固体電解質型燃料電池用空気側集電体の開発

村田和俊・泉 政明・下津正輝

三井造船(株)機械制御技術開発センター, 706-0014 岡山県玉野市玉原 3-16-1

Development of the Air Side Current Collector for Solid Oxide Fuel Cells

Kazutoshi MURATA, Masaaki IZUMI and Masateru SHIMOTSU

Tamano Technology Center, Mitsui Engineering and Shipbuilding Co., Ltd., 3-16-1, Tamahara, Tamano-shi, Okayama 706-0014

An air side current collector (ASCC) for a solid oxide fuel cells (SOFC) was fabricated and evaluated. Thirty mass% YSZ-LSM, was selected as a candidate material for ASCC. Its electrical conductivity at 1000°C and its average thermal expansion coefficient between room temperature and 1000°C were $65 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively. The gas channel width of ASCC is very important factor, because the current collecting resistance depends on it strongly. A 1 cm^2 cell was operated with different current collecting length, which corresponded to the width of the gas channel. We made it clear that the current collecting resistance was very small when the channel width was $\leq 3 \text{ mm}$. The SOFC short-stack was built with a 140 cm^2 cell and two ceramic gas separators. The separator was composed of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ separate plates, $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ current passages and current collectors. The electric power generation test was carried out at 1000°C for 700 h. The cell attained the output power 36 W at the current 48 A. The voltage loss at the gas separator with a current 45 A was 68 mV, accordingly the electric resistance of the separator was $1.5 \text{ m}\Omega$. The electric resistance did not change after a thermal cycle conducted between 1000°C and room temperature.

[Received June 9, 1999; Accepted September 14, 1999]

Key-words: SOFC, Current collector, Gas separator, $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, Electrical conductivity

1. 緒 言

固体電解質型燃料電池 (SOFC) は、高いエネルギー変換効率を有する新しい発電システムとして、その実用化が期待されている¹⁾。著者らは高出力密度化と低コスト化が期待できる平板型 SOFC の開発を進めている。平板型 SOFC は発電素子であるセルとそのセルにガスを供給するガスセパレーターから構成される。著者らの開発しているガスセパレーターは、電気絶縁性の $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ (以下 MA と略記) 製の隔離板に、電気伝導性の $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ (以下 LSC と略記) 製の電子通路を接合したものである^{2),3)}。その構造上、セパレーターの面内方向には電気伝導性がなく、これを確保するために集電体を組み込み、ガスセパレーターを完成させている。この集電体は、(1)セルと電子通路との電気接続、(2)セル電極面へのガス供給の役割を担う。集電体材料に求められる特性としては、(1)熱膨張係数の他部材との整合性、(2)高い電気伝導性、(3)化学的安定性などがあげられる。また、集電体の溝幅、厚みなど、その形状を適正化することにより、セル性能を最大限に引き出すことができる。

著者らはこれまで、空気側集電体 (air side current collector, 以下 ASCC と略記)、材料には $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.85}\text{MnO}_3$ (以下 LSM と略記) を、燃料側集電体 (fuel side current collector, 以下 FSCC と略記) 材料には、40 vol%Ni-YSZ を採用してきた。SOFC はその一般的な作動温度である 1000°C と室温との間の熱サイクルにさらされる。このとき、集電体と他の部材との熱膨張係数の違いにより、電気接続点の接触が悪くなることがある。この現象は電気伝導度の低い空気側で特に問題となる。したがって ASCC 材料の熱膨張係数をセル、MA 板のそれに近づける必要がある。

そこで本研究では、ASCC 材料としてイットリア安定化ジルコニア (以下 YSZ と略記) を添加した LSM を取り上げ、その電気伝導性及び熱膨張係数について調査した。また、小さなセルの発電実験により、集電体形状の重要な因子である溝幅

について検討を行った。最後に、本研究により作製評価した集電体をスタックに組み込み、その発電試験を行い、セルの特性及びガスセパレーターの電気抵抗について調べた。

2. 実 験

2.1 試料作製

$x \text{ mass\%YSZ-LSM}$ ($x=0, 10, 20, 30, 40, 50$) の作製は以下のように行った。LSM 合成の出発原料には各酢酸塩を用い、これを所定の割合で秤量し、400°Cでの熱分解、1000°C及び1200°Cでの2回の固相反応により $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.85}\text{MnO}_3$ 粉末を得た⁴⁾。一方、YSZ 粉末には、8 mol%イットリア安定化ジルコニア粉末 (東ソー製、TZ-8Y) を用いた。この LSM 粉末と YSZ 粉末とを所定の割合ではかり取り、混合、プレス成形、仮焼、粉碎、プレス成形、1500°C×5 h の焼成を行った。この焼成体は相対密度90%以上であった。これを $2 \times 2 \times 20 \text{ mm}^3$ 及び $3 \times 3 \times 17 \text{ mm}^3$ に機械加工して、それぞれを電気伝導度測定用、及び熱膨張係数測定用の試料とした。電気伝導度は空気中において直流4端子法により測定した。また、熱膨張係数は理学電機製 TMA8140 を用いて、空気中で室温から 1000°C までの温度域で測定した。YSZ と LSM との反応性は、1500°C 焼成体を試料とし、これを X 線回折分析することにより調べた。

集電体作製には LSM 粉末と YSZ 粉末とを所定の割合ではかり取り、ボールミルを用いて 24 h 混合することにより、集電体の原料粉末を得た。この粉末とバインダー (メチルセルロース)、可塑剤 (グリセリン)、滑剤 (ステアリン酸エマルジョン)、水を混合し、押出法により、溝付き板状に成形した。これを 1400°C×5 h、空気中で焼成し、機械加工を加えて、集電体を完成させた。作製した集電体の形状を図 1 に示す。

2.2 発電試験

集電体の溝幅を検討することを目的とし、図 2 に示すセルの発電試験を行った。セルは厚さ 400 μm の YSZ 電解質、厚さ

Fig. 1. Schematic view of the current collector.

CASE-1 : Pt mesh was applied on the $a/2 \times 10 \text{ mm}^2$ area.
 CASE-2 : $a/2 = 5.5 \text{ mm}$
 CASE-3 : $a/2 = 10 \text{ mm}$

Fig. 2. Schematic diagram of the small cell which was tested to evaluate the effect of the current collecting length for the cell performance.

150 μm の空気電極、及び燃料電極より構成される⁵⁾。発電電極は $(a/2) \times 10 \text{ mm}^2$ である。その横に集電電極として、空気側には $5 \times 10 \text{ mm}^2$ の、燃料側には $(a/2) \times 5 \text{ mm}^2$ の領域を設けた。集電電極上には Pt 網を焼き付け、Pt 線により電流を取り出した。発電電極にも Pt 網を用いて、全面集電を行った場合を CASE-1、集電距離 ($a/2$) が 5.5 mm, 10 mm の場合をそれぞれ CASE-2、及び CASE-3 とした。発電は温度 1000°C において、燃料に水素を、酸化剤に空気を用いて行った。セルの分極成分はカレントインタラプション法⁶⁾により IR 成分と分離して測定した。

作製した集電体を総合的に評価することを目的とし、ショートスタックを作製し、その発電試験を行った。このスタックは 1 枚のセルと 2 枚のガスセパレーターより構成される。セルの

Fig. 3. Schematic view of the ceramic gas separator.

Table 1. Components for the Gas Separator

Component	Material	Size/mm ³	σ	α
MA-plate	MgO-MgAl ₂ O ₄	180×180×5.6	-	10.8
CP	La(Sr)CrO ₃	$\phi 18 \times 1.0$	32(air)	10.1
ASCC	YSZ-LSM	150×94×1.5	65	10.9
FSCC	Ni-YSZ	150×94×1.5	1200	12.0

CP: Current Passage.

ASCC : Air side current collector.

FSCC : Fuel side current collector.

σ : Electrical conductivity at 1000°C. (S cm^{-1})

α : Average thermal expansion coefficient between room temperature and 1000°C. (10^{-6} K^{-1})

電解質は 8 mol%YSZ、その有効電極面積は 140 cm^2 である。図 3 にはガスセパレーターの模式図を示す。ガスセパレーターは表 1 に示す部材より構成される。これらのセルとガスセパレーターとを積層し、スタックを得た。発電試験は温度 1000°C において、燃料には水素と窒素の混合ガスを、酸化剤には空気を用いて行った。図 3 に示すように、集電体の背面 (A 点及び B 点) に電位測定用の Pt 線を挿入し、これを用いてセル電圧、ガスセパレーターでの電圧損失を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 集電体材料

図 4 には $x \text{ mass\%YSZ-LSM}$ の空气中 1000°C における電気伝導度を示す。横軸には YSZ の重量割合を、縦軸には電気伝導度を示す。 $x=0$ の純 LSM の 1000°C における伝導度は 160 S cm^{-1} であった。YSZ 混合割合を増やすに従い伝導度は低下し、 $x=30$ のそれは 65 S cm^{-1} であった。 $x=40$ では 30 S cm^{-1} となり、 $x=30$ の約半分の値となった。また、図 5 には電気伝導度の温度依存性を示す。いずれの試料も、その伝導度は Arrhenius プロットで直線上にあり、その活性化エネルギーは 11 kJ mol^{-1} であった。いずれの試料でも LSM の連続相が形成され、その相が電流パスとなっていることが示唆される。図 6 には 30 mass%YSZ-LSM の X 線回折分析の結果を示す。LSM と YSZ のピークのみが観察され、La₂Zr₂O₇ などの反応生成物^{7,8)}は確認されなかった。

図 7 には $x=0, 30$ 、及び純 YSZ の熱膨張率の測定結果を示す。

Fig. 4. Electrical conductivity of x mass%YSZ-LSM at 1000°C in air.

Fig. 7. Thermal expansion rates of 30 mass%YSZ-LSM, LSM and YSZ.

Fig. 5. Electrical conductivity of x mass%YSZ-LSM in air as a function of temperature.

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of 30 mass%YSZ-LSM which was sintered at 1500°C for 5 h.

す。室温と1000°C間の平均線膨張係数は $x=0$ では $11.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $x=30$ では $10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 純 YSZ のそれは $10.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった。YSZ を 30 mass% 添加することにより集電体材

料の熱膨張係数を YSZ のそれに近づけることができた。上述した電気伝導度の測定結果と併せ、30 mass%YSZ-LSM を適正組成とした。

3.2 集電体溝幅の検討

小セルの発電結果を図 8 に示す。発電電極の全面で集電する CASE-1 では、最大出力 $0.50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ が得られた。集電距離が 5.5 mm, 及び 10 mm である CASE-2, 及び CASE-3 のとき、その最大出力はそれぞれ $0.35 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0.22 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。セル出力は集電距離に大きく影響された。表 2 には

Fig. 8. Effect of the current collecting length for the performance of the small cell at 1000°C. The humidified hydrogen and the air were fed to the cell as a fuel and an oxidant, respectively.

Table 2. Effect of the Current Collecting Length for the Cell Performance

	E/V	E _{IR} /V	η_{air} /V	MPD/Wcm ²
CASE-1	0.600	0.198	0.040	0.50
CASE-2	0.429	0.333	0.155	0.35
CASE-3	0.139	0.525	0.318	0.22

E: Cell voltage at the current density 0.8 A cm^{-2} .

E_{IR}: IR loss at the current density 0.8 A cm^{-2} .

η_{air} : Cathodic overpotential at the current density 0.8 A cm^{-2} .

MPD: maximum power density of the cell.

R_{ASCC} , R_{FSCC} : IR resistance of the rib of the current collector.

R_a : IR resistance of the cathode in the lateral direction.

R_f : IR resistance of the anode in the lateral direction.

R_c : Inner resistance of the cell calculated from the performance $\bigcirc$ in Fig. 8. Polarization resistance at the electrode is involved in R_c .

E : Cell voltage.

$a/2$: Current collecting length.

Fig. 9. Equivalent circuit model for the current collecting of the small cell.

$0.8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ における IR 損失とカソード分極値を示す。集電距離を大きくすると、IR 損失、分極値のいずれも大きくなった。これはカソード膜の電気伝導度が十分でないために、集電距離の長い電極部は有効に作動していないことを示唆する。すなわち実効電極面積は見かけ上の有効電極 $a/2 \times 10 \text{ mm}^2$ より小さく、その結果として IR 損失と分極値とのいずれもが大きくなったと考えられる。

そこで図 9 に示すモデルを用いて各集電距離でのセル性能を計算した。 R_{ASCC} 、及び R_{FSCC} は集電体リブ部の IR 抵抗であり、このリブによりセル電極と集電体とが電的に接続される。 R_a は空気電極の、 R_f は燃料電極の水平方向の IR 抵抗である。集電体リブから離れたところに位置するセル電極部では、電極内を水平方向に電流が流れることにより、有効電極として作用する。空気電極、及び燃料電極の比抵抗値はそれぞれ $0.04 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.003 \Omega \cdot \text{cm}$ 、膜厚は双方とも $150 \mu\text{m}$ とした。 R_c はセルの全内部抵抗であり、電極での分極成分もこの中に含まれる。この R_c を図 8 の $\bigcirc$ 印で示した CASE-1 の実測データより、電流密度の関数として表した。図 9 のモデルを用いて、CASE-2 及び CASE-3 の場合について、セル性能の計算を行った。 R_a (カソード内水平方向の IR 抵抗) が大きいため、 $i_0 > i_1 > \dots > i_n$ となった。また、各要素セルを流れる電流の総和、すなわち全電流 i に対するセル電圧 E の計算結果を、図 8 に破線で示す。実測値である $\triangle$ 印、及び ∇ 印と計算値は比較的良い一致を示す。この結果を基に集電距離 $a/2 = 1.5 \text{ mm}$ (電体溝幅 $a = 3 \text{ mm}$ に相当) について、セル性能予測を行った。その結果を図 8 に実線で示す。全面集電である CASE-1 と、ほぼ同等のセル性能が得られている。集電抵抗を小さくすることに着目した場合、集電体の溝幅は 3 mm 以下が適当であると結論した。

3.3 スタック発電試験

本研究で作製評価した集電体を、総合的に評価することを目的とし、ショートスタックを作製し、その発電試験を実施した。スタック発電性能を図 10 に示す。スタック電流 48 A (セル電流密度 $0.34 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) において、セル電圧 0.75 V 、セル出力 36 W を記録した。セル 1 枚とガスセパレーター 1 枚での出力は 32 W であり、ガスセパレーター 1 枚での損失は 4 W であった。本セルの性能を電流密度で整理した結果を図 8 の $\bullet$

Fig. 10. I - V and I - P characteristics of the short stack at 1000°C . The electrode area of the cell was 140 cm^2 .

印に示す。電流密度 $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ におけるセル電圧は 0.76 V であった。全面集電である CASE-1 でのセル電圧 0.84 V と比較すると、そのセル電圧は約 90% であった。セル発電面積が 140 倍であることを考慮すると、この集電抵抗は非常に小さい。また、この結果は、セル電極への燃料ガス、及び酸化剤ガスの供給が、スムーズに行われていることを示す。図 11 にはガスセパレーターの電気抵抗測定結果を示す。この抵抗値は、ガスセパレーターでの IR 損失を、スタック電流値で除したものである。発電開始後 150 h まで抵抗値は減少していき、それ以降はほぼ一定の値を示した。2 枚のガスセパレーターの抵抗値は、それぞれ $1.5 \text{ m}\Omega$ 、 $1.7 \text{ m}\Omega$ であった。例えば、ガスセパレーターに 45 A の通電を行うと、 68 mV 、 77 mV の電圧損失が起こる。発電開始後 460 h 時点で、室温までの熱サイクル試験を実施した。熱サイクル直後の抵抗値は $6 \text{ m}\Omega$ 程度となったが、時間経過とともに、また、通電量を大きくするに伴い、抵抗値は徐々に小さくなった。約 600 h 経過時には、熱サイクル前の値に回復した。熱サイクル直後の大きな抵抗値は、ショートスタック端面と金属製ガスマニホールドとの電気接触に起因すると考えている。ただし、詳細については別途検討する必要がある。

このショートスタック発電試験により、今回作製評価した ASCC を組み込んだガスセパレーターの電気抵抗は、 $1.5 \text{ m}\Omega$

Fig. 11. Resistance of the gas separators during 700 h operation.

程度と小さく、その抵抗値は熱サイクル試験後も変化しないことを確認した。

4. 結 言

(1) x mass%YSZ-LSM の空气中、1000°Cにおける電気伝導度を測定した。 $x=30$ の伝導度は $65 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、その活性化エネルギーは純 LSM と同等であった。また、その線膨張係数は $10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、YSZ の値に近いものであった。

(2) 集電体溝幅の検討を小セルでの発電試験により行った。その結果、溝幅を 3 mm 以下にすることにより、全面集電と同等の性能が得られることを明らかにした。

(3) 作製した集電体をガスセパレーターに組み込み、スタックの発電試験を実施し、集電体の総合的な評価を行った。有効電極面積 140 cm^2 のセルで出力 36 W が得られ、高い集電性能を検証した。また、ガスセパレーターの電気抵抗は $1.5 \text{ m}\Omega$ と小さく、耐熱サイクル性にも優れていることを確認した。

文 献

- 1) N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563–68 (1993).
- 2) M. Izumi and M. Shimotsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 349–52 (1999) [in Japanese].
- 3) K. Murata, M. Izumi and M. Shimotsu, *Mitsui Zosen Technical Review*, **154**, 6–12 (1995) [in Japanese].
- 4) K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Inukai, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, **97**, 1327–33 (1989).
- 5) K. Murata and M. Shimotsu, Proc. of the 5th Symp. on Solid Oxide Fuel Cells in Japan (1996) pp. 35–38 [in Japanese].
- 6) A. Fujishima, M. Aizawa and T. Inoue, “Denki Kagaku Sokuteiho,” Gihodo-Shuppan (1987) pp. 271–87 [in Japanese].
藤嶋 昭, 相澤益男, 井上祥隆, “電気化学測定法,” 技報堂出版 (1987) pp. 271–87.
- 7) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, 241–46 (1987).
- 8) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2719–27 (1991).