

発表No.A-37

**燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官
連携研究開発事業/固体酸化物形電解セル・実用化開発/低温
作動水素透過膜支持型燃料電池の研究開発事業**

青木芳尚
国立大学法人北海道大学
2022/07/27

連絡先：y-aoki@eng.hokudai.ac.jp
工学研究院応用化学部門
(<https://elechem.eng.hokudai.ac.jp/>)

事業概要

1. 期間

開始 : 2021年11月
終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標

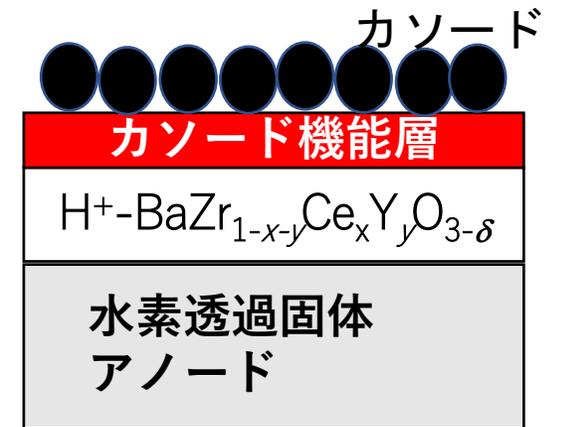
SOFCで通常使用されるサーメットアノードに代わり、非Pd系水素透過膜をアノード支持体とした燃料電池(HMFC)により、 400°C 以下で 0.5 W cm^{-2} を達成する。

- 電解質材料最適化：プロトン伝導セラミックス電解質/水素透過アノード界面で特徴的に生じる「**プロトン汲み上げ効果**」を最大化する、高酸素欠型電解質材料を開発する。
- Pd代替水素透過アノードの開発：Pd合金に代わる、燃料電池雰囲気構造・化学的に安定な、水素透過アノードを開発する。
- カソード界面機能層の開発：低温作動時のカソード反応抵抗減少に必要な

3. 成果・進捗概要

1. VNi水素透過合金アノード用いたHMFCにより、 350°C にて 0.6 V での定格出力を100 h達成
2. 高い水素透過性をもつセラミックス材料 (H -伝導性 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.25}\text{H}_{0.5}$) を開発。オールセラミックスHMFCを作製し、発電確認 (特許出願済)
3. カソード反応抵抗減少に有効な界面機能層を2種類開発 (特許出願済)

水素透過膜支持型燃料電池 (HMFC)



1. 事業の位置付け・必要性

A. 背景

- 固体酸化燃料電池 (SOFC) は、高効率 (0.8 V 定格)、貴金属触媒フリーなどの特徴により、定置電源として普及。
- 800°C の作動温度を 400°C 以下まで低減することにより、熱衝撃の緩和、耐熱ポリマー等軽量部材が使用可能 ⇒ 駆動用 FC 等、用途拡大。

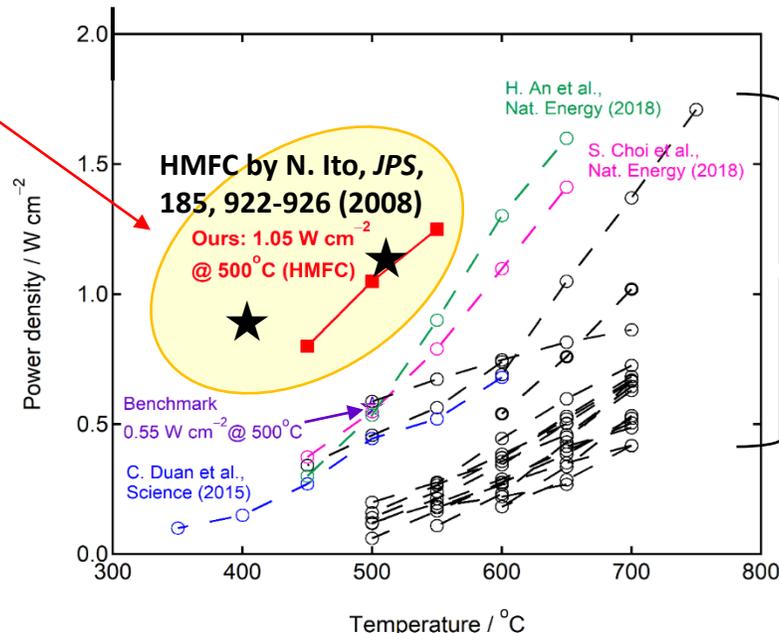
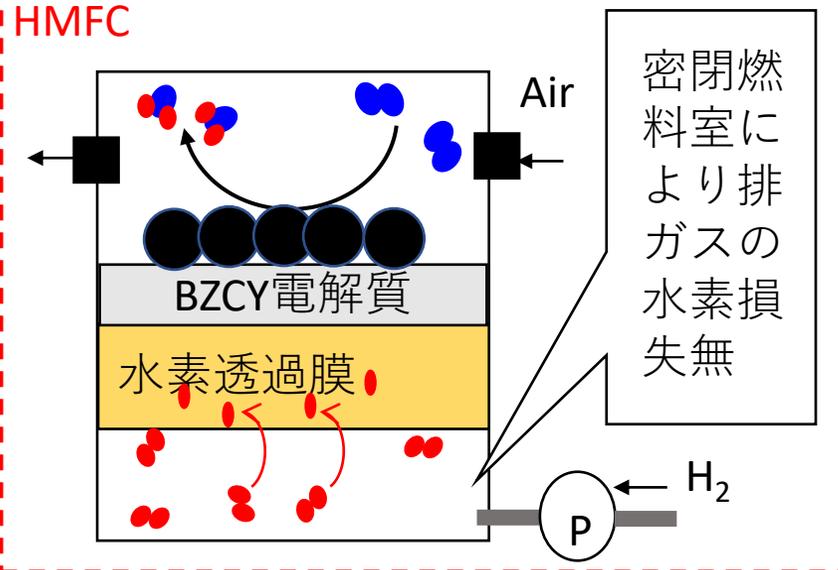
B. 本事業の位置づけや意義、必要性

SOFC 用途拡大に資する、高効率・低温作動 SOFC をめざし . . .

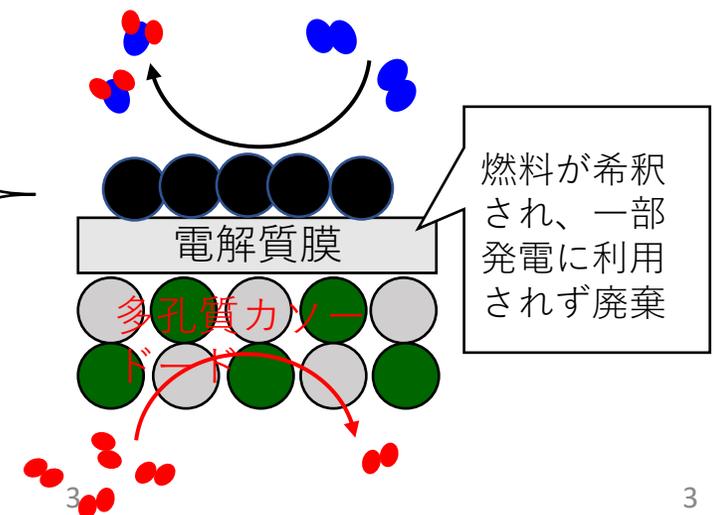
- 400—500°C で使用可能な H⁺ 伝導体 BaZr_{1-x-y}Ce_xM_yO_{3-δ} ベースの H-SOFC
- 水素透過膜支持型セル (HMFC) は 400 °C でも高出力。アノード側の排気が不要のため、高水素利用率。⇒ HMFC に着目
- 既報セルは Pd 合金を使用 (希少金属、水素吸蔵による体積膨張・セル破壊) ⇒ 代替アノード材料が不可欠

	サイズ	負荷変化	耐久性
定置	大型・定電流密度	起動停止 2 回/day 負荷変化速度遅	10 年 数千回起動停止
FCV	小型・高電流密度	負荷変化急	数万時間、頻繁な起動停止
船舶・電車駆動用	多用・高電流密度	起動停止 2 回/day 負荷変化速度遅	10 年以上、大型になると起動停止小、振動

HMFC



従来型 H-SOFC (多孔質アノード支持型)



2. 研究開発マネジメントについて

A. 研究開発の目標:

非Pd系HMFCにて、400°C以下で0.5 W cm⁻²ピーク出力

(数値根拠)

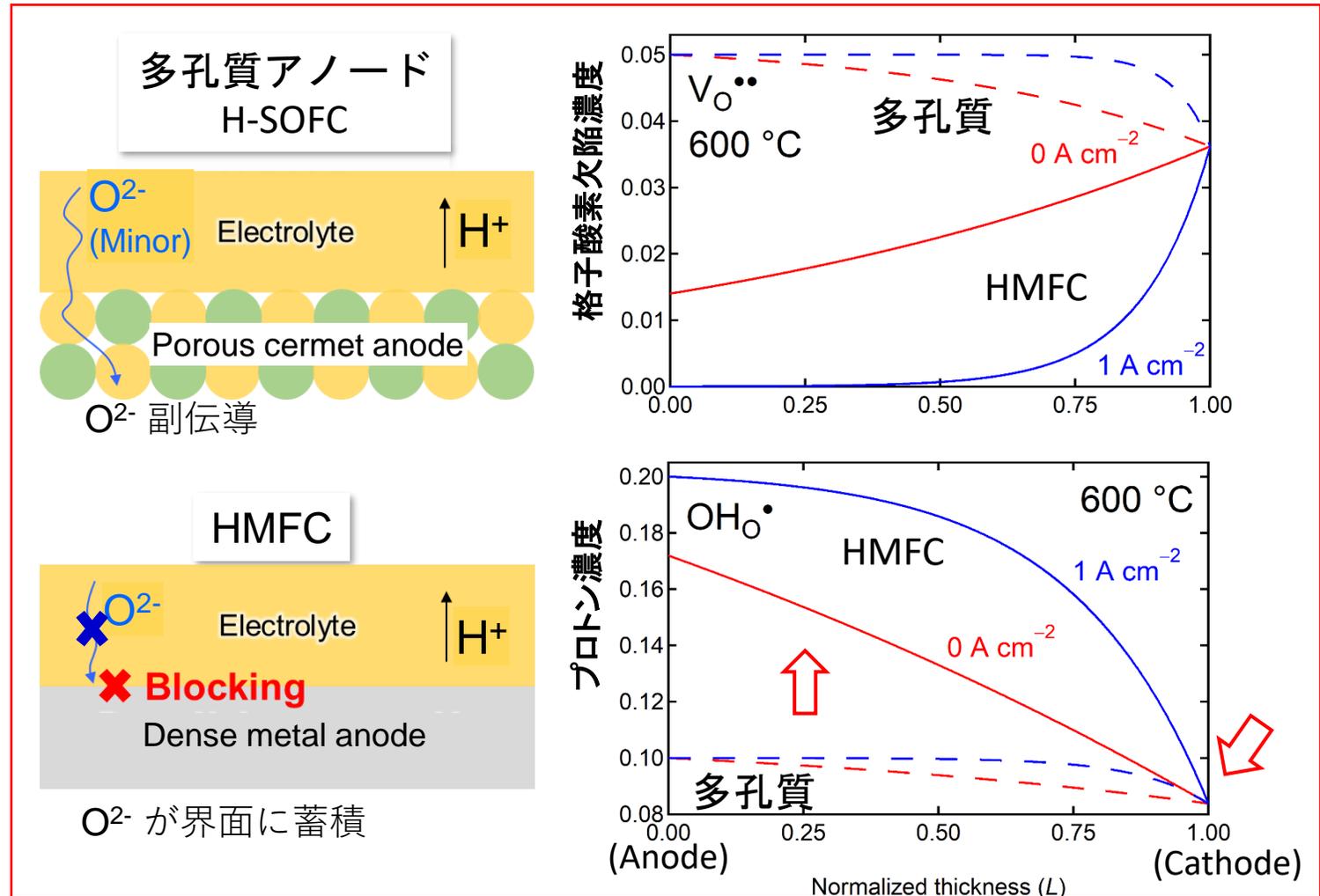
- 「プロトン汲み上げ効果」により低温で比較的高出力
 - ✓ H⁺濃度: HMFC > 従来型
 - ⇒ オーム抵抗減少
 - ✓ アノード近傍H⁺濃度勾配: HMFC > 従来型
 - ⇒ カソード/電解質界面抵抗減少
- 出力: Pd水素透過膜を用いたHMFC最高値 (400 °Cで0.9 W cm⁻²) 以下、SOFCスタック単セル(0.8 V 0.25 A cm⁻²@700 °C)と同等な性能
- 温度: 遷移金属水素吸蔵合金(V, Nb合金)の使用可能温度 ≤ 350°C

B. 研究開発の実施体制

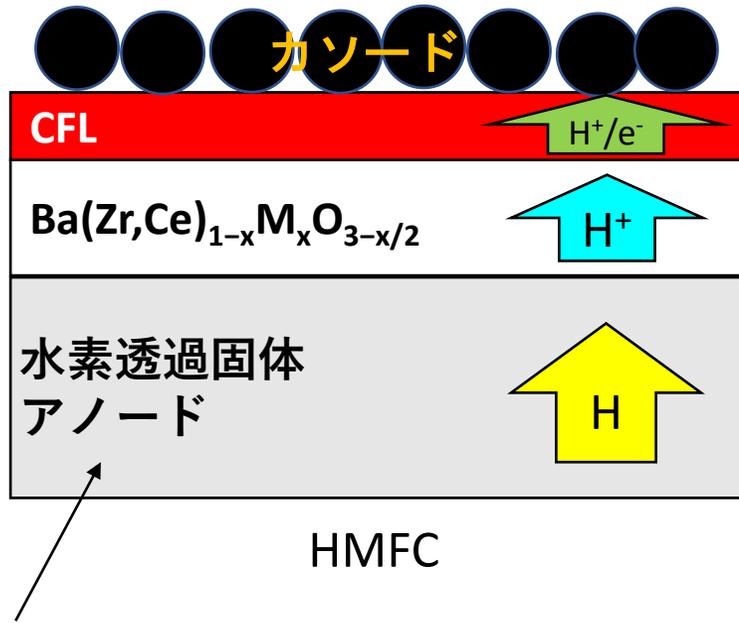
研究の実施場所: 北海道大学工学研究院
 青木(代表)、博士課程学生(1名)、研究補助員(2名)、RA(修士2名)

C. 知的財産戦略に関するマネジメントG

青木芳尚(北海道大学大学院工学研究院 応用化学部門准教授)
 鳥羽良和(北海道大学 産学・地域協働推進機構 産学連携推進本部産学協働マネージャー)
 山口 茂彦(弁理士 雄渾特許法律事務所 所属)



3. 研究開発成果について1



B. Pd代替水素透過アノード開発

目標：400°C付近で $10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の透過度をもつ、構造・化学的に安定な水素透過材料

- ・VNi水素吸蔵合金と $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ 低温成膜によるセル作製。作動温度は350°C以下に限定

- ・ H^- 伝導 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}(\text{II})_{0.5}\text{O}_{2.55}\text{H}_{0.5}$ 水素透過セラミックスの開発

特願2021-039946 「水素透過材料」国立大学法人北海道大学、青木芳尚、2021年3月12日

C. カソード機能層(CFL)による分極抵抗低減

目標：TPB近傍での反応活性サイト増加により、400°Cで $0.25 \Omega \text{ cm}^2$ 以下のカソード反応抵抗を達成

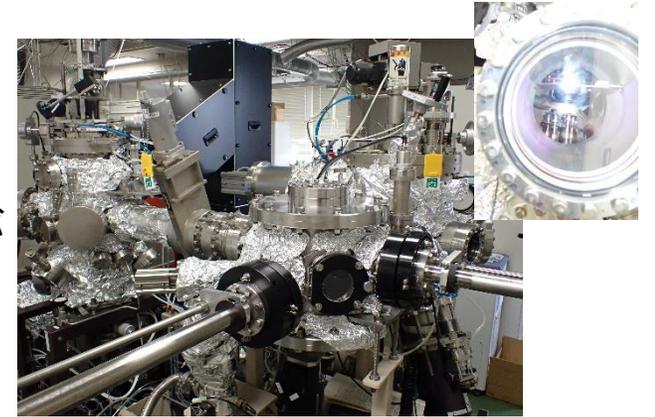
- ・ $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ カソード機能層(CFL)材料の最適化
- ・ $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ 界面機能層の開発：

特願2022-54376 「プロトンセラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル及び燃料電池」国立大学法人北海道大学、青木芳尚、2022年3月30日。

A. 高酸素欠損型電解質の最適化

目標：高酸素欠損電解質ほど顕著なプロトン取り込み効果が発現

- ・真空蒸着法による $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ 材料スクリーニング



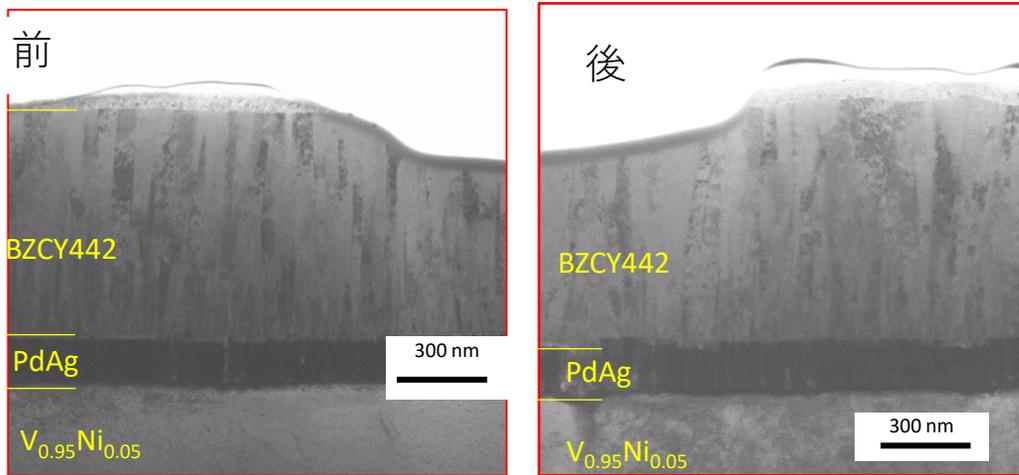
D. 非Pd系水素透過膜を使用したHMFCの発電実証

目標：400°C以下で 0.5 W cm^{-2} ピーク出力

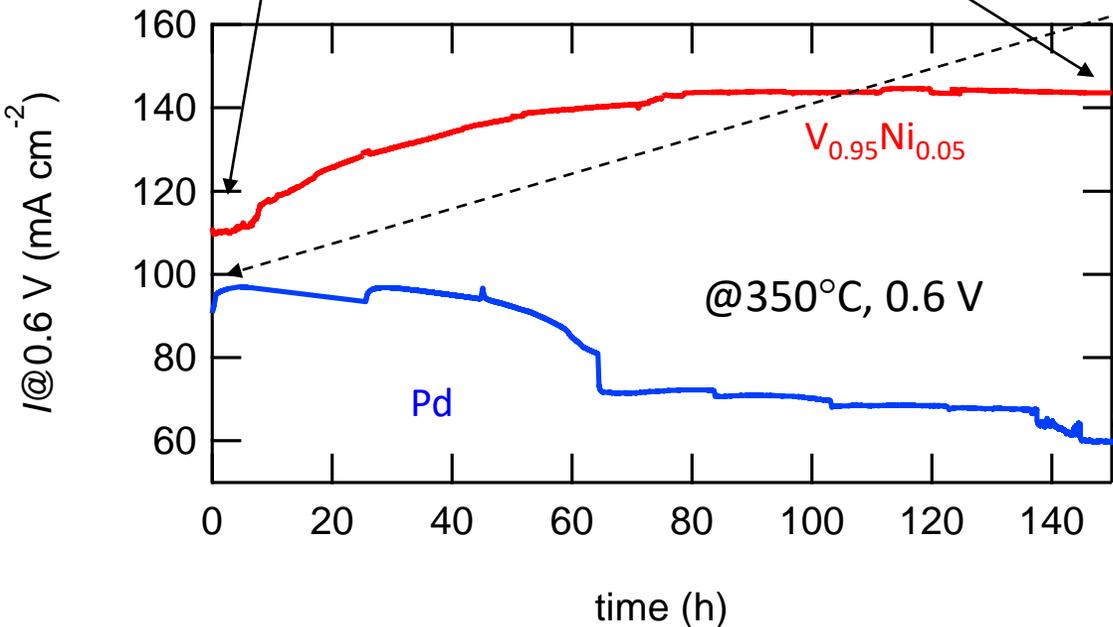
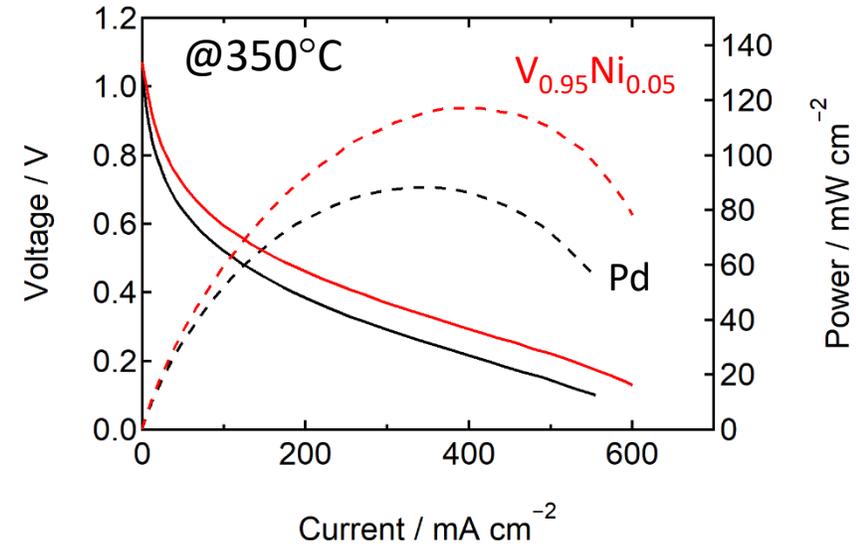
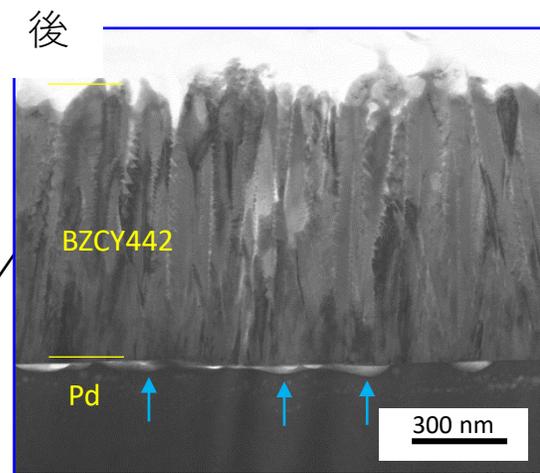
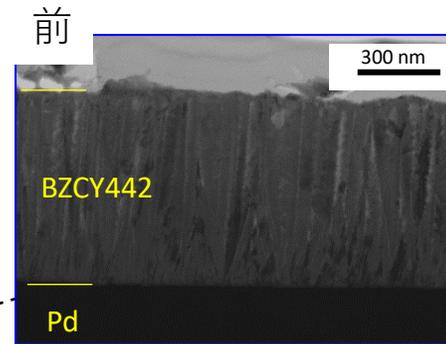
- ・VNi合金箔アノードセルの課題抽出
- ・ $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}(\text{II})_{0.5}\text{O}_{2.55}\text{H}_{0.5}$ 水素透過セラミックス膜アノードセルの性能向上

3. 研究開発成果について

A) $\{H_2, V_{0.95}Ni_{0.05} | BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta} (2 \mu m) | La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}, wet air\}$ セルの350°C出力試験



in $300 \leq T \leq 350^\circ C$
 • $V_{1-x}Ni_x (x < 0.15) > Pd$
 • 水素脆化小

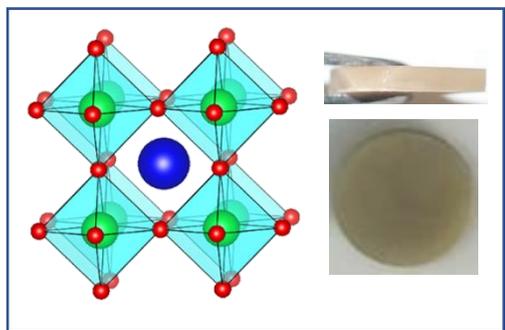


- $V_{0.95}Ni_{0.05}$ -HMFCで350°Cにおいて、0.6 V、約0.35 A cm^{-2} の安定した出力
- Pdに比べ、 $V_{0.95}Ni_{0.05}$ 合金は水素化による変形小⇒アノードとして適す
- 出力向上には、電解質材料等の最適化が必要

3. 研究開発成果について

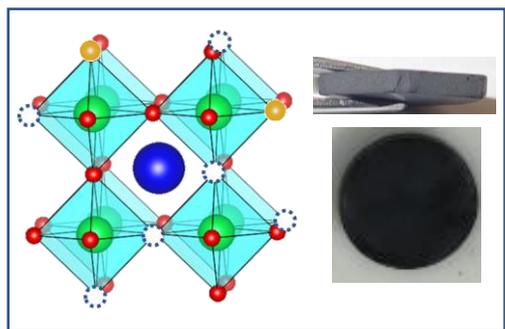
- A) H/e-伝導による高水素透過性セラミックス (H-BZI)を開発
- B) 燃料電池{H₂, H-BZI | BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} | La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}, air}発電確認

BaZr_{0.5}In(III)_{0.5}O_{2.75-δ}
H⁺-BZI

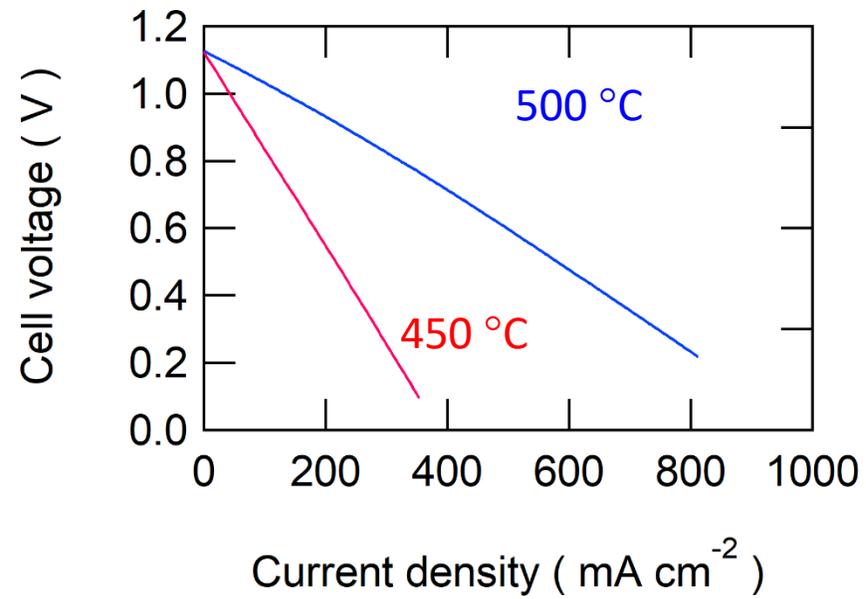
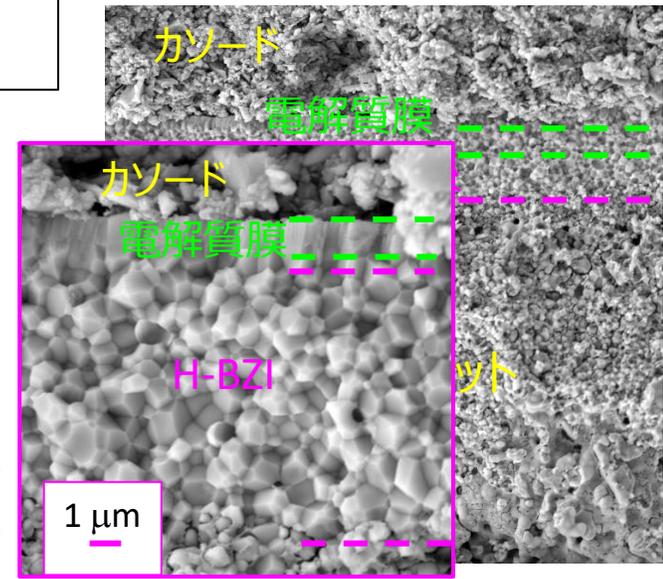
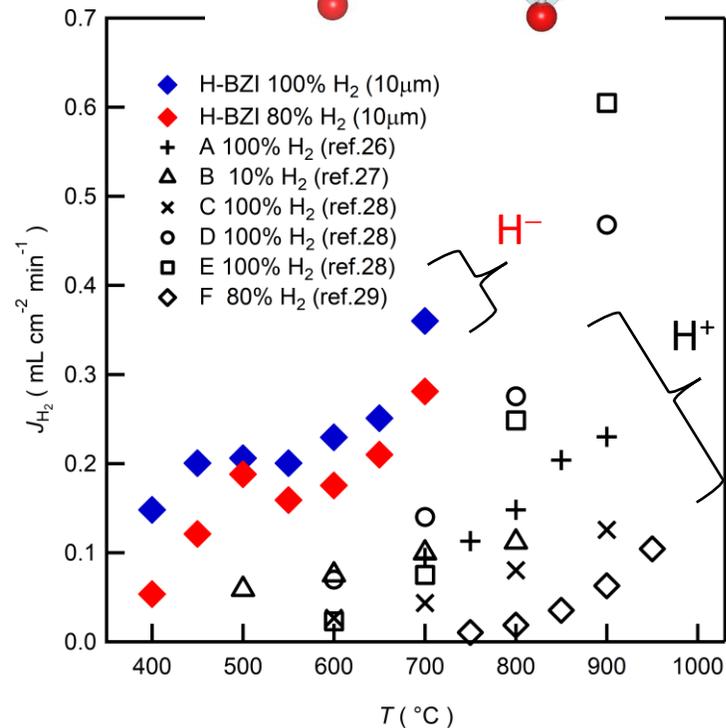
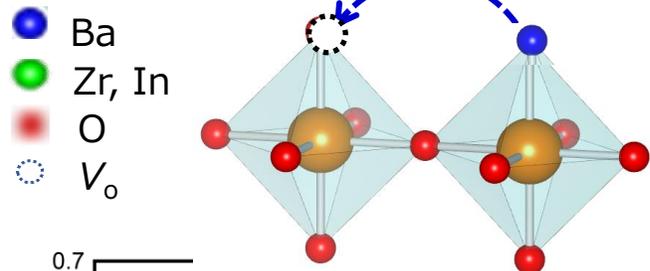


800°C, H₂

BaZr_{0.5}In(II)_{0.5}O_{2.55}H_{0.5}
H⁻-H-BZI (H-BZI)

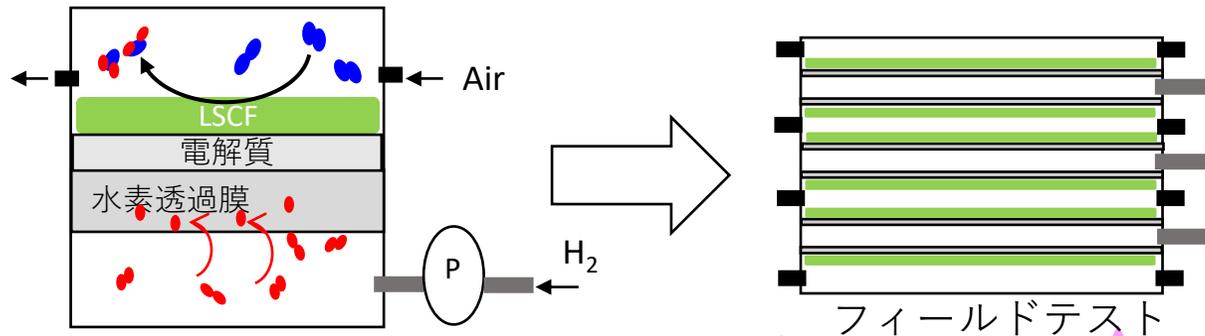


H⁻イオン伝導による
水素透過性



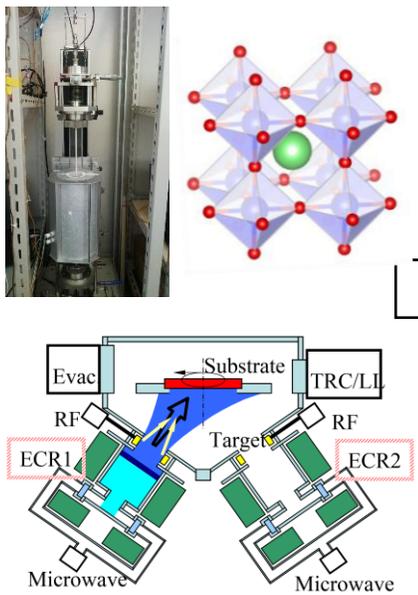
4. 今後の見通しについて

社会実装を目指し、
共同研究により、
モジュール化を検討（予定）



水素FC船・列車
の駆動用FCへ、
国内外で普及

海運・陸上貨物からのCO₂排出量



- H-BZI 又は VNI 水素透過膜アノード支持型セル（2x2 cm²単セル）創製
- 400°C以下にて0.5 W cm⁻²のピーク出力

- セルの大面積化
- 密閉式セルで、400°C、8 V-16W、水素利用率95%以上を確認

低温作動・高水素利用率を特徴とした新たなSOFC

技術による経済効果

	SOFC平板スタック	HMFC
温度	~750°C	~400°C
電圧	0.8 V	0.7 V
電流	0.2-0.25 A cm ⁻²	0.7 A cm ⁻²
燃料利用率	80%	100% (理論上)
重量・容量出力密度	76 W kg ⁻¹ ・185 W L ⁻¹ (FuelCellEnergy)	軽量部材で軽量化
効率%LHV	48-52%	50(燃料利用率100%として計算)

現在

2026

2030

2035