

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301  
研究種目：基盤研究(A) (一般)  
研究期間：2014～2016  
課題番号：26249103  
研究課題名(和文) 積層型マイクロSOFCの原理実証と高出力化

研究課題名(英文) Development of layered micro-SOFCs

研究代表者

高村 仁 (TAKAMURA, HITOSHI)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：30250715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 26,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、種々の燃料電池中で最高の発電効率を示す固体酸化物形燃料電池(SOFC)のさらなる小型化と高出力化を目指して、積層型マイクロSOFCの開発を行った。割れ等の欠陥がなく理論開回路起電力を得る積層体の作製に成功し、さらに電解質と共焼結が可能な難焼結性カソードの開発を行った。乾燥希釈水素と空気を供給した場合の発電特性として、900℃において6.7 mAの最大電流と2.17 mWの最大電力が得られた。内部の有効電極面積、また、試料端面の実行面積で最大電力を除いた最大電力密度は各々約28 mW/cm<sup>2</sup>、AMPDIは約121 mW/cm<sup>2</sup>となった。また、LSMへのY置換が難焼結化に有効であった。

研究成果の概要(英文)：A layered micro-SOFC was fabricated and its electrochemical properties including maximum power density were evaluated. The layered micro-SOFC without defects such as mechanical cracks was successfully prepared. It showed a theoretical EMF at elevated temperatures. Cathode materials, which is compatible with an electrolyte material and enables co-sintering, were also developed. The optimized cell showed a maximum current of 6.7 mA and a maximum power of 2.17 mW. The maximum power was converted to a maximum power density of 28 mW/cm<sup>2</sup> and an apparent maximum power density of 121 mW/cm<sup>2</sup> by using an internal effective electrode area size and an edge area size, respectively. As a new cathode material for co-sintering, Y-doped LSMs were found to be promising.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：固体酸化物形燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

現在、我が国のエネルギー需給バランスは原子力発電所の停止に伴い逼迫した状況下であり、同時に、炭素排出量抑制というミッションも課されている。その中で、燃料電池は高効率な分散電源として重要な役割を担い、エネファーム type S として商用化された 700 W 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、定格 46.5%LHV の優れた発電効率を示す。しかし、サイズ、コスト、耐久性などに課題があり、さらに応用範囲を拡大するためにも小型、高効率、堅牢、安価な SOFC の実現が期待されている。そのためには、新たな構造の SOFC 並びにその構造に適した材料、特に正極 (カソード) 材料の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、限られた体積に発電セルを高密度集積した新たなマイクロ SOFC を提案し、その原理実証と高出力化に取り組む。多くの電子機器に利用されている積層型セラミックスキャパシタ (Multi-Layered Ceramics Capacitor; MLCC) では高誘電率材料と櫛形電極板を多層に重ねた構造を有し、限られた体積で極めて高い電気容量、例えば、0603 サイズ (0.6 mm×0.3 mm) で 0.1  $\mu$ F を実現している。本研究では、MLCC の高誘電率材料を固体電解質材料に、緻密な金属電極板を多孔質櫛形電極層に置き換えた積層型マイクロ SOFC を開発する。この実現のためには材料プロセッシングと新規材料開発に加えて、微小空間における物質輸送と電気化学反応の理解という学術的課題がある。すなわち、積層型マイクロ SOFC は緻密電解質層と、発電に必要なガス (空気・燃料) を供給・排出する適度な厚みを有する多孔質電極層が交互に積層された構造体であり、その微小空間内での電気化学反応を最適化する必要がある。

具体的には、1 層から数層の発電セルを含む積層型 SOFC において 600~900 の空気-水素雰囲気下で発電と電極反応の解析を行い高出力化の指針を得る。また、積層型マイクロ SOFC では緻密電解質層と多孔質電極層を同時焼結する。そこで、1300 で焼結・相互拡散しない難焼結性の混合導電性電極材料を開発する。

### 3. 研究の方法

積層マイクロ SOFC はテープキャスト法により作製された。まず固体電解質となる 8 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  (8YSZ) の粉末をバインダー、可塑剤等と混練しスラリー化し、ドクターブレードによりフィルム上にテープキャストした。続いて、製版マスクを用いて固体電解質シート上に多孔質電極層となる貴金属サーメットを印刷し、それらを積層、熱圧着し、4 mm 角程度のチップに切断した。得られたチップは 1300~1350 で焼結された。

続いて発電試験を行うための治具を作製した。16 mm のマシナブルセラミックスを用いてチップ状の試料を固定できるパーツを切り出し、ガラスペーストを用いてチップ状試料をマシナブルセラミックス内部に縦に配置した。真空脱泡装置を用いてガラスペースト中の空気を除去しチップ状試料とマシナブルセラミックスの密着性を上げた後、150 で 1 時間、850 で 1 時間熱処理し、測定セルを得た。発電試験装置の模式図を図 1 に示す。まず、20 sccm の He 雰囲気中で 900 まで昇温し、試料の燃料極 (アノード) 側を石英管と同径の Pyrex® ガラスのリングによりシールした。燃料極側のガス組成は四重極型ガス質量分析器 (Peiffer Vacuum; QMG-422) でモニタリングし、シールが完了して空気のリークが約 300 ppm 以下であることを確認した。十分な He パージ後、アノード側には Ar-5%  $H_2$  を 100 sccm、カソード側には空気 200 sccm を供給し、発電特性を測定した。一部の測定ではアノード側を加湿した。測定はポテンショガルバノスタット (Solartron; SI1287) を用いて、まず 50 秒間開回路電圧 (OCV) を測定した後、0 mA~10 mA まで 0.025 mA のステップで電流値を変化させ、電圧降下を 5 秒間モニタリングした。測定は 900 から 100 毎に温度を下げて 600 まで行った。測定機器は Corr Ware (Scribner Associates Inc.) により制御された。

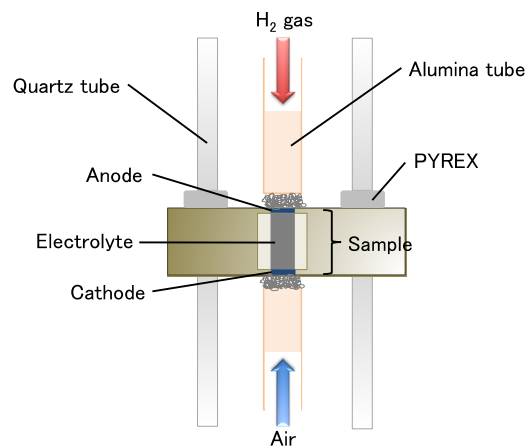


図 1: 発電試験の模式図

電極特性は 2 端子ならびに 3 端子構成の複素インピーダンス法により解析された。また、電極のガス拡散現象の評価には限界電流測定法が用いられた。この測定ではジルコニア式酸素ポンプにより酸素分圧を  $1.49 \times 10^{-3}$  atm から  $4.02 \times 10^{-3}$  atm の範囲で制御し、セルに 0~0.6 V の直流電圧を印加した。これらの測定は発電試験と同じ温度範囲で実施された。

難焼結性カソードの探索は Pechini 法により行われ、Ti 置換  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$  (LSCF)、Y ならびに Co 置換  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$  (LSM) を中心に実施した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 発電特性の評価

電極層2枚と8YSZ電解質1枚がセットになった試料の発電特性を図2に示す。開回路電圧(OCV)は全ての測定温度において約1.2Vであり、理論起電力に近い値となった。これはクラックや孔などによるガスリークがほぼ無視できることを示している。今回、発電に用いたセルでは約6.7mAの電流を集電でき、最大電力は900において2.17mWであった。

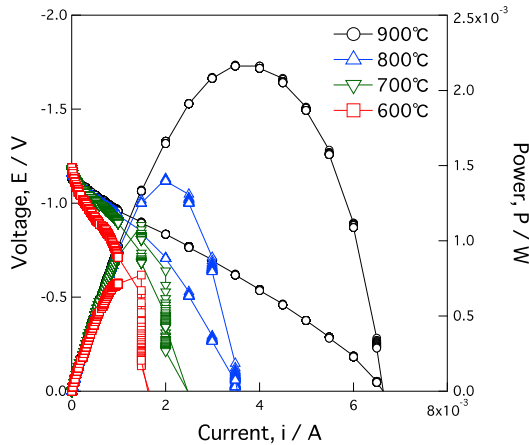


図2: 600~900 の発電特性

図3には試料内部の有効電極面積で規格化した最大電力密度(Maximum Power Density; MPD)と端面の面積(1.68 mm<sup>2</sup>)で規格化した見掛けの最大電力密度(Apparent Maximum Power Density; AMPD)の温度依存性を示す。AMPDは実質的な電極面積であるため重要な値である。900においてMPDは約28 mW/cm<sup>2</sup>、AMPDは約121 mW/cm<sup>2</sup>となった。

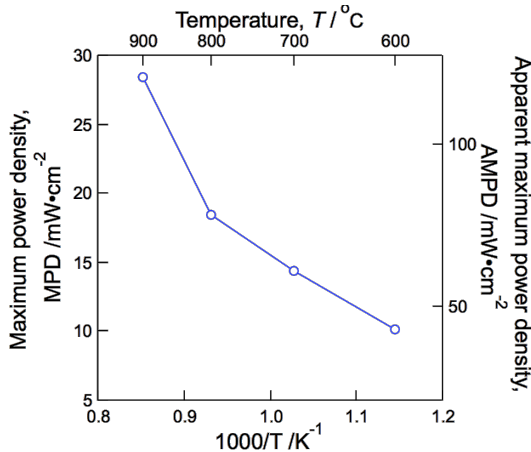


図3: 600~900 での電力密度

##### (2) 電極反応の解析

セルの抵抗成分、特に電極反応に関わる抵抗成分を分離するために複素インピーダンス測定を実施した。全温度範囲のNyquistプロットにおいて2つの明瞭な円弧が観測され、R-CPEの等価回路を仮定してフィッティングを行った。10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup>Fの容量成分を示す

のは電極-電解質間の反応抵抗(R<sub>1</sub>)、10<sup>-3</sup>Fの容量成分はガス拡散抵抗(R<sub>2</sub>)と同定し、各成分の抵抗値の温度依存性を図4に示す。図には電極層4枚と8YSZ電解質3枚がセットになった試料もあわせて示す。

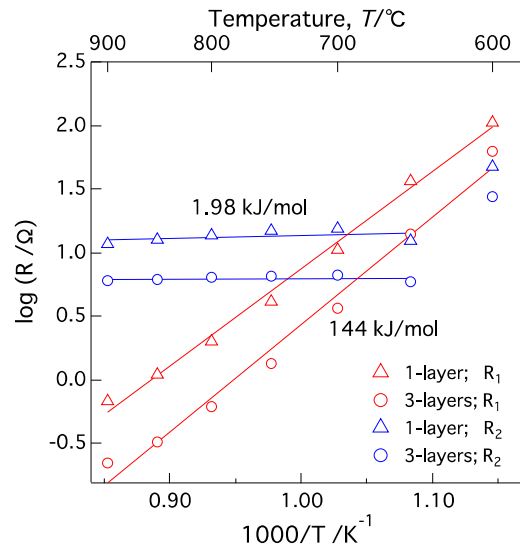


図4: 抵抗成分の温度依存性

図より、電極-電解質間の反応抵抗(R<sub>1</sub>)は活性化エネルギーが144 kJ/molと大きく、700以下の低温側で、一方、ガス拡散抵抗(R<sub>2</sub>)は活性化エネルギーが1.98 kJ/molと小さく700以上の高温側で発電特性を支配する要因となることがわかる。また、多層化による抵抗低減の効果も確認される。ガス拡散抵抗を定量化するために限界電流測定を行った。図5に酸素分圧と限界電流の関係を示す。良い直線関係が得られ、ガス拡散係数は8.96 × 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/sと算出された。また、3端子法インピーダンス測定からアノード側のガス拡散抵抗がより大きいことが示唆された。

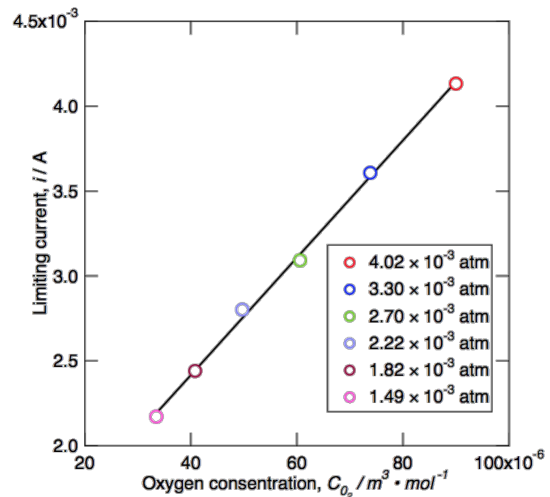


図5: 限界電流によるガス拡散係数の見積り

##### (3) 難焼結性カソードの開発

ガス拡散抵抗の低減が積層型マイクロSOFCの高性能化には最も有効と考えられるが、その実現のためには電解質との共焼結の際に緻密化しない電極、特にカソードを開発

する必要がある。本研究では、既存の酸化物系カソード材料の難焼結性を試みた。このカソード材料に求められる特性としては、高い電気伝導度や電解質との化学的かつ熱膨張係数の両立性に加えて、1300 の高温焼成下において疎な微細組織を保持できる難焼結性が特に重要である。一般に、酸化物の融点を上昇させ、焼結性を低下させる方法としては、ホスト材料への高融点酸化物の添加や置換等が挙げられる。本研究では LSCF の (Co, Fe) サイトへの置換元素として Ti、LSM の La サイトへの置換元素として Y を選択した。TiO<sub>2</sub> は融点が 1850 と高いのに加え、Ti は Co および Fe とイオン半径が近いことから置換が容易であると考えられる。一方 Y 置換に関しては、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点が 2410 と極めて高く、Y が La と同じ三価をとることから、電気的特性を損なうことなく焼結性の低下が可能であると考えられる。また、La 系正極材料を YSZ 電解質と共焼成した際に、界面における絶縁層 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の形成が報告されているが、これを避けられることも Y 置換の利点である。Ti 置換 LSCF は組成最適化により 1300 の焼結においても 65~75% の相対密度を維持したが、電気伝導度が一般的なカソード材料よりも二桁ほど低くその改善が課題となった。Ti 添加の最適化には PLD や ALD による TiO<sub>2</sub> コーティングも検討した。以下、Y 置換 LSM (Y<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3-δ</sub>; YSM64)、Y 置換および Co 置換 LSM (Y<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>; YSCM6428) について述べる。

図 6 に YSM64 と YSCM6428 の相対密度と焼結温度の関係を示す。YSM64 よりも YSCM6428 の方が相対密度が低く、Co 置換による焼結性の低下が示された。これら試料の電気伝導度は直流 4 端子法により測定され、YSCM6428 の電気伝導度の温度依存性を図 7 に示す。同程度の相対密度を有する YSM64 と YSCM6428 を比較した場合、YSCM6428 の電気伝導度は YSM64 と同等かそれ以上 (900 で 100 S/cm 程度) となり Co 置換の有効性が確認された。

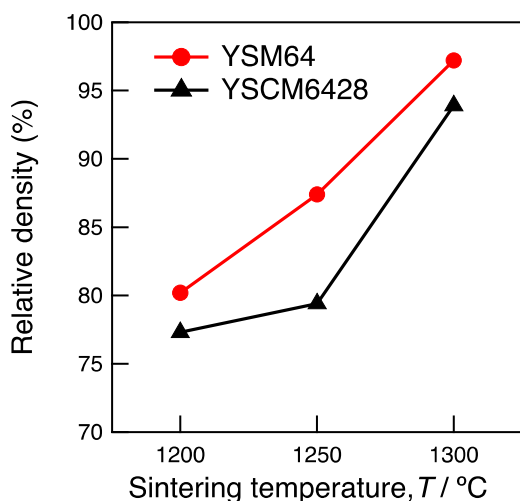


図 6: YSM64 と YSCM6428 の相対密度

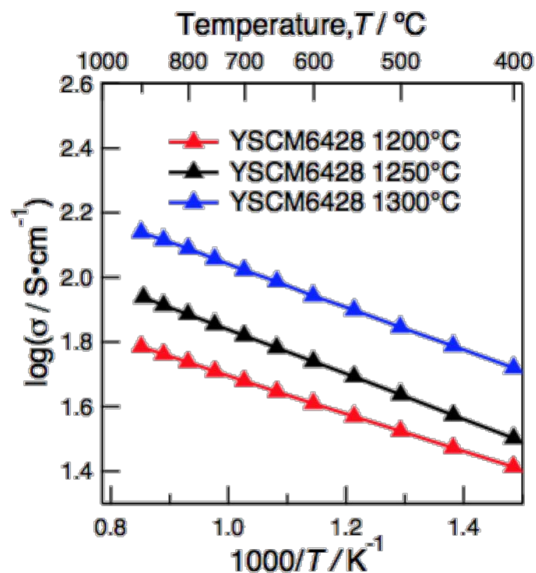


図 7: YSCM64 の電気伝導度の温度依存性

ここで YSM64 および YSCM6428 における相対密度と電気伝導度の関係について考察する。電気伝導度と相対密度には Archie の式 ( $\sigma = \sigma_0 \times R^a$ ) が成立する。ここで  $\sigma_0$  は完全な緻密体の電気伝導度、 $\sigma$  は電気伝導度の測定値、 $R$  は相対密度、 $a$  は定数である。各温度で焼結された YSM64、YSCM6428 および LSM82 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>) の、900 での電気伝導度 ( $\sigma_{900}$ ) と相対密度 ( $R$ ) の関係を図 8 に示す。YSM64 の  $\sigma_0$  は 123.3 S/cm となるのに対し、YSCM6428 のそれは 176.8 S/cm と約 50 S/cm 程高く、電気伝導度に関しては YSCM6428 の方が優れている。一方、 $a$  に関しては、YSM64 が 2.4、YSCM6428 が 3.7 と YSZ 等の報告値と同程度の値となった。 $a$  が小さい程、電気伝導度の相対密度依存性は小さいため、この観点からは YSM64 の方が電極に適している。

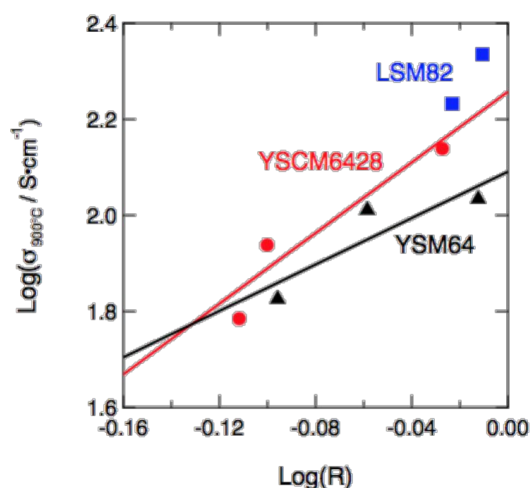


図 8: 相対密度と電気伝導度の相関

次に、相対密度が 80% の場合の電気伝導度を近似直線から求めた。難焼結性カソードには、相対密度が 80% 以下となる難焼結性と、100 S/cm 以上の高い電気伝導度の両立が求められるため、相対密度 80% での電気伝導度を概

算することは電極としての適性を評価する上で有用である。その値は YSM64 において 71.9 S/cm、YSCM6428 において 77.8 S/cm と算出され、YSCM6428 の方が難焼結性カソードとして適している。しかし、 $R=0.8$  において目標とする 100 S/cm には到達していないため、実際に使用するにはさらなる電気的特性の向上が必要である。

#### 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 5 件)

A. Ishii, K. Kobayashi, I. Oikawa, A. Kamegawa, M. Imura, T. Kanai, H. Takamura, Low-temperature preparation of rutile-type  $TiO_2$  thin films for optical coatings by aluminum doping, Appl Surf Sci, 412 巻, 2017 年, 223-229, 査読有  
DOI:10.1016/j.apsusc.2017.03.253

T. Mezaki, Y. Kuronuma, I. Oikawa, A. Kamegawa, H. Takamura, Li-Ion Conductivity and Phase Stability of Ca-Doped  $LiBH_4$  under High Pressure, Inorg. Chem., 55 巻, 2016 年, 10484-10489, 査読有  
DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b01678

A. Takano, I. Oikawa, A. Kamegawa, H. Takamura, Enhancement of the lithium-ion conductivity of  $LiBH_4$  by hydration, Solid State Ionics, 285 巻, 2016 年, 47-50, 査読有  
DOI:10.1016/j.ssi.2015.06.004

I. Oikawa, H. Takamura, Correlation among Oxygen Vacancies, Protonic Defects, and the Acceptor Dopant in Sc-Doped  $BaZrO_3$  Studied by 45Sc Nuclear Magnetic Resonance, Chem. Mater., 27 巻, 2015 年, 6660-6667, 査読有  
DOI:10.1021/acs.chemmater.5b02441

A. Ishii, Y. Nakamura, I. Oikawa, A. Kamegawa, H. Takamura, Low-temperature preparation of high-n  $TiO_2$  thin film on glass by pulsed laser deposition, Appl Surf Sci, 347 巻, 2015 年, 528-834, 査読有  
DOI:10.1016/j.apsusc.2015.04.125

[学会発表](計 14 件)

戸村 勇登、及川 格、高村 仁, Bi-Sr-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の欠陥平衡と高温電気伝導特性, 第 42 回固体イオニクス討論会, 2016 年 12 月 5 日, 名古屋国際会議場 (名古屋)

J. Tomita, H. Takamura, Oxygen Storage and Transport Properties of  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Based Oxides, Materials Science & Technology 2016, 2016 年 10 月 25 日, Salt Lake City, Utah (USA)

Y. Hayamizu, I. Oikawa, H. Takamura, Surface Modification of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  By Using Atomic Layer Deposition, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, 2016 年 10 月 4 日, Honolulu, Hawaii (USA)

H. Takamura, Ceria-Based Mixed Conductors for Gas Separation and Storage, Rare Earths 2016, 2016 年 6 月 6 日, 北海道大学 (札幌)

H. Takamura, Oxygen and carbon dioxide separation membranes based on mixed conductors, Composites at Lake Louise 2015, 2015 年 11 月 11 日, Lake Louise (Canada)

[図書](計 1 件)

H. Takamura (17 章担当), Woodhead Publishing, Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production, ISBN9781782422273, 2015, 519-541.

[その他]

ホームページ等

固体酸化物形燃料電池の低温作動化

<http://ceram.material.tohoku.ac.jp/takamura/node/3>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

高村 仁 (TAKAMURA, HITOSHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30250715

##### (2) 研究分担者

亀川 厚則 (KAMEGAWA, ATSUNORI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 90292242  
及川 格 (OIKAWA, ITARU)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 40733134