

固体電解質形燃料電池の開発

岩田 友夫(いわたともお)

小関 和雄(こせき かずお)

① まえがき

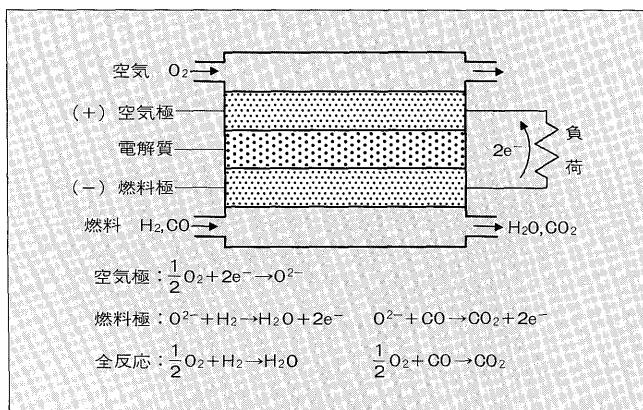
固体電解質形燃料電池 (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) は900~1,000°Cの高温で作動するため、①発電効率が高い、②高品位の排熱利用が期待できる、③天然ガス、石炭ガス化ガスなどの多様な燃料が用いられる、④燃料改質系が簡素化できる、などの特徴を有する。また、低騒音で NO_x の発生量が少ないなど環境保全の面でも優れており、中小規模のコーチェネレーションから大規模の火力コンバインド発電プラントまで幅広い適用が可能な次世代形燃料電池としての研究開発が世界各国で盛んに行われている。

本稿では SOFC の原理を紹介し、富士電機における開発経緯と特徴ならびに今後の開発課題について述べる。

② SOFC の原理

SOFC は図 1 に示すように、代表的には、電解質に酸素イオン伝導体であるジルコニアを用い、燃料極にニッケルとジルコニアのサーメットを、空気極にランタンマンガナイトの導電性セラミックスを用いる。このように電解質に固体電解質を用いることから固体電解質形燃料電池と名づけられている。SOFC の発電は、空気極で酸素が電気化学的に還元されて酸素イオンとなり、電解質を経由して燃料

図 1 SOFC の原理



極に輸送され、燃料極で燃料である水素や一酸化炭素を酸素イオンで電気化学的に酸化させて水と二酸化炭素を生成し、外部負荷に電子を放出して電気エネルギーを生成する。全反応は燃料の燃焼反応となるが、燃料が有する化学エネルギーを熱エネルギーの形態を経由することなく直接電気エネルギーに変換するので、変換効率が高くなる。

SOFC はその構成材料が固体であるため、電解質および電極の蒸発や流出あるいは腐食や溶出などの問題がなく、また一酸化炭素を燃料にできることから天然ガスから石炭ガス化ガスまで多様な燃料を用いることができ、ガスタービンや蒸気タービンと組み合わせて 60% 以上の高効率の複合発電プラントが期待できる。

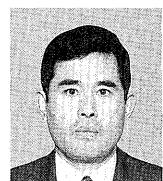
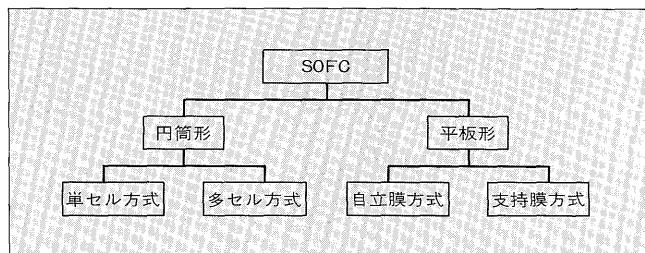
③ 富士電機における研究開発

3.1 富士電機のセル構造と特徴

図 2 に代表的な SOFC の構造分類系統を示す。SOFC は円筒形と平板形とに大別される。円筒形ではガスシールは容易であるが、高出力密度化は困難である。一方、平板形ではガスシールなど困難な技術的課題は多いが、高出力密度化が期待できる。平板形は厚さ 100~200 μm のジルコニア電解質シートに電極を形成する自立膜方式といわれるものが一般的であるが、100~200 μm のジルコニア電解質シートはもろく、電解質を大きくするのが困難であり、セルの大面積化が制限される。

これに対し、富士電機はセルの大面積化と高出力密度化が可能な平板形支持膜方式のセルを開発している。支持

図 2 代表的な SOFC の構造分類系統



岩田 友夫

昭和54年入社。燃料電池の研究開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所環境・エネルギー研究所 固体酸化物型燃料電池グループ研究マネージャー。



小関 和雄

昭和43年入社。燃料電池の研究開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所環境・エネルギー研究所所長。

膜方式の基本構造は、セルの機能部分である薄膜の空気極・電解質・燃料極を多孔質で機械的強度のある導電性の平板形のセル基板で支持するもので、図3に示すように富士電機は燃料極を兼ねた機械的強度の高いセル基板で薄い電解質と空気極を支持し、セル基板の強度によりセルの大面積化と信頼性を付与している。また、セルの形状を円板形とすることにより高温運転時の熱ひずみを極力均一化し、セル中央部にガス供給通路を設けてガスシール部を極力少なくして信頼性を高めている。一方、セルとともに電池スタックを構成するセパレータはこれも支持膜方式となっている。すなわち機械的強度のあるセパレータ基板と、高温酸化雰囲気および高温還元雰囲気のいずれに対しても安定な薄膜のセパレータ層からセパレータが構成される。電池スタックはこれらのセルとセパレータを交互に積層して構成される。

3.2 開発経緯

(1) 支持膜セルとセラミックスセパレータの開発

富士電機は平板形支持膜方式のセル開発を新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受け、1989年度から進めている。図4にこれまでの富士電機の開発経

図3 平板形支持膜方式セル

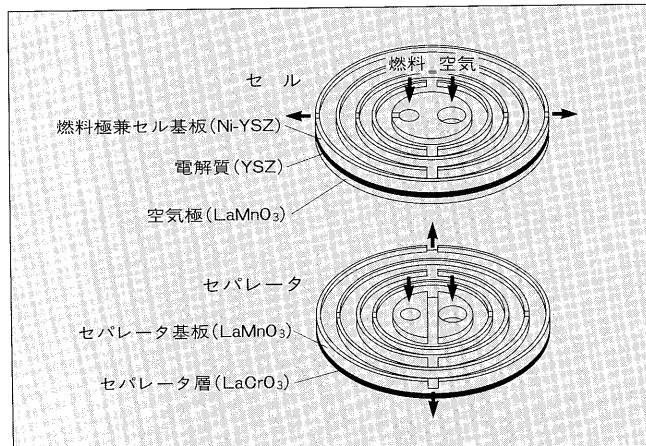


図4 富士電機の開発経緯

西暦(年)	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
NEDO			第I期計画						第II期計画			
富士電機			フジビリティスタディ			数kWモジュール開発		中間評価		数十kWモジュール開発		
			平板形支持膜方式固体電解質形燃料電池の開発 500cm ² , 2~3kW							500~1,000cm ² , 20~30kW		
			200cm ² (Φ200)×10セルスタック 出力410W 2,000h運転									

緯と今後の開発計画をNEDOの計画と併せて示す。

富士電機は、1989年度から1991年度のNEDOの第I期計画で「セラミックスセパレータの開発」を受託し、1991年度に直径20cm、電極面積200cm²のセルとセパレータを作製した。このセルとセパレータの構造を図3に示す。すなわち、燃料極を兼ねた直径20cm、厚さ3mmのセル基板は酸化ニッケル・ジルコニアのセラミックス基板から成る。酸化ニッケル・ジルコニアのセラミックス基板は酸化ニッケル粉末とジルコニア粉末(詳しくは8mol%イットリア安定化ジルコニア)を混合し、プレス成形、焼成により形成された。なおこのセラミックス基板はセル運転で燃料ガスにより酸化ニッケルがニッケルに還元され、ニッケル・ジルコニアのサーメット基板となる。燃料極を兼ねたセラミックスのセル基板は、その一方の正面にリブ加工を施すとともに、もう一方の正面にプラズマ溶射技術を適用して厚さ200μmのジルコニア電解質層を設け、その表面にランタンマンガナイトのスラリーを塗布して焼成し、厚さ50μmの空気極を形成し、セルを形成した。一方、セパレータは空気極材料であるランタンマンガナイトを用いてプレス成形、焼成により多孔質の焼結板を形成し、その一方の正面を機械加工でリブを形成し、セパレータ基板とともに、もう一方の正面をプラズマ溶射法と熱処理により900~1,000°Cの酸化・還元いずれの雰囲気でも安定なランタンクロマイドの、ち密質セパレータ層を形成してセラミックスセパレータを形成した。

図5にこれらのセルとセパレータを積層した10セルスタックの出力特性を示す。最大出力は410Wであった。また図6に示すように2,000hの連続運転を実施したが、特性の低下が認められた。そこで運転終了後、スタックを分解して、セルの構成要素を微構造解析(SEM-EPMA観察、水銀ポロシメトリー、インピーダンスアナライシス)し、電池劣化が燃料極中のニッケルのシンタリングであることを明らかにした。

(2) 支持膜セルの改良と金属セパレータの開発

富士電機は、1992年度からスタートしたNEDOの第II期計画で「モジュールの開発(大面積セル積層形)」を受

図5 10セルスタック特性

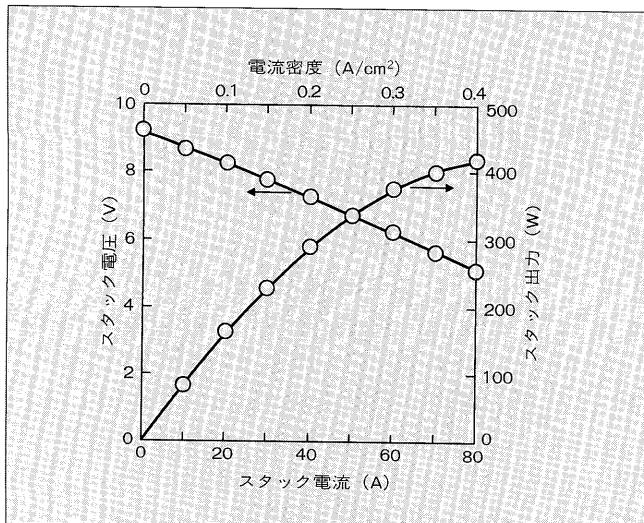
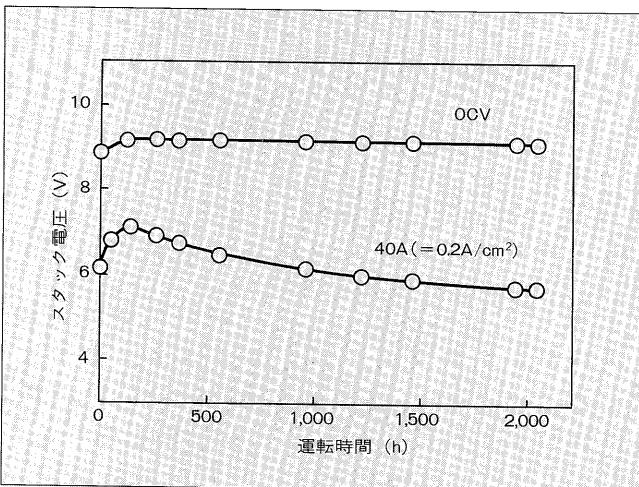


図6 10セルスタックの連続運転特性

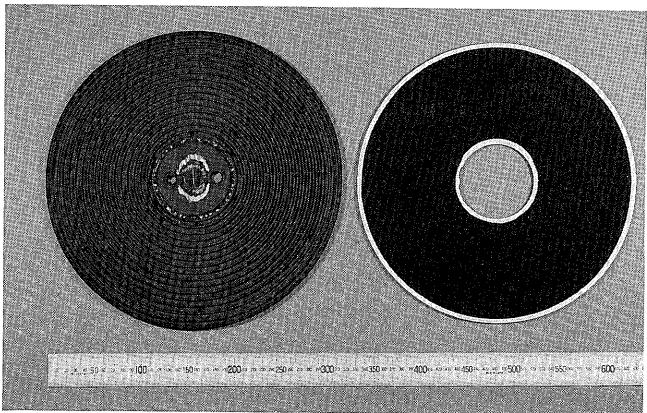
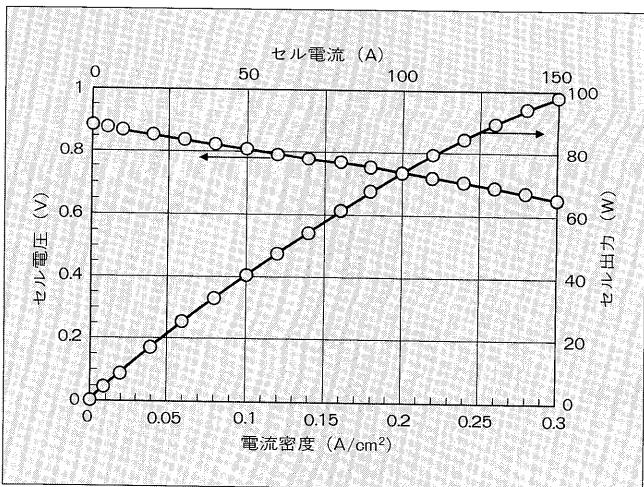
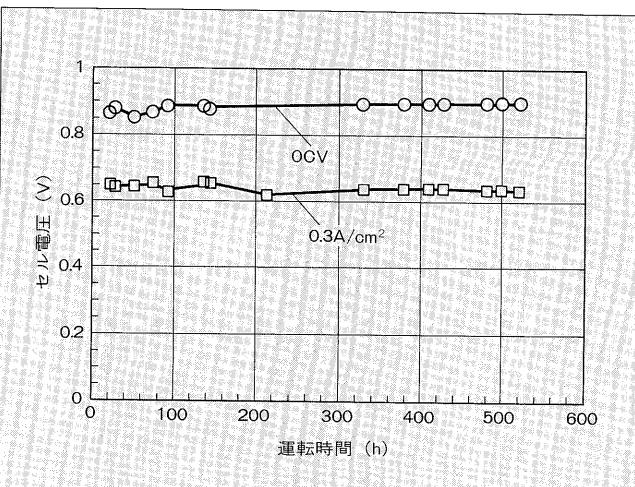


託し、1993年度にセル基板のリブを排し、またセパレータを金属セパレータに変更するなど、セルの大面積化がさらに容易となるようセルとセパレータを改良した。^{(5), (6)}

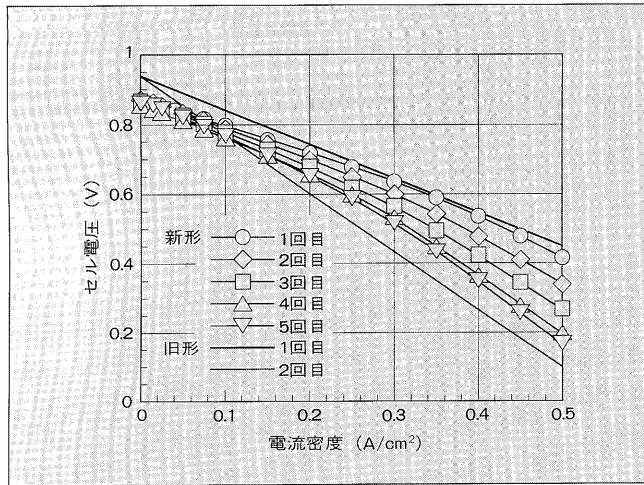
図7にこの改良形で大面積化を図った直径30cm、電極面積500cm²のセルとセパレータを示す。セパレータには厚さ6mmのニッケルクロム系耐熱合金板を用い、その両方の正面に機械加工によりリブを形成し、その一方のリブ加工面を空気による高温酸化を防止するために空気極材料であるランタンマンガナイトを厚さ200μm plasma溶射して保護膜を形成した。

図8と図9に、改良したセルとセパレータのセル特性と連続運転特性を示す。セル特性は電流密度0.3A/cm²で0.66Vであり100Wの単セル発電を得ることができ、500hの連続運転でセル特性の低下は認められず、これらにより電池性能的にセルの大形化が可能であることが分かった。^{(5), (6)}

また、電極面積200cm²の単セルで図10に示すようにヒートサイクル運転も可能となってきている。図で「旧形」は、第I期計画時のリブ付セルとステンレス鋼系耐熱合金を用いた金属セパレータでのデータであり、「新形」はリブなしセルとニッケルクロム系耐熱合金を用いた金属

図7 電極面積500cm²のセルとセパレータ図8 電極面積500cm²の単セル特性図9 電極面積500cm²の単セル連続運転特性

セパレータでのデータである。電流密度0.3A/cm²のとき、「旧形」では2回目の運転で1回目よりセル電圧が約0.2V低下した。これはセル基板の強度がセル運転に伴う熱応力などに十分に耐えられず、リブ部からクラックが多数発生したこと、酸化防止のランタンマンガナイト溶射層がステンレス鋼系耐熱合金の熱膨張係数の違い（それぞれ $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ と $21 \times 10^{-6} K^{-1}$ ）で一部はく離したことによる。これに対し「新形」ではニッケルクロム系耐熱合金の熱膨

図10 電極面積 200 cm² の単セルヒートサイクル特性

張係数が $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とランタンマンガナイトのそれに近づき、ランタンマンガナイト溶射層がはく離せず、しかもセル基板が平らなためクラックが減少して、セル電圧の低下が1回あたり約0.04Vと改善されている。このようにセルとセパレータの改良によりセルの大面積化とヒートサイクル運転が可能となった。しかしセル基板からリブをなくしてもクラックが依然としてセル運転に伴い発生することが分かった。

(3) セル基板の見直しと金属セルの開発

そこで1994年度からセル基板の材料を見直し、機械的強度と延性が見込める金属系の材料でセル基板を開発している。すなわち、これまでニッケルとジルコニアからなるサーメットをセル基板材料に用いていたが、その代替材料として金属セパレータに用いたニッケルクロム系耐熱合金材料を用い、粉末冶金法の適用により多孔質焼結基板を作製して、多孔質セル基板を形成している。表1にサーメット基板と金属基板の特性比較を示す。

セル基板にはガスの拡散性が求められ、基板の気孔率とガス透過率が大きいことが望まれる。金属基板ではガス透過率がサーメット基板よりも大きくなっている。また強度も4~5倍アップしている。さらに延性も増している。このように金属基板の開発により信頼性の高いセル基板が見通せるようになってきており、現在、直径33cm、厚さ3mmの大形基板が作製できており、これに溶射技術の適用によりニッケル・ジルコニアの燃料極とジルコニア電解質とランタンマンガナイトの空気極を形成する技術を開発する必要がある。現在は溶射条件の最適化などで小形セルが形成できるようになっており、その単セル試験により性能的にはこれまでの特性と変わらないことを確認しており、そのうえヒートサイクル試験でも金属基板ではまったくクラックが生成せず、また燃料極や電解質あるいは空気極のはく離が起きていないことを確認している。

表1 サーメット基板と金属基板の比較

基板種類	サーメット系	金属系
材 料	Ni-YSZ	Ni-Cr系合金
気 孔 率	30~40%	35~40%
ガス透過率 ($\text{cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1 \sim 3 \times 10^{-2}$	$5 \sim 7 \times 10^{-2}$
強 度	10~20 MPa	80~100 MPa
延 性 (当社規定による)	~1%	4~5%

4 今後の課題

富士電機はNEDOの計画に沿って、セルの大面積化と高出力密度が可能な支持膜セルでSOFCの大容量化をめざしている。これは「まえがき」で述べたようにSOFCの用途開発を最終的には大規模クラスの火力コンバインド発電プラントと考えているためである。しかし当面の開発では信頼性の高いセル技術の確立が最も重要となる。幸い、現在開発中の金属セパレータと金属セルにより、信頼性の高いセル技術の開発が見通せるようになってきた。今後の課題としては、材料技術では多孔質金属セル基板の耐クリープ性やセパレータの低膨張率化、長期耐熱性などがある。さらに本稿では触れなかったが、高温シール技術やガス等配技術などセル固有の要素技術の開発や低温化をめざした電解質の薄膜化技術の開発などがあり、これに加えて複合発電プラントのシステム解析もこれからの課題となる。

5 あとがき

終わりに、これまでの研究開発はNEDO殿をはじめとする関係各位のご指導・ご協力を得て進められてきたものであり、ここに関係各位に厚くお礼を申し上げるとともに、今後の一層のご支援をお願いする次第である。

参考文献

- (1) Koseki, K. et al. : Proc. Fuel Cell Seminar, Phoenix, p.107 (1990)
- (2) Iwata, T. et al. : Proc. International Fuel Cell Conference, Makuhari, p.289 (1992)
- (3) Iwata, T. et al. : Proc. 3rd International Symposium on SOFC, Hawaii, p.792 (1993)
- (4) 岩田友夫ほか：第34回電池討論会講演要旨集，広島，p.171 (1993)
- (5) 松風紀之ほか：第1回燃料電池シンポジウム講演予稿集，東京，p.314 (1994)
- (6) Masuma, Y. et al. : Proc. 1st European SOFC Forum, Lucerne, p.927 (1994)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する商標または登録商標である場合があります。