

特集

燃料電池

高温固体電解質型燃料電池に関する基礎研究

Fundamental Studies on the High Temperature Solid Oxide Electrolyte Type Fuel Cells

竹原 善一郎*

Zen-ichiro Takehara

1. はじめに

燃料電池は、燃料と空気との反応で得られる化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置で、その単電池は、

還元剤 (燃料) | 電子導体 (負極・アノード) |

イオン導体 (電解質) | 電子導体

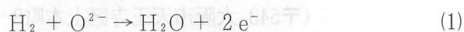
(正極・カソード) | 酸化剤 (空気)

の形式をとり、負極で燃料が酸化され、正極で空気中の酸素が還元され、外部回路に電子、すなわち電流を流すことができる。燃料には、天然ガス、石炭ガス、ナフサ、メタノールなどを改質して得た水素や一酸化炭素を用いる。従って、水素や一酸化炭素の燃焼によって生ずるはずのエネルギー（ギブスの自由エネルギー変化）を電気エネルギーとして取り出すことが可能である。実際には、電池を作動させるときに生ずる反応抵抗や電池の中での、電子やイオンの移動に伴うオーム抵抗のため、単電池の電圧は1V以下で、燃焼時の熱エネルギー（エンタルピー変化）に対する発電効率は40～60%程度である。実用燃料電池は、電子導体のインターコネクターを介して単電池を多数個直列に接続し、数100Vの直流電圧を発生させる構造になっている。

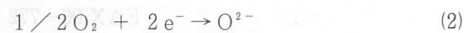
燃料電池を高温で作動させると、白金などの高価な触媒を用いなくても電池を作動させることができ、また燃料の電池内での改質も可能で、発電効率が50%以上となる。排熱温度も高くなり、排熱の有効利用が可能となる。そこで、 Li_2CO_3 と K_2CO_3 の混合熔融塩を LiAlO_2 マトリックス中に含浸させた電解質を用い、650℃程度の温度で作動させる溶融炭酸塩型の電池が研究されている。

さらに高性能を期待して、酸化物イオン導性固体電解質を用いる燃料電池開発のための基礎研究が進め

られている。電池構成材料がすべて固体で、液体部分がないため、取扱いが容易となり、高温での発電が可能で、高温排熱が有効に利用できる。現在、イットリウムなどで安定化したジルコニア ($\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$) を電解質に、ニッケルと電解質とからなる多孔質サーメットを負極に、ランタンマンガン酸 (LaMnO_3) を正極に用いる単電池を、ランタンクロメート (LaCrO_3) インターコネクターで接続した電池が試作されている。これら材料は高い電池性能を示すには十分でなく、更なる改良が必要である。円筒型と平板型が試作され、1000℃程度の温度で発電する。円筒型は単電池を直列に接続し、円筒の外部に還元性の燃料を通すことにより、それら組電池がニッケルフェルトで接続できるので、長期運転に対して安定に作動させることが可能だが、その製作は非常にむずかしい。平板型は単電池をインターコネクターにより重ねていく構造で製作は容易であるが、電極、電解質、インターコネクターの僅かな熱膨張係数の違いによって破損する危険性がある。特に、電解質にひびが入ると、燃料と空気とが混合し、爆発の危険性がある。現在開発されている電解質は O^{2-} イオン導性固体電解質で、電池の中での反応は、負極で



正極で



の反応が進み、電解質中を O^{2-} イオンが移動し、負極で水が生成し、外部回路に電子を流すことができる。

現在、長期間安定に作動し、しかも大電流を流しても分極の小さい電池は試作されていない状態で、電池構成材料である、電解質、正極、負極、インターコネクターの材料開発のための基礎研究が重要な課題となっている。新材料を見出だしていくことと、それらを好ましい形状に作成する方法を見出だしていくことは重要である。

電池を作動させた時、理論的に得られる電気エネルギー

* 京都大学工学部工業化学教室教授

〒606 京都市左京区吉田本町

ギーと実際に得られる電気エネルギーとの差は、両極での反応の遅れにより生ずる過電圧と電極や電解質中を電子やイオンが移動するために生ずるオーム損による。固体中のイオンの拡散定数は液体に比較して小さく、厚さを薄くすることにより抵抗を低減させ、その部分での発熱によるエネルギー損を小さくしなければならない。一方、薄くて、緻密で丈夫な電解質の作製は非常にむずかしい。

著者の研究室では、これらを解決するために、電池の中での温度分布や応力分布がどのように変化するか、さらには、安定でエネルギー損としての排熱を有効に利用するにはどのような構造の電池が好ましいかを工学的な立場から検討を進めている。また、薄くて緻密な電解質を作製する新しい方法を開発し、その方法を用いた固体電解質型電池の製作についても研究中である。以下にこれらの研究の一端を紹介する。

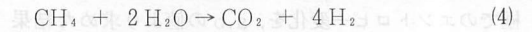
2. 固体電解質型燃料電池中での温度および応力分布

電池の中での化学反応によって得られる電気エネルギーはギブスのエネルギー変化 ($-\Delta G$) であり、燃焼反応によって得られるエネルギーはエンタルピー変化 ($-\Delta H$) であるため、電池が発電した時には、その差に相当する熱 ($-T\Delta S$, ΔS はエントロピー変

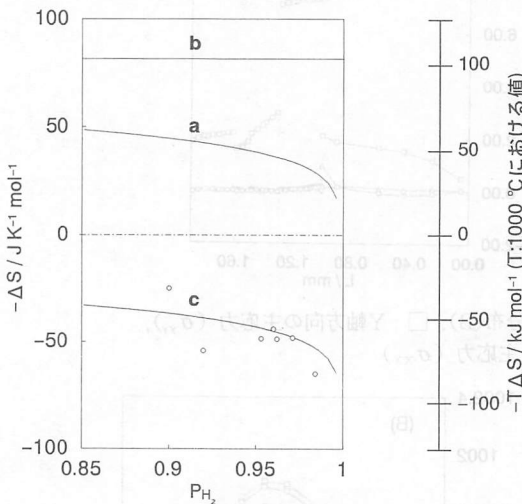
化) が理論的に発生し、高温になるほど排熱量が大きくなる。

$$-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S \quad (3)$$

1000°Cでは、1モルの水素の消費に対して、 $-\Delta H = 250$ kJ, 0.7気圧の水素と0.3気圧の水蒸気を含む負極気体と0.2気圧の酸素と0.8気圧の窒素を含む正極気体とを反応させた場合、 $-\Delta G = 178$ kJ となり、理論的なエネルギー変換効率は71.2% ($=\Delta G / \Delta H \times 100$) となる。72 kJの発熱があり、これを吸熱反応である

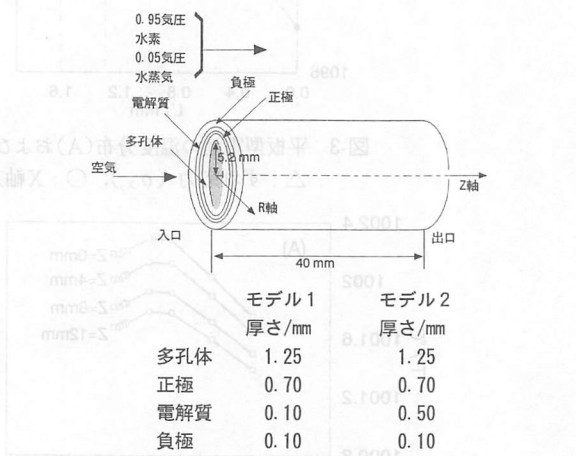
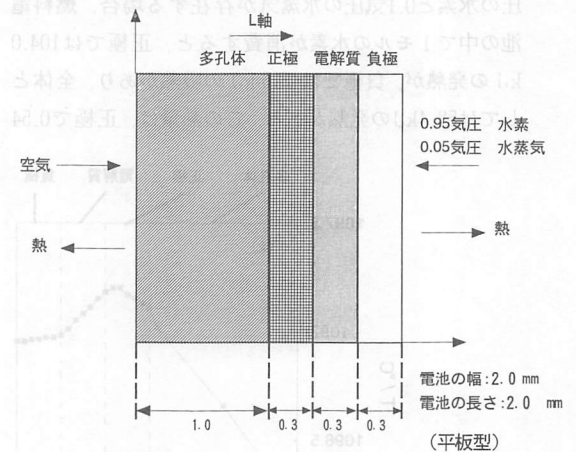


に用いると、エネルギー変換効率は90.8%に向上する。 $-\Delta G$ の値は、水素、酸素および生成する水蒸気の分圧によって変化するので、 $-T\Delta S$ による発熱量も変わる。また、この発熱は負極と正極の反応に分配され、それぞれの極でのゼーベック係数の測定から知ることができる¹⁾。図-1に、ゼーベック係数から測定した、



a: 電池反応に対する値 b: 正極に1気圧の空気を送った場合に対する値(実測値) c: 負極に1気圧の水素と水蒸気の混合気体を送った場合に対する値 (○は実測値)

図-1 固体電解質燃料電池各極での1モルH₂の消費に対するエントロピー変化と1000°Cにおける発熱量



	モデル1	モデル2
	厚さ/mm	厚さ/mm
多孔体	1.25	1.25
正極	0.70	0.70
電解質	0.10	0.50
負極	0.10	0.10

(円筒型)

図-2 固体電解質型燃料電池のモデル図

電解質に 8 mol%の Y_2O_3 を含む ZrO_2 焼結体を用いた場合のそれぞれの極での反応(1)および(2)に対するエントロピー変化を示す²⁾。

図中の a は熱力学的数値より計算した



の反応に対するエントロピー変化を示す。b は 0.21 気圧の酸素を含む空気を正極に送った場合の正極でのエントロピー変化の実測値を、c は水素と水蒸気を種々の分圧比で含む 1 気圧の気体を負極に送った場合の負極でのエントロピー変化を、a, b の値より求めた結果を示し、図中の○はゼーベック係数より求めた実測値を示す。これより、実測値は c の理論曲線を満足することがわかる。図中には電池の中で反応(5)が進んだ場合のそれぞれの極での 1000°C でのエントロピー変化による発熱量も併せて示す。

正極室には、0.21 気圧の酸素が、負極室には、0.9 気圧の水素と 0.1 気圧の水蒸気が存在する場合、燃料電池の中で 1 モルの水素が消費すると、正極では 104.0 kJ の発熱が、負極では 45.6 kJ の吸熱があり、全体としては 58.4 kJ の発熱がある。この熱量は、正極で 0.54

V の分極が、負極で 0.24 V の分極の低減がある場合の熱量に相当する。この場合反応(5)の発熱量から計算される電池の電圧は 1.29V となり、実電池の開回路電圧は 0.92V となる。負極に 0.9987 気圧の水素と 0.0013 気圧の水蒸気を供給するときは、1.24 V の電圧が得られるが、正極で 104.0 kJ の発熱が負極で 94.0 kJ の吸熱があり、全体として 10.0 kJ の発熱がある。エントロピー変化に起因する熱の出入りが非常に大きいことがわかる。

図-2 に示すような電池のモデルを考え、電解質には 8 mol%の Y_2O_3 を加えて安定化した ZrO_2 (YSZ) を、負極には Ni-YSZ サーメット多孔体、正極には多孔 $LaMnO_3$ を、多孔支持体には YSZ を用い、電池を 1000°C で作動させた場合の電池の熱および応力分布を求めた^{3)~5)}。電池を作動すると、エントロピー変化に基づく発熱あるいは吸熱の他に、負極および正極での反応に基づく過電圧による発熱、電解質中のイオンの移動に基づくオーム損による発熱がある。過電圧やオーム損は電流密度と関係する。ここでは、電極中の電子の移動に基づくオーム損による発熱は無視した。現状

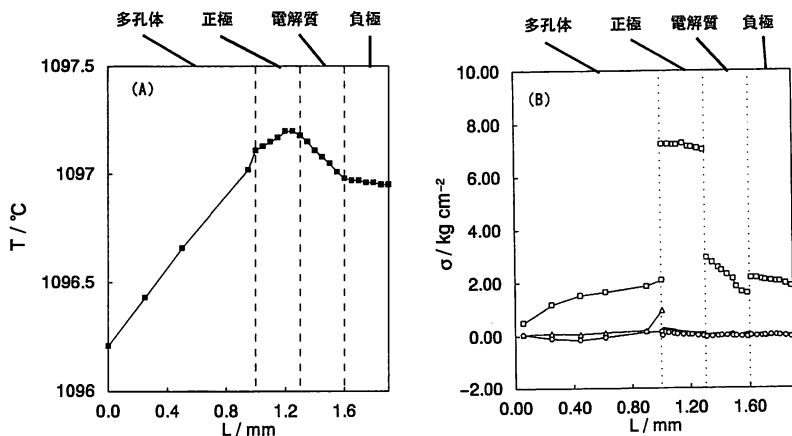


図-3 平板型電池の温度分布(A)および応力分布(B), □: Y軸方向の主応力 (σ_{yy}), Δ : ずれ応力 (σ_{xy}), ○: X軸方向の主応力 (σ_{xx})

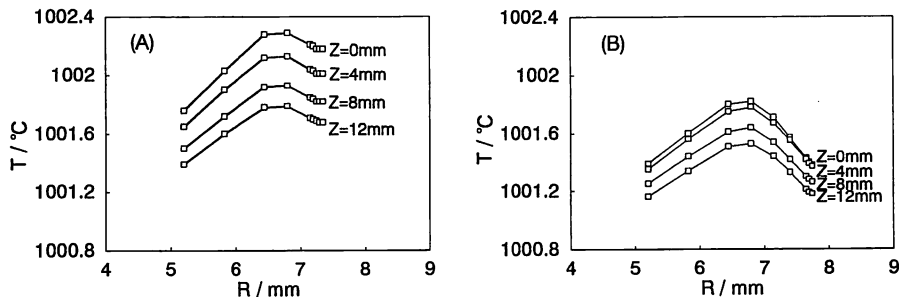


図-4 円筒型電池の中での発電時の温度分布, (A) モデル 1, (B) モデル 2

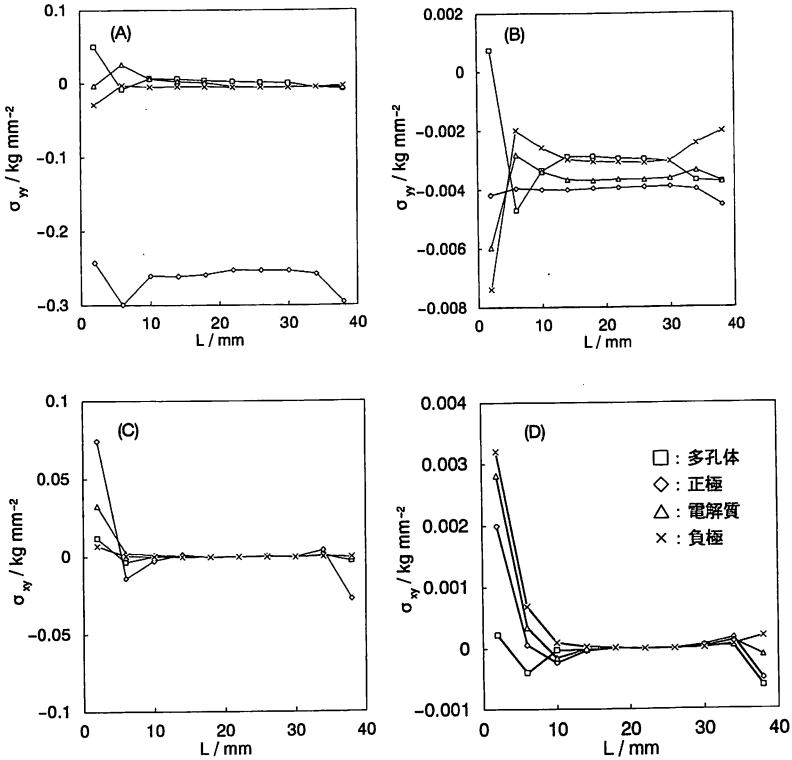


図-5 円筒型電池のZ軸に沿った応力分布, (A)と(B)はセル1, 2に対する主応力, (C)と(D)はセル1, 2に対するずれ応力

では、正極側で大きい抵抗が存在する。平均電流密度を 0.5 mA cm^{-2} とし、電池の中での反応分布、電流分布を求め、それにより求めた温度分布を図-3(A)および図-4に示す。いずれも、気体の温度は 1000°C で一定に保持された状態にあると仮定している。正極でのエントロピー変化による発熱に起因して、正極支持体と正極の間では大きい温度差があることが分かる。正極の抵抗を考慮すると、さらに大きい温度差が生ずるものと考えられる。また、その温度差は平板型の方が円筒型に比べて非常に大きく、円筒型では、電解質層の厚さが薄い方が均一温度分布が得られ易いことが分かる。内部改質型の電池は負極での排熱の利用が有利で、電解質層の薄い円筒型電池の開発が望まれる。

このような温度分布をもとに、電池の中での応力分布を求めた結果を図-3(B)および図-5に示す。平板型電池ではY軸方向の主応力が大きく、特に、正極の領域で大きい主応力を示し、正極と正極支持体との間で大きいずれ応力が観察される。これは、正極材料に電解質と熱膨張係数の近い材料を用いることにより解決できるが非常にむずかしい。一方、円筒型電池では、Z軸に沿って、正極領域で応力が観察されるが、平板

型に比べると小さい。電解質層が薄くなると、図-5(A)に示すように正極での主応力は大きくなる。電池の安定性から、適度な厚さの電解質層の円筒型電池の開発が重要であることが分かる。

3. 固体電解質燃料電池電解質薄膜の作製

安定化ジルコニア電解質の作製法として化学気相析出法、プラズマ溶射法、高周波スパッタリング法などが検討されているが、緻密で、安定な薄膜を作製することはむずかしい。そこで、アメリカのウエスティン

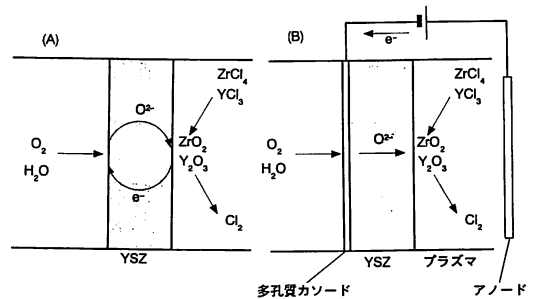
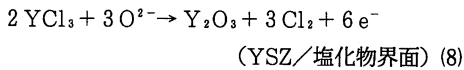
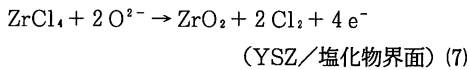
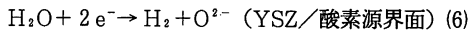


図-6 電気化学的気相析出法(A)と気相電解析法(B)

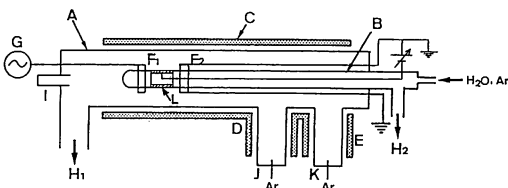
グハウス社では新しく図-6(A)に示すような電気化学気相析出法 (EVD) を開発し、わが国でもこの方法を採用しているところが多い。この方法は、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) を介して片方に酸素源、もう一方にジルコニウムとイットリウムの塩化物を供給する。膜の両側の酸素分圧の差によって、YSZ の両側に O^{2-} イオンの電気化学ポテンシャルの勾配が生じ、これを駆動力として O^{2-} イオンが膜中を塩化物側に移動し、その膜表面で塩化物と反応し、YSZ が生成する。



この場合、移動した O^{2-} イオン量に見合う量の電子が反対側に移動しなければ、電気的中性が保たれない。固体電解質はイオンの輸率が1で、電子の輸率が0に近いことが要求される。しかし、電子伝導がなければ膜の成長は起こらない。従って、酸素の分圧の低い条件で、電子の輸率を上げて反応を行わねばならない。膜圧が薄くて緻密な膜ができるがその生成速度は遅い。

そこで、著者の研究室では、図-6(B)に示すような低温プラズマを媒体とした電気分解によってYSZを作製する新しい薄膜作製法、気相電解析法 (VED) を開発し、研究を進めている。この方法を用いると、YSZ中を電子が移動する必要がなく、直流電源をつないだ閉回路を電流が流れることになるため、製膜速度が向上する。また、膜厚が薄いところで、 O^{2-} イオンが集中的に流れ、その場所でYSZの成長が選択的に起きるので、原理的に均一で緻密な薄膜が得られる。

まず、この方法の可能性を検討する目的で、図-7に示すような装置を用いて、肉厚2mmの非多孔質カル



A: 外部石英管, B: アルミナ管, C, D, E: 電気炉, F1: 高周波印加電極, F2: 接地電極, G: 高周波電源, H1, H2: 真空ポンプ, I: ピラニ真空計, J: YCl_3 , K: $ZrCl_4$, L: CSZ基板

図-7 気相電解析法の装置

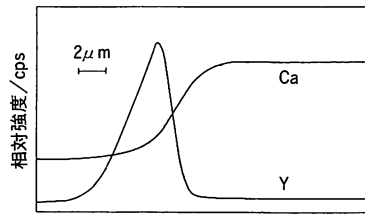
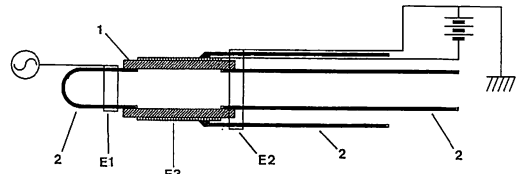


図-8 カルシウム安定化ジルコニア基板上に析出したイットリウム安定化ジルコニア薄膜中のカルシウムおよびイットリウム原子の分布



1: 多孔質CSZ基板, E1: 高周波印加電極, E2: 接地電極 (直流電解の際のアノード), E3: 多孔質白金電極 (直流電解の際のカソード), 2: アルミナ管

図-9 気相電解析出装置の電極部

シウム安定化ジルコニア (CSZ) 管基板上へ緻密なYSZ薄膜が生成するかどうかを検討した⁹⁾。この基板の内側にはポーラスな白金電極を焼結した。この基板を内部アルミナ管に接続した。真空ポンプ系を内管側と外管側の2系統設置することにより、内管と外管を独立した真空系とした。アルゴンをキャリアガスとして基板の内側に30°Cでパブリングした飽和水蒸気を、外側には、それぞれ280°Cおよび790°Cで酸化させた $ZrCl_4$ と YCl_3 を導入した。基板の両側に2枚の白金電極を設置し、排気側を高周波電力印加側、原料導入側をアース極として高周波電力を印加し、両電極間に100Wの電力でグロー放電を誘起した。また、基板内部のポーラス白金電極とアース極の間に白金電極を負となるように、130Vの直流バイアスを印加した。アース極は対極もかねて3極式とした。全圧は1.5 Torrとした。

130Vの印加電圧により、 2.2 mAcm^{-2} の定常電流が外部回路を流れジルコニア薄膜が成長していることがわかった。表面のX線回折の結果、立方晶ジルコニアのX線回折パターンのみが得られ、ピークはすべて先が2つに割れていた。これは、析出物であるYSZと基板であるCSZのピークが両方現われているためと考えられる。カルシウムとイットリウムの線分析を行なった結果を図-8に示す。カルシウムとイットリ

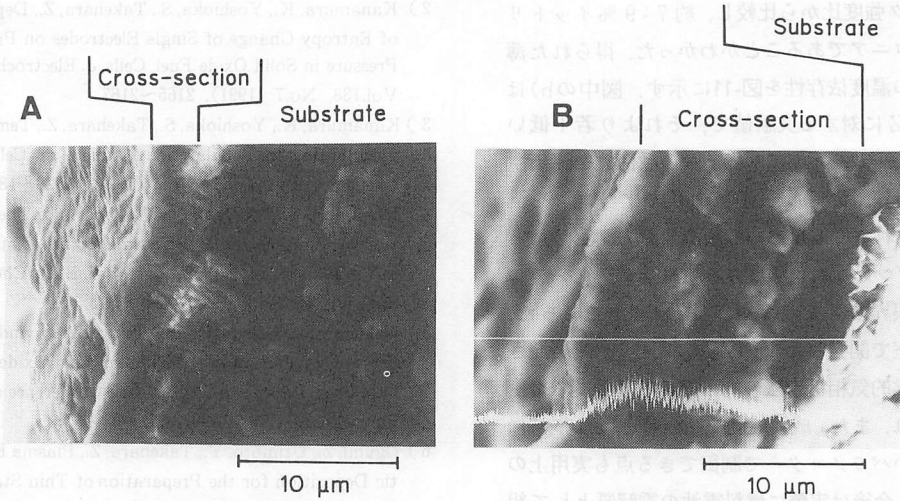


図-10 (A)CVD-EVDを2時間行った後の断面および(B)VEDプロセスで膜を成長させた後の断面のSEM写真

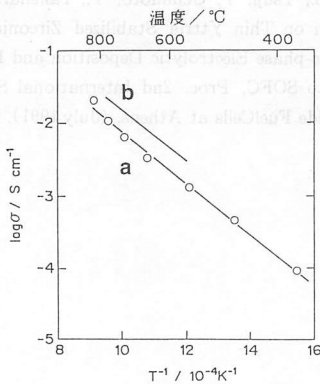


図-11 (a)VED法で作製したイットリア安定化ジルコニア薄膜, (b)イットリア安定化ジルコニアの文献値 (J. M. Dixon et. al., J. Electrochem. Soc., 110, 276(1963))の導電率の温度保存性

ウムがはっきりと分離していることがわかる。これによりYSZが析出したことが確認された。

実際には、多孔質基板上に多孔質電極をつけ、その上に緻密な電解質薄膜を析出させねばならない。そこで、図-7に示すような装置の中に図-9に示すような電極を挿入して実験を進めた⁷⁾。多孔質カルシア安定化ジルコニアの上に白金塗料を塗布し1000°Cで1時間加熱することによりポーラスな多孔質白金電極を焼結した。この上に白金メッシュを押しつけ、1000°Cで1時間、焼結することにより、リードをとった。高周波電力印加側白金電極とアース極との間に13.56 MHzの高周波電力100 Wを印加することにより、非平衡プラズ

マを発生させ、アース極と多孔質電極間に65 Vの直流バイアスを印加した。

まず、多孔質基板を化学気相成長 (CVD) と EVD プロセスによる封孔を行なった。この場合、多孔質基板を介しての、基板の内側と外側の圧力差が重要なパラメーターとなる。内側の圧力を5.5 Torrに固定し、外側の圧力を種々変化させて実験を行なった。外側の圧力が小さく、その圧力差の大きい場合にはポアから水蒸気が吹き出し、ポーラスな膜しか得られなかった。基板の両側の圧力差は小さいほうが緻密な膜ができると考えられ、外側の圧力を5 Torrとして2時間反応を行なったところ、図-10(A)に断面を示すような緻密な膜が得られた。析出した膜は良好に電極上を覆っていることが確認された。膜厚は約3 μmで、この場合の成膜速度は1.5 μm/hであった。

その後、VED法でその上に膜を成長させた。5 Torrの圧力では電子の平均自由行程が短くなるため電子温度が減少しプラズマが不安定となるため、2.5 Torrの圧力まで下げて反応を行なった。CVD-EVD プロセスを1時間、VEDプロセスを1.5時間行なった後の断面を図-10(B)に示す。膜厚は均一で、約12 μmであった。成膜速度は7 μm/hで、CVDとEVDプロセスで作成した場合よりも約4倍近く成膜速度が向上することもわかった。

反応後の基板をX線回折で分析したところ、立方晶ジルコニアと白金のみのピークが観察され、またEPMAスペクトルにはジルコニアとイットリアが含まれ、その含有比をジルコニアの $K\alpha_{1,2}$ とイットリアの K

$\alpha_{1,2}$ のピーク強度比から比較し、約7-9%イットリア含有ジルコニアであることがわかった。得られた薄膜の導電率の温度依存性を図-11に示す。図中のb)は7mol%YSZに対する文献値で、それより若干低いが傾きはよい一致を示している。膜の緻密性を評価するため、膜の外側に500mmH₂Oの圧力でアルゴンを流し、内側にもれてくる量を石鹸膜流量計で測定したところ、アルゴンのもれは観察されずコンダクタンスは装置の検出限界である $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{Pa}^{-1}$ 以下であった。著者の研究室で開発したVED法はアメリカで開発された電気化学的気相析出法の約4倍の成膜速度で緻密な膜が得られ、また、成膜速度を電流値という非常に制御しやすいパラメーターで制御できる点も実用上の利点となる。今後は実際に燃料電池の電解質として組み込んだ場合について研究を進めていく予定である。

参考文献

1) Takehara, Z., Kanamura, K., Yoshioka, S., Thermal Energy Generated by Entropy Change in Solid Oxide Fuel Cell, J. Electrochem. Soc., Vol.136, No.9 (1989), 2506~2511.

2) Kanamura, K., Yoshioka, S., Takehara, Z., Dependence of Entropy Change of Single Electrodes on Partial Pressure in Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.7 (1991), 2165~2167.
 3) Kanamura, K., Yoshioka, S., Takehara, Z., Temperature Distribution in Tubular Solid Oxide Fuel Cell, Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol.64, No.6 (1991), 1828~1834.
 4) Kanamura, K., Yoshioka, S., Takehara, Z., The Calculation of Temperature and Thermal Stress Distributions in the Planar Solid Oxide Fuel Cell, Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol.65, No.2 (1992), 309~313.
 5) Takehara, Z., Kanamura, K., Temperature and Thermal Stress Distribution in the Tubular Solid Oxide Fuel Cell, Proc. International Fuel Cell Conference at Maku-hari, Japan, (Feb. 1992), 341~344.
 6) Ogumi, Z., Utimoto, Y., Takehara, Z., Plasma Electrolytic Deposition for the Preparation of Thin Stabilized Zirconia Films, "Solid Oxide Fuel Cells", Ed. Yamamoto, O. et. al., Science House (Tokyo), (1990), 203~206.
 7) Ogumi, Z., Tsuji, Y., Uchimoto, Y., Takehara, Z., Preparation on Thin Yttria Stabilized Zirconia Films by Vapor-phase Electrolytic Deposition and Its Application to SOFC, Proc. 2nd International Symp. on Solid Oxide Fuel Cells at Athens, (July 1991), 201~204.

