



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Thin Film Protonic Ceramic Fuel Cells [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	鄭, 成佑
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14915号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85597
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SEONGWOO_JEONG_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 鄭 成佑

学位論文題名

Studies on Thin Film Protonic Ceramic Fuel Cells
(プロトン伝導性セラミックス薄膜燃料電池に関する研究)

水素はカーボンニュートラルを実現する次世代エネルギー源として期待されており、水素から高効率に発電できる燃料電池は水素利用に必須なデバイスである。なかでも、プロトン交換膜燃料電池（PEMFC）は定置型電源にとどまらず燃料電池車（FCV）その応用を広げている。しかしながら、PEMFCは (i) 電極触媒の Pt が高価なことや(ii) 燃料に超高純度水素を必要とすることを難点とし、FCV の市場は伸び悩んでいる。

一方、固体酸化物形燃料電池（SOFC）は Pt 触媒を必要とせず様々な液化燃料ガスが利用できるため、船舶などの長距離輸送車両の駆動用 FC として検討されているが、800℃以上の高い作動温度がその応用を妨げている。そこで、近年 SOFC の作動温度を、PEMFC と SOFC の長所を併せ持つとされる、300-500℃の低温に低減する研究が活発に行われている。なかでも、プロトン伝導性セラミックスを電解質 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCM; M = Y, Yb, etc.)は 500℃以下でも高いイオン伝導度を維持するため、これを電解質に用いたプロトンセラミックス燃料電池（PCFC）は低温作動 SOFC（LT-SOFC）の有力な候補とされる。しかし、実際 PCFC の性能は期待値に遠く及ばず 500℃で 1Wcm^{-2} を大きく下回る。特に、化学的に安定な Zr リッチな BZCM 相 ($x \geq 0.4$) は難焼結性の故、燃料電池作製が困難となっている。

本研究では、高効率な LT-SOFC 創成を目指して、高性能な薄膜 PCFC のデバイス設計技術に関する知見を得ることを目的とした。従来の多孔質サーメットアノードに代わり水素透過緻密 Pd 膜をアノード支持体に用いた水素透過膜支持型燃料電池（HMFC）が、多孔質アノードを使った従来型 PCFC よりも高い出力を示すことに着目し、HMFC の発電原理を調査した。またその原理に基づき、Pd 合金に代わり、遷移金属水素透過膜を用いた貴金属フリー HMFC を検討した。また、化学的に安定な Zr リッチな BZCY 相 ($x \geq 0.4$) からなる薄膜 PCFC の作製についても検討した。

本学位論文は6つの章で構成される。以下に各章の概要を示す。

第1章では、気候変動問題を概説した上、低炭素社会における水素エネルギーの意義や位置づけについて述べた。更に、燃料電池技術の現状を概観してその課題を明らかにし、高性能な LT-SOFC の必要性について解説した。それらの背景を基に、本研究の目的をまとめた。

第2章では、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 添加固相反応焼結法により、Zr リッチな $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY; $x \geq 0.4$) 相からなる多孔質サーメット支持体薄膜 PCFC を比較的低温での一回焼成プロセスにて作製した。Zn の添加によって、Zr リッチな BZCY ($x = 0.4$ and 0.6) の電解質膜における焼結性が大きく改善され粒径が μm スケールに成長したことを確認した。また、本手法により作製された電解質膜は、従来の液相法によって作製された膜よりも高い電気伝導率をも

つことがわかった。発電試験を行うと、BZCY($x=0.6$)の組成では 600°C で 0.34 W cm^{-2} のピーク出力が得られ、既報の性能を3倍以上上回ることがわかった。さらに、BZCY($x=0.6$)の方はBZCY($x=0.4$)の方よりも粒径が細かいが、バルク内におけるプロトン伝導率が大きいため、よりZrリッチであるにも関わらず 500°C でBZCY($x=0.4$)も高い伝導率を示すことが明らかとなった。最後に、BZCY($x=0.6$)のセルが CO_2 雰囲気下でも安定に発電できることを実証し、メタンの利用可能性を示唆した。

第3章では、HMFCの発電原理を理解するために、同様な電解質材料およびカソード材料からなるポーラスアノード支持型セル(PAFC)とHMFCを作製し、それらの電気化学的挙動を実験と数値シミュレーション双方から解析した。シミュレーションでは、HMFCにおける金属アノード/電解質—ヘテロ界面での O^{2-} 副伝導のブロッキングがセル電解質膜内の欠陥プロファイルに及ぼす影響を予測した。これらの解析により、HMFCでは O^{2-} 副伝導がブロッキングされるためアノード界面付近で負電荷が蓄積するが、この負電荷を打ち消すために膜内にプロトンを過剰に取り込むことがわかった。すなわち、HMFCでは酸素のケミカルポテンシャルを活用したプロトンの汲み上げ効果、いわゆる「プロトンポンピング」を発現することがわかった。HMFCの高い出力特性は、このプロトンポンピング効果により、1) 電解質膜内のプロトン濃度が上昇することで、電解質バルク抵抗が減少し、また2) カソード/電解質界面に急峻なプロトン濃度勾配がプロトンの界面移動を促進し、カソード反応の律速を電子移動反応に変えることが原因と判明した。

第4章では、酸素欠損の量がプロトンポンピングに及ぼす影響を実証するために、異なる酸素の非化学量論比をもつ $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-2x}$ ($x=0.2$ and 0.5)を電解質としたHMFCについて実験とシミュレーションによる解析を行った。これらの解析によって、酸素欠損量の多い $\text{BaZr}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ではプロトンポンピング効果がより顕著に発現されるため、カソード近傍のプロトンの界面移動がより促進されることがわかった。さらに、プロトンポンピング効果によって促進されたプロトンの界面移動は、水の生成および脱離反応を促進することで三相界面における触媒活性サイトを速やかに再生させて酸素の表面交換反応を促進し、それによってカソード反応が吸着酸素種の拡散を伴わない経路を辿った結果、カソード分極抵抗が著しく小さくなることがわかった。従って、 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ からなるHMFCは、 400°C の低い作動温度でも $0.54\ \Omega\text{ cm}^2$ の小さな分極抵抗を実現し、 0.4 W cm^{-2} を超えるピーク出力を達成できた。この値は、従来のPCFCの性能を大きく上回るものである。これらの結果は、HMFCがカソード分極における過電圧をより効率的に活用できるシステムであることを示している。

第5章では、従来のPdアノードHMFCに変わり、遷移金属V-Ni合金を水素透過膜アノードとしたHMFCの作製を試みた。電解質材料は $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ とし、成膜時の基板の酸化を防ぐために比較的低い温度である 300°C で蒸着を行った。発電試験を行うと、 300°C で 34 mW cm^{-2} のピーク出力を示し、安定に動作できることを確認した。また、V-Ni合金を用いたHMFCでもプロトンポンピング効果が発現することを実証した。 350°C では、一時的に 137 mW cm^{-2} の高い性能が得られたが、次第に電解質抵抗と電極抵抗が大きくなりセルが劣化することがわかった。試験後のTEM/EDSの結果からは、Vの酸化や拡散などは見られなかった。また、同様な電解質膜をPdアノードにも蒸着して評価した結果、 350°C 以上で同様に劣化することがわかった。以上から、 350°C 以上の劣化はV-Ni合金によるものではないことを確認した。これらの結果は、貴金属フリーHMFCの可能性を示唆している。

第6章では、本論文の内容を総括した。