

【燃料電池・水素特集】SOFC

PRiME2008 学会報告 3 - SOFC (米国)

NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部  
細井 敬

1. はじめに

2008 年 10 月 13 日～18 日、米国ハワイ州ホノルルで開催された米国電気化学会 PRiME2008 ( Pacific Rim Meeting On Electrochemical and Solid-state Science ) における固体酸化物形燃料電池(SOFC) 関係のセッションについて報告する。

2. 概要

SOFC 関係の発表が行なわれた次の 4 セッションに関し、筆者の所感を交えてその概要を報告する。

- B1 : バッテリー及びエネルギー技術一般セッション
- B10 : ソリッドステート・イオンデバイス - ナノイオニクス
- D5 : 高温腐食及び材料化学
- E1 : ソリッドステート部門一般セッション

(1) 発表件数 ( 81 件 )

- オーラル発表 : 61 件
- ポスター発表 : 20 件

(2) 国別の発表件数 ( 図 1 参照 )

- 米 国 : 31 件
- 日 本 : 31 件 (うちポスター発表 11 件)
- 韓 国 : 9 件 (うちポスター発表 8 件)
- カナダ : 5 件
- 英 国 : 2 件 (うちポスター発表 1 件)
- ドイツ、イタリア、エストニア : 各 1 件

(3) テーマ別の発表件数 ( 図 2 参照 )

- ナノイオニクス<sup>注1</sup> : 2 件
- 第一原理計算<sup>注2</sup> : 3 件
- 燃料極 : 14 件 (うちポスター発表 5 件)

注1 ナノレベルでのイオン伝導研究の総称

注2 計算対象となる系の各構成元素の原子番号と、その構造 ( 対称性 ) のみを入力パラメータとし、それ以外の一切のパラメータ調整や、実験結果を参照しないで、その系の状態を求める計算手法。

空気極：21件（うちポスター発表2件）  
 電解質：7件（うちポスター発表3件）  
 インターコネクタ：9件  
 製法・性能：25件（うちポスター発表10件）

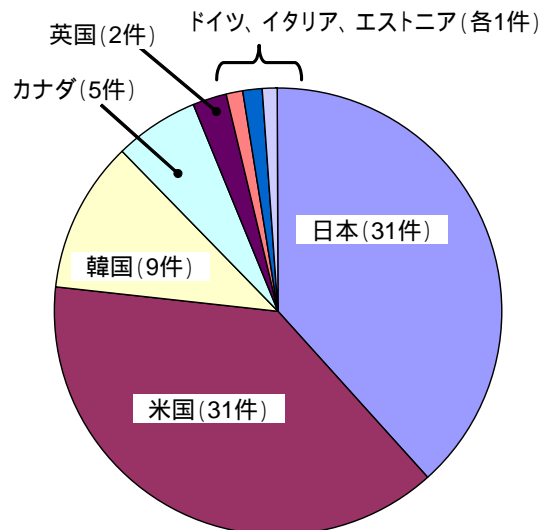


図1 SOFC 関係の国別発表件数

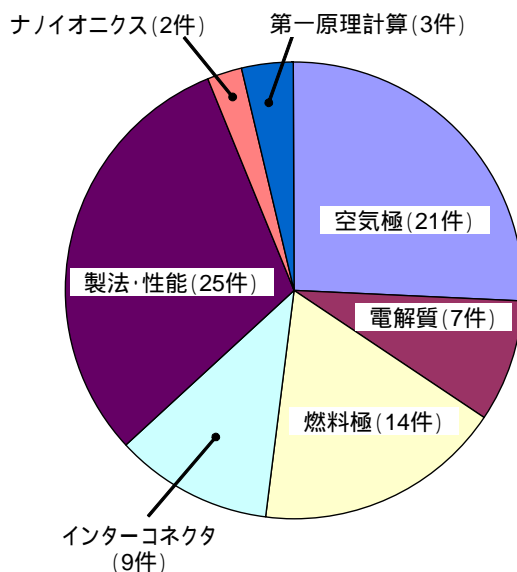


図2 SOFC 関係のテーマ別発表件数

### 3. トピックス的発表

(1) 【セッション】 B1 : Battery and Energy Technology Joint General Session  
 (High Temperature Fuel Cells)

【Abs#483】 “Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley

(概 要)

金属支持型セルでは軽量化、高口バスト性および迅速起動が期待できる。金属支持型セルでは、全てのセル構成材料を低温で熱処理する必要がある。YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 電解質を緻密に焼結させるには高温で処理する必要があるため、還元雰囲気高温焼成した。その後、低温で空気極、燃料極を焼き付けた。セルは強固で2~3分で700℃まで昇温できる。700℃での発電性能は空気極側に空気を供給した場合、出力密度 330mW/cm<sup>2</sup>であったが、純酸素の供給では1,300mW/cm<sup>2</sup>と高出力密度が得られた。

(所 感)

金属配管に直接接続が可能な構造のセルであり(図3)また金属支持で頑丈なため、小型のSOFCとして有望なコンセプトである。ただし、電流の取出方法や絶縁方法等、実用化に向けた技術的な課題は多いと思われる。また、材料自体のコストは抑えられるが、製造コストについては更なる工夫が必要と考える。

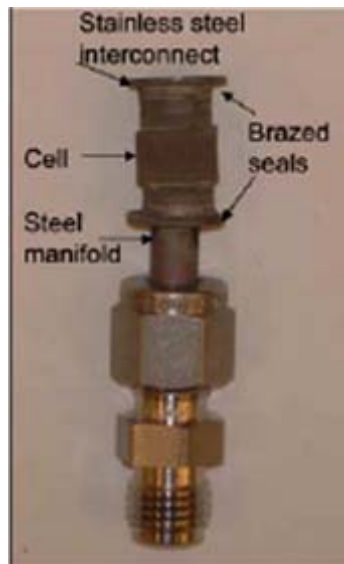


図3 ローレンスパークレイ国立研究所の金属支持型セルの構造  
出典

(2) 【セッション】 B10 : Solid State Ionic Devices 6 – Nano Ionics  
(SOFC Cathode Microstructural Effects)

【Abs#1314】 “Performance and Reliability Improvement of Planar-type SOFCs via the Optimization of Cathode Composition and Microstructure”, Korea Institute of Science and Technology

(概 要)

LSM (ランタンストロンチウムマンガナイト) 空気極は、YSZ 電解質を用いた高温 SOFC の空気極として信頼性が高いが、800℃以下で作動する中温 SOFC には電極反応活性が不十分で採用出来ない。LSC (ランタンストロンチウムコバルタイト) 等のコバルトを含む空気極は電子・イオン混合伝導体であり、800℃以下でも良好な

電極反応活性を示す。しかし、コバルト含有空気極は電解質との熱膨張係数の差が大きく反りや、はく離を起こしやすい。さらに、これらはジルコニアと容易に反応する。そこで、傾斜構造の複合空気極を用いることにより特性の向上と信頼性の両立を目指した。混合伝導体である LSCF (ランタン・ストロンチウム・コバルト・鉄複合酸化物) とイオン伝導体である GDC (ガドリニウム添加セリア) を複合化しながら積層することにより、熱膨張の問題と反応性の問題を解決し、良好な特性が安定して得られた。

(所 感)

電解質材料と空気極材料の複合化及び傾斜構造によるはく離抑制は一般的な手法であるが、本研究では非常にきれいな層状構造が得られている(図4)。ただし、電解質上に焼き付けた GDC 層は、本来緻密な構造の方が良好な特性が得られるものと考えるが、本研究の場合は多孔質になっている。

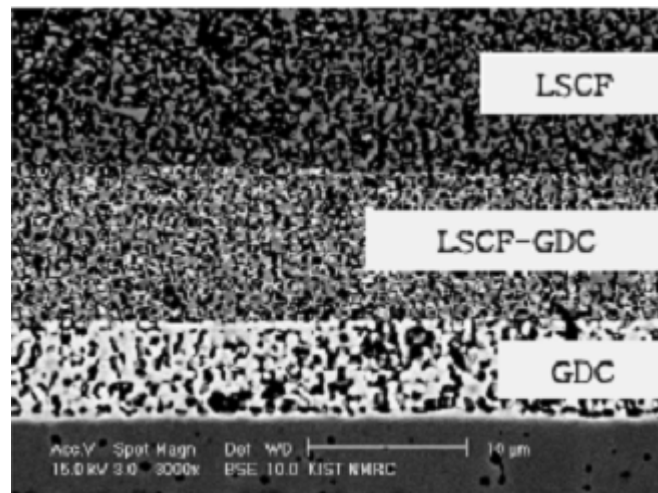


図4 LSCF 空気極を使用したセル断面の後方散乱電子による走査型電子顕微鏡観察像  
出典

(3) 【セッション】 B10 : Solid State Ionic Devices 6 – Nano Ionics  
(SOFC Fabrication and Performance)

【 Abs#1326 】 “Development of Novel SOFC's Comprising Thin-Film Nanostructured Electrolyte Layers”, (Abs#1326)

Forschungszentrum Jülich,) and

D. Stöver (Institute of Energy Research IEF-1

(概 要)

ユーリッヒ研究センター(ドイツ)は作動温度 750 、電圧 0.7V で出力密度 1.4W/cm<sup>2</sup> と優れた性能を示す平板型燃料極支持 SOFC を開発している。その SOFC セルは、 1.5mm 厚、20×20cm<sup>2</sup> の多孔質 YSZ/NiO 燃料極支持体、多孔質 YSZ/NiO 燃料極機能層、 5~10 ミクロン厚の緻密 8YSZ 電解質層、多孔質 LSM

又は LSCF 空気極で構成される。現在の課題は YSZ を緻密焼成するのに 1400 以上の温度を必要としているので、これをより低温化することである。そのため、ジルコニア・ナノ粒子を用いてコートする方法を検討した。まず、ナノ粒子を水に分散させ、スピコートした(約 85nm)。その後、ゾル前駆体をスピコートした。これを焼成すると、1,200 で緻密体が得られることが確認できた。今後は 1,000 での緻密化の検討を進める。

(所 感)

薄膜電解質セルの作製においては、構成材料間の微妙な熱膨張係数の違いにより発生する内部応力を極力抑制する必要がある。そのためには、焼成温度を可能な限り低減する必要がある。本研究では、高温での熱処理が必要な電解質の緻密化を、より低温で行うことを可能とする技術の開発を進めており、非常に興味深い。現状でも 1,200 の熱処理でセルが作製可能であり、更なる低温化に取り組んでいるとのこと、こちらの成果も期待したい。

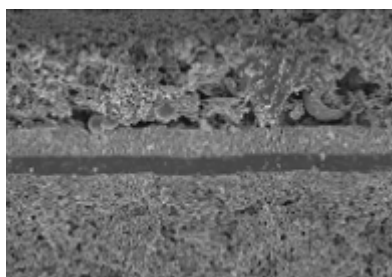


図 5 従来の電解質層を持った  
ユーリッヒの標準的な SOFC

出典

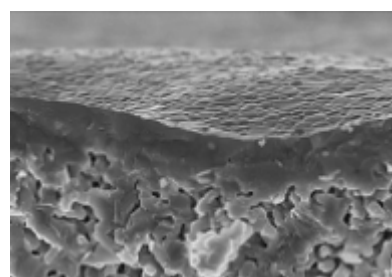


図 6 ナノ構造膜の緻密化により得られた  
新しい 8YSZ 電解質膜を用いた  
ハーフセルの断面(焼結温度 1300 )

出典

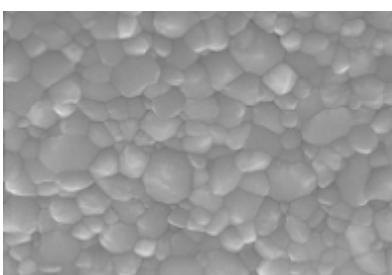


図 7 同様の電解質膜の表面(焼結温度 1200 )

出典

(4) 【セッション】 B10 : Solid State Ionic Devices 6 – Nano Ionics  
(SOFC Fabrication and Performance)

【 Abs#1330 】 “Fabrication and Characterization of Ni-Doped Ceria Anode-Supported Cells Using Lanthanum Gallate-Based Electrolyte”

【 Authors 】 H. Yoshida (The Kansai Electric Power Company, Inc.), M. Kawano (The Kansai Electric Power Co. Inc.), K. Hashino (The Kansai Electric Power Company, Inc.), T. Inagaki (The Kansai Electric Power Co. Inc.), H. Nagahara and H. Ijichi (Kanden Power-tech Company, Ltd.)

(概要)

ランタンガレート系電解質を用いたセルは良好な性能が得られることが知られている。しかし、電解質材料のコストが高いという課題がある。コスト低減の手段の一つとして電解質を薄膜化した燃料極支持型セルの採用が挙げられる。しかし、ランタンガレート系電解質は燃料極中の酸化ニッケルと反応して高抵抗相を生成するという報告例がある。共焼結時の酸化ニッケルとの反応を抑制するためには LDC を中間層として用いる方法があるが、中間層である LDC の酸化物イオン伝導性は高くない。そこで LDC (ランタン添加セリア) に代わる中間層を検討した。その結果、共焼結時の燃料極と電解質の反応を抑制することはできた。ただし、現状では作製方法が最適化されていないため、期待する開放電圧(OCV)は得られていない。

(所感)

作製方法の改良により燃料極と電解質の反応を抑制できたが、緻密な中間層を作製すること、燃料極の空隙率を向上させること等の工夫が必要である。現状のセル性能は電解質支持セルを下回っているが、電気抵抗損については電解質支持型セルより良好であるとの見通しが得られている。そのため、作製方法を工夫し、電解質支持型セルの性能を上回るものを開発することが期待される。

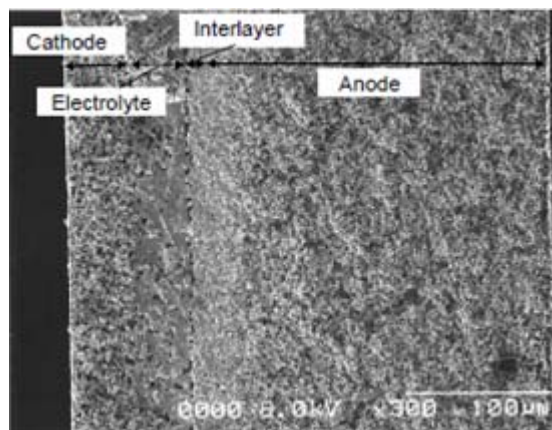


図8 LDC中間層を設けた燃料極支持型LSGM系セル断面の電子顕微鏡画像

出典

#### 4. 全体を通じた所感

作動温度の低温化(IT-SOFC)に関連する研究の発表が多かったように思われる。

- ・ 新規な高伝導性電解質である LSGM (ランタンガレート)、ScSZ (スカンジウム安定化ジルコニア) 他
- ・ YSZ 電解質の薄膜化による低抵抗化
- ・ 金属インターコネクタの使用と空気極側へのコーティング (耐 Cr 被毒)
- ・ 電極活性の向上 (材料選択、ナノ化・ナノ粒子分散、ミクロ構造改良、中間層の設置等)

新規な高伝導性電解質についても、例えば LSGM の電気泳動成膜 (EPD) やマグネトロンスパッタリングの適用等、更なる低温化・高性能化を目指した研究が始まっており、興味深い。

反応現象・機構の解明等に様々な手法・装置が適用されており、In-situ 測定の研究の重要性が増していると感じられた。

- ・ 3次元解析：FIB-SEM (収束イオンビーム加工を用いた走査型電子顕微鏡観察)、FIB-TEM (収束イオンビーム加工を用いた透過型電子顕微鏡観察)、FIB-SIMS (収束イオンビーム加工を用いた二次イオン質量分析)
- ・ XAS (表面吸着種)、XANES (価数評価) 他

#### 5. 謝辞

本報告をまとめるに際してご協力頂いた関西電力株式会社・研究開発室・エネルギー利用技術研究所の吉田洋之氏に、記して感謝の意を表します。

#### 出典

Reproduced by permission of ECS – The Electrochemical Society.

【Session】 B1 : Battery and Energy Technology Joint General Session (High Temperature Fuel Cells)

【Title】 “Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells” (Abs#483)

【Authors】 T. Sholklapper, M. Tucker, G. Lau, C. Jacobson (Lawrence Berkeley National Laboratory), L. De Jonghe (Lawrence Berkeley National Laboratory; University of California, Berkley) and S. Visco (Lawrence Berkeley National Laboratory)

<http://www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/214/0483.pdf>

【Session】 B10 : Solid State Ionic Devices 6 – Nano Ionics (SOFC Cathode Microstructural Effects)

【Title】 “Performance and Reliability Improvement of Planar-type SOFCs via the Optimization of Cathode Composition and Microstructure” (Abs#1314)

**【Authors】** J. Lee, H. Jung, H. Jung, H. Kim, J. Son, H. Lee and H. Song (Korea Institute of Science and Technology)

<http://www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/214/1314.pdf>

**【Session】** B10 : Solid State Ionic Devices 6 – Nano Ionics (SOFC Fabrication and Performance)

**【Title】** “Development of Novel SOFC's Comprising Thin-Film Nanostructured Electrolyte Layers”

**【Authors】** H. Buchkremer, T. Van Gestel (Forschungszentrum Jülich) and D. Stöver (Institute of Energy Research IEF-1)

<http://www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/214/1326.pdf>

**【Session】** B10 : Solid State Ionic Devices 6 – Nano Ionics (SOFC Fabrication and Performance)

**【Title】** “Fabrication and Characterization of Ni-Doped Ceria Anode-Supported Cells Using Lanthanum Gallate-Based Electrolyte”(Abs#1330)

**【Authors】** H. Yoshida (The Kansai Electric Power Company, Inc.), M. Kawano (The Kansai Electric Power Co. Inc.), K. Hashino (The Kansai Electric Power Company, Inc.), T. Inagaki (The Kansai Electric Power Co. Inc.), H. Nagahara and H. Ijichi (Kanden Power-tech Company, Ltd.)

<http://www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/214/1330.pdf>