

発表No.A1-10

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

SeongWoo Jeong, 青木芳尚
国立大学法人北海道大学
2024/07/18

連絡先：y-aoki@eng.hokudai.ac.jp
工学研究院応用化学部門エネルギー材料化学研究室
(<https://ionics.eng.hokudai.ac.jp/index.html>)

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、燃料電池雰囲気で構造・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

水素透過膜支持型燃料電池 (HMFC)



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. オールセラミックスHMFCで $0.35 \text{ A cm}^{-2}@0.7 \text{ V} - 400^{\circ}\text{C}$ を実現（特許出願済）

1. 事業の位置付け・必要性

A. 背景

- 固体酸化燃料電池 (SOFC) の普及台数はロードマップを下回る。価格の下げ止まりが一要因
- DOEターゲット： 現在¥200万/kW→¥50万/kW

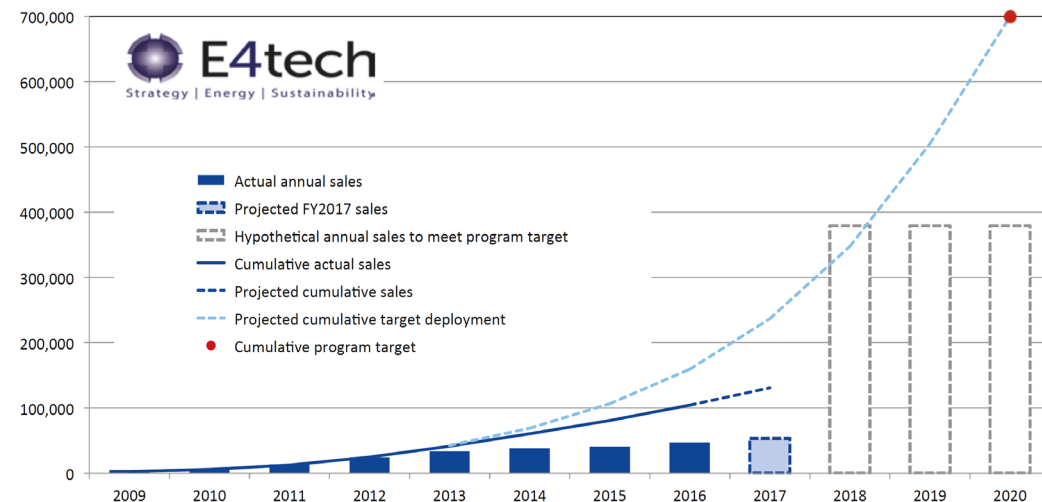
低温作動700→400°Cがコスト削減に効果的

- 金属支持構造が可能、サーメット支持に比べ原料費半減。材料消耗の低減・長寿命化による実質コスト削減（熱破壊は2桁減少）

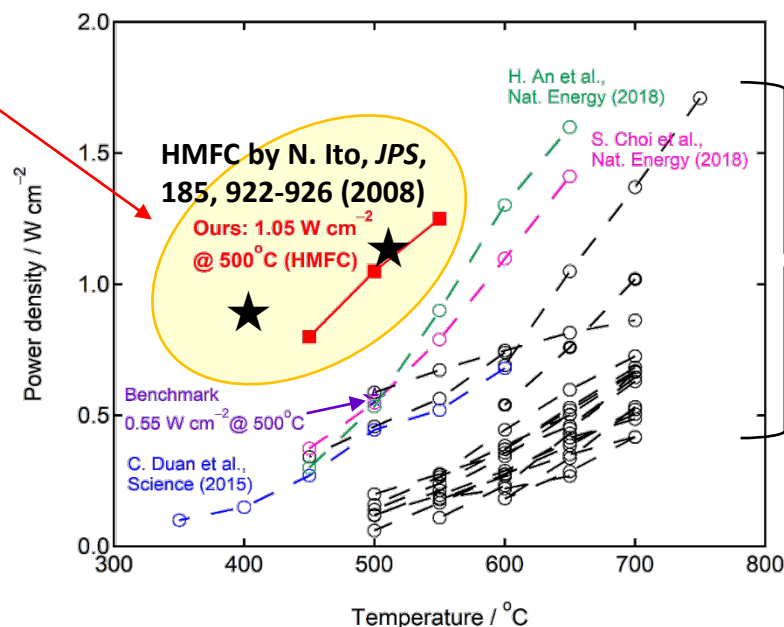
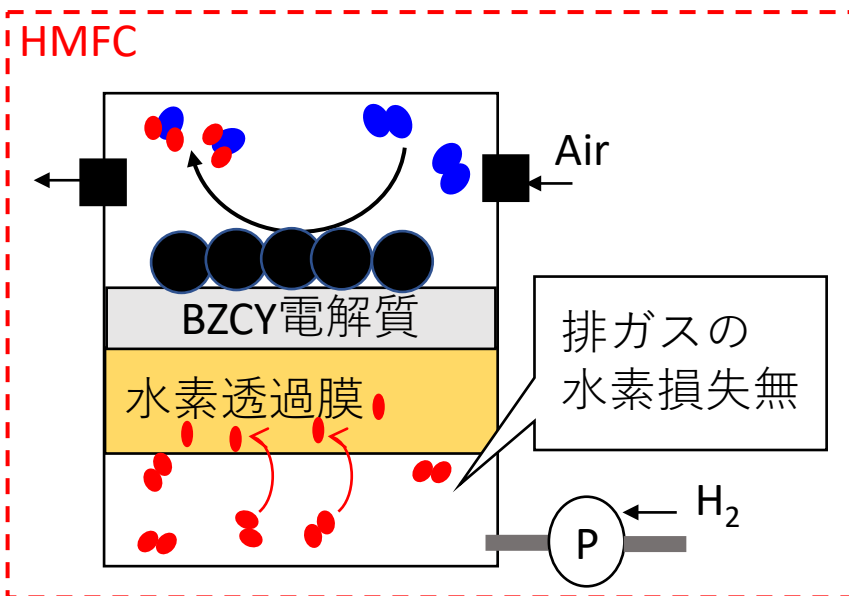
水素透過膜支持型セル (HMFC) は400 °Cでも高出力。

⇒ 低温SOFCの有力候補

- ・ 優位性： 金属支持構造。アノード側の排気が不要、よって高水素利用率。
- ・ 課題： Pd合金を使用（希少金属）



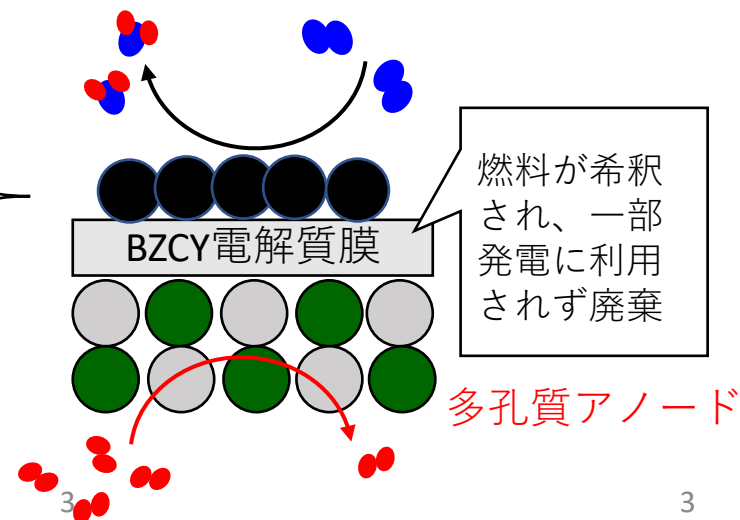
代替アノード材料があれば、HMFCセルは有力候補



FuelCellIndustry Review 2017より

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

4

A. 研究開発の目標:

非Pd系HMFCにて、400°Cにて、0.5 A cm⁻²@0.7 Vを100 h達成

(数値根拠)

1. 高温SOFCスタックの出力0.3 W cm⁻²(0.4 A cm⁻²@0.8 V)に相当
2. 「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

Pd水素透過膜を用いたHMFC最高値(400°Cで0.9 W cm⁻²)には及ばないが、SOFCスタック単セルと同等な性能

B. 研究開発の実施体制

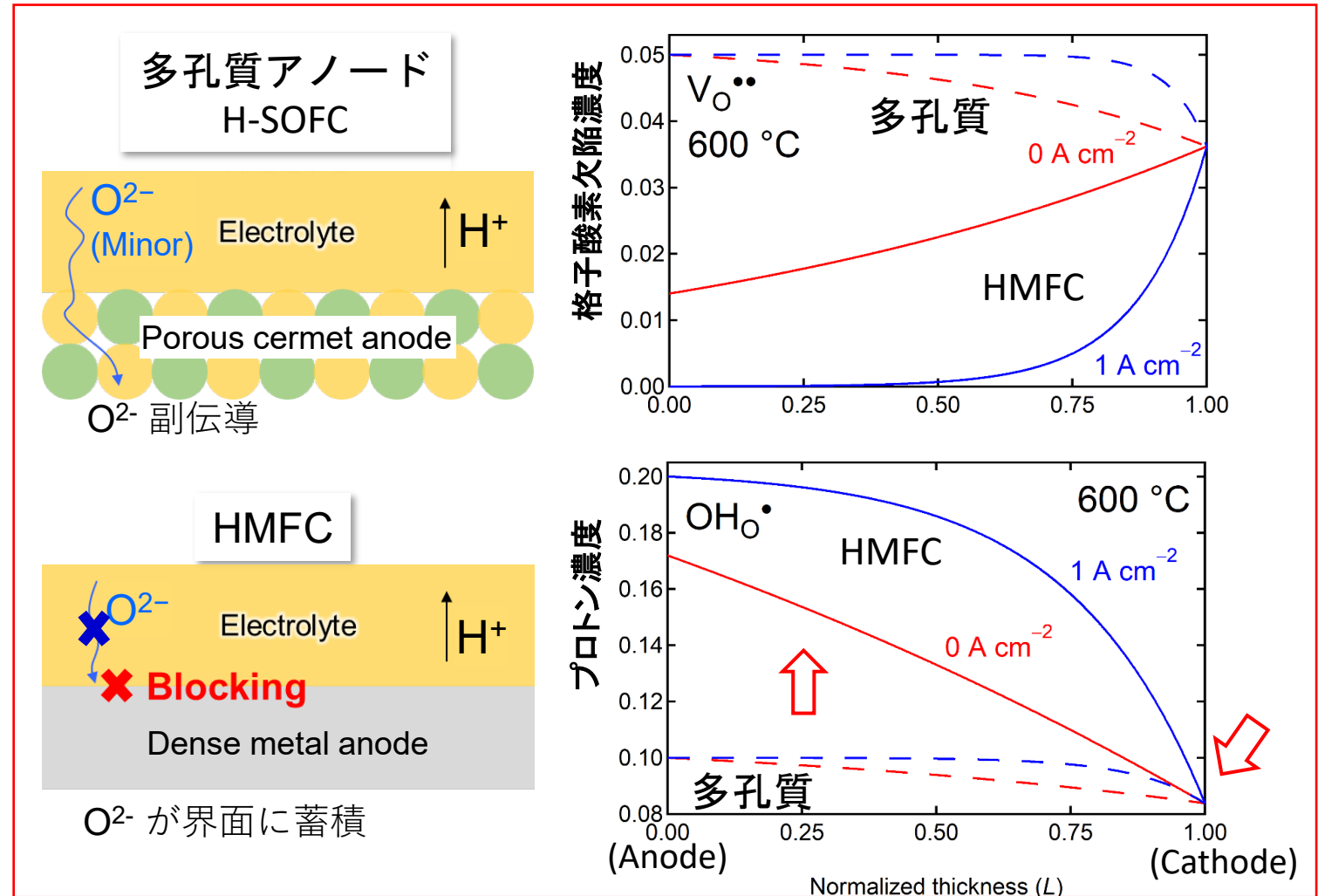
研究の実施場所: 北海道大学工学研究院
青木(代表)、Jeong(研究院)、博士課程学生(1名)、研究補助員(2名)、RA(修士2名)

C. 知的財産戦略に関するマネジメントG

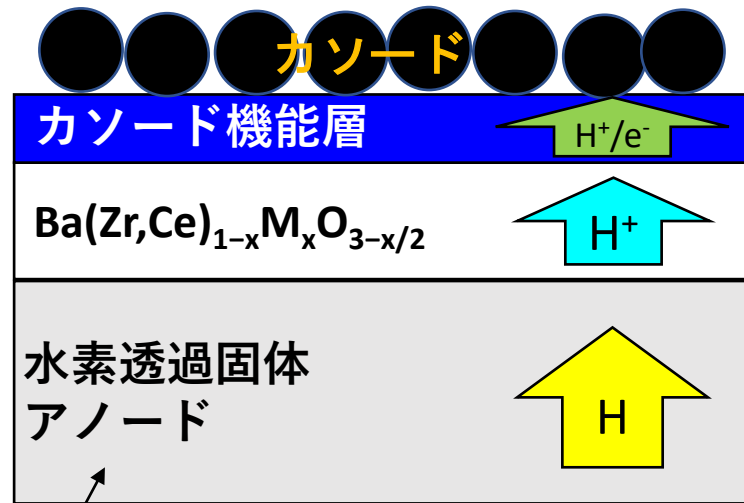
青木芳尚(北海道大学大学院工学研究院 応用化学部門教授)

坂下洋平(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



HMFC

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 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}(\text{I,III})_{0.5}\text{O}_{2.25}\text{H}_{0.5}$ 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

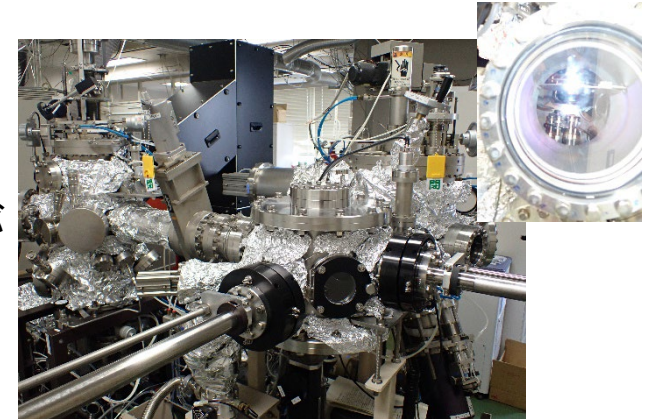
- ・ $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ カソード機能層 (CFL) 材料の最適化
- ・ $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ 界面機能層の開発：

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



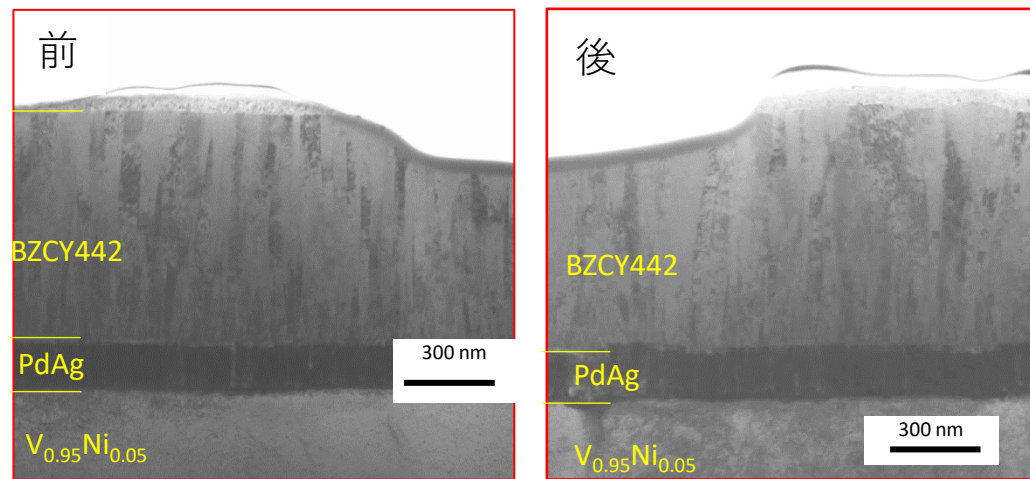
D. 非Pd系水素透過膜を使用したHMFCの発電実証

目標： 400°Cで $0.5 \text{ A cm}^{-2}@0.7 \text{ V}$

- ・ VNi合金箔アノードセルの課題抽出（開発中止）
- ・ $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}(\text{I,III})_{0.5}\text{O}_{2.25}\text{H}_{0.5}$ 水素透過セラミックス膜アノードセルの性能向上

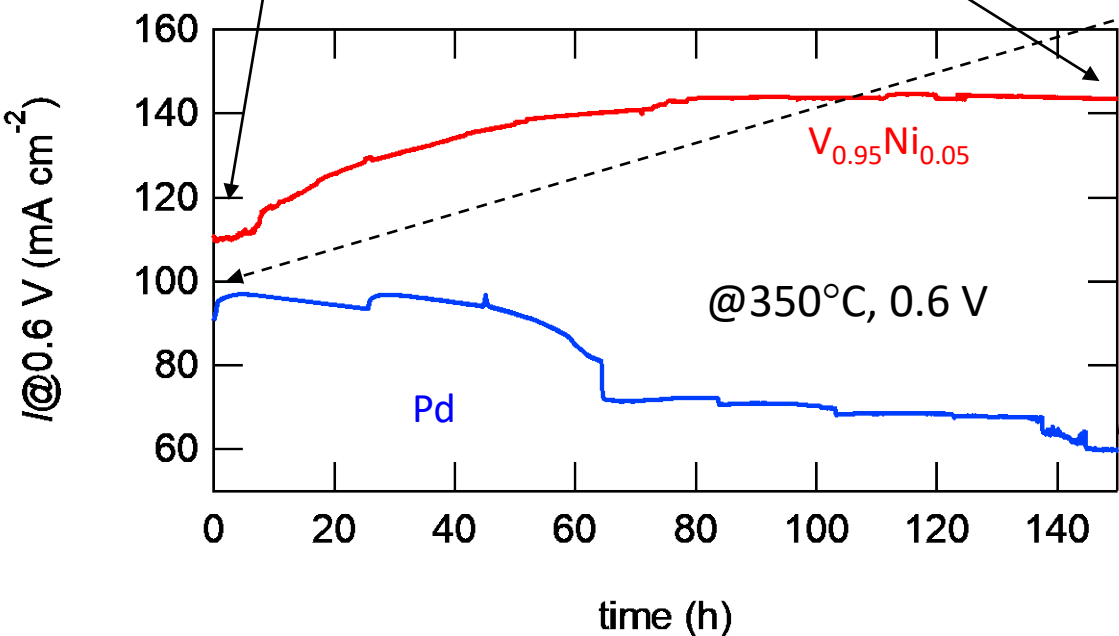
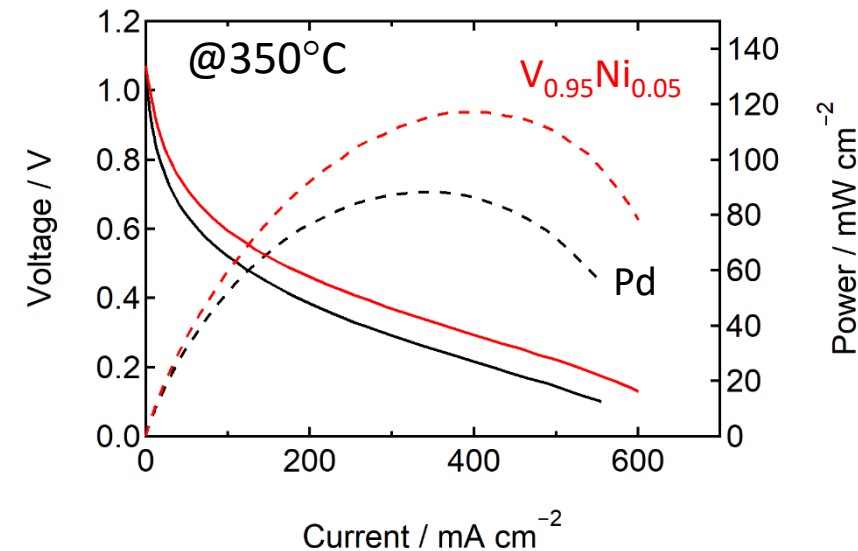
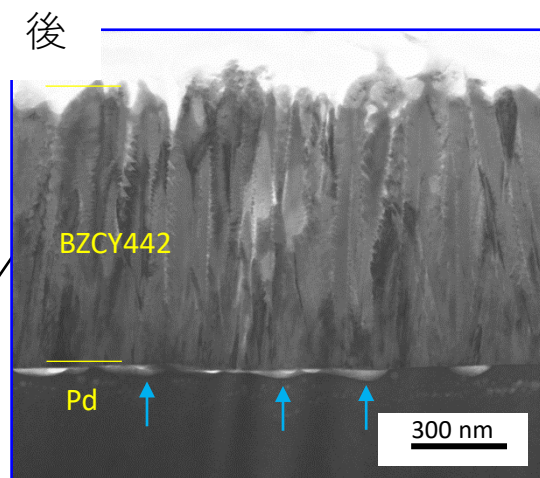
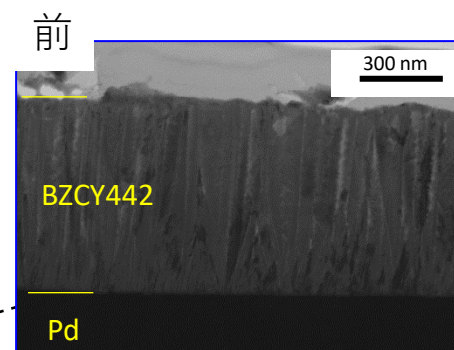
3. 研究開発成果について

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

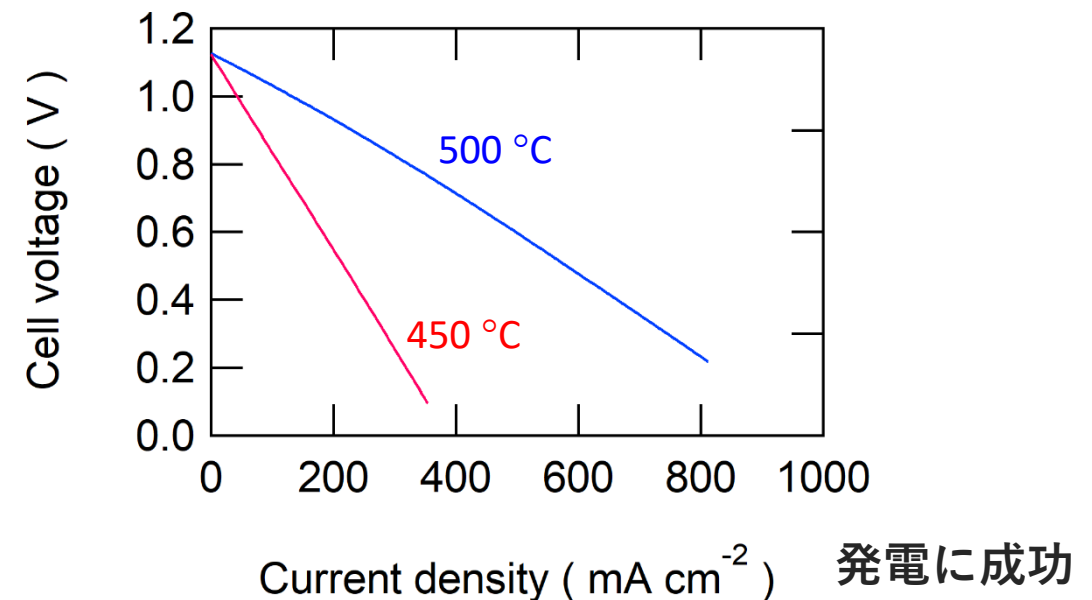
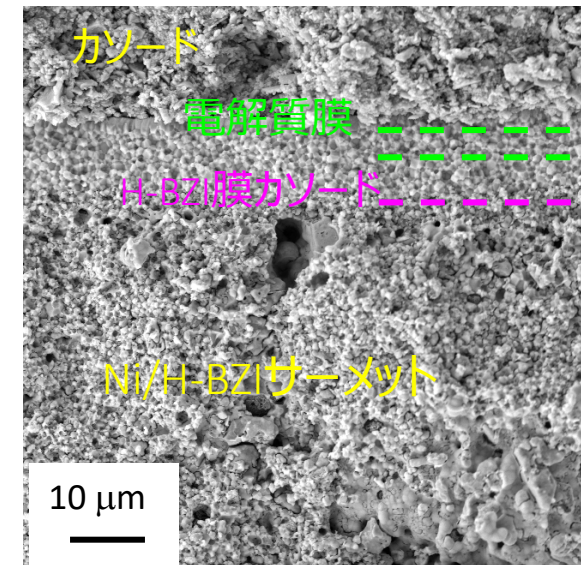
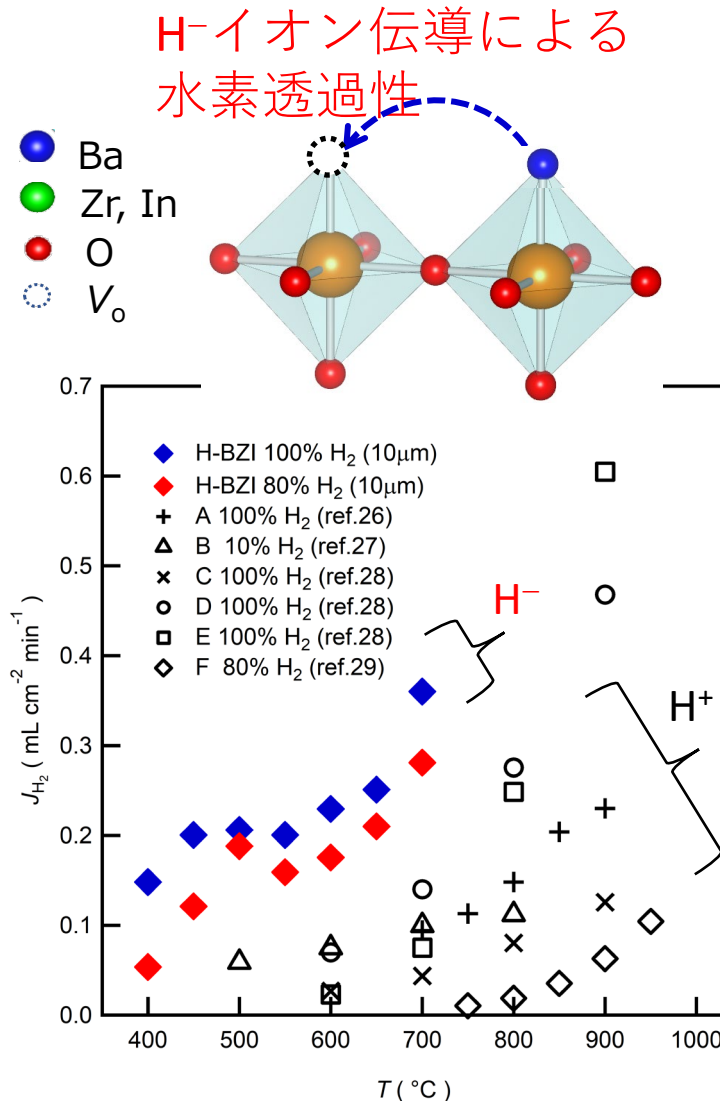
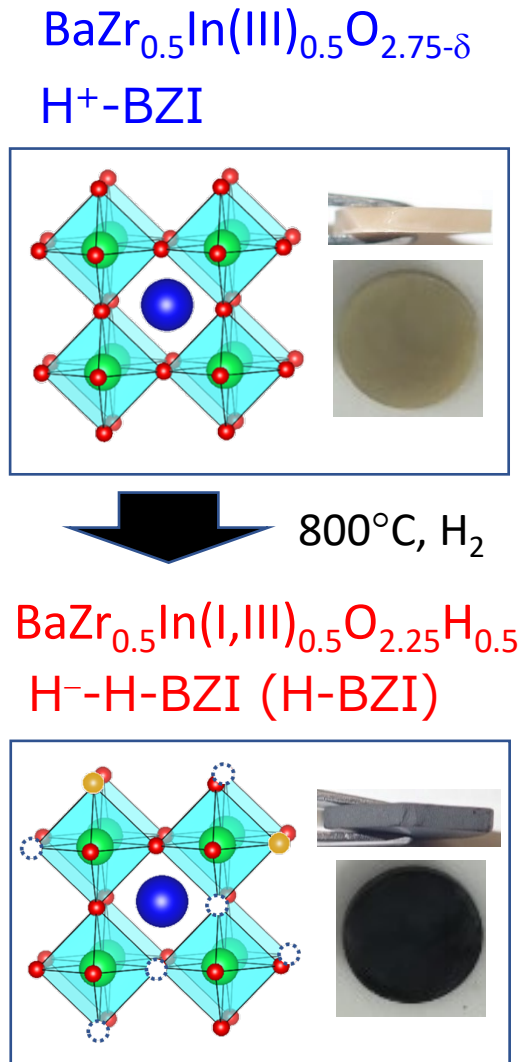


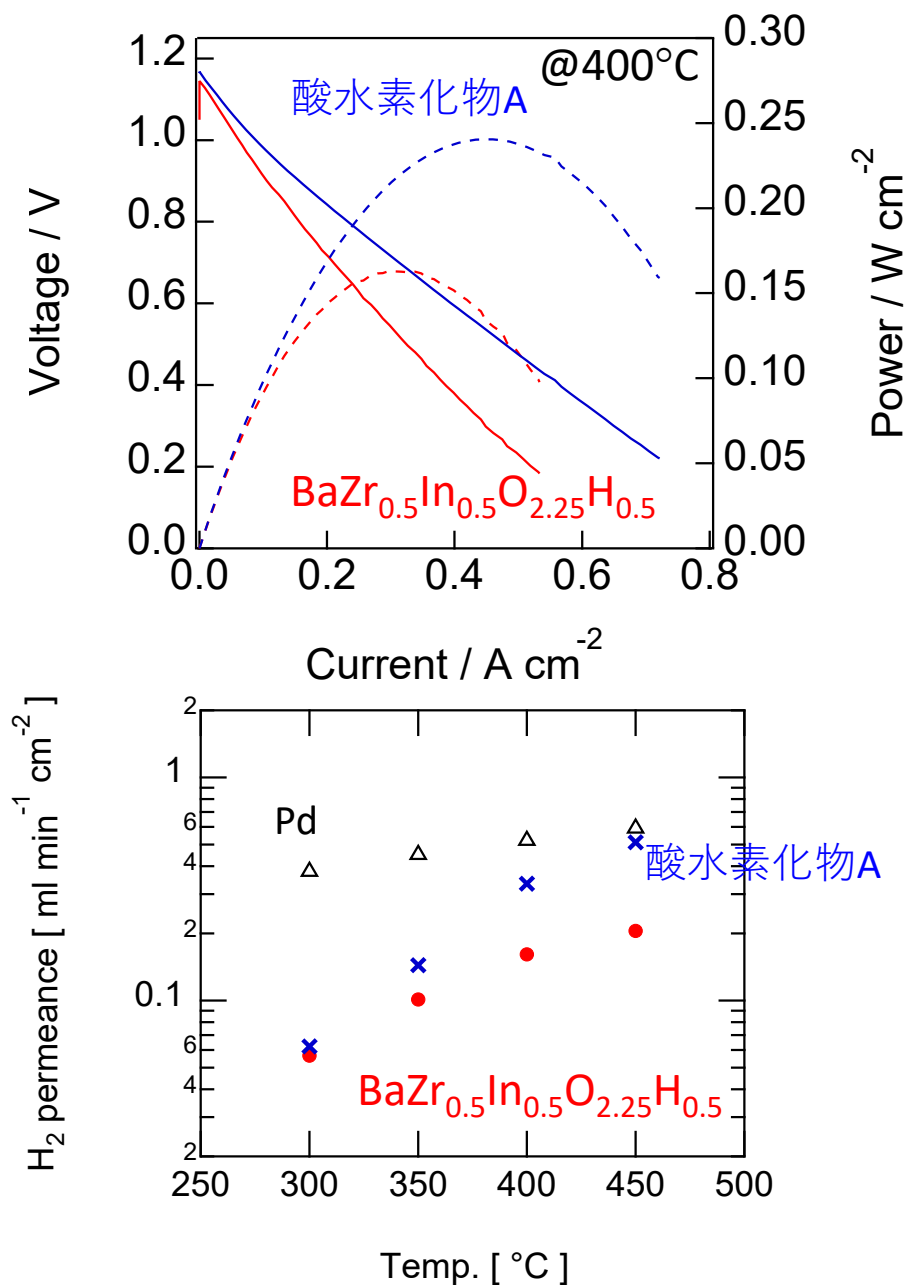
- $V_{0.95}Ni_{0.05}$ -HMFCで350°Cにおいて、0.6 V、約0.15 A cm^{-2} 程度の出力
- Pdに比べ、 $V_{0.95}Ni_{0.05}$ 合金は水素化による変形小
- 金属・電解質界面の剥離の抑制が難しい

3. 研究開発成果について

7

- 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 $\{\text{H}_2, \text{H-BZI} \mid \text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \mid \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}, \text{air}\}$ 発電確認





Niサーメット/酸水素化物A膜 | Ba(Zr,Ce,Y)O₃ | PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5.5}

400°Cにて0.35 A cm⁻²@0.7 Vー100h安定に発電

特許

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29日。

特願2023-041188 「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、2023年3月15日。

特願

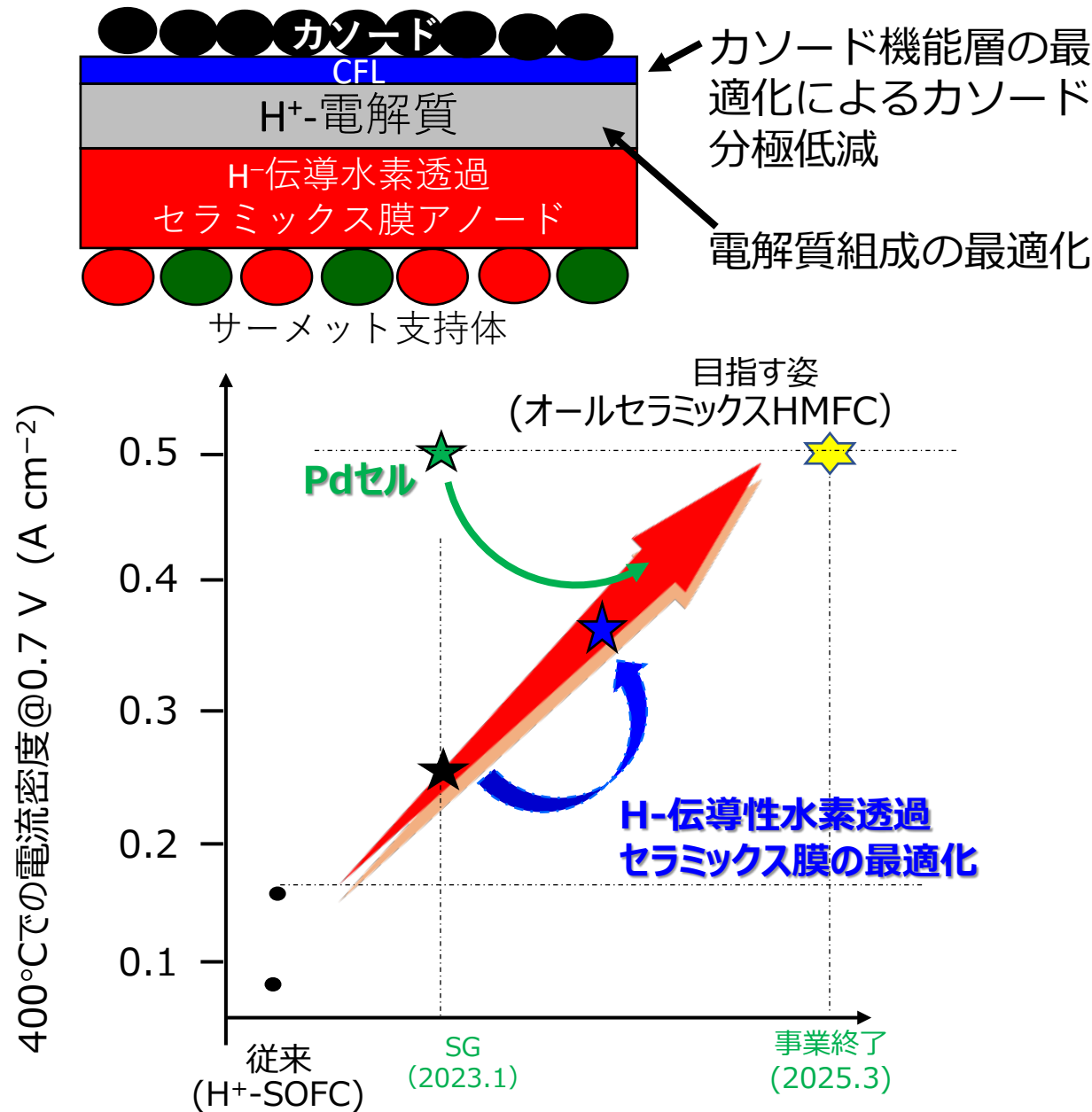
PCT/JP2024/010102 「セラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル及び燃料電池」 国立大学法人北海道大学、青木芳尚、2024/3/14

論文

Functionality of the Cathode-Electrolyte Interlayer in Protonic Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, 12227-12238 (2022).

Vanadium nitride is an efficient hydrogen-diffusive cathode for green ammonia electrochemical synthesis by protonic solid oxide electrolysis cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 12, 2100-2109 (2024).

4. 今後の見通しについて



研究開発テーマ	最終目標（2024年度）	検討項目
①高酸素欠損電解質の材料最適化	$\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ce}, \text{Hf}; x \geq 0.5$; H-BMI) 水素透過アノードと組み合わせて、400°Cで電解質抵抗 $0.2 \Omega \text{ cm}^2$ 、およびカソード分極抵抗 $0.6 \Omega \text{ cm}^2$ 以下を達成する。	1. Pdセルで目標値に到達した $\text{BaZr}_{0.5-y}\text{Ce}_y\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCSc) 電解質、および $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (BLFZ) 界面機能層を中心に検討 2. ③に結果をフィードバックし 適当な H-BMI および BZCSc の組み合わせでオーム抵抗 $0.9 \rightarrow 0.2 \Omega \text{ cm}^2$ 3. 必要に応じて、BLFZ 界面機能層の組成、蒸着条件を最適化し、カソード反応抵抗 $1.1 \rightarrow 0.6 \Omega \text{ cm}^2$
②空気極機能層の開発とカソード分極抵抗低減	同上	
③非Pd系水素透過固体アノードへの成膜技術の研究	1. 400°Cで、Pd箔 ($50 \mu\text{m}$) と同等な水素透過度 ($0.45 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) を持つ $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ (H-BMI; $\text{M} = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ce}; x \geq 0.5$) 水素透過膜を1種類以上創出。 2. サームット支持型 H-BMI 水素透過膜をカソードとした HMFC セルを作製し、400°C で OCV 1.1 V 以上を得る。	1. 多孔質サームット支持型 H-BMI 膜の水素透過試験より、材料最適化 2. 既に見出している BZCSc 電解質および BLFZ 界面機能層と、 $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ (H-BMI) 水素透過アノードと組み合わせたセルを作製し、電気化学的評価を行う 3. 水素拡散抵抗を $0.6 \rightarrow 0 \Omega \text{ cm}^2$
④Pdモデルセルによる低温作動 HMFC の劣化要因の解明	H-BMI 水素透過アノードからなる HMFC の劣化要因を一つ以上見出す。	⑤の試験を通じ、電流低下および抵抗変化を調べる。同時に試験後のセルを解体し、微細構造などの結果と合わせて劣化要因を探る、結果を③へフィードバック
⑤非Pd系水素透過膜を使用した HMFC の発電実証	400°C で、0.7 V 定格出力で 0.5 A cm^{-2} 以上の出力を 100h 以上安定に取り出す。	①ー③で最適化された HMFC の 0.7 V 定格連続運転 (100 h) における、電流値を調べる。結果を適宜①ー③へフィードバック