

マイクロチューブ型固体酸化物燃料電池を用いた
発電ユニット作製に関する研究

Studies of Fabricating Power Units Using Micro Tubular
Solid Oxide Fuel Cells

平成 22 年 3 月

舟 橋 佳 宏

目次

第1章 序論	1
1-1 本研究の背景	1
1-2 本研究の目標	3
第2章 マイクロチューブ型 SOFC の研究	9
1. 緒言	9
2. 実験	11
2-1 マイクロチューブ型 SOFC の製造方法	11
2-2 焼成収縮挙動、組織の確認	12
2-3 チューブ型セルの特性評価	12
3. 結果と考察	14
3-1 チューブ型セルの焼成収縮挙動	14
3-2 チューブ型セルの特性	15
4. 結言	22
第3章 チューブ集積用多孔体の研究	24
1. 緒言	24
2. 実験	25
2-1 LSCF 多孔体の作製	25
2-2 ガス透過係数の測定	25
2-3 電気伝導率評価	25
2-4 LSCF 多孔体の組織観察	26
3. 結果と考察	28
3-1 LSCF 原料粉末粒子径の効果	28
3-2 焼成温度の効果	28
3-3 造孔材(PMMA ビーズ)添加量の効果	29

3-4 造孔材(PMMA ビーズ)粒子径の効果	29
4. 結言	39
第4章 並列接続したセル集積体の研究	41
1. 緒言	41
2. 実験	42
2-1 チューブ型セルの特性評価	42
2-2 集積用多孔体の特性把握	42
2-3 セル集積体の作製および特性評価	44
3. 結果と考察	51
3-1 チューブ型セルの特性	51
3-2 集積用多孔体の特性	51
3-3 セル集積体の特性	52
4. 結言	57
第5章 セル集積体のシミュレーション解析 (1)	59
1. 緒言	59
2. 実験	61
2-1 モデル	61
2-2 空気の圧力損失および流速分布	62
2-3 電圧分布とジュール発熱分布	63
2-4 セル集積体の運転下における温度分布	63
3. 結果と考察	68
3-1 空気の圧力損失と流速分布	68
3-2 電圧分布とジュール発熱分布	69
3-3 セル集積体の運転下における温度分布	70
4. 結言	76

第6章 直列接続を導入したセル集積体の研究	78
1. 緒言	78
2. 直列接続を導入したセル集積体のコンセプト	80
3. 実験	83
3-1 直列接続を導入したセル集積体の作製	83
3-2 電気伝導率測定	84
3-3 チューブ型セルと直列接続を導入したセル集積体の性能評価	85
4. 結果と考察	89
5. 結言	95
第7章 セル集積体のシミュレーション解析(2)	97
1. 緒言	97
2. シミュレーション条件	98
2-1 モデル	98
2-2 電圧分布とジュール発熱分布	99
2-3 セル集積体の運転下における温度分布	99
3. 結果と考察	102
3-1 電圧分布とジュール発熱分布	102
3-2 セル集積体の運転下における温度分布	103
4. 結言	109
第8章 セル集積体のガスシール層形成の研究	111
1. 緒言	111
2. 実験	113
2-1 試料の作製	113
2-2 熱膨張率測定	113
2-3 電気抵抗測定	114

2-4	ガスシール性テスト	114
2-5	多孔体およびセル集積体へのガスシール層形成	114
3.	結果と考察	118
3-1	ガラスの組織観察	118
3-2	ガラスの熱膨張挙動	118
3-3	電気抵抗特性	119
3-4	ガスシール特性	119
3-5	多孔体およびセル集積体へのガスシール層形成	119
4.	結言	132
第9章	モジュール構造の検討	134
1.	緒言	134
2.	モジュールデザイン	135
2-1	セル集積体のモジュールへの適用検討	135
2-2	モジュールデザイン	136
3.	結言	143
第10章	総括	145
	謝辞	149

第1章 序論

1-1 本研究の背景

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、排熱利用ができるために、高効率で発電できる点から地球温暖化問題に対するひとつの解決手段として注目され、20年以上様々な検討がされてきている[1, 2]。

様々な炭化水素燃料を、簡単な改質器を用いて改質して燃料電池に投入したり、改質器を利用せずそのまま燃料電池に投入して、発電出来ることは、SOFCの大きな利点である[3-5]。固体高分子形燃料電池(PEFC)の場合は、燃料電池本体の運転は、60~120℃にて運転されることが一般であるが[6]、炭化水素燃料を利用する場合には、燃料種にもよるが改質反応が500℃以上でないと進まないため、改質器を600℃程度の高温に加熱し改質反応を促した後、更に改質ガス中に含まれる一酸化炭素が電極性能を低下させるため、一酸化炭素を取り除き、燃料電池に投入される[7]。一方で、SOFCの場合は、燃料電池本体が一般に700℃以上で運転されるため、その排熱を改質器の加熱に用いる事が出来るとともに、改質ガス中に含まれる一酸化炭素も燃料として利用できる事から、高い発電効率を得る上で、多くの利点を有している[6-8]。

しかしながら、SOFCの本体は、多くのセラミックス部品から構成されているため、特に急速起動停止では燃料電池内部での温度分布による熱応力でSOFC本体が破損しやすい[8-9]。一般には、700~1000℃で運転されるため、嚴重な断熱材を必要とし、ガス配管に金属配管しか利用できないなど、発電システムが大型化する傾向にある。付け加えると、運転温度まで昇温する必要があるため、起動時間が長くなる傾向もある。

現在は、こうした弱点を弱点としない用途における開発が中心に行われており、各家庭で都市ガスからSOFCで発電すると同時に、SOFCユニットの排熱にてお湯を沸かし貯湯することで、高いエネルギー効率を得る家庭用コージェネレーションシステムが、国内メーカーを中心に開発が進められている[10-13]。現在、新エネルギー財団主催で実証研究が行

われていて、SOFC の高効率発電の有効性が証明されつつある状況である[13]。

このように家庭用システムの開発は、実証研究段階であるにもかかわらず、その他の用途への展開については、上記弱点が現段階においても解決できておらず、積極的な開発は行われていない状況である。様々な用途展開を想定した場合、上記弱点を克服する必要があるが、その解決手段を明確にするため、ここで様々なタイプの SOFC に関する特徴を整理したい。表 1-1 には、平板型 SOFC、円筒型 SOFC の一般的な特徴をまとめた[8,9,14]。平板型 SOFC は、各電極平面同士を接続する事で比較的容易に電気接続が可能となるため、集積密度を高くしやすく、高出力密度を得やすい反面、起動停止時には、同一面内で温度分布が出来やすく、急速起動停止時に破損し易い傾向がある。一方、円筒型 SOFC の場合は、曲面上に形成された電極間を電気接続することは複雑となるため、高い出力密度を得にくい反面、起動停止時には、円筒の断面方向での温度分布がつきにくく、急速起動停止に強い傾向を有する。

これら 2 タイプの利点をあわせもつ形態として、マイクロチューブ型 SOFC が考えられ、細径の円筒型 SOFC を小体積の中に多数本集積した場合には、電気接続は複雑となるが単位体積あたりの電極面積を大幅に増やす事が出来るため、高い出力密度を得る事が出来る。マイクロチューブ型 SOFC の急速起動停止に関しては、バーミンガム大学 Kendall らが報告しているように[15, 16]、数秒間の起動においても破損する事が無く、非常に優れた急速起動停止耐性を有していると報告している。実際、本研究においても、燃料極支持型のマイクロチューブ型 SOFC を、ライターを用いて直接加熱したが、図 1-1 に示すように、赤熱するまで加熱してもマイクロチューブ型 SOFC は破損する事はなかったため、急速起動停止の解決策として最も有望な技術であると考えられる。マイクロチューブ型 SOFC について、米国では、軍事用途を想定した携帯用電源として Adaptive Materials Inc. や Nano Dynamics などが 50~250W システムを展開しているが、ヒートサイクルに優れるデータを示してはいるものの、耐久性に関しては、1000 時間レベルを確保できているに留まっており、あらゆる用途にも展開可能な発電ユニットとはなっていない。[17,18]

SOFC についてシステムサイズが大きくなる点や起動時間が長くなる課題については、運転温度を低温化する事が効果的であると同時に、低温作動化は、SOFC システムの中で用いられる金属配管などの耐久性向上にも効果的であるため、更なる SOFC の用途拡大のためには、低温作動は、必要な検討課題であると考えられる。しかしながら、SOFC の低温作動化は一般には SOFC の電気抵抗を大きくするため出力低下を招く。低温作動においても同程度の出力を得るための多くの検討がされているが、電解質にイオン伝導性の高い材料を用いる検討[19 - 21]や、低温作動と同時に、急速起動停止耐性を向上する技術として、SOFC の構造支持材料に金属を用いて、その表面に燃料極、電解質、空気極を形成するメタルサポート技術もある[22 - 25]。メタルサポート技術は、平板型としても良好な急速起動停止耐性が得られるが、セラミックス薄膜を形成するために大気中で高温を加える事は金属支持体を酸化させてしまうため、一般的な焼成は不可能であり、スプレーコーティング、レーザーアブレーション、溶射などのセラミックス成膜技術が用いられる[20, 23]。これらの成膜技術は、原料回収率が低く、コスト削減が難しい技術と考えられるため、一般のセラミックス成形技術を用いて、低温作動と急速起動耐性を両立できる SOFC ユニットの作製することが、最も有望なコスト競争力を有する SOFC 技術となると考える。

再度、マイクロチューブ型 SOFC に注目すると、体積あたりの電極面積を増やせる特徴は[14]、低温作動にて燃料電池性能が低下した場合にも電極面積が大きければ、高温作動と同等の出力を得られる可能性があり、マイクロチューブ型 SOFC に低温作動用の電解質材料を用いれば、低温作動化がより現実的となる。本研究では、SOFC 発電ユニットの用途拡大を現実的なものとするため、低温作動用電解質を利用したマイクロチューブ型 SOFC を高集積する技術の検討を行った。

1-2 本研究の目標

マイクロチューブ型 SOFC は、一本あたりの電極面積が小さいため、実用的な数百～数千 kW クラスの発電ユニットを想定した場合、多数のマイクロチューブ型 SOFC を必要とす

る。また、細かい部品で構成されるために、複雑な電気接続が多数箇所必要となる事が明確であり、これらの要素は、一般にはコスト高を招く要因となりうる。しかしながら、単純確実な作製技術を確立して、その作製プロセスを連続的に用いる事で発電ユニットを作製する事が出来るのであれば、大量生産を想定した機械導入によりコスト低減が可能となり、これまで実現できなかった SOFC の弱点を克服した汎用性の高い発電ユニットの実現が可能となる。

使用用途によっては、高電圧低電流仕様となる場合もあれば、低電圧高電流仕様となる場合もあると考えられるし、使用する燃料によって、改質反応を促す温度が異なるため、運転温度も変化する。様々な用途へと仕様変更可能な作製技術を確立する事が、重要となるため、SOFC 構成部材を作製する上での要素技術や、運転時に得られる電流や電圧の仕様変更が容易で様々な構造へと対応可能な集積技術など、マイクロチューブ型 SOFC 独自の特性を把握しながら、確実に多様な仕様の発電ユニットを作製できる技術を確立する事が本研究の重要な目的である。

本研究では、第 2 章にてマイクロチューブ型 SOFC そのものの作製技術に関して、第 3 章では、マイクロチューブ型 SOFC を集積するための多孔体作製技術に関して、第 4 章では、マイクロチューブ型 SOFC を集積したセル集積体の特性、ポテンシャルの把握、第 5 章では、マイクロチューブ型 SOFC をすべて並列接続したセル集積体のシミュレーションによる特性解析、第 6 章ではセル集積体への直列接続導入技術、第 7 章で直列接続を導入したセル集積体のシミュレーションによる特性解析、第 8 章でセル集積体へのガラスを用いたガスシール層の形成技術、第 9 章にて、セル集積体を複数個集積しながら、燃料、空気のマニホールドを接続すると同時に、集電構造を形成する技術を報告して、最後に第 10 章にて総括を行う。

表 1-1 様々な SOFC の一般的な特徴

	平板型	円筒型	マイクロチューブ
コンパクト度	<p>高</p>  <p>セル間接続 易</p>	<p>低</p>  <p>セル間接続 難</p>	<p>高</p>  <p>セル間接続 難</p>
急速起動性	<p>弱</p>  <p>起動、停止時に 温度分布大</p>	<p>強</p>  <p>周方向で 温度分布少ない</p>	<p>強</p>  <p>周方向の温度分布 さらに少ない</p>
部品数	少	中	多
ガスシール	難	易	中
コスト	安	高	高

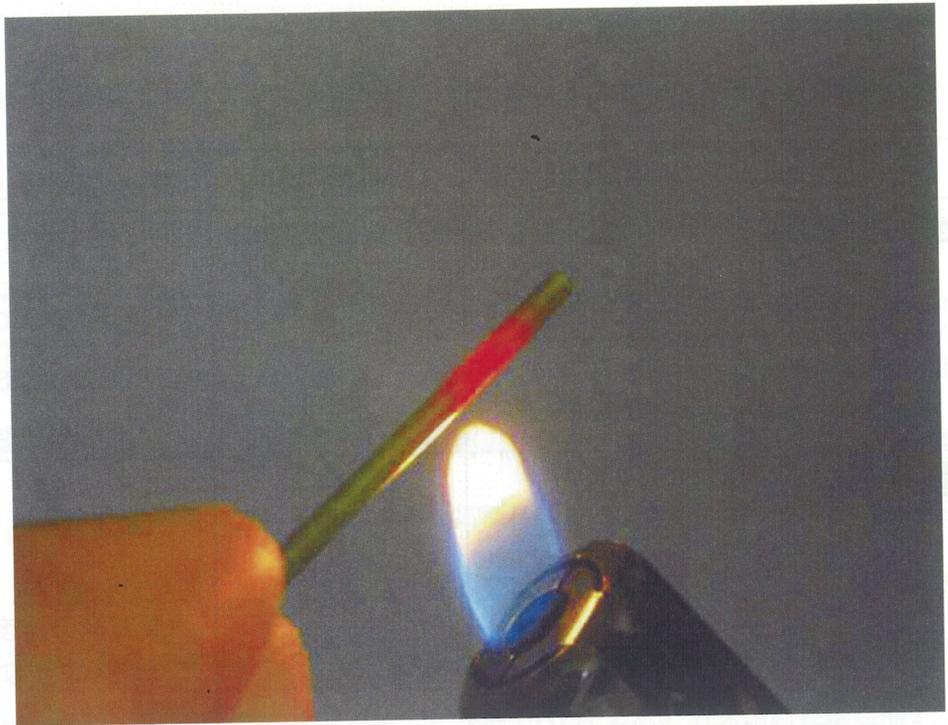


図 1-1 マイクロチューブ型セルを用いた急速加熱状況

参考文献

- [1] O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423
- [2] S. C. Singhal, *Solid State Ionics* 152 - 153 (2002) 405
- [3] H. Sumi, K. Ukai, Y. Mizutani, H. Mori, C-J. Wen, H. Takahashi and O. Yamamoto, *Solid State Ionics* 174 (2004) 151 - 156
- [4] T. Matsui, T. Iida, M. Kawano, T. Inagaki, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *ECS Trans.* 7 (1), (2007) 1437
- [5] K. Sasaki, K. Susuki, A. Iyoshi, M. Uchimura, N. Imamura, H. Kusada, Y. Teraoka, H. Fuchino, K. Tsujimoto, Y. Uchida and N. Jingo, *J. Electrochem. Soc.* 153 (11) (2006) A2023 - A2029
- [6] 上松宏吉、本間拓也、燃料電池発電システムと熱計算、オーム社 (2004) p18-20
- [7] James Larminie, Andrew Dicks, 槌屋治紀訳、解説 燃料電池システム、オーム社 (2004) p210-213
- [8] James Larminie, Andrew Dicks, 槌屋治紀訳、解説 燃料電池システム、オーム社 (2004) p263-287
- [9] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社、p247-278
- [10] Y. Mizutani, K. Hisada, K. Ukai, H. Sumi, M. Yokoyama, Y. Nakamura and O. Yamamoto, *J. Alloys and Compounds* 408 - 412 (2006) 518 - 524
- [11] T. Inagaki, F. Nishiwaki, S. Yamasaki, T. Akbay and K. Hosoi, 181 (2008) 274 - 280
- [12] 日本特殊陶業 (株) <http://www.ngkntk.co.jp/news/2008/pdf/20080512.pdf>
- [13] (財) 新エネルギー財団, 平成 20 年度固体酸化物形燃料電池実証研究発表報告会資料
- [14] S. C. Singhal and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier ltd, (2008) Chapter 8, p197-228
- [15] W. Bujalski, C. M. Dikwal and K. Kendall, *J. Power Sources* 171 (2007) 96 - 100

- [16] K. Kendall, C. M. Dikwal and W. Bujalski, ECS Trans. 7 (1) (2007) 1521 - 1526
- [17] C. Finnerty, C. Robinson, S. Andrews, Y. Du, P. Cheekatamarla, P. DeWald, Y. Lu and T. Schwarts, ECS Trans. 7 (1) (2007)483-492
- [18] A. Crumm, Lucern Fuel Cell Forum 2006 Manuscripts, File No. A051
- [19] B.C.H. Steele, Solid State Ionics, 129 (2000) 95 – 110
- [20] T. Otake, H. Yagami, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada and J. Mizusaki, Solid State Ionics, 161 (2003) 181 – 186
- [21] T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa and Y. Takita, Solid State Ionics, 113 - 115 (1998) 593 – 600
- [22] T. Ishihara, J. Yan, M. Shinagawa and H. Matsumoto, Electrochimica Acta 52 (2006) 1645 -1650
- [23] I. Villarreal, C. Jacobson, A. Leming, Y. Matus, S. Visco, and L. De Jonghe, Electrochem. Solid-State Lett., 6 (9) (2003) A178-A179
- [24] Y. B. Matus, L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson and S. J. Visco, Solid State Ionics, 176 (2005) 443 - 449
- [25] N. Oishi, Y. Yoo and I. Davison, ECS Trans. 7 (1) (2007) 781-786

第2章 マイクロチューブ型 SOFC の研究

1. 緒言

マイクロチューブ型 SOFC (以下チューブ型セル) を作製する上で、燃料極支持型の SOFC とすることが高性能を得るために望ましいと考えられる。空気極支持型では、電解質と空気極を同時焼成した場合、焼成時に高抵抗層を生成すること[1,2]や、電解質と空気極の間に CeO_2 系材料からなる反応防止層を導入した場合にも、焼成時に CeO_2 系材料からなる反応防止層と ZrO_2 系材料からなる電解質との界面で高抵抗層が生成することがあげられる[2,3]。その他にも、燃料極と比較し空気極の焼結温度は低い傾向にあり、低い温度で焼成しないと空気極表面積を増やせず高性能を得ることができないが、一方で緻密な電解質を得るには高い温度で焼成する必要があるため、燃料極と電解質の同時焼成が望ましい。また、マイクロチューブ型 SOFC においては、チューブ長手方向への集電が必要となるが、ニッケルを主成分とする燃料極の電気伝導率が酸化物からなる空気極の電気伝導率よりも一般に高く、燃料極支持型としたほうが、電気集電をする上でチューブ型セル長手方向の電気抵抗を小さく抑えられることが理由に挙げられる。

一方で、燃料極支持型 SOFC を想定した場合には、電解質の緻密化を確実にを行うため、一般に燃料極と電解質を同時焼成にて作製することが一般である[4, 5]。異種材料を同時焼成にて焼結する場合、それぞれの材料間で焼成収縮挙動が異なるため、焼結挙動に大きな差がある場合には焼成物そのものの破損が予想される。更には、同時焼成にて燃料極、電解質を破損なく焼結できたとしても、燃料極組織を自由に制御できなければ、様々な仕様に対応可能な SOFC を作製することが困難であり、電解質の緻密度、膜厚などを変化しないまま、燃料極組織を自由に制御することが重要となる。

空気極に関しては、燃料極と電解質上にディップコーティングやスクリーン印刷の技術など、一般の技術にて対応可能な部分であるため、本章では燃料極の組織制御に注目して議論を進める。

本研究では、低温作動を目的としているため、電解質として $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ を、空気極には、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) を選択して検討を行った。その理由としては、セリア系材料はジルコニア系電解質と空気極界面の反応防止層として導入されることもあり [2,3]、空気極との界面に高抵抗層を生成することを懸念しなくてもよく、またモジュール化する場合に金属部品を用いた場合には、空気極の Cr による被毒を懸念しなくてはならないが、セリア電解質上に LSCF 空気極を形成した場合には、劣化の程度が小さいことが報告されているためである [6]。

2. 実験

2-1 マイクロチューブ型 SOFC の製造方法

燃料極チューブの作製については、酸化ニッケル粉末および $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (GDC) 粉末を、燃料電池運転時を想定して還元後に金属ニッケルと GDC の体積比率が 50vol.% : 50vol.%となるように秤量し、セルロース系バインダー、造孔材として、ポリメタクリル酸メチル製 (PMMA) ビーズまたはカーボン粉末を添加して、品川式混合機 (ダルトン製 5DMV-rr) にて 1 時間乾式混合した。その後、水を混合した後、真空引きしながら 30 分混合した。混合して出来た粘土は、15 時間以上放置した後、油圧式 1 軸シリンダータイプの押出成形機にて成形を行った。図 2-1 に乾燥後の押出成形体の外観を示す。外径 2.4mm、内径 1.8mm および外径 1.0mm、内径 0.6mm の押出成形体であるが、いずれについても、真円度高く、偏肉の無い状態で押出成形できている事が分かる。

電解質は、GDC 粉末、バインダーとしてポリビニルブチラール、アミン系高分子分散剤、可塑剤としてフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、溶剤としてメチルエチルケトン、エタノールの混合溶媒を 24 時間混合して、ディップコーティング用のスラリーとした。燃料極の成形体を、スラリー中に沈めた後、1.5mm/sec の速度にて引き上げて電解質をコーティングして、電解質薄膜は大気中で乾燥した。電解質を塗布した燃料極成形体は、大気中 1400°C 1 時間保持の条件で焼成した。

空気極は、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (以下 LSCF) 粉末と GDC 粉末を原料として、電解質スラリーと同様に添加物を加え、1 時間混合する事で、空気極スラリーを作製した。そこに燃料極と電解質の同時焼成体を沈め、20mm/sec の速度にて引き上げて、空気極を塗布した。空気極は 1000°C 1 時間保持の条件で焼き付けて、マイクロチューブ型 SOFC (以下、チューブ型セル) とした。

2-2 焼成収縮挙動、組織の確認

燃料極チューブの焼成収縮挙動は、熱膨脹率測定装置(Rigaku TMA8310)を使用して、4°C/min の昇温速度で、1400°Cまでの収縮挙動を測定した。また、チューブ型セルの組織確認は燃料極チューブの焼結体を水素中 600°C 3 時間の還元処理を行った後、電子走査型顕微鏡(SEM) (JEOL JSM6330F) を用いて確認した。燃料極チューブの気孔径分布、気孔率の測定は、水銀ポロシメーター(CE instruments co., ltd, Pascal 440)を使用して行った。

2-3 チューブ型セルの特性評価

発電特性の評価に用いたチューブ型セルは、外径 2mm、長さ 15mm で、空気極の長さは 6mm、電極面積が 0.38cm² のものを用いた。燃料極と空気極からの集電には銀線を用いて、それぞれに銀ペーストを用いて固定した。燃料極の集電はチューブ型セルの端部から行っており、空気極の集電は、空気極面全面に銀線を巻き付ける事で行っている。燃料は、室温下でバブリングにより加湿した水素を 25mL/min で供給し、空気極への空気供給は行わず、大気開放にて発電を行った。電気特性の評価は、ポテンショスタット (Solartron 1296) を用いて行った。



図 2-1 押出成形にて得た燃料極成形体の外観

3. 結果と考察

3-1 チューブ型セルの焼成収縮挙動

チューブ型セルの性能向上を行うためには、燃料極の中でのガス拡散性を向上する事が重要となる。燃料極と電解質の同時焼成プロセスの中で、電解質の緻密度を損なうことなく、燃料極組織を自由に制御できる技術の確立を目指した。

燃料極に造孔材を添加する事により、燃料極の構造制御をする事を試した。図 2-2 には、焼成時の温度と焼成収縮量の関係を示している。造孔材に、PMMA ビーズを用いた場合には、造孔材を添加しなかった場合の焼成収縮挙動と変化しておらず、更には、PMMA の添加量に関わらず、焼成収縮挙動は変化していない。一方で、造孔材にカーボン粉末を用いた試料においては、造孔材を添加していない試料と焼成収縮挙動が変化してしまっている事が分かる。成形体の組織観察写真を図 2-3 に示す。造孔材にカーボンを用いた成形体は、セラミック粒子間に隙間が多い事が確認できるが、PMMA を造孔材としたときは、造孔材部分を除いたセラミックス粉末は隙間なく成形されている事が分かる。この事から、PMMA を造孔材として用いた時は、造孔材を除く部分のセラミックス粉末の充填密度が変化しておらず、造孔材を導入しても造孔材以外のセラミックス原料の部分が構造を支えるため、造孔材を添加しない試料と同様の焼成収縮をするものと考えられる。

図 2-4 (a~d) には、PMMA ビーズを 10%, 20%, 30%, 40% 添加したときの燃料極組織の SEM 観察結果を示している。造孔材の添加量を変える事で、確実に気孔率を制御できている事が分かる。特に造孔材を 40% 添加した試料については、造孔材による穴同士が連通している事が確認でき、ガス透過に有効な組織であると考えられる。

図 2-5 には、水銀ポロシメーターにより測定した燃料極の気孔径分布を示している。造孔材の添加量の増加とともに、気孔径分布のメインピークが、 $0.6\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ へシフトしている事が確認できた。この結果は、図 2-4 における SEM 観察結果とも一致しており、造孔材添加が 40% の時、連通孔が一気に増加した事と一致している。

図 2-6 には、燃料極と電解質の同時焼成体について、燃料極に造孔材を 10%, 40% 添加した試料の断面 SEM 観察結果である。いずれの試料についても、電解質厚さが約 $10\mu\text{m}$ で、緻密度も変化していないが、造孔材の添加量変化により、燃料極の構造を大きく変化できている事が確認できる。この結果により、造孔材に PMMA ビーズを用いる事で、電解質の緻密度、厚さを変化させることなく、燃料極組織を任意に制御可能となる事が分かった。

3-2 チューブ型セルの特性

図 2-7 に、造孔材(PMMA)添加量を 20%, 40%として作製した燃料極を用いたチューブ型セルの発電試験結果を示す。550°Cにおける最大出力密度は、造孔材 20%, 40%について、それぞれ $0.28\text{W}/\text{cm}^2$, $0.46\text{W}/\text{cm}^2$ であった。燃料極の PMMA 添加量変化による組織制御により、ガス拡散性が変化し、燃料電池出力を向上する事が出来た。

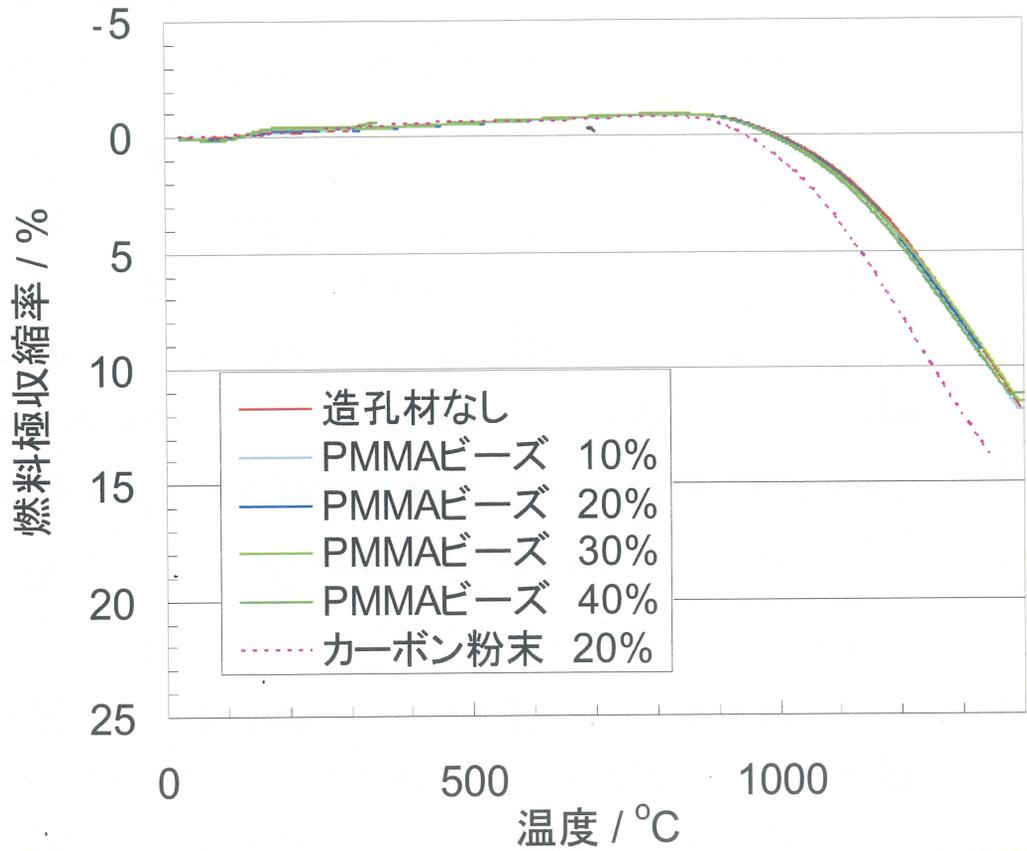


図 2-2 造孔材へ変化させた燃料極の焼成収縮挙動

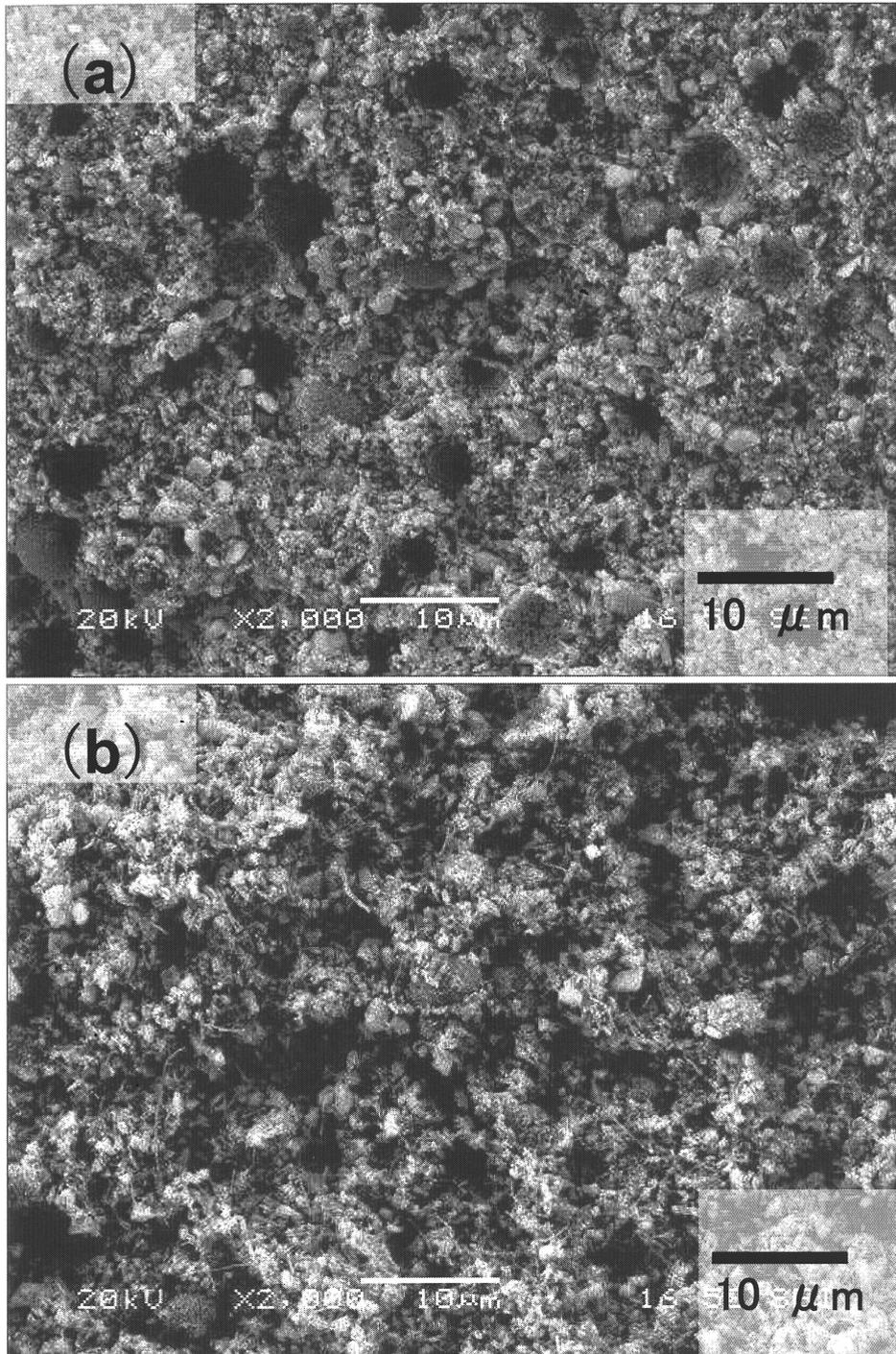


図 2-3 燃料極成形体の組織観察結果 ; (a) 造孔材に PMMA ビーズを用いた試料、(b) 造孔材にカーボン粉末を用いた試料

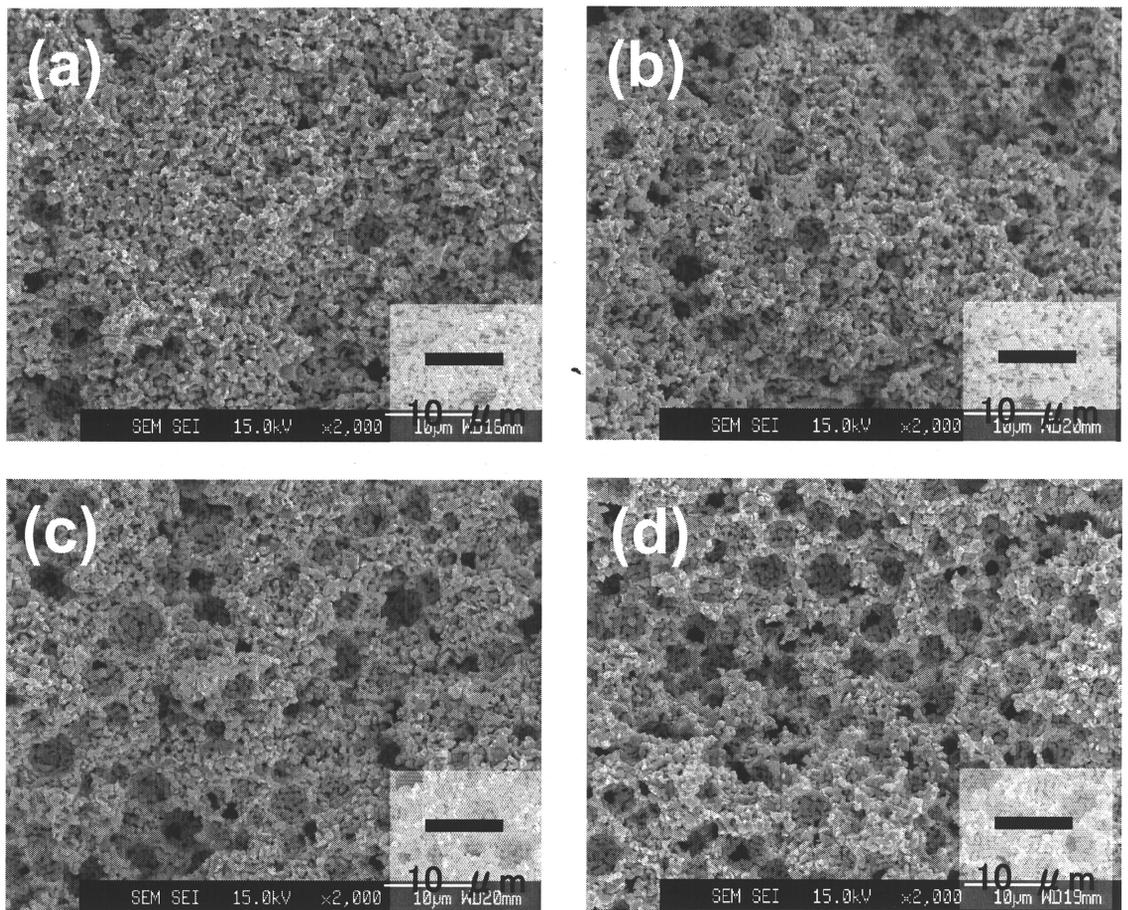


図 2-4 燃料極の還元後組織観察写真；(a) PMMA10vol.%添加、(b) PMMA20vol.%添加、(c) PMMA30vol.%添加、(d) PMMA 40vol.%添加

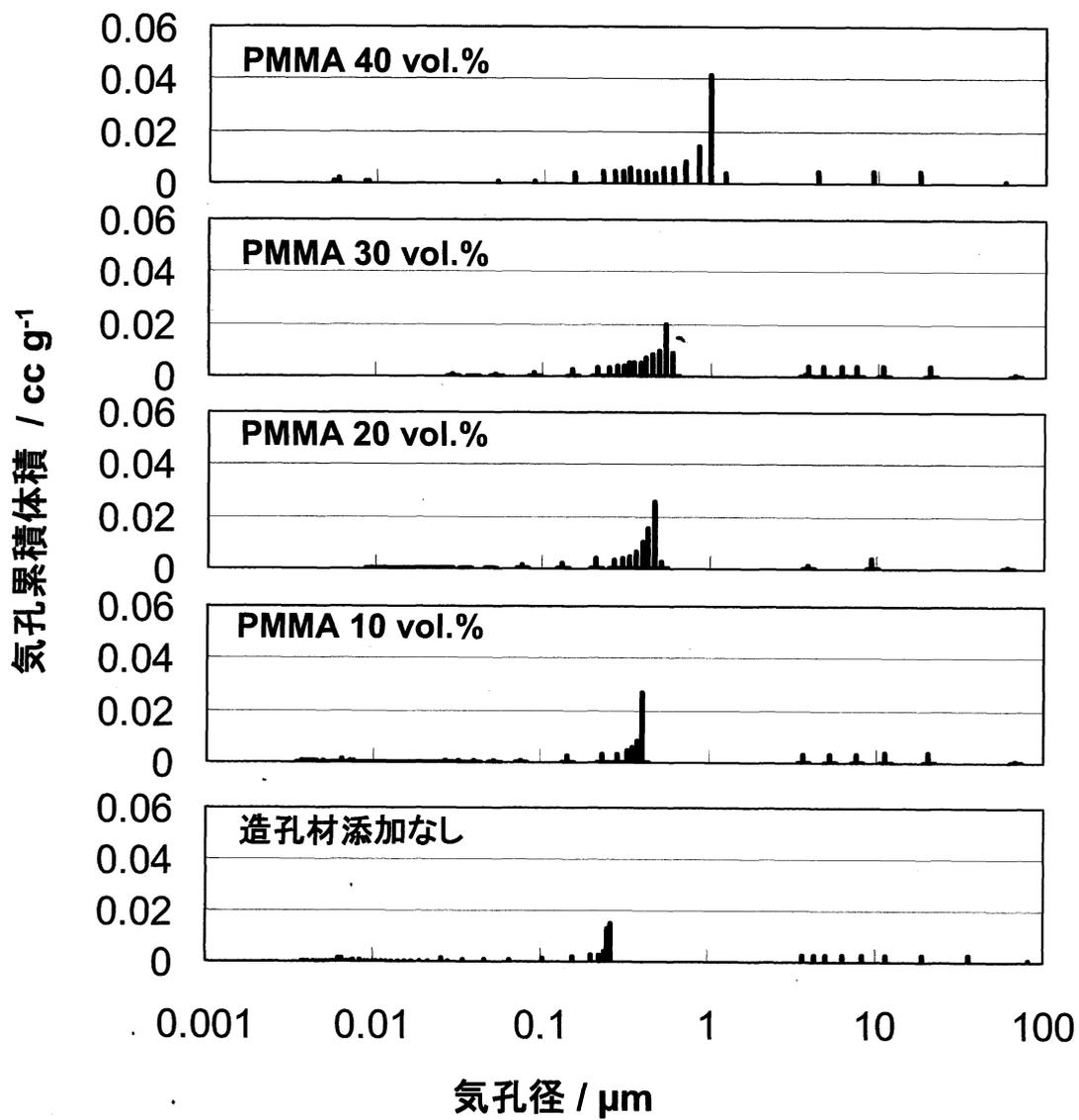


図 2-5 燃料極の各造孔材添加量による気孔径分布の比較

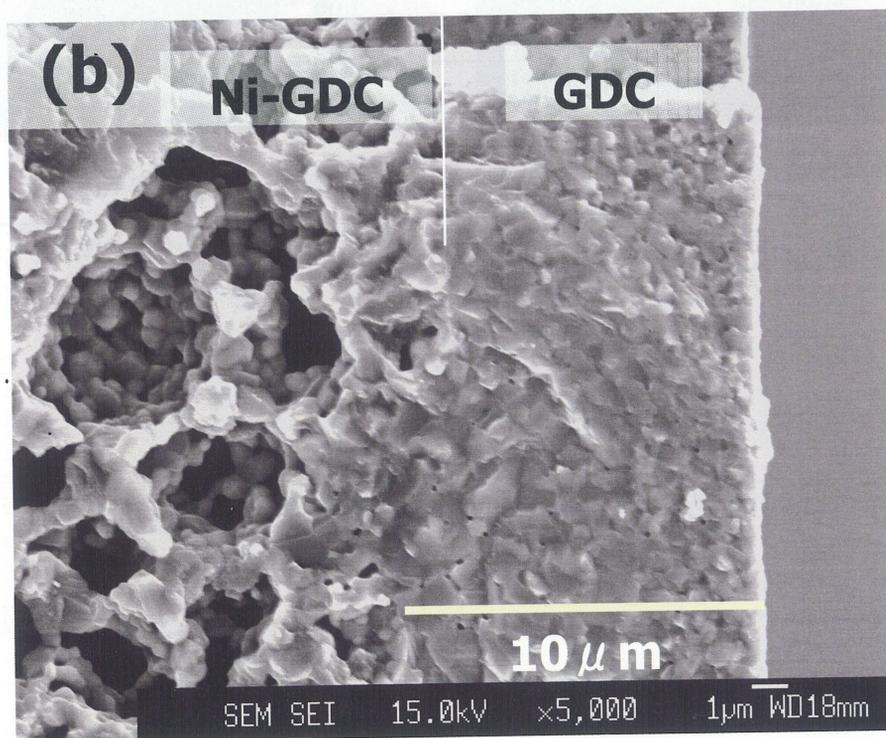
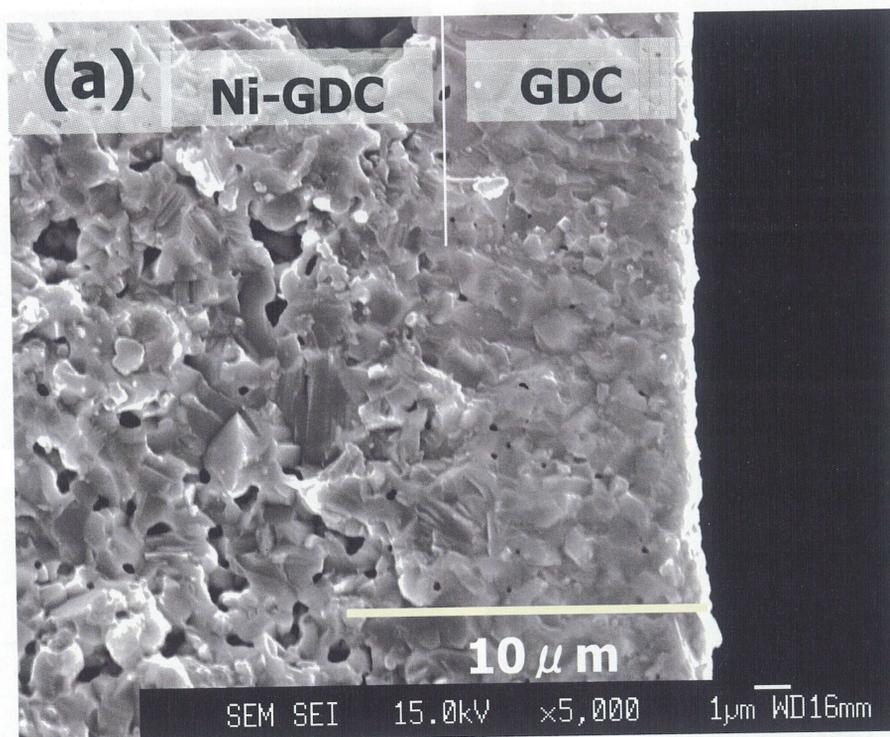


図 2-6 燃料極-電解質同時焼成体の断面観察写真；(a) PMMA 10vol.%添加、(b) PMMA 40vol.%添加

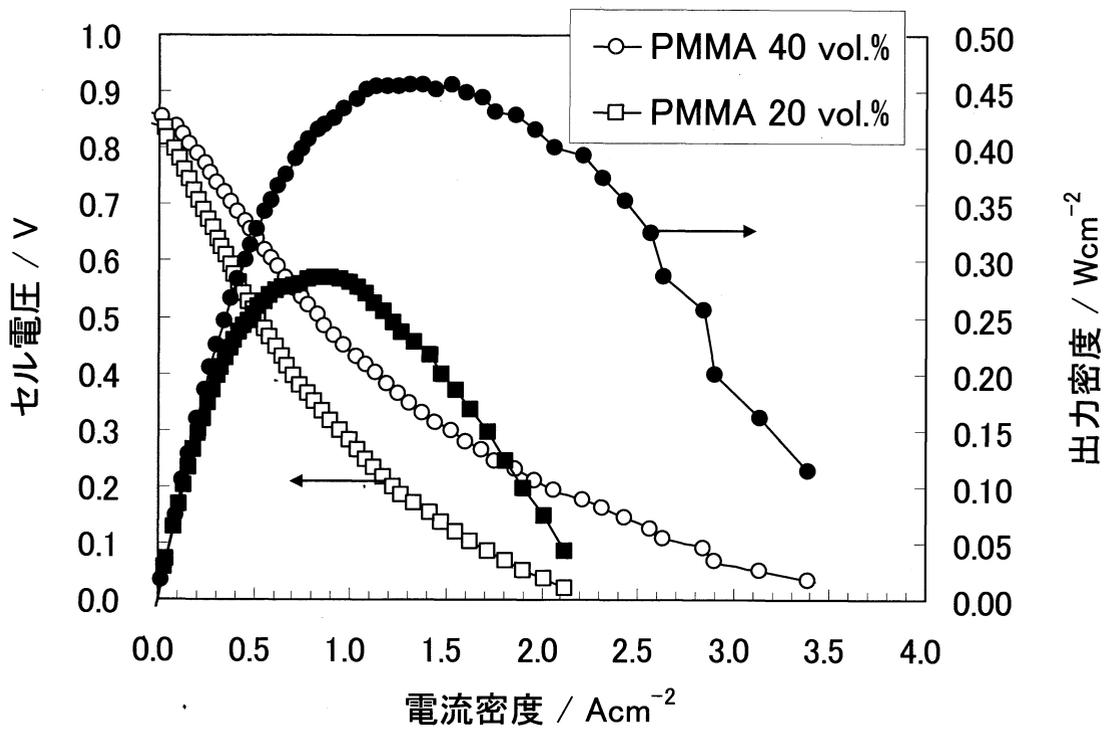


図 2-7 造孔材添加量を変化したチューブ型セルの発電試験結果

4. 結言

マイクロチューブ型 SOFC について、燃料極と電解質を同時焼成にて作製するプロセスを確立すると同時に、電解質の緻密度、膜厚を変化させることなく、燃料極組織を任意で変えられる手法を確立した。具体的には、燃料極の造孔材として、PMMA ビーズを用いる事で、燃料極の焼成収縮挙動を変化させないため、電解質の緻密度、膜厚を変化させることなく燃料極組織の制御が任意で可能である。燃料極の多孔質構造は、造孔材を除く部分、つまりセラミックス部で構造を維持していると考えられるが、PMMA ビーズを造孔材として用いた時、そのセラミックス部について、セラミックス原料の充填密度が変化していないため、造孔材を添加していなくても、PMMA の添加量を変化させても、燃料極の焼成収縮挙動は、変化しないものと考えられた。実際に、造孔材添加量にて、燃料極組織を変化させた試料について、発電試験を行ったが、造孔材の添加量を 20% から 40% に増加する事で、ガス拡散性の向上ができ、出力向上を確認した。

参考文献

- [1] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社、p155-176
- [2] S .C . Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier ltd, (2008) Chapter 5, p119-147
- [3] A. Martínez-Amesti, A. Larrañaga, L. M. Rodríguez-Martínez, M. L. Nó, J. L. Pizarro, A. Laresgoiti and M. I. Arriortua, Journal of Power Sources, 192 (1) 151-157
- [4] Y. Du, N. M. Sammes, J. Power Sources, 136, (1) 66-71
- [5] S. Ramousse, M. Menon, K. Brodersen, J. Knudsen, U. Rahbek and H. Larsen, ECS Transactions, 7 (1) (2007) 317-327
- [6] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A126

第3章 チューブ集積用多孔体の研究

1. 緒言

円筒型 SOFC の集電手法は様々であり、ジーメンスウェスティングハウスや TOTO が行っているような各チューブ型セルにインターコネクタを形成する技術[1,2,3]や、一本のチューブ型セルに電極を多数分割しながら電気的な直列接続を実現した三菱重工が行う横縞型の技術[1,3,4]、円筒型チューブセルにロウ付けでマニホールドを固定し集電する技術[5]など多様な技術がある。

一方、マイクロチューブ型 SOFC を取り扱う本研究においては、その集積方法は複雑となりうる。バーミンガム大にてマイクロチューブをスタック化した例もあるが、これについても銀線を用いた集電であり、作製工程上の手間の問題と多数のチューブ型セルを複雑に電気接続する必要が生じることを考えると、大量生産を想定する上では現実的でないと考える [6]。各チューブに縦縞状、横縞状のような複雑な集電構造を持たせることは構成部材が小さいために困難が予想される。

その中で、簡単、確実に各チューブ型セルからの集電を実現することや多数のチューブ型セルを規則正しく配列させることが、最終的にガス配管を取り付ける上でも、集電構造を単純化する上でも、コスト削減においても鍵となりうる。本研究においては、チューブ型セルを配列するための溝を有する集積用多孔体を用いる事で規則正しいチューブ型セルの配列を行い、同時に導電性のセラミックペーストを用いて、チューブ型セルを集積用多孔体に固定しながら集電する手法にて検討を行う事とした（詳細は第4章で説明）。

本章では、チューブ型セルの集積に用いる集積用多孔体の組織、作製方法の最適化を目的として、検討を行った。集積用多孔体の役割としては、各チューブ型セルの規則正しい配列のほかに、空気極へのガス供給流路としての役割、各空気極からの電気集電の役割を有する。作製条件の変化によりどのように組織変化するのか、把握を行い様々な特性を有する集積用多孔体を作製できる技術の確立を目指した。

2. 実験

2-1 LSCF 多孔体の作製

LSCF 多孔体は、以下の手順にて作製した。LSCF 粉末と、造孔材として PMMA ビーズ、セルローズ系バインダーを品川式混合機（ダルトン製 5DMV-rr）にて、1 時間混合した後、水を添加し、30 分混合した。混合した粘土は、15 時間以上放置してから、スクリー式押出成形機（宮崎鉄工製）にて押出成形した。押し出された成形体は適当なサイズに切断、乾燥の後、大気中で焼成し評価に使用した。LSCF 多孔体の組織制御は、LSCF 原料粉末の粒子径、焼成温度、造孔材（PMMA ビーズ）の添加量、造孔材（PMMA ビーズ）の粒子径の 4 要素を変化させて検討を行った。

2-2 ガス透過係数の測定

LSCF 多孔体のガス透過性評価は、図 3-1 に示すような測定治具を用いて行った。試料の片面にガス圧を加え、多孔体を透過してきたガス量について、石鹼膜流量計を用いて測定した。チューブ配列用の溝を取り除いた多孔体を本実験には用いており、試料の寸法は 2cm×2cm の四角形で厚さ 2.5mm であり、ガス透過面積を 0.79cm²として、測定を行っている。

ガス透過係数は、以下の式にて算出した。

$$C_g = \frac{FT}{60AP} \quad (1)$$

ここで、 C_g 、 F 、 T 、 A 、 P は、それぞれ、ガス透過係数、ガス流量(ml/min)、試料厚さ(cm)、ガス透過面積(cm²)、ガス差圧(Pa)である。

2-3 電気伝導率評価

LSCF 多孔体の電気伝導率評価は、直流電源（ADVANREST R6234）とデジタルマルチ

チメータ(KEITHLEY 2700)を用いて、直流4端子法にて測定した。試料サイズは、外径2.0mm、長さ30mmの円柱状試料を用いて、銀線を銀ペーストにて4箇所固定し、電流通電用1対、電圧測定用1対の4端子とした。電流通電用端子は、試料の両端に取り付け、電圧測定用端子は、電流通電用端子の内側5mmの場所に取り付けた。

2-4 LSCF 多孔体の組織観察

LSCF 多孔体の組織観察は、焼結体を割って破面を電子走査型顕微鏡(JEOL JSM6330F)にて観察した。

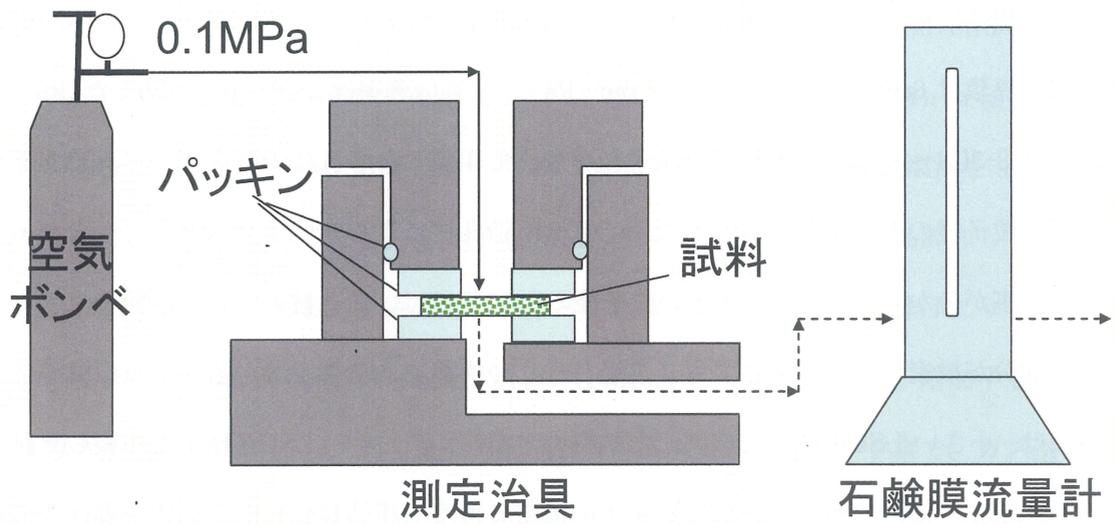


図 3-1 気体透過係数測定治具の概略図

3. 結果と考察

3-1 LSCF 原料粉末粒子径の効果

図 3-2 に、LSCF 原料粒子径を $0.05\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ として作製した LSCF 多孔体の電気伝導率とガス透過係数の関係を示す。これらの試料は、焼成温度を 1400°C として、造孔材 (PMMA ビーズ) の粒子径 $50\ \mu\text{m}$ 、添加量 $70\text{vol.}\%$ として作製したものである。確認できる事として、LSCF 粒子径を増加するとともに、ガス透過係数が増加する事が分かる。大きな粒子径の LSCF 原料粉末を用いる事は、良好なガス透過性を得る事が出来るが、電気伝導率は低下する傾向が見られた。 $20\ \mu\text{m}$ 径の LSCF 粉末を用いて作製した試料のガス透過係数は $6.14 \times 10^{-4}\ \text{ml cm cm}^{-2}\ \text{sec}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$ 、電気伝導率は、 49Scm^{-1} であった。

図 3-3(a)~(c) は、LSCF 原料粒子径を変えて作製した多孔体の組織観察写真である。小さい粒子径の LSCF 粉末を用いた場合には、造孔材による穴同士がほとんどつながっていない事が分かる。一方で、大きい粒子径の LSCF では、造孔材の穴と穴の間のセラミックス部分が緻密になっておらずガス透過しやすい構造である事が分かる。電気伝導率については、小さい LSCF 粒子で作製した試料の方が高く、大きい LSCF 粒子で作製した試料の方が小さい傾向であった。LSCF 粒子の焼結の程度 (連結具合) が、気体透過性や電気伝導率に影響を与えている事が分かった。

3-2 焼成温度の効果

図 3-4 には、焼成温度を 1200°C 、 1300°C 、 1400°C の焼成温度で作製した試料の、電気伝導率と、ガス透過係数の関係を示した。これらの試料には、 $0.05\ \mu\text{m}$ 径の LSCF 原料粉末を使用し、造孔材 (PMMA ビーズ) は、 $50\ \mu\text{m}$ 径のものを $70\text{vol.}\%$ 添加して作製したものをを用いている。確認できる事としては、ガス透過係数はいずれの試料も同じような数値であり、焼成温度の高い試料の方が、電気伝導率が高くなる事が分かる。

図 3-5 には、焼成温度を変化して作製した試料の組織観察写真を示すが、焼成温度を変

化させているにもかかわらず、ほとんど組織が変化していないことが確認できる。これは、1200℃の焼成温度においても LSCF 粒子の焼結が十分に進んだ事を示している。ガス透過係数にほとんど変化が無いにもかかわらず、電気伝導率について焼成温度が高い試料の方が高くなっている事については、焼成温度を高くする事で、LSCF 粒子径が大きくなり粒界が少なくなった影響ではないかと考えられる。LSCF 多孔体について、LSCF の粒界抵抗が、電気伝導率に悪影響を与えていると考えられる。

3-3 造孔材(PMMA ビーズ)添加量の効果

図 3-6 には、造孔材 (PMMA ビーズ) の添加量を 60vol.%, 70vol.%, 80vol.%としたときの電気伝導率とガス透過係数の関係を示している。これらの試料は、0.05 μm 径の LSCF 原料粉末を用いて、造孔材(PMMA ビーズ)の粒子径を 50 μm とし、焼成温度を 1400℃とした条件にて作製を行っている。造孔材 (PMMA ビーズ) を 60~80vol.%添加しているにもかかわらず、押出成形したままの形状を保っており、ひび割れたり、砕けたりしない、ハンドリングが容易な試料が得られた。造孔材(PMMA ビーズ)の添加量が増加するとともに、ガス透過係数は増加し、添加量が 60vol.%から 80vol.%へと増やす事で、ガス透過係数が、二桁向上する事が確認できた。この結果は、LSCF 多孔体の気孔率が、ガス透過性能に重要な要素である事を明確に示している。しかしながら、造孔材 (PMMA ビーズ) の添加量増加により電気伝導率は低下する事も明らかである。

図 3-7 には、造孔材 (PMMA ビーズ) の添加量を変化した試料の組織観察写真を示す。添加量を 80vol.%とした試料は、造孔材による穴同士を接続する連通孔が見られ、ガス透過係数についても他の試料から 10 倍以上高い結果が得られた。

3-4 造孔材(PMMA ビーズ)粒子径の効果

図 3-8 には、造孔材(PMMA ビーズ)粒子径を 50 μm 、80 μm 、200 μm とした試料の電気伝導率とガス透過係数の関係を示す。これらの試料は、2 μm 径の LSCF 原料粉末を用

いて、造孔材(PMMA ビーズ)添加量を 70vol.%、焼成温度を 1400℃として、作製している。造孔材(PMMA ビーズ)の粒子径を変化させても、ガス透過係数に対し、さほど大きな影響を与えないことが分かった。しかしながら造孔材(PMMA ビーズ)径を増加させることで、僅かではあるが、確実にガス透過係数が増加している傾向を得た。一方、電気伝導率に関しては、造孔材粒子径が大きくなるとともに僅かに電気伝導率が低下した。

図 3-9 には、造孔材粒子径を変化させた LSCF 多孔体の組織観察写真を示す。それぞれの試料は、どれも造孔材による気孔間に連通孔が出来ている事が確認できる。これらの試料は、造孔材(PMMA ビーズ)の添加量が同じであるため、ほとんど気孔率も同じであるが、同じ多孔体厚みを透過する空気流れを考えた場合、造孔材(PMMA ビーズ)による穴と穴の間にあるセラミックスからなる壁を透過する頻度について、造孔材 (PMMA ビーズ) 粒子径が大きいものの方が少なくなるため、この効果によりガス透過係数が大きくなったものと考えられた。

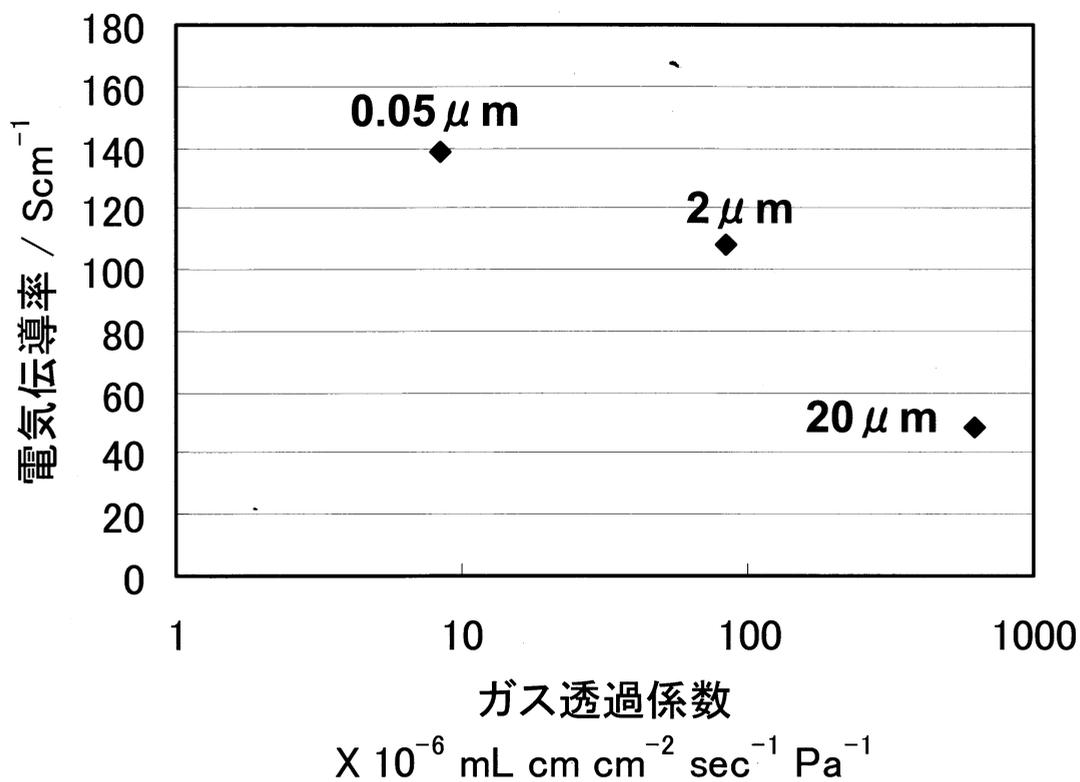


図 3-2 LSCF 原料粒子径を変化させた集積用多孔体の特性変化

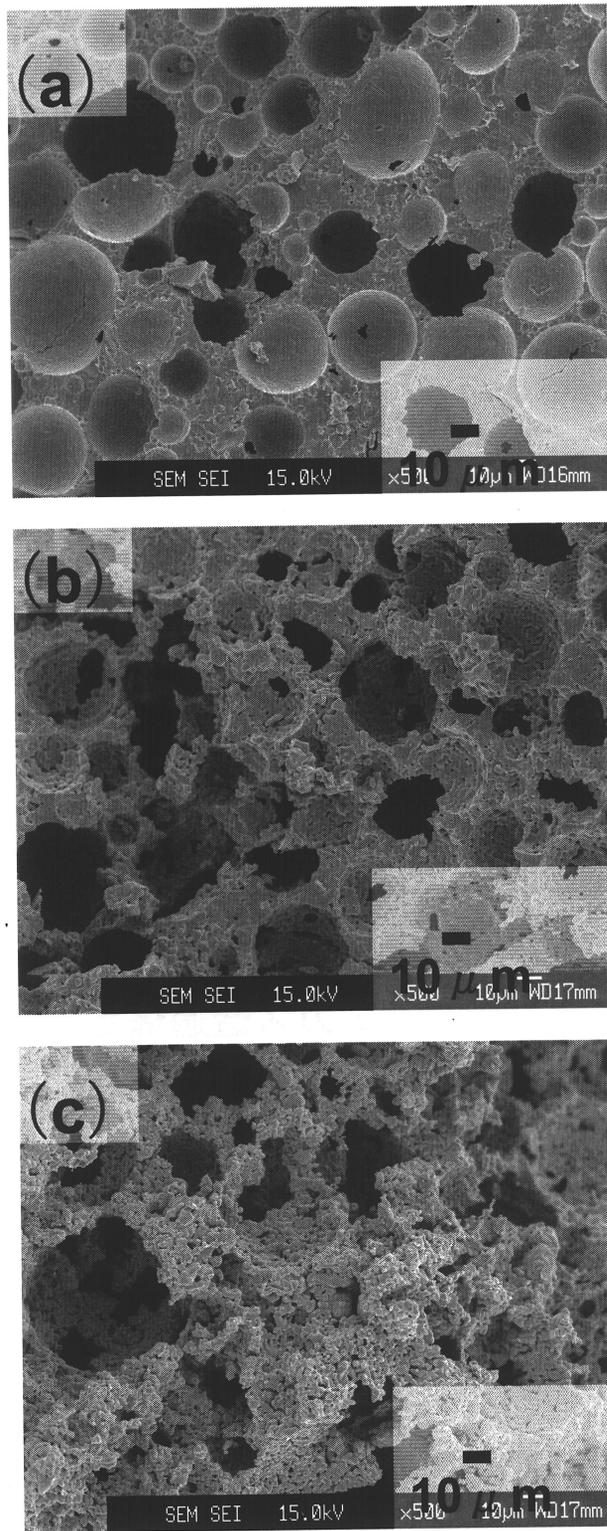


図 3-3 LSCF 原料粒子径を変化させた集積用多孔体の組織 ; (a) LSCF $0.05 \mu\text{m}$ 、(b) LSCF $2 \mu\text{m}$ 、(c) LSCF $20 \mu\text{m}$

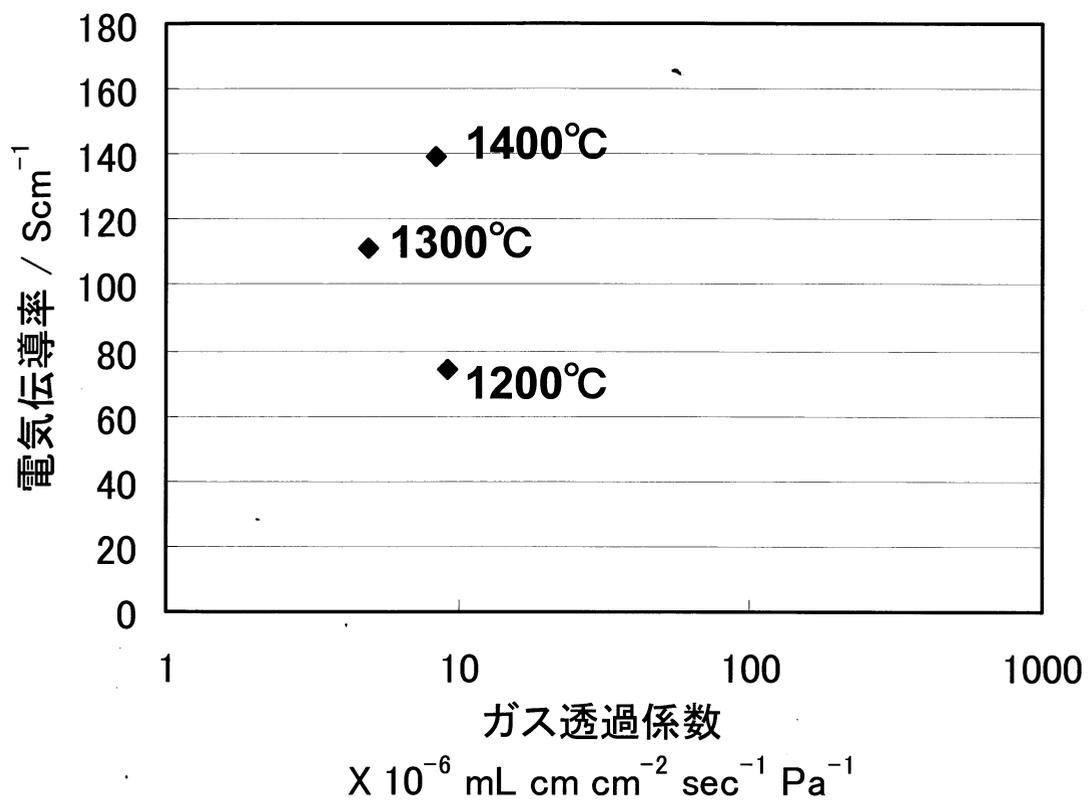


図 3-4 焼成温度を変化させた集積用多孔体の特性変化

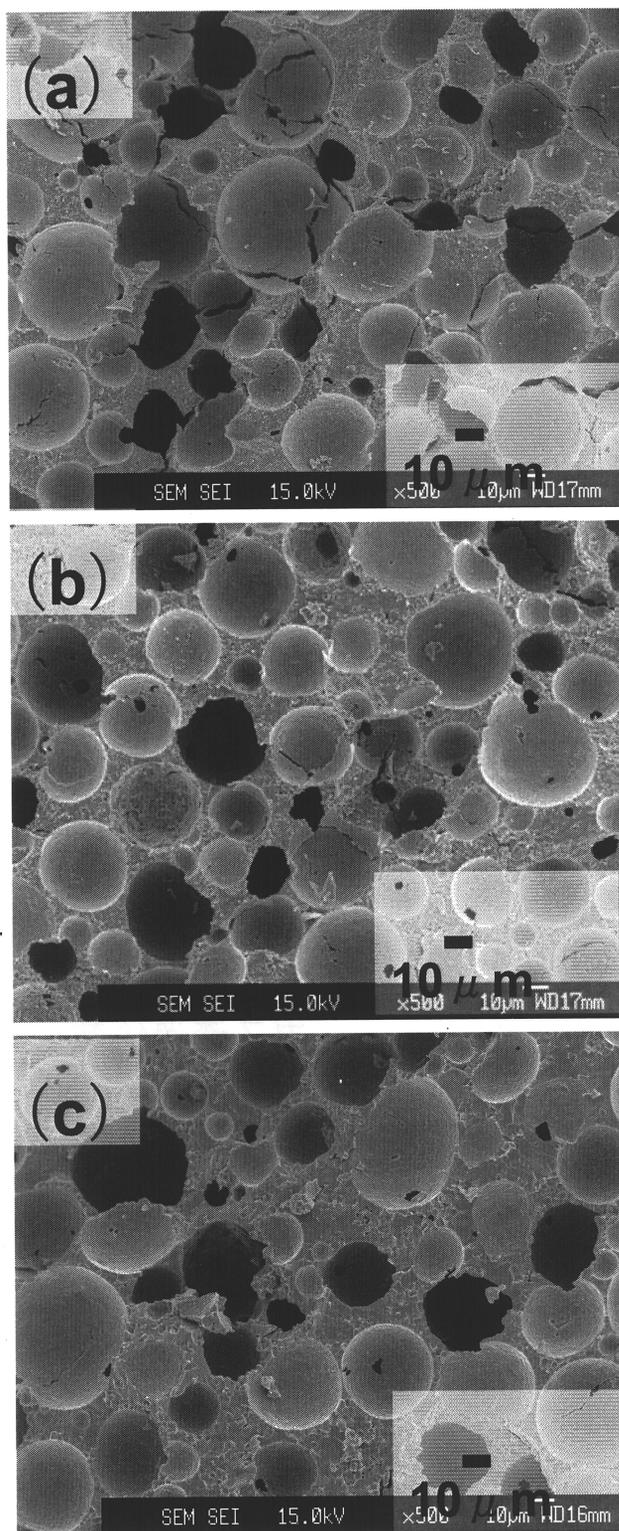


図 3-5 焼成温度を変化させた集積用多孔体の組織 ; (a) 1200°C、
(b) 1300°C、(c) 1400°C

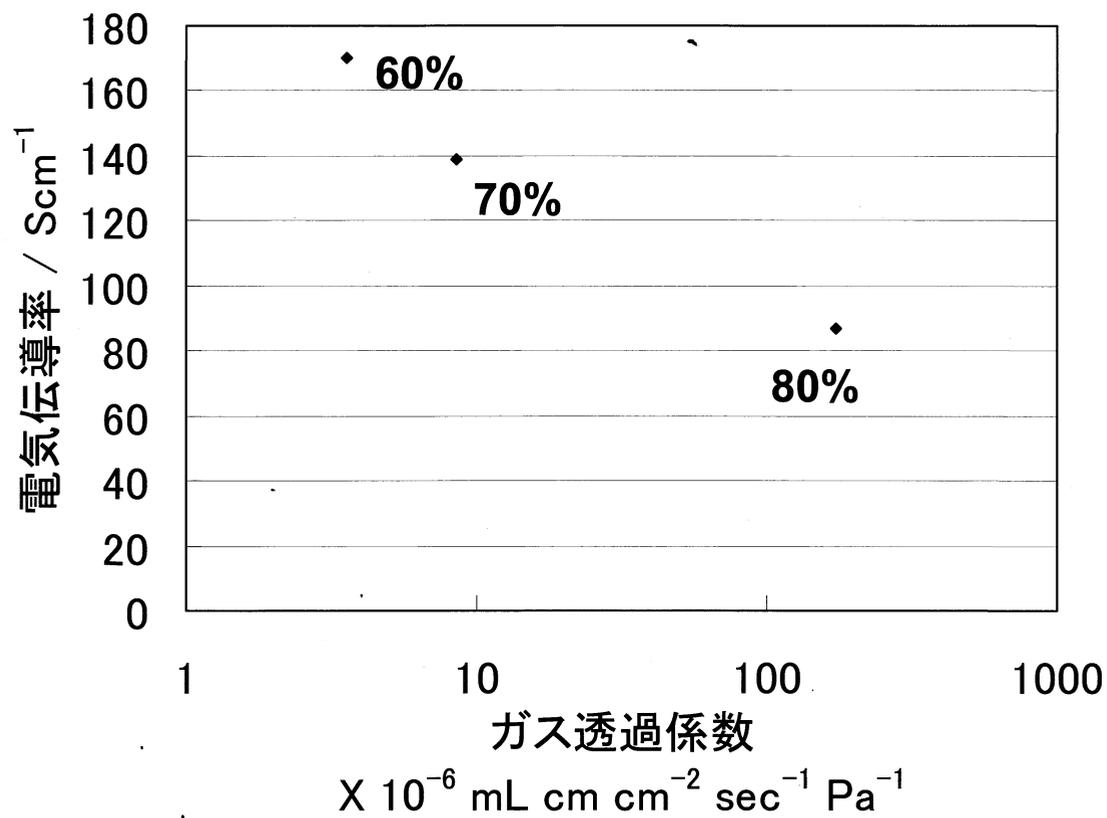


図 3-6 造孔材の添加量を変化させた集積用多孔体の特性変化

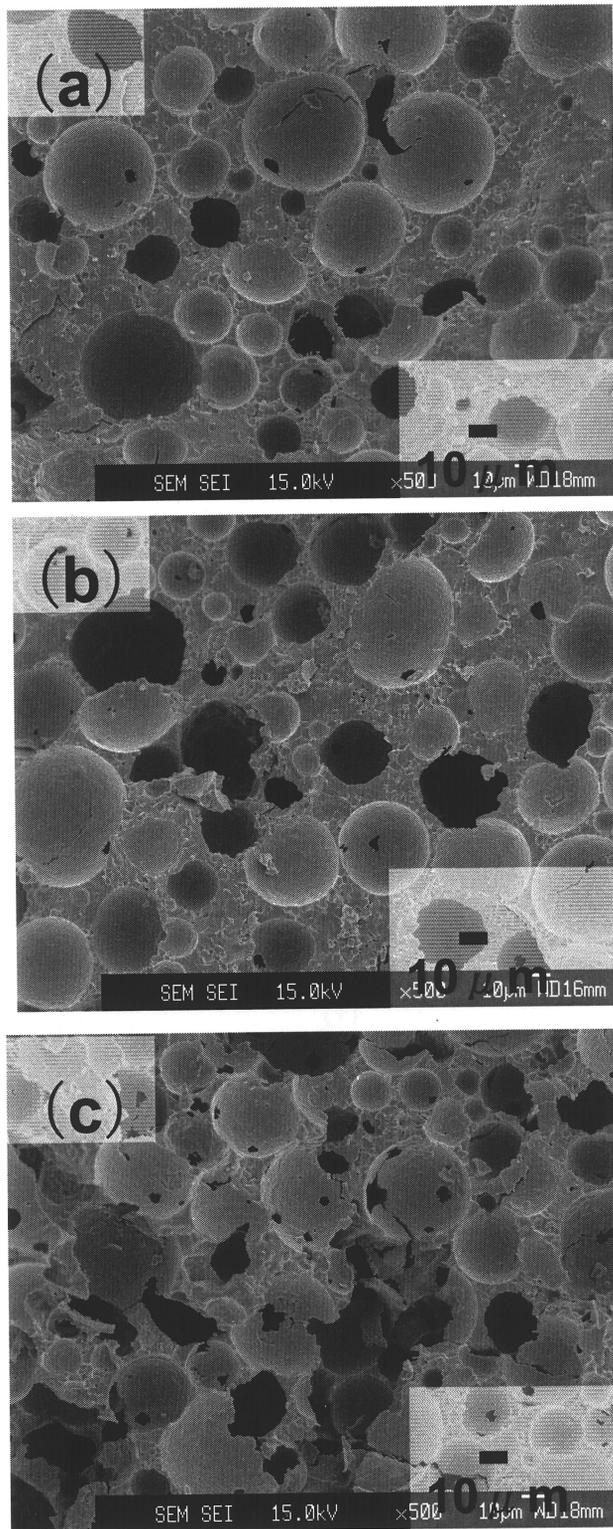


図 3-7 造孔材添加量を変化させた集積用多孔体の組織 ; (a) 60 vol.%、(b) 70 vol.%、(c) 80 vol.%

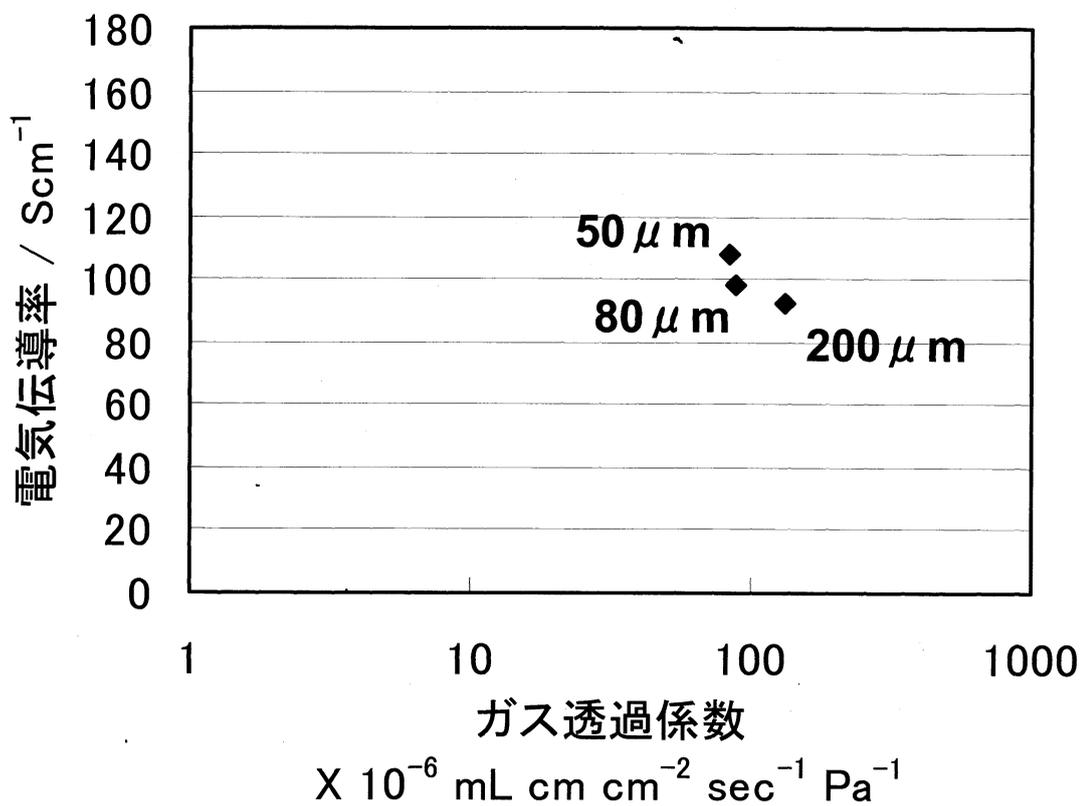


図 3-8 造孔材の粒子径を変化させた集積用多孔体の特性変化

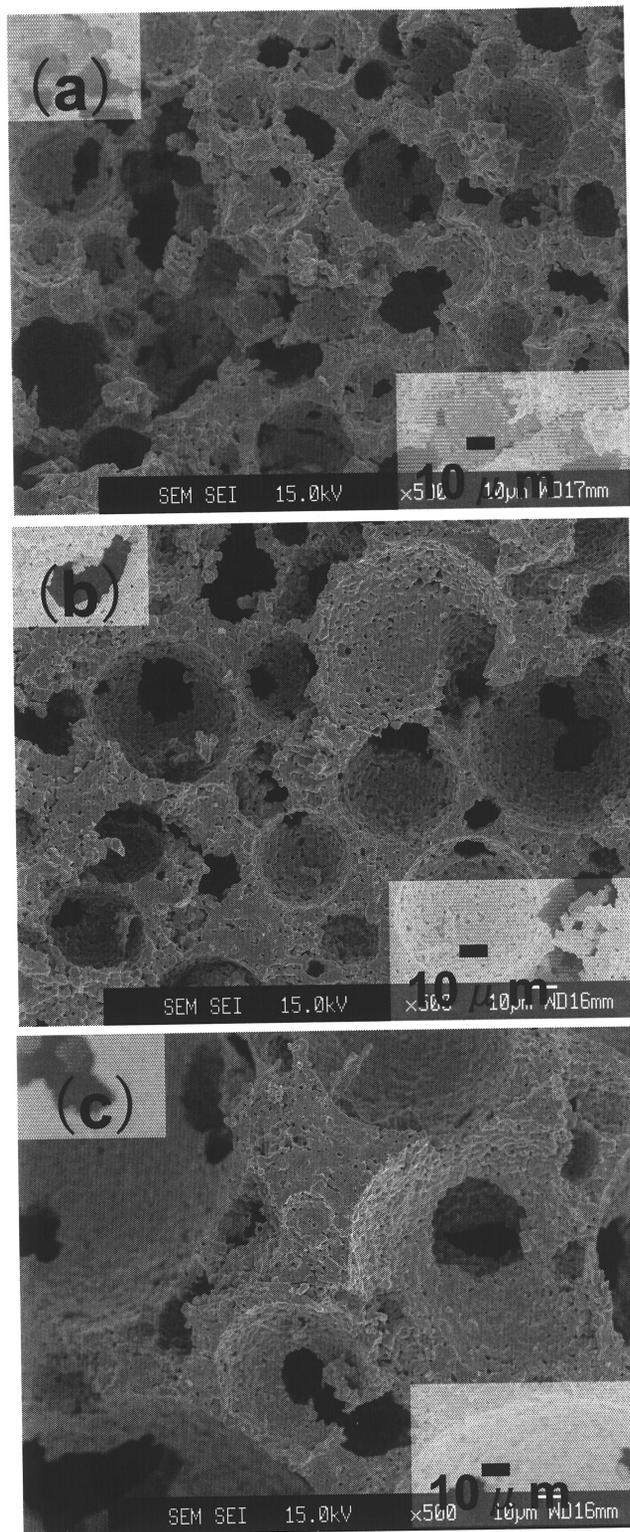


図 3-9 造孔材粒子径を変化させた集積用多孔体の組織; (a) PMMA 50 μ m、(b) PMMA 80 μ m、(c) PMMA 200 μ m

4. 結言

LSCF 多孔体の組織とガス透過係数、電気伝導率の関係について、調査を行った。ガス透過係数を向上するためには、造孔材 (PMMA ビーズ) による穴と穴の間にあるセラミックスからなる壁の透過性を向上する事が重要となる。その為には、LSCF 原料粒子径、造孔材 (PMMA ビーズ) の添加量や粒子径を増加させることが有効である事が分かった。

一方で、LSCF 多孔体は、各チューブ型セルからの集電を担うため、集電ロスを少なく抑える事が重要であるが、ガス透過係数を向上するとともに、電気伝導率が低下する傾向がある。より高い電気伝導率を得るためには、LSCF 粒界抵抗を減少させる必要があるため、できる限り高い温度で焼成する事が望まれる。様々な特性を有する集積用多孔体の作製手法を確立できたと考えるので、ガス透過性能と電気伝導率の両立を考慮しながら、高性能を得るため、LSCF 多孔体組織の最適化が必要となる。

参考文献

- [1] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境 アグネ承風社 p247-278
- [2] S .C . Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier ltd, (2008) Chapter 8, p197-228
- [3] S.D.Vora, ECS Transactions 7 (1) (2007) 149-154
- [4] K. Ikeda, N. Hisantome, K. Ngata, D. Tsukamoto, Y. Kawaguchi, K. Kosaka, N. Matake, H. Sasatsu, Y. Takahashi and K. Konishi, ECS Transactions 7 (1) (2007) 39-47
- [5] N. M. Sammes, Y. Du, R. Bove, J. Power Sources 145 (2005) 428-434
- [6] M. Lockett, M. J. H. Simmons and K. Kendall, J. Power Sources, 131 (2004) 243-246

第 4 章 並列接続したセル集積体の研究

1. 緒言

第 2 章、第 3 章でチューブ型セル、集積用多孔体の作製技術の検討をしてきた。それらを組み合わせてセル集積体としたとき、チューブ型セルそのものの性能を引き出せるかどうかは、本研究における重要なポイントである。

第 3 章にて、集積用多孔体について、様々な組織制御を行うことで、気体透過係数の向上についての検討を行ったが、集積用多孔体中に空気を供給して発電した場合、空気極へのガス供給が十分に行われるか、また、集積用多孔体の存在しない状況と同様の発電特性が得られるのか、気がかりな点である。また、第 3 章 1. 緒言にて触れたように、チューブ型セルの集積用多孔体への接続には導電性ペーストを用いることを想定しているが、集電に用いた導電性ペーストが、空気極への空気拡散を悪化させ、出力低下を引き起こさないか懸念される。

本章では、導電性を有する LSCF 多孔体を用いてチューブ型セルを集積したセル集積体にて、チューブ型単セル同様の出力特性が得られるか、検討を行う。

2. 実験

2-1 チューブ型セルの特性評価

第2章にて検討して確立した作製手法を用いて、チューブ型セルの作製を行った。燃料極の作製条件は、最適化を行った結果として、NiO粉末とGDC粉末を、還元後のニッケルとGDCの体積比率が50:50となる組成として、造孔材(PMMAビーズ)5 μ m径のものを40vol.%添加する組成にて、作製している。燃料極を押出成形した後、その成形体に電解質をディップコーティングし、燃料極と電解質を1350 $^{\circ}$ C 1時間にて同時焼成した後、第2章にて説明した手法と同様に空気極をディップコーティングして1050 $^{\circ}$ C 1時間で焼き付け、チューブ型セルとした。このチューブ型セルの燃料極厚さは約230 μ mである。チューブ型セルの発電特性評価は、外径2mm、長さ15mmで、空気極の長さは6mm、電極面積が0.38cm²のチューブ型セルを用いた。燃料極と空気極からの集電には銀線を用いて、それぞれに銀ペーストを用いて固定した。燃料極の集電はチューブ型セルの端部から行っており、空気極の集電は、空気曲面全面に銀線を巻き付ける事で行っている。燃料は、室温下でバブリングにより加湿した水素を25mL/minで供給し、空気極への空気供給は行わず、大気開放にて発電を行った。電気特性の評価は、ポテンショスタット(Solartron 1296)を用いて行った。

2-2 集積用多孔体の特性把握

集積用多孔体として、どの程度の特性を有するものを使用することが望ましいかを確かめるため、空気の圧力損失と集電ロスについて、セル集積体形状を踏まえながら検討を行った。集積用多孔体は、第3章にて検討した手法同様に、押出成形によりチューブ型セルを配列するための溝を有する板状試料を得ており、第3章で検討した中で高い気体透過係数が得られるとともに、安定した形状の焼結体を得られた条件として、LSCF原料に2 μ m径のものを使用し、造孔材は粒子径200 μ mのPMMAビーズを75vol.%添加すること

として、1400°Cの焼成にて試料作製を行った。

セル集積体の形状としては、表 4-1 に示す形状を想定し、これらの形状は、上記チューブ型セルの特性評価結果である 0.36W/cm²(0.7V, 550°C時)をもとに、1cm³あたり 2W が得られるよう電極面積を 5.6cm²に固定してチューブ外径、チューブの配列を決定した。

空気の圧力損失の算出には、図 4-1 に示す斜線部のように、チューブ部分を除く部分をガス透過部分としており、その透過面積は表 4-1 に示した数字にて計算を行っている。

550°Cにおける空気の圧力損失 P は、以下の関係を用いて予想した[1]。

$$P = \frac{C v_{550} F t}{A} \quad (1)$$

$$C = \frac{1}{C_{gRT} v_{RT}} \quad (2)$$

ここで、 v_{550} 、 F 、 t 、 C 、 C_{gRT} 、 v_{RT} 、 A は、それぞれ、550°Cの空気の粘度、空気流速、空気透過距離、LSCF 多孔体の浸透圧、室温での空気透過係数、室温での空気の粘度、および空気透過面積を示している。空気の流速は、上記発電条件下(550°C, 0.7V, 0.36Wcm⁻²)の電流量から空気利用率 20%の空気流量を想定した。室温での空気透過係数は、上記 LSCF 多孔体の作製条件にて得た試料について、室温下で実際に測定して得られた結果として $5.13 \times 10^{-4} \text{ ml cm cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ の数字を用い、各温度での空気の粘度は、参考文献[2]から用いた。空気透過距離はセル集積体の横幅に 1cm を想定して、空気の圧力損失をチューブ太さに対して算出した。

また、セル集積体中の集電ロスについては、参考文献[3]を参考にしながら、図 4-2 に示すような、セル集積体の電気回路モデルを作成し、計算を行った。図 4-2(a)中の四角に示す部分を、図 4-2(b)に抜き出し、この部分について電気回路を作成した。電気抵抗 R1 については、図 4-2(c)に示す四角部分の電気抵抗について、集積用多孔体の電気伝導率から計算したもの、電気抵抗 R2 については、チューブセル表面から R1 の部分までの集積用多孔体の電気抵抗、電気抵抗 R3 は、チューブ型セルの電極抵抗であり、550°Cで 0.7V 時

に $0.36\text{W}/\text{cm}^2$ の出力密度で運転した場合の電気抵抗を想定して計算している。計算では、集積用多孔体の電気伝導率が 60Scm^{-1} , 80Scm^{-1} , 100Scm^{-1} だった時の集電ロスについて、電気抵抗 R1、R2、R3 の合計に対して、電気抵抗 R1 と R2 の合計がどの程度の割合に相当するかを、チューブ型セルの外径を変化させながら計算した。ちなみに、上記作製手法にて得られた LSCF 多孔体の電気伝導率は 59Scm^{-1} である。

2-3 セル集積体の作製および特性評価

チューブ型セルを集積したセル集積体の作製は、図 4-3 に示すような手順にて作製を行った。チューブ型セルについては、2-1 にて説明したチューブ型セルの特性評価に用いたものと同じものを使用した。集積用多孔体については、2-2 にて説明した作製手法にて得られた LSCF 多孔体を用いている。

セル集積体の組立てには、チューブ型セルと LSCF 多孔体を接続するための導電性ペーストを用い、LSCF 多孔体上に塗布しながらチューブ型セルを配置し、積層、焼付けする事で、チューブ型セルの集積体を作製している。導電性ペーストは、LSCF 粉末に、セルロース系バインダー、アミン系分散剤、溶媒としてブチルカルビトールを添加、混合して得たペーストを用いている。セル集積体の焼付けは、 1000°C 1時間のスケジュールにて行った。

セル集積体の特性評価には、 2mm 外径のチューブ型セル 9 本(空気極長さ 1cm)を LSCF 多孔体にて、 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の立方体状に集積した図 4-4 に示すような集積体を用いて評価した。有効電極面積は、 5.6cm^2 である。集積されたすべてのチューブ型セルの両端に銀線を巻きつけ、銀ペーストを塗布し固定する事で、燃料極側の集電を行った。また、空気極側の集電は、LSCF 多孔体上の向かい合う 2 面(図 4-4 では、LSCF 多孔体部の上下面)に純銀板を銀ペーストにて貼り付け、純銀板に溶接された銀線にて空気極側の集電を行った。

セル集積体の LSCF 多孔体部から出たチューブ型セルの付け根部は、市販のガラスペース

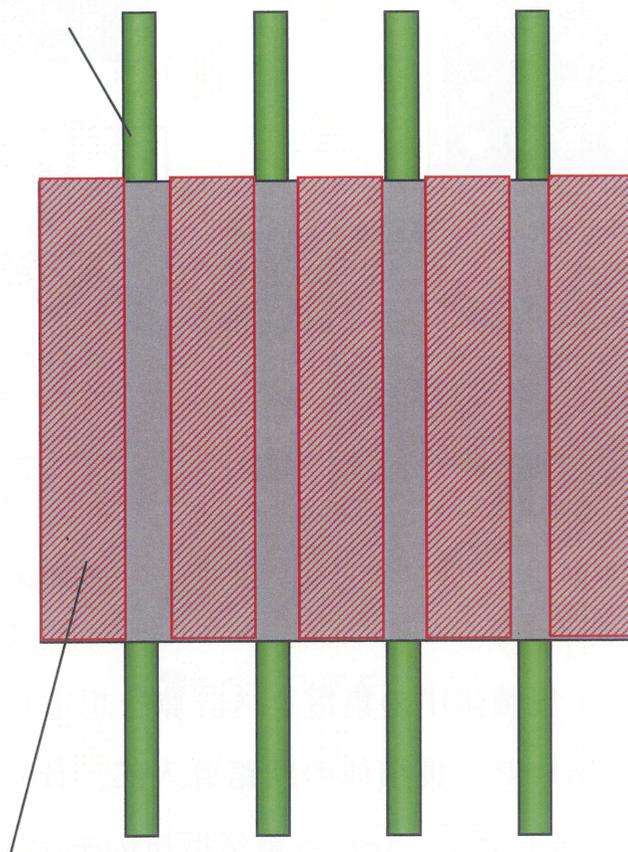
トにてガスシールを行い、チューブ内側に供給する水素と LSCF 多孔体中に供給する空気を隔てるようにした。

電気特性の評価は、ポテンショスタット(Solartron 1296)を用いて行っており、発電時は、各チューブに合計 84ml/min の室温で加湿した水素を投入し、LSCF 多孔体中には、3200ml/min の空気を投入して測定している。

表 4-1 セル集積体中のチューブ型セルの配列

チューブ型 セル外径 (mm)	チューブ型セル 配列	電極面積 (cm ²)	ガス透過面積 (cm ²)
2.0	3 × 3	5.6	0.41
1.1	4 × 4	5.6	0.55
0.7	5 × 5	5.6	0.64
0.5	6 × 6	5.6	0.70
0.4	7 × 7	5.6	0.75
0.3	8 × 8	5.6	0.78
0.2	9 × 9	5.6	0.80

電極面積 5.6cm^2



ガス透過部

図 4-1 セル集積体の圧力損失計算時に想定したガス透過部

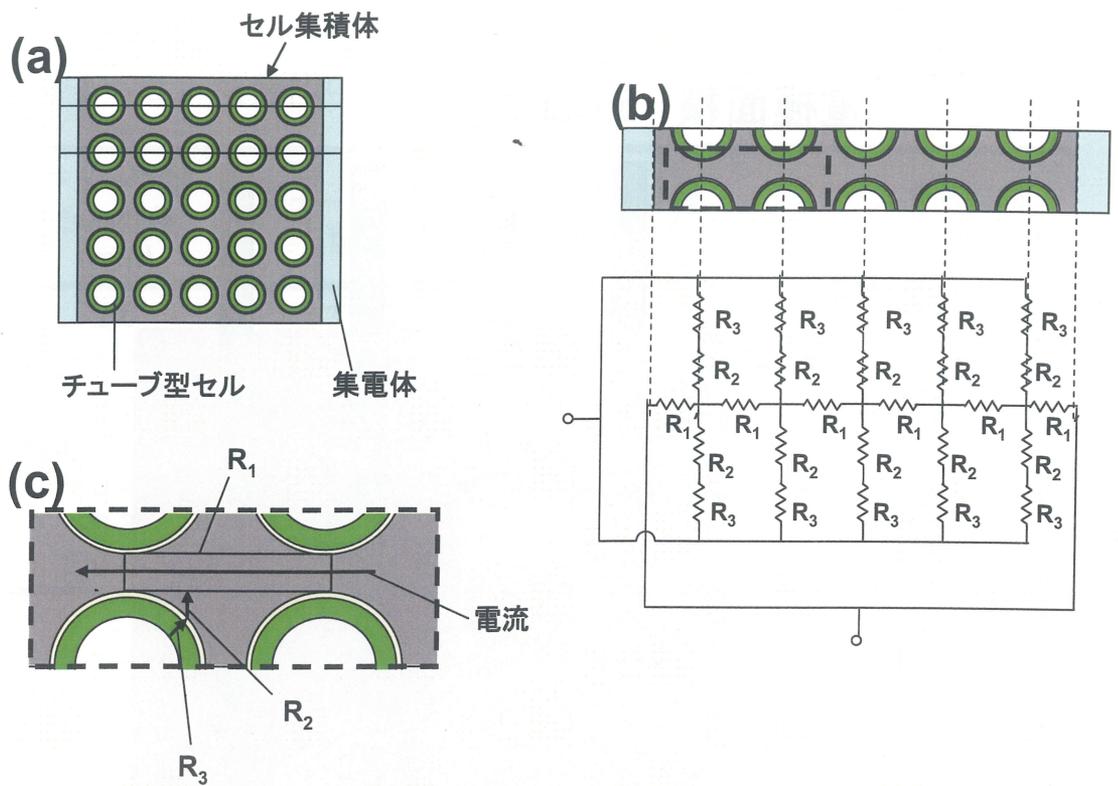


図 4-2 セル集積体中の集電ロス計算を想定した電気回路概略図；
 (a) セル集積体の回路導入部、(b) 計算に利用した電気回路モデル、(c) 各電気抵抗のモデル中部位詳細

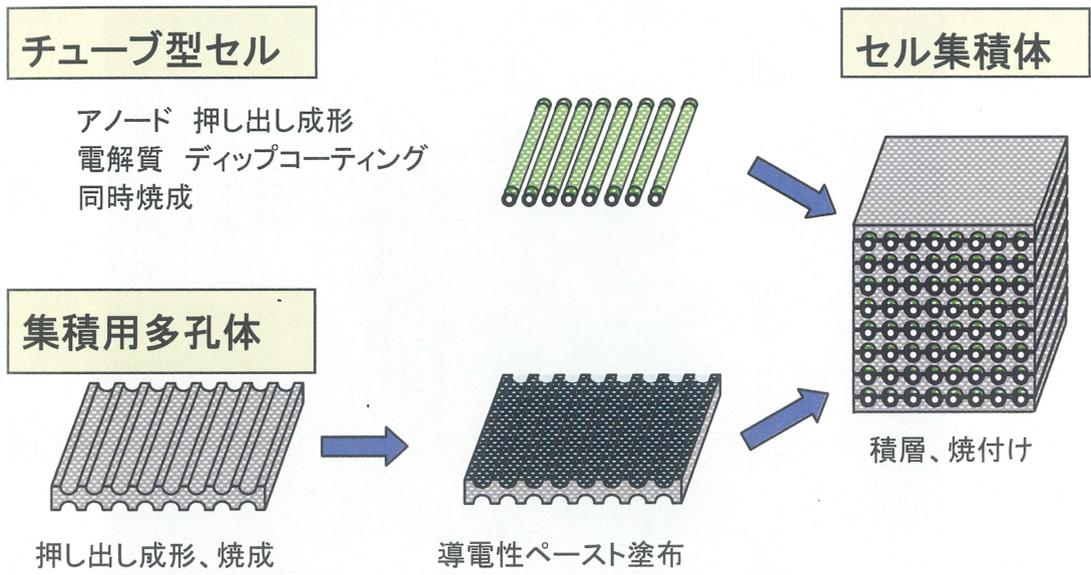


図 4-3 セル集積体の作製手法概略図

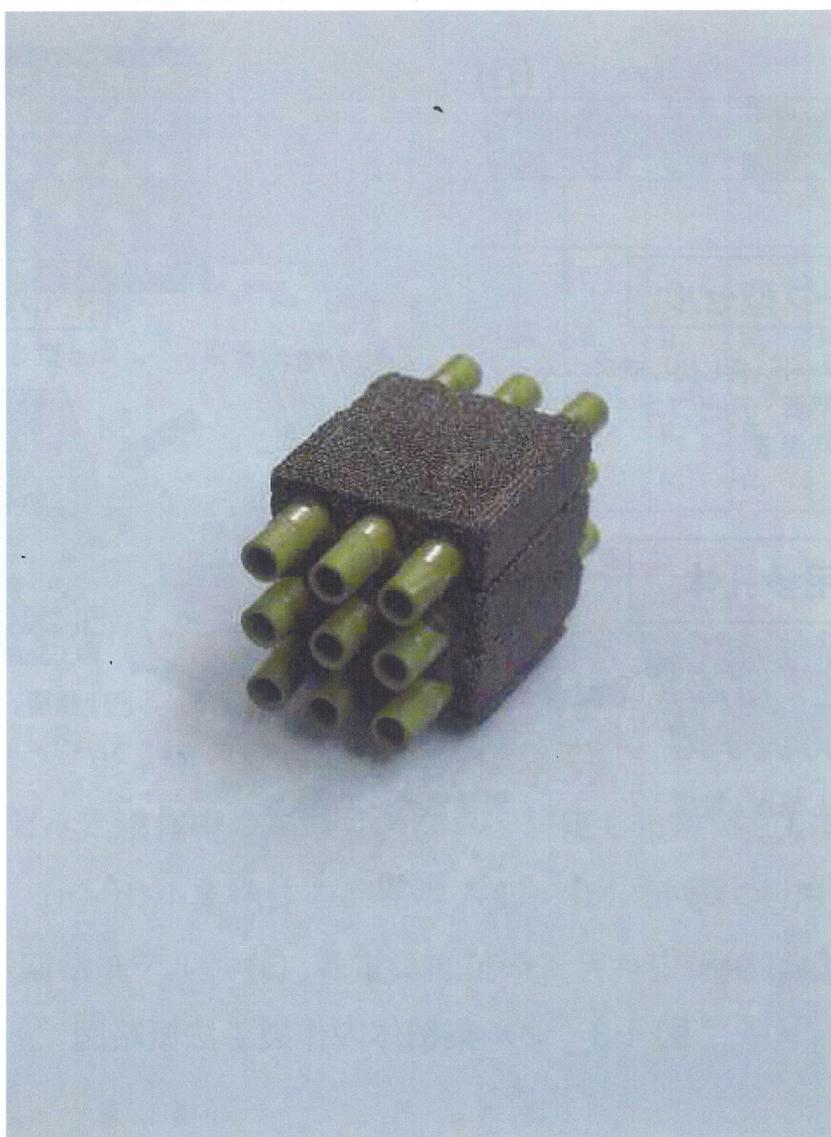


図 4-4 2mm 径のチューブ型セルを集積した 1cm³のセル集積体

3. 結果と考察

3-1 チューブ型セルの特性

図 4-5 にチューブ型セルの発電試験結果を示す。550°Cにおける発電試験において、最大出力密度で 0.67Wcm^{-2} 、0.7V 時出力で 0.36Wcm^{-2} であった。0.4V 以下の電圧領域において、電流増加に対し、電圧の低下率が少なくなっている事が分かる。これは、チューブ型セルの電気抵抗が原因とされるジュール発熱により、測定開始時（開回路起電力付近）と比べ、高い電流密度領域ではチューブ型セルの温度が高くなっている可能性を示しており、最大出力密度を得た領域では、実際の 550°C よりセル温度が高くなっている事が予想された。

一方で、550°C の 0.7V 出力時に 0.36Wcm^{-2} の出力密度が得られる事実は、例えば、 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の立方体中に、外径 2mm のチューブ型セルを 9 本配列した場合、立方体中の有効電極面積は 5.6cm^2 となるため、 1cm^3 から 2.0W の出力が得られる計算となり、高い体積出力密度を得られる可能性が見出された。

3-2 集積用多孔体の特性

図 4-6 には、セル集積体のチューブ型セル外径を変化させたときの空気の圧力損失について示している。その結果、チューブ型セルの外径が約 0.2mm となった場合においても、空気の圧力損失は約 56kPa が必要であり、実際の発電システムを想定した場合には、空気ポンプに、ダイアフラム型またはペローズ型の空気ポンプを用いたとしても[4-6]、圧力損失が大きすぎるため、実際には更なる LSCF 多孔体の空気透過性向上や運転条件の最適化により、空気利用率の低減などを行い、空気の圧力損失を低減する必要があることが分かった。

図 4-7 には、セル集積体における集電ロスの大きさについて、チューブ型セル外径との関係を示している。チューブ型セルの外径を 1mm 以下とした場合には、 60Scm^{-1} 程度の

LSCF 多孔体を用いても、集電ロスが約 3%となるがチューブ型セル外径が 2mm の場合には集電抵抗が約 8%となり、チューブ型セルの外径を小さくすることにより集電ロスを小さくできることを確認した。しかしながら、チューブ型セルの外径を小さくすることで部品数が増加し構造が複雑となるため、手間の増加と性能への効果を考慮し、検討する必要がある。セル集積体が 1cm×1cm×1cm の場合において、数%以上の集電ロスが発生する事実は、セル集積体をこれ以上大きくした場合には、更に集電ロスが増加する事となるのでセル集積体の大型化は現実的ではなく、実際の発電ユニットを構築する上では 1cm³ のセル集積体を多数接続する必要がある、複雑な構造となることが予想される。実際の発電ユニットを構築の上では、圧力損失の面からも、集電ロスの面からも、集積用多孔体の改善、セル集積体の運転条件の最適化が必要となることが明確となった。

3-3 セル集積体の特性

図 4-8 にセル集積体の 550°C における発電試験結果を示す。その結果、最大出力で 3.1W、0.7V 時出力で 2.1W を得た。この 0.7V 時の出力は、チューブ型セル 1 本にて得た結果、出力密度 0.36Wcm⁻² と電極面積 5.6cm² から予想される 2.0W とほぼ等しく、集積体にする際のチューブ型セルと LSCF 多孔体の接続状況が良好である事を示していると同時に、集積用多孔体や導電性ペーストにより性能劣化を引き起こすような空気のガス拡散性の低下は起こっていないと考えられた。出力電圧が開回路起電力 (O.C.V) から 0.5V となるところまで測定を行ったが、この範囲においては、チューブ型セルの評価時に見られた発熱挙動は見られていないため、適正な条件下で評価が出来ているものと考えている。

しかしながら、3-2 にて計算したようにセル集積体の電気抵抗は、約 8%存在するはずであり、セル集積体の性能が、チューブ型セル 1 本から想定される出力以上の結果を得ていることがわかる。その理由は、現段階で明確となっていないが、チューブ型セルを高集積することにより高い体積出力密度を実現できる可能性を見出せたと考えている。

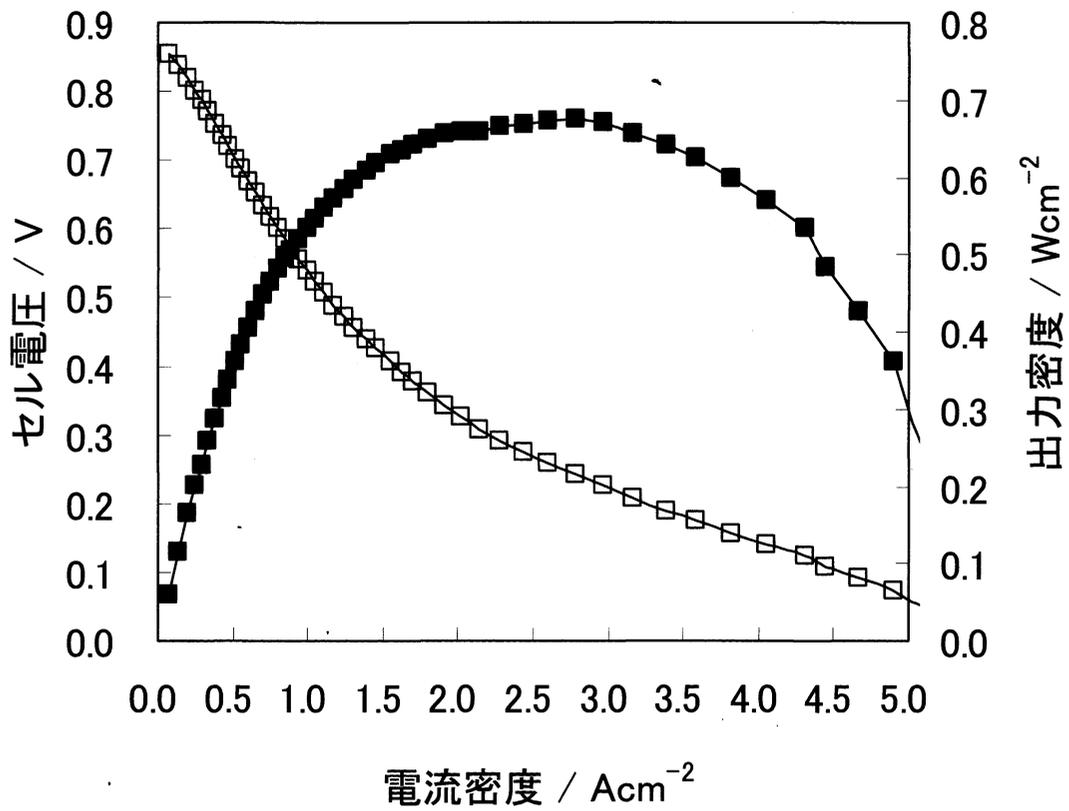


図 4-5 チューブ型セルの発電出力特性

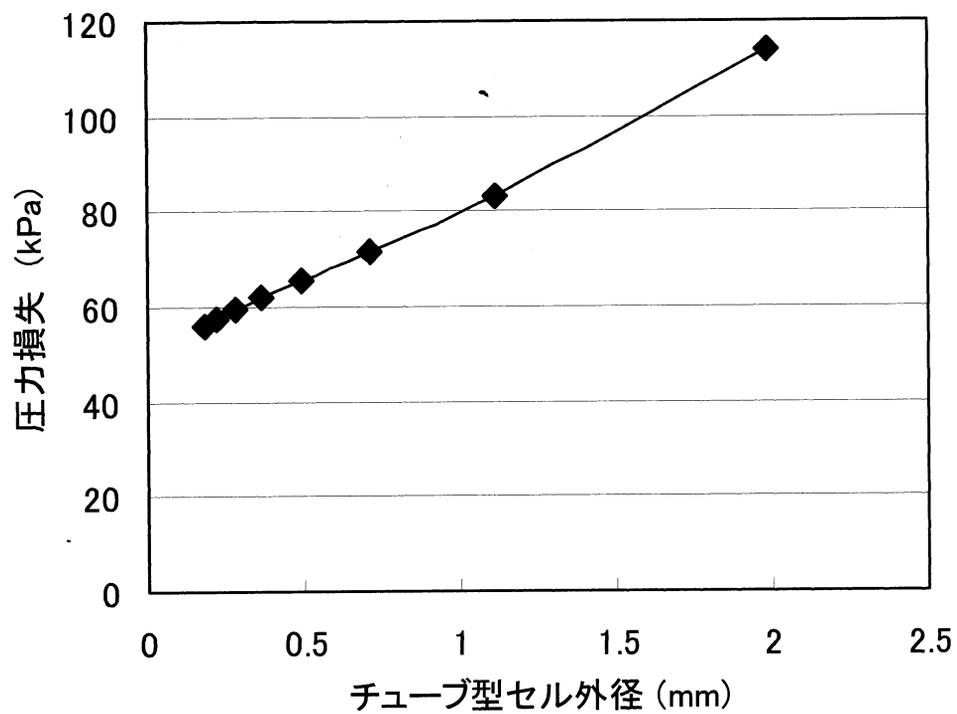


図 4-6 セル集積体における空気圧力損失とチューブ外径の関係

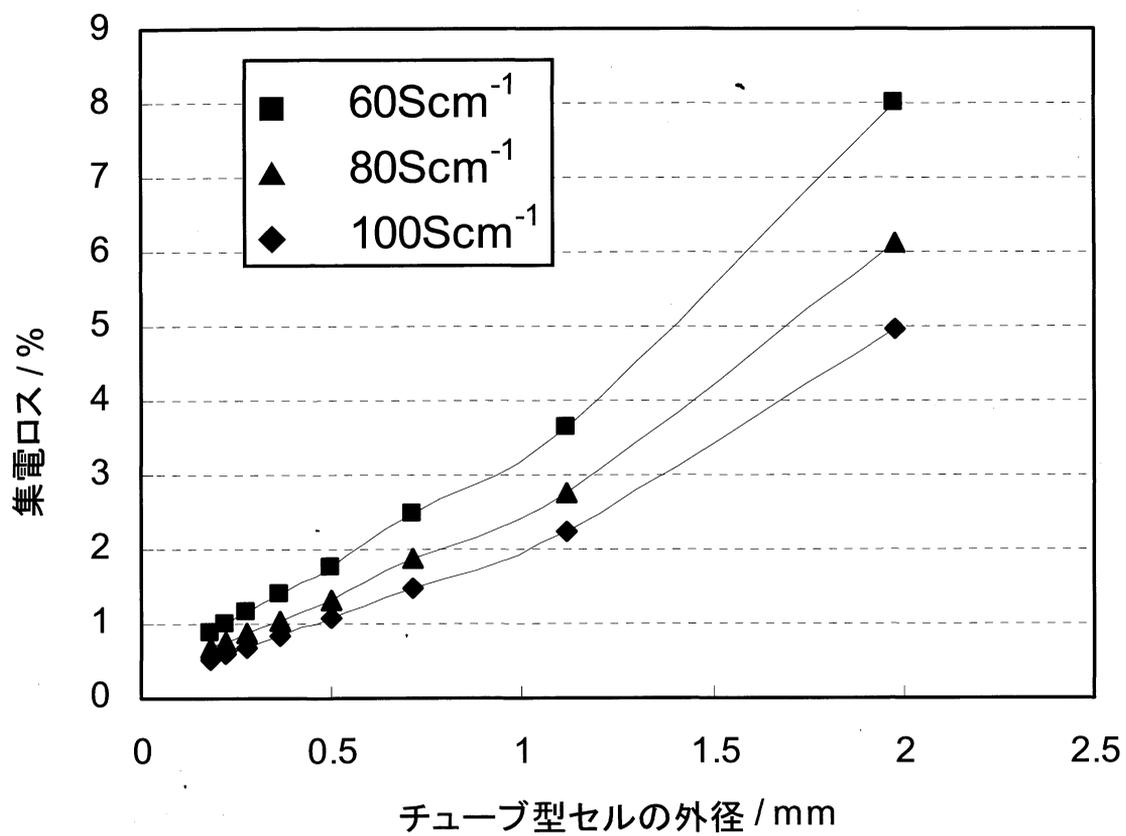


図 4-7 チューブ型セル外径と集電ロスの関係

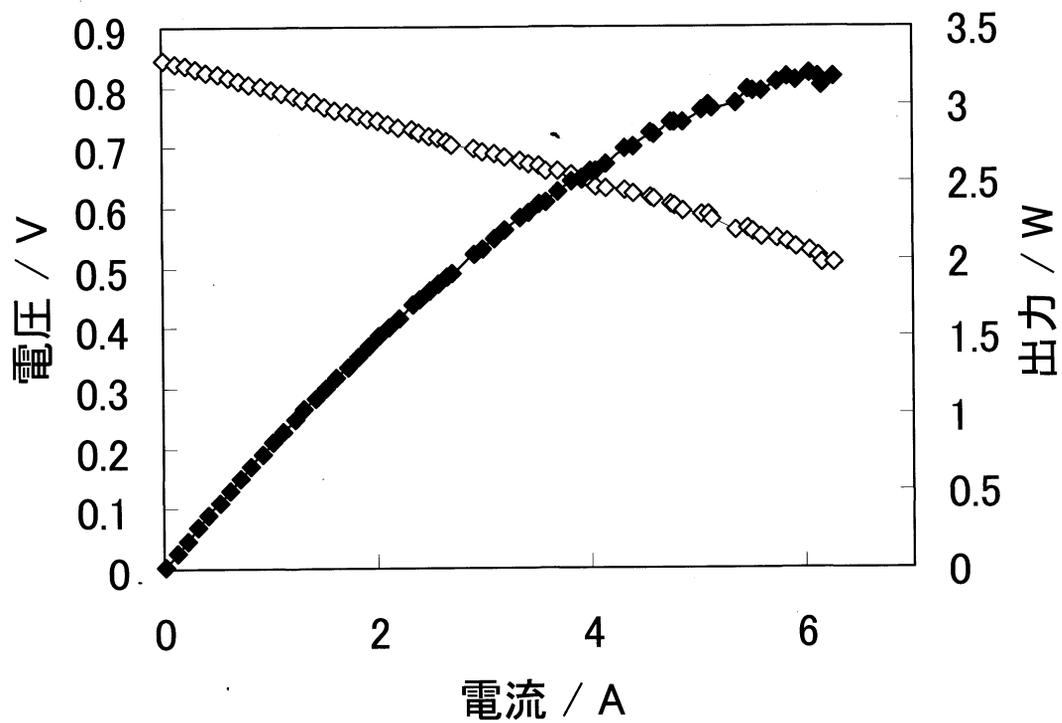


図 4-8 セル集積体の発電出力特性

4. 結言

チューブ型セルを 550°Cにて発電したところ、0.7V 出力時に 0.36Wcm^{-2} の出力密度を得られた。550°Cにおける 0.36Wcm^{-2} は、2mm 径のチューブ型セルを 1cm^3 の体積中に 9 本配列した場合、有効電極面積は 5.6cm^2 となるため、 2Wcm^{-3} の高い体積出力密度が得られる事が予想された。一方で、チューブ型セルの発電試験において、通電電流を大きくした場合、ジュール発熱によりセル温度が上昇し、出力が大きくなる傾向が見られたため、実際の運転においては、ジュール発熱により運転が不安定とならないような、電流領域での発電が必要となると考えられる。

集積用多孔体について、空気の圧力損失と集積用多孔体の電気抵抗による集電ロスを計算した結果、それぞれチューブ型セルの外径を小さくすることで低減できることは確認できたものの、圧力損失については、チューブ型セルの外径を 0.2mm 径まで小さくしたとしても市販の空気ポンプでは運転不能である結果が得られたと同時に、電気抵抗についても、チューブ型セルの外径を 1mm 以下としても 3%程度の集電ロスが発生することがわかったため、集積用多孔体の改良や、セル集積体の運転条件最適化などを行う必要があることが分かった。

外径 2mm のチューブ型セルを、LSCF 多孔体を用いて、 1cm^3 に 9 本集積して発電試験を行ったところ、チューブ型単セルから得られた出力密度(0.36Wcm^{-2})とセル集積体の電極面積(5.6cm^2)から予想される出力(2Wcm^{-3})同等の、550°C、0.7V 出力時に 2.1Wcm^{-3} が得られたため、マイクロチューブ型セルの集積により高い出力密度を得られる可能性を見出した。一方で、上記のように集電ロス、空気の圧力損失に関して懸念されるため、詳細な試験結果の解析が必要となる。

参考文献

- [1] FLUENT ver.6 ユーザーズガイド p6-99 – 6-100
- [2] 日本機械学会、伝熱工学資料第4版 p329
- [3] T. Suzuki, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano, J. Power Sources, 171 (1) (2007) 92-95
- [4] James Larminie, Andrew Dicks, 榎屋治紀訳、解説 燃料電池システム、オーム社 (2004) p420-424
- [5] (株)イワキ ホームページ <http://www.iwakupumps.jp>
- [6] (株)テクノ高槻 ホームページ <http://www.takatsuki.co.jp>

第5章 セル集積体のシミュレーション解析（1）

1. 緒言

近年、SOFCの開発の上で、コンピューターシミュレーションを用いて、セル形状やスタック形状、ガス流れ、電極構造に関する最適構造を導き出す検討が行われている[1-4]。試料作製に時間のかかる検討を行う上では、短時間で効率良く結果を出せるため、非常に魅力的な検討であり、マイクロチューブ型セルを用いた集積体についても、試料作製に時間が必要となるばかりでなく、試料が小さいセラミックス構造体であるセル集積体内部の温度分布を正確に測定する手法が確立できていないため、コンピューターシミュレーションを用いることは、非常に有効であると考えられる。

第4章にてセル集積体形状でチューブ型セル同等レベルの出力特性が得られることを確認したが、簡単なLSCF多孔体に関する計算結果にて問題が確認されたことも踏まえ、このセル集積体を実際の発電ユニットとして多数組み付けた場合、長期安定性を確保しながら運転が可能であるかなど、本当に問題なく運転可能なのかを検証しておく必要がある。その為、第2章から第4章にて測定してきた様々な部材の特性の数字を用いて、シミュレーションを行うことにより、発電状況下で、どの様な電圧分布、電流密度分布、運転温度分布となるかを把握する事とした。

本研究は、使用する燃料や使用用途を特定したものでないので、本章では、チューブ型セルを550℃で運転した場合の0.7V出力を想定して、各材料の特性から見積もられる電圧分布、電流密度分布を算出することとした。また、そこから計算されるジュール発熱分布、総電流量から見積もられる水素と酸素の化学反応熱の2要素を、セル集積体からの発熱要素とし、冷却要素としては空気流れの1要素のみを想定して、セル集積体の温度分布を計算する事とした。

実際の運転においては、燃料ガスの温度や燃料ガスの濃度変化により、チューブ型セル

の運転環境が変化するが、改質器を用いた場合、セル集積体の運転温度とほぼ同じ温度の燃料が投入されることが予想できることや、使用する燃料により条件が大きく変化すると考えられるので[5]、本章においては燃料ガスとの熱伝達は考慮しないこととした。

更に、実際にはセル集積体中にも温度分布が発生し、各チューブ型セル自身の電気抵抗が変化することも予想できるが、すべてのチューブ型セルが並列接続されたセル集積体に関しては、すべてのチューブ型セルで出力電圧は同じであり、電圧分布は集積用多孔体の抵抗ロスが無ければほぼ同じとなる。その為、低い温度域で運転されるチューブ型セルは、他のチューブ型セルと比較しセル抵抗が大きくなる分、電流量が小さくなり、550℃で発電した場合よりジュール発熱量が小さくなることが予想できるが、シミュレーションにて得られる結果は、実際の運転条件より厳しい結果として得られると予想できるため、傾向を把握する上では大きな問題とならないと考え、すべてのチューブが 550℃で運転されることを想定して電気抵抗を与える手法にてシミュレーションを行う事とした。

2. 実験

2-1 モデル

これまでに作製、測定をしてきた燃料極に Ni-GDC、電解質に GDC、空気極に LSCF-GDC の構成の燃料極支持型のチューブ型セルでは、550°C で 0.7V 時の出力密度として 0.36Wcm^{-2} が得られている。また、LSCF にて作製した集積用多孔体を用いてチューブ型セルを集積し、セル集積体としているが、実際の集積用多孔体の特性は、気孔率 75%、電気伝導率 59Scm^{-1} 、気体透過係数 $5.13 \times 10^{-4} \text{ ml cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ である。これらの数値を用いて、セル集積体中のガス流れ、電圧分布、発熱分布、温度分布について、シミュレーションを行った。

このシミュレーションにおいて、3種のモデルを用いており、そのモデルを、図 5-1、表 5-1 に示す。図 5-1 (a) には、セル集積体 (type A) の 2次元モデルを、図 5-1 (b) および (c) には、セル集積体 (type B) の 2次元、3次元モデルを示している。セル集積体 (type A) は、外径 2mm のチューブ型セルを 9 本集積したセル集積体であり、セル集積体 (type B) は、外径 0.7mm のチューブ型セルを 25 本集積したセル集積体である。セル集積体 (type A)、セル集積体 (type B) とともに、 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ (1cm^3) の大きさであり、その中の有効電極面積は、 5.6cm^2 である。この電極面積は、目標とする体積出力密度を 2Wcm^{-3} とした時、チューブ型セルの性能として 550°C で 0.7V 時 0.36Wcm^{-2} が得られている事から必要となる電極面積を算出し、 5.6cm^2 を設定している。このシミュレーションモデルは、4種の構成部品から成り立っており、燃料極チューブ、電解質、LSCF 多孔体、空気極層 (チューブ型セルと LSCF 多孔体の隙間を埋める部分) から構成されており、空気極層は、セル集積体を組み立てる過程で用いる LSCF からなる導電性ペーストから形成された部分を示している。ここで、空気極層の気孔率は 60% と設定した。また、実際の発電ユニットでは、同じ温度域のセル集積体同士が隣り合うように集積されることが想定されるため、温度分布に関するシミュレーションにおいて、セル集積体内部での発熱は、

すべて空気が冷却するモデルとして検討を行っている。

2-2 空気の圧力損失および流速分布

空気の圧力損失 P は、第 4 章同様に以下の式 (1)、(2) の関係を用いて、予想した[6]。

$$P = \frac{C v_{550} F t}{A} \quad (1)$$

$$C = \frac{1}{C_{gRT} v_{RT}} \quad (2)$$

ここで、 v_{550} 、 F 、 t 、 C 、 C_{gRT} 、 v_{RT} 、 A は、それぞれ、550°Cの空気の粘度、空気流速、空気透過距離、LSCF 多孔体の浸透圧、室温での空気透過係数、室温での空気の粘度、および空気透過面積を示している。室温での空気透過係数は、室温下で実際に測定した数値を用いて、各温度での空気の粘度は、参考文献[7]から用いた。空気透過距離は、セル集積体の横幅は 1cm を想定しているため 1cm として、空気透過面積は、第 4 章における図 4-1 に示す領域同様に空気透過方向に対して垂直にチューブ型セル中心を通る 2 次元断面においてチューブ型セルを取り除いた面積を空気透過面積としており、セル集積体 (type A) は 0.40cm²、セル集積体 (type B) は 0.65cm² とした。計算式 (1)、(2) を利用して、空気の圧力損失を空気の流量に対して算出した。空気利用率については、セル集積体が 0.7V、2Wcm⁻³ の出力で運転する条件を想定し、電流密度 0.51Acm⁻² から算出した。

セル集積体中の空気の流速分布については、図 5-1 (a)、(b) に示している 2 次元モデルを利用し、FLUENT v.6.3.にてシミュレーションを行った。空気流量は 2Wcm⁻³ における空気利用率が 20%となる室温での流量 247mlmin⁻¹ にて行っている。また、FLUENT v6.3 を用いた本シミュレーションにおいても、空気の圧力損失が計算されるため、この結果と、上記計算結果の比較を行った。

2-3 電圧分布とジュール発熱分布

セル集積体内の電圧分布とジュール発熱分布については、図 5-1 (c) に示すセル集積体 (type B) の 3 次元モデルを用いて、ANSYS ver.9.にて行った。セル集積体の燃料極側端子、空気極側端子間の出力電圧を 0.7V として、燃料極チューブ、LSCF 多孔体、空気極層の電気抵抗は、 3×10^{-4} 、 1.7×10^{-2} 、 $1.7 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ とした。また、内部セル抵抗は、 $0.65 \Omega \text{cm}^2$ としてこの抵抗をモデル中の電解質部に与えた。これらの数値は、550°Cにおいて、直流四端子法による導電率測定およびチューブ型単セルの発電試験により、求めた数値である。内部セル抵抗については、電解質のオーミック抵抗だけでなく、電極反応に関わる分極抵抗も含まれている。しかしながら、このシミュレーションにおいて、水素の流れ、水素濃度変化に関して考慮していないため、水素濃度の低下による分極抵抗に関しては考慮していない。

また、O.C.V.は、参考文献[8]にある標準エンタルピー変化の値から、550°Cにおける値を見積もった。更に、O.C.V.と電気抵抗から、電圧分布、ジュール発熱を算出している[9,10]。モデルの各メッシュにおけるジュール発熱量については、ジュールの法則を用いて各メッシュにおける電流値、電圧降下量から ANSYS ver.9.にて算出している。

2-4 セル集積体の運転下における温度分布

セル集積体内の運転下の温度分布についても、図 5-1 (c) に示すセル集積体(type B)を用いてジュール発熱分布を求めた条件と同じ条件を用いて ANSYS ver.9.にて行った。各構成部材の熱伝導率については、緻密な焼結体ディスク状試料を用いてレーザーフラッシュ法にて測定し、各部材の気孔率を用いて算出した。各材料の 550°Cにおける緻密体の熱伝導率の結果は、以下のようになり、燃料極、電解質、LSCF について、それぞれ $8.5 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $2.3 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $1.9 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。また、空気の熱伝導率は、参考文献[7]から、550°Cにおいて $0.059 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。また、燃料極、LSCF 多孔体、空気極層の気孔率は、50%、75%、60%としている。これらの情報から、式 (3) を用いて、実質的な熱伝導率を見積も

った。

$$k_c = \frac{(1 - p_c)k_m + p_c k_{air}}{100} \quad (3)$$

ここで、 k_c 、 p_c 、 k_m 、 k_{air} は、部材の実質的な熱伝導率、部材の気孔率、部材緻密材料の熱伝導率、空気の熱伝導率を表している。その結果から、燃料極チューブ、電解質、LSCF 多孔体、空気極層の熱伝導率は、 $4.3\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $2.2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $0.57\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $0.88\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とした。

燃料電池内でおこる水素と酸素の化学反応熱は、参照文献[8]を参考にした 550°C における標準エントロピー変化の数値を用い、セル集積体全体に流れる電流 2.86A に応じたモル数からセル集積体内部で発生する化学発熱量を算出した[9,10]。その化学発熱量を均等に有効電極面に分布させて、前項で得たジュール発熱分布と合わせた状態で、温度分布に関するシミュレーションを行った。

LSCF 多孔体中の空気流れについて、レイノルズ数は式 (4) を用いて算出した[11]。

$$\text{Re} = \frac{ud}{\nu} \quad (4)$$

ここで Re 、 u 、 d 、 ν はそれぞれ、レイノルズ数、 550°C における空気流量(0.2msec^{-1})、水銀ポロシメーターによる測定で得られた LSCF 多孔体の平均気孔径($50\mu\text{m}$)、空気の 550°C における粘度である。この条件下では、レイノルズ数は、 0.118 となり 2000 と比較し十分に小さい事から、ガス流れは、層流領域である事が分かる。

また、ヌセット数(Nu)については、式 (5) により求めた[11,12]。

$$Nu = 3.66 + \frac{0.0668(d/L)\text{RePr}}{1 + 0.04[(d/L)\text{RePr}]^{2/3}} \quad (5)$$

ここで、セル集積体の幅 (L) は、 10mm であり、 550°C におけるプラントル数(Pr)は、参照文献[7]から 0.7 を引用した。この時、ヌセット数は 3.66 となり、熱伝達係数(h)は、式 (6) により計算した[11,12]。

$$h = \frac{Nu \cdot d}{k_{air}} \quad (6)$$

ここで、 k_{air} は、空気の熱伝導率($0.059 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)であり、熱伝達係数は $4297 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ となった。この熱伝達係数は、非常に高い数値であるため、空気がセル集積体内部に導入されるとすぐにセル集積体と同じ温度となることが予想される。その為、セル集積体内部の発熱量から、空気が何℃まで上昇するのかを算出し、セル集積体の空気出口側温度を固定する形でセル集積体構成部材の熱伝導のみを検討することで温度分布をシミュレーションする事とした。セル集積体内部の発熱を冷却する要素として、空気だけを想定しているため、式 (7) を用いて、セル集積体の空気出口側温度を算出した。

$$\Delta T_{air} = \frac{Q + Q_c}{C_p m_a \frac{22.4}{1000} \rho_{air}} \quad (7)$$

式 (7) において、 ΔT_{air} 、 Q 、 Q_c 、 C_p 、 m_a 、 ρ_{air} は、それぞれ空気の温度上昇、セル集積体のジュール発熱、セル集積体の化学反応熱、空気の比熱、空気流量、空気の密度を示している。 Q と Q_c は、シミュレーションにて得た結果および用いた数字からセル集積体内部の総発熱量を利用し、 C_p 、 ρ_{air} は、参考文献[7]を参考にして、 $1104\text{J/kg}^\circ\text{C}$ 、 0.42kg/m^3 を用いた。 m_a は、 550°C での 0.7V 出力の運転下で空気利用率 20%となる 247ml/min を用いている。計算の結果、 ΔT_{air} は、 301°C となり、例えば、空気導入温度を 265°C とした時、 566°C となることを意味する。 566°C をセル集積体の空気出口温度として設定し、セル集積体内部の熱伝達を、3次元の熱伝導方程式 式 (8) に基づき各メッシュについて ANSYS ver.9 にて計算を行った[13]。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_{cx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_{cy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{cz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q' = 0 \quad (8)$$

式 (8) において、 T は温度、 Q' は各メッシュにおける発熱量である。

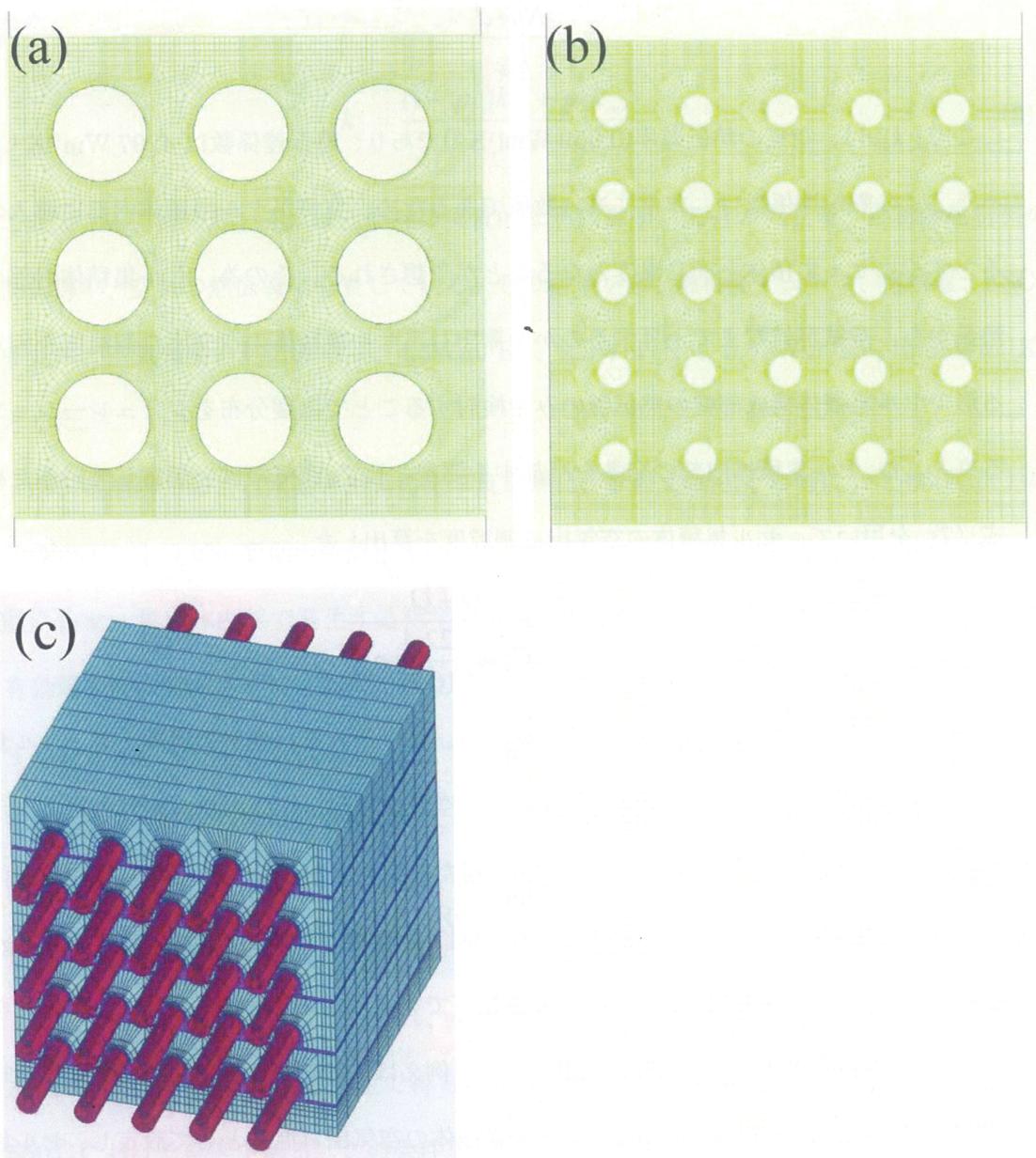


図5-1 シミュレーションモデルのメッシュ図; (a)セル集積体(type A)の2次元モデル、(b)セル集積体(type B)の2次元モデル、(c)セル集積体(type B)の3次元モデル

表 5-1 シミュレーションに用いたセル集積体

	チューブ型セル外径 (mm)	チューブ型セル配列	電極面積 (cm ²)
Type A	2.0	3 x 3	5.6
Type B	0.7	5 x 5	5.6

3. 結果と考察

3-1 空気の圧力損失と流速分布

図 5-2 に、燃料利用率とセル集積体に透過する際の空気の圧力損失の関係を、セル集積体 (type A, type B) について示す。この圧力損失の計算に用いたセル集積体の運転条件は、550°Cにて、0.7V、2.86A の出力が得られていることを想定している。この条件下では、圧力損失のより小さいセル集積体 (type B) においても、空気利用率が 30%以下となったときには、圧力損失が 40kPa を超える数字となってしまい、市販されている空気ポンプでガス供給する事が困難な圧力損失である事が分かった[14, 15]。また、細いチューブ型セルを用いたほうが、圧力損失が小さくなる傾向も確認できるが、どの程度のチューブ外径が最適なのか、どの様なセル集積体構造とするのが良いのかなど、セル集積体の出力を損なうことなく圧力損失を軽減する方法の検討が必要となる。

図 5-3 には、セル集積体 (type A, type B) 内の空気の流速分布を示している。図 5-3 (a)、(c) を比較すると、セル集積体 (type B) のほうが、セル集積体 (type A) よりも流速分布がより均質である事が分かる。これは、空気透過面積がセル集積体 (type A) の 0.40cm²に対し、セル集積体 (type B) が 0.66cm²であることで、チューブ型セルにより空気の流れが乱されにくくなっていると考えられる。このシミュレーションにより計算された空気の圧力損失は、セル集積体 (type A) で 73kPa、セル集積体 (type B) で 51kPa の結果であり、図 5-2 にて、同じ空気利用率 20%のデータを比較すると、シミュレーションにて得られた数字は小さいことがわかる。これは、図 5-2 に示した計算結果が、ガスの流れ方向に対して、チューブ型セル背面への空気の流れ込みを考慮していないためである。図 5-2 に示した結果は、セル集積体 (type A) で 35%、セル集積体 (type B) で 32% 圧力損失を高く見積もっていたこととなるが、空気の圧力損失の低減が必要な結果であることに変わりはない。チューブ配列を変えなければ、図 5-2 の結果を得た計算手法に、上記高く見積もられた割合を加味することでより正確な空気の圧力損失が求められるため、以降の圧

力損失に関する検討について、この結果を利用する事とする。

図 5-3 (b)、(d) は、図 5-3 (a) の位置 A、図 5-3 (c) の位置 B のチューブ型セル付近の流速分布を拡大しベクトル表示したものである。確認できる事としては、位置 A の空気流速は、位置 B の空気流速と比較し、5 倍早い流速である事である。セル集積体全体でのガス流速分布の傾向とは異なり、セル集積体 (type A) の方がセル集積体 (type B) よりも空気極の分極抵抗を減らすことが出来る構造である事が分かる。圧力損失を少なくするためには細いチューブ型セルの方が好ましいが、空気極の分極抵抗の観点ではチューブ型セルが太い方が好ましい傾向が得られており、どの太さのチューブ型セルが性能を得るために望ましいのかを検討する必要がある。

3-2 電圧分布とジュール発熱分布

図 5-4 には、セル集積体 (typeB) における電圧分布を示している。この電圧分布は、LSCF 多孔体の電気抵抗の影響により発生したものである。空気極側からの集電板は、図 5-4 (b) に示すようにセル集積体の LSCF 多孔体上面と下面に配置されている。実際の電圧分布は、セル集積体の内側が、セル集積体の外側と比べ、僅かに電圧が低い傾向が見られるが、その差はわずか $0.009V$ とごく僅かであり、この大きさのセル集積体においては、LSCF 多孔体の電圧分布は十分に小さいと考えられる。

図 5-5 (a)、(b) には、燃料極チューブおよび LSCF 多孔体のジュール発熱分布を示す。燃料極チューブについても LSCF 多孔体についても、集電端子付近にジュール発熱が集中している事が分かる (図 5-5 (a) において、チューブの両端の青色表示部が燃料極の集電端子部)。燃料極チューブおよび LSCF 多孔体中のジュール発熱量の最大値は、 $0.18Wcm^{-3}$ および $0.13Wcm^{-3}$ である。図 5-5 (c) には、セル集積体の一本のチューブセル部について拡大表示したセル集積体構成部材すべてのジュール発熱分布を示している。確認できる事としては、チューブ型セルの表面のみが、他の構成部材と比較してジュール発熱量が多い事が分かる。これは、内部セル抵抗から発生しているものであるが、その最大値は、

191Wcm³である。燃料極チューブや LSCF 多孔体によるジュール発熱は全体のジュール発熱分布においては無視できるほど小さい事が分かった。

3-3 セル集積体の運転下における温度分布

図 5-6 に温度 265°Cの空気を空気利用率 20%にて導入しながら、2Wcm³の出力を得ている状況におけるセル集積体 (type B) 内部の温度分布を示す。セル集積体の温度分布は、空気導入側の 445°Cから空気出口側の 566°Cの範囲にて分布している事が分かる。セル集積体が、空気利用率 20%で 265°Cの空気を導入した時、約 550°Cで運転が出来る事が分かった。ここで、導入した空気がどの程度セル集積体の内部に入った段階で、空気温度とセル集積体の温度が同じとなるのかを確認する。LSCF 多孔体の平均気孔径が 50 μm であるため、ここでは内径 50 μm の細管内に空気を通すことを想定して、式 (9) にて計算を行った。

$$\Delta T = \frac{\rho_{air} \frac{\pi}{4} d^2 \cdot u(1+p) \cdot C_p \cdot \Delta T_{air}}{h \cdot \pi d L} \quad (9)$$

ここで、 ΔT は空気入口温度とセル集積体の空気入口側温度の差 (180°C)、 p は空気入口側圧力(50kPa)にて計算したところ、0.001mm 以下でありセル集積体内部では、空気温度とセル集積体の温度が予想通り等しいことが確認できた。

しかしながら、セル集積体内部に 100°C以上の温度分布があり、セル集積体内部のチューブ型セルは同じ出力にて運転する事は困難である事も分かる。その為、セル集積体内部の温度分布を出来る限り少なくするための改善が必要となる。また、空気の入口温度を 30°C 上昇すると、セル集積体温度も 30°C 上昇することとなるが、セリア系電解質を用いたセルにおいては温度を高くしすぎると電子リークが発生し性能低下をするため、空気の入口温度を上昇する事も困難である。その為、LSCF 多孔体の組織制御や運転条件の最適化をしながら温度分布の均質化や空気の圧力損失低減を検討する必要がある。

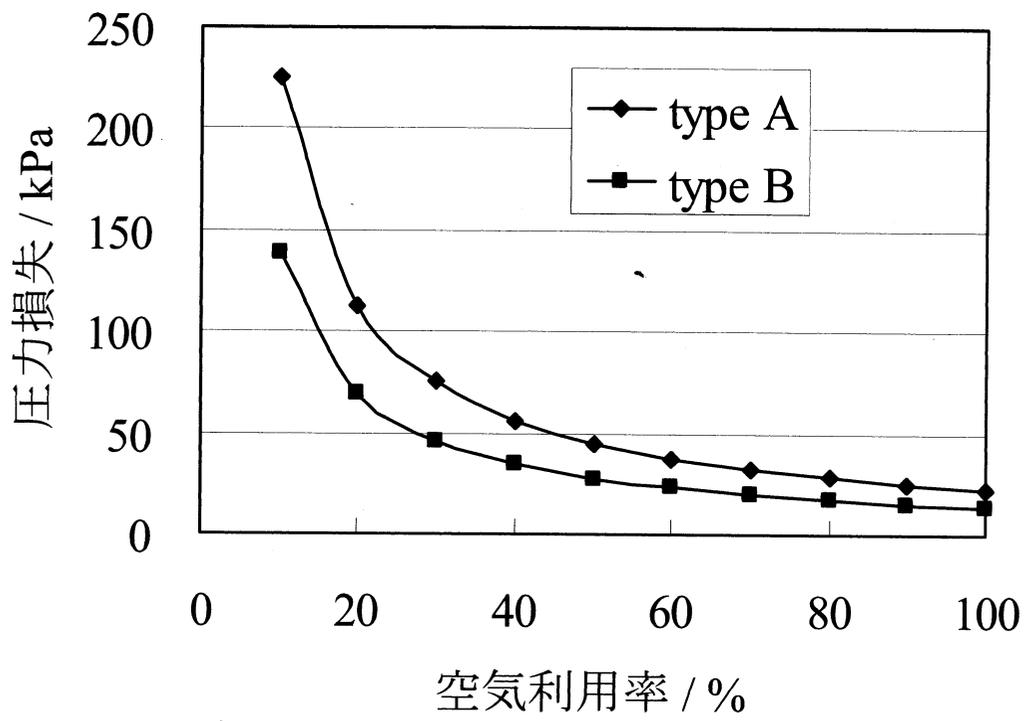


図 5-2 セル集積体の 550°Cにおける圧力損失

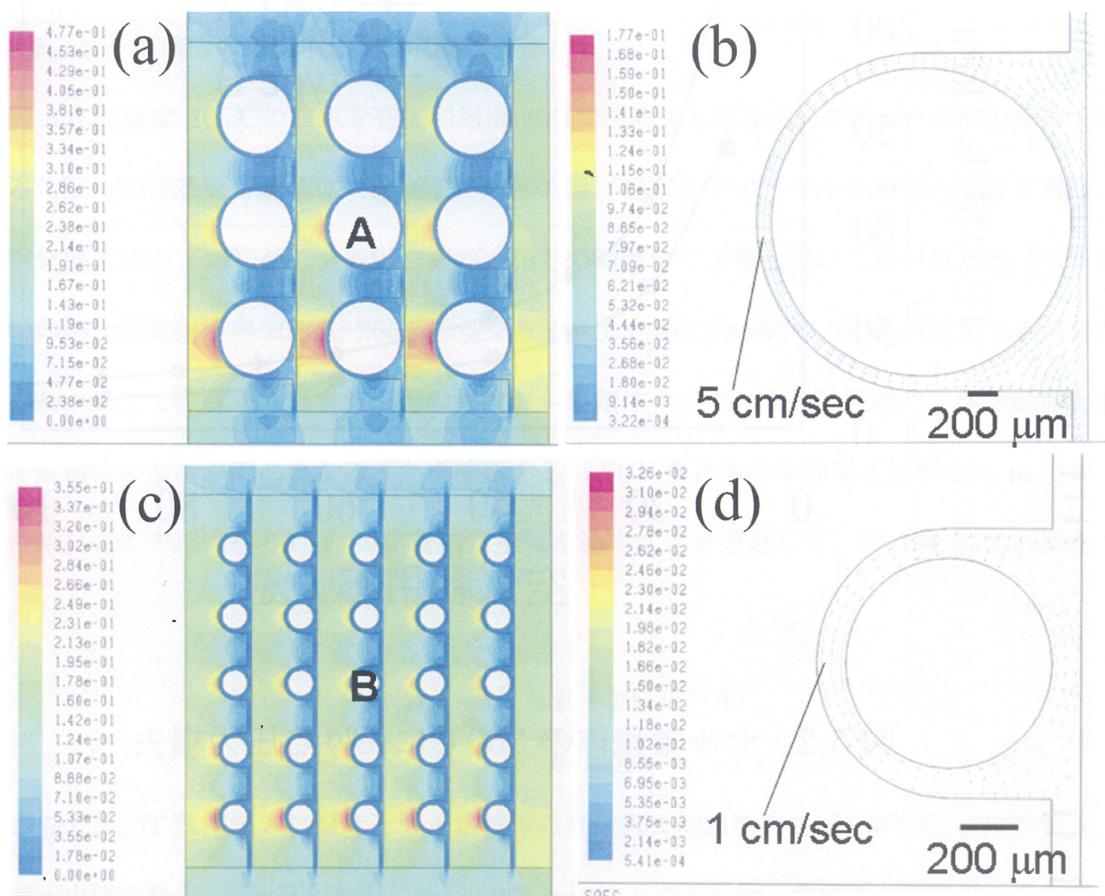


図 5-3 セル集積体中の空気流速分布 ; (a) セル集積体(type A)、(b) セル集積体(type A) 位置 A の拡大図、(c) セル集積体(type B)、(d) セル集積体(type B) 位置 B の拡大図

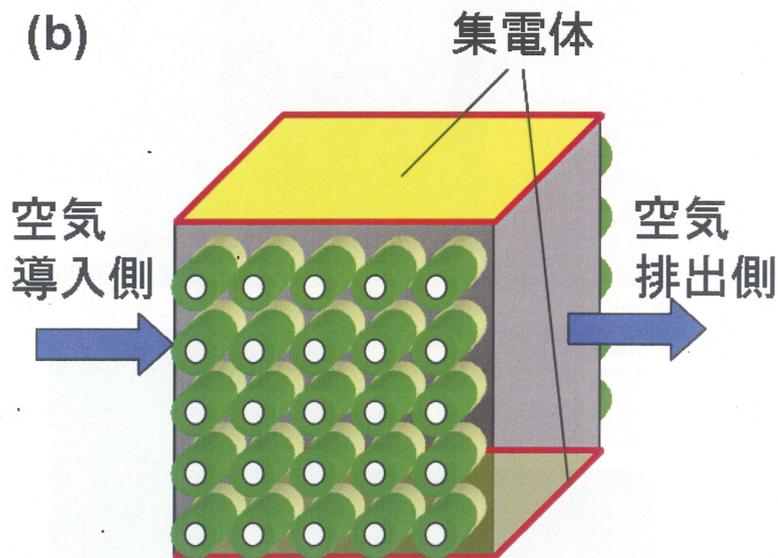
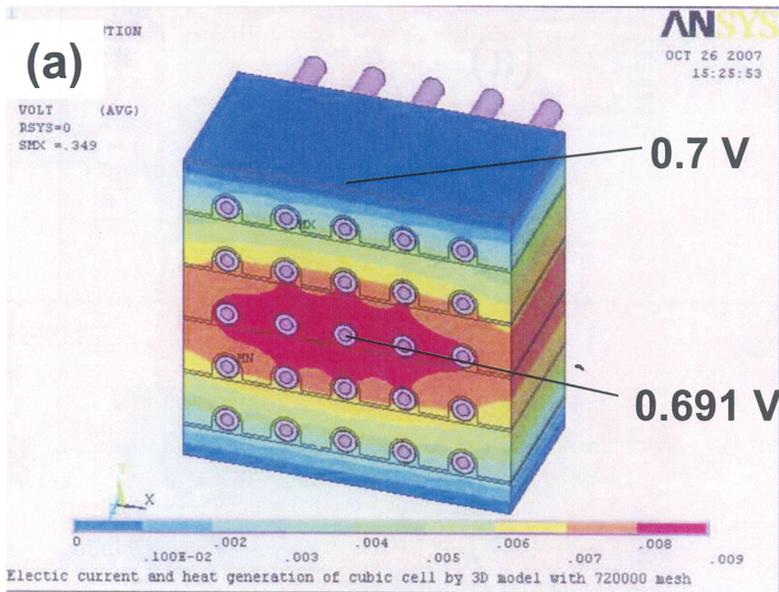


図 5-4 セル集積体(type B)の電圧分布 ; (a) 電圧分布、(b) セル集積体の集電体位置概略図

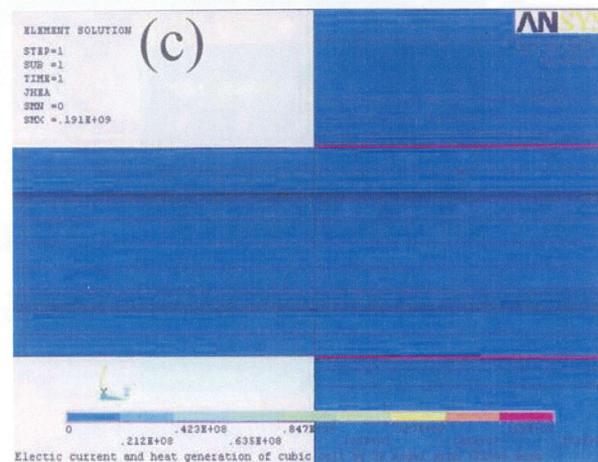
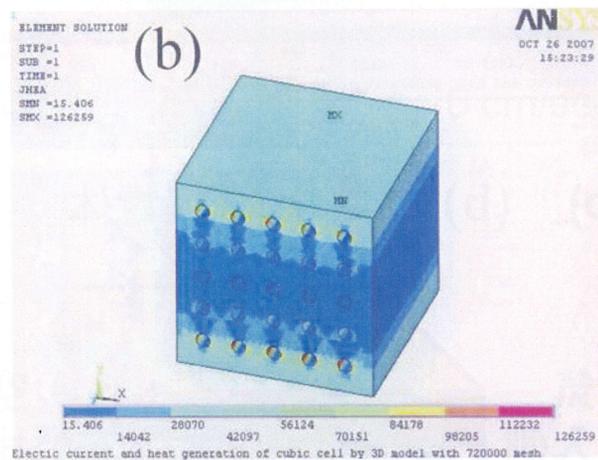
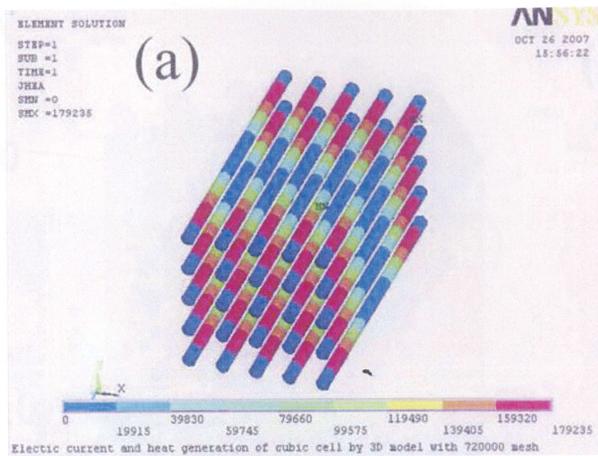


図 5-5 セル集積体(type B)のジュール発熱分布 ; (a) 燃料極部、(b) 集積用多孔体部、(c) 全構成部材 (チューブ型セル部を拡大表示)

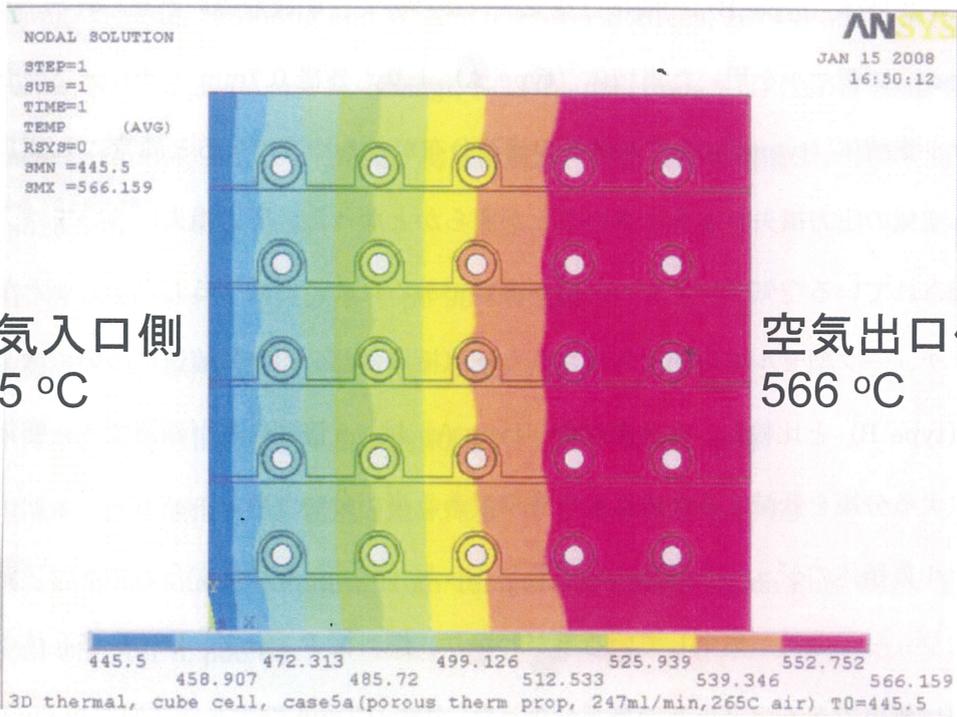


図 5-6 セル集積体(type B)発電時の温度分布

4. 結言

チューブ型セルを LSCF 多孔体にて並列接続したセル集積体について、空気流れ、ジュール発熱、温度分布について、2 タイプのモデルを用いて結果を得た。セル集積体 (type A) とセル集積体 (type B) の間には空気流れについて、明確な違いが見られた。外径 2mm のチューブ型セルを用いた集積体 (type A) よりも外径 0.7mm のチューブ型セルを用いたセル集積体 (type B) の方が空気の流速分布がより均質であると同時に LSCF 多孔体による空気の圧力損失がより小さいことが明らかとなった。圧力損失については、現段階で市販されている空気ポンプでの供給が困難であるため、低減することが必要となる。一方で、チューブ型セルの周囲に形成された空気極層の部分の空気流速については、セル集積体 (type B) と比較し、セル集積体 (type A) は、5 倍速い事が確認でき、空気のガス拡散による分極を低減するためにより有効である事が分かった。

セル集積体のジュール発熱に関するシミュレーションの結果から、チューブ型セルの表面にジュール発熱が集中している事がわかり、燃料極チューブ、LSCF 多孔体のジュール発熱は無視できるほど小さい事が分かった。外径 0.7mm のチューブ型セル 25 本を集積したセル集積体 (type B) において、空気利用率 20%、空気の導入温度 265°C のときセル集積体の温度分布は、445°C から 566°C の範囲となる事が分かった。この時に LSCF 多孔体による圧力損失は、約 50kPa である事が分かった。その為、以下の点について、改善、最適化が必要である。

- (1) LSCF 多孔体の組織制御による、圧力損失の低減
- (2) セル集積体の運転条件の最適化による、セル集積体の温度分布を均質化
- (3) セル集電体としてより適した LSCF に替わる材料の探索
- (4) LSCF 多孔体中のチューブ型セルの配列方法
- (5) チューブ型セルの内部セル抵抗低減

参考文献

- [1] S. D. Vora and L. A. Shockling, ECS Transactions 7 (1) (2007) 149-154
- [2] K. P. Recknagle, R. E. Williford, L. A. Chick, D. R. Rector and M. A. Khaleel, J. Power Sources, 113 (1) (2003) 109-114
- [3] G. Wang, Y. Yang, H. Zhang and W. Xia, J. Power Sources, 167 (2) 398-405
- [4] Y. Suzue, N. Shikazono and N. Kasagi, ECS Transactions 7 (1) (2007) 2049-2055
- [5] James Larminie, Andrew Dicks, 梶屋治紀訳、解説 燃料電池システム、オーム社 (2004) p328-345
- [6] FLUENT Ver.6 ユーザーズガイド p6-99 - 6-100
- [7] 日本機械学会、伝熱工学資料第4版、p329
- [8] 田川博章、固体酸化燃料電池と地球環境 アグネ承風社 p35
- [9] 田川博章、固体酸化燃料電池と地球環境 アグネ承風社 p45-59
- [10] S. C. Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier Ltd, (2008) Chapter 3, p53-62
- [11] 日本機械学会、伝熱工学資料第5版、(2009) p23-81
- [12] J. P. ホールマン、平田 賢監訳、伝熱工学<上>、丸善 (1993) p189-220
- [13] J. P. ホールマン、平田 賢監訳、伝熱工学<上>、丸善 (1993) p1-6
- [14] (株)イワキ ホームページ <http://www.iwakupumps.jp>
- [15] (株)テクノ高槻 ホームページ <http://www.takatsuki.co.jp>

第6章 直列接続を導入したセル集積体の研究

1. 緒言

第4章にてチューブ型セルを、LSCF多孔体を用いて集積したセル集積体から 2Wcm^{-3} を超える高い体積出力密度を得られる事を確認して、マイクロチューブ型 SOFC の可能性を示すことが出来た。しかし、このセル集積体の構造は、すべてのチューブ型セルが並列接続されており、集電は LSCF 多孔体の側面とすべてのチューブ型セルの端部に集電体を接続して行っており、複雑な集電構造を有している。実用的な発電ユニットを想定するためには、数百 W 以上の出力が最低必要と考えられるが、それを実現するためにはこの集積体を多数接続する必要がある。集電構造が複雑だけでなく、ここにさらにガス供給流路を形成しなくてはならず、更に、セル集積体同士を電気接続する際にも、新たな電気接続や電気絶縁が必要となり、システムを想定できる発電ユニットを想定した場合、作製上の困難が予想される。こうした状況から、これまでに得られた高い体積出力密度を活かせるセル集積体の構造を考え直す必要がある。

第5章にて得られたセル集積体の温度分布に関する結果は、セル集積体を長期間、安定した条件で運転できる結果ではないと考えられる。セル集積体内部で 100°C を超える温度分布が発生する事実は、SOFC の発電出力が 100°C 低下すると半分以下の出力しか得られなくなる事と照らし合わせた時[1,2]、同じセル集積体内部で、各チューブセルに流れる電流量が大きく異なる事となり、長期運転を想定した場合、偏った劣化を引き起こす可能性や、実際のシステムでの運転を想定した場合に出力変動への追従の観点で、運転制御を複雑にする要因となりうるためである。

マイクロチューブ型 SOFC を用いた発電ユニットの実現には、これらの課題を解決することが必要となる。セル集積体とセル集積体との接続数を減らす手法としては、セル集積体自身を大きくして、ひとつの集積体あたりの出力を大きくする手法があるが、セル集積体を大きくする事を考えた場合、これまでに検討してきたセル集積体においては、LSCF

多孔体上に形成した集電端子付近に電流が集中するため、大型化するに伴い、LSCF 集電体の電気抵抗により電流密度が集中する部分での集電ロスがより大きくなると同時に、ジュール発熱により集積体内部の温度分布が更に大きくなる事が予想され、制御の難しい発電ユニットとなってしまう事が予想される。これらの課題解決を目的として、第 6 章ではセル集積体の新構造を検討した。

2. 直列接続を導入したセル集積体のコンセプト

図 6-1 には、直列接続を導入したセル集積体の構造に関する概略図を示している。図 6-1(a)には、チューブ型セルの断面図を示しているが、各チューブ型セルが燃料極端子を持つ構造としており、その燃料極端子は、燃料極からの集電の役割と燃料極側と空気極側のガスを隔てるガスシールの役割の 2 役を有する。図 6-1(b)には、セル集積体を作製する段階での配列に関する概略図を示している。これまで用いていた LSCF 多孔体の代わりに、電気絶縁性を有する酸化マグネシウム(MgO)多孔体に変更して、LSCF を用いて作製した導電性ペーストと MgO を用いた電気絶縁ペーストの 2 種のペーストを用いて組み立てている。この 2 種のペーストは、チューブ型セルを MgO 多孔体の溝中に配置する前に塗布しており、チューブ型セルを配置する際、MgO 多孔体の溝の底にあけられた電流パス用の穴に導電性ペーストが押し込まれる事で、積層時の隣り合う層への電流パスを形成している。電気絶縁ペーストは、チューブ型セルを MgO 多孔体の溝中に配置する際、燃料極端子と空気極を導電性ペーストにより短絡しないように防ぐ役割を担っている。この技術が確立できれば、セル集積体内部で容易にチューブ型セル間の電気接続ができるようになる。図 6-1(c)には、直列接続を導入した新しいセル集積体の概略図を示している。新しいセル集積体は、MgO 多孔体上にチューブ型セルを配列したものを、チューブ型セルの向きを交互に積層する事で組み立てられており、2 種のペーストを乾燥の後、800℃にて焼き付ける事でセル集積体を完成している。新しいセル集積体の構造においては、セル集積体内部の電流密度分布が一定となるため、セル集積体の大きさを大きくしても集電ロスが増加する事は無く、セル集積体の大型化を行う事も可能となる。また、MgO 多孔体は、LSCF 多孔体と異なり集積用多孔体自身の電気伝導性を考慮する必要がなくなるため、空気の圧力損失を低減するためにガス透過性向上を限界まで追求できる点も実際の発電ユニットへの適用に好都合である。更には、酸化マグネシウム(MgO)の熱伝導率は、LSCF と比較し大きいため[3]、セル集積体の運転条件下における温度分布を低減する有効な手段である。

MgO 多孔体を用いて単純な手法でチューブ型セルを集積する新しいセル集積体の作製コンセプトは、発電ユニット（特に数百 W クラスを想定するような）の検討において、より現実的な作製手法であるとともに、より安定した発電制御ができるようになる観点からも適していると考えられるため、作製手法について検討を行った。

以下に利点をまとめる。

- (1) セル集積体内部の電流密度が均一になり、セル集積体の大型化が可能。
- (2) チューブ型セルの電気接続を集積体内部で容易に形成可能。
- (3) セル集積体への電気接続は、セル集積体の最上面、最下面から可能。
- (4) MgO 多孔体の使用は、セル集積体による空気の圧力損失低減に有効
- (5) MgO 多孔体の使用は、セル集積体内部の温度分布低減に有効。

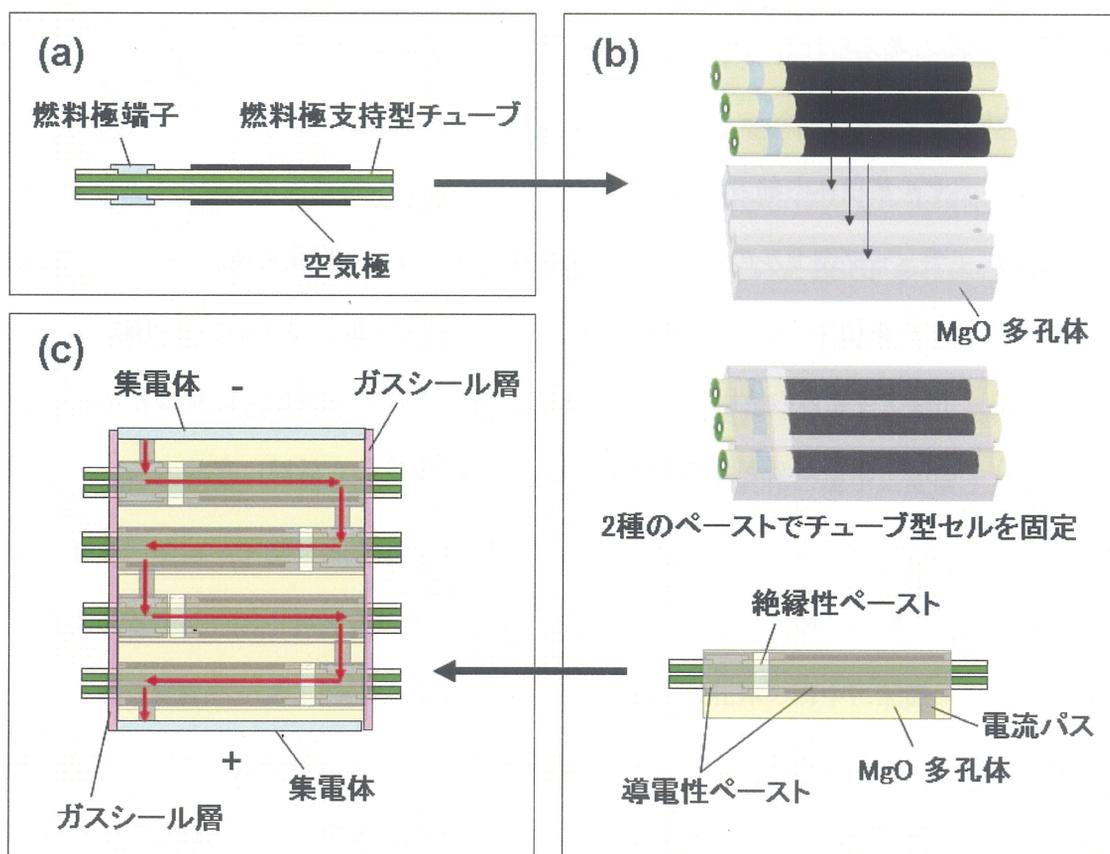


図 6-1 直列接続を導入したセル集積体構造の概略；(a) チューブ型セル、(b) チューブ型セル配列の概略、(c) セル集積体

3. 実験

3-1 直列接続を導入したセル集積体の作製

図 6-2 は、セル集積体内部にてチューブ型セルの直列接続を導入した新しいセル集積体の作製手順である。燃料極と電解質の同時焼成体について、第 4 章にて作製した手法と同じ手順にて作製し、その後、センタレスグラインダーを用いて、燃料極側の集電端子となる部分を形成するため、電解質の一部を研削した。その後、第 4 章に記載した手法と同様に空気極を形成した後、研削した部分をガスシールと集電を兼ねて純銀ペーストを塗布して 900℃にて焼き付けた[4]。純銀ペーストは、純銀粉末に、アクリル系バインダー、アミン系分散剤を添加し、溶媒に α -テルピネオールを用いながら混合し、ペースト化したものを用いている。図 6-3(a)に電解質の一部を研削したチューブ型セルの外観写真を示す。薄肉で脆いセラミックス部材であるにもかかわらず、電解質の研削に成功している事が確認できる。図 6-3(b)には、燃料極の集電端子となると同時に、燃料極側と空気極側のガスシールを行う燃料極端子を形成したチューブ型セルの外観を示す。燃料極端子の表面の SEM 観察写真から確認できる事として、銀ペーストにより形成された燃料極端子は、気孔やひび割れが無く、緻密に形成できている事が確認できる。

MgO 多孔体は、LSCF 多孔体の作製手法と同様に、チューブ型セルの配列用の溝を有する板状体として押出成形し、1500℃ 1 時間の条件にて焼成を行うことで作製している。ここで、MgO 粉末には、粒子径が LSCF 多孔体同様に 2 μm のものを用い、造孔材としては、200 μm 径の PMMA ビーズを 85vol.% 添加している。MgO 焼結体の各溝には、図 6-1、図 6-2 に示すように、セル集積体の各層間を直列接続するための電流パスとなる 0.5mm 径の穴を形成した。図 6-2 に示すように、チューブ型セルを配列する前に、導電性ペースト、電気絶縁ペーストの 2 種のペーストを MgO 多孔体上に塗布した後、このペーストを MgO 多孔体とチューブ型セルの固定材としながらチューブセルを配列し、それをチューブ型セルの向きを交互にしながらかみ重ねてセル集積体を組み立て、その後、セル集

積体の MgO 多孔体部の最上面、最下面に銀ペーストをスクリーン印刷してセル集積体の集電端子を形成し 800°C 1 時間にて焼成した。更にセル集積体の MgO 多孔体から出たチューブ型セルの付け根部に、第 8 章で説明する手法にてガスシール層を形成した。

図 6-4 には、直列接続を導入したセル集積体の断面観察写真を示しており、上の層のチューブ型セルと下の層のチューブ型セルを電気接続している電流パス付近を拡大して撮影したものである。導電性ペーストから形成された導電接続層が MgO 多孔体に形成した電流パス用の穴を確実に満たしている事が分かると同時に、チューブ型セルと MgO 多孔体の隙間も導電性ペーストが埋めており、2 層のチューブ型セルが電気接続されている事が理解できる。焼成の段階において導電ペーストが収縮したりひび割れたりしていないことも導電接続層の様子から確認できる。更には、絶縁性ペーストからなる絶縁接続層が、燃料極端子付近の導電ペーストが空気極方向へ流れていくのを防いでおり、チューブ型セルの燃料極端子付近と空気極付近の導電接続層が互いに短絡していないことも確認できた。

3-2 電気伝導率測定

これまで並列接続したセル集積体では、LSCF 多孔体にて集電を行っていたのに対し、直列接続を導入したセル集積体では、導電接続層のみで集電をする事となり、その電気伝導率を考慮する必要がある。その為、導電性ペーストに銀粉末を添加する事で導電接続層の電気伝導率の向上を試みた。導電接続層の電気伝導率を測定するため、アルミナ製の平板上に導電性ペーストを長方形 (5mm×30mm) の形状でスクリーン印刷して、800°C で焼き付ける事で導電率測定用の試料を作製した。直流四端子法で測定するため、4 本の銀線を、両端と両端から内側に 5mm の位置の 4 箇所にも銀ペーストを用いて固定した。測定は、直流電源に ADVANTEST 製 R6243、デジタルマルチメータに KEITHLEY 製 2700 を使用して大気中、500°C にて行った。

また、燃料極チューブの電気伝導率は、電解質を塗布していない燃料極の押出成形体を 1350°C 1 時間で焼成し、長さ 30mm とした試料を用いて行った。端子の取り付け位置、

取り付け方法は、導電接続層の試料と同様である。測定は、水素中、500℃で行った。

3-3 チューブ型セルと直列接続を導入したセル集積体の性能評価

チューブ型セルの出力評価は、第4章と同様の形状に作製した試料にて、500℃にてポテンシオスタット (Solartron1296) にて行った。

また、直列接続を導入したセル集積体の特性評価には、2mm 外径のチューブ型セル 9本を、1cm×1cm×1cm の立方体中に集積した試料を用いており、3本のチューブ型セルを1つのMgO多孔体上に並列接続にて配置し、それを3層直列接続した試料にて測定を行った。セル集積体内の電極面積は、2.8cm²である。水素は室温下で加湿して 200ml/minにてチューブ型セル内側に供給し、空気はMgO多孔体中に 200ml/minにて供給をした。電気測定は、ポテンシオスタット (Princeton PARSTAT 2273) と電流増幅器 (KEPCO BOP 20-20M) を用いて行った。

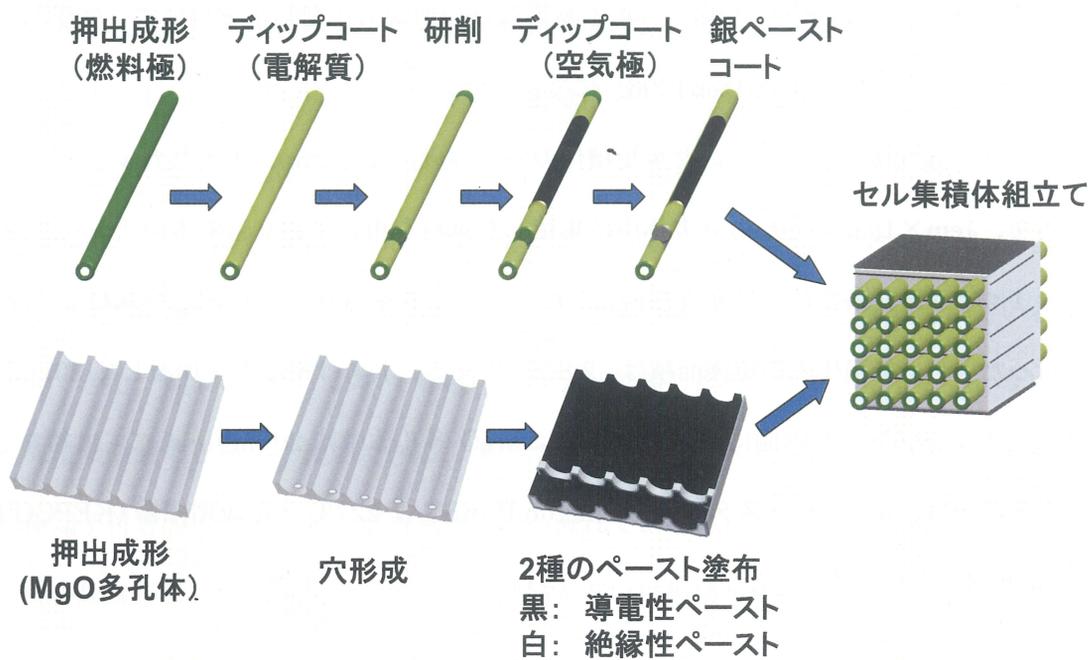


図 6-2 直列接続を導入したセル集積体の作製手順

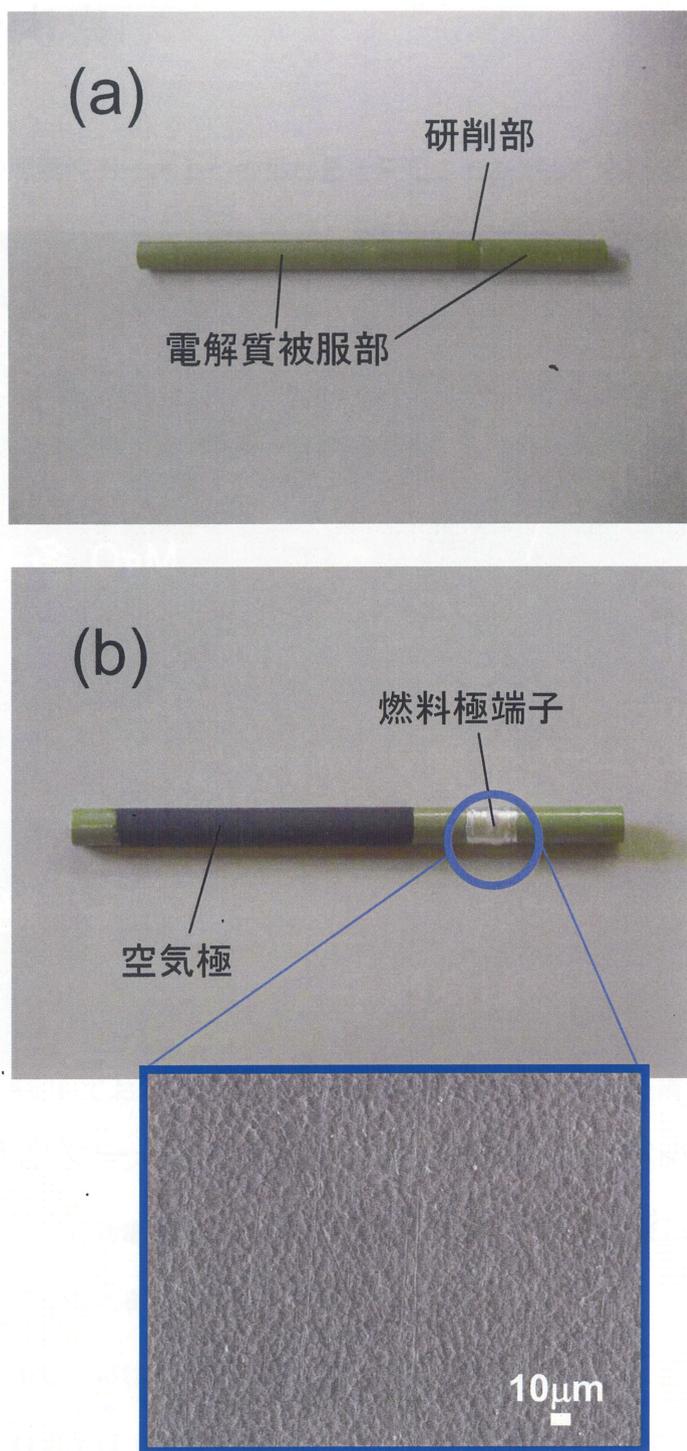


図 6-3 燃料極端子形成の様子 ; (a) 電解質研削部の外観、(b) 空気極と燃料極端子を形成したチューブ型セル (拡大写真は燃料極端子表面)

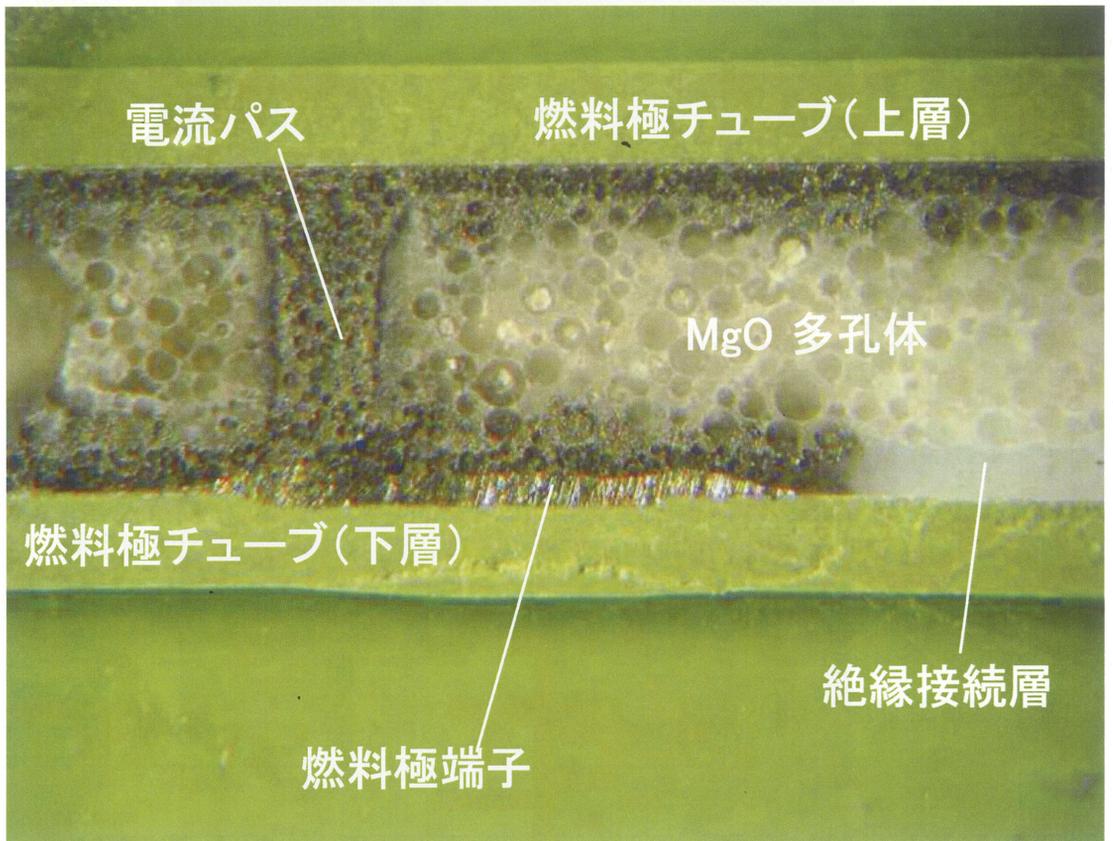


図 6-4 セル集積体の積層された 2 層のチューブ型セルを接続する電流パス付近の断面観察写真

4. 結果と考察

図 6-5 は、銀の導電性ペーストへの添加量を変化させ測定した各導電接続層の 500°Cにおける電気伝導率を示している。銀粉末を LSCF ペーストに添加するとともに電気伝導率が向上する事を確認でき、銀粉末の添加量により電気伝導率の制御が可能である事が分かった。銀粉末を 50vol.%、60vol.%添加した試料では、電気伝導率は 1494Scm^{-1} 、 4159Scm^{-1} であった。

燃料極チューブの電気伝導率を 500°Cにて測定した結果は、 2029Scm^{-1} であった。図 6-1にて確認できるように、燃料極チューブもまた、燃料極からの集電体としての役割を担っており、マイクロチューブ型セルにおいては、燃料極チューブの電気抵抗も最も重要な要素のひとつである。セル集積体内部の電流密度分布、発熱分布を少なくするためには、導電接続層の電気抵抗のみを考慮するのではなく、導電接続層と燃料極チューブの電気抵抗のバランスを考慮する必要がある。図 6-6 には、燃料極チューブと導電接続層の 1cm あたりの電気抵抗を示しており、導電性ペーストへの銀添加量 50vol.%、60vol.%の試料について、グラフ中に示した。燃料極チューブの厚みと、導電性ペースト部の厚みは、それぞれ $300\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ を想定しており、その時、60vol.%の銀粉末を添加した導電性ペースト部の電気抵抗は、燃料極チューブの電気抵抗とほぼ等しい事が分かる。このことは、電流密度分布や出力密度分布が有効電極表面で最も小さく抑えられる事を意味しており、部分的な電極特性の劣化を防ぐのに有効であると考えられる。

図 6-7 には、500°Cにおけるチューブ型セルの発電試験結果を示している。最大出力密度は 0.23Wcm^{-2} 、O.C.V.は 0.85V であった。O.C.V.が理論値と比べ低くなっているのは、薄い($15\mu\text{m}$ 厚)GDC 電解質を用いており、GDC 電解質が還元雰囲気にてイオン伝導と電子伝導の混合伝導体となるため[5, 6]、チューブ型セル内部のリーク電流により OCV が低下しているものと考えている。

図 6-8 には、直列接続を導入したセル集積体の発電試験結果を示している。O.C.V.は

2.53V、最大出力は 0.6W であった。O.C.V.は、チューブ型セルの試験で得られた 0.85V の約三倍であり、3 直列したセル集積体から得られる O.C.V.として妥当な結果である。また、出力についても、電極面積が 2.8cm^2 のセル集積体であるため、0.6W 最大出力密度は 0.22Wcm^{-2} となり、チューブ型セルで得られた出力密度(0.23Wcm^{-2})とほぼ等しい結果が得られた。その為、第 6 章にて検討してきたセル集積体の作製手法は、マイクロチューブ型セルの集積に有効である事を確認できたと考えている。

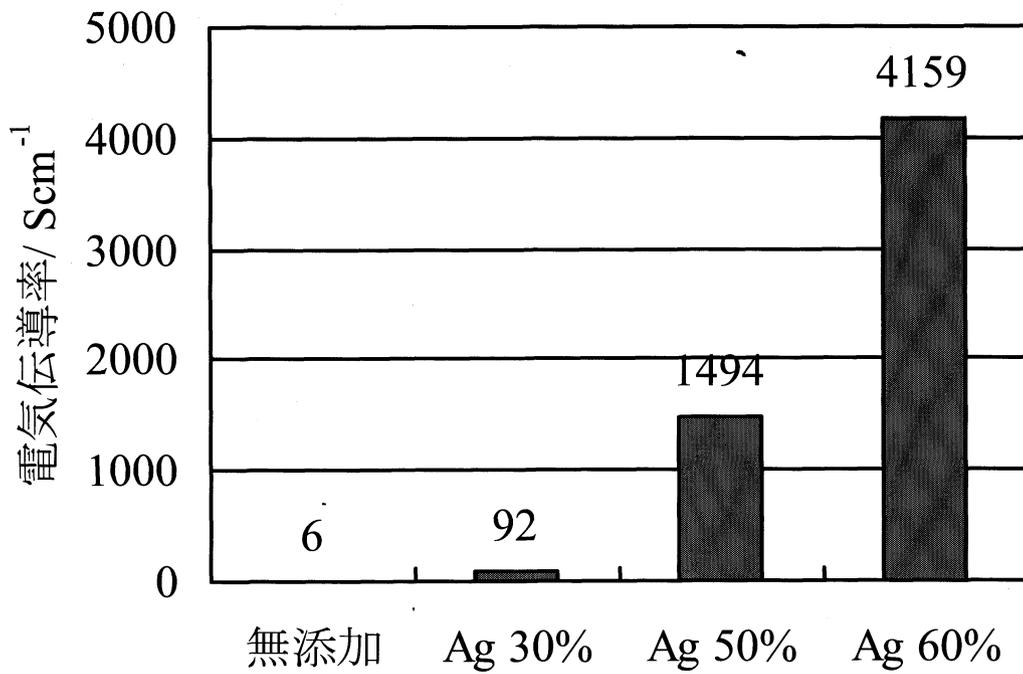


図 6-5 導電接続層の組成による電気伝導率比較

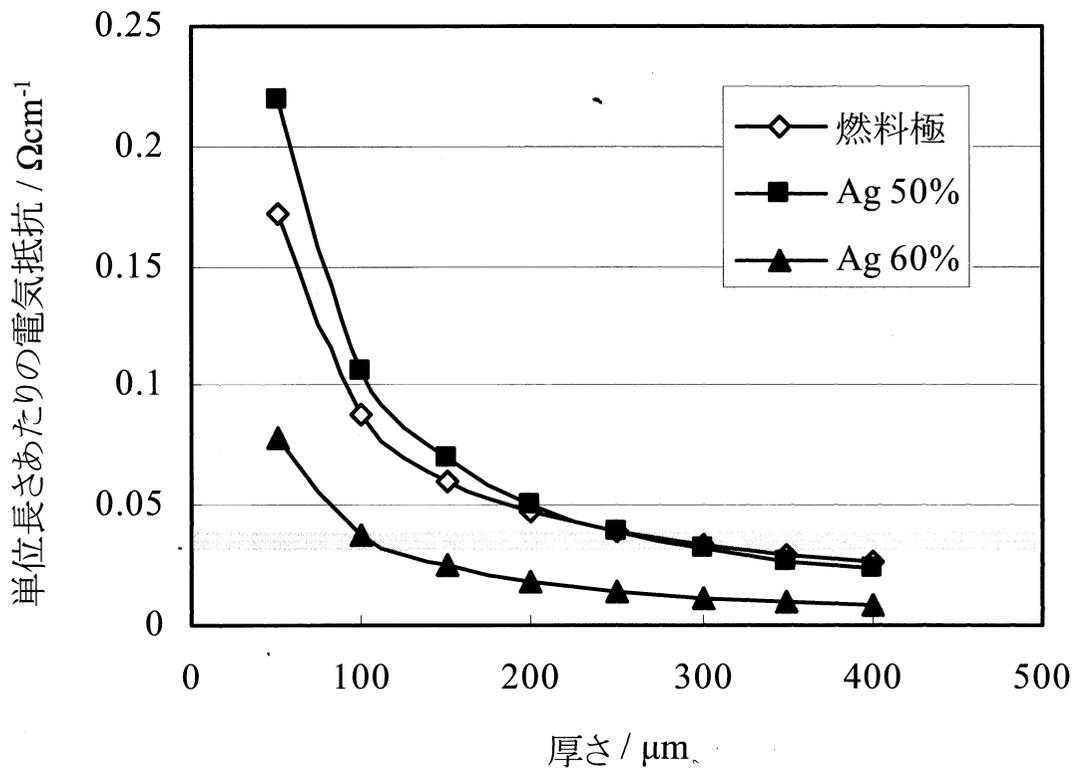


図 6-6 導電接続層と燃料極チューブの単位長さあたりの電気抵抗

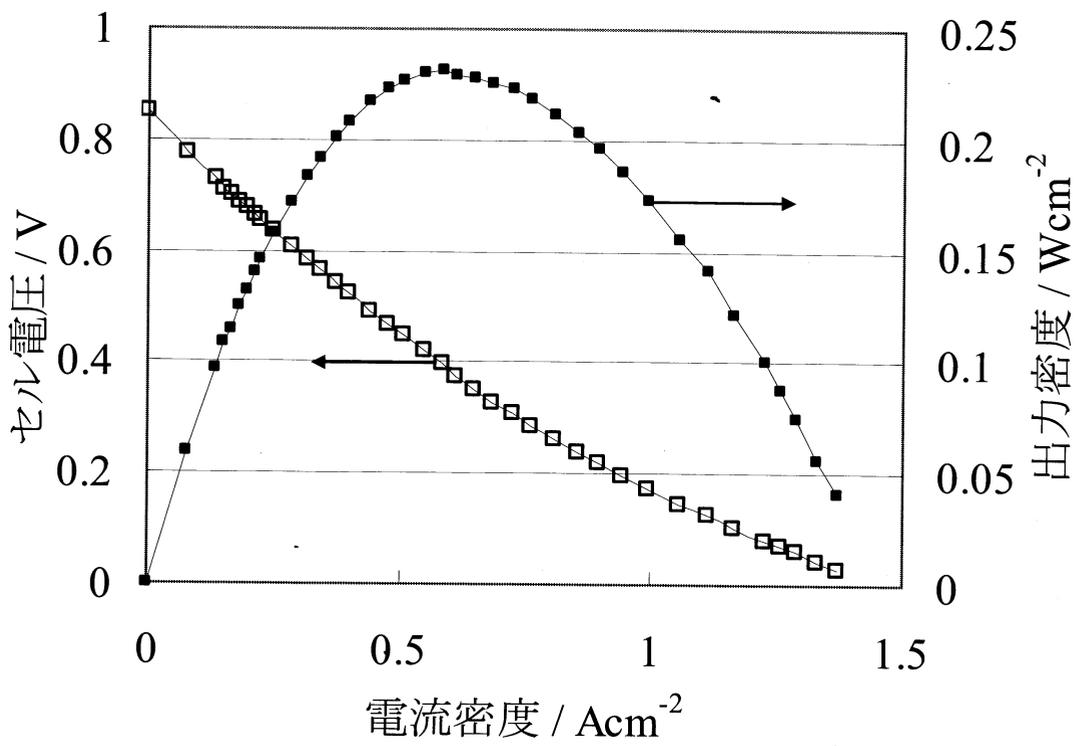


図 6-7 500°Cにおけるチューブ型セルの発電出力特性

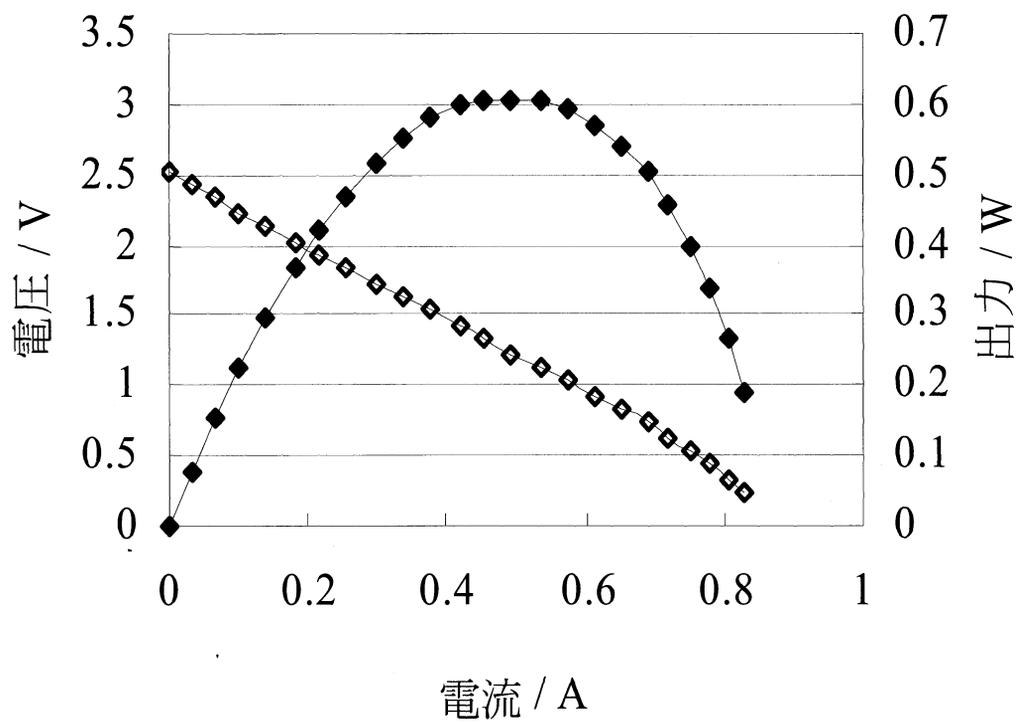


図 6-8 500°Cにおける直列接続を導入したセル集積体の発電出力特性

5. 結言

第6章では、直列接続を導入したマイクロチューブ型セルの集積手法を紹介した。MgO多孔体を用いながら、セル集積体の内部で、導電性ペーストにて電流パスを形成しながらチューブ型セルの直列接続を実現した。すべての燃料極支持型のチューブ型セルは、燃料極側の集電と燃料極側と空気極側に流れるガスを隔離するガスシールを兼ねる銀ペーストから形成された燃料極端子を有している。これらの技術によりマイクロチューブ型セルを単純に直列接続する事が可能となり、セル集積体の大きさを大きくする事が可能となる。導電ペーストから形成された導電接続層の電気伝導率については、導電ペーストへの銀粉末の添加量により制御可能であり、燃料極の単位長さあたりの導電率と導電接続層の単位長さあたりの導電率を一致させ、電極面全面で均等な発電分布とすることも可能であると考えられた。実際に、直列接続を導入したセル集積体の発電試験を行ったところ、チューブ型セル1本の発電試験から予想される数字と一致しており、第6章で紹介したセル集積体の作製手法が有効である事を確認できた。

また、効果を本章では確認できていないが、MgO多孔体の使用により、セル集積体による空気の圧力損失やセル集積体内部の温度分布低減に期待が出来る。

参考文献

- [1] T. Ishihara, J. Yan, M. Shinagawa and H. Matsumoto, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1645-1650
- [2] T. Suzuki, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A925-A928
- [3] Y. Shiratori, F. Tietz, H. P. Buchkremer and D. Stöver, *Solid State Ionics*, 164 (1-2) (2003) 27-33
- [4] 速水諒三、セラミックスの接着と接合技術、シーエムシー出版 (2002) p110-118
- [5] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境 アグネ承風社 (1998) p132-154
- [6] S .C . Singhal and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier ltd, (2008) Chapter 4, p92-94

第7章 セル集積体のシミュレーション解析 (2)

1. 緒言

第6章にて検討した直列接続を導入したセル集積体について、実際に運転した場合にどのような電圧分布、電流密度分布、温度分布となるかをシミュレーションにより把握することで、発電ユニットとして使用可能であるのか、どのような点に着目して改善していくことが必要となるのかを、明確にすることが重要となる。

第5章におけるすべてのチューブ型セルを並列接続したセル集積体との差を明確とできるように、本章において、出来る限り第5章と同じ条件でシミュレーションを行う事として、チューブ型セルなどの部材に関する電気特性は、運転温度 550°Cを想定して、各チューブ型セルの出力電圧が 0.7V となる条件にて行う事とした。燃料ガスに関する条件についても、第5章同様に、現段階では使用燃料や改質形態が明確となっている研究段階でないため、不確定要素を入れることで結果が不明確とならないよう、燃料ガスとセル集積体間の熱伝達や燃料ガス濃度変化の発電への影響などは一切考慮しないこととして、シミュレーションを行う事とした。

2. シミュレーション条件

2-1 モデル

第6章にて紹介した直列接続を導入したセル集積体を想定して、図7-1に示すシミュレーションモデルを作製した。モデルは、3層直列接続されたセル集積体であり、そのサイズは、1cm×1cm×3cmである。このモデルのメッシュ数は約170,000個である。このモデルを用いて、ジュール発熱分布や、電流密度分布、温度分布などをシミュレーションした。このモデルは、6要素から形成されており、燃料極チューブ、電解質、MgO多孔体、導電性ペーストから形成される導電接続層、電気絶縁ペーストから形成される絶縁接続層、銀ペーストから形成される燃料極端子の6要素である。シミュレーションモデル中の各部分は、燃料極チューブの厚さ、電解質の厚さ、導電接続層の厚さを0.35mm、0.01mm、0.1mmとしており、燃料極端子の長さ、空気極（有効電極面）の長さ、燃料極端子と空気極の間の隙間を、それぞれ、2.5mm、24.5mm、3mmとした。電解質が削られ、燃料極端子となる銀ペーストで被覆された部分の長さは1.5mmである。シミュレーションモデルの中には、空気極の占める割合が小さいため、省略した形態でシミュレーションしている。導電性ペーストで埋められた各層間の電流パスは、0.5mm径にて形成されており、MgO多孔体の溝の底に燃料極端子表面の中央に位置するよう形成されている。このシミュレーションモデルの体積あたりの電極面積は、 $5.6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ であり、第5章でシミュレーションした並列接続のセル集積体と条件を一致させている。このモデルは、多数層積層されたセル集積体の一部を抜き出した事を想定しているため、このモデルの上下にも同様の構造を有するセル集積体を想定している。その為、このモデルにおけるMgO多孔体の上面、下面は、ほぼ同じ温度分布となる事が予想されるため、熱の移動の無い断熱状態をセル集積体の上面、下面に定めた。付け加えると、このシミュレーションにおいては、熱の輻射については考慮を行っていない。

2-2 電圧分布とジュール発熱分布

電圧分布とジュール発熱分布については、シミュレーションソフト ANSYS ver.9 を用いて行った。このシミュレーションにおいて、セル集積体の出力電圧は 2.1V としており、これは、各チューブ型セルが 0.7V 出力で運転されている事を想定している。第 5 章で紹介した並列接続した集積体のシミュレーションと同じ、出力電圧、内部セル抵抗 ($0.65 \Omega \text{ cm}^2$) を想定しており、第 5 章と本章の結果を比較することで、直列接続を導入した集積体の利点、欠点が明確となるようにした。各部材の直流四端子法により求めた電気抵抗は、それぞれ、燃料極チューブが $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、MgO 多孔体が $6.8 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 、導電接続層が $7.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、絶縁接続層が $6.8 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 、燃料極端子が $1.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ である。これらの数値をモデル中の各メッシュに設定すると同時に、第 5 章同様に O.C.V. に関しては参考文献[1]にある標準エンタルピー変化の値から 550°C における O.C.V. を見積もり [2,3]、シミュレーションソフトにて、電圧分布(電圧降下分布から算出)、電流密度分布を算出した。ジュール発熱分布の算出については、各メッシュの電圧降下分布、電流密度分布からジュールの法則を用いて算出している。

2-3 セル集積体の運転下における温度分布

セル集積体内部での発熱は、第 5 章同様に、ジュール発熱と化学反応熱を想定し、ANSYS ver.9 を用いてシミュレーションした。水素と酸素の化学反応熱についても、第 5 章同様に、参考文献[1]の水素と酸素の標準エントロピー変化から、 550°C の化学反応熱を見積もり、有効電極面に均等に発熱を与えた。また、セル集積体中に投入する空気量は、第 5 章における条件にそそえて、空気利用率 20% となる流量を投入している。

各構成部材の熱伝導率については、第 5 章同様に、緻密な焼結体ディスク状試料を用いてレーザーフラッシュ法にて測定した数値を用いて、各部材の気孔率を考慮し求めた。各部材の緻密体の 550°C の熱伝導率は、以下のようになり、燃料極、電解質、MgO、LSCF について、それぞれ $8.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $2.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $14.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $1.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。ま

た、銀、および空気の熱伝導率は、参考文献[4, 5]から、550°Cにおいて $410\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $0.059\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。また、燃料極、MgO 多孔体、導電接続層、絶縁接続層の気孔率は、60%、80%、50%、50%としている。これらの情報から、第 5 章同様に実際の熱伝導率を見積り、燃料極チューブ、電解質、MgO 多孔体、導電接続層、絶縁接続層、燃料極端子の熱伝導率は、 $3.4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $2.3\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $2.95\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $103\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $410\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $0.88\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ としてシミュレーションに用いた。熱伝達係数については、第 5 章同様に計算をしており、MgO 多孔体の水銀ポロシメーターによる平均気孔径が $50\mu\text{m}$ 、セル集積体の幅 10mm 、空気利用率 20% であるため、LSCF 多孔体のときと同じ数値となり、セル集積体に空気が導入されると瞬時に空気温度はセル集積体と同じ温度になると考えられる。第 5 章同様にセル集積体内部の発熱は、すべて空気により冷却されることを本研究においては想定しているため、第 5 章の式 (7) を用いて、セル集積体の空気出口側温度を算出した結果、例えば、空気入口温度が 240°C のとき、セル集積体の空気出口側温度が 555°C となるため、空気出口側温度を 555°C に設定し、第 5 章同様にセル集積体の構成部材中の熱伝導を ANSYS ver.9 にて計算することで、セル集積体の温度分布を求めた。

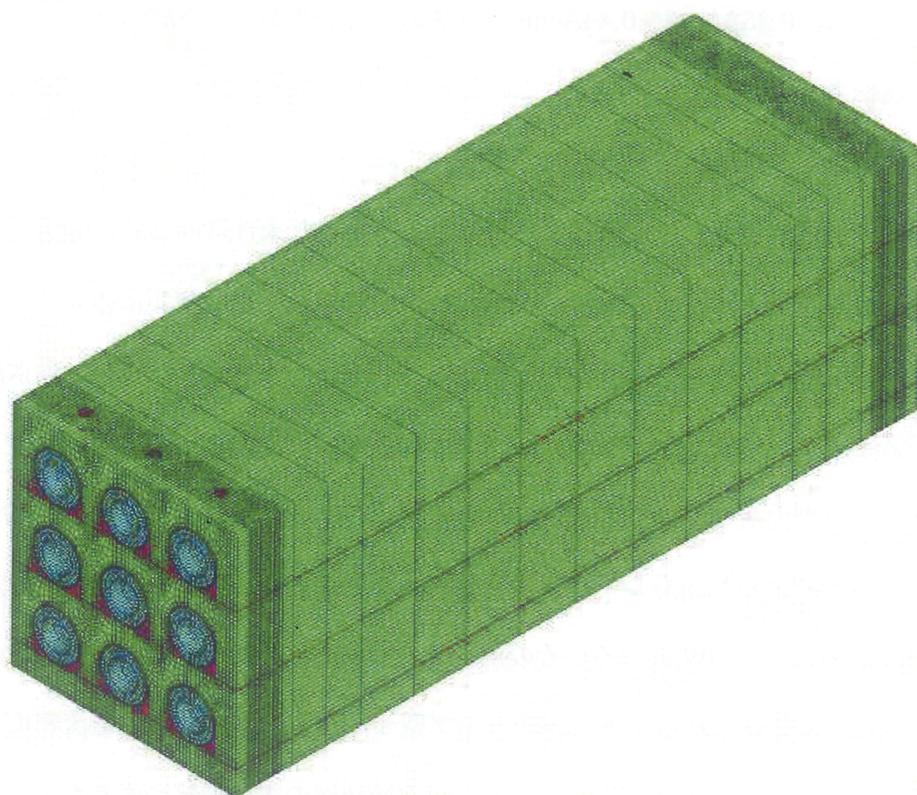


図 7-1 シミュレーションで用いたセル集積体のモデル

3. 結果と考察

3-1 電圧分布とジュール発熱分布

図 7-2(a)に電解質表面の電圧分布を、図 7-2(b)に電流密度分布を示す。結果から、チューブ型セルは、 $0.35\text{A}/\text{cm}^2\sim 0.44\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲の電流密度分布、 $0.60\text{V}\sim 0.68\text{V}$ の電圧分布の中で運転されている事が分かる。この分布の原因は、燃料極チューブの電気抵抗、および導電接続層の電気抵抗によるものである。

理想的な発電状態として、第 4 章にて $2\text{W}/\text{cm}^3$ を得た条件に同じ状況を想定し、有効電極全面で、 0.7V の出力をして、その時 $0.51\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度を想定している。この理想状況では、 4.84W の出力が得られる事となるが、シミュレーション結果では、最大出力電圧、最大電流密度が、 0.68V 、 $0.44\text{A}/\text{cm}^2$ となっている。理想値からの差、 0.02V 、 $0.07\text{A}/\text{cm}^2$ は、チューブ型セルを MgO 多孔体を用いて積層し、直列接続を行う部分の電気抵抗に起因していると考えられ、もしすべての有効電極面で 0.68V 、 $0.44\text{A}/\text{cm}^2$ であったら、セル集積体の出力は、 4.06W となる。その為、セル集積体へと集積するために発生した出力ロスは、 16.2% と計算される。更に、チューブ型セル表面の電圧分布、電流密度分布は、燃料極の長さ方向の電気抵抗、空気極周りの導電接続層の電気抵抗によるものであるが、その分布による出力ロスを含めたセル集積体の出力は 3.49W であり、チューブ型セルの電圧分布、電流密度分布による出力ロスは 11.6% 、集電要素すべての合計では 27.8% もの出力をロスしている事が確認できた。

この電圧分布や、電流密度分布を少なくするためには、燃料極チューブや導電接続層の電気伝導率を向上する必要がある。しかしながら、燃料極チューブの組織（例えば気孔率）や導電接続層の組織は、チューブ型セルの性能に直接関わるため、チューブ型セルの性能と電気伝導率の両方を確認しながら、改善していく必要がある。

図 7-3 は、セル集積体内部のジュール発熱に関して、どの部材からの発熱であるかその分布を示したものである。 73% のジュール発熱は、チューブ型セルの有効電極部の電気抵

抗によるものであるが、20%は導電接続層、7%が燃料極チューブの電気抵抗によるものであった。特に、導電接続層の電気抵抗による発熱が大きい事が確認できた。図 7-4 には、導電接続層に関するジュール発熱分布を示している。積層時の各層をつなぐ電流パス部分にジュール発熱が集中している事が理解できるため、電流パスの断面積を増加したり、電流パスの数を増やすなど、各層間をつなぐ電流パス形状の改善が重要である事が確認できた。

3-2 セル集積体の運転下における温度分布

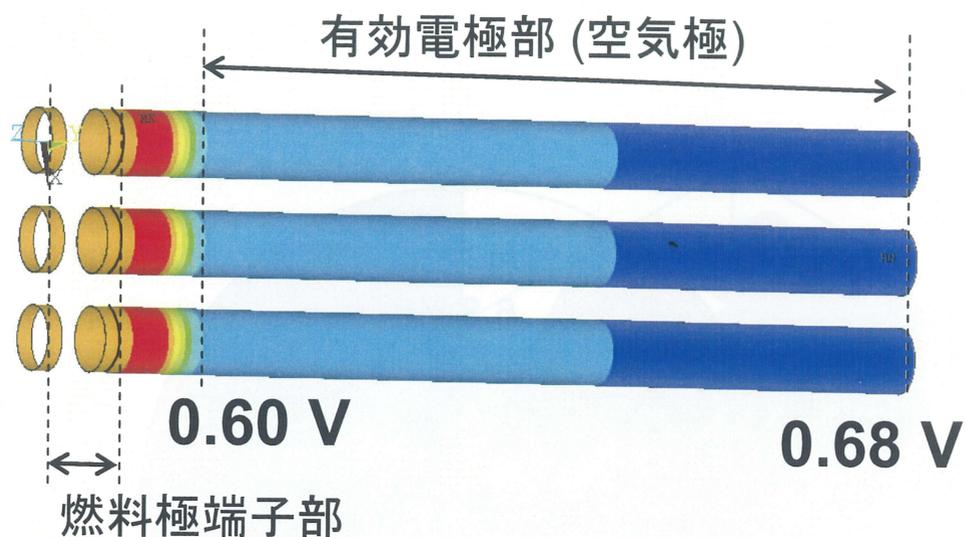
図 7-5 に直列接続を導入したセル集積体の温度分布を示す。空気は、空気率 20%となるように 450ml/min にて投入しており、セル集積体に投入直前の空気温度は 240°Cである。その結果、セル集積体の温度分布は 521 (空気入口側) ~555°C (空気出口側) の範囲である事が分かった。第 5 章にてまとめた、並列接続のセル集積体の温度分布が、空気利用率 20%で 265°Cの空気を投入した時、445 (空気入口側) ~566°C (空気出口側) であったため、直列接続を導入したセル集積体は、並列接続されたセル集積体と比べ、温度分布が少ないことが分かった。これは、LSCF 多孔体と比較し、MgO 多孔体の熱伝導率が高い事が主原因であると考えている。

付け加えると、ジュール発熱量は、セル集積体の空気出口側温度と空気入口温度の差にて明らかであるが、直列接続を導入したセル集積体が空気入口温度 240°C、空気出口温度は 555°Cであり、それに対し、並列接続したセル集積体は空気入口温度 265°C、空気出口温度 565°Cであり、その差は、315°C、および 301°Cである為、直列接続を導入したセル集積体のほうが大きい事が分かる。

以上の事から、直列接続を導入したセル集積体は、セル集積体内部の温度分布が並列接続したセル集積体と比べ小さいため、すべてのチューブ型セルにて同等のセル出力を得やすい特徴を持っている。一方で、セル集積体内部の電気抵抗、ジュール発熱は、直列接続を導入したセル集積体の方が小さいため、セル集積体内部の電流パス部分の形状を改善す

ると同時に、アノードチューブや導電接続層の電気抵抗を低減できるよう組織の最適化が必要となる事が分かった。

(a)



(b)

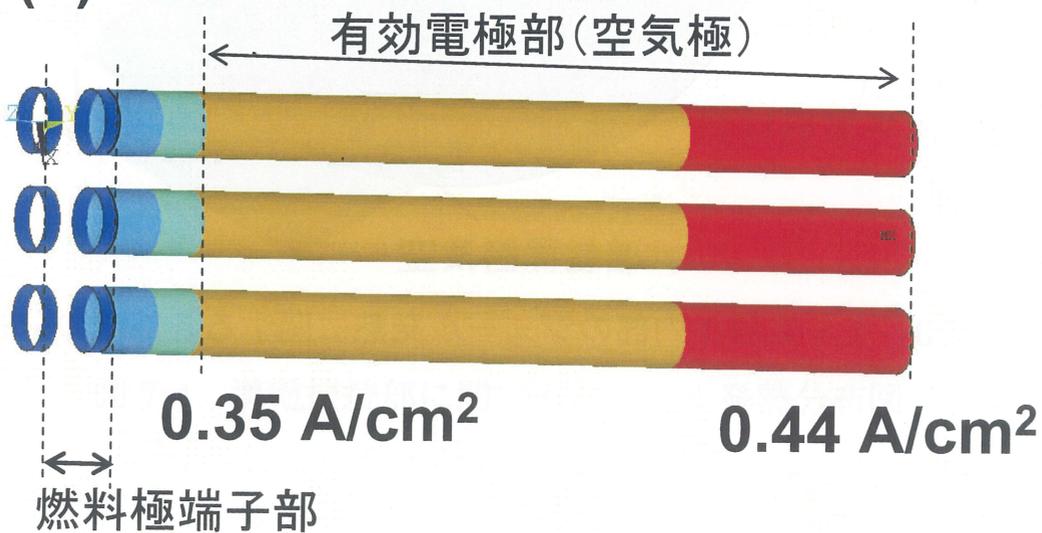


図 7-2 チューブ型セル電解質部のシミュレーション結果 ; (a) 電圧分布、(b) 電流密度分布

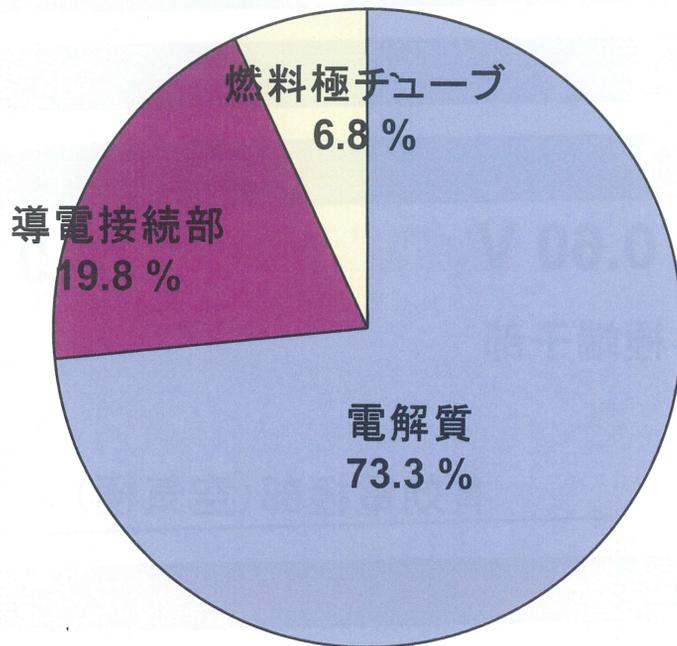


図 7-3 セル集積体内部のジュール発熱に関する各部位の分布割合

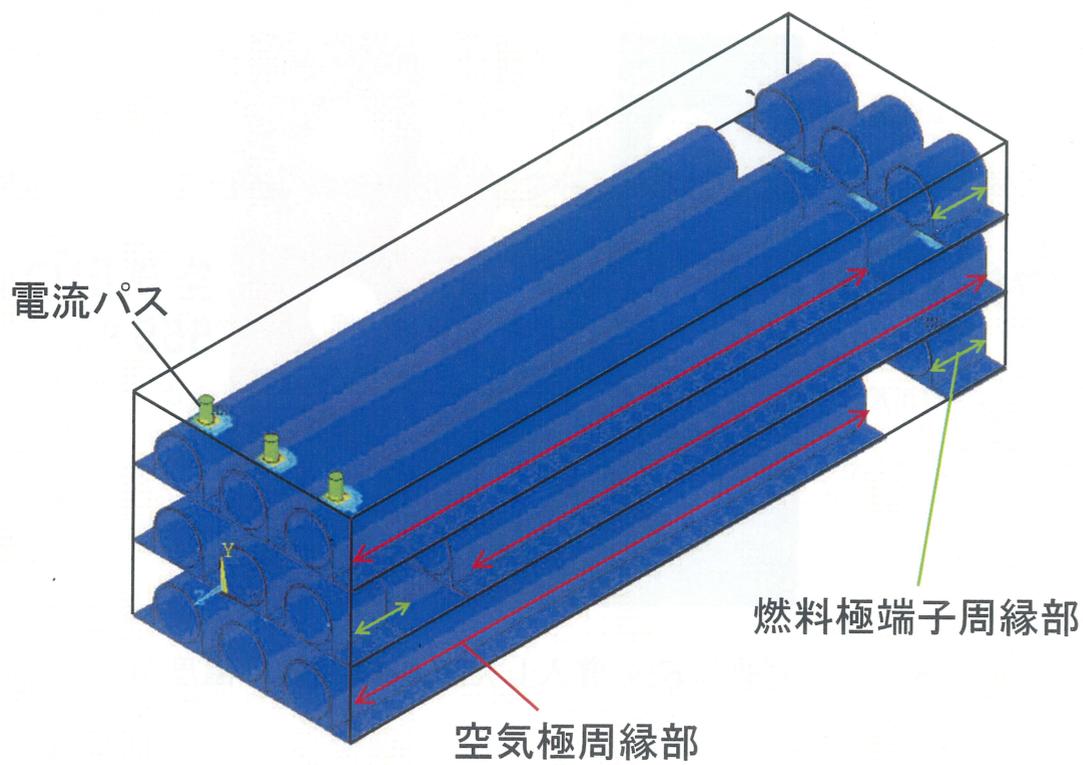


図 7-4 導電接続部に関するジュール発熱分布図

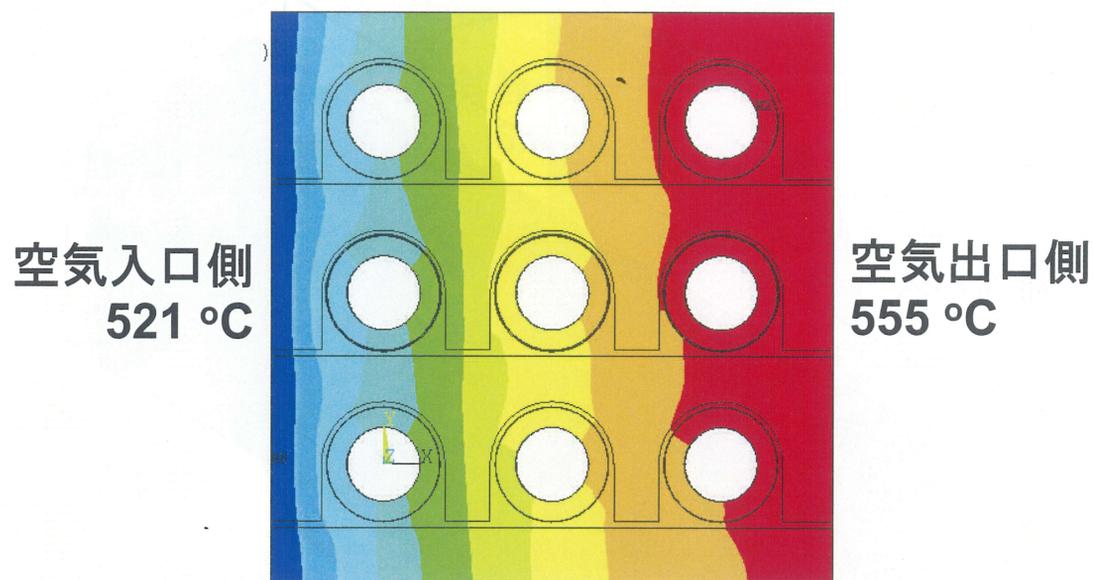


図 7-5 直列接続を導入したセル集積体の温度分布

4. 結言

直列接続を導入したセル集積体の構造を最適化するため、電圧分布、電流密度分布、温度分布に関するシミュレーションを行った。その結果、直列接続を導入したセル集積体は、並列接続したセル集積体と比較し、温度分布が小さく、各チューブ型セルにてより均等な出力が得られる観点から、その構造の有効性を確認した。また、燃料極チューブ、導電接続層による出力のロス、27.8%にも上る事が分かった。導電接続層における発熱分布は積層方向に直列接続する電流パス部に集中しているため、電流パスの電気抵抗が大きく、電流パスの断面積の向上、形状の変更、電流パス数の変更などしながら、電流パスの電気抵抗を低減することが重要である。燃料極チューブ、導電接続層の電気抵抗による出力ロスも決して小さくないので、チューブ型セルの出力を損なわないよう注意しながら、燃料極チューブや導電接続層の組織改善、導電率向上を行う必要がある。

参考文献

- [1] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境 アグネ承風社 p35
- [2] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境 アグネ承風社 p45-59
- [3] S .C . Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier ltd, (2008) Chapter 3, p53-62
- [4] 日本機械学会、伝熱工学資料第 4 版、p329`
- [5] Y. S. Touloukian, Thermophysical properties of matter, Thermal conductivity-Metallic Elements and Alloys, The TPRC Data Series Volume 1 (1970) pp340.

第 8 章 セル集積体のガスシール層形成の研究

1. 緒言

これまでセル集積体の作製方法や、シミュレーションによりセル集積体の課題把握を行ってきた。第 7 章までに検討してきたセル集積体を実際の発電ユニットとするためには、燃料ガスと空気ガスを分離しながら、燃料極、空気極にそれぞれ供給することが必要となってくる。

円筒型 SOFC の場合、1 本ずつ円筒端部にガスシールを行うことが通常であるが[1 -3]、本研究ではチューブ型セルの本数が多い上、セル集積体の形状として集積用多孔体にてチューブ型セルが集積された形状であるため、セル集積体の集積用多孔体から出たチューブ型セルの付け根部にて、セル集積体に集積されたすべてのチューブ型セルに一体でガスシール層を形成することが望ましい。

また、ガラスシール材は、セル集積体材料と熱膨張係数が一致していることが望ましい。構成部材の熱膨張率は、MgO が $13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、NiO-GDC が $12.5 \sim 13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、SOFC に一般に用いられる金属材料である SUS430 や、Crofer22APU、ZMG232L は、 $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、 $12.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、 $11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である[4 - 7]。これらの熱膨張率にできる限り一致させたガラスを用いることが重要である。更には、ガラス材料に関して、アルカリ金属元素を含むガラスでは、金属材料中のクロムと反応をして、SOFC 性能劣化の原因となりうるとの報告もある[8]。その為、本研究においては、市販されているガラス粉末の中から、SOFC の環境に適した酸化還元雰囲気にて安定であるアルカリ金属を含まないガラスを選定して、研究を行った。

ガラスシールをする手法としては、ガラス粉末をペーストとして塗布し熱処理をすることが 1 手法として考えられるが、ガラスペーストのみでガスシール層を形成する場合、チューブ型セルの付け根部にペーストを塗布する手法は限定される上、熱処理後の形状制御

が困難であることが予想されるが、チューブ付け根部に隙間無くガラスペーストを塗布できる利点も有する。ガラス粉末をシート状に成形した後、所定の形状に加工しセル集積体のチューブ型セルの付け根部に挿入し、熱処理することでガラスを溶融しシールすることも1手法として考えられるが、ガラスが溶融する前にガラスシートが収縮することや、チューブ型セルの付け根部を完全に隙間なくシールすることは技術的に難しいと考えられるが、ガラスシートを用いた場合には、ガスシール層の形状を制御し易く、ガスシール層を平面とすることも可能となる。

本章では、これら特徴を踏まえながらガスシール手法について検討を行った。具体的には、ガラス溶融時の挙動を安定化させるため、また熱膨脹率をセル集積体に近づけることを目的として、酸化マグネシウム粉末をガラス粉末に混合し、その焼結挙動や特性を制御すると同時に、ガスシール層が平面で形成できた場合には、その後ガスマニホールドなどを接続する場合にコンプレッションシールを使用することが可能となるなど利点が生まれるため、ガスシール層を平面状に確実に形成できる手法について検討を行った。

2. 実験

2-1 試料の作製

本研究におけるガラス粉末は、市販されている $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ を主成分とする旭硝子製のガラス粉末と純度 99.8%の宇部マテリアルズ製の酸化マグネシウム粉末（以下 MgO ）を用いて、試験を行っている。旭硝子製のガラス粉末の特性を、表 8-1 に示す。以下のよ
うな手法にて、ガラスと MgO の複合試料を作製した。

2-1-1 ペレットの作製

ガラス粉末と 0~25vol.%の MgO 粉末を乳鉢で混合した後、一軸プレス機にて外径 20mm、厚さ 4mm のペレット状に成形し、冷間静水圧プレス（CIP）にて 2toncm^{-2} の圧力を加えた後、 700°C 2 時間で熱処理した。こうして得た試料は、熱膨張率測定
の試料として用いた。

2-1-2 シートの成形

ガラス粉末に 0~30vol.%の MgO 粉末、エタノール、トルエン、ポリビニルブチラール、アミン系分散剤を添加して混合、スラリー化した後、PET フィルム上にテープキャスト
の手法にて 0.4mm の厚さでシート成形した。こうして得たシート成形体は、 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ の正方形に切断し、 700°C 2 時間の熱処理にて 0.3mm 厚の試料を得た。

2-1-3 ペーストの作製

ガラス粉末に 0~15vol.%の MgO 粉末を添加して、エチルセルロース、ブチルカルビトール、アミン系分散剤を添加して、混合する事でペーストを得た。ペーストの熱処理につ
いても、 700°C 2 時間のスケジュールにて行っている。

2-2 熱膨張率測定

MgO 添加量を変化させた様々な組成のガラス複合材の熱特性を把握するため、ペレッ
ト状の試料から、 $\phi 3\text{mm}\times 12\text{mm}$ の棒状に切り出して、試料とした。熱膨張率の測定は、

Rigaku 製 TMA8310 を用いて、空气中 50～650℃の範囲で、4℃/min の昇温、降温速度にて測定し、各熱膨張係数を算出した。各試料は、650℃にて 10 分保持を行い、試料の変形について、同時に調査を行っている。

2-3 電気抵抗測定

ガラス複合シートの電気特性は、直流電源 ADVANTEST R6234 とデジタルマルチメータ KEITHLEY2700 を用いて行った。試料は 10mm×10mm に切り出したガラスシート焼成体の両面に Pt ペーストを塗布して、銀メッシュに 2 本の銀線を溶接したものをそれぞれに貼り付け集電端子として、ペーストの焼付けを 700℃にて行っている。両面各 2 本の銀線に装置をそれぞれ接続し、直流法により大気中 400～700℃の範囲にて電気抵抗を測定した。

2-4 ガスシール性テスト

ガスシールのテストは、ヘリウムリークディテクタ (Canon Anelva Tech.製 M-212LD) を用いて、室温にて評価した。この装置の測定方法は、試料を設置する場所に 5mm 径の穴が開いており、その穴とつながる内部チャンバーを真空状態としたとき、試料より漏れて装置内部に入ってくるヘリウムガスのリーク量を測定する原理となっている。装置外部にてヘリウムガスを吹きかけたとき、ガスシールが出来ていなければ、ヘリウムガスの検知量が増えるため、ガスシールが出来ていない事がわかる。外部からのヘリウムガスの供給は 30～40sec 行い、ヘリウムガスの検知量に変化が無いかを測定した。

ガスシール性の評価に用いた試料は、シートを焼成した試料を用いている。

2-5 多孔体およびセル集積体へのガスシール層形成

ガラスシート成形体(20mm×20mm)上に、ガラスペーストを 0.4mm 厚にてスクリーン印刷して、LSCF 多孔体上に貼り付けた状態にて、熱処理前と熱処理後のガラスシートの

寸法を測定し、その収縮量の観察を行った。

また、実際のセル集積体へのガスシール層形成は、図 8-1 に示すようにガラスシートにチューブ型セルを差し込むための穴を打ち抜き、ガラスペーストを塗布した後、セル集積体にガラスシートを貼り付け、熱処理する形態にて、ガスシール層の形成を試みた。この手法では、ガラスシートをガラスペーストにてセル集積体に貼り付ける際、チューブ型セルとガラスシート穴部の隙間をガラスペーストが埋めてガスシールする事を想定している。

表 8-1 本研究で用いたガラスの特性

	軟化点 (°C)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	主成分
旭硝子製 シール用ガラス	700	10.0	MgO, SiO ₂ , B ₂ O ₃ , 他

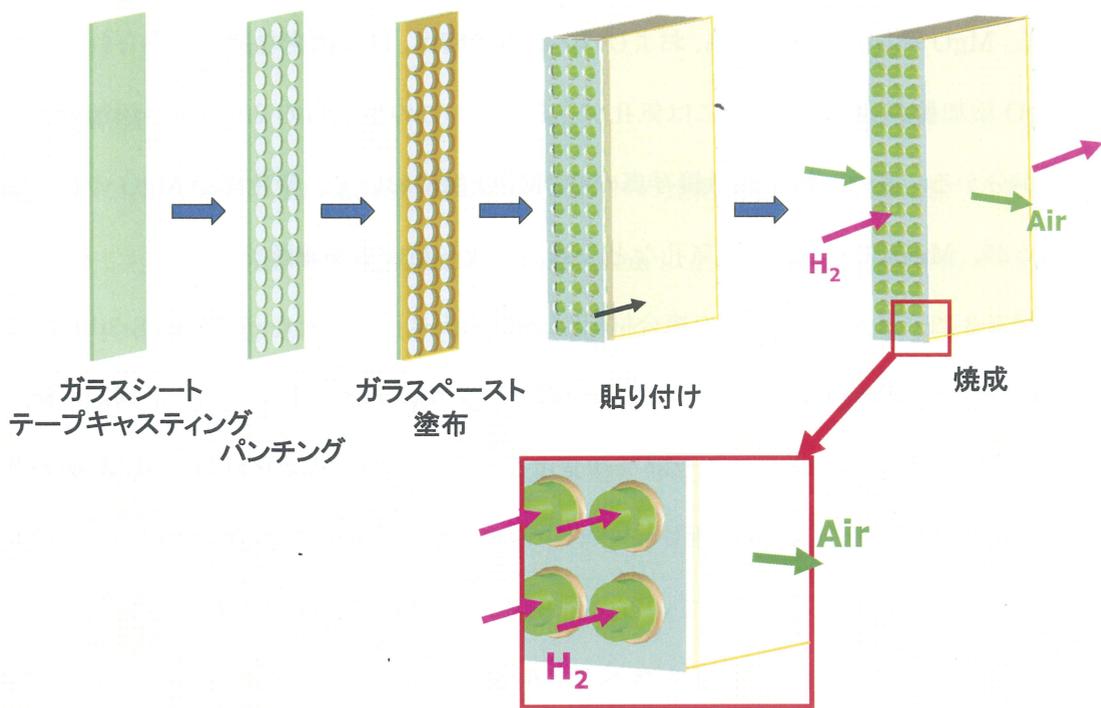


図 8-1 セル集積体へのガスシール層の形成手順

3. 結果と考察

3-1 ガラスの組織観察

図 8-2 は様々な MgO 添加量にて作製した試料の 700°C で熱処理後の電子顕微鏡写真である。MgO 添加量が 10vol.%、および 20vol.% の時は、ほぼ緻密な組織が得られているが、MgO 添加量が 30vol.% の時には気孔が見られた。この事から約 20vol.% が添加限界である事が分かる。また、電子顕微鏡写真の COMPO 像において、濃色部が MgO の存在箇所であるが、MgO 粒子の周りに気孔など欠陥が生成し易い事が確認できた。

図 8-3 に、MgO とガラスの複合材料の X 線回折スペクトルを示す。図 8-3(b) は、700°C 2 時間の熱処理を加えた後のガラスのみのサンプルのスペクトルであり、同定不能なピークが存在しているがガラスの一部が結晶化しているものと考えられる。SEM 観察写真では非晶質相が確認でき、X 線回折スペクトルのピークは弱いためガラス相の大半は非晶質相として存在していると考えている。図 8-3(c)、(d) は、MgO を添加したガラスの X 線回折スペクトルであるが、MgO のスペクトル(図 8-3(a))とガラスのスペクトル(図 8-3(b))に見られるピーク以外のピークは確認できないため、化学反応による不都合な物質は生成していないと考えられ、MgO がガラスへの添加フィラーとして適している事が確認できた。

3-2 ガラスの熱膨張挙動

図 8-4 に MgO 添加量を変化させた試料の熱膨張係数をまとめた。確認できる事として、MgO の添加量を増加させるにつれて、直線的に熱膨張係数が増加している事が分かる。MgO 添加量の上限は 20vol.% であることが、SEM 観察結果から確認できているので、MgO とガラスの混合比により、 $10\sim 11\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲で、熱膨張率の制御が可能である事が確認できた。

図 8-5 に、MgO 添加量を変えたガラスを 4°C/min で昇温、650°C 10 分の保持、4°C/min で降温した時の熱膨張挙動を示している。650°C で保持している間に、100%ガラスの試料

だけはガラスの流動性により変形していく事が確認できた。一方で、MgO を添加したガラス試料については、650°Cで保持している間の形状変化は確認できず、形状安定性を確認できた。MgO 添加により形状安定性が向上する結果は、SOFC のシール材料として適応を考えた場合、長期安定性が向上する事となるので有効な技術となりうると考えられる。

3-3 電気抵抗特性

図 8-6 には、MgO を 10~30vol.%添加したガラスの比抵抗値を示している。いずれの試料についても、400~700°Cの範囲において、1MΩcm 以上の比抵抗値を有する事が分かった。特に 10vol.%添加の試料においては、どの温度においても 100MΩcm 以上の比抵抗値である事が分かった。MgO 添加量の増加に伴い、高い温度域で比抵抗値が低下する傾向が見られるが、本研究においては、500~600°C程度の温度域での SOFC を目的としているので、十分に適用可能な比抵抗値を有していると考えている。

3-4 ガスシール特性

図 8-7 には、ヘリウムリークディテクタによるガスリークテストの結果を示している。その結果、いずれのサンプルについても、 10^{-9} ~ 10^{-10} Pams⁻¹程度のレンジで、ガスリークしている様子は確認できなかった。この結果は、SEM による組織観察写真と一致しており、MgO を 20vol.%程度まで添加する事はガスシール性に影響を与えないことを確認できた。

3-5 多孔体およびセル集積体へのガスシール層形成

図 8-8 には、MgO の添加量を変化させたガラスシートの熱処理による収縮率を示している。MgO 添加量を増加する事で焼成収縮率が小さくなる事が確認できる。図 8-9 には、0~20vol.%の MgO を添加したガラスシート (0.4mm 厚) について、MgO 添加量を変化させたガラスペーストで LSCF 多孔体上に固定して熱処理した場合の収縮率を示している。

ガラスペースト中の MgO 添加量を増加する事で、ガラスシートの収縮率が小さくなる傾向が理解できる。一方で、ガラスシートとガラスペーストを組み合わせた試験においては、ガラスシートに MgO を添加しない組成の方が、ガラスシートの収縮率が小さい事も分かり、MgO を添加したガラスペーストと MgO を添加しないガラスシートを用いる組み合わせが、最も焼成収縮率が小さくなる事が理解できる。この現象は、MgO 添加をする事でガラスの形状保持性が向上する事を本章 3-2 にて説明したが、その効果により形状保持力の小さい MgO を添加しないガラスシートを用いた場合、MgO が添加されたガラスペーストの形状保持力に支えられ、ガラスシートがペーストに追従する形で焼成収縮率が小さくなったのではないかと考えている。

図 8-10 は、MgO を添加しないガラスシートの厚さを変化させ、MgO を 15vol.% 添加したガラスペーストを用いて焼成収縮率の変化を調べた結果である。ガラスシートの厚さを減少する事で、焼成収縮率が減少する事が確認でき、ガラスシートを 200 μm の厚さとしたときの焼成収縮率は約 0.2% となる事が確認できた。

図 8-11 は、LSCF 多孔体上に形成されたガスシール層の断面観察写真である。この試料は、MgO 無添加のガラスシートと、MgO 15vol.% 添加のガラスペーストを用いて、700°C にて熱処理をしたものである。ガスシート層の厚さは約 100 μm となっており、ガラスシートとガラスペーストの界面や、ガラス相中に気泡がない事が確認できる。図 8-12 には、セル集積体にガラスシールを行った外観観察写真を示している。図 8-1 に示した手法により得た試料は、チューブの付け根まで確実にガラスシールが出来ている事が確認できるため、有効なガスシール手法である事が確認できた。

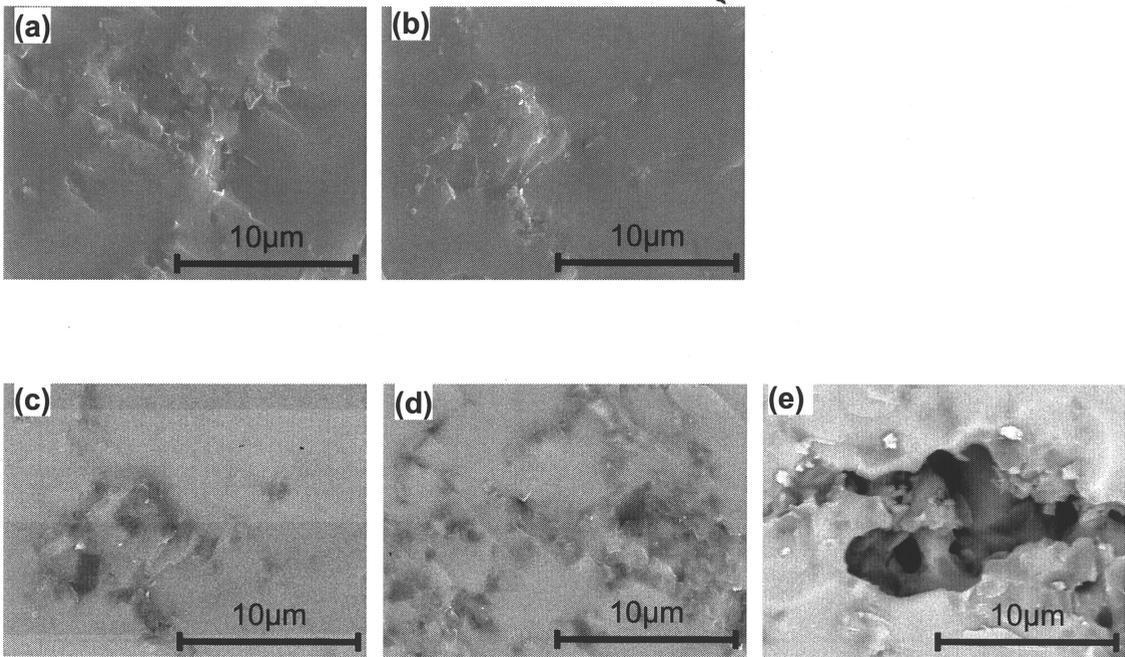


図 8-2 熱処理後の MgO 添加ガラスの組織観察写真; (a) MgO 10 vol.%、(b) MgO 20vol.%、(c) MgO 10vol.% (COMPO 像)、(d) MgO 20vol.% (COMPO 像)、(e) MgO 30vol.% (COMPO 像)

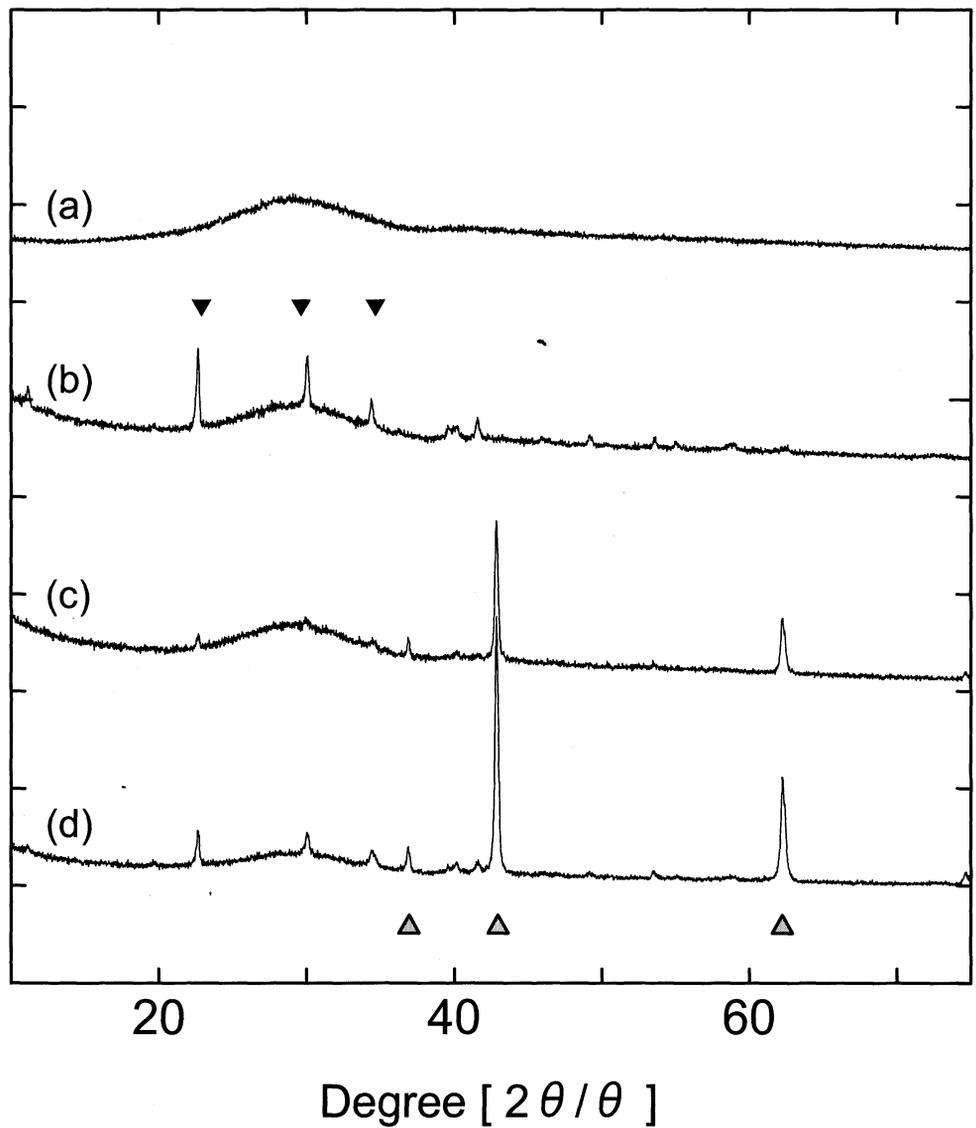


図 8-3 ガラス-MgO 複合ガラスの X 線回折スペクトル ; (a) ガラス粉末熱処理前、(b) ガラス粉末(700°C-2hr.熱処理)、(c) MgO 10vol.%複合ガラス(700°C-2hr.熱処理)、(d) MgO 25vol.%複合ガラス(700°C-2hr.熱処理)、(▲) MgO ピーク、(▼) 同定不能ピーク

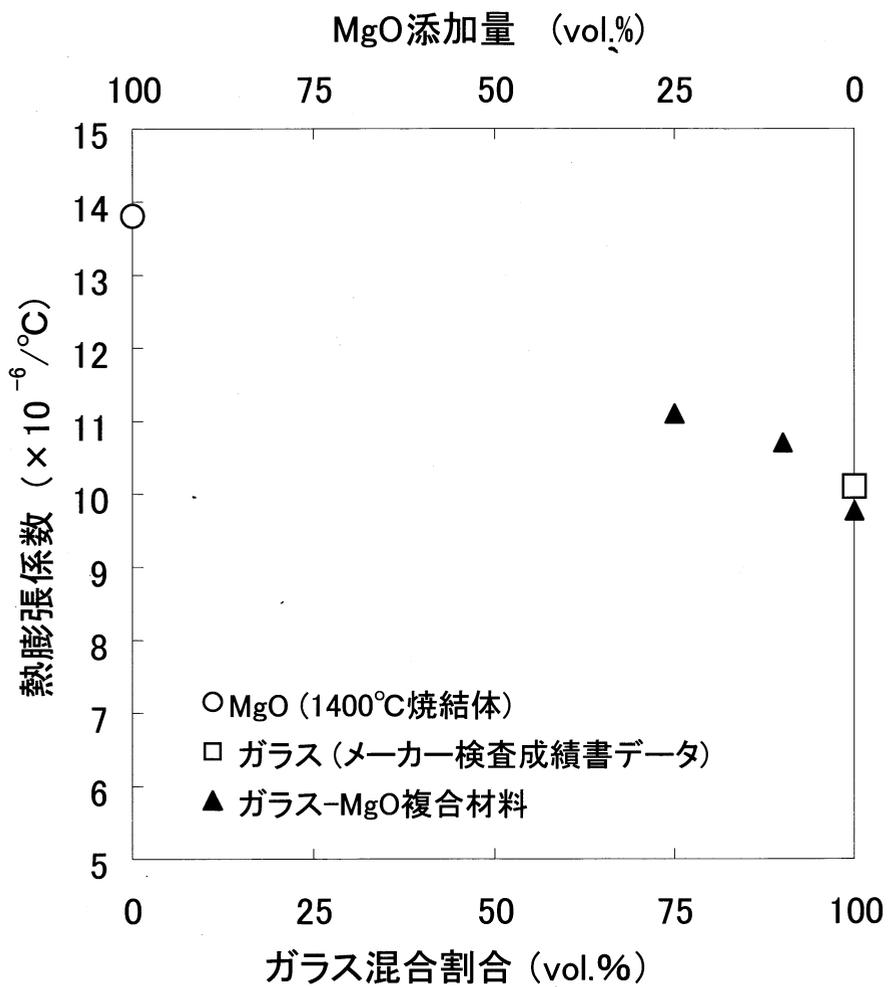


図 8-4 ガラス-MgO 複合材料の熱膨張係数

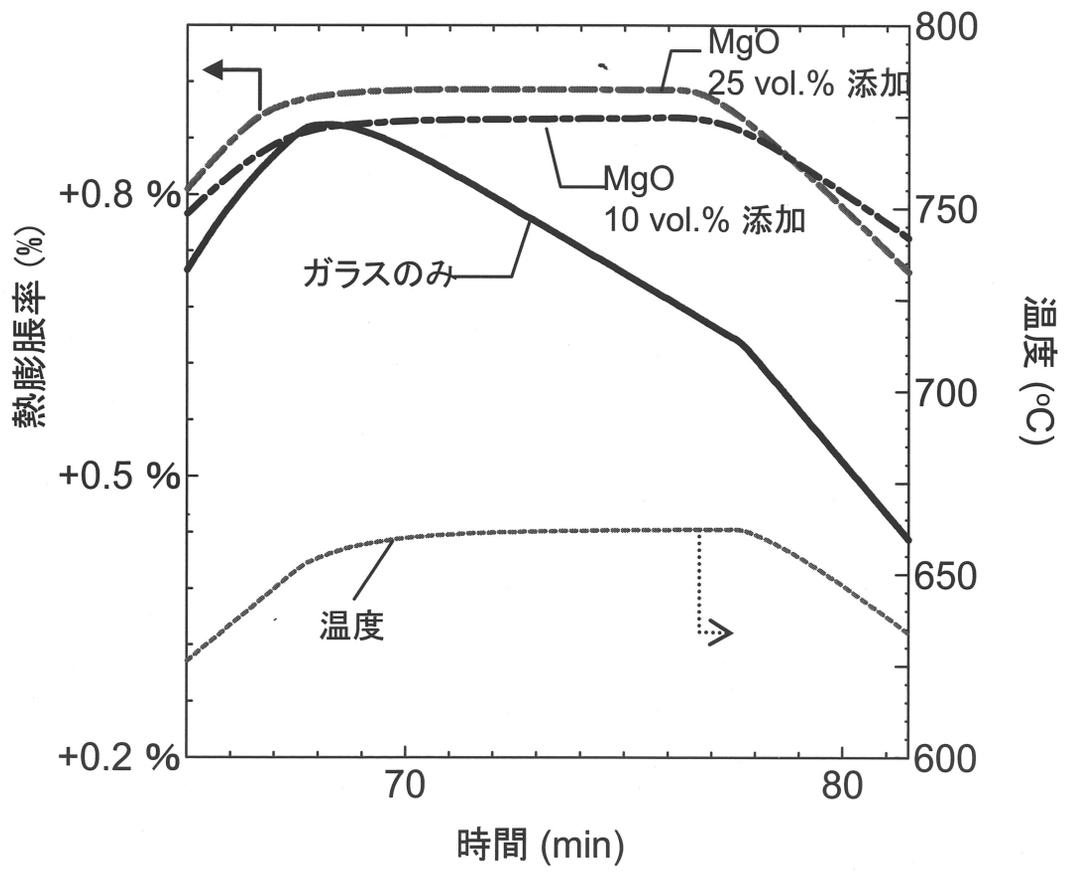


図 8-5 MgO 添加によるガラスの形状安定性比較

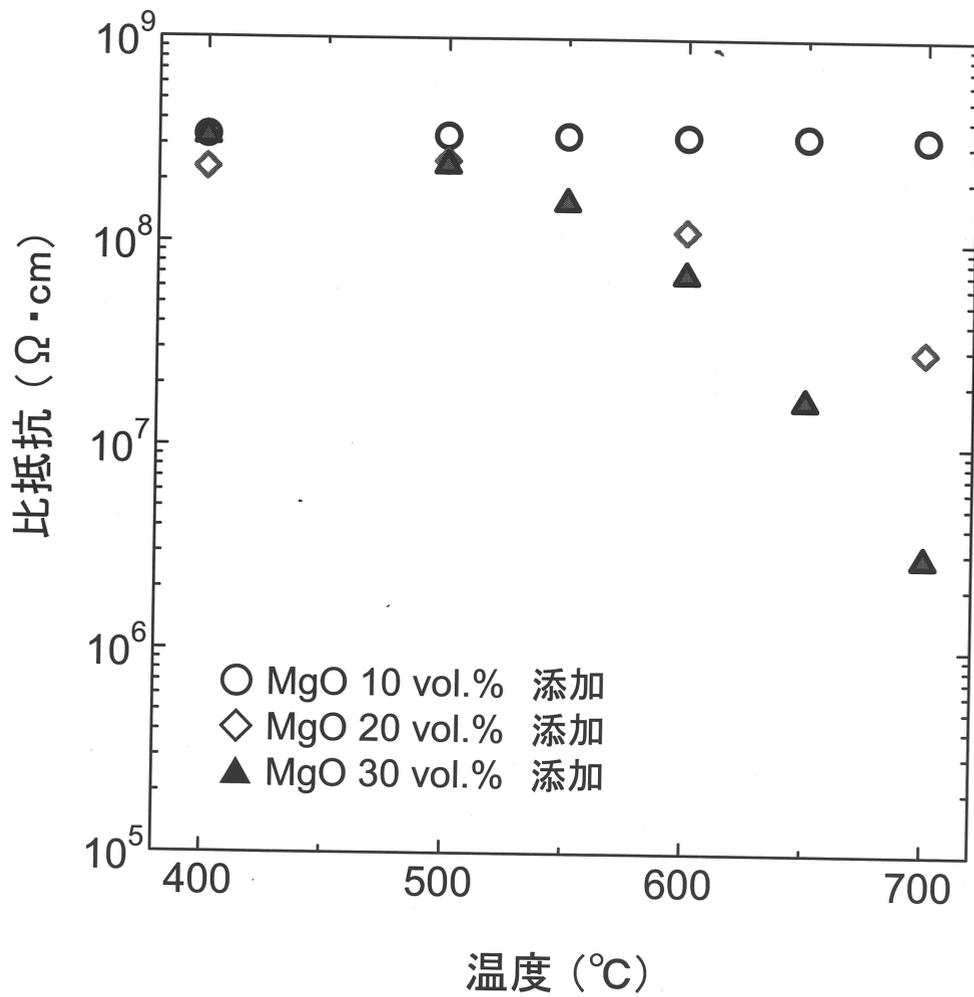


図 8-6 MgO 複合ガラスの比抵抗値

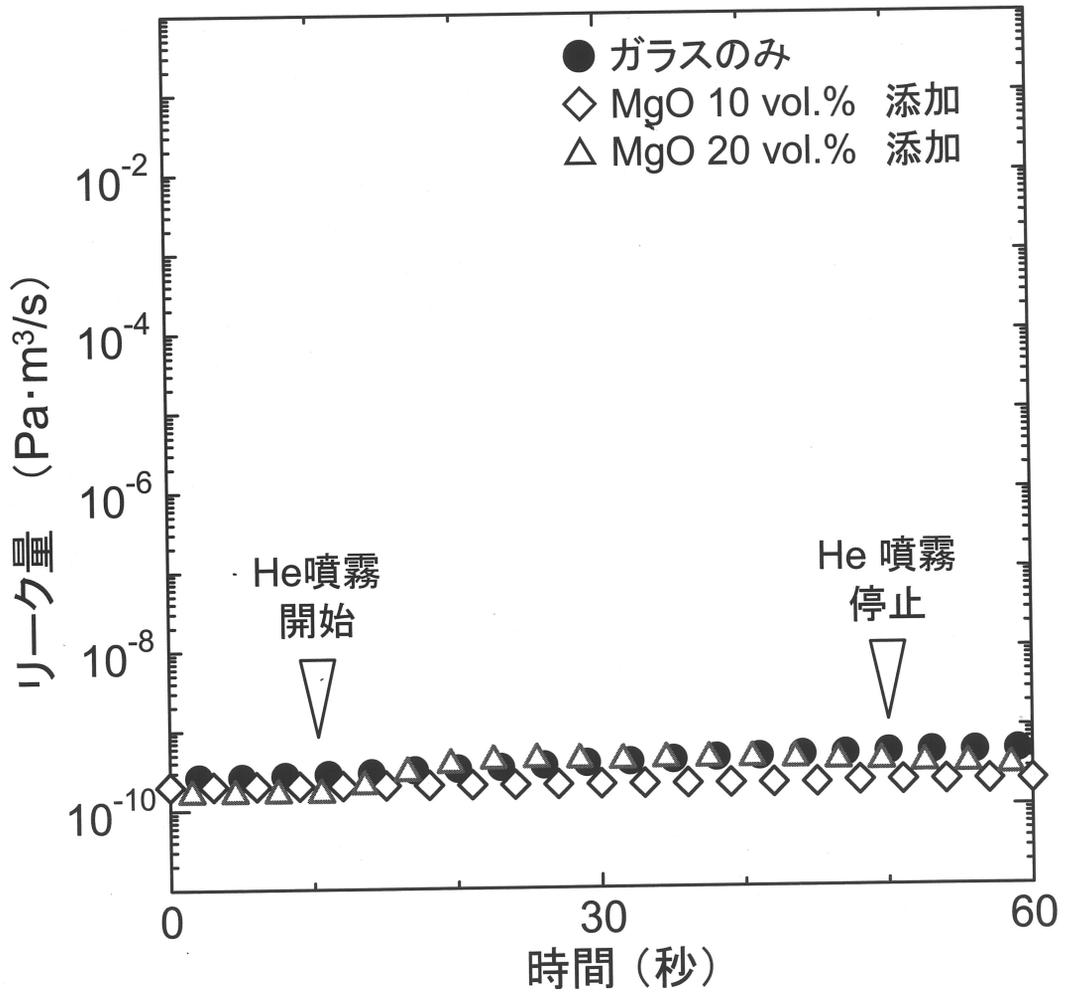


図 8-7 MgO 添加ガラスのヘリウムリークテスト結果

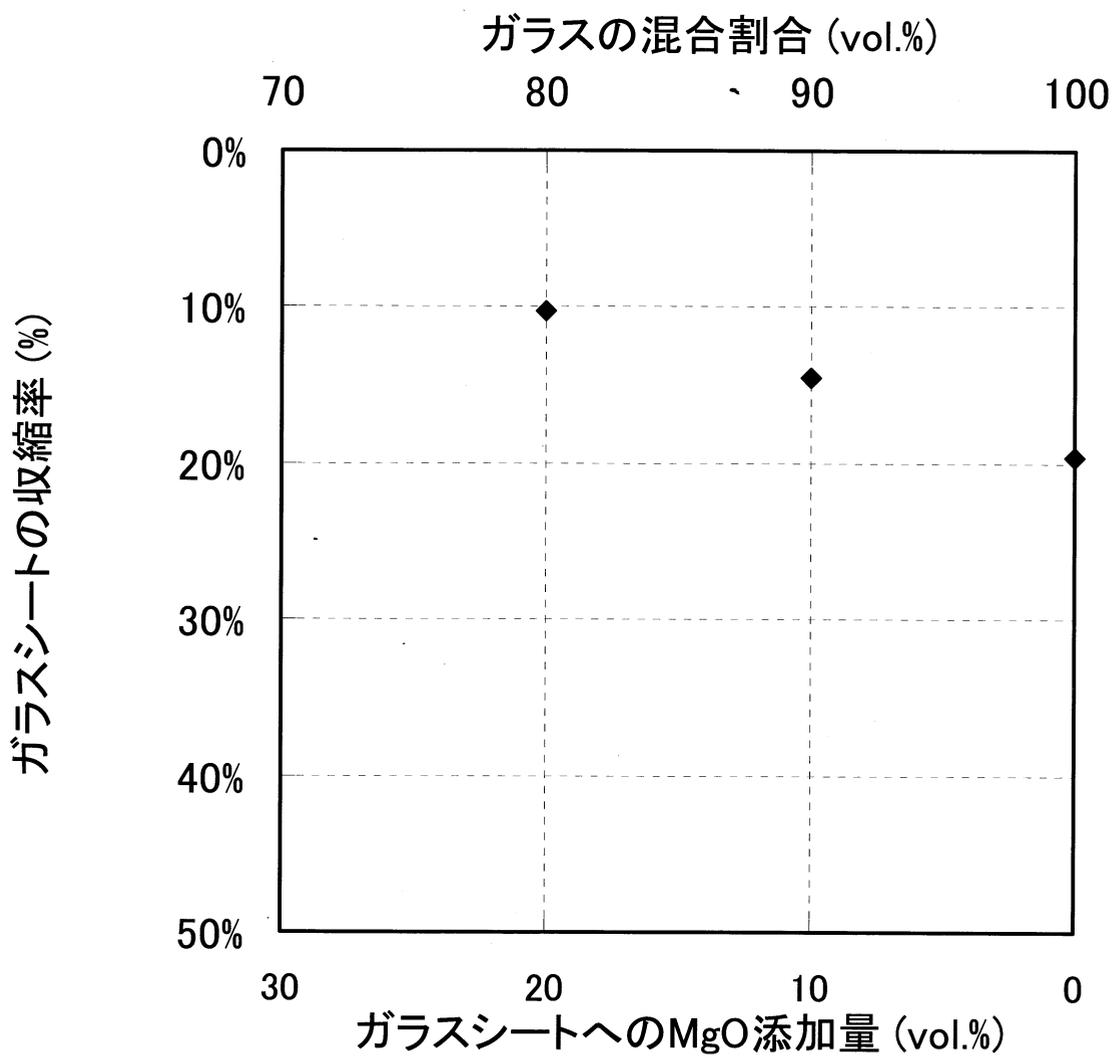


図 8-8 ガラスシートへの MgO 添加量のガラスシート収縮率への影響

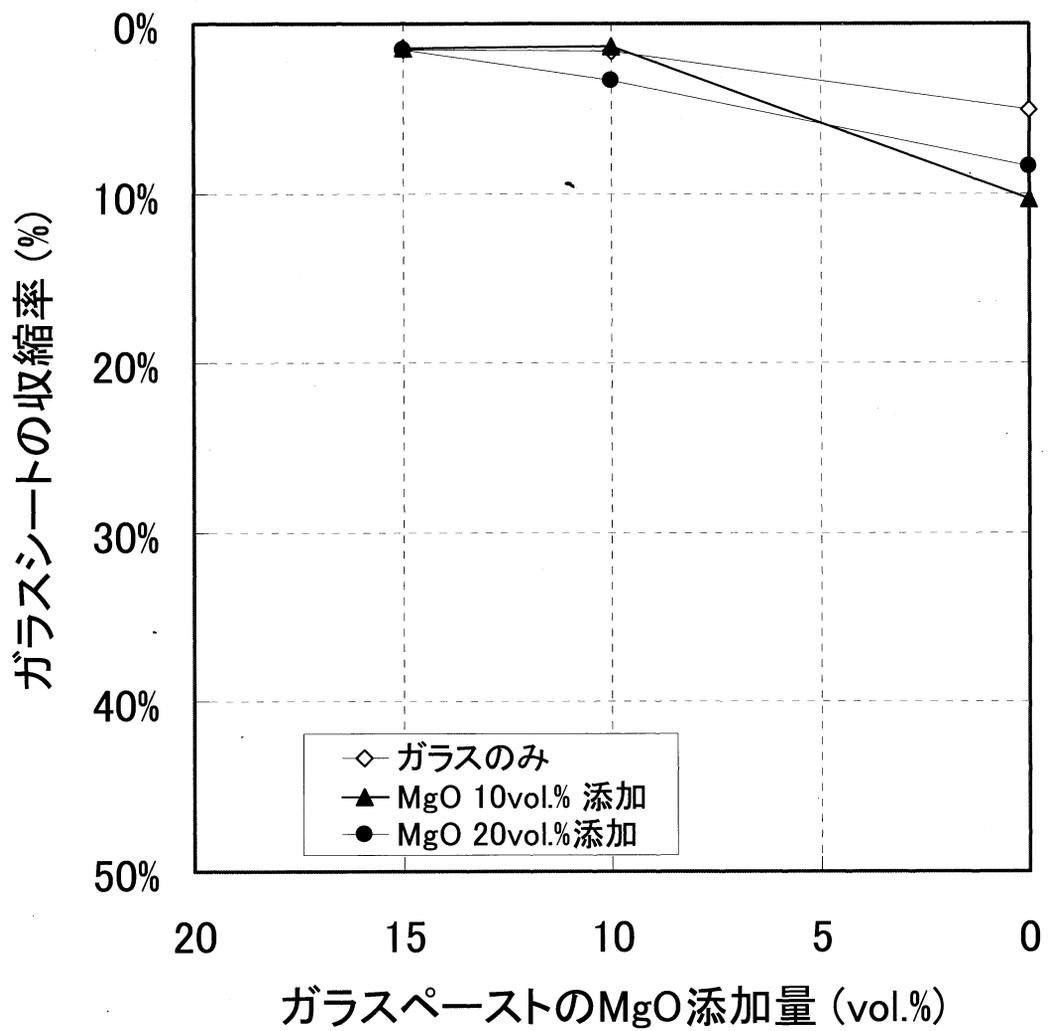


図 8-9 ガラスペーストへの MgO 添加量のガラスシート収縮率への影響

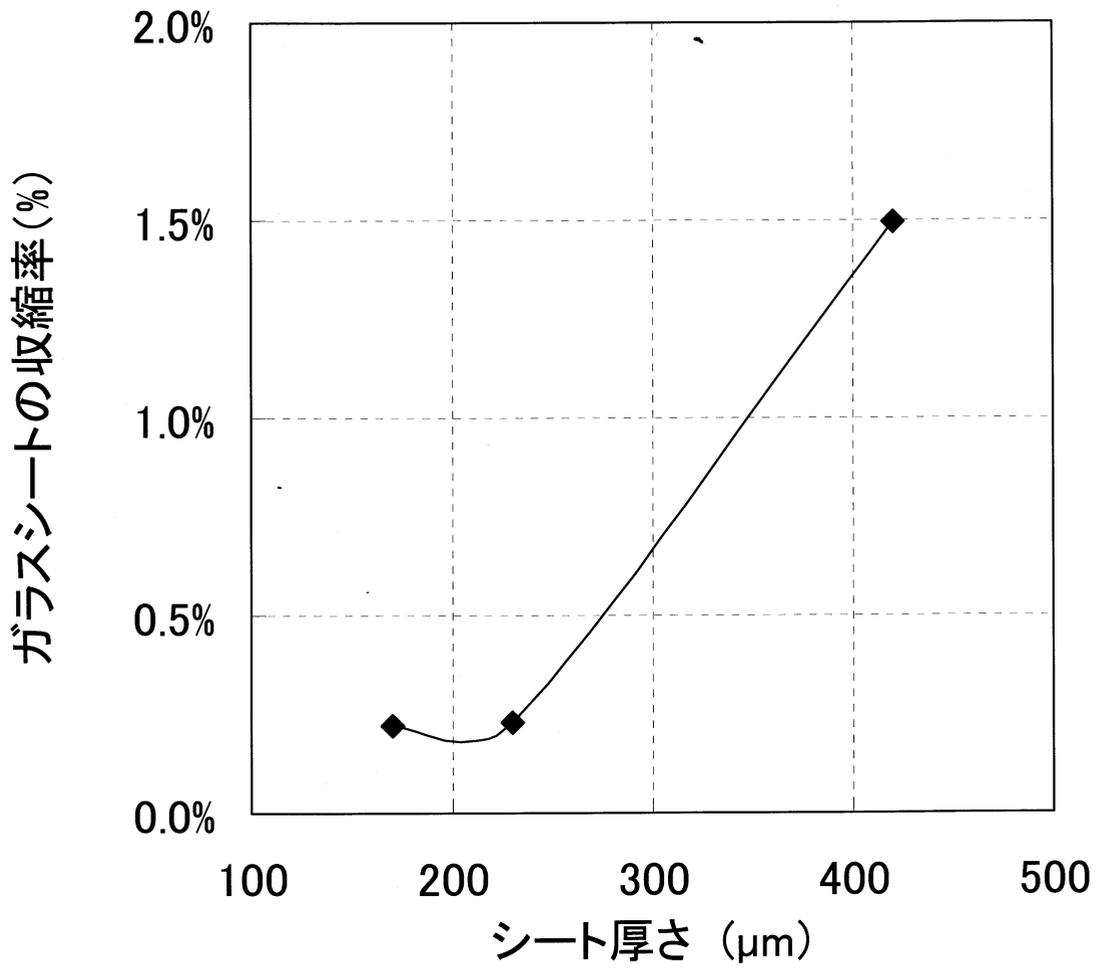


図 8-10 ガラスシート厚さのガラスシート収縮率への影響

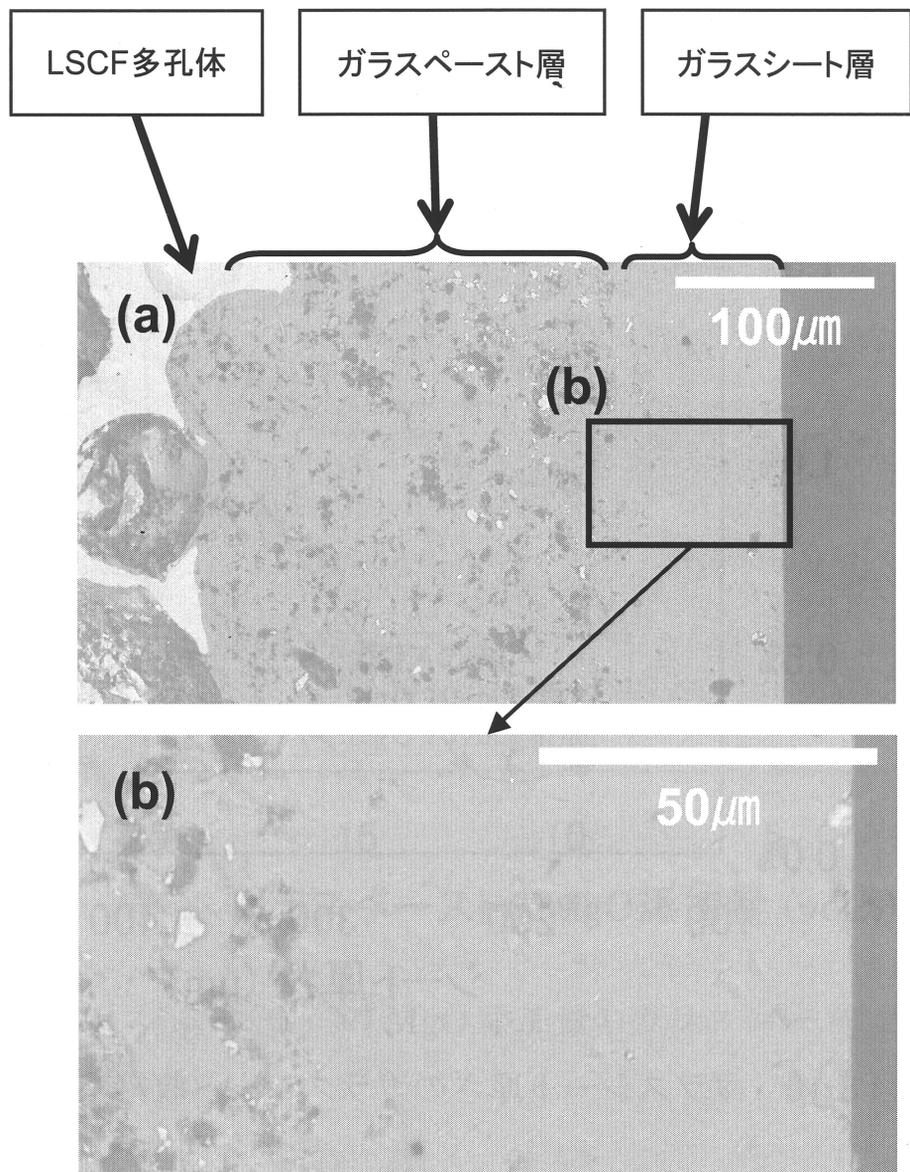


図 8-11 LSCF 多孔体上に形成したガスシール層の断面観察写真

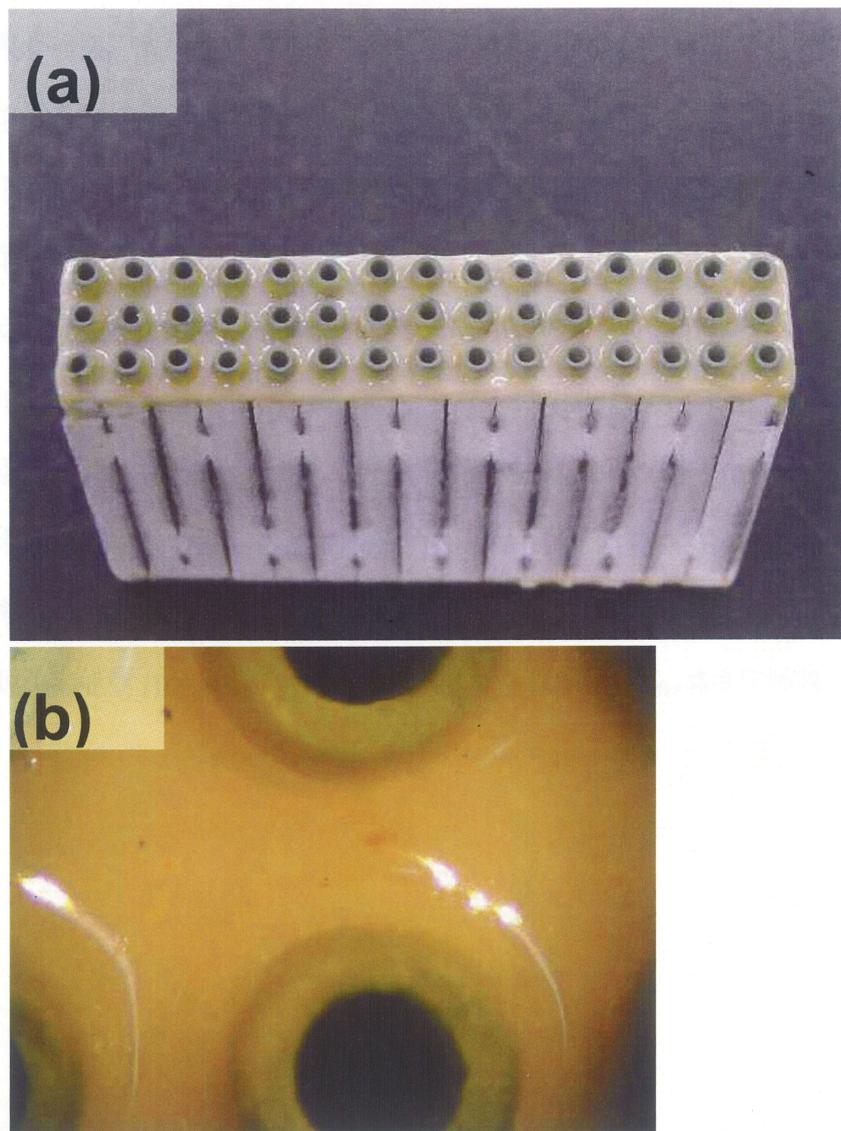


図 8-12 ガスシール層を形成したセル集積体の外観写真；(a) セル集積体外観、(b) チューブ型セル付け根部拡大写真

4. 結言

MgO 粉末と市販ガラス粉末を混合したガラスシールについて検討した結果、MgO 添加量は、20vol.%が上限であり、それ以下の添加量であれば、ガスシールが可能であることを確認した。MgO とガラスを複合して熱処理しても、X 線回折スペクトルの結果から新たな結晶相は確認できていないので、複合しても化学的安定性はあると考えられる。

熱膨張挙動を確認したところ、MgO 添加により、熱膨脹係数を $10\sim 11\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲で、制御できる事が明らかとなり、MgO 添加によりガラスの形状安定性を向上できることが確認できた。

ガラスシートとガラスペーストを用いた、セル集積体へのガスシール層形成に関する検討においては、MgO 添加をしない厚さ $200\mu\text{m}$ のガラスシートを、MgO を 15vol.% 添加したガラスペーストにてセル集積体に貼り付け熱処理を行ったとき、ガラスシートの焼成収縮率は 0.2%程度に抑制できた。この手法によりセル集積体へのガスシール層形成が可能であることを確認した。

参考文献

- [1] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社 (1998) p251-268
- [2] 渡辺 直樹、燃料電池 2006 年春号 (2006) p68-70
- [3] N. M. Sammes, Y. Du and R. Bove, *J. Power Sources*, 145 (2005) 428-434
- [4] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社 (1998) p79
- [5] Pradyot Datta, Peter Majewski, Fritz Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds*, 455, (1-2) (2008) 454-460
- [6] S. Fonotana, R. Amendolab, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins and M. Sennour, *J. Power Sources* 171 (2007) 652-662
- [7] A. Toji, T. Uehara, T. Ohono, *Hitachi Metals Tech. Rev.* 23 (2007) 45 - 50
- [8] K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, T. Uehara, A. Toji, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita and H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2007) B657-B663

第9章 モジュール構造の検討

1. 緒言

第8章までの検討にて作製技術を確立したセル集積体について、そこに燃料流路、空気流路、集電構造を付け加えなければ、セル集積体を多数集積した発電可能な発電ユニットとすることは出来ない。多くのチューブ型セルを集積したセル集積体を破損することなく、簡便な手法でこれらを付加できなければ、実用化可能な発電ユニットとはならないため、そのモジュール構造、組立て手法が、実用化に向けて重要な鍵となる。

ガス流路を形成する上では、燃料と空気が混ざり合うことのない様、ガスシールをする必要があるがガラスなどで強固にチューブ型セル端部を固定した場合、構成材料間の僅かな熱膨脹率の差が応力となりチューブ型セルを破損する可能性がある。本研究では、第8章にて確立したガスシール層は平面であるため、コンプレッションシール材を利用することでチューブ型セルの破損を防止できると考えた。近年、SOFCへのコンプレッションシール材の適用についても検討が行われており、主には平板型SOFCを対象にされたものであるが、例えば、マイカシートやセラミックスファイバーシートを基材として、ガラスなどを含浸してシール性を向上させる技術がある[1-2]。本研究において、コンプレッションシール材自身の検討は行わないが、市販されているマイカを中心としたコンプレッションシール材にてモジュール構造の有効性を確認する事とした。

本章では、セル集積体の構造を生かしたモジュール構造のアイデアについて説明するとともに、実際にモジュールを作製して得た結果について述べる。

2. モジュールデザイン

2-1 セル集積体のモジュールへの適用検討

第 6 章にて直列接続を導入したセル集積体の作製方法についてまとめた。同じ MgO 多孔体上に配列される 3 本のチューブ型セルは並列に電気接続され、積層される方向には直列接続をしてセル集積体が作製されている。もし直列接続のみですべてのチューブ型セルを電気接続した場合、一箇所でも電気接続に欠陥が発生すれば、全く発電できなくなる。並列接続と直列接続を併用する構造は、モジュールに適用する上で、致命的なダメージを避け、最小限のダメージに止められる観点で有効である。図 9-1 には、外径 2mm のチューブ型セルを 3 並列 15 直列にて集積したセル集積体の外観写真を示している。セル集積体の大きさは、幅 10mm、長さ 30mm、高さ 46mm である。MgO 多孔体は、ガスの圧力損失を考慮して最適化しており、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ の MgO 粉末を用いて、造孔材として、 $200\mu\text{m}$ 径の PMMA ビーズを 85% 添加して作製している。第 3 章にて紹介した気体透過係数の測定方法により、気体透過係数が $3.0 \times 10^{-3} \text{ ml cm cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ である事を確認している。セル集積体の幅については、空気の圧力損失を計算する事により、市販されているダイヤフラム型、またはペローズ型の空気ポンプで供給可能な圧力と比較検討し決定した。第 3 章における式(1)と式(2)にて、MgO 多孔体の気体透過係数 $3.0 \times 10^{-3} \text{ ml cm cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を用いて、セル集積体の幅を変化させながら計算した結果を図 9-2 に示す。この時の計算条件は、チューブ型セル一本あたり 0.7V の出力時に 2Wcm^{-3} の体積出力密度を得ている事を想定し、空気利用率 20% の条件にて計算した。市販される空気ポンプの容量は、最大 50kPa 程度のものもあるが、定格運転で考慮した場合、また、空気ポンプの長期耐久性を考慮した場合、20kPa 以下の圧力損失（可能ならば 10kPa 以下）とすべきと考えている[3,4]。第 5 章の結果において、セル集積体(type A)の実際のシミュレーションでは、図 9-2 の計算方法同様の結果と比較した時、約 35%低い圧力損失であったため、図 9-2 における 20kPa では実際には 13kPa、30kPa では実際には 20kPa 程度の圧力損失と予想

できる。セル集積体の幅が 10mm 以下の場合に空気の圧力損失が 13kPa 以下となることが予想できるため、モジュールに適応可能なセル集積体の横幅を 10mm とした。

セル集積体に集積されているすべてのチューブ型セルが、MgO 多孔体の溝により均等な間隔にて配置されていることは、モジュールの組立において、チューブ型セルを嵌め込むための穴が開けられた金属部品（燃料マニホールド）との嵌め合わせに効果的である。また、セル集積体の集電端子がセル集積体の最上面、最下面に形成されているため、モジュールの組立てを簡単単純にできる構造となっている。図 9-1 に示したセル集積体の電極面積は 62.5cm² であり、ひとつの集積体から 20~25W の出力を得る事を想定している。

2-2 モジュールデザイン

図 9-3 は、図 9-1 に示したセル集積体を 8 個組み込む事を想定したモジュールを解体した概略図である。モジュールは、一对の燃料マニホールドと、一对の空気マニホールドを兼ねた集電体の計 4 個の金属部品を用い、200W を想定した場合、8 個のセル集積体を固定する構造となっている。このモジュール構造では、ボルト締めをするだけで、ガス供給流路と集電構造を同時に形成できるようになっている。モジュールの組立て時に、セル集積体と燃料マニホールドの間にコンプレッションシール材を挟む事で、燃料極側と空気極側を流れるガスシールを行っている。そしてこのコンプレッションシール材は、燃料マニホールドと集電体の金属部品間短絡を防ぐ役割も同時に担っている。第 8 章にて紹介したガスシール手法は、セル集積体のガスシール層を平らにしており、コンプレッションシールをする上で好都合な構造となっている。

図 9-4 には、組み立てられたモジュール内部の空気流れを示している。集電体は、空気供給、排出用の構造を有しており、セル集積体からの集電と同時にモジュールへの空気供給流路を形成する。1 対のセル集積体と 1 対の集電体で囲まれたスペースは、交互に空気の導入または排出流路として機能する事となる。通常、360 本ものチューブ型セルに均等に空気を供給する事は困難であると予想されるが、空気導入側は MgO 多孔体の圧力損失

により約 20kPa の加圧状況となるため、その差圧がセル集積体中への均等な空気供給に有効に働くと考えている。図 9-5 には、200W を想定のモジュール外観写真を示す。モジュールの大きさは、幅 102mm、長さ 70mm、高さ 86mm であり、8 個のセル集積体をモジュールに組立てることで、150cm³ の空間に 360 本のチューブ型セルを集積する事に成功している。現在 550℃以下の運転温度にて、14.5V の O.C.V.および 10.5V 出力時に 80W の出力を確認できたため、基本的なモジュール組立て技術を確立できたと考えている。現段階では、チューブ型セルの構成に関する最適化を行っていないため、想定どおりの出力が得られていないが、第 7 章で把握できたセル集積体の課題を考慮し、チューブ型セルの最適化やモジュール構造の改良を行うことで、数百 W クラスの発電ユニットを実現可能であると思われる。

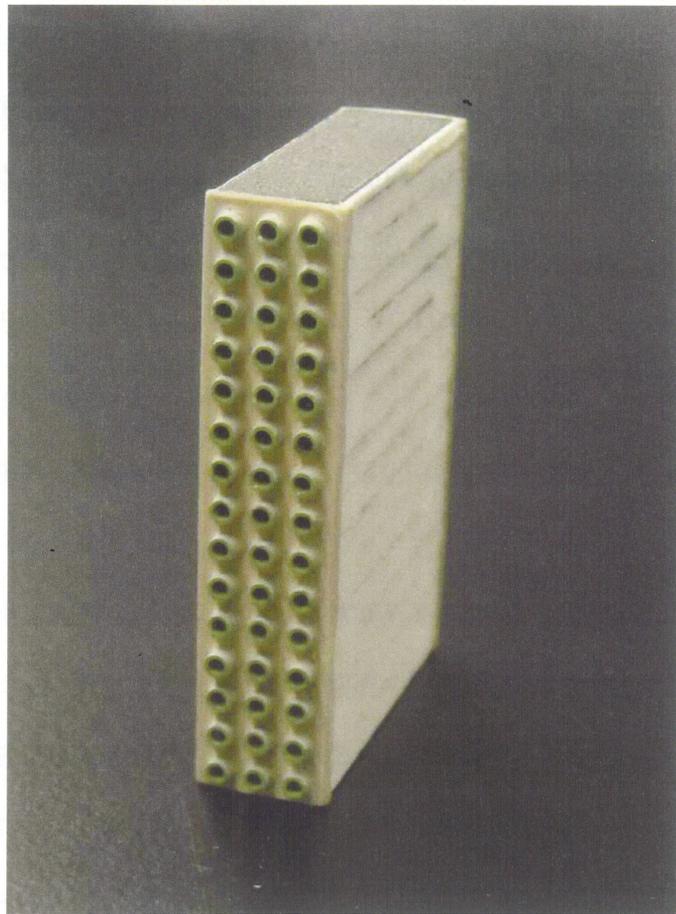


図 9-1 セル集積体の外観写真

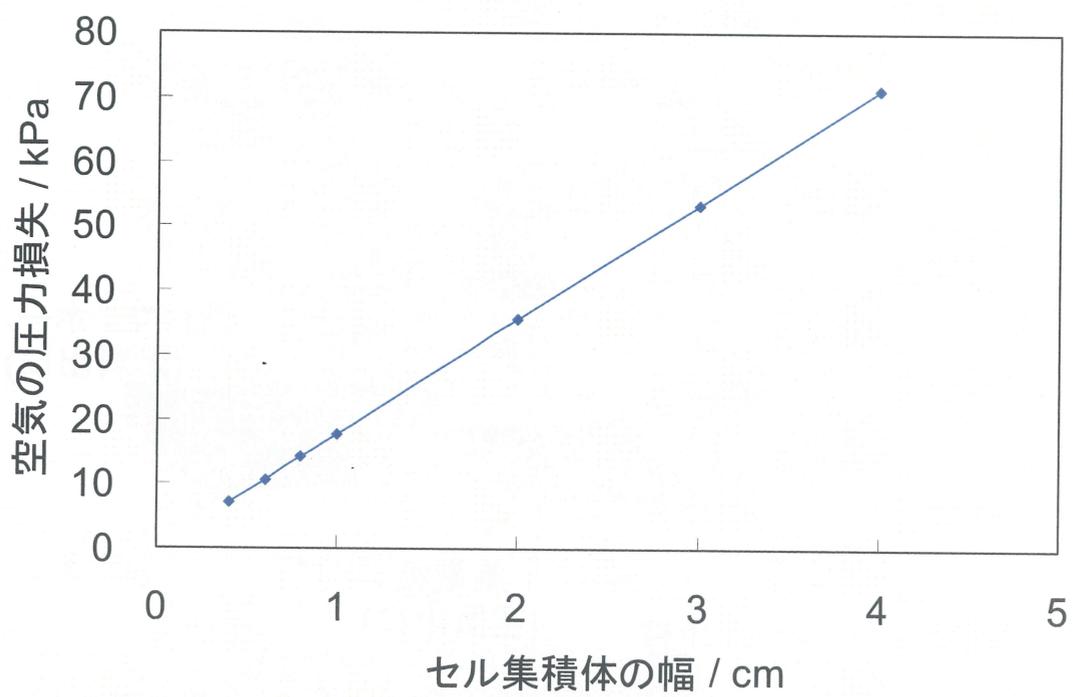


図 9-2 セル集積体の幅と空気の圧力損失の関係

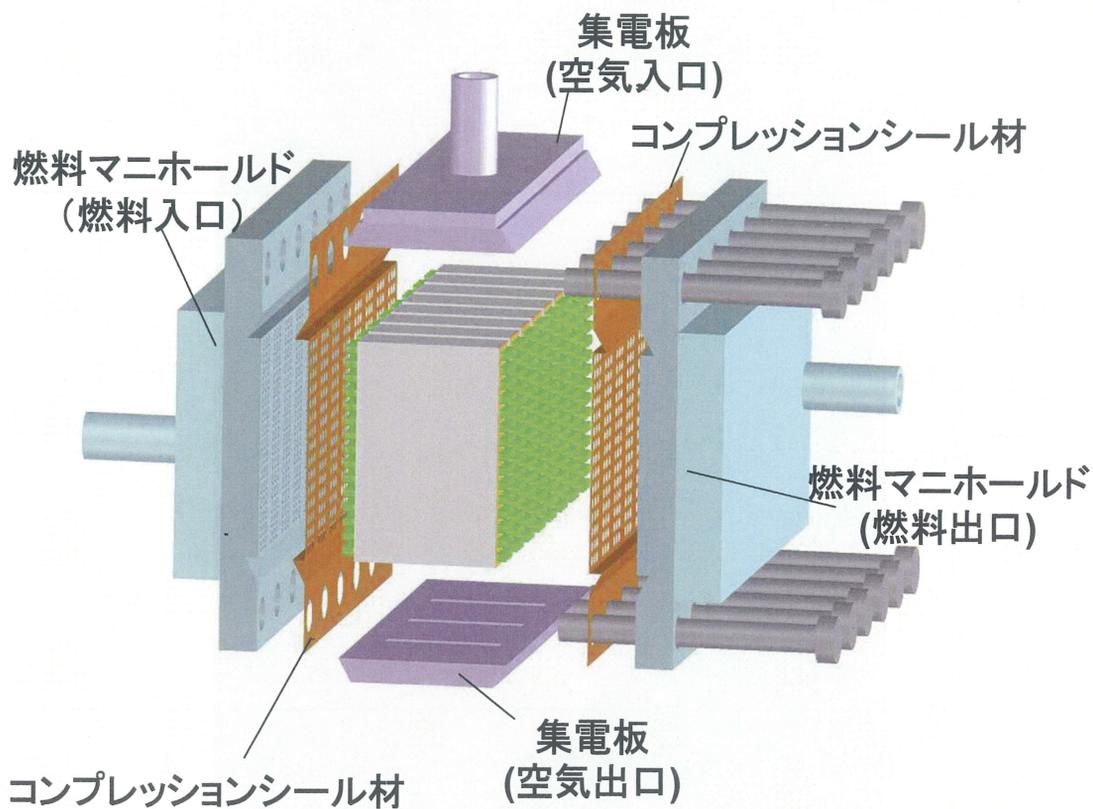


図 9-3 8 個のセル集積体を組み立てるモジュール構造概略図

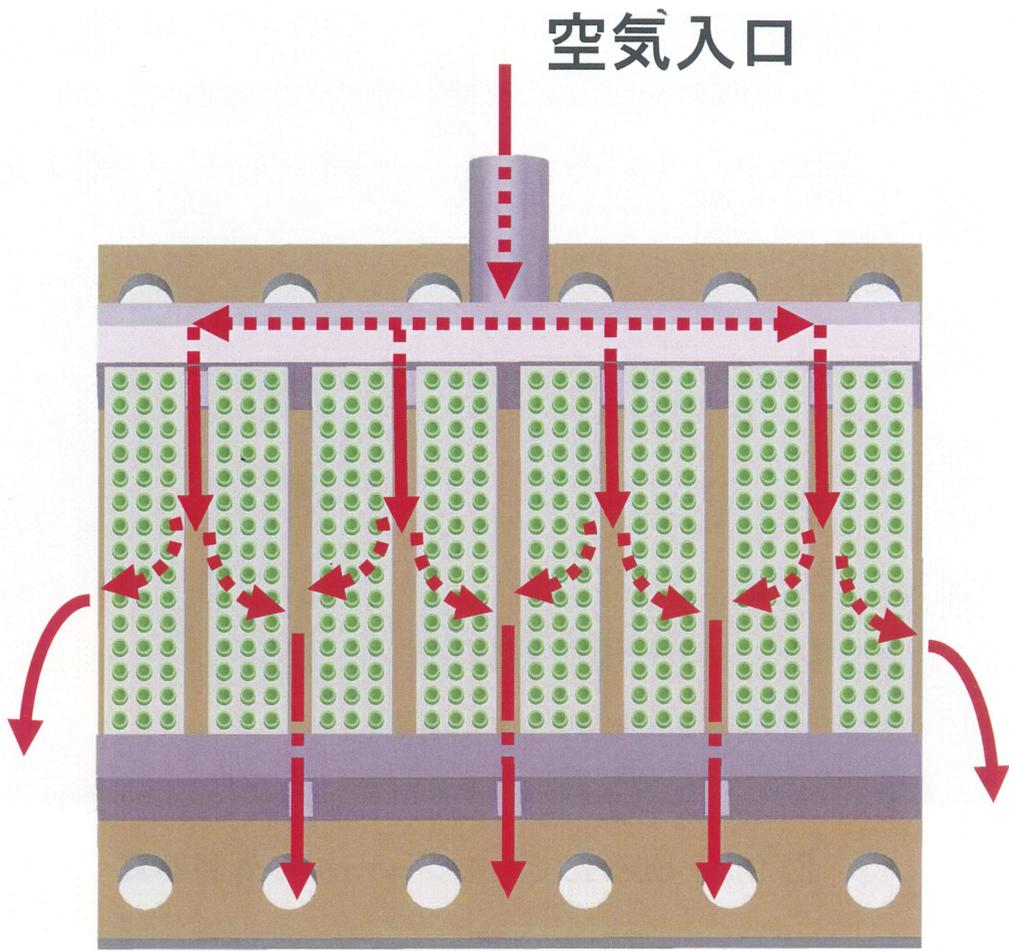


図 9-4 モジュール内の空気流れに関する概略図

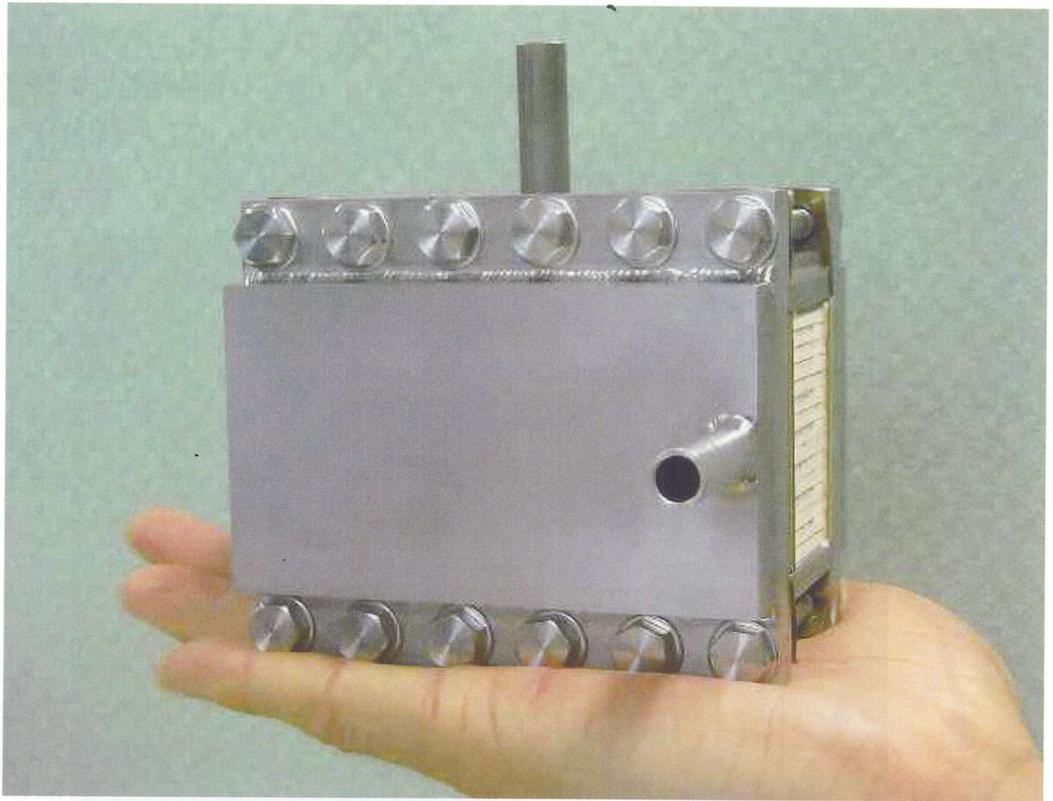


図 9-5 組み立てたモジュールの外観写真

3. 結言

マイクロチューブ型 SOFC を用いたモジュールの作製技術を検討した。コンプレッションシール材を用いながら、一对の燃料マニホールドと一对の集電体の 4 個の金属部品を、ボルトで締め付けるのみでモジュール化を実現しており、モジュールの組立て段階で、水素、空気の供給流路とすべてのチューブ型セルからの集電構造を形成している。

セル集積体は MgO 多孔体にてチューブ型セルを均等の間隔で集積しているため、燃料マニホールドに開けられた穴にセル集積体を取り付ける事が可能となっている。また、ガスシール層が、セル集積体から出たチューブ型セルの付け根部に平面で形成されているため、その平面を利用したモジュール部品とのコンプレッションシールが可能となっている。集積用多孔体の幅は、 2Wcm^{-3} の出力で運転時に市販されている空気ポンプにてガス供給できる圧力損失 20kPa 以下に抑えられるよう 10mm 幅とした。

組み上げたモジュールには、セル集積体 8 個が組みつけられており、 150cm^3 の体積中に 360 本のチューブ型セルを集積してその電極面積は 500cm^2 である。現段階では、 550°C 以下の運転温度で、15 段直列接続したセル集積体から、O.C.V. 14.5V 、 10.5V 出力時に 80W の出力を確認できたため、更なる高出力化に向けチューブ型セルの構成や構造の最適化など検討が必要であるが、基本的なモジュール構造の有効性を確認できたと考えている。

参考文献

- [1] S. P. Simner and J. W. Stevenson, J. Power Sources, 102 (1-2) (2001) 310-316
- [2] S. Le, K. Sun, N. Zhang, M. An, D. Zhou, J. Zhang and D. Li, J. Power Sources, 161 (2) (2006) 901-906
- [3] (株)イワキ ホームページ <http://www.iwakupumps.jp>
- [4] (株)テクノ高槻 ホームページ <http://www.takatsuki.co.jp>

第 10 章 総括

本研究では、マイクロチューブ型 SOFC を用いた発電ユニットを実現するため、検討を行ってきた。マイクロチューブ型 SOFC を取り扱う多くの論文は、その形状の優位性を示していたが実際に大量生産を想定可能な作製プロセスなどを検討できていないために、これまでは発電ユニットの実現を可能とする技術ではなかつた。一部の米国企業 (Adaptive material Inc. や Nano Dynamics) には、マイクロチューブ型 SOFC を用いた、小型発電ユニットを実現しているところもあるが、軍事用途を想定していたり、システムの寿命が 1000 時間程度に設定しているなど、あらゆる用途に適用可能な発電ユニットとして、見なせるものでなく、その技術は公開されていない部分が多くあった。こうした状況の中、本研究では、SOFC を様々な用途へ展開可能な発電ユニットとして実現できるよう、大量生産も可能なできる限り単純な作製技術の確立と、発電ユニットを実現する上での課題を明確にできるよう検討した。

第 2 章

第 2 章においては、マイクロチューブ型 SOFC について、燃料極と電解質を同時焼成にて作製するプロセスとして、電解質の緻密度、膜厚を変化させることなく、燃料極組織を任意で制御する手法を検討した。その結果、造孔材に PMMA ビーズを用いた場合には、その添加量を変化させた場合においても燃料極の焼成収縮挙動が変化することはないことを見出し、燃料極と電解質の同時焼成による作製技術において、電解質の緻密度、膜厚を変化させることなく、任意の気孔率の燃料極とすることが出来るようになった。

第 3 章

第 3 章においては、集積用多孔体に関する組織制御に関して検討を行い、70%を超える高い気孔率を有する多孔体の作製に成功した。原料粒子径、造孔材添加量、造孔材粒子径

がガス透過係数に関わることを確認すると同時に、LSCF を集積用多孔体の原料とした場合、焼成温度を高くしたほうが高い電気伝導率を得られることを確認した。

第 4 章

第 4 章においては、第 2 章、第 3 章で得た結果を元に、チューブ型セルを LSCF 多孔体で並列接続にて集積したセル集積体について、その特性把握を行った。1 本のチューブ型セルで発電試験をした結果と、 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ のセル集積体で発電試験をした結果を比較した時、電極面積あたりの出力密度は同等であることを確認し、 1cm^3 のセル集積体のサイズにおいては、集積による性能劣化は確認できなかった。 1cm^3 のセル集積体から得られた出力は、 550°C で 0.7V 出力時に、 2.1W であり、従来にない高い出力密度をマイクロチューブ型 SOFC にて得られる可能性を見出した。

第 5 章

第 5 章においては、第 4 章にて検討したセル集積体について、シミュレーションソフトを用いて、発電条件下における集積体内部の温度分布、発熱分布を把握することで、その問題点の把握を行った。セル集積体に投入する空気の圧力損失が大きく、その改善が必要となることを確認した。また、セル集積体内部での発熱はチューブ型セル電極面での発熱がほとんどであり、セル集積体の温度分布は、 550°C 付近で 0.7V 出力とした時、 100°C 以上となる結果が得られ、偏った燃料電池の劣化などを起こさないためにも、温度分布の低減が必要であることが分かった。

第 6 章

第 6 章においては、第 5 章において確認された課題を解決するため、また実際の数百 W クラス以上の出力を有する発電ユニットを実現するため、セル集積体の構造を改善するアイデアとその製造方法について検討を行った。セル集積体に用いる集積用多孔体につい

て、LSCF 多孔体から MgO 多孔体へと変更すると同時に、セル集積体内部でマイクロチューブ型 SOFC の直列接続を行う手法を確立し、セル集積体の大型化を可能にした。また、MgO 多孔体を用いることで、空気の圧力損失低減と、熱伝導率向上によるセル集積体内部の温度分布低減に期待した。

第 7 章

第 7 章においては、第 6 章にて検討を行った直列接続を導入したセル集積体について、シミュレーションを行うことで、直列接続を導入したセル集積体の課題を明確にした。その結果、MgO 多孔体を用いたことで運転時におけるセル集積体内部の温度分布を約 30°C に低減でき、実用的な温度分布範囲が見出せた。一方で、チューブ型セルの長手方向への燃料極、導電接続層の電気抵抗やセル集積体の積層方向の電気接続を担う電流パス部の電気抵抗による出力ロスが、27.8%存在することが分かり、その低減が必要であることを確認した。

第 8 章

第 8 章においては、セル集積体へのガスシール層形成手法について、ガラスシートとガラスペーストを併用する形態にて、検討を行った。ガラス粉末にマグネシア粉末を添加することにより、熱処理時の形状安定性を向上できることを確認したと同時に、マグネシア粉末の添加量は 20vol.%が上限である事を確認した。セル集積体へのガスシール層の形成については、厚さ 200 μm で MgO を添加しないガラスシートを、MgO を 15vol.%添加したガラスペーストで貼り付けて、熱処理することで、ガラスシートの熱処理時の収縮量が 0.2%に抑えられ、実際のセル集積体にガスシール層を形成することに成功した。

第 9 章

第 9 章において、第 2 章～第 8 章の検討にて得られた、セル集積体に燃料マニホールド、

空気マニホールド、集電板を同時に簡便な手法で取りつけるモジュール化技術について、検討を行った。モジュールの組立ては、一対の燃料マニホールドおよび一対の空気マニホールドを兼ねた集電板、合計 4 ヶの金属部品をボルトにて締め付けるのみで組立てができる構造としており、組立ての際、燃料マニホールドとセル集積体の間にコンプレッションシール材を挟むことで、燃料と空気のガスシールを実現している。組み立てたモジュールにて発電したところ、チューブ型セルを 15 段直列接続にて、O.C.V.14.5V、出力 80W を確認できた。現段階では、第 4 章にて得た $2\text{W}/\text{cm}^3$ の出力密度を実現できていないが、発電動作の確認は出来ているため、基本的なマイクロチューブ型セルを用いた発電ユニット（モジュール）の作製技術を確立できたと考えられた。

以上、本研究においてマイクロチューブ型 SOFC の作製～集積技術を検討することにより、その発電ユニットを実現する上で有効な作製技術を見出すとともに、検討しなくてはならないマイクロチューブ型 SOFC 独自の課題を見出すことが出来た。この技術を基本として、第 7 章にて見出された課題を検討改善していくことで、将来、様々な用途へと展開が可能な SOFC 発電ユニットの実現が期待できる。

これまでマイクロチューブ型 SOFC の数百 W クラス以上の発電ユニットについて、単純な作製手法を意識した作製技術に関する報告は無かった。また、その発電ユニットにおける課題についても、明確にされることは無かった。今後、SOFC を様々な用途へ展開する上で、チューブ型セルや集積用多孔体の自由な組織制御を可能とする作製技術や、セル集積体、モジュールの作製技術を確立すると同時に、集積した場合の課題を明確に出来たことは、本研究の成果である。

謝辞

本研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業「セラミックリアクター開発プロジェクト」のもと行われた研究であり、(独)産業技術総合研究所 淡野 正信プロジェクトリーダー、東邦ガス(株) 水谷 安伸プロジェクトサブリーダーはじめ、プロジェクト参画の関係各位に御礼申し上げます。

その中でも、本研究をまとめるにあたり、的確な御指導をいただきました武田 保雄先生に、改めて深く御礼申し上げます。

本研究は、(独)産業技術総合研究所中部センターを集中拠点として遂行いたしましたが、その中で、ファインセラミックス技術研究組合 二宮 伸雄部長、(独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門機能モジュール化研究グループ 藤代 芳伸グループリーダー、鈴木 俊男研究員やテクニカルスタッフの方々には、実験遂行上多くの御協力を賜りましたこと、心から感謝申し上げます。

また、このような機会を与えていただきましたこと、また本研究の遂行上、御支援、御理解をいただきました日本特殊陶業(株) 山田 哲正常務取締役、島森 融部長はじめ、御協力いただいた日本特殊陶業(株)の方々へ感謝申し上げます。