Development of Large-sized Protonic Ceramic Fuel Cell

平岩 千尋*1、水原 奈保*1、東野 孝浩*1、野田 陽平*1.2、宮元 一成*1

Chihiro Hiraiwa^{*1}, Naho Mizuhara^{*1}, Takahiro Higashino^{*1}, Yohei Noda^{*1, 2}, Kazunari Miyamoto^{*1} **俵山** 博匡^{*1}、韓 東麟^{*2}、宇田 哲也^{*2}、真嶋 正利^{*1}

Hiromasa Tawarayama ^{* 1}, Donglin Han ^{* 2}, Tetsuya Uda ^{* 2}, Masatoshi Majima ^{* 1}

*1住友電気工業㈱

Sumitomo Electric Industries, Ltd.

*2京都大学

Kyoto University

概要:プロトン伝導性セラミックスを電解質として用いた燃料電池の実用化を目指し、セルの大型化を進めた。大型 化の課題であるセルの反りを低減するためにアノード造粒粉の粒度分布を、面内のばらつきが少なく良好な発電特性 を得るためにスクリーン印刷の印刷板や電解質の厚みを、それぞれ検討し、直径 106 mmの大型 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}セル を作製した。評価の結果、作製した大型 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}セルは反りが小さく、イットリア安定化ジルコニアセルと同 等の機械強度を有し、発電特性の面内均質性は良好であった。更に発電特性は動作温度 600 ℃で開回路電圧は 1.024 V、出力は 22.6 W/セル(365 mW/cm²)と、これまで報告されている小型 BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ}セルと比較して良好な出 力の目安である 300 mW/cm²以上の出力密度を確認し、大型セルの基本的な製造プロセスの確立に成功した。

Abstract : In this work, we report the fabrication of $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCY20) electrolyte-based protonic ceramic fuel cell (PCFC) with a large size of 106 mm in diameter with the aim for practical application of fuel cell. In order to fabricate the fuel cell with sufficiently small warpage and excellent performance, several parameters for cell fabrication were studied. The results revealed that the warpage of fuel cell was decreased by improving the uniformity of grain size of the anode material (a mixture of BCY20 and NiO powder). By decreasing the thickness of the BCY20 electrolyte layer, which was deposited by screen printing, the peak power density increased. Furthermore, the large-sized cell fabricated showed the same mechanical strength as Yttria – Stabilized Zirconia(YSZ) electrolyte-based fuel cell and good in-plane uniformity of the power generation characteristics. The open circuit voltage of the large-sized fuel cell was 1.024 V, and the peak power density was 22.6 W (365 mW/cm²) at 600 °C. Consequently, fundamental process for manufacturing large-sized PCFC was established.

Key Words : Protonic ceramic fuel cell, BaCeO₃, Yttrium

Paper

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell:SOFC) は電気エネルギーへの変換効率が高いことから次世代の発 電デバイスとして製品化が進んでいる^{1).2)}。しかしながら 動作温度が750~1000℃と非常に高いため、インターコネ クタなどに耐酸化性材料³⁾⁻⁸⁾が必要となり、高コストの 要因となっている。そのため汎用のステンレスが使用でき る 400~600℃程度の中温域で動作可能な SOFC が検討さ れている⁹⁾⁻²⁷⁾。その中でも BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} (BCY)⁹⁾⁻²⁰⁾ や BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} (BZY)²¹⁾⁻²⁷⁾ などのプロトン伝導性セラ ミックスは中温域で優れたイオン伝導率を有し、また動作 時はカソード側に水が生成され燃料が薄まることがないた め、燃料利用率の向上が期待できる。

プロトン伝導性セラミックスを電解質に用いた燃料電池 (Protonic Ceramic Fuel Cell: PCFC) は、300 mW/cm² 以上の高い出力密度も確認されているが^{26),27)}、いずれも コインサイズの小型セルの検討のみである¹²⁾⁻²⁷⁾。PCFC を実用化するためには、大型化が必須であるが、大型セル 特有の課題として、反りや局所的な変形が小さい良好な形 状、スタック化が可能な機械強度や大面積での安定した発 電特性の実現などがある。これらは粉末の粒度分布や流動 性、ペーストの粘度やチクソ性、アノードの組成や収縮率、 更には電解質やカソードの膜厚と多数の要素が密接に関係 しているため、それらを考慮しながら、PCFC に適した製 造プロセスや条件を決定する必要がある。

そこで今回我々のグループでは、PCFC において直径 100 mm 以上の大面積でありながら、セルの反り量が 直径の1%にあたる1 mm 以下となり、小型セルと同等 (300 mW/cm²)以上の出力密度、そして発電特性の面内 均一性の高い BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3- δ} (BCY20)を電解質に用い たセルを作製するため、セル構造と製造方法について検討 した。

2. 実験

2.1 セル構造と作製プロセス

大型 BCY20 セルはアノードサポート構造を採用した。 アノードサポート構造は、セルを構成する材料の中で電気 抵抗の高い電解質を薄膜化でき、電解質との反応性の高い カソード材料を最終工程で付与できることが特長であり、 特に電解質の電気抵抗が高くなる中温域で高出力化が可能 である。また反りや割れを抑制するため、アノードと電解 質の収縮率差と熱膨張率差を小さくする必要があるが、支 持体となるアノードは組成により、収縮率と熱膨張率を比 較的簡便に調整することができ、固体電解質との合わせ込 みが可能である。作製プロセスを図1に示す。



図 1 BCY20 電解質を用いた大型セルの作製プロセス Fig. 1 Manufacturing process of BCY20 electrolyte-based large-sized fuel cells.

2.2 BCY20 の合成とアノード粉末の作製(合 成、混合、造粒)

所定量の炭酸バリウム粉末(和光純薬、020-08765、純 度 99.9%)、セリア粉末(高純度化学、CE03PB、純度 99.9%)、イットリア粉末(信越化学、RU-P、純度 99.9%)

をボールミルで混合した後、1300℃、10時間、大気雰囲気 で、BCY20を固相合成した。合成した BCY20 は X 線回折 (X-ray diffraction: XRD, PANalytical X'Pert PRO) を用 いて結晶相を同定した。アノード組成は熱膨張率と電子伝 導度を考慮し、体積比で NiO: BCY = 6:4とし、所定量 のNiO(日興リカ、高純度酸化ニッケルF)、BCY20、ポリ ビニルアルコール (Polyvinyl alcohol: PVA)、蒸留水をそ れぞれ秤量しボールミルで20時間混合した後、スプレード ライヤー(プリス、TR100AT-2HOP)で NiO-BCY20 粉 末を造粒した。造粒粉の粒子径や粒度分布はアトマイザー の回転数で大きく異なるため、16,000 rpm と13,000 rpm の2条件で造粒し、2種類のNiO-BCY20粉末を作製した。 それぞれ NiO-BCY20 (16,000)、NiO-BCY20 (13,000) と 示す。造粒粉の形状を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM キーエンス、VE-8800) で観察し、 粒度分布をマイクロトラック(日機装、MT 3300 EX-Ⅱ) で測定した。

かさ比重測定器(筒井理化学器機、JIS-R-1639)を用 いて、粉末の流動性を評価した。具体的には直径5mmの 孔を有しているかさ比重測定器の漏斗内に孔を塞いだ状態 で50gの粉末を入れ、孔を開放した時に全ての粉末が流 れ落ちるまでの時間をフォールフロー時間とし測定し、粉 末の流動性の指標とした。

NiO-BCY20 /BCY20 共焼結体の作製(ア ノード成形、仮焼、電解質印刷、脱バイ ンダー、共焼結)

作製した NiO-BCY20 粉末を 40 MPa の圧力でプレス 後、1000 $\mbox{\sc cl}$ 、10 時間、大気雰囲気で仮焼きし、その上に BCY20 膜をスクリーン印刷で形成した。BCY20 の膜厚と発 電特性の関係を検討するため、スクリーン板にはステンレ ス製の 80 メッシュ、線径 100 μ m (SUS80/100 μ m)、及び 150 メッシュ、線径 60 μ m (SUS150/60 μ m)の2種類を用 いた。印刷回数は2回とした。750 $\mbox{\sc cl}$ 、10 時間、大気雰囲 気で脱バインダー処理を行った後、1400 $\mbox{\sc cl}$ 、10 時間、大気 雰囲気で共焼結した。形成した BCY20 膜は薄膜 XRD (装 置は同上)を用いて結晶相を同定した。また NiO-BCY20/ BCY20 共焼結体をクロスセクションポリッシャTM (Cross section polisher : CP、日本電子、IB-09020 CP) にて加工 し、断面を SEM 観察により BCY20 の膜厚を計測した。

2.4 カソードの形成 (カソード印刷、焼成、 水和)

NiO-BCY20/BCY20 共焼結体上に、カソードとして La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(セイミケミカル、LSCF、比表面 積 7.7m²/g、平均粒径 0.62 μm)をスクリーン印刷した。 スクリーン板には 80 メッシュ、線径 100 μm (SUS 80/100 μm)を用いた。印刷回数は 2 回とした。1000℃、2 時間、 大気雰囲気で焼成した後、600℃、24 時間、水蒸気分圧 0.005MPa の加湿大気雰囲気で BCY20 に水和を施し、直 径 106mm、厚み 0.65mm の大型 BCY20 セルを得た。セ ルの形状は、ハイトゲージを用いて測定した。

Paper

2.5 セルの機械強度の測定

セルの機械強度が低いと、スタックを作製する際にセル や部品重量の荷重に耐えられず、セルが割れる可能性が ある。そこで大型 BCY20 セルの機械強度を3点曲げ試験 で評価した。荷重はカソード側から加え、荷重ヘッドの 降下スピードは0.5 mm/min とした。比較対照には電解 質にイットリア安定化ジルコニア(Yttria-Stabilized Zirconia:YSZ)を用いたセル(H.C シュタルク社、ASC-4、 円平板、アノードサポート構造、直径100 mm)を使用した。 既に製品化されている YSZ セルを比較対象とすることで、 SOFC に必要な機械強度を検討できると考えた。3点曲げ 試験の試料サイズは幅4 mm、長さ15 mm とし、厚みは 大型 BCY20 セルが0.686 mm、YSZ セルが0.568 mm で あった。試料は短形断面のため、以下の式を用いて抗折強 度 τ (N/mm²)を算出した²⁸⁾。

 $\tau = \frac{3F_{max}l}{2wt^2}$

 $F_{max}(N)$ は試験片が破壊に至るまでの最大荷重、l (mm) は支点間距離、w(mm)は試験片の幅、t(mm)は高さで ある。

2.6 発電特性の評価

セルの発電特性の面内均質性を検証するため、大型BCY20セルの中央部1ヵ所、周辺部2ヵ所から直径25mmの小片を切り出して試作したセル(切り出しBCY20セル)を評価した。切り出した小片、評価治具の外観、及び断面模式図を図2に示す。

大型セルからバンドソーで切り出した直径 25 mmの 小片をアルミナリングで上下から挟み、それをアルミナ シール材のスミセラム(朝日化学工業、S-301)で接着 し、固定した。アノードとカソードの集電体には Pt メッ シュを使用し、Pt ペースト(徳力化学研究所、シルベス ト No. 8103)でそれぞれの電極に接着した。電極面積は、 1.5 cm²であった。

動作温度は 600 ℃とし、アルミナリングと配管の間をガ ラスでシールするため、一度ガラスの軟化点以上となる 680 ℃まで窒素雰囲気下で 8 ℃ /min のレートで昇温した



- 図2 (A) BCY20セルから切り出した小片、(B) 評価治具の外観、
 及び(C) セル評価部の断面模式図
- Fig. 2 Optical images of (A) small-sized specimen sliced from the BCY20 electrolyte-based large-sized fuel cell, which is subsequently set into (B) the alumina holder for evaluation of fuel cell performance. (C) A schematic of cross-section view of the holders for evaluation of fuel cell performance.





Fig. 3 (A) An optical image of the cell holder of large-sized cell for evaluation of fuel cell performance, and (B) a schematic of cross-section view of the holder.

後、動作温度まで降温した。アノードには加湿水素ガス
 (5%H₂O)を0.1 L/minで、カソードには窒素80%、
 酸素20%混合ガスを0.2 L/minで、それぞれ流した。開回路電圧(OCV)が安定した後、電流密度 - 電圧特性(IV)

特性)と、OCV 時のインピーダンス特性を評価した。

次に大型セルの発電特性の評価治具の外観と断面模式図 を図3に示す。アノード集電体には厚さ1.4mmのNiポー ラスメタル、カソード集電体にはAgめっきを施した厚 さ0.2mmのNiメッシュを使用し、上下プレートと電圧 端子の付いている電極プレート材料にはフェライト系Fe-22wt%Cr合金を使用した。絶縁板とシール材料にはマイ カを用いた。上プレートに40kPaの荷重を加えることで マイカを圧縮させ、ガスリークを抑制した。動作温度は 切り出しセル同様に600℃とした。アノードには加湿水素 ガス(5%H₂O)を0.7L/min、カソードには窒素80%、 酸素20%混合ガスを1.8L/minでそれぞれセルの中央部 から供給し、OCV が安定した後IV 特性を評価した。



- 図4 造粒後のNiO-BCY20粉末のSEM観察結果 (A)アトマイザーの回転数を16,000 rpmで造粒した粉末、 (B)アトマイザーの回転数を13,000 rpmで造粒した粉末
- Fig. 4 SEM images of the NiO-BCY20 mixture granulated with an atomizer. The rotation frequencies were kept to be (A) 16,000 rpm or (B) 13,000 rpm.



- 図5 造粒後のNiO-BCY20粉末の粒度分布測定結果
 (A)アトマイザーの回転数を16,000 rpm で造粒した粉末、
 (B)アトマイザーの回転数を13,000 rpm で造粒した粉末
- Fig. 5 Grain size distribution of the NiO-BCY20 mixture granulated with an atomizer. The rotation frequencies were kept to be (A) 16,000 rpm or (B) 13,000 rpm.

3. 結果と考察

3.1 BCY20の合成、アノード粉末の造粒、 スクリーン印刷

スプレードライヤーで造粒したアノード粉末の SEM 写 真を図4に、粒度分布測定の結果を図5に示す。

NiO-BCY20(16,000)の粒度分布はばらつきが大きく、 粒子径 40 µm の粉末の他、粒子径 1 µm の粉末も多く存 在していることが分かる。

一方で、NiO-BCY20(13,000)は粒子径40μm近傍の 粉末の割合が大きく、NiO-BCY20(16,000)と比較して 均質に造粒できていることが分かる。またフォールフロー 時間はNiO-BCY20(16,000)が12.4秒、NiO-BCY20 (13,000)が11.8秒であり、13,000 rpmの回転数の方が 高い流動性をもつ粉末を作製できた。

次にそれぞれの粉末を用いて作製した仮焼体に BCY20 をスクリーン印刷した試料の写真を図6に示す。

NiO-BCY20 (16,000) を用いて作製した仮焼体はスク リーン印刷時に割れてしまったが、NiO-BCY20 (13,000) で作製した仮焼体は割れることはなかった。これは図5 とフォールフロー時間から分かるように、NiO-BCY20 (13,000) は粒子径が揃っていることで流動性に優れてお り、金型内に均一に充填できたためと考えられる。その結 果、成形時の充填密度のばらつきが小さくなったと推測し ている。

一方、NiO-BCY20(16,000)は粒子径が不均質である ため流動性が悪く、金型内の充填密度のばらつきが大きく なり、仮焼時にセル内で収縮率の差が生じたと推測され る。そのため、仮焼時にセルが反ってしまい、スクリーン



図6 スクリーン印刷後の外観 (A)アトマイザーの回転数を16,000 rpm で造粒した粉末を 用いて作製した NiO-BCY20/BCY20 試料、(B) アトマイ ザーの回転数を13,000 rpm で造粒した粉末を用いて作製し た NiO-BCY20/BCY20 試料

Fig. 6 Optical images of bi-layer cells after depositing the BCY20 electrolyte layer onto the NiO-BCY20 anode layer by screen-printing. The NiO-BCY20 mixture granulated with an atomizer. The rotation frequencies were kept to be (A) 16,000 rpm or (B) 13,000 rpm.



Paper

図7 1300 ℃で10 時間熱処理することで合成した BCY20 粉末
 (上)、及び1400 ℃で10時間熱処理することでNiO-BCY20
 基板と共焼結した BCY20 薄膜(下)の XRD パターン。

Fig. 7 XRD patterns of (top) BCY20 powder as-synthesized at 1300 °C for 10 h, and (bottom) BCY20 layer cosintered at 1400 °C for 10 h on the NiO-BCY20 anode layer.

印刷の印刷圧による応力がセルの反り部に集中し、セルに 割れが生じたと考えられる。そのためアノード造粒粉には NiO-BCY20(13,000)を使用することとした。

合成した BCY20 の粉末 XRD と共焼結後の BCY20 の薄 膜 XRD 結果を図7に示す。共焼結体の XRD パターン中 の 49°付近に僅かな不明ピークが確認されたものの、両者 とも明確な第二相は存在せず、BCY の単相であると判断 した。

3.2 BCY 20 薄膜の厚み

NiO-BCY20 /BCY20 共焼結体の SEM 観察結果を図 8 に示す。スクリーンメッシュSUS80 / 100 µm、SUS 150 / 60 µm で作製した BCY20 薄膜の厚みは、それぞれ 20 µm、15 µm であった。これは線径の太い SUS80 / 100



- 図8 1400 ℃でNiO-BCY20 基板と共焼結したBCY20 薄膜の SEM観察結果
 - (A) SUS80-100µmを用いて印刷したBCY20薄膜、
 (B) SUS150-60µmを用いて印刷したBCY20薄膜
- Fig. 8 SEM images of the cross-section of BCY20 membrane (A) screen-printed with SUS80/100 μ m mesh and (B) SUS150/60 μ m mesh. The cells were fabricated by co-sintering at 1400 °C for 10 h.

μm の方がスクリーンメッシュ上にペーストを保持する量 が多いため、印刷される膜が厚くなったと考えられる。

また、どちらの BCY20 薄膜の表面にもスクリーンメッ シュの痕と思われる数µm 程度の凹みがあることが分か る。これはスクリーン印刷後の塗膜の流動性が不足してい たことが原因と推測される。そのため今後、スラリーの粘 度やチクソ性の改善が有効と思われる。

固体電解質の膜厚は厚いと電解質抵抗が大きくなるため 出力が低くなり、逆に薄すぎるとガスリークが発生するた め OCV が低下する。そこで BCY20 の膜厚と OCV、出力 の関係を検討するため、両者の切り出し BCY20 セルを用 いて発電特性を評価した。BCY20 の膜厚 $15 \mu m$ 、 $20 \mu m$ のセルを、それぞれ切り出し BCY20 セル($15 \mu m$)、切り 出し BCY20 セル($20 \mu m$) とそれぞれ表記し、それらの IV、出力密度特性を図9に示す。

切り出し BCY20 セル (15 μ m) と BCY20 セル (20 μ m) の OCV は、それぞれ 1.091 V、1.105 V であった。今回 カソード側の水蒸気分圧が不明であるため、理論 OCV を 見積もることはできないが、どちらのセルも良好な OCV が得られており、同様の OCV は過去の報告²⁰⁾ でも見ら れることから、BCY20 膜はともに緻密に作製できている と考えられる。最大出力密度はそれぞれ 329 mW/cm²、 254 mW/cm²と切り出し BCY20 セル (15 μ m) の方が高 かった。

次にインピーダンス特性の測定結果を図10に示す。



図9 BCY20 膜厚の検討のための切り出し BCY20 セルのIV、出 力特性

□■:切り出しBCY20 セル(15µm)、△▲:切り出し BCY20 セル(20µm)

Fig. 9 Current density-voltage and power density curves of \Box : sliced specimen of BCY20 cell (15 μ m), \triangle : sliced specimen of BCY20 cell (20 μ m).



図10 600℃におけるインピーダンス特性 ■:切り出しBCY20セル(15µm)、▲:切り出しBCY20 セル(20µm)

Fig.10 AC impedance spectra of ■ : sliced specimen of BCY20 cell (15 μm), ▲ : sliced specimen of BCY20 cell (20 μm) at 600 ℃.







BCY セルの場合、インピーダンスプロットの際は、セル のオーム抵抗がほぼ X 軸との交点に相当するため、切り出 し BCY20 セル (15 μ m)、切り出し BCY セル (20 μ m)のオー ム抵抗はそれぞれ 0.75 Ω cm²、0.94 Ω cm²となる。両者 の差は BCY20 膜厚による電気抵抗の差であり、BCY20 膜 厚を薄くしたことで、オーム抵抗が低減されたことが分か る。

以上の結果から、今回の大型 BCY20 セルの作製で は BCY20 膜を薄くし出力を高くすることができる SUS150 / 60 µm を用いることとした。

3.3 作製した大型 BCY20 セル

作製した直径 106 mm の大型 BCY20 セルの外観写真と 形状を図 11 に示す。セル形状はカソード側に凸となって おり、最大高さは約 1.4 mm であった。セルの厚みが約 0.7 mm であることを考慮すると、セル全体の反り量は 0.7 mm 程度である。これは直径の 1%以下であるため、寸法 精度は良好であるといえる。

3.4 3点曲げ試験

大型 BCY20 セルと大型 YSZ セルの3 点曲げ試験結果 を図12 に示す。大型 BCY20 セルは最大荷重が21.3 N、 抗折強度が170.3 N/mm²であった。一方、大型 YSZ セル は最大荷重が21.0 N、抗折強度が243.1 N/mm²であった。

抗折強度は試験片の厚みが薄い方が高く算出されるため、大型 YSZ セルの方が高かった。但し大型 BCY20 セルの最大荷重は大型 YSZ セルと同程度であったため、 PCFC に使用する上で十分な機械強度を有していると考え



図12 大型 BCY20 セルと大型 YSZ セルの 3 点曲 げ試験の模式図 と測定結果

Fig.12 Results of the three-point bending tests on the BCY20 electrolyte-based and YSZ electrolyte-based largesized fuel cell. The schematic of the method is shown in the insect.



Paper

図13 大型BCY20セルの発電性能の面内ばらつき測定(IV、出力 密度特性)

□■:切り出しBCY20セルA、△▲:切り出しBCY20セルB、○●:切り出しBCY20セルC

Fig. 13 Current density-voltage and power density curves of
□ ■: sliced specimen of BCY20 cell A, △▲: sliced specimen of BCY20 cell B, and ○●: sliced specimen of BCY20 cell C.

られる。今回のようなサーメット電極の場合は、骨格を形成する材料や骨格径に影響するため、両者の差異の原因は 今後詳細に機械特性や断面構造を調査する必要がある。

3.5 大型 BCY20 セルの面内ばらつき評価

大型 BCY20 セルの面内ばらつきの評価結果を図 13 に 示す。

セルの中央部と周辺部2ヵ所からそれぞれ切り出した3 つの BCY20 セルの OCV は1.014、1.019、1.029 V、出力 密度は292、301、290 mW/cm²であり、それぞれの平均 値からのズレは前者で±1%以下、後者で±1.5%以下に 収まっていた。スクリーン印刷で形成した電解質やカソー ドの膜厚のばらつき等によって生じる大型セルの面内の発 電性能のばらつきは、ガス分配の均一性を前提として、小 さいことが分かる。

3.6 大型 BCY20 セルの発電特性評価

BCY20 膜厚 15 µm の大型 BCY20 セルの発電特性を図 14 に示す。

大型 BCY20 セルは OCV が 1.024 V、最大出力密度が 365 mW/cm² (22.6 W) であった。

IV 特性の傾きから見積もった大型 BCY20 セルの内 部抵抗は 0.7 Ω cm² である。同様に切り出し BCY20 セ ルの内部抵抗は図9より 0.9 Ω cm² であった。切り出し



図14 大型BCY20セルのIV、出力密度評価結果 Fig. 14 Current density-voltage and power density curves of the BCY20 electrolyte-based large-sized fuel cell.

BCY20 セルが非荷重であるのに対し、大型 BCY20 セル は上から荷重しているため、インターコネクタ – 集電体間 や集電体 – 電極間の接触抵抗が低くなり、内部抵抗が低く なったと推測している。

また燃料利用率は最大出力時で約40%であり、燃料電 池の高効率化を考えると十分でない。燃料利用率はガスの 流し方にも大きく依存するため、セル構造の検討を進めた い。

これまで報告されている主な小型 PCFC と本報告の切り出し BCY20 セル、大型 BCY20 セルの特性を表1に示す。

小型 PCFC の中でカソードの材料と構造を高度に設計したセル^{26).27)}には及ばないものの、今回の切り出し BCY20 セルは同程度の出力であった。

今回、大型セル特有の課題である形状、強度、面内の製 造ばらつきの問題を解決し、良好な発電性能を得ることが できたことは、次の展開を考える上で貴重な知見であると 考えている。

なお今後は長時間の連続評価により耐久性を検証する計 画である。

4. 結言

各種製造プロセスの条件とカソードや電解質の膜厚など の要素を検討することで、形状、強度、面内の発電特性 の均質性が良好な大型 BCY20 セルを作製することができ た。

| 電解質材料 | セル サイズ (mm) | 電解質 膜厚 (µm) | 電解質の 焼結温度 (°C) | アノード材料 | カソード材料 | OCV (V) | 出力密度 (mW/cm ²) | 参考文献 |
|----------------|-------------------|-------------------|----------------------|--------------|---------------------------------------|----------------|-------------------------------|------|
| BCY10 | Φ16 | 27 | 1350 | Ni-BCY10 | Nd2NiO4+5 | 1.06 | 60 | [12] |
| BCY20-GDC | Φ12 | 40 | 1450 | Ni-BCY20-GDC | LSCF-BCY20- 0.86 GDC | | 142 | [13] |
| BCY15 | Φ19 | 30 | 1600 | Ni-BCY15 | Pt | 0.98※ | 160※ | [14] |
| BCY10 | Φ13 | 13 | 1550 | Ni-BCY10 | LSCF-BCY10 0.98 | | 150 | [15] |
| BCY20 | Φ15 | 31 | 1450 | Ni-BCY20 | BSCF 1.09 | | 290 | [16] |
| BCY10 | Φ18 | 7 | 1500 | Ni-BCY10 | SSC | 1.08 | 192 | [17] |
| BCSY10 | Φ15 | 15 | 1350 | Ni-BCSY | PNSMO | 1.06 | 239 | [18] |
| BCY10 | Φ10 | 40 | 1350 | Ni-BCY10 | Pr ₂ NiO ₄ 1.15 | | 96 | [19] |
| BCY10 | Φ23 | 460 | - | Ni | Pt | 1.12 | 16 | [20] |
| BZYCu-BCY15 | 10×10 | 10 | 1370 | Ni-BZYCu | BSCF-BCY10 | 1.10 | 312 | [26] |
| BCZYYb+1wt%NiO | Φ15 | 23 | 1450 | Ni-BCZYYb | BCFZY | 1.10 | 650 | [27] |
| 切り出しBCY20セル | Φ25 | 15 | 1400 | Ni-BCY20 | LSCF | $1.02 \pm 1\%$ | $292\pm1.5\%$ | 本報告 |
| 大型BCY20セル | Φ106 | 15 | 1400 | Ni-BCY20 | LSCF | 1.02 | 365 | 本報告 |

| | 表1 | 報告されている小型 | PCFCと大型 B | CY20セル0 | の発電性能(60 | (℃) | |
|---------|---------------|--------------------|------------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| Table 1 | Comparison of | performance of BCY | cells reported a | and in the j | present study | / under simila | r conditions. |

GDC:Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂-6, BSCF:Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe[;]_{0.2}O₃+6, SSC:Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, BCSY:BaCe_{0.7}Sn_{0.1}Y_{0.2}O₃+6, PNSMO:Pr_{0.35}Nd_{0.35}Sr_{0.3}MnO₃+6, BZYCu:BaZr_{0.84}Y_{0.15}Cu_{0.01}O₃+6, BCZYYb:BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃+6, BCFZY:BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O₃+6 %650 °C measurement

更に OCV が 1.024 V、出力が 365 mW/cm² (22.6 W/ セル)と、これまで報告されている小型 PCFC と同程度 の出力密度を確認でき、大型化に伴う性能低下も見られな かった。これらのことより PCFC の基本的な大型化プロ セスを確立できた。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総 合開発機構(NEDO)イノベーション推進事業の助成のも と行われました。ここに厚く謝意を表します。

参考文献

- 1) S. M. Haile : Fuel cell materials and components, Acta Mater., **51**, 5981–6000 (2003)
- 2) B. C. H. Steele and A. Heinzel : Materials for fuelcell technologies, *Nature*, **414**, 345–352 (2001)
- 3) M. Ueda and H. Taimatsu : Themal Expansivity and High-Temperature Oxidation Resistance of Fe-Cr-W Alloys Developed for a Metallic Separator of SOFC, *European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings*, **2**, 837-843 (2000)
- 4) T. Uehara, N. Yasuda, T. Ohno, and A. Toji : Improvement of Oxidation Resistance of Fe-Cr Ferritic Alloy Sheets for SOFC Interconnects, *Electro*

chemistry, 77, 131-133 (2009)

- 5) Q. -X. Fu, D. Sebold, F. Tiets and H. -P. Buchkremer : Electrodeposited cobalt coating on Crofer-22APU steels for interconnect applications on solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **192**, 376-382 (2011)
- 6) T. Uehara, N. Yasuda, S. Tanaka, K. Yamamura:
 固体酸化物形燃料電池用金属インターコネクタ材の
 開発, *Electrochemistry*, 80, 155-160 (2012)
- T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama and K. Przybylski : Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics*, 143, 131-150 (2001)
- H. Kurokawa, K. Kawamura and T. Maruyama : Oxidation behavior of Fe-16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient, *Solid State Ionics*, 168, 13–21 (2004)
- 9) H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, and K. Ogaki : Proton Conduction in Sintered Oxides Based on Ba-CeO₃, *J. Electrochem. Soc.*, 135 [2], 529-533 (1988)
- T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto, and T. Yogo : Influence of the Transition-metal Doping on Conductivity of a BaCeO₃ -based Protonic Conductor, *Solid State Ion.*, **176** [39-40], 2945-2950

(2005)

- Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, and J. Ahn : Evaluation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a Potential Cathode for an Anode-supported Proton-conducting Solid-oxide Fuel Cell, *J. Power Source*, **180** [1], 15-22 (2008)
- 12) J. Dailly and M. Marrony, BCY-based proton conducting ceramic cell : 1000 h of long term testing in fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 240, 323–327 (2013)
- D. Lin, Q. Wang, K. Peng and L. L. Shaw : Phase formation and properties of composite electrolyte BaCe₀₈Y₀₂O_{3-δ}-Ce₀₈Gd₀₂O_{1.9} for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, **205**, 100–107 (2012)
- 14) X. Z. Fu, J. L. Luo, A. R. Sanger, Z. R. Xu and K. T. Chuang : Fabrication of bi-layered proton conducting membrane for hydrocarbon solid oxide fuel cell reactors, *Electrochimica Acta*, 55, 1145-1149 (2010)
- 15) M. Zunic, L. Chevallier, F. Deganello, A. D' Epifanio, S. Licoccia, E. D. Bartolomeo and E. Traversa : Electrophoretic deposition of dense BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Souces*, **190**, 417-422 (2009)
- 16) Y. Guo, Y. Lin, R. Ran and Z. Shao : Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $BaZr_yCe_{0.8-y}Y_{0.2}$ (0.0 $\leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications, *Journal of Power Souces*, **193**, 400-407 (2009)
- 17) H. Matsumoto, I. Nomura, S. Okada and T. Ishihara : Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate, *Solid State Ionics*, **179**, 1486–1489 (2008)
- 18) K. Xie, R. Yan, X. Chen, S. Wang, Y. Jiang, X. Liu and G. Meng : A stable and easily sintering Ba-CeO₃-based proton-conductive electrolyte, *Journal* of Alloys and Compounds, 473, 323-329 (2009)
- 19) G. Taillades, J. Dailly, M. Taillades-Jacquin, F.

Mauvy, A. Essouhmi, M. Marrony, C. Lalanne, S. Fourcade, D. Jones, J. –C. Grenier and J. Rozière : Intermediate Temperature Anode–Supported Fuel Cell Based on $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$ Electrolyte with Novel Pr_2NiO_4 Cathode, *Fuel Cells*, **10**, 166–173 (2009)

- 20) W. G. Coors : Protonic ceramic fuel cells for highefficiency operation with methane, *Journal of Power Sources*, 118, 150–156 (2003)
- 21) H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki : Protonic Conduction in Calcium, Strontium and Barium Zirconates, *Solid State Ionics*, 61 [1-3], 65-69 (1993)
- K. D. Kreuer : Aspects of the Formation and Mobility of Protonic Charge Carriers and the Stability of Perovskite-type Oxides, *Solid State Ionics*, 125 [1-4], 285-302 (1999)
- 23) T. Schober, and H. Bohn : Water Vapor Solubility and Electrochemical Characterization of the High Temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}, *Solid State Ionics*, **127** [3-4], 351-360 (2000)
- 24) P. Babilo, T. Uda, and S. M. Haile : Processing of Yttrium-doped Barium Zirconate for High Proton Conductivity, *J. Mater. Res*, 22 [5], 1322-1330 (2007)
- 25) Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S. M. Haile : High Total Proton Conductivity in Large-grained Yttrium-doped Barium Zirconate, *Chem. Mater.*, **21** [13], 2755–2762 (2009)
- 26) J. Lee, S. Choi, S. Park, K. Yoon, J. Son, H. Je, B. Kim and H. Lee : Novel Strategies to Fabricate an Anode Supported-Type Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs), *ECS Transactions*, **57**(1), 905–910 (2013)
- 27) C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almonsoori and R. O'Hayre : Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, *Science*, 349 [6254], 1321–1326 (2015)
- 28)西田俊彦、安田榮一 編著、「セラミックスの力学的 特性評価」、25-27 (1986)