粒子複合化技術を適用した固体酸化物形燃料電池の開発

野 城 清*, 福 井 武 久**

*大阪大学 接合科学研究所 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

**~~(株)~~ホソカワ粉体技術研究所 (〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近 1-9)

Development of Solid Oxide Fuel Cell by Applying Composite Particle Technology

Kiyoshi NOGI* and Takehisa FUKUI**

*Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567-0047)

**Hosokawa Powder Technology Research Institute (1-9, Shouda Tajika, Hirakata-shi, Osaka 573-1132)

Key Words : Composite Powder, Morphology Control, Fuel Cells, Electrode, Electric Performance

1. はじめに

燃料電池はクリーンでかつ高効率な発電システムとして注目され、近年、研究開発が活発化しており^{1)~3)}、その一部は既に実用化されている。燃料電池の歴史は古く、約 200 年前にグローブ卿によって公表されている⁴⁾。燃料電池の研究開発が活発化してきた背景には分散電源、コージェネレーションシステム、家庭用電源、自動車用電源、携帯用電源などの多くの用途に対応可能なことがある。

燃料電池には多くの種類があるが、原理は共通しており、燃料と酸化剤との電気化学反応を利用して直接電気を取り出すことにある。燃料電池の主な特徴として、①発電効率の高さ、②低公害、③低騒音、などが挙げられる。

燃料電池はその電解質の種類によって区別されており、電解質がイオン導電性を示す温度によって低温作動型から高温作動型まで多くの種類がある。現在開発中の代表的な燃料電池の特徴を表 1 に示す。表 1 から明らかなように燃料電池は、それぞれ克服すべき課題は多くあるが、本稿においてはもっとも発電効率が高く、その早期実用化が期待されている固体酸化物形燃料電池の電極構造に焦点を絞り、表面(界面)制御の観点から概説する。

2. 燃料電池の原理

燃料電池は化学エネルギーを直接エネルギーに変える変換装置であり、通常の発電設備のように中間段階で熱エネルギーや機械エネルギーへの変換過程が介在しないため、理論的には反応生成物に体積増加(エントロピーの増大)がある場合には理想的熱効率が 100%を超える場合もあり得る。

3. 固体酸化物形燃料電池(SOFC)

表 1 に示したように、固体酸化物形燃料電池は燃料電池の中でも高い発電効率で知られており、近年多くの研究開発が行われている^{1)~3)}。固体酸化物形燃料電池は作動温度が高く、廃熱利用の観点からは大きな利点を有しているが、スタック自体が高熱にさらされるため、構成材料の劣化の問題を解決する必要がある。解決方法として、構成材料を 800℃~1000℃でも安定なセラミックスを主体としたものとするか、作動温度を 800℃以下の低温とし、金属材料を使用することが考えられている。固体酸化物形燃料電池を家庭用や携帯用に展開することを考えると、安全性を考慮して作動温度を低くし、金属の使用を検討するほうが良いように思われる。

図 1、図 2 に固体酸化物形燃料電池(SOFC)の原理とセル・スタック構造を示す。固体酸化物形燃料電池は酸素イオ

表 1 代表的な燃料電池の特徴

	固体高分子形	溶融炭酸塩形	固体酸化物形
電解質	イオン交換膜	炭酸塩	ジルコニア
作動温度	120℃	600~700℃	~1000℃
触媒	白金系	不要	不要
燃料	水素	水素、一酸化炭素	水素、一酸化炭素
熱効率	40~50%	45~60%	50~60%
問題点、開発課題	長寿命化 白金使用量の削減 大型化 構成材料の高性能化 温度、水分管理	構成材料の耐食性	耐熱材料 電解質の薄膜化 サーマルサイクルに対する耐久性 セル構造

ン導電性のジルコニアを電解質とし、この電解質を二枚の電極で挟み込んだ三層構造体(セル)をセパレータで連結して構成(スタック化)される。電解質中を酸素イオンが空気極(カソード)から燃料極(アノード)へ酸素ポテンシャル差で移動し、燃料極で燃料である水素と反応することによって水蒸気(水)が生成され、電気が発生する。

固体酸化物形燃料電池は低温では電気抵抗の高いジルコニアを電解質として用いるため、必然的に高い作動温度になる。高い作動温度は構成部材の選択が制限されるという欠点がある反面、電池部分では高い電極性能が得られ、また燃料ガスの改質が不要であること、高温の廃熱を利用できるなどの利点がある。また、固体酸化物形燃料電池は構成部材がすべて固体であり、セルの形状に任意性がある。セル構造として、平板形と円筒形が検討されているが、どのような形状のセルが最適かについては今後、種々の観点から検討していく必要がある。コスト面、コンパクトならびに高出力化の観点からは平板形が、耐サーマルサイクル性など高温作動での信頼性確保では円筒形が優位と言われている。

固体酸化物形燃料電池のみならず、いずれの燃料電池においても最大限の電気を取り出すためには燃料電池内で起電力が低下する現象、分極、を極力抑制する必要がある。

図1 固体酸化物形燃料電池の原理

図2 セル・スタック構造

4. 分極現象

分極現象は、①活性化分極、②濃度分極、③抵抗分極に大別される⁵⁾。

活性化分極は電極の反応、 $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ 、が活性化エネルギーを必要とするために現れるもので、分極を小さくするには多孔質電極を用いて反応面積を増大させたり、触媒を用いて電極の活性を大きくしたり、反応温度を高めることが有効である。

濃度分極は電極表面への反応物質の供給速度、電極表面からの反応性生成物の除去速度が遅く電極反応が阻害されるときに現れるものである。濃度分極を小さくするためには電極構造を多孔質とし、反応ガスの圧力を高めることが有効である。

抵抗分極は電極、セパレーターの抵抗や接触抵抗、電解質を通るイオンの抵抗によるものであり、抵抗分極を小さくするには固有抵抗の小さい材料の選択、電解質の厚みを薄くすることが有効であるため、電解質を薄くし、空気極を厚くすることによってセルの強度を保持させる研究が行われている。電極構造は上記の分極現象の中で活性化分極、濃度分極に密接に関係している。電極の多孔質化は活性化分極の低減、濃度分極の低減に有利であり、反応面積の増大は活性化分極の低減に有利である。

5. 電極構造制御

分極現象の抑制に多孔質電極が有効であることは先に述べたが、ここでは特に燃料極の構造制御について記す。

図3に固体酸化物形燃料電池の燃料極の概念図を示す。図3に示すように燃料極は酸素イオンと電子の通路であり、また水素ガスと酸素との反応の場でもある。したがって、燃料極は酸素イオンの通路となるジルコニアならびに電子の通路となる触媒金属の連続性、水素ガスと酸素との十分な反応面積と反応生成物である水蒸気の迅速な除去性能を有する必要がある。図4に電極の理想的な構造を示す。このような種々の機能を発現する構造を維持しつつ、図4のように触媒金属の粒成長をジルコニア微粒子で抑制することが必要であり、高温での連続運転に耐える長寿命が要求される。

固体酸化物形燃料電池の燃料極はNiとジルコニア(YSZ)で構成されるのが一般的である^{6)~15)}。Niは水素の吸着サイトとしての機能性を有し、ジルコニアは酸素イオンの通路と

図3 燃料極構造の概念図

して働く。

電極の作製に際しては高温での焼結が必要であるが、反応および吸着面積の確保のために焼結時における Ni 粒子と YSZ 粒子の粒成長を抑制する必要がある。粒成長の抑制には Ni 粒子と YSZ 粒子とを均一に分散させることが有効である。

Ni と YSZ の電極は NiO 粉末と YSZ 粉末を還元性雰囲気

図4 理想的な燃料極構造

で焼成することによって得られるが、Ni と YSZ が均一に分散した電極を得るためにはあらかじめ NiO と YSZ の複合粉末を準備する必要がある。

複合粉末の作製方法として種々の方法が提案されている。噴霧熱分解法は高性能な電極を作製できるとされているが、量産性に乏しい欠点があり¹⁶⁾、ここでは機能性の高い複合粉末を量産できるメカノケミカルボンディング(MCB)法によって作製した電極について述べる^{17),18)}。MCB 法は近年開発された方法で、粒子界面のみに高エネルギーを賦与することによってバインダーを用いずに粒子同士を強固に接合する技術である。

MCB 処理によって得られた NiO と YSZ の複合粉末の SEM 写真を図5に示す。図5(a)は低倍率の、(b)は高倍率の観察結果である。図5から明らかなように、凝集粒子は無く高分散の粉体を得られており、さらに NiO 上に微細な YSZ 粒子が分散した複合構造が達成されている。MCB 処理によって得られた複合粉末を電解質表面に塗布し、焼結ならびに還元後に得られた Ni-YSZ 燃料極の SEM 観察写真を図6に示す。図6(a)は表面の、(b)は断面の SEM 観察結果である。図6(a)から、微細粒子が高分散した多孔構造が得ら

図5 NiO-YSZ 複合粉体の SEM 写真
(a) 低倍率像, (b) 高倍率像

図6 Ni-YSZ 燃料極の SEM 写真
(a) 表面像, (b) 断面像

が強く望まれる。

(2003-10-10 受理)

文 献

- 1) *J. Power Sources*, 86, (2000) 参照
- 2) The Proceedings of Solid Oxide Fuel Cell VII, (2001) 参照
- 3) The Proceedings of 7th Grove Fuel Cell Symposium (2001) 参照
- 4) W. R. Grove; *Philos. Mag.*, 14, 127 (1839)
- 5) エネルギー新技術体系, 日本伝熱学会編, 167-172 (2003)
- 6) N. Q. Minh; *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (3), 563 (1993)
- 7) D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Marzek; *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2141 (1987)
- 8) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata; *Solid State Ionics*, 40/41, 402 (1990)
- 9) T. Norby, O. J. Velle, H. Leth-Olsen and R. Tunold; *Solid Oxide Fuel Cells III*, 473 (1993)
- 10) J. Miyazaki, H. Tagawa, T. Saito, K. Kamitani, T. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ipponmatsu, S. Nalagawa and K. Hoshimoto; *J. Electrochem. Soc.*, 141 2129 (1994)
- 11) S. Murakami, Y. Miyake, Y. Akiyama, N. Ishida, T. Sato and N. Furukawa; Proceedings of International Symposium on SOFC, 187-190 (1990)
- 12) E. Ivers-Tiffee, W. Wersing, M. Schiebl and H. Geriner; *Ber. Bunsen, -Ges., Phys. Chem.*, 94, 978 (1990)
- 13) S. Majumdar, T. Claar and B. Flandermeyer; *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 628 (1986)
- 14) T. Easler, B. K. Flandermeyer, T. D. Caar, D. E. Busch, R. J. Fousek, J. J. Picciolo and R. B. Poeppel; Extended Abstract of Fuel Cell Seminar, p. 72 (1996)
- 15) T. Fukui, S. Ohara and K. Mukai; *Electrochemical and Solid-State Letter*, 1 (3), 120 (1998)
- 16) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi; *J. Power Sources*, 110, 91 (2002)
- 17) T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito and K. Nogi; *J. Power Sources*, in press
- 18) T. Fukui, K. Murata, H. Abe, M. Naito and K. Nogi; *Ceramics Transaction*, in press

図7 Ni-YSZ 燃料極の性能

れていることが、図6 (b)から、構成粒子は絡み合い連結していることが確認できる。さらに、図6 (b)での連結した粒子表面に観察される微粒子はYSZであり、Ni粒子の粒成長を抑制する構造が得られている。

MCB処理によって得られた図6の燃料極構造は図4に示した模式図のように燃料ガスの導入と反応性生物である水蒸気の離脱に必要な十分な空孔を有しており、またNiとYSZの分散性も良好である。このような構造を有する燃料極と従来型の燃料極の分極特性を測定した結果を図7に示す。NiとYSZ粒子の均一な分散と十分な空隙を有する燃料極は従来型の燃料極と比較して、電極性能(分極特性)に大幅な改善がみられる。

6. ま と め

燃料電池の実用化には更なる性能の向上のみならず、製造コストの削減、耐久性の向上など解決すべき課題は数多くあるが、分散電源としての用途、環境問題などを総合的に考慮すれば研究者が一丸となって研究開発を推進し、早期実用化