

高効率な固体酸化物形燃料電池平板セルの開発

燃料電池は、燃料と酸素の化学反応から直接電気エネルギーを取り出す高効率な発電装置です。このため、CO₂排出量削減など環境面での期待に加え、電力自由化、規制緩和の流れとともに、分散発電ビジネスという観点でも注目されています。燃料電池のうちもっとも高効率が期待される固体酸化物形燃料電池の研究開発を紹介します。

のざわ かずひこ おおるい ひめこ
野沢 和彦 / 大類 姫子
 こまつ たけし ちば れいち
小松 武志 / 千葉 玲一
 あらい はじめ
荒井 創

NTT環境エネルギー研究所

燃料電池とは

燃料電池は、図1に示すような燃料極、空気極、その間にあるイオンのみを透過する緻密な電解質から構成されており、「水素と空気中の酸素の反応により電気を発生させる発電素子」として知られています。燃料の水素は、燃料極で分解され、水素イオンと電子を生成します。燃料極と空気極の間に外部回路が接続されていると電子はこの回路へ流れていきます。一方、水素イオンは電解質中を空気極側に移動し

ます。そして、空気極で酸素と外部回路を流れてきた電子と反応し、水となります。なお、電極は単に電力の取り出し端子としてではなく、燃料や空気を反応の場である電極・電解質界面に拡散させる役目もあります。このため、一般には多孔質であることが求められます（ここでは水素イオンが透過するとしましたが、燃料電池には酸素イオンなどの負イオンが透過するタイプもあります）。

「燃料電池」と言う場合、こうした発電素子そのものを指す場合に加え、

これを基本要素とする発電装置（システム）を指す場合があります。これらを区別するために発電素子単体は「セル」もしくは「単セル」と呼ばれます。

単セルの発電電圧は高々1V程度であり、1kW以上の実用的な規模の電力を得るため、通常はセルを直列に接続した「スタック」と呼ばれる積層構造をつくり、さらにそれを複数組み合わせています。発電装置としての燃料電池は、これらスタックとガス供給系などの周辺装置を組み合わせた総合的なシステムを意味します。単に燃料電池という場合はこのシステムを指すことが多いようです。

高効率発電の必要性と固体酸化物形燃料電池

燃料電池は副生成物が水だけであるため、クリーンな発電装置だといわれることがあります。しかし、これは燃料に水素を用いた場合の話です。現状では都市ガスなどから改質反応によって水素を生成するのが一般的で、その際には二酸化炭素（CO₂）が発生します。それにもかかわらず燃料電池が期待されているのは、電気化学的反応による直接発電のため、火力発電のようにエネルギー変換ロスの大い方式

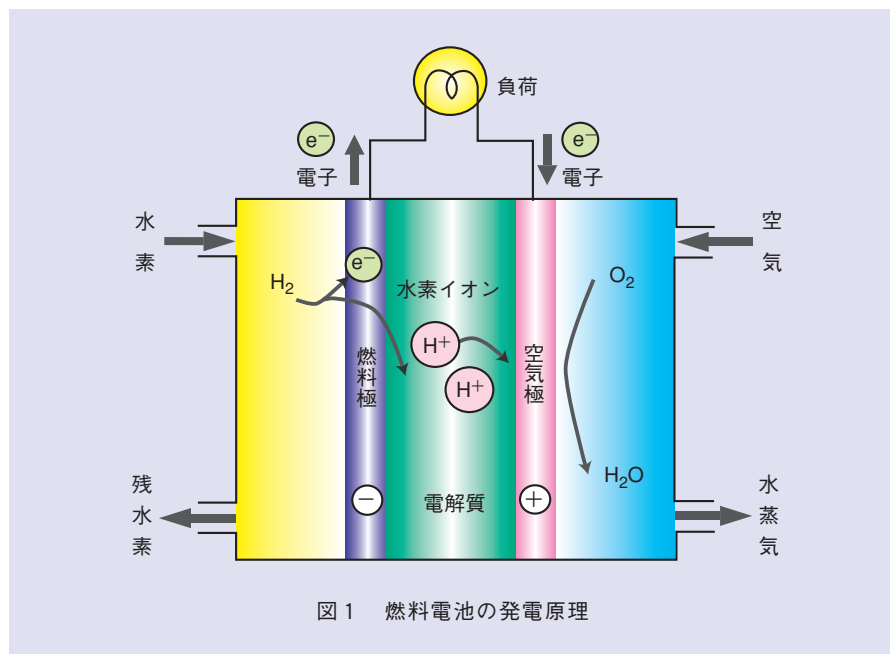


図1 燃料電池の発電原理

に比べ、高い発電効率が望めるためです。発電効率が高くなれば、単位エネルギー当りのCO₂排出量の減少に加え、電力コスト削減も期待できます。ただし、その実現は容易ではありません。例えばCO₂排出量で考えると、火力、水力、原子力等を含めた電力会社の排出原単位を下回するためには、少なくとも50%以上の発電効率が必要で、従来の燃料電池の効率では不十分です。

燃料電池は電解質の種類によりおおむね4種類に分類され、それぞれ特徴があります。その中で、固体酸化物燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cells）は、電解質に酸化物イオン導電体（セラミックス）を用いたものであり、もっとも高い発電効率の実現が期待されています。このため国内外で盛んに研究開発が行われています。しかし、環境性、経済性の両面から満足のいくシステムははまだ開発されていません。

中温動作型SOFC

従来SOFCは1 000℃付近で動作（セルが1 000℃付近で動作）するものが一般的でした。高温での動作は反応の起こりやすさ、排熱利用の点で有利であり、結果として高い効率が期待されます。しかしその反面、システムを構成する材料等の制約があります。例えば単セルどうしを電氣的に接続するインターコネクタまたはセパレータと呼ばれる部材には特殊な導電性セラミッ

クスしか用いることができません。そこで近年、動作温度を下げるという動きが出てきました。800℃くらいに動作温度を下げることができれば、より導電性が高く、かつ安価な金属（耐熱合金）が利用でき、発電効率、コスト面で有利であると期待されています。このように800℃程度で動作するSOFCを中温動作型といいます。

以下、中温動作型SOFCシステムの重要な要素であるセルに関する開発状況を紹介します。

中温動作型SOFC用新規材料の開発

中温動作の実現には、まずセルの構成材料の新規開発が必要です。燃料極はセラミックスと金属ニッケル（Ni）の混合体を用いており、その電極としての電子伝導は金属Niが担うため、動作温度の低下による影響はあまりありません。しかし、セラミックスを用いている電解質や空気極は、温度が下がるとそれぞれイオン導電性や電子伝導性が低下します。

従来、低温動作の電解質としてスカンジウム（Sc₂O₃）添加による安定化ジルコニア（ZrO₂）が有望視されていました。しかし、この材料は温度変化に伴って結晶相の変化が起こることが知られており、昇降温時のセルの機械的脆弱性が危惧されていました。これに対し、NTTではスカンジウム安定化ジルコニアにさらに少量のアルミナ（Al₂O₃）を添加することで相変化抑制に成功しました。以下この材料を

SASZと呼びます。SASZの800℃におけるイオン導電率は約10⁻¹ S/cmであり、従来の高温SOFCで一般的に用いられているイットリア（Y₂O₃）安定化ジルコニア（YSZ）の1 000℃における値とほぼ同じです^{(1), (2)}。

一方、空気極についても新規材料LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃（LNF）を開発しました。従来のSOFCで空気極に用いられているLa_{1-x}Sr_xMnO₃（LSM）に対し、LNFでは約3倍の導電率、580 S/cmが得られました。また、LNFの熱膨張係数はジルコニア系電解質に近い値であり、昇降温時のセルの機械的、熱的安定性の面で好都合です^{(3), (4)}。

燃料極支持型SOFCセルの開発

SOFCセルは構造上、円筒型と平板型に大別されます。中温動作型SOFCでは平板型が主流です。さらに平板型セルは、電解質によってその強度を維持する電解質支持型セルと燃料極または空気極を支持体とする電極支持型（燃料極支持型、空気極支持型）セルに分類されます（図2）。

それぞれ一長一短がありますが、電極支持型セルは、機械的強度を電極で維持するため、電解質を薄くすることができるといった特徴があります。これにより、電解質による電氣的損失を低減し、結果的にセルの発電性能を向上させることが可能です。

そこで我々は、燃料極支持型構造を選択し、電解質にSASZ、燃料極にSASZと金属Niの混合体、空気極に

LNFを用いたセルの開発を行ってきました^{(5), (6)}。なお、支持電極を燃料極としたのは、金属Niが電子伝導を担うために厚くすることができるなどの強度面での優位性や、作製プロセス上の容易さ等を考慮した結果です。

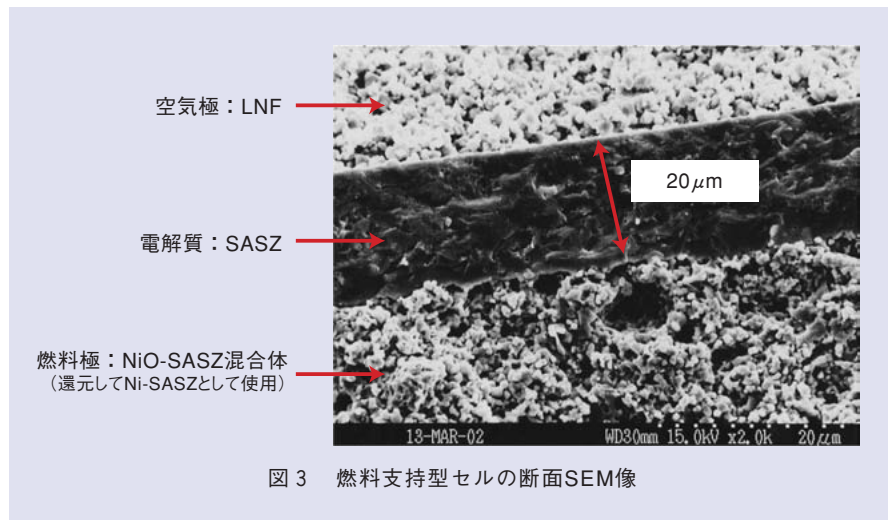
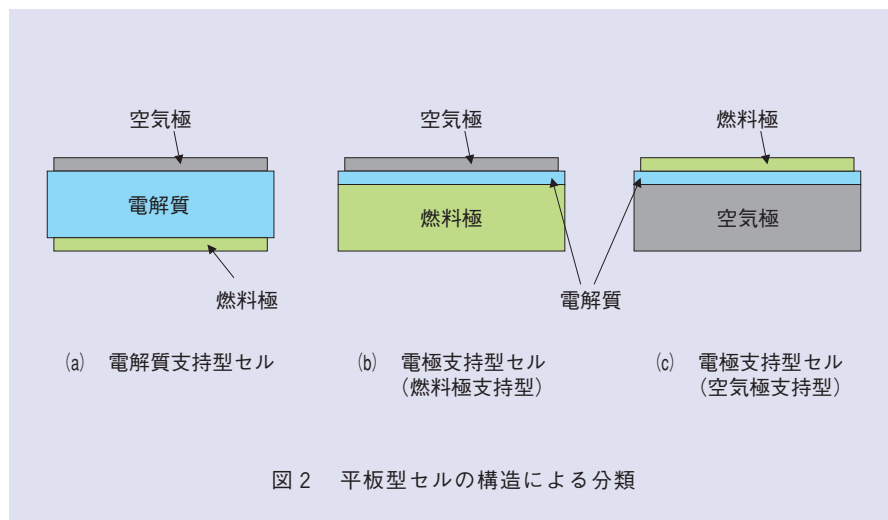
セルは共焼結法と呼ばれる方法で作製します。電解質、燃料極材料の粉末に樹脂や溶媒を加えて粘土状にした

後、数 μm ~数百 μm のシート状にして積層し、1300 $^{\circ}\text{C}$ 程度で焼成を行う方法です。これにより電解質と燃料極が一体となったセラミックス焼成体(ハーフセル)ができます。なお、焼成は空気中で行うため、燃料極は酸化ニッケル(NiO)とSASZの混合体として焼成します。NiOは発電前に還元して金属Niとします。

空気極も含めて三層共焼結ができれば一度の焼成でセルが完成します。しかし、1300 $^{\circ}\text{C}$ の焼成温度では空気極と電解質の間に不必要な高抵抗層が形成されてしまうため、現状では別途ハーフセル上に空気極を1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度で形成しています。

3mm ϕ の円盤状に作製したセルの典型的な断面SEM写真を図3に示します。中央部が電解質でその上下がそれぞれLNF空気極、Ni-SASZ混合体の燃料極です。20 μm 程度の薄さでも十分に電解質が緻密化しており、燃料や空気の不要な拡散を防ぎ、イオンのみを透過させ得る構造であることがうかがえます。一方、電極は多孔体となっており、燃料や空気が、電極・電解質界面の反応場に容易に拡散できる構造に焼成されていることがわかります。

作製したセルの発電特性を電流・電圧特性(I-V特性)として測定したところ良好な特性を示し、特に単位面積当りの最大出力値として1.6W/cm²を得ることができました⁽⁶⁾。これは小型の単セルとしてはトップレベルの値で、十分実用に耐え得る特性ということがわかります。なお、セル単体の評価では、集電に自在性がある白金メッシュと白金ペーストで電極とのコンタクトを取っています。この方法はセル表面形状等に起因する接触抵抗などの外的要因をできるだけ排除し、純粋にセル単体の特性を測定するために行っています。



SOFCセルの大口径化の検討

前述の3 mm φセルの発電特性は、単位面積当りの出力としては十分なものです。しかし、最大出力1.6 W/cm²が得られる条件でも実際の発電電力は高々1 W程度です。比較的小規模なシステムである家庭用の燃料電池の出力1 kW程度を賄う場合でも3 mm φセルが数100～1 000枚必要となります。

実際のシステムでは最大出力での運転は行いませんのでさらなる枚数が必要であることを考慮すれば、3 mm φセルを用いてシステムを構築することは現実的とはいえません。その実現のためにはセルの大口径化が必要です。

これまでに、60 mm φ、100 mm φと大口径化の検討を進め、現在では120 mm φセルを得るに至っていますが、特に60 mm φセルの開発段階で新たな問題に直面しました。燃料や空気の水素拡散性と、セルに発生するレンズ状の「反り」の問題です。セルサイズが大きくなると、電極全体にガスが行き渡りにくくなり、電極での反応の効率が低下します。この問題は燃料極、空気極に共通な課題ですが、支持体である燃料極は厚いため、より重要です。また、一般にセルのサイズが大きくなるに従って、反りが大きくなります。共焼結法では異なる物質を同時に焼成し、しかも緻密体と多孔質体が混在する構造としているため、原理的に完全に平坦なセルを得ることはできません。セルの反りが大きくなると、セ

ルどうしを接続するインターコネクタとの間で良好な電氣的接触が確保できなくなり、結果として出力が低下します。

燃料極の水素拡散性は原料粉体NiOの平均粒径に依存する傾向がみられました⁽⁷⁾。NiOの粒径が大きくなるほど燃料極の水素拡散性は向上し、その一方、電極反応に関与する良好な電解質・電極界面の微細構造の形成が妨げられがちとなります。この様子を図4に示します。この図は出力電圧0.7 Vにおける60 mm φセルの出力密度の水素ガス流量依存性を示しています。比較的粒径の小さなNiOを用いたセル(Type 1)では燃料供給量を減らすと出力が大きく減少します。一方、平均粒径の大きなNiOを用いたセル(Type 2)ではこうした傾向はみられません

るときのType 1セルよりも低くなっています。

SOFCの高効率化の観点からは、燃料供給量を抑えた状態、すなわち高い燃料利用率での高出力発電が求められます。そこでType 1とType 2の長所を組み合わせさせたセル(Type 3)を開発しました⁽⁷⁾。燃料極の大半はType 2とし、電解質との界面部分のみをType 1とし、ガス拡散性を考慮して極力薄くしました。Type 3セルでは、Type 1と同等の高い出力を示し、かつType 2と同様に燃料流量を減らしても出力特性がほとんど変わらないことが確認されました(図4)。

Type 3セルは反りの低減にも有利な構造です。詳細は検討中ですが、Type 2セルの反り量は、Type 1セルよりも小さくなる傾向があります。

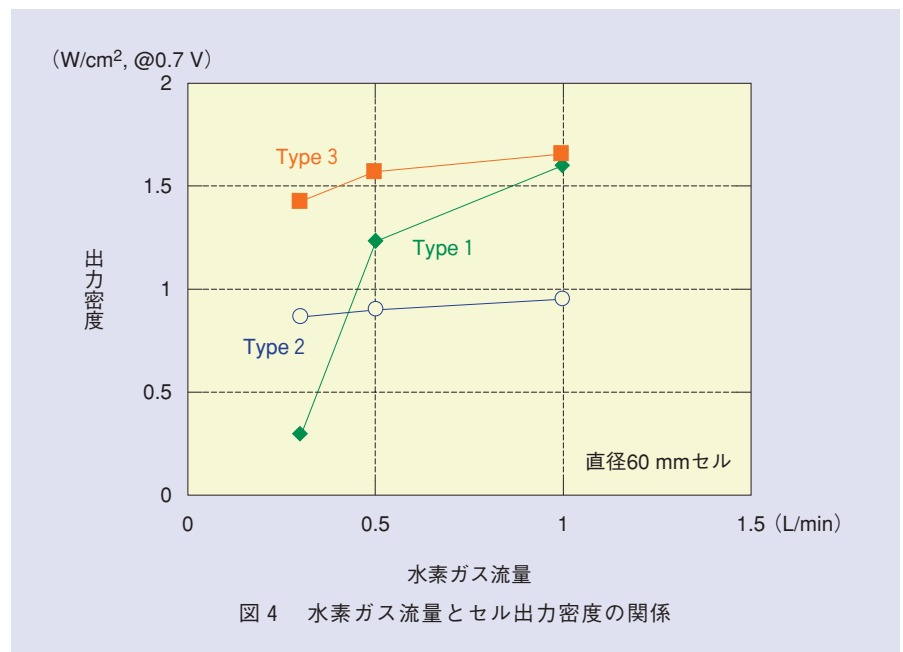


図4 水素ガス流量とセル出力密度の関係

Type 3 セルは燃料極の大部分が Type 2 であるために Type 2 セル同様に比較的反りが小さくなっています。各セルの反り量の典型的な測定結果を表に示します。

燃料極支持型セルの長期安定性

これまでの検討をもとに、60 mm φ セルにおいて実用上十分な発電特性が実現されましたが、システム化に向けてはセルの寿命・劣化特性の把握が必要です。800℃で動作させたセルの耐久性試験結果を図5に示します。6000時間にわたって電圧低下は無視できる程度であり、劣化率は高々1000時間で0.4%でした。

SOFCの長期運転において、もう1つ考慮しなければならないことがあります。従来の空気極材料のLSMでは、スタック材の合金に含まれるクロム(Cr)によって安定性が阻害されるといういわゆるCr被毒の問題です。

そこで、LNFについて調べてみたところ、LSMと比較して、800℃におけるLNFのCrとの反応性は低いことが確認されました^{(8),(9)}。図6はCrが存在する環境で150時間程度の発電試験を行った後に電解質と空気極界面近傍のCr分布をEPMAで調べた結果です。LSM空気極では表面と電解質との界

表 各タイプセルの反り量 (60 mm φ セル)

	Type1	Type2	Type3
反り (mm)	0.24	0.18	0.08

面付近に高い濃度のCrが検出されるのに対し、LNFではCrが検出されていません。したがってLNF空気極はスタック組み込み時も安定であると期待されます。

スタック化の状況と今後の展開

現在、大口径セルを用いてスタック化、システム化の検討を進めています。ここでは100 mm φ 単セルスタックの

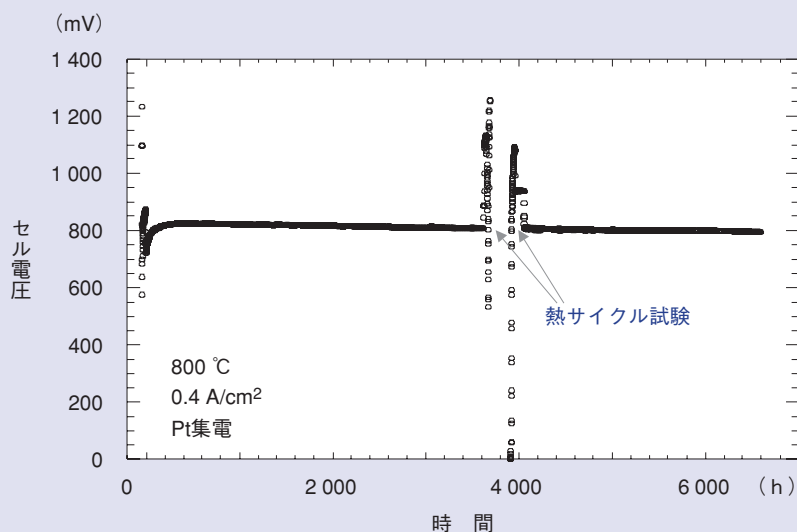


図5 燃料極支持型セルの長期安定性 (Type 2 セルの例)

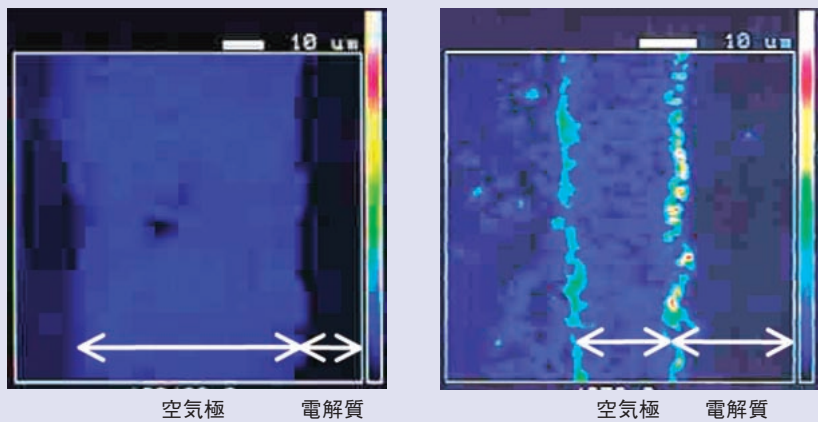


図6 空気極・電解質界面近傍の発電試験後のCr分布

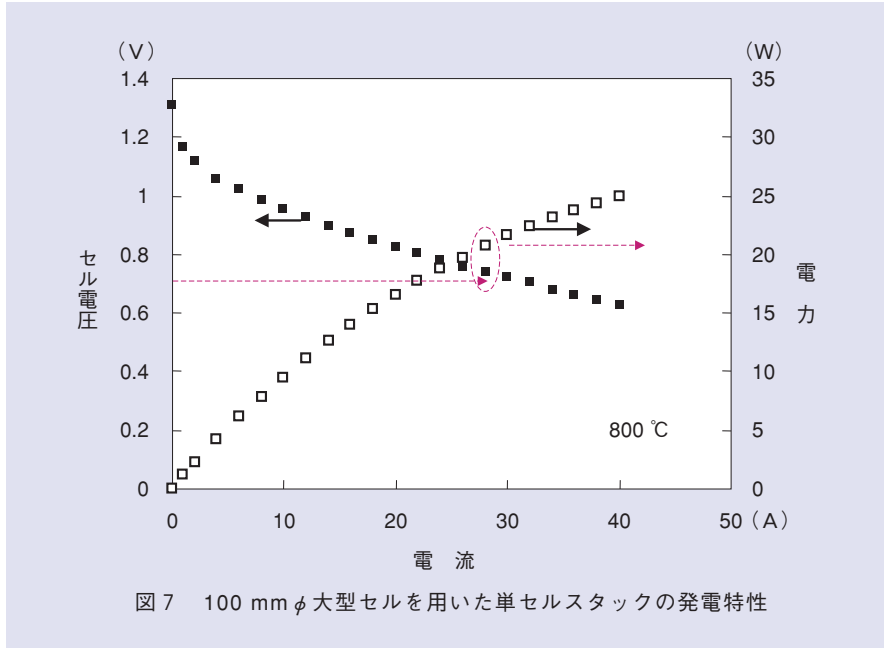


図7 100 mm φ 大型セルを用いた単セルスタックの発電特性

発電結果を図7に示します。単セルスタックとは、スタックを構成する金属セパレータなどの部材を用いて、セルを1枚だけ組み込んだものです。複数枚を用いる本来のスタックではありませんが、金属セパレータによる集電で顕在化する接触抵抗の問題などを考慮したより実用に近い環境でのセル特性を評価できます。実用的な動作電圧0.7 Vにおける出力は20 Wであり、十分実用に足る特性を確認しています⁽⁷⁾。また2 000時間の長期安定性も確認しています。

今後、セルに関しては120 mm φセルを中心に、より反りの少ないセルの実現、信頼性向上、量産体制と低コスト化の実現に向けた検討を継続します。

■参考文献

- (1) T. Ishii and Y. Tajima : "Low Temperature Operation of Solid Oxide Fuel Cell with a ZrO₂-Sc₂O₃-Al₂O₃ System Electrolyte," J. Electrochem. Soc., Vol.141, pp.3450-3453, 1994.
- (2) T. Ishii : "Structural phase transition and ionic conductivity in 0.88 ZrO₂-(0.12-x)Sc₂O₃-x Al₂O₃," Solid State Ionics, Vol.78, pp.333-338, 1995.
- (3) R. Chiba, F. Yoshimura, and Y. Sakurai : "LaNi_{1-x}Fe_xO₃ cathode material for SOFC operating at a reduced temperature," in Proceedings of the SOFC-VI, Vol.99-19, pp.453-462, 1999.
- (4) R. Chiba, F. Yoshimura, and Y. Sakurai : "An investigation of LaNi_{1-x}Fe_xO₃ as a cathode material for solid oxide fuel cells," Solid State Ionics, Vol.124, pp.281-288, 1999.
- (5) K. Nozawa, H. Orui, R. Chiba, and M. Arakawa : "Fabrication and Characterization of SOFC Cells with ScSZ Electrolyte and LaNi_{1-x}Fe_xO₃ Cathode for Reduced Temperature Operation," in Proceedings of the SOFC-VII, PV.2001-16, pp.983-988, 2001.
- (6) H. Orui, K. Watanabe, R. Chiba, and M. Arakawa : "Application of LaNi(Fe)O₃ as SOFC Cathode," J. Electrochem. Soc., Vol.151, A1412-A1417, 2004.
- (7) H. Orui, K. Nozawa, R. Chiba, T. Komatsu, K. Watanabe, S. Sugita, H. Arai, and M. Arakawa : "Development of Anode Supported

Solid Oxide Fuel Cells using LaNi(Fe)O₃ as Cathodes," ECS Transactions, Vol.7, pp.255-261, 2007.

- (8) T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa, and K. Sato : "Cr Poisoning Suppression in Solid Oxide Fuel Cells using LaNi(Fe)O₃ Electrodes," Electrochem. Solid-State Lett., Vol.9, A9-A12, 2006.
- (9) T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa, and K. Sato : "Long-Term Chemical Stability of LaNi(Fe)O₃ as a Cathode Material in Solid Oxide Fuel Cells" J. Electrochem. Soc., Vol.154, B379-B382, 2007.



(後列左から) 千葉 玲一/ 荒井 創
(前列左から) 小松 武志/ 野沢 和彦/
大類 姫子

スタック化、システム化と、道は険しいですが、着実に一歩ずつ前進しています。

◆問い合わせ先

NTT環境エネルギー研究所
エネルギーシステムプロジェクト
高効率燃料電池システムグループ
TEL 046-240-2639
FAX 046-270-2702
E-mail k-nozawa@aecl.ntt.co.jp