

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360409

研究課題名（和文） ミクロチューブセル型燃料電池セルの性能向上と発電ユニット化

研究課題名（英文） Fabrication of Microtubular SOFC and Its Application for Power Unit

研究代表者

菊田 浩一（Kikuta Koichi）

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00214742

研究成果の概要（和文）：

ミクロチューブ型 SOFC の作製について、合成方法と微細構造制御の観点から詳細な検討を行った。この結果、サブミリから3ミリ程度の径を有するチューブ型、および、コーン型燃料電池の作製に成功した。水素を燃料とした場合には、 $0.7\text{W}/\text{cm}^2$ の出力密度の発電性能を確認できた。また、この微細チューブセルの燃料として、天然ガスの主成分であるメタンや液体であるエチルアルコールを用いた検討を行った。燃料極に一部銅を添加することによって、炭素析出を抑制した発電が可能であることを見出した。

研究成果の概要（英文）：

Fabrication of microtubular SOFCs is investigated from the view point of microstructure control. Microtubular SOFCs with a diameter from sub-millimeter to 3 millimeter are successfully prepared by the slurry dip coating. The maximum power density of $0.7\text{W}/\text{cm}^2$ was observed for H_2 fuel at 600°C . These tubular cells are also applied for the other fuels such as methane as a main component of natural gas and liquid ethanol. The formation of fibrous carbon deposited on the surface of anode can be suppressed by the addition of copper to anode components.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2012年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
総計	11,500,000	3,450,000	14,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：固体酸化物型燃料電池、低温作動、内部改質、ディップコーティング、触媒担持

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は、高効率に化学エネルギーを電気エネルギーに変換できる素子として実用化が進んでいる。現在の SOFC の利用はジルコニア系の材料を用いた平板型が主流であり、より低温での作動や多くの燃料に対応できるセルが必要である。すでに水素を燃料とした燃料電池だけでなく、都市ガスである天然ガスを用いた燃料電池にも SOFC が利用されるようになってきたが、作動温度は高い状態である。より高効率で、小型の燃料電池ユニットを作製するために必要な小型のセルに関して、我々は低温作動型の Gd ドープ CeO₂ を電解質として、従来の押し出し成型法ではなくスラリーコーティングのみで作製することを検討してきた。また、米国でのオイルシェール開発が盛んになっていることから、より多くの燃料に対応できるセルの開発において重要な課題、すなわち炭素析出や被毒を抑えた発電素子の開発も必要である。

2. 研究の目的

(1) ミクロチューブセルの作製については、用いる基材をはじめスラリーの最適化、コーティング条件などの検討を行い、サブミリから数ミリの直径を持つミクロチューブセルを効率的に作製する。さらに、内部のアノード層について他の金属酸化物を触媒として導入したり、カソード層を階層構造にするなどの検討を行う。

(2) 本研究の作製法の特色を生かして、これまで検討を行ってきたミクロチューブの作製だけでなく、従来法では作製しにくかったマイクロコーン型セルの作製と評価を進める。マイクロコーンセルは従来報告がなく、急速起動や停止などにおいて有利であると考えられる。こうして作製した、ミクロチューブ、及び、マイクロコーン型セルの接続をおこなって十分利用可能な直列化が可能であるかの評価を行う。

(3) 発電性能が良好であり、さらに燃料としてメタンガスなどを用いた場合の長時間の作動においても炭素析出の少ない発電が可能かどうかを評価する。触媒などを添加した場合には電極構造が大きく変化するため、特性の劣化をもたらすことも徐々に明らかとなっている。そこで、より詳しい検討により発電性能の向上のための検討を行う。

(4) 従来、主に水素を用いた評価を行ってきたが、さらに燃料については液体燃料の可能性について検討する必要がある。液体燃料を気化するユニットを作製して、エタノールを燃料とした場合の炭素析出の状態、さらに作動時の最適条件などについての検討を行い、問題点を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ミクロチューブセルの作製については、原料粒子からスラリーを調製して、微細な金属線にコーティングを繰り返すことによって調製を行った。この際に、多孔質構造を変化させるために米でんぷんなどの造孔剤の添加、カソード内における反応活性点である TPB(三相界面)を増加させるための粒子径を変化させた層との積層などを行った。これによって、従来とは異なる電極構造の作製を検討した。

(2) コーン型セルの作製は、円筒の端を加工した基材を利用してコーティングを行った。コーンタイプの場合には、焼成時の収縮により表面層に亀裂が生じる場合が多く、チューブセルとは異なり基材となるアノード層の予備焼成も行った。

(3) 低温作動型 SOFC とメタン燃料とを組み合わせることを考えて、アノード組成を変化させる検討を行った。アノードの NiO の一部を CuO に置き換えた組成を用いて、層構造と添加割合を変化させ、メタンガスを燃料として利用して発電性能を検討した。

従来の気体燃料は、発電に用いやすいが、運搬や保管の点では液体燃料に劣ると考えられるため、液体燃料の気化を利用した発電の検討を行った。具体的には、エチルアルコールを燃料として気化装置を新たに導入し、先のメタンで検討を行った SOFC に応用することで発電と炭素析出の検討などを行った。

4. 研究成果

(1) ミクロチューブセルの作製と構造制御

ミクロチューブセルの構造制御は、これまでの当研究室の手法によって、アノード支持型のセルを作製した。この場合に、積層を繰り返すことによって各層厚は、数十マイクロオーダーで調製可能であり再現性が良いことが確かめられた。最小のチューブセルの外径は約 500 ミクロンであり、これまでに作られたチューブ型 SOFC の中でも最小である。こうして作製した外径約 1 ミリの微細燃料電池の断面写真を図 1 に示した。このような微細セルについて、特に電極構造の最適化を行う必要があった。層厚が 200 ミクロン以上のアノード側では、特にガスの拡散が重要な因子であるが、電子伝導性の確保も必要である。このために、米でんぷんの添加により気孔率の増加と発電特性への影響を詳細に検討した結果、表 1 及び、表 2 に示すように気孔率が 40% 以上で良好な発電性能が得られることが明らかとなった。

さらに、反応活性点を増加させるために、カソード層を 2 重構造にする試みを行った。すなわち、カソードの電解質近傍に、より微細な粒子からなる層を形成して、素粒子層と微

細粒子層の厚さを変化させる試みである。層厚を 50 ミクロンとして、この相対膜厚を変化させて検討したところ、微粒層：粗粒層=10:40 とした場合に最も良い性能が得られることが確かめられ、二重層カソードが有効であることが分かった。

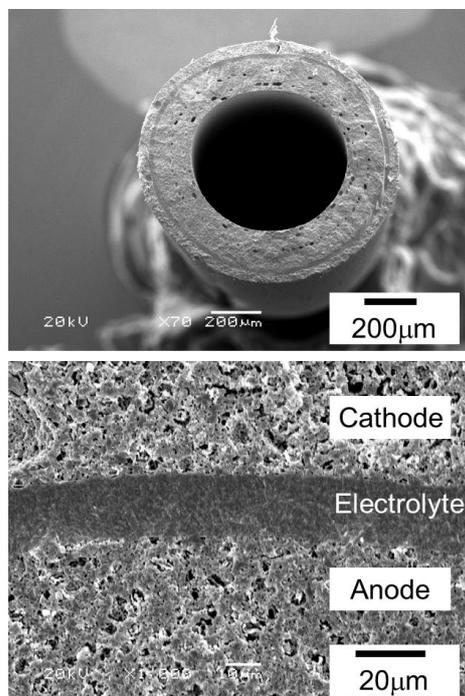


図 1 コーティングによって作製した微細チューブセルの断面 SEM 写真

表 1 造孔剤添加による気孔率変化 (Cell15 は造孔剤添加量を示す。)

Sample	Porosity before reduction (vol %)	Porosity after reduction (vol %)
Cell 0	14	26
Cell 5	24	34
Cell 10	34	43

表 2 造孔剤添加による発電性能の変化

Sample	Open circuit voltage (V)	Maximum Power density (mW/cm ²)
Cell 2.5	0.93	0.08
Cell 5	0.91	0.11
Cell 10	0.85	0.29

(2) コーン型セルの作製

コーン型セルについては、その測定に内部に管を挿入することも考慮して、外径を 3 ミリ程度まで増加させる必要があった。このために、従来と同様なプロセスではアノード層

の収縮が大きく上部の電解質層に亀裂が生じた。そこで、収縮を調整するための手法として、予備焼成の検討を行った。これによって、外径約 3 ミリのコーン形状を持つ三層積層体が作製できた。このコーン型の特徴として、一方の端が外部に固定されていないため自由に伸縮でき、熱衝撃性に優れることが期待できる。そこで、450–600℃のこのセルの発電測定範囲において、5 回の昇温、降温を繰り返したが、性能の劣化は観察されていない。このセルを多く集積することが可能となれば、安定な発電ができるのではないかと期待できる。

(3) 炭化水素燃料の低温作動型燃料電池への応用

① メタン燃料の低温作動型燃料電池への応用

メタンは都市ガスの主成分であり、すでに家庭用にも SOFC が利用されている。低温での SOFC の利用が可能となれば、起動、停止が容易になると同時に、材料への負荷が小さくなることから長寿命化が期待できる。本研究では、直接改質による内部アノード電極における炭素析出について検討を行った。

燃料極に通常の NiO-GDC 混合粉末を用いて発電を行うと、非常に激しい炭素析出が生じて内部電極を覆ってしまうことが確かめられた。これに対応するために、少量の CuO を 2 種類の方法でアノード層に添加した。一つは、アノードを従来通り作成した後に、その内側に CuO スラリーのコーティングによって析出させる方法である。もう一方は、スラリーの調製段階からアノード層全体に CuO を添加する方法である。特に、均一添加法において問題となったのは、CuO の添加がアノード層の焼結性を高めるために、通常の焼結ではアノード層が緻密になりすぎて、ガスの拡散を抑制してしまう点であった。条件を選択することによってこの問題を解決して均一添加セルの作製も可能となった。以上 2 種類の添加法それぞれのセルについて、直接メタンの導入を行い発電性能を評価したところ、明らかに均一添加が優れていた。図 2 に測定後のアノード内部での炭素析出の様子を示すが、無添加の場合にみられる非常に多くの繊維状炭素は、銅の添加で明らかに抑制されていた。また、発電性能を見ても、無添加の場合には、100 分以上で出力の低下が顕著になるが、X=0.05 添加試料では、8 時間作動後も安定な動作を確認できた。以上より、低温作動条件でもこの添加は有効であることが確かめられた。

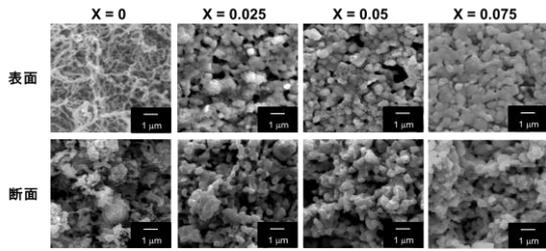


図2 CuO 添加によるメタン燃料での作動後のアノード内部の変化 (数値はNiO との相対割合) 添加量の増加とともに緻密化も進む。

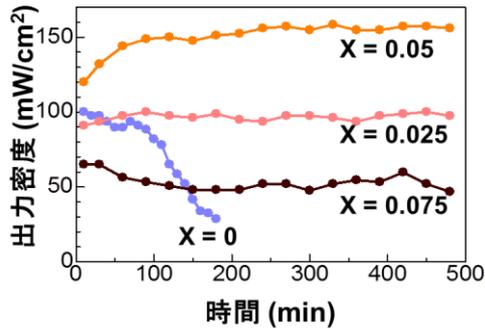


図3 CuO 添加の出力密度の時間変化に対する影響 (メタン燃料)

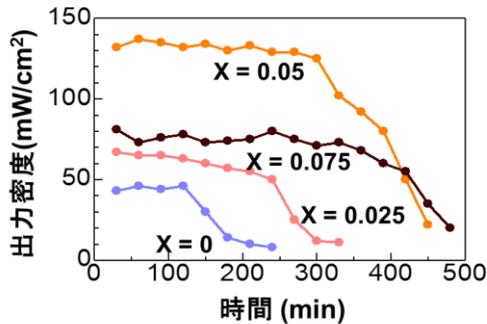


図4 CuO 添加の出力密度の時間変化に対する影響 (エチルアルコール燃料, $H_2O/EtOH=1$)

② エチルアルコール燃料の低温作動型燃料電池への応用

液体燃料の場合、これまでの気体燃料とは異なり気化のシステムが必要となりそのコントロールも少し複雑になる。本研究では、自作の気化装置を用いて、エチルアルコールと水の混合液体を一定温度に保持したのち、気体を流すことで燃料ガスとして利用する方法を用いた。すなわち、エチルアルコールの量は、水との相対割合、温度とガス流量によって変化している。

エチルアルコール燃料にも、メタン燃料で検討を行い最も良好な作動が確認できた5%CuO 添加アノードを有するセルを応用した。しかし、この場合にはメタンとは異なり、図4に示すように5%添加試料においても、5時間後には発電性能が低下する傾向がみられた。

このような性能劣化の原因がどこにあるのかを検討したところ、従来の炭素析出の他にも原因があることが確かめられた。すなわち、燃料と水の相対割合の影響である。水が少ないと炭素の析出が多く生じてしまい、一方で水が過剰になるとアノード内のニッケルが再酸化されてしまう。この2つの効果のため、電極性能が大きく低下してしまう結果につながった。これを改善するために、より厳密に水/燃料比を調節しておよそ1になるように調節したところ、図5のように長時間の作動においても比較的安定な出力が継続して得られた。Wenju らは、このような相対割合についての影響をモデル的に解析しているが、これに当てはめた場合、図6に示すように今回の結果は妥当であると考えられる。

(この場合、反応により生成した水も考慮すると、 $H_2O/EtOH=2.3$ となる。)

以上の結果より、液体燃料についても新たな触媒を用いたアノード層の利用によって、安定な発電を行うことが可能であり、その場合には、電極層の劣化を抑制するために燃料水比の調節が不可欠であることも確認できた。

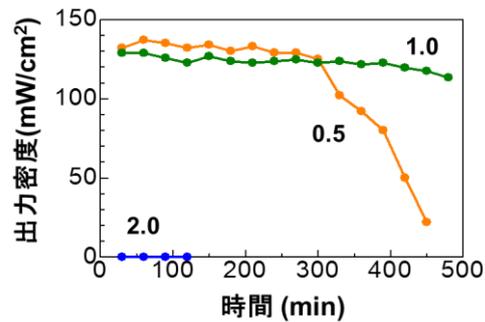
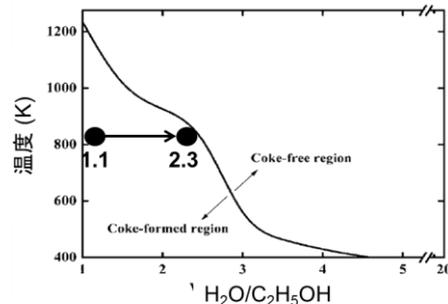


図5 CuO 添加の出力密度の時間変化に対する影響 (エチルアルコール燃料)



Wenju W et al., Int. J. Energy Res., 32, 1432-1443 (2008)

図6 燃料中の水の相対割合と炭素析出との関連。2.3が今回の水/燃料比1に対応

(4)セルのユニット化

微細セルの作製と発電性能は確認できたが、高い電圧を利用するには必要な直列化が不可欠である。微細チューセルの集積化は、そのサイズのため容易ではないが、プロトタイプとしてSUSをコネクタとして加工を行い、約1ミリ径のマイクロチューセルを集積化する検討を行った。この場合の配置は、計画書に記載の構造をもとに行っている。図7のように最大並列に12本、直列に2段、合計24本までの作製を行った。燃料には、水素を用いて予備の評価を行った。

この集積化によって以下の点が明らかとなった。①熱膨張の影響が大きく高温では発電が不安定になり測定ができなく傾向があり、直列化したセルスタック全体を如何に保持するかを検討する必要がある。②微細セルの直列化において最も大きな課題は接続による抵抗の増加であり、今回は測定温度が低いことも影響し、出力密度は約1/10まで低下した。③コネクタ材料として用いたSUSは、クロム含有フェライト系材料であるが、変質を防ぐ必要がありさらに検討が必要である。

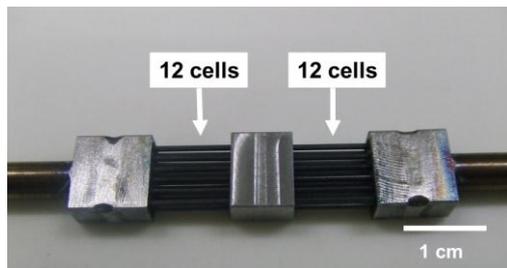


図7 単セル12x2段を集積化したユニット

(5)まとめと課題

本研究課題の遂行によって、微細チューブ・コーンセルの作製が数百ミクロンの外径から可能となった。今後、この手法を用いてチューブだけでなく、より複雑な形状を有するセルの作製にも応用できるものと考えられる。その際に、これまでのインターコネクタではなく、よりシンプルで電子導電性の良好な低抵抗接続が可能となれば、さらに有効性が増すものと考えられる。

今回は、アノードにCuOの添加を行って良好な結果を得ることができたが、さらに直接改質型に適した触媒の探索を行うことで、低温での多くの燃料への対応が可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

① S. Ayabe, N. Yashiro, K. Kikuta, Application of dispenser printing for the preparation of a SOFC cathode with

controlled microstructure, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 査読有 32, 4279-4286 (2012)

② N. Yashiro, T. Usui, K. Kikuta Application of thin intermediate cathode layer prepared by inkjet printing for SOFC, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 査読有 30, 2093-2098 (2010)

③ T. Usui, Y. Ito, K. Kikuta Fabrication and characterization of LSCF-GDC/GDC/NiO-GDC microtubular SOFCs prepared by multi-dip coating., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有 118, 564-567 (2010)

[学会発表] (計 10件)

①安江健太、古橋昌紘、大槻主税、菊田浩一、マイクロコーン型固体酸化物型燃料電池(SOFC)の作製と評価

日本セラミックス協会 2013年年会

2013年3月18日 東京工業大学

② 小長井直哉、大槻主税、菊田浩一、メタンを燃料とした低温作動型固体酸化物型燃料電池の作製、日本セラミックス協会第51回セラミックス基礎科学討論会

2013年1月9日 仙台国際センター

③ 小長井直哉、竹内雄基、大槻主税、菊田浩一、メタンを燃料とした低温作動型固体酸化物燃料電池の作製、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム

2012年9月20日 名古屋大学

④ 安江健太、古橋昌紘、大槻主税、菊田浩一、マイクロコーン型固体酸化物型燃料電池の作製と評価、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム

2012年9月20日 名古屋大学

⑤ K. Kikuta, N. Yashiro, S. Ayabe Fabrication of cathode layer by non-contact printing process The American Ceramic Society, 36th ICCPS, Daytona Beach, FL, USA

2012年1月27日

⑥ 小長井直哉、竹内雄基、大槻主税、菊田浩一、メタンを燃料とした低温作動SOFCの発電性能の評価、日本セラミックス協会、東海支部学術研究発表会、名古屋工業大学(名古屋)、2011年12月3日

⑦菊田浩一、八代尚樹、綾部峻 固体酸化物型燃料電池作製への非接触印刷法の利用、日本セラミックス協会 秋季シンポジウム、北海道大学(北海道)

2011年9月8日

⑧古橋昌紘、八代尚樹、菊田浩一 インクジェットを用いた固体酸化物型燃料電池カソードの作製と評価、平成22年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名城大学天白キャンパス、名古屋

2010年12月18日

⑨S. Ayabe, N. Yashiro, K. Kikuta
Application of Dispenser Printing to
Prepare Cathode Layer for SOFC
3rd International Congress on Ceramics
Grand Cube, Osaka

2010年11月14日～18日

⑩Y. Takeuchi, T. Usui, K. Kikuta
Co-firing and Characterization of
Microtubular NiO-GDC/GDC/LSM-GDC
SOFC

3rd international Congress on Ceramics
Grand Cube, Osaka

2010年11月14日～18日

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊田 浩一 (Kikuta Koichi)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00214742

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし