸素透過膜反応器における反応率は 100%
- ・ 部分酸化反応は量論的に進行
- ・ 水素分離における水素回収率は 100%
- ・ 熱交換器における放熱量は、熱交換量の約 10%

システムのエネルギー効率は式（1）により算出した。

$$\text{システム効率 (\%)} = \frac{\text{発生水素量} \times \text{水素発熱量}}{\text{投入メタン流量} \times \text{発熱量} + \text{補機動力}} \times 100 \dots (1)$$

① 酸素透過膜式改質器(MPOX)+水素ポンプ(HP)システム

図 3.6.2 に MPOX+HP システムのプロセスフロー図を示す。図中には、製品水素 1 Nm³/h を得るための物質収支を示した。MPOX に原料であるメタンとガス化剤である空気が導入され、空気中から酸素透過膜を介して酸素が分離されメタンの部分酸化反応がおこり、水素と CO が生成する。生成したガスは原料メタンとの熱交換により 1000℃から 800℃に冷却され、HP へ導入される。HP ではプロトン導電体を介して、生成ガスから水素が分離され純水素が製造される。水素を分離後の CO はオフガスとして HP から排出されるが、安全性を考慮し、燃焼器にて焼却廃棄するものとした。製品水素の顕熱は、ガス化剤空気およびオフガス燃焼用空気との熱交換により回収するものとした。この系では、水素源となるのは、酸素透過膜式改質器に導入するメタンのみであるため、量論的にメタンは 0.5Nm³/h となる。表 3.6.1 に物質収支と効率を示す。MPOX+HP システムの効率は 59.5%(HHV)となった。従来の固定床触媒層を用いる改質器、CO 変成器、PSA を組み合わせたシステムの効率は 60~65%程度であり、効率面ではやや劣るものとなった。

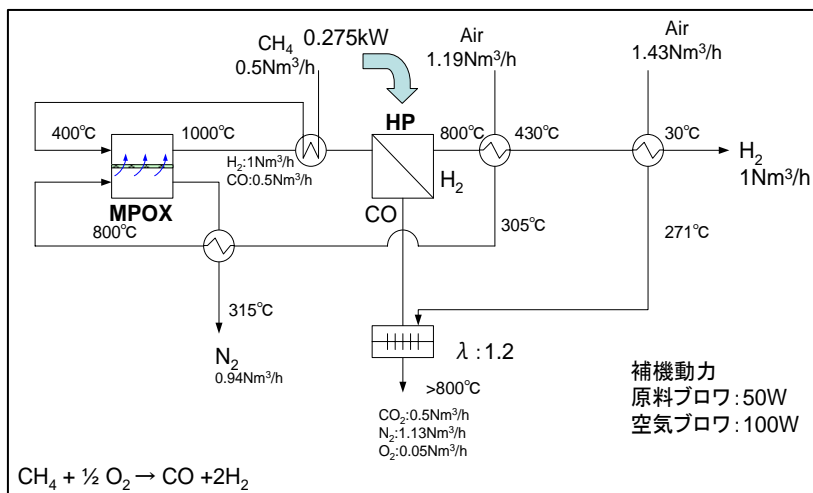


図 3.6.2: MPOX+HP システムプロセスフロー図

表 3.6.1: MPOX+HP システムの物質収支と効率

投入メタン	原料メタン流量	(Nm ³ /h)	0.5
	原料ブロウ	(kW)	0.05
補機動力	空気ブロウ	(kW)	0.1
	水素ポンプ	(kW)	0.275
	水素流量	(Nm ³ /h)	1
原単位	メタン	(Nm ³ /Nm ³ -H ₂)	0.5
	電力	(kWh/Nm ³ -H ₂)	0.425
効率	HHV	(%)	59.5
	LHV	(%)	55.3

② 酸素透過膜式改質器(MPOX)+膜分離型 CO 変成器(MSC)システム

図 3.6.3 に MPOX+MSC システムフローを示す。MPOX から生成したガス (H_2+CO) とボイラーで発生させたスチームと混合させて水素分離膜を組み込んだ MSC へ導入し、生成ガス中の CO を H_2 へ転化するとともに、水素分離膜により水素を分離する。添加するスチーム量は H_2O/CO 比が 3.0 となるように設定した。MPOX からの生成ガスは、原料メタンおよびスチームと熱交換し、 $1000^\circ C$ から $430^\circ C$ まで冷却して MSC へ導入する。製品水素は、空気およびボイラー給水と熱交換し冷却する。また、ボイラー給水は MSC からのオフガス (CO_2, H_2O) の顕熱も回収し予熱するものとした。MSC の後段には吸引ポンプを設置し、製品水素を減圧吸引するものとした。MSC における水素分離膜は差圧により水素を分離するが、回収率を 100%とするためには、分離膜の二次側圧力を負圧とする必要がある。また、分離膜の一次側を加圧系とするため、原料を昇圧するためのコンプレッサーが必要となる。

この系においては、MPOX に供給するメタンの他、MSC へ供給する水も水素源となる。そのため、水素 $1 Nm^3/h$ を得るための原料メタンは $0.33 Nm^3/h$ となった。また、スチーム発生のためのボイラー燃料として、メタンを $0.025 Nm^3/h$ 使用する。表 3.6.2 に MPOX+MSC システムの物質収支と効率を示す。効率は 86.1%(HHV)であった。CO 変成反応により、水に含まれる水素分子も取り出すことが出来るため、水素の取り出し量が多くなり、効率が高くなった。また電力消費原単位の大きい水素ポンプが不要なことも効率が高いひとつの要因となっている。

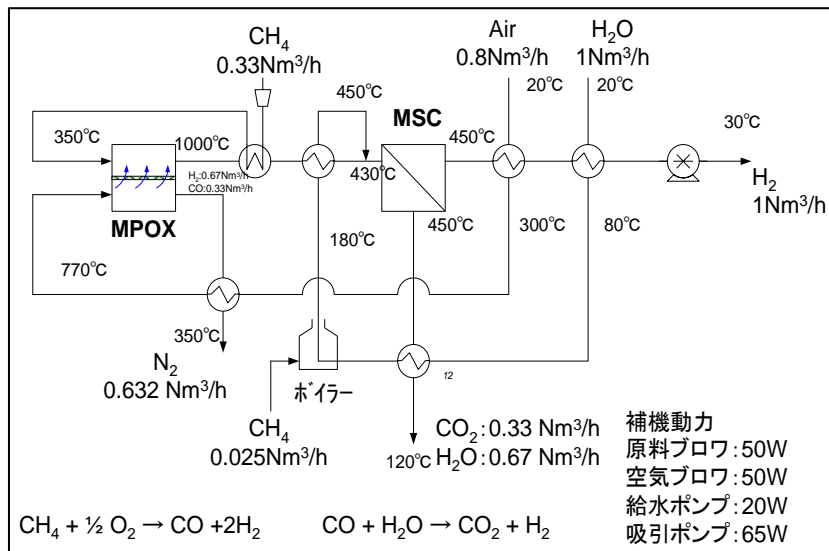


図 3.6.3: MPOX+MSC システムプロセスフロー図

表 3.6.2: MPOX+MSC システムの物質収支と効率

投入メタン	原料メタン流量	(Nm ³ /h)	0.33
	ボイラー燃料流量	(Nm ³ /h)	0.025
ガス化空気流量		(Nm ³ /h)	0.8
蒸気流量		(Nm ³ /h)	1
補機動力	原料ブロウ	(kW)	0.05
	空気ブロウ	(kW)	0.05
	給水ポンプ	(kW)	0.02
	吸引ポンプ	(kW)	0.065
水素流量		(Nm ³ /h)	1
原単位	メタン	(Nm ³ /Nm ³ -H ₂)	0.355
	電力	(kWh/Nm ³ -H ₂)	0.185
効率	HHV	(%)	86.1
	LHV	(%)	80.3

③ 水蒸気改質器(SMR)+膜分離型 CO 変成器(MSC)システム

図 3.6.4 に SMR+MSC のシステムフローを示す。SMR はボイラー機能を内蔵したものとした。原料であるメタンは圧縮機で昇圧してスチームと混合して SMR へ供給した。SMR における S/C 比 (スチームと原料メタンの比) は 3.0 とした。水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、外部加熱が必要となる。起動時はメタンの燃焼により加熱し、定常運転時は MSC からのオフガスも燃料として使用するものとした。原料であるメタンは圧縮機により昇圧して供給した。SMR より生成した改質ガスはボイラー給水と熱交換し所定温度まで冷却して MSC へ供給するものとした。MSC の後段には、MPOX+MSC システムと同様に吸引ポンプを設置し、製品水素を減圧吸引するものとした。本システムにおいては、水蒸気改質反応と CO 変成を組み合わせているため、メタンと H₂O が水素源となる。表 3.6.3 に SMR+MSC システムの物質収支と効率を示す。水素 1 Nm³/h を製造させるために供給するメタンは 0.3Nm³/h であり、効率は 87.3%(HHV)であった。

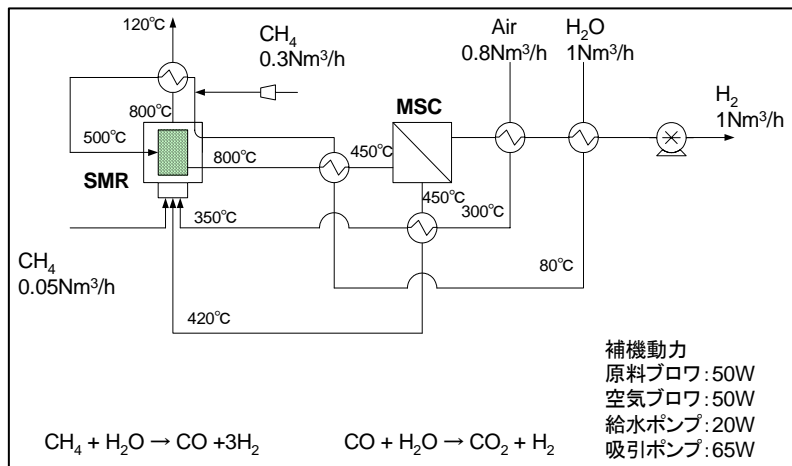


図 3.6.4 SMR+MSC システムプロセスフロー図

表 3.6.3 SMR+MSC システムの物質収支と効率

投入メタン	原料メタン流量	(Nm ³ /h)	0.3
	燃料流量	(Nm ³ /h)	0.05
	蒸気流量	(Nm ³ /h)	1
	燃焼空気流量	(Nm ³ /h)	0.8
補機動力	原料ブロウ	(kW)	0.05
	空気ブロウ	(kW)	0.05
	給水ポンプ	(kW)	0.02
	吸引ポンプ	(kW)	0.065
	水素流量	(Nm ³ /h)	1
原単位	メタン	(Nm ³ /Nm ³ -H ₂)	0.350
	電力	(kWh/Nm ³ -H ₂)	0.185
効率	HHV	(%)	87.3
	LHV	(%)	81.4

2.3 システム比較

表 3.6.4 に各システムの原単位と効率を示す。表に示すようにシステム① (MPOX+HP) では、効率面でやや不利となった。システム①では、メタンの部分酸化反応 (発熱反応) を利用し、空気中の酸素とメタンを反応させてメタン分子中に含まれる水素を取り出しているのに対して、システム② (MPOX+MSC) では CO 変成反応 (発熱反応)、システム③ (SMR+MSC) では水蒸気改質反応 (吸熱反応) と CO 変成反応を利用して、メタン分子中の水素だけでなく、水分子中に含まれる水素も取り出すことが出来るため、水素の取り出

し量が多くなり、効率が高くなる。また、①のシステムでは、MPOX では 1000℃、HP は 800℃の高温であるが、排熱を回収できず、そのまま捨てることになる。また、水素ポンプの電力消費原単位が大きいことも効率ロスの要因となっている。水蒸気改質反応は、吸熱反応であり、加熱のための燃料や、スチーム発生のための熱が必要となるが、システム②および③のように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である。このように MPOX+HP の単純な組み合わせでは、効率面でのメリットの少ないことが明らかとなった。一方、MSC においては、水素分離の駆動力は、膜の1次側と2次側の差圧であるため、水素の回収率を100%とするためには、1次側の圧力を上げ、2次側は減圧することが必要となる。それに対して、電気化学的に水素を分離する HP は、差圧を必要とせず、逆に昇圧することも可能であり、従来の膜分離と比較して大きなメリットとなる。そこで、図 3.6.5 に示すように MSC に HP を組み合わせることが可能となれば、MPOX との組み合わせにおいても効率面でのロスのカバーでき、しかも、常圧での運転が可能となるため、MPOX と HP を利用するシステムの有力な候補の一つになると考えられる。

表 3.6.4: 各システムの原因単位と効率

システム	原単位		システム効率 (%、HHV)
	メタン (Nm ³ /Nm ³ -H ₂)	補機動力 (kWh/Nm ³ -H ₂)	
	①MPOX+HP	0.5	
②MPOX+MSC	0.355	0.185	86.1
③SMR+MSC	0.35	0.185	87.3

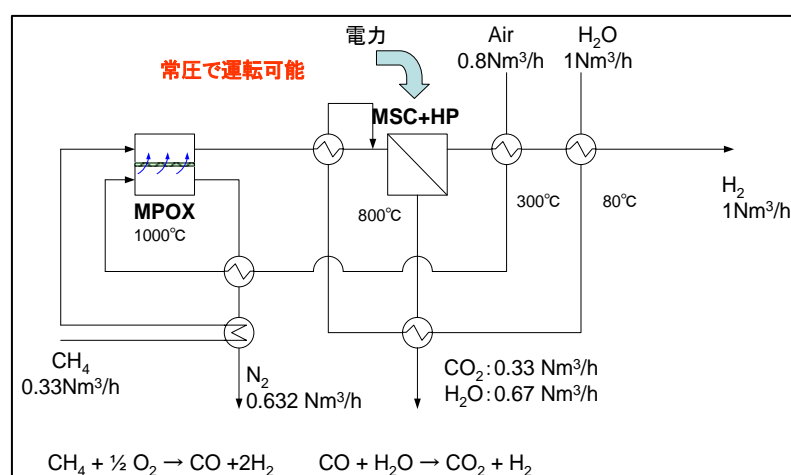


図 3.6.5: MPOX+MSC・HP システムプロセスフロー図

2.4 リアクタ構造の検討

酸素透過膜式改質器と高温プロトン導電体を用いた水素分離プロセス（水素ポンプ）を組み合わせた新規な水素製造方式についてシステム解析を実施したが、この新規システムを実現させるためには、リアクタの設計・製作が必要となる。そこで、その実現可能性を探るためリアクタ構造の検討を行った。ここでは酸素透過膜式改質器と水素ポンプを主反応系とする新規水素製造プロセスとして MPOX+HP システムと MPOX+MSC・HP システムの2ケースについてリアクタ構造を検討した。ここで使用する酸素透過膜および高温プロトン導電体は円筒型とし、リアクタは MPOX と HP を一体化させた構造とした。

図 3.6.6 に MPOX+HP システムのリアクタ構造を示す。MPOX は多重円筒型構造で、中心部に酸素透過膜を配置し、内側に原料メタンを供給し、その外側に空気を供給する構造とした。MPOX より生成するガスは、原料メタンと熱交換し、後段の HP へ送られ水素が分

離される。水素と分離された CO を含むオフガスは燃焼排気する。オフガスの燃焼熱は必要に応じて、リアクタの保温に使用することもできる。現状 MPOX の温度は 1000℃、HP の温度は 800℃と想定されるが、リアクタ内に熱交換機能も組み込むことにより、反応温度に違いのある MPOX と HP を一体化し、コンパクトな構造とすることが可能と考えられる。図 3.6.7 に MPOX+MSC・HP システムのリアクタ構造を示す。図 3.6.6 の MPOX+HP システムリアクタの HP 内高温プロトン導電体の周囲に CO 変成触媒を充填した構造となっている。MPOX より生成したガスはスチームを混合し CO 変成触媒層へ送られる。触媒層での CO 変成反応により CO が CO₂へ転化するとともに水素が生成し、高温プロトン導電体を介して水素が分離される。リアクタ内にはボイラー機能を組み込むことにより、スチームを発生させるとともに、リアクタ内の温度を所定の温度へ設定することが可能と考えられる。ただし、通常 CO 変成反応は高温でも 400～500℃であり、現状の HP の温度は 800℃程度であるため、MSC・HP システムの実現のためには、より高温で使用可能な触媒あるいは 800℃以下で作動するプロトン導電体および水素ポンプの電力消費原単位の低減が必要となる。また、検討したリアクタ構造は、酸素透過膜および高温プロトン導電体が円筒型であることを前提としたが、平板型を使用したリアクタ構造も可能である。

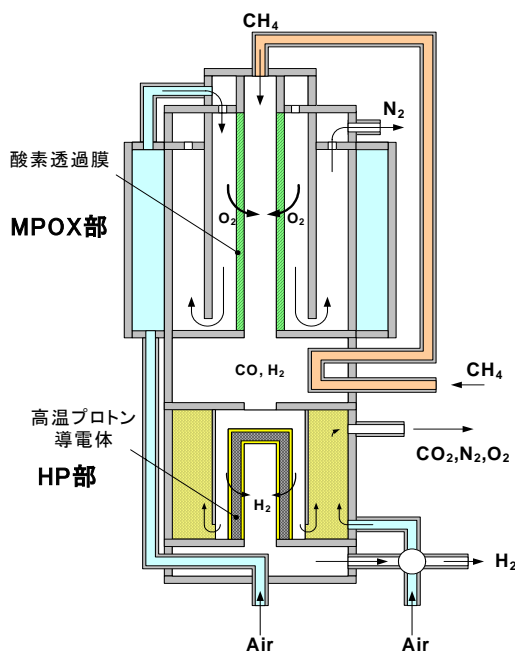


図 3.6.6: MPOX+HP リアクタ構造

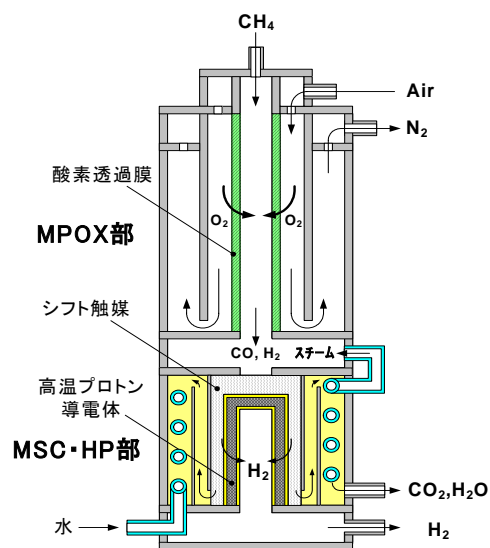


図 3.6.7: MPOX+MSC・HP リアクタ構造

(3) 研究成果の今後期待される効果

酸素透過膜式改質器と水素ポンプを主反応系とした新しい水素製造システムのプロセス解析を実施し、実現可能性のある高効率システムを提案し、システム側の要求に整合した各要素材料・反応工程の最適化の方向性を明らかにすることができた。本研究成果により、化石燃料からの水素製造システムのコンパクト化・高効率化が図られ、家庭用燃料電池システムをはじめとする各種燃料電池用水素製造装置としての用途や、燃料電池自動車用水素ステーションへの適用が可能となり、燃料電池システムや、水素供給インフラの形成および燃料電池自動車の普及促進に効果があるものと期待される。これら燃料電池システム等の普及促進は、素材、機械装置、自動車、電機、エネルギー等、幅広い産業分野へ波及効果が期待され、我が国の科学技術や経済発展に長期にわたり大きく貢献するものと考えられる。さらに、これら産業技術は国内だけでなく、全世界的に展開可能な競争力を有するものと考えられる。

3.7 熱・物質ながれ解析（成蹊大学・信州大学・システム解析グループ）

(1) 研究実施内容

本研究では、接触部分酸化法による天然ガス改質用途として開発された高性能酸素透過性セラミックスについて、固体酸化物燃料電池の空気極としての利用可能性の検討と、熱効率を上げるためのプロセスの開発を行うことを目的とする。本研究プロジェクトが対象としている天然ガス改質法では、膜の両側にメタンと空気を配しそれらを緻密な酸素透過膜によって隔離する。空気側では酸素が還元され酸化物イオンとなり、それが酸素透過膜を通過して燃料側へと移動し、燃料メタンを酸化し水素と一酸化炭素を生成する。改質性能は膜の酸素透過速度によって決定される。この一連の反応は固体酸化物燃料電池（SOFC）の反応と良く似ているが、電子が隔壁を通ることが異なっている。そこで、燃料側で生成する電子を隔壁を通さずに外部回路に取り出すことにより、発電することが可能ではないかと考え、本研究では、新規に開発された酸素透過セラミックの利用法の一つとして、SOFCの空気極材料としての利用を検討することとした。

高村グループにより開発されている酸素透過性セラミックは、前述のように隔壁としての機能を持たせるために緻密膜である。しかし、高い酸化物イオン伝導性を有する酸化物材料は、SOFCの空気極材料として有望であることが知られている。過去の研究例としては、EndoらはSOFCの空気極材料としてLaSrCoO₃(LSC)とLaSrMnO₃(LSM)を検討し、それらの材料による多孔質電極、緻密電極、および緻密層上に多孔質層を形成した電極の3つの場合について過電圧特性を測定するにより、LSC、LSMの反応律速過程などを明らかにした。それによれば、LSMでは多孔質電極が最も過電圧が小さく、緻密および緻密層上に多孔質層を形成した電極では過電圧が著しく大きい。これはLSMの酸化物イオン伝導性が低いために、反応場が電解質近傍の電極部分に限られるためであり、律速過程は酸化物イオンの移動である。しかしLSCの場合、緻密電極が最も過電圧が大きいものの、緻密層の上に多孔質層を形成した電極は多孔質電極と同程度の過電圧であった。LSCの酸化物イオン伝導度が高いため、イオンの移動過程は問題にならず、表面の反応が律速過程であることが示された。これは酸化物イオン伝導性が高ければ、たとえ膜本体が緻密でも、反応場を確保することにより、十分にSOFCのカソードとして利用可能であることを意味する。従って、高村グループによって新規に開発された緻密な酸素透過膜についても、表面をかく乱する、表面にさらに多孔質層を形成するなどして表面積を増大する処理を行うことにより、SOFCの空気極として利用できる可能性がある。近年、やはり酸素透過膜材料として知られるBaSrCoFeO₃の多孔質膜を空気極として用いたSOFCが、高い発電性能を示すことも報告されている。

そこで本研究では、新規酸素透過性セラミックをSOFCの空気極として利用した場合を想定し、その時の水素、一酸化炭素の生成量、発電量、発電効率、総エネルギー効率などを計算により求め、利用可能性の検討、評価を行う。対象とするSOFCはマイクロチューブ型とし、空気極材料以外は既存の材料を使用し、開発されている3種類の酸素透過性セラミック材料について検討を行う。

(2) 研究成果

2.1 解析方法

解析対象とした円筒形SOFCの構造を図3.7.1に、構成材料を表3.7.1に示す。円筒の内径は2mm、長さは25cmであるとした。現在主に研究、開発されている円筒形SOFCでは、空気極を内側に配し支持材料とするものが多いが、本研究では、燃料メタンを円筒内部に流すことを想定するため、燃料極を内側に、酸素透過膜による空気極を外側に配する構造

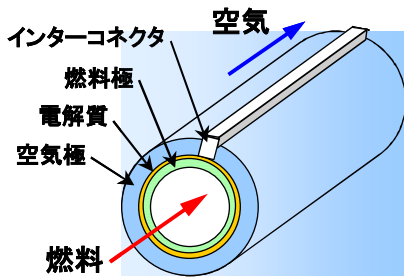


図 3.7.1: 円筒形 SOFC の構造

表 3.7.1: SOFC の構成材料および仕様

	燃料極	空気極	電解質	インターコネクタ
材質	Ni-YSZ	別記	SDC	LaCrO ₃
抵抗率 [Ωm]	0.001	別記	11	1
厚さ [μm]	50	130	20	70

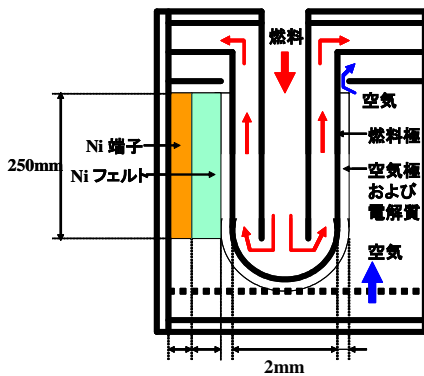


図 3.7.2: 円筒形 SOFC のガス流路

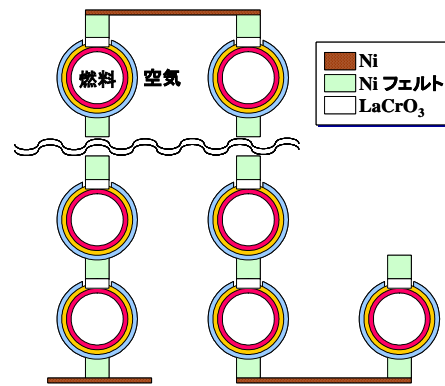


図 3.7.3: 円筒形 SOFC スタックの構成

とした。実際には、図 3.7.2 に示すように、円筒の一端は閉じてあり、燃料導入用の円管が円筒内に同軸で挿入される。導入された燃料ガスは閉じた端部で折り返され、燃料ガスと空気は並流となる。このような流路内においてガス組成を平衡計算により求め、発電量を計算する。また、実際には単セルではなく、図 3.7.3 に示されるように、所定の発電量を得るために複数の円筒形セルを接続しスタックとする。その接続には Ni フェルト、Ni を用いる。空気極として使用される酸素透過膜材料は以下の 3 つを想定した。

試料 1) 10mol% Sm-doped Ceria with 15 vol% MnFe₂O₄

試料 2) Pr_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Al_{0.2}O₃

試料 3) La_{0.5}Ba_{0.3}Sr_{0.2}Fe_{0.6}In_{0.4}O₃

これらの酸素透過膜については、酸素透過速度の膜厚、温度依存性が測定されている。それらの測定結果から、セル温度 1000℃、O₂分圧 0.2bar で作動する膜厚 130 μm の空気極の酸素透過速度は 1)3.92、2)5.70、3)5.14 μmol/cm²/s であると見積もられた。また、導電率の酸素分圧、温度依存性についても測定されている。測定結果から、1000℃、O₂分圧 0.2bar の時の導電率は、1)0.13、2)23、3)3.3 S/cm と推定された。

これらの酸素透過膜については過電圧特性が測定されていないので、本研究では現在主に SOFC の空気極材料として使用されている LSM の測定結果に基づき、それより約 2 倍過電圧が大きいと仮定した。また燃料極についても同様に、Ni-YSZ の実測値よりも約 2 倍大きい過電圧を与えた。燃料極、空気極の電流密度に対する過電圧特性は以下の式で与えられる。

$$\eta_a = 0.16j \quad (1)$$

$$\eta_c = 0.15j^3 - 0.01j^2 + 0.2j \quad (2)$$

ここで、 η_a 、 η_c はそれぞれ燃料極、空気極の過電圧[V]であり、 j は電流密度[A/cm²]であ

る。1本の円筒形セルを長さ方向に100個の微小円筒要素に分割する。この時の等価回路は図3.7.4のように表される。また一つの微小円筒要素をさらに円周方向に分割する。微小円筒要素の等価回路は図3.7.5のように表される。図3.7.5の等価回路全体の抵抗の1/2倍とインターコネクタとNiフェルトの抵抗の和が図3.7.4の全体の等価回路の R_{sec} に等しく、次式で示される。

$$R_{sec} = \frac{\sqrt{\rho_e x_e r_e} \left[(\xi_a^2 + \xi_c^2) \cosh(\kappa\pi) + \xi_a \xi_c \{ \kappa\pi \sinh(\kappa\pi) + 2 \} \right]}{2\Delta z (\xi_z + \xi_c)^{3/2} \sinh(\kappa\pi)} + R_{IC} + R_{Ni} \quad (3)$$

$$\kappa^2 = r_e \frac{\xi_a + \xi_c}{\rho_e x_e}, \quad \xi_a = \frac{\rho_a r_a}{x_a}, \quad \xi_c = \frac{\rho_c r_c}{x_c}$$

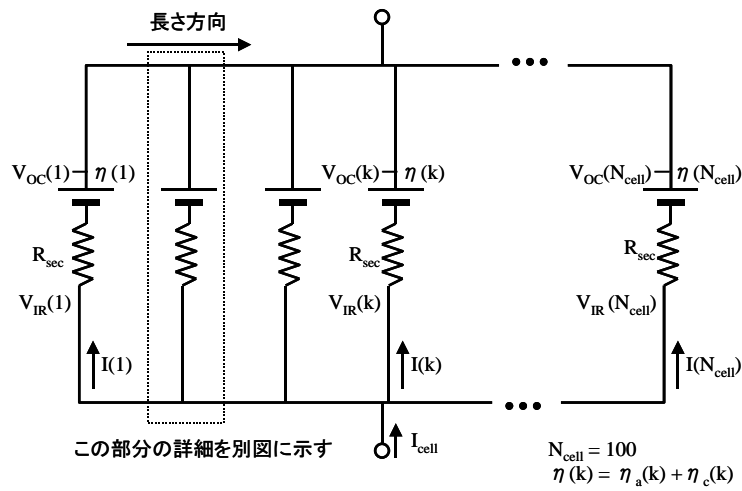


図 3.7.4: 円筒形 SOFC の等価回路

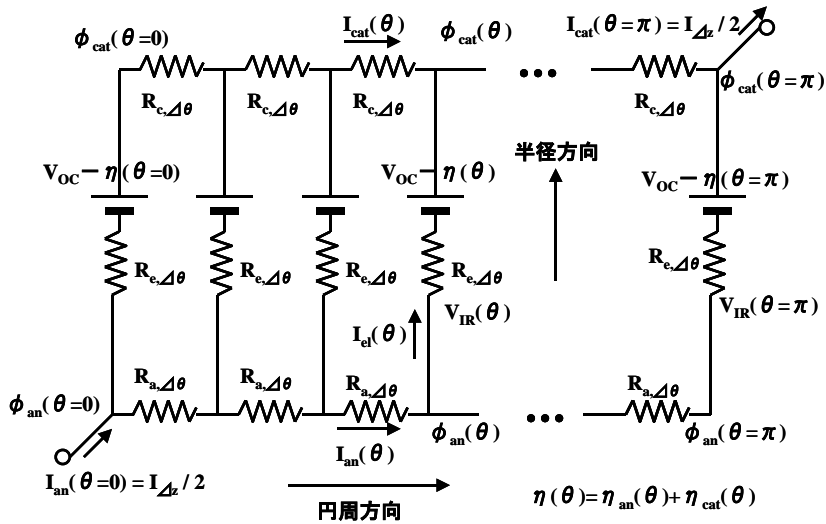
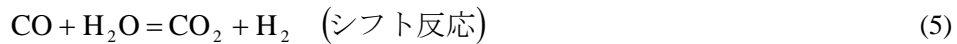
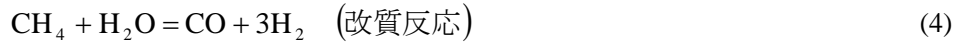


図 3.7.5: 微小円筒要素の等価回路

ρ は抵抗率 [Ωm]、 r は半径 [m]、 x は厚さ [m]、 Δz は微小円筒要素の長さ [m]、 R_{IC} はインターコネクタの抵抗 [Ω]、 R_{Ni} は Ni フェルトの抵抗 [Ω]、添え字については、 a は燃料極、 c は空気極、 e は電解質を表す。実測値をこれらの式に代入し、等価回路内の抵抗 R_{sec} を計算する。長さ方向に分割された各微小円筒要素内において、入口側の微小要素から平衡計算を行い、平衡組成を求め、下流側の微小要素の投入組成とする。平衡計算で考慮する反応は次の改質反応とシフト反応の二つとした。

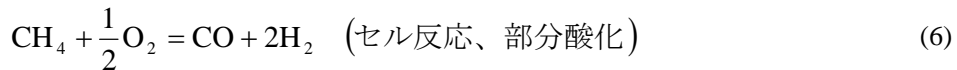


また、開放起電力はセルの総括反応であるメタンの部分酸化反応 ((6)式) の平衡定数を使

表 3.7.2: 計算結果

	試料1	試料2	試料3
CH ₄ 投入量 [$\mu\text{mol}/(\text{s cell})$]	59	80	74
H ₂ 発生量 [$\mu\text{mol}/(\text{s cell})$]	116	158	146
(CH ₄ 投入量)/(H ₂ 発生量)	0.51	0.51	0.51
発電量 [W/cell]	4.0	11	9.4
(発電量)/(H ₂ 発生量) [kJ/mol]	34	70	64
燃料利用率 [-]	0.99	0.99	0.99
空気利用率 [-]	0.30	0.40	0.37
発電効率	0.084	0.17	0.16

用して(7)式により求めた。



$$V_{OC}(z) = \frac{RT_{cell}}{2F} \ln \frac{K_{cell} p_{\text{CH}_4, \text{fuel}}(z) p_{\text{O}_2, \text{air}}(z)^{1/2}}{p_{\text{CO}, \text{fuel}}(z) p_{\text{H}_2, \text{fuel}}(z)^2} \quad (7)$$

ここで、 T_{cell} はセルの作動温度、 $p_{S,G}$ はガス G に含まれている化学種 S の分圧 [bar]、 K_{cell} は総括反応の平衡定数、 F は Faraday 定数 [C/mol]、 R は気体定数 [$\text{J}/\text{mol K}$] である。 z は円筒の長さ方向の位置を表す。また、取り出し電圧 V_{cell} [V] は次の式で求められる。

$$V_{cell}(z) = V_{OC}(z) - V_{IR}(z) - V_{over}(z) \quad (8)$$

ここで、 V_{IR} は微小円筒要素における IR 損 [V]、 V_{over} は過電圧 [V] である。

2.2 解析結果

H₂ 発生量当りの CH₄ 投入量が最小となる条件で計算した場合の結果を表 3.7.2 に示す。(CH₄ 投入量)/(H₂ 発生量) はいずれの試料でも、0.51 と等しくなった。この時の CH₄ 投入量、H₂ 発生量はともに試料 2 が最も大きく、その順列は酸素透過速度の順列と一致した。燃料利用率はどの試料でも 99% 以上であり、空気利用率は酸素透過速度が高い試料ほど、高くなった。

セル当りの発電量もやはり酸素透過速度が高い試料ほど高くなったが、その試料間の差は酸素透過速度の差に比べて大きくなった。水素の生成に消費される酸化物イオンの速度

は酸素透過速度で決定されるため、水素発生量あたりの発電量は一定になると考えられるが、実際には H₂ 発生量当りの発電量は試料によって異なった。これはイオン導電率の差が起因していると考えられ、イオン導電率が高い試料ほど、IR 損が小さくなったためであると考えられる。投入したメタンのエンタルピーに対する発電量の比から求めた発電効率は、電極の過電圧を高くに設定していることもあり、一般的な SOFC に比べ低い値となった。

これらの計算結果をもとに、1kW 級の PEM に必要な 10 リットル/min の水素を生成するために必要なセルの本数を計算した結果、試料 1、試料 2 および試料 3 で、それぞれ 58、43、46 本となった。またその時の総発電量は、試料 1、試料 2 および試料 3 では、それぞれ約 0.23、0.47、0.43kW となった。特に試料 2 は酸素透過速度、イオン導電率がともに高く、SOFC の空気極材料としても有望である。セルの本数は全体の装置体積に大きく関わってくるため、酸素透過速度、イオン導電率が高い材料を使用することは、全体のシステムを組む際のコスト低減につながる。また、今回提案したように、SOFC 型改質発電器と PEM を組み合わせることにより、1kW の発電量を得るための投入メタンを 2 割から 3 割削減できる。メタンの部分酸化により水素を発生させるとともに、電力を取り出せるこのプロセスは、将来の改質プロセスとして高い期待が持てる。

次に、H₂ 生成量、CO 生成量、発電量の温度依存性について示す。この計算では、燃料利用率、空気利用率を一定値（それぞれ 0.8、0.5）に固定し、電流密度がこの酸素透過速度を超えないように空気投入量を設定した。また、メタン流量も酸素流量に応じて、試料ごとに一定の値を設定した。試料 1、試料 2 および試料 3 についてメタン投入量は 13、26、7.9 $\mu\text{mol/s}$ 、空気投入量は 50、100、30 $\mu\text{mol/s}$ に設定された。図 3.7.6 に一本のセルにおける発電量の温度依存性を示す。また図 3.7.7、3.7.8 にそれぞれ円筒形セル出口における水素流量および一酸化炭素流量の温度依存性を示す。表 3.7.2 で示したセル発電量、水素生成量よりもそれぞれ値が小さくなっているのは、メタン投入量、空気投入量が小さいためである。また、試料 2 については、900°C 未満の温度での酸素透過速度の測定値がなかったため、900°C 以上のみ示した。

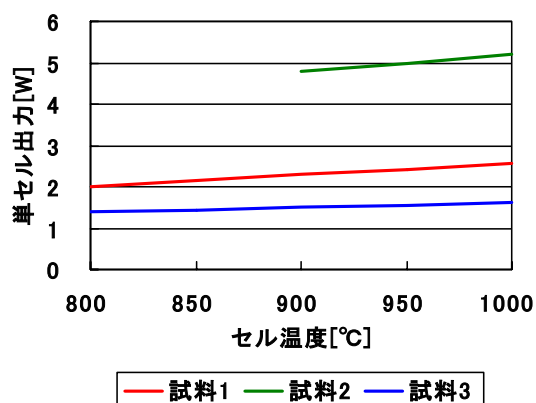


図 3.7.6: 単セルの発電量の温度依存性

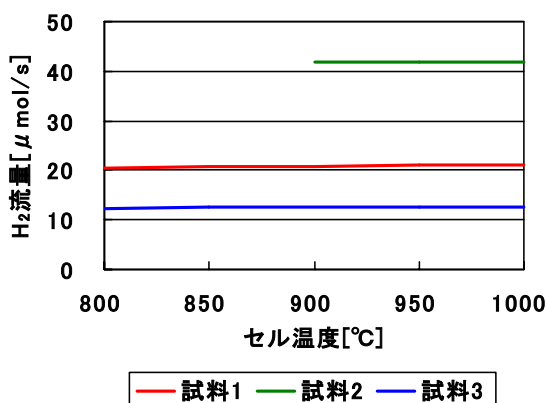


図 3.7.7: 水素生成量の温度依存性

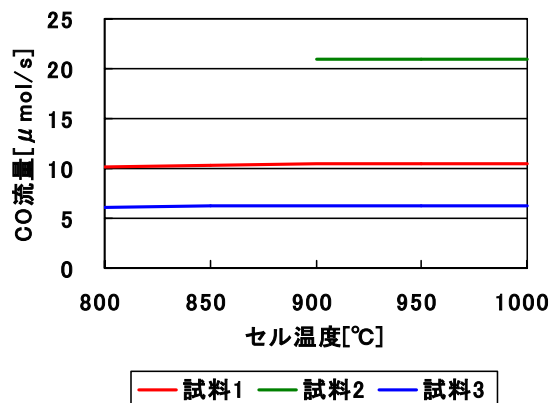


図 3.7.8: 一酸化炭素生成量の温度依存性

水素生成量、一酸化炭素生成量は温度によらずほぼ一定という結果になった。これは、本来ならば、膜の酸素透過速度の温度依存性を考慮して空気投入量を設定すべきであるが、この計算では、空気の利用率を固定しているため、空気の投入量を膜の酸素透過速度を超えない範囲で設定する必要があり、また、その設定値を酸素透過速度の温度依存性において、最も低い透過速度に合わせ一定としている。そのため、膜の酸素透過速度の温度依存性は正しく評価されていない。この点についてはモデルを改善する必要がある。一方、膜の導電率の温度依存性に関しては、試料 2 および 3 では温度の上昇に伴い導電率が低下するが、試料 1 は温度の上昇に伴い導電率も増加する。導電率は(3)式において考慮されているが、電解質の抵抗率に比べ十分に小さいため、温度変化に伴い変化しても、全体への影響は小さい。図 3.7.6 では、どの試料についても温度の上昇に伴い発電量が微増しているが、これは(7)式で求められる開放起電力の温度依存性として解釈できる。

SOFC は作動温度が高温であり、また酸化物イオンの燃料極への移動速度が十分に速い場合には燃料極上での炭素析出はほとんど問題にならないが、燃料ガスに水蒸気を添加した場合の影響を調べた。セル温度を 1000℃に固定し、メタン投入量、空気投入量は表 3.7.2 と同じとし、その他条件も同様とした。図 3.7.9 にセル当たりの発電量、図 3.7.10、3.7.11 に水素発生量、一酸化炭素発生量の S/C 比依存性を示す。

図 3.7.9 より、水蒸気の添加量が増加するにつれ発電量は低下した。これは水蒸気を添加することにより、(3)式の改質反応、あるいは(4)式のシフト反応が進み、メタンの分圧が低下するとともに、水素と一酸化炭素の分圧が増加し、開放起電力が低下したためであると考えられる。S/C 比の増加に伴い水素生成量が増加しているのは、やはり改質反応、シフト反応が進んだためである。しかし、一酸化炭素生成量は S/C 比が 0.5 のところで最大となり、それより水蒸気添加量を増加すると低下した。これは、改質反応では一酸化炭素が生成するが、シフト反応では一酸化炭素が二酸化炭素に転化されるため、水蒸気添加量が多くなりすぎると、シフト反応が促進され、一酸化炭素生成量は減少することで説明される。

図 3.7.12 には、燃料メタンの生成エンタルピーに対する、生成した水素、一酸化炭素の生成エンタルピー及び発電により回収されるエネルギーの合計の比を総エネルギー効率とし、その S/C 比依存性を示した。発電量、水素生成量、一酸化炭素生成量は膜材料によって異なるが、総エネルギー効率は材料によらず、ほぼ同程度であった。水蒸気添加により発電量は低下するものの、水素生成量の増加によって相殺され、総エネルギー効率が最も大きくなるのは、一酸化炭素生成量が最も多くなる S/C=0.5 の時であった。水素をより多く取り出すために水蒸気添加は有効であり、また一酸化炭素の利用も考えるならば、S/C 比が 0.5 の時が最も高いエネルギー効率で、電力、水素、一酸化炭素を得ることができる。

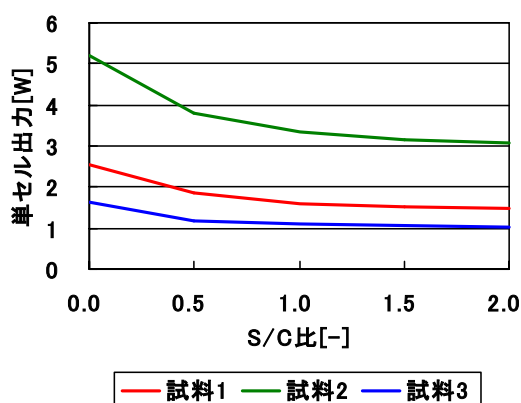


図 3.7.9: 単セルの発電量の S/C 比依存性

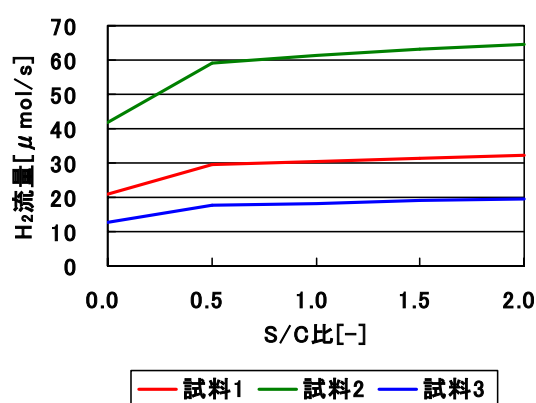


図 3.7.10: 水素生成量の S/C 比依存性

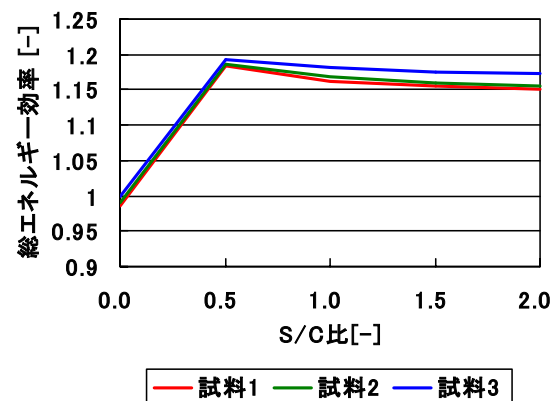
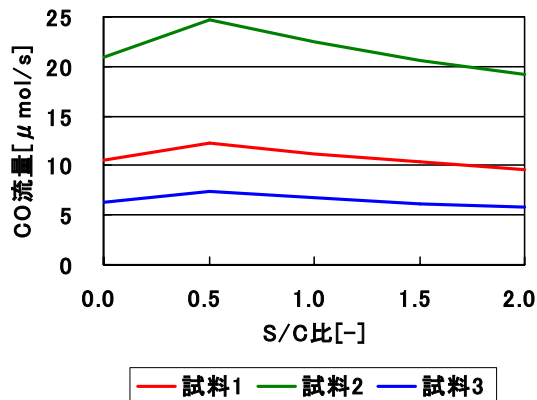


図 3.7.11: 一酸化炭素生成量の S/C 比依存性 図 3.7.12: 総エネルギー効率の S/C 比依存性

(3) 研究成果の今後期待される効果

高性能酸素透過性セラミックが、接触部分酸化法による天然ガス改質を目的として開発されているが、高い酸化物イオン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物は、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の空気極材料としても有効であると考えられる。本研究で提案されたように、その高性能酸素透過性セラミックを円筒形 SOFC の空気極として利用することにより、メタンを燃料として、1kW 級の PEM に必要な水素を生成すると同時に、0.2~0.5 kW の電力を取り出すことが可能であることが示唆された。開発された材料の値を用いることにより、より正確な推定が可能になるとともに、本研究では電極の過電圧を過大に評価しているため、より多くの電力が取り出せる可能性がある。また、電力を余剰に取り出すことができるということは、逆にそれだけ燃料投入量を減らすことが可能であることを意味し、省資源なより効率の高いプロセスとして期待される。

4 研究参加者

① 酸素透過性セラミックスグループ (酸素透過性セラミックスの開発)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
○高村 仁	東北大学工学 研究科	助教授	高性能酸素透過性セラミックスの探索	平成12年11月～ 平成18年3月
○湯上浩雄	東北大学工学 研究科	教授	PLD法による新規酸素透過性薄膜の作製と評価	平成12年11月～ 平成18年3月
岡田益男	東北大学工学 研究科	教授	酸素透過性セラミックスの組織改善と緻密化	平成12年11月～ 平成18年3月
佐多教子	東北大学工学 研究科	助教授	酸素透過セラミックスの基礎物性評価	平成14年4月～ 平成18年3月
亀川厚則	東北大学工学 研究科	助手	酸素透過性セラミックス薄膜の作製と特性評価	平成12年11月～ 平成18年3月
井口史匡	東北大学工学 研究科	助手	PLD法による酸素透過セラミックス薄膜の作製と特性	平成15年2月～ 平成18年3月
佐藤暁美	東北大学工学 研究科	研究補助員	研究チームの事務処理	平成12年12月～ 平成17年4月
糸魚川博之	東北大学工学 研究科	CREST 研究員	新規酸素透過性セラミックスの開発	平成15年5月～ 平成16年5月
角田宏郁	東北大学工学 研究科	ポスドク	スピコーティング法による複合体型酸素透過薄膜の作製	平成15年2月～ 平成15年12月
蛭田 敦	東北大学工学 研究科	DC1	スパッタ法による酸素透過性セラミックス薄膜の作製	平成13年4月～ 平成14年3月
川井将司	東北大学工学 研究科	MC2	セリウム系酸素透過性セラミックスの探索	平成12年11月～ 平成14年3月
榎本 啓	東北大学工学 研究科	MC2	希土類遷移金属系酸素透過性セラミックスの探索	平成13年4月～ 平成15年3月
四十住祐介	東北大学工学 研究科	DC2	希土類遷移金属系酸素透過性セラミックスの探索	平成13年4月～ 平成18年3月
奥村勝利	東北大学工学 研究科	MC2	複合体型酸素透過性セラミックスの探索と特性評価	平成14年4月～ 平成16年3月
小林利彦	東北大学工学 研究科	MC2	PLD法による酸素透過性セラミックスの作製	平成14年4月～ 平成16年3月
八木健夫	東北大学工学 研究科	MC2	スカンジウム系酸素透過性セラミックスの評価	平成14年4月～ 平成16年3月
石田友孝	東北大学工学 研究科	MC2	酸素透過性セラミックスの機械特性評価	平成15年4月～ 平成18年3月
井床利三	東北大学工学 研究科	MC2	表面微細加工による酸素透過セラミックスの高性能化	平成16年4月～ 平成18年3月
熊谷信昭	東北大学工学 研究科	MC2	酸素透過性セラミックス薄膜の作製と導電特性評価	平成16年4月～ 平成18年3月
吉田武司	東北大学工学 研究科	MC2	酸素透過性セラミックス薄膜の作製と導電特性評価	平成17年4月～ 平成18年3月

劉 勁	東北大学工学 研究科	DC2	酸素透過性セラミックス薄 膜の作製と導電特性評価	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
越野康之	東北大学工学 研究科	MC2	複合体型酸素透過性セラミ ックスの表面修飾	平成 15 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
小河将之	東北大学工学 研究科	MC2	ペロブスカイト型酸素透過 性セラミックスの表面修飾	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
小林潤平	東北大学工学 研究科	MC2	混合導電性ナノ粒子の合成	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

② 水素ポンプグループ（高温プロトン導電体を用いた水素ポンプの開発）

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
○松本広重	九州大学工学研 究院	助教授	高温型プロトン導電体を用 いた水素抽出プロセスの開 発と試験	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
岩原弘育	名古屋大学理工 科学総合研究セ ンター	教授	高性能高温型プロトン導電 体の材料探索	平成 12 年 11 月～ 平成 13 年 3 月
余語利信	名古屋大学理工 科学総合研究セ ンター	教授	高性能高温型プロトン導電 体の材料探索	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 12 月
志村哲生	名古屋大学理工 科学総合研究セ ンター	助手	高温型プロトン導電体の開 発と評価	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
尾石直紀	名古屋大学理工 科学総合研究セ ンター	非常勤 研究員	高温型プロトン導電性セラ ミックスの作製	平成 12 年 11 月～ 平成 13 年 3 月
橋本真一	名古屋大学工学 研究科	研究生	水素抽出の基礎特性評価	平成 12 年 11 月～ 平成 13 年 3 月
大久保誠	名古屋大学工学 研究科	MC2	CO をふくむ水素ガスから の水素抽出	平成 12 年 11 月～ 平成 14 年 3 月
浜島誠治	名古屋大学工学 研究科	MC2	水素抽出における水蒸気の 影響の調査	平成 12 年 11 月～ 平成 14 年 3 月
野仲厚志	名古屋大学工学 研究科	MC2	天然ガス改質プロセスの調 査	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 3 月
田中洋臣	名古屋大学工学 研究科	MC2	高温型プロトン導電体にお ける水素透過の試験	平成 14 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
林 弘幸	名古屋大学工学 研究科	MC2	水素抽出時の電解質のキャ ラクタリゼーション	平成 14 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
水崎純一郎	東北大学多元物 質科学研究所	教授	高性能高温型プロトン導電 体の材料探索	平成 15 年 1 月～ 平成 18 年 3 月
川田達也	東北大学多元物 質科学研究所	助教授	プロトン導電体セルの電極 反応解析	平成 15 年 1 月～ 平成 18 年 3 月
八代圭司	東北大学多元物 質科学研究所	助手	プロトン導電性酸化物のキャ ラクタリゼーション	平成 15 年 1 月～ 平成 18 年 3 月
大竹隆憲	東北大学多元物 質化学研究所	助手	プロトン導電体の欠陥平衡 からの高性能化	平成 15 年 1 月～ 平成 18 年 3 月

三好正悟	東北大学工学研究科	DC3	プロトン導電性酸化物の安定性の評価	平成15年1月～平成16年3月
	九州大学工学研究院	学術研究員	プロトン導電性酸化物の機械物性	平成16年10月～平成18年3月
佐瀬摩耶	東北大学工学研究科	DC3	プロトン導電体セルの酸化・還元反応の評価	平成15年1月～平成18年3月
酒井孝明	東北大学工学研究科	DC2	水素ポンプの特性評価	平成15年1月～平成18年3月
鈴木丈夫	東北大学工学研究科	MC2	欠陥平衡からの高温型プロトン導電体の高性能化	平成15年1月～平成16年3月
田浦知明	東北大学工学研究科	MC2	プロトン導電体の分解特性の熱力学的評価	平成15年1月～平成16年3月
保々 旭	東北大学工学研究科	MC2	微粒子電極の研究	平成15年1月～平成16年3月
細井寛哲	東北大学工学研究科	MC2	白金等メッキ電極の作製	平成16年4月～平成17年3月
村井拓哉	東北大学工学研究科	MC2	白金等メッキ電極の評価	平成16年4月～平成17年3月
長谷川衛	東北大学工学研究科	MC2	酸化物の化学的安定性の研究	平成16年4月～平成17年3月
井坂真也	東北大学工学研究科	MC2	プロトン導電体ナノコンポジットの研究	平成16年4月～平成17年3月
堀切文正	東北大学工学研究科	MC2	電極／電解質界面の評価	平成16年4月～平成18年3月
工藤孝夫	東北大学工学研究科	MC2	水素ポンプの試験と評価	平成16年4月～平成18年3月
服部和樹	東北大学工学研究科	MC2	プロトン導電体の欠陥平衡に関する研究	平成16年4月～平成18年3月
丹羽栄貴	東北大学工学研究科	DC1	水素ポンプの開発	平成17年4月～平成18年3月
佐藤一永	東北大学多元物質科学研究所	ポスドク	水素ポンプの開発	平成17年4月～平成18年3月
朴 吉在	東北大学多元物質科学研究所	ポスドク	水素ポンプの開発	平成17年4月～平成18年3月
石原達己	九州大学工学研究院	教授	高性能高温型プロトン導電体の材料探索	平成16年10月～平成18年3月
三角優子	九州大学工学研究院	技術職員	酸化物材料の湿式分析	平成16年10月～平成18年3月
榎木真紀子	九州大学工学研究院	学術研究員	電気化学セルの構築と水素ポンプの電気化学試験	平成16年10月～平成18年3月
山本れいり	九州大学工学研究院	研究補助員	水素ポンプの試験	平成17年5月～平成18年3月

③ 薄膜・表面処理グループ（酸素透過性セラミックスの薄膜化とナノ粒子触媒の開発）

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
○飯島高志	(独) 産業技術総合研究所	主任 研究官	ゾル・ゲル法等の溶液法を用いた多孔質支持体上への薄膜作製	平成12年11月～平成18年3月

○菅井 弘	(有)スリーアール	代表取締役	表面処理のための化学プロセスの探索	平成12年11月～平成18年3月
大沼繁弘	(財)電気磁気材料研究所	主任研究員	表面処理のための化学プロセスの探索	平成17年4月～平成18年3月
渡辺雅人	(財)電気磁気材料研究所	非常勤研究員	表面処理のための化学プロセスの探索	平成12年11月～平成18年3月
角田宏郁	(独)産業技術総合研究所	CREST研究員	溶液法により作製した酸素透過性セラミックス薄膜の特性評価	平成13年4月～平成15年1月
籠宮 功	(独)産業技術総合研究所	CREST研究員	ゾル・ゲル法などの溶液法により作製した酸素透過性セラミックス薄膜の特性評価	平成15年5月～平成17年3月
星 信夫	(財)電気磁気材料研究所	技術員	ラングミュア・プロジェクト法による表面処理	平成12年11月～平成18年3月
岩佐忠義	(財)電気磁気材料研究所	技術員	触媒層用の貴金属系コロイド溶液の調製	平成12年11月～平成18年3月
福田澄子	(財)電気磁気材料研究所	研究補助員	実験補助および研究データの整理	平成13年4月～平成18年3月
雲林院宏	(財)電気磁気材料研究所	研究補助員	STMによる超微細粒子観察	平成14年5月～平成14年8月

④ システム解析グループ（酸素透過性セラミックスと水素ポンプシステムの性能解析）

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
○安田 勇	東京ガス(株) R&D本部水素ビジネスプロジェクトグループ	チームリーダー	混合導電体とプロトン導電体を組み合わせた水素製造方式のシステム設計	平成16年4月～平成18年3月
白崎義則	東京ガス(株) R&D本部水素ビジネスプロジェクトグループ	主幹	混合導電体とプロトン導電体を組み合わせた水素製造方式のシステム性能解析	平成16年4月～平成18年3月
山田興一	成蹊大学工学部	教授	システム設計	平成16年4月～平成18年3月
岩崎 博	成蹊大学工学部	特別研究員	熱収支計算・全体システム計算	平成16年4月～平成18年3月
○高橋伸英	信州大学繊維学部	助手	改質器内平衡計算	平成16年4月～平成18年3月

5 成果発表等

(1) 論文発表 (国内 2 件、海外 49 件)

(原著論文)

1. H. Takamura, H.L. Tuller, “Ionic conductivity of $\text{Gd}_2\text{GaSbO}_7 - \text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ solid solutions with structural disorder”, *Solid State Ionics*, **134** (2000), 67-73.
2. T. Otake, H. Yugami, H. Naito, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki, “ Ce^{3+} Concentration in $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System Studied by Electronic Raman Scattering”, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 663 – 667.
3. H. Naito, N. Sakai, T. Otake, H. Yugami, H. Yokokawa, “Oxygen Transport Properties in $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ by SIMS Analysis”, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 669 – 673.
4. H. Yugami, F. Iguchi, H. Naito, “Structural Properties of $\text{SrCeO}_3/\text{SrZrO}_3$ Proton Conducting Superlattices”, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000), 203 – 207.
5. H. Naito, H. Kimishima, T. Takahashi and H. Yugami, “Oxygen Permeability Measurement of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ Mixed Conductor”, *The Korean Journal of Ceramics*, **6** (2000), 124 – 128.
6. M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping and K. Hono, “Microstructure and magnetic properties of FePt-Al-O granular thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000), 3971-3973.
7. 渡辺雅人, 岩佐忠義, 増本健, 「FePt 超薄膜の異常ホール効果」, 日本応用磁気学会誌, **24** (2000), 543-546.
8. K. Enomoto, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada, “Electrical Conductivity of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ prepared by Citrate Process”, *Proceedings of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, pp. 2685-2688 (2001).
9. M. Kawai, H. Takamura, A. Kamegawa and M. Okada, “Mixed Ionic and Electronic Conduction of Ce-TM-based Ceramics (TM = Fe, Co)”, *Proceedings of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, pp. 2861-2864 (2001).
10. J. Clayton, H. Takamura, R. Metz, H.L. Tuller and B.J. Wuensch, “The Electrical and Defect Properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Pyrochlore: A Grain-Boundary Phase in ZnO-Based Varistors”, *J. Electroceramics*, **7** (2001), 113-120.
11. S. Matsuo, H. Yugami and M. Ishigame “Local proton dynamics in perovskite-type protonic conductors by spectral hole burning spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, **64** (2001), 024302/1-6.
12. S. Yamaguchi, H. Yugami, S. Ikeda, “Operation of hydrogen-air fuel cells based on proton conducting oxides and hydrogen storage metals”, *J. Alloys Comp.*, **330-332** (2001), 911-915.
13. H. Matsumoto, S. Hamajima, T. Yajima, H. Iwahara, “Electrochemical Hydrogen Pump Using SrCeO_3 -Based proton conductor - Effect of Water Vapor at the Cathode on the Pumping Capacity”, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001), D121-D124.
14. H. Matsumoto, S. Hamajima, H. Iwahara, “Electrochemical hydrogen pump using a high-temperature-type proton conductor: improvement of pumping capacity”, *Solid State Ionics*, **145** (2001), 25-29.

15. H. Matsumoto, D. Murakami, T. Shimura, S. Hashimoto, H. Iwahara, "Mixed Electronic-Ionic Conduction in Ru-Doped SrTiO₃", *J. Electroceramics*, **7** (2001), 107-111.
16. D. H. Ping, M. Ohnuma, K. Hono, M. Watanabe, T. Iwasa and T. Masumoto, "Microstructures of FePt-Al-O and FePt-Ag nanogranular thin films and their magnetic properties", *J. Appl. Phys.*, **90** (2001), 4708-4716.
17. H. Takamura, K. Enomoto, A. Kamegawa and M. Okada, "Electrical conductivity of layered compounds in SrO-La₂O₃-TiO₂ systems prepared by the Pechini process", *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 581-588.
18. H. Yugami, T. Yoneta, H. Sai, "Fabrication of protonic conductors with nano-structured surface by porous alumina membrane mask", *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 693-697.
19. H. Matsumoto, S. Hamajima, K. Katahira and H. Iwahara, "Extraction and production of hydrogen using high temperature proton conductor", *Solid State Ionics*, **152-153** (2002), 715-720.
20. T. Shimura, Y. Tokiwa, H. Iwahara, "Protonic conduction in lanthanum strontium aluminate and lanthanum niobate-based oxides at elevated temperatures", *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 653-658.
21. T. Shimura, K. Esaka, H. Matsumoto and H. Iwahara, "Protonic conduction Rh-doped AZrO₃ (A=Ba, Sr and Ca)", *Solid State Ionics*, **149** (2002), 237-246.
22. M. Watanabe and T. Masumoto, "Extraordinary Hall effect in Fe-Pt alloy thin films and fabrication of micro Hall devices", *Thin Solid Films*, **405** (2002), 92-97.
23. H. Takamura, M. Kawai, A. Kamegawa, and M. Okada, "Preparation and Oxygen Permeability of Gd-Doped Ceira and Spinel-Type Ferrite Composites", *Mat. Res. Soc. Proc.*, **756**, pp. EE8.11.1-4 (2003).
24. Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, and M. Okada, "Mixed Ionic-Electronic Conduction and Oxygen Permeation in Ba-In Based Oxides Doped with Transition Metals", *Mat. Res. Soc. Proc.*, **756**, pp. EE10.7.1-6 (2003).
25. H. Kakuta, T. Iijima, and H. Takamura, "Preparation and Oxygen Permeability of La-Sr-Co-Fe Oxide Thin Films by a Chemical Solution Deposition Process", *Mat. Res. Soc. Proc.*, **756**, pp. EE8.10.1-4 (2003).
26. K. Kaneko, S. Matsumura, K. Ikematsu, Y. Kato, Y. Tomokiyo, M. Watanabe and T. Masumoto, "Quantitative electron microscopy of FePt nano-crystallites in amorphous Al₂O₃ matrix", *Scripta Materialia*, **48** (2003), 915-920.
27. H. Takamura, K. Enomoto, Y. Aizumi, A. Kamegawa, M. Okada, "Mixed oxygen-ion and electronic conduction in Pr-Al-based Perovskite-type oxides and their oxygen permeability", *Proc. of the 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics VIII*, pp. 315-317 (2003).
28. H. Sai, Y. Kanamori and H. Yugami, "High-temperature resistive surface grating for spectral control of thermal radiation", *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003), 1685-1687.
29. H. Sai, H. Yugami, Y. Kanamori, and K. Hane, "Spectrally selective thermal radiators and absorbers with periodic microstructured surface for high temperature applications", *Microscale Thermophysical Engineering*, **7** (2003), 101-115.

30. H. Yugami, H. Sai and Y. Kanamori, "Spectral Control of Thermal Radiation by Two-Dimensional Surface Grating Structures", *Proc. of International Symposium on Micro-Mechanical Engineering*, pp. 157-162 (2003).
31. T. Higuchi, N. Sata, T. Hattori, S. Shin, and T. Tsukamoto, "Electronic structure in the band gap of protonic conductor $\text{Sr}[\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}]_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ thin film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003), 5696-5697.
32. A. Mineshige, S. Okada, K. Sakai, M. Kobune, S. Fujii, H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara and Z. Ogumi, "Oxygen nonstoichiometry in SrCeO_3 -based high-temperature protonic conductors evaluated by Raman spectroscopy", *Solid State Ionics*, **162-163** (2003), 41-45.
33. M. Watanabe, "Fe-Pt alloy thin films with various functionalities relating to their magnetism", *Recent Research Developments in Applied Physics*, **6** (2003) Part I, 81-104.
34. Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, M. Okada, "Preparation and Oxygen Permeability of Ba-In-Based Oxides Co-Doped with Sr, La and Fe", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** (2004), S724-S728.
35. H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, M. Okada, "Oxygen Permeation of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Membranes Prepared by Doctor-Blade Technique", *Proc. of 9th Asian Conference on Solid State Ionics*, World Scientific Publishing, pp. 237-243 (2004).
36. H. Takamura, K. Enomoto, Y. Aizumi, A. Kamegawa, M. Okada, "Preparation and Oxygen Permeability of Pr-Al-Based Perovskite-Type Oxides", *Solid State Ionics*, **175** (2004), 379-382.
37. H. Takamura, K. Okumura, Y. Koshino, A. Kamegawa and M. Okada, "Oxygen Permeation Properties of Ceria-Ferrite-Based Composites", *J. Electroceramics*, **13** (2004), 613-618.
38. H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, and M. Okada, "Oxygen Permeation and Methane Conversion Properties of Ceria-Based Composite Membranes Prepared by Tape-Casting Technique", *Proc. of Fuelcell2004, The 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, ASME, pp. 2473-1 - 2473-5 (2004).
39. H. Sai, H. Yugami, "Thermophotovoltaic Generation with Selective Radiators Based on Tungsten Surface Gratings", *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004), 3399-3401.
40. F. Iguchi, Y. Endo, T. Ishida, K. Sato, T. Hashida and H. Yugami, "Creep and Fracture Strength of Rare Earth Doped Ceria", *Proc. of the 9th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-9)*, pp. 179-186 (2004).
41. X. X. Guo, N. Sata, and J. Maier, "Effects of orientation and substrate on ion transport in fluoride heterostructures grown by molecular beam epitaxy", *Electrochim. Acta*, **49** (2004), 1091-1096.
42. H. Matsumoto, T. Kudo, T. Otake, F. Horikiri, T. Shimura, M. Watanabe, A. Kaimai, K. Yashiro, T. Kawada and J. Mizusaki, "Hydrogen Separation from Reformed Gases Using High-Temperature Proton Conductors", *Proc. of 9th Asian Conference on Solid State Ionics*, World Scientific Publishing, pp. 373-380 (2004).
43. H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, T. Otake, Y. Sasaki, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, "Mixed Protonic-Electronic Conduction Properties of $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ", *Electrochemistry*, **72** (2004), 861-864.

44. S. Okada, A. Mineshige, A. Takasaki, M. Kobune, T. Yazawa, H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara and Z. Ogumi, "Chemical stability of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ in hydrogen atmosphere at elevated temperatures", *Solid State Ionics*, **175** (2004), 593-596.
45. I. Kagomiya, T. Iijima and H. Takamura, "Oxygen Permeable Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-MFe}_2\text{O}_4$ Composite Thin Films Prepared by a Chemical Solution Deposition Method", in *Solid-State Ionics—2004*, edited by P. Knauth, C. Masquelier, E. Traversa, and E. D. Wachsman (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 835, Warrendale, PA), pp. K2.7 (2005).
46. H. Takamura, H. Kakuta, A. Kamegawa, M. Okada and H. L. Tuller, "Oxide-Ion Transport in Gadolinium Zirconate - Titanates under High Pressure", in *Solid-State Ionics—2004*, edited by P. Knauth, C. Masquelier, E. Traversa, and E. D. Wachsman (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 835, Warrendale, PA), pp. K2.10 (2005).
47. F. Iguchi, Y. Endo, T. Ishida, T. Yokobori, H. Yugami, T. Otake, T. Kawada and J. Mizusaki, "Oxygen Partial Pressure Dependence of Creep on Yttria Doped Ceria Ceramics", *Solid State Ionics* **176** (2005), 641-644.
48. H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada and J. Mizusaki, "Protonic-Electronic Mixed Conduction and Hydrogen Permeation in $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ", *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005), A488-A492.
49. I. Kagomiya, T. Iijima, H. Kakuta and H. Takamura, "Oxygen Permeable $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Thin Films Prepared on Porous $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Substrates", *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) A70-A73.
50. H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, "Hydrogen separation using proton-conducting perovskites", *J. Alloys Comp.*, in press (available online 25 May 2005).
51. H. Takamura, T. Kobayashi, T. Kasahara, A. Kamegawa and M. Okada, "Oxygen permeation and methane reforming properties of ceria-based composite membranes", *J. Alloys Comp.*, in press (available online 1 June 2005).

(解説論文)

1. 高村 仁, 「酸素透過性セラミックスを利用した部分酸化法による水素製造」, *燃料電池*, **3** (2003), 54-58.
2. 高村 仁, 「都市ガスからの水素製造」, *エコインダストリー*, **4月号** (2004), 40-46.
3. 高村 仁, 「酸素透過性セラミックスを利用したメタンからの水素製造」, *まてりあ*, **44** (2005), 211-215.
4. 松本広重, 「高温型プロトン導電性固体を用いた水素分離」, *まてりあ*, **44** (2005), 226-232.
5. 高村 仁, 「家庭用燃料電池のための新たな高効率天然ガス改質システムの構築」, *エネルギー・資源*, **26** (2005), 24-27.
6. 高村 仁, 「酸素透過性セラミックス」, *表面技術*, **56** (2005), 491-496.
7. 松本広重, 石原達己, 「プロトン導電性固体電解質を用いた水素分離」, *表面技術*, **56** (2005), 497-500.

8. 高村 仁, 「酸素透過膜型水素製造システム」, 工業材料, **54** (2005), 52-53.

(2)口頭発表 (国際学会発表及び主要な国内学会発表)

①招待、口頭講演 (国内 54 件、海外 42 件) (内、招待・基調講演 7 件)

(国際会議)

1. H. Takamura, H.L. Tuller (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., MIT): “Electrical Conductivity and Defect Chemistry of Non-stoichiometric $Gd_2(GaSb)O_7$ Compounds”, 103rd American Ceramics Society, Indianapolis, USA, 2001 年 4 月 24 日
2. T. Shimura, Y. Tokiwa, H. Iwahara (CIRSE, Nagoya Univ.): “Protonic conduction in lanthanum strontium aluminate and lanthanum niobate-based oxides at elevated temperatures”, International Conference on Solid State Ionics 2001, Cairns Australia, 2001 年 7 月 9 日
3. H. Matsumoto, S. Hamajima, K. Katahira and H. Iwahara (CIRSE, Nagoya Univ.): “Extraction and production of hydrogen using high temperature proton conductor”, International Conference on Solid State Ionics 2001, Cairns Australia, 2001 年 7 月 9 日
4. H. Yugami, T. Yoneta, and H. Sai (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Fabrication of Protonic Conductors with Nano-Structured Surface by Porous Alumina Membrane Mask”, International Conference on Solid State Ionics, Cairns, Australia, 2001 年 7 月 12 日
5. H. Kakuta, T. Iijima and H. Takamura (AIST, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Improved Oxygen Permeability of La-Sr-Co-Fe Oxide thin film for Fuel Cell System”, The 5th SSRC Workshop, Hawaii, 2002 年 6 月 18 日
6. S. Yamaguchi, T. Shishido, H. Yugami, S. Yamamoto, S. Hara (Chiba Institute of Technology, IMR / Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., Department Materials Development, JAERI, National Institute of Materials and Chemical Research): “Construction of Fuel Cells Based on Thin Proton Conducting Oxide Electrolyte and Hydrogen-Permeable Metal Membrane Electrode”, 11th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC11), Guildford, UK, 2002 年 8 月 28 日
7. H. Matsumoto, M. Okubo, A. Mineshige, S. Okada, M. Kobune, T. Yogo and H. Iwahara (Nagoya University, Himeji Institute of Technology): “Hydrogen separation from methane-derived synthetic gas using high-temperature protonic conductors”, 11th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC11), Guildford, UK, 2002 年 8 月 28 日
8. H. Takamura, M. Kawai, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Preparation and Oxygen Permeability of Gd-Doped Ceria and Spinel-Type Ferrite Composites”, Materials Research Society, 2002 Fall meeting, Boston, MA, USA, 2002 年 12 月 4 日
9. H. Kakuta, T. Iijima and H. Takamura (AIST, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Preparation and Oxygen Permeability of La-Sr-Co-Fe Oxide Thin Films by a Chemical Solution Deposition Process”, Materials Research Society, 2002 Fall meeting, Boston, MA, USA, 2002 年 12 月 4 日
10. Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering,

- Tohoku Univ.): “Mixed Ionic–Electronic Conduction and Oxygen Permeation in Ba-In Based Oxides Doped with Transition Metals”, Materials Research Society, 2002 Fall meeting, Boston, MA, USA, 2002 年 12 月 5 日
11. H. Yugami, T. Yoneta, N. Sata, S. Tsurekawa, F. Iguchi, T. Kawada, J. Mizusaki (Graduate School of Engineering / IMRAM, Tohoku Univ.): “Surface Potential Distribution at Different Grain Boundary Types in SrTiO₃:Nb Studied by Scanning Kelvin Probe Microscopy”, 14th International Conference on Solid State Ionics, Monterey, CA, USA, 2003 年 6 月 23 日
 12. H. Takamura, K. Enomoto, Y. Aizumi, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Preparation and Oxygen Permeability of Pr-Al-Based Perovskite-Type Oxides”, 14th International Conference on Solid State Ionics, Monterey, CA, USA, 2003 年 6 月 24 日
 13. N. Sata, K. Ikeda, F. Iguchi, H. Yugami (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ Mixed Ion Conducting Superlattices by PLD”, 14th International Conference on Solid State Ionics, Monterey, CA, USA, 2003 年 6 月 25 日
 14. N. Sata, T. Yamada, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Hattori (Graduate School of Engineering / IMRAM, Tohoku Univ.): “Fabrication of BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃-SrZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ Superlattices for Proton Dynamics Study”, 14th International Conference on Solid State Ionics, Monterey, CA, USA, 2003 年 6 月 26 日
 15. H. Takamura, K. Enomoto, Y. Aizumi, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Mixed Oxygen-Ion and Electronic Conduction in Pr-Al-Based Perovskite-type Oxides and Their Oxygen Permeability”, The 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics, Orlando, FL, USA, 2003 年 7 月 29 日 (招待講演)
 16. H. Takamura, K. Okumura, Y. Koshino, A. Kamegawa and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Oxygen Permeation Properties of Ceria-Ferrite-Based Composites”, International Conference on Electroceramics (ICE2003), Cambridge, MA, USA, 2003 年 8 月 4 日
 17. Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Preparation and Oxygen Permeability of Ba-In-Based Oxides Co-Doped with Sr, La and Fe” PacRim5, Nagoya, 2003 年 10 月 1 日
 18. I. Kagomiya, T. Iijima^a, H. Kakura and H. Takamura (AIST, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Control of Pore Sizes in Porous Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} Substrate for Oxygen Permeable Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-Spinel-Type Ferrite Composite Thin Film”, 204th Meeting of the Electrochemical Society, Orlando, FL, USA, 2003 年 10 月 14 日
 19. H. Takamura, H. Kakuta, A. Kamegawa, M. Okada and H. L. Tuller (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., MIT): “Oxide-Ion Transport in Gadolinium Zirconates under High Pressure”, E-MRS, Strasbourg, France, 2004 年 5 月 27 日
 20. H. Itoigawa, H. Takamura, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Oxygen Permeation and Surface Properties of Pr-Fe-based Perovskite-Type Mixed Conductors”, E-MRS, Strasbourg, France, 2004 年 5 月 27 日
 21. F. Iguchi, Y. Endo, T. Ishida, K. Sato, T. Hashida and H. Yugami (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Creep and Fracture Strength of Rare Earth Doped Ceria”, The

- 9th Asian Conference on Solid State Ionics, Jeju, Korea , 2004 年 6 月 9 日
22. H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Oxygen Permeation of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Membranes Prepared by Doctor-blade Technique”, The 9th Asian Conference on Solid State Ionics, Jeju, Korea, 2004 年 6 月 10 日
 23. H. Yugami, N. Sata, F. Iguchi (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Structural and electrical properties of $\text{LaSrCoO}_3/\text{LaSrFeO}_3$ superlattices”, The 9th Asian Conference on Solid State Ionics, Jeju, Korea, 2004 年 6 月 (招待講演)
 24. H. Sai, T. Kamikawa, H. Yugami (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Thermophotovoltaic Generation with Microstructured Tungsten Selective Emitters (27)”, 6th International Conference on the Thermophotovoltaic Generation of Electricity (TPV6), Freiburg, Germany, 2004 年 6 月
 25. H. Matsumoto, T. Otake, T. Kudo, Y. Sasaki, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, T. Shimura, T. Higuchi, K. Katahira (IMRAM, Tohoku Univ., Nagoya Univ., TYK): “Mixed protonic-electronic conduction in transition-metal-doped perovskite-type oxides”, The 9th Asian Conference on Solid State Ionics, Jeju, Korea, 2004 年 6 月
 26. H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Oxygen Permeation and Methane Conversion Properties of Ceria-Based Composite Membranes Prepared by Tape-Casting Technique”, The 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, ASME, Rochester, NY, USA, 2004 年 6 月 14 日
 27. H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, K. Katahira, T. Otake, Y. Sasaki, T. Kudo, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada and J. Mizusaki (IMRAM, Tohoku Univ., Nagoya Univ.): “Protonic-Electronic Mixed Conduction in Transition Metal Doped Perovskites at High Temperature”, 12th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors, P40, Uppsala, Sweden, 2004 年 8 月
 28. T. Otake, Y. Sasaki, T. Kudo, H. Matsumoto, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki (IMRAM, Tohoku Univ.): “Electrical Conductivity of $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Ru}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0\sim 0.125$)”, 12th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors, P44, Uppsala, Sweden, 2004 年 8 月
 29. T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto and T. Yogo (Nagoya Univ., IMRAM, Tohoku Univ.): “Influence of the Transition Metal Doping on Conductivity of BaCeO_3 -Based Protonic Conductor”, 12th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors, P47, Uppsala, Sweden, 2004 年 8 月
 30. H. Yugami, N. Sata, F. Iguchi (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Structural and Electrical properties of Ionic Conducting Perovskite-Type Oxides Superlattices”, MIT-Tohoku “21COE” Joint Workshop on Nano-Science in Energy Technology, Boston, USA, 2004 年 9 月 27 日 (招待講演)
 31. H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, T. Otake, T. Kudo, Y. Sasaki, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, and J. Mizusaki (IMRAM, Tohoku Univ., Nagoya Univ.): “Hydrogen Permeation through Ru-Doped Perovskites via Mixed Protonic-Electronic Conduction”, 2004 日米合同電気化学会, S1, ハワイ, 2004 年 10 月
 32. H. Takamura, T. Kobayashi, K. Okumura, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Oxygen Permeation and Methane Reforming Properties of

- Ceria-Based Composite Membranes”, Rare Earths '04 in Nara, Japan, 2004年11月11日 (招待講演)
33. H. Yugami and H. Sai (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Thermophotovoltaic generation with surface grating selective emitters based on tungsten single crystals”, Power MEMS 2004, Kyoto, Japan, 2004年11月28日
 34. H. Takamura, H. Kakuta, A. Kamegawa, M. Okada and H. L. Tuller (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., MIT): “Oxide-Ion Transport in Gadolinium Zirconate - Titanates under High Pressure”, MRS 2004 Fall Meeting, Boston, MA, USA, 2004年11月29日
 35. I. Kagomiya, T. Iijima and H. Takamura (AIST, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Oxygen Permeable Properties of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ - MFe_2O_4 Composite Thin Films Prepared by a Chemical Solution Deposition Method”, MRS 2004 Fall Meeting, Boston, MA, USA, 2004年11月29日
 36. H. Takamura, T. Kobayashi, K. Okumura, A. Kamegawa, M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Development of Novel Oxygen Permeable Membranes Based on Ceria - Ferrite Composites”, The 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, FL, USA, 2005年1月25日 (招待講演)
 37. H. Takamura, M. Ogawa, A. Kamegawa, and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Hydrogen production from natural gas by using oxygen permeable ceramics”, The 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Ypsilanti, MI, USA, 2005年5月24日 (基調講演)
 38. H. Takamura, Y. Aizumi, M. Ogawa, A. Kamegawa and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Hydrogen production from methane by using oxygen permeable ceramics”, International Conference on Electroceramics 2005 (ICE2005), Seoul, Korea, 2005年6月15日 (招待講演)
 39. N. Sata, K. Ikeda, N. Kumagai, T. Higuchi, F. Iguchi, and H. Yugami: “Electric Properties in LSCO/LSFO Superlattices”, 15th International Conference on Solid State Ionics, Baden Baden, Germany, 2005年7月21日
 40. I. Yasuda and Y. Shirasaki (Tokyo Gas Co., Ltd.): “Analysis of Hydrogen Production System Using Membrane Partial Oxidation Reactor and Electrochemical Hydrogen Pump”, 7th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Cetraro, Italy, 2005年9月13日
 41. J. Kobayashi, H. Takamura, A. Kamegawa and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Preparation and Electrical Properties of Nano-Sized Doped Ceria for SOFC Anodes”, MRS 2005 Fall Meeting, Boston, MA, USA, 2005年11月29日
 42. H. Takamura, M. Ogawa, Y. Aizumi, A. Kamegawa and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): “Hydrogen Production from Methane by Using Composite-Type Oxygen Permeable Membranes”, MRS 2005 Fall Meeting, Boston, MA, USA, 2005年11月29日

(国内会議)

1. 大竹隆徳, 湯上浩雄, 八代圭司, 二唐裕, 川田達也, 水崎純一郎 (東北大・工, 東北

- 大・科研) : $[\text{ZrO}_{2(1-x)}(\text{CeO}_2)_x]_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$ の酸素不定比性, 固体イオニクス討論会, 徳島大学, 2000年11月15日
2. 蛭田 敦, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工) : PLD 法により作製した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 薄膜の酸素イオン・電子混合導電性, 日本金属学会2001年秋期(第129回)大会, 福岡, 2001年9月22日
 3. 角田宏郁, 飯島高志, 高村 仁 (産総研, 東北大・工) : 化学溶液法による La-Sr-Fe-M 系(M=Co, Ga)酸化物薄膜の作製, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月12日
 4. 高村 仁, 蛭田 敦, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工) : PLD 法による La-Sr-Fe-Co 系酸化物薄膜の作製とその酸素透過特性, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月13日
 5. 野中厚志, 松本広重, 岩原弘育, 余語利信 (名大理工総研) : 多孔質固体電解質を用いた燃料電池の発電特性, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月13日
 6. 湯上浩雄, 伊藤洋 (東北大・工) : PLD 法によるナノポア基板上への配向性薄膜の作製, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月14日
 7. 米田智博, 湯上浩雄, 韓力群, 川田達也, 水崎純一郎, (東北大・工) : ケルビンフォース顕微鏡による固体電解質/金属接合の表面電位測定, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月14日
 8. 遠藤良裕, 湯上浩雄, 大竹隆憲, 川田達也, 水崎純一郎, (東北大・工) : セリア系酸化物固溶体の機械特性, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月14日
 9. 大久保誠, 浜島誠治, 松本広重, 岩原弘育, 余語利信, 高村 仁 (名大理工総研・東北大) : 高温型プロトン導電体を用いたメタン改質ガスからの水素分離, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月14日
 10. 浜島誠治, 大久保誠, 松本広重, 岩原弘育, 余語利信 (名大理工総研) : 高温型プロトン導電体を用いた電気化学的水素ポンプにおけるイオン輸率, 第27回固体イオニクス討論会, 東京, 2001年11月14日
 11. 松本広重, 大久保誠, 志村哲生, 余語利信 (名大理工総研) : 高温型プロトン導電体を用いたメタン改質ガスからの水素製造, 電気化学会第69回大会, 仙台, 2002年4月1日
 12. 志村哲生, 日比野敏明, 余語利信 (名大理工総研) : 銅系無限層酸化物の高温物性, 電気化学会第69回大会, 仙台, 2002年4月1日
 13. 四十住祐介, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工) : 遷移金属ドーピングした $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})_2(\text{In}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{O}_{5+d}$ (TM=Fe, Co, Mn, Sn)の作製と酸素透過特性, 日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム, 秋田, 2002年9月22日
 14. 榎本 啓, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工) : Pr-Al 系ペロブスカイト型酸化物の作製と酸素透過特性, 日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム, 秋田, 2002年9月22日
 15. 乙重康雄, 湯上浩雄 (東北大・工) : スペクトル選択性熱放射加熱によるメタン改質反応, 第63回応用物理学会学術講演会, 新潟, 2002年9月24日
 16. 四十住祐介, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工) : 遷移金属ドーピングした Ba-In 基酸化物の電気伝導性と酸素透過特性, 第28回固体イオニクス討論会, 大阪, 2002

年 11 月 13 日

17. 榎本 啓, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): 遷移金属ドーブした RE-AI 基ペロブスカイト型酸化物の酸素透過特性, 第 28 回固体イオニクス討論会, 大阪, 2002 年 11 月 13 日
18. 高村 仁, 奥村勝利, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): セリア-スピネル型フェライト複合体の作製と酸素透過特性, 第 28 回固体イオニクス討論会, 大阪, 2002 年 11 月 13 日
19. 佐多教子, 池田和哉, 高村仁, 湯上浩雄 (東北大・工): PLD 法による $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 超格子の作製, 第 28 回固体イオニクス討論会, 大阪, 2002 年 11 月 13 日
20. 米田智博, 韓力群, 佐多教子, 湯上浩雄, 連川貞弘, 川田達也, 水崎純一郎 (東北大・工, 東北大・多元研): ケルビンフォース顕微鏡を用いた SrTiO_3 界面の表面電位測定, 第 28 回固体イオニクス討論会, 大阪, 2002 年 11 月 14 日
21. 湯上浩雄, 遠藤良裕, 佐多教子, 大竹隆憲, 川田達也, 水崎純一郎 (東北大・工, 東北大・多元研): セリア系電解質のクリープ特性の酸素分圧依存性, 第 28 回固体イオニクス討論会, 大阪, 2002 年 11 月 14 日
22. 松本広重, 岩原弘育, 余語利信 (名大理工総研): SrZrO_3 系高温型プロトン導電体を用いた水素ポンプ, 第 28 回固体イオニクス討論会, 大阪, 2002 年 11 月 14 日
23. 奥村勝利, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): $\text{CeO}_2\text{-MnFe}_2\text{O}_4$ 微細結晶複合体の酸素透過特性とメタン改質特性, 日本金属学会 2003 年春期 (第 132 回) 大会, 千葉, 2003 年 3 月 27 日
24. 小林利彦, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): PLD 法による酸素イオン・電子混合導電体薄膜の作製と酸素透過特性, 日本金属学会 2003 年春期 (第 132 回) 大会, 千葉, 2003 年 3 月 27 日
25. 佐多教子, 池田和哉, 高村仁, 湯上浩雄 (東北大・工): 混合導電体 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 超格子の作製とその物性, 日本物理学会第 58 回年次大会, 仙台, 2003 年 3 月 29 日
26. 四十住祐介, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): $(\text{Ba}_{0.33}\text{Sr}_{0.17}\text{La}_{0.5})_2(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) の作製と酸素透過特性, 日本金属学会 2003 年秋期大会 (第 133 回), 札幌, 2003 年 10 月 11 日
27. 奥村勝利, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): $\text{CeO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 系微細結晶複合体の酸素透過特性に及ぼす添加元素と結晶粒径の影響, 日本金属学会秋期大会, 日本金属学会 2003 年秋期大会 (第 133 回), 札幌, 2003 年 10 月 11 日
28. 小林利彦, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): ドクターブレード法による複合体型酸素透過性セラミックス膜の作製, 日本金属学会秋期大会, 日本金属学会 2003 年秋期大会 (第 133 回), 札幌, 2003 年 10 月 11 日
29. 池田和哉, 佐多教子, 井口史匡, 湯上浩雄 (東北大・工): $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 超格子の構造解析と電気特性, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 26 日
30. 松本広重, 工藤孝夫, 大竹隆憲, 志村哲生, 開米篤志, 八代圭司, 川田達也, 水崎純一郎 (東北大・多元研, 名大理工総研): 高温型プロトン導電体を用いた改質ガス

からの水素分離, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 26 日

31. 四十住祐介, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})_2(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+d}$ ($0.4 \leq x \leq 0.9$) 酸化物の機械的特性と酸素透過特性, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 28 日
32. 奥村勝利, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): セリアースピネル型フェライト酸化物複合体の微細組織と酸素透過特性, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 28 日
33. 小林利彦, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): ドクターブレード法によるセリアースピネル型複合体酸化物積層膜の作製と酸素透過特性, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 28 日
34. 糸魚川博之, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男 (東北大・工): Pr-Ca-Fe-Mg 系ペロブスカイト型酸化物の作製とその酸素透過特性, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 28 日
35. 八木健夫, 井口史匡, 佐多教子, 湯上浩雄, 高村 仁, 八代圭司, 松本広重, 川田達也, 水崎純一郎 (東北大・工, 東北大・多元研): LaSrSc(Fe)O₃ 系酸化物の電気導電性と酸素透過性, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 28 日
36. 籠宮功, 飯島高志, 角田宏郁, 高村 仁 (産総研, 東北大・工): 溶液塗布法による多孔質基板上への Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}-CoFe₂O₄ 薄膜の作製, 第 29 回固体イオニクス討論会, 松島, 2003 年 11 月 28 日
37. 工藤孝夫, 松本広重, 大竹隆憲, 堀切文正, 志村哲生, 渡辺雅人, 開米篤志, 八代圭司, 川田達也, 水崎純一郎, 岩原弘育 (東北大多元研, 名大理工総研, 電磁研): 高温型プロトン導電体を用いた電気化学的水素分離, 電気化学会第 71 回大会, 横浜, 2004 年 3 月 24 日
38. 松本広重, 工藤孝夫, 大竹隆憲, 堀切文正, 志村哲生, 渡辺雅人, 開米篤志, 八代圭司, 川田達也, 水崎純一郎, 岩原弘育 (東北大・多元研, 名大, 電磁研): 高温型プロトン導電体を用いた電気化学的水素分離, 電気化学会第 71 回大会, 1K08, 横浜, 2004 年 4 月
39. 松本広重, 佐々木祐介, 志村哲生, 樋口透, 片平幸司, 大竹隆憲, 工藤孝夫, 八代圭司, 開米篤志, 川田達也, 水崎純一郎 (東北大・多元研, 名大, TYK): 遷移金属を添加したペロブスカイト型酸化物のプロトン-電子混合導電性 (2), 電気化学会第 71 回大会, 1K09, 横浜, 2004 年 4 月
40. 齋藤進午, 佐多教子, 桑田直明, 湯上浩雄, 山田鉄平, 河村純一, 服部武志 (東北大・工, 東北大・多元研, 東理大・理): ラジカル酸素-ポストアニール法によるペロブスカイト型酸化物薄膜の作製, 第 65 回応用物理学会学術講演会, 仙台, 2004 年 9 月 1 日
41. 湯上浩雄 (東北大・工): ナノイオニクス高速イオン移動固体の創製, 第 36 回固体イオニクス研究会, 東京, 2004 年 9 月 21 日
42. 松本広重, 志村哲生, 樋口透, 大竹隆憲, 八代圭司, 開米篤志, 川田達也, 水崎純一郎 (東北大・多元研, 名大): Ru をドーブしたペロブスカイト型酸化物のプロトン-電子混合導電性, 第 30 回固体イオニクス討論会, 2C02, 京都, 2004 年 11 月
43. 齋藤進午, 佐多教子, 桑田直明, 湯上浩雄, 山田鉄平, 河村純一, 服部武志 (東北大・工, 東北大・多元研, 東理大・理): ラジカル酸素-ポストアニール法による

BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃, SrZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ 薄膜の作製, 第 30 回固体イオニクス討論会, 京都, 2004 年 12 月 1 日

44. 井口史匡, 湯上浩雄, 高村仁(東北大・工): 顕微ラマン分光計測を用いた La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ 混合導電体の酸素透過特性と微細組織の研究, 第 30 回固体イオニクス討論会, 京都, 2004 年 12 月 1 日
45. 石田友孝, 井口史匡, 佐藤一永, 橋田俊之, 湯上浩雄(東北大・工): (CeO₂)_{1-x}(RO_{1.5})_x (R=Y, Gd, Sm) の機械的特性と欠陥構造に関する研究, 第 30 回固体イオニクス討論会, 京都, 2004 年 12 月 2 日
46. Jin Liu, 佐多教子, 井口史匡, 湯上浩雄(東北大・工): プロトン導電体 SrCeO₃ 表面に形成された SrZrO₃ 保護膜の特性, 第 30 回固体イオニクス討論会, 京都, 2004 年 12 月 2 日
47. 四十住祐介, 糸魚川博之, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男(東北大・工): ペロブスカイト型混合導電体における EMF の膜厚依存性, 第 30 回固体イオニクス討論会 (京都), 2004 年 12 月 3 日
48. 佐多教子, 井口史匡, 池田和哉, 樋口透, 高村仁, 湯上浩雄(東北大・工, 東理大・理): LSCO/LSFO 人工超格子の構造と電気的特性, 第 30 回固体イオニクス討論会, 京都, 2004 年 12 月 3 日
49. 山田 剛久, 井口 史匡, 佐多教子, 湯上 浩雄(東北大・工): プロトン導電体 BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ の粒界構造と電気的特性, 第 30 回固体イオニクス討論会, 京都, 2004 年 12 月 3 日
50. 石田友孝, 井口史匡, 佐藤一永, 橋田俊之, 湯上浩雄(東北大・工): 希土類添加セリアの機械的特性と欠陥構造に関する研究, 第 13 回 S O F C 研究会, 東京, 2004 年 12 月 9 日
51. 佐多教子, 齋藤進午, 桑田直明, 湯上浩雄, 山田鉄平, 河村純一, 服部武志(東北大・工, 東北大・多元研, 東理大・理): ラジカル酸素-ポストアニール法を用いたペロブスカイト型酸化物薄膜の結晶化その場観察, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, 埼玉, 2005 年 4 月 1 日
52. 松本広重, 山本れいり, 石原達己, 志村哲生, 工藤孝夫, 丹羽栄貴, 大竹隆憲, 八代圭司, 川田達也, 水崎純一郎, 佐々木一哉(九大院工, 名大エコトピア, 東北大多元研, 田中貴金属工業) ストロンチウムジルコネート系プロトン導電体を用いた水素ポンプ -電極特性の改善-, 第 31 回固体イオニクス討論会(新潟), 2005 年 11 月 28 日
53. 熊谷信昭, 佐多教子, 井口史匡, 湯上浩雄(東北大・工): La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ 人工超格子の積層構造と電気導電性, 第 31 回固体イオニクス討論会(新潟), 2005 年 11 月 29 日
54. 小河将之, 四十住祐介, 高村 仁, 亀川厚則, 岡田益男(東北大・工): 多孔質酸素センサーによる酸素透過性セラミックスの表面ポテンシャル測定, 第 31 回固体イオニクス討論会(新潟), 2005 年 11 月 30 日

②ポスター発表 (国内 0 件、海外 6 件)

1. H. Takamura, K. Enomoto, A. Kamegawa and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): Electrical Conductivity of Layered Compounds in SrO-La₂O₃-TiO₂ Systems Prepared by the Pechini Process, International Conference on Solid State Ionics, Cairns,

- Australia, 2001年7月10日
2. T. Otake, H. Yugami, K. Yashiro, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., RISM, Tohoku Univ.): Nonstoichiometry of $Ce_{1-x}Y_xO_{2-0.5x-\delta}$ ($X=0.1, 0.2$), International Conference on Solid State Ionics, Cairns, Australia, 2001年7月12日
 3. Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa and M. Okada (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.): "Oxygen Permeation and Mechanical Properties of Ba-La-In-Based Perovskite-Type Oxides", E-MRS, Strasbourg, France, 2004年5月27日
 4. H. Matsumoto, T. Kudo, T. Otake, F. Horikiri, A. Kaimai, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, T. Shimura, H. Iwahara, M. Watanabe (IMRAM, Tohoku Univ., Nagoya Univ., RIEMM): "Hydrogen separation from reformed gases using high-temperature proton conductors", The 9th Asian Conference on Solid State Ionics, Jeju, Korea, 2004年6月.
 5. F. Iguchi, H. Yugami and H. Takamura: "Investigation of Oxygen Permeation Properties and Stability of $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ by Raman Spectroscopy", 15th International Conference on Solid State Ionics, Baden Baden, Germany, 2005年7月21日
 6. H. Takamura, Y. Koshino, H. Itoigawa, Y. Aizumi, A. Kamegawa and M. Okada: "Preparation and Electrochemical Analysis of Oxygen Permeablethin Films on Solid Electrolytes", 15th International Conference on Solid State Ionics, Baden Baden, Germany, 2005年7月21日

(3)特許出願

①国内出願 (10件)

1. 「高温型プロトン導電体を用いた炭化水素改質ガス類から水素を分離する方法」、松本広重、高村仁、岩原弘育、科学技術振興事業団、2001年6月25日、特願2001-190705
2. 「固体イオン導電体の製造方法」、高村 仁、岡田益男、科学技術振興事業団、平成13年7月2日、特願2001-200299
3. 「配向性薄膜作製法」、湯上浩雄、科学技術振興事業団、2001年11月6日、特願2001-340218
4. 「複合体型混合導電体及びその作製方法」、高村 仁、岡田益男、科学技術振興事業団、2002年4月10日、特願2002-108504 (PCTに移行:下記②1)
5. 「酸素透過構造体及びその作製方法」、高村 仁、岡田益男、科学技術振興事業団、2002年4月26日、特願2002-127143
6. 「ふく射性ガスの選択的加熱による改質反応促進の方法、波長選択性熱放射材料及びその製造方法」、湯上浩雄、乙重康雄、科学技術振興事業団、2003年2月4日、特願2003-27353
7. 「酸素イオン透過膜構造体」、籠宮 功、飯島高志、角田宏郁、高村 仁、産業技術総合研究所、2003年10月10日、特願2003-352594
8. 「電気化学セル用電極及び電気化学セル」、松本広重、高村 仁、水崎純一郎、川田達也、八代圭司、独立行政法人科学技術推進機構、2003年11月25日、特願2003-393252 (PCTに移行:下記②2)

9. 「酸素透過膜を用いた炭化水素改質方法及び炭化水素改質装置」、高村 仁、岡田益男、小河将之、齊藤智行、独立行政法人科学技術振興機構、TDK株式会社、2005年10月19日、特願 2005-3039158
10. 「電気化学セル及び電気化学セルの製造方法」、松本広重、高村仁、石原達己、独立行政法人科学技術振興機構、2005年11月24日、特願 2005-339357

②海外出願 (2 件)

1. “Complex mixed conductor and its preparing method”, H. Takamura and M. Okada, Japan Science and Technology Agency, Apr 8, 2003, PCT/JP2003/04435
2. “Electrode for electrochemical cell and electrochemical cell”, H. Matsumoto, H. Takamura, J. Mizusaki, T. Kawada, K. Yashiro, Japan Science and Technology Agency, Nov 17, 2004, PCT/JP2004/17100

(4)受賞等

①受賞

1. 高村 仁・原田研究奨励賞、2000年11月
2. 松本広重・電気化学会東海支部若手研究者特別賞（ECS日本支部助成）、2002年2月
3. 松本広重・電気化学会進歩賞・佐野賞、2002年4月
4. 高村 仁・第23回村上奨励賞（(財)村上記念会）、2003年5月
5. 高村 仁・第14回トーキン科学技術振興財団研究奨励賞、2004年3月
6. 四十住祐介ら・Poster Award of E-MRS 2004 (Session: Solid State Ionics: Low Temperature Defect Chemistry), 2004年5月
7. 松本広重ら・Outstanding Poster Award of the 9th Asian Conference on Solid State Ionics, 2004年6月

②新聞報道

1. 2003年3月24日 日経産業新聞 「家庭用燃料電池向け 高性能膜で酸素を透過」
2. 2003年3月24日 日刊工業新聞 「天然ガスから水素製造 酸素透過性セラ開発」
3. 2003年3月26日 河北新報 「水素生成の効率アップ 新型セラミックス開発」
4. 2003年4月16日 ガスエネルギー新聞 「改質器用新セラミックス」
5. 2004年2月9日 日経先端技術 「大面積で薄い酸素透過性セラミックス」
6. 2004年4月30日 科学新聞 CREST 研究成果「すぐに使える燃料電池」
7. 2005年7月1日 ガスエポック夏号 「水素製造の先端的研究」
8. 2005年10月21日 日刊工業新聞 「6cm角の改質器 毎分10ℓ水素製造」
9. 2005年10月22日 河北新報 「家庭向け燃料電池用 水素製造装置を小型化」

③その他 なし

(5)その他特記事項 なし

6 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2001年1月11日	研究打合せ会議	東北大学工学研究科	6名	H12年度スタートアップ会議
2001年6月11日	スタートアップ研究会議	東北大学工学研究科	9名	H13年度スタートアップ会議
2001年11月30日	水素エネルギーに関する特別講演会	東北大学工学研究科	20名	前全米水素協会副会長 R. Mauro 氏に水素製造、利用技術の最近の展開について講演頂き、その後、天然ガスからの水素製造技術の研究動向や燃料電池普及のシナリオについて討論した。
2002年1月8日	研究報告会	東北大学工学研究科	7名	H13年度研究報告会議
2002年4月9日	M. -A. Einarsrud 教授特別講演会	東北大学工学研究科	約30名	NUST の Einarsrud 教授に、「LaFeO ₃ と LaCoO ₃ ペロブスカイト; 緻密質酸素透過膜の作製と特性」について講演頂き、酸素透過膜の強度について議論した。
2002年6月5日	スタートアップ研究会議	東北大学工学研究科	9名	H14年度スタートアップ会議
2003年2月6日	研究報告会	東北大学工学研究科	10名	H14年度研究報告会議
2003年3月10日	H. L. Tuller 教授特別講演会	東北大学工学研究科	約30名	MIT の Tuller 教授に「薄膜：固体酸化物燃料電池への応用」について講演頂き、薄膜の可能性について議論した。
2003年6月13日	スタートアップ研究会議	東北大学工学研究科	10名	H15年度スタートアップ会議
2004年2月3日	研究報告会	東北大学工学研究科	11名	H15年度研究報告会議
2004年6月22日	スタートアップ研究会議	東北大学多元物質科学研究所	12名	H16年度スタートアップ会議
2005年3月9日	研究報告会	東北大学工学研究科	13名	H15年度研究報告会議と最終年度における課題の整理

2005年10月11日	最終報告会	東北大学工学研究科	13名	研究プロジェクトのチーム内最終報告会
-------------	-------	-----------	-----	--------------------

(2) 招聘した研究者等

氏名 (所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Mr. Robert Mauro (Technology Transition Corp., Consultant)	研究チーム会議での講演・討論と東京国際水素会議に出席	産業技術総合研究所スマートストラクチャー研究センター 日経ホール 東北大学	2001年11月25日～2001年12月1日
Prof. Mari-Ann Einarsrud (The Norwegian University of Science and Technology, Professor)	講演・討論会 (LaFeO ₃ and LaCoO ₃ based perovskites; Preparation and properties of dense oxygen permeable membranes)	東北大学	2002年4月9日
Prof. Harry L. Tuller (Massachusetts Institute of Technology, Professor)	講演・討論会 (Thin Films: Application to Solid Oxide Fuel Cells)	東北大学	2003年3月8日～2003年3月11日

7 結び

本研究プロジェクトは、新しいエネルギーミニマム型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、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たものである。主な研究成果としては、

1. $10 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ の酸素透過速度を有する高性能酸素透過性セラミックスの開発
2. ドクターブレード法による膜の大面积化と毎分 100 級の改質器試作
3. 人工的な周期構造を有する選択熱放射システムによる転換率の飛躍的向上、
4. 合成ガスから $680 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での水素ポンピング
5. 薄膜化による低温作動化への指針
6. LB 法によるナノ粒子のセラミックス上への累積
7. 酸素透過性セラミックスと水素ポンプを融合したシステムの性能解析

が挙げられる。研究題目に掲げた「高効率天然ガス改質システムの構築」の観点からは、コンパクトな改質器の試作機が得られたこと、そのシステムの得失を明らかにした点は目標に到達したものと考えられる。水素ポンプに関しても、材料にとって過酷な条件下から高い電流密度で水素ポンピングする指針が得られたことは特筆したい。水素ポンプを改質器と同じレベルの試作機に仕上げるができなかったことは残念であるが、システム解析で示された通り、これらを融合したシステムは常圧駆動が可能な純水素製造システムという優位点があることから、今後のさらなる研究・開発により新しい水素製造システムの候補になりうるものと期待される。本研究プロジェクトでは、その可能性を実証できたと考えている。また、当初計画には示されていなかったが、人工的な周期構造を有する選択熱放射システムによる転換率の向上は化学における「平衡」という概念に新しい光を与えるものと思われる。今後の研究に関しては、改質器では長期安定性の確保と高速起動の実現が

重要である。また、基礎的観点からは酸素透過における表面律速の理解と革新的向上をもたらす手法の開発が重要である。水素ポンプに関しては、試作機の作製により新たな課題が見えてくると思われる。

本研究チームは主たる研究参加者の平均年齢が35才と若かったこともあり、機動的な運営ができたと思われる。研究会議では実のある深いディスカッションが行われ、多くの研究が共同で展開されたことはチーム型プロジェクトの醍醐味であった。本プロジェクトの成果は、参加された主たる共同研究者と研究補助者の方々、寝食を忘れ研究に励まれた学生諸氏の努力の賜物であり、ここに深く感謝を述べたい。

また、平田研究統括、アドバイザーから頂いた多くのご助言、中間評価における研究方針の確認は研究プロジェクトを一つの形にまとめる上で大変重要であり、感謝の意を表したい。最後に、研究費の執行のみならず研究チーム再編の際に大変ご尽力いただいた宍戸技術参事をはじめとする上野事務所の方々の献身的なご協力に深くお礼を述べたい。

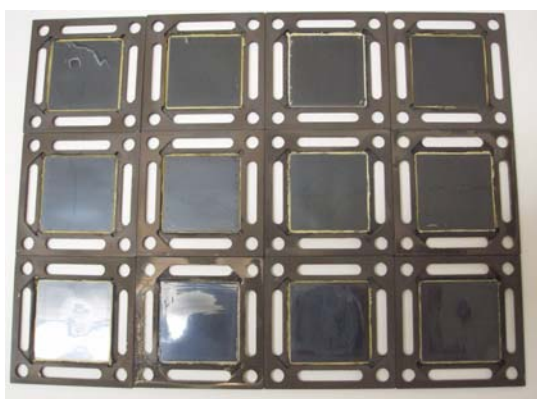
研究全体を総括すれば、5年前の研究プロジェクト発足当時には予想できなかった学術的成果と酸素透過性セラミックスや天然ガスからの水素製造に関する人的ネットワークが構築された。今後は、この資産・ネットワークを最大限に活用し、「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」に資する研究をさらに展開していきたい。



東北大・電磁研の研究メンバー



東京ガス（株）の研究メンバー



酸素透過膜モジュール（12枚）



メタン改質特性評価装置