

# 三洋電機における平板型SOFCの開発状況

三宅泰夫

三洋電機株式会社、ニューマテリアル研究所  
〒570 大阪府守口市大日東町1-1

## Research and Development of Planar type SOFCS

Yasuo MIYAKE

New Materials Research Center, SANYO Electric Co., Ltd  
1-1, Dainichi Higashimachi, Moriguchi-City, Osaka 570, Japan

A 2 kW class combined cell stacked module ( $182 \text{ cm}^2 \times 4 \times 17$ ) was examined. An output power of 2.47 kW and output power density of  $0.20 \text{ W/cm}^2$  were obtained at the current density of  $0.3 \text{ A/cm}^2$ .

As concerning basic researches for improving thermal cycle characteristics, we investigated two materials, sealing materials and separator materials to improve the thermal cycle characteristics. A silica/alumina-based sealing material was used for the gas seal, and deterioration of the V-I characteristics was quite small after 12 thermal cycles. A heat-resisting ferritic alloy was tested to use as a separator in order to bring the thermal expansion coefficient of the separator closer to that of the electrolyte. High performance was obtained for 2000 hours at  $900^\circ\text{C}$  in an endurance test and deterioration of the cell performance was quite small after a thermal cycle.

On the other hand, it was calculated that a life of 40,000h can be achieved by suppressing chromium diffusion to a cathode from an alloy separator by a cathode second layer.

### 1. 緒言

三洋電機(株)では、1988年から固体電解質型燃料電池(SOFC)の研究に着手し、合金バイポーラを用いた平板型SOFCの開発を行ってきた<sup>1-11)</sup>。

1994年には、 $160 \text{ cm}^2 \times 30$ セル小型モジュールにて1064Wの性能を得、1870時間の連続運転後の劣化率は4.9%/1000hと平板型kW級モジュールでは優れた性能であることを確認した<sup>12,14,16-18,20-21)</sup>。

これまでの開発経緯を図1に示す。

本報では、1996年に実施した当社独自の内部熱交換ダクトを有する複合セル積層型2kW級モジュールの運転性能およびサーマルサイクル性能向上および寿命性能向上を目的とした基礎研究に関する報告を行なう<sup>23)</sup>。

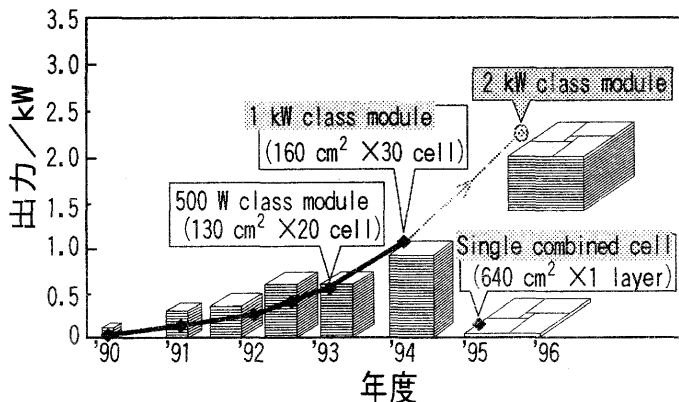


図1 SOFC開発経緯(三洋電機(株))

## 2. 実験

### 2.1 複合セル積層型モジュール

試験した複合セル積層型モジュールは、電極有効面積 $728\text{cm}^2$  ( $182\text{cm}^2 \times 4$ 並列)、積層数17段である。モジュールの構成材料を表1に示す。電極およびカソード第2層の作製方法は、既報<sup>19)</sup>に従った。本複合セルの平面概念図を図2に示す。中央部が当社独自の内部熱交換ダクトである。

表1 モジュール構成材料

| Component         | Material   |
|-------------------|--|
| Anode             | NiO-8YSZ   |
| Cathode           | $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ -8YSZ                     |
| Cathode 2nd layer | $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ |
| Electrolyte       | 3YSZ   |
| Bipolar plate     | Ni-Cr alloy  |

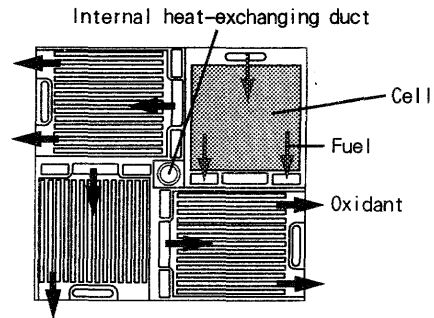


図2 複合セル平面構造図

### 2.2 サーマルサイクル性能向上を目的とした基礎検討

以下の2つの項目について検討を行った。

- I. バイポーラプレートの材質改良
- II. シール材料の改良

バイポーラプレートの材質改良に関しては、熱膨張率が電解質のそれに近く、かつ安価な材料という観点からフェライト系合金を選択した。表2に検討に用いた材料を示す。

表2 バイポーラプレート試験材料

| No | Material         | Thermal expansion coefficient (K <sup>-1</sup> ) | Remark                           |
|----|------------------|--|----------------------------------|
| A  | Ferritic alloy   | $12.7 \times 10^{-6}$                            | Fe-based (Containing rare earth) |
| B  | Ferritic alloy   | $13.0 \times 10^{-6}$                            | Fe-based                         |
| C  | Austenitic alloy | $16.7 \times 10^{-6}$                            | Ni-based                         |
|    | YSZ              | $10.5 \times 10^{-6}$                            |                                  |

まず、 $1000^\circ\text{C}$ 、air中での暴露試験により、材料自身の耐酸化性を評価しスクリーニングした後、単セル寿命試験およびサーマルサイクル試験での総合評価を行った。試験セルサイズは $50\text{mm}^2$ とし、サーマルサイクル試験時のシール材料にはガラス単体を用いた。

表3 シール試験材料

シール材料の改良に関しては、表3に示す材料を用い150mm<sup>2</sup>単セルでのサーマルサイクル試験結果で評価した。

| No. | Material  |
|-----|---|
| a   | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -fiber |
| b   | YSZ-powder 100wt%                                       |
| c   | Glass/YSZ=60/40wt%                                      |
| d   | Glass 100wt%  |

### 2.3 寿命性能向上を目的とした基礎

これまでに、カソード第2層が寿命性能向上に有効であることを報告してきた(6,7,10-11,13,15,19)。本研究ではカソード第

2層(La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>90wt%-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10wt%)を形成し、カソード第2層と寿命性能の関係を定量的に評価した。カソードへのクロム拡散は、クロム酸化物タブレットを用いて行った。クロム酸化物としては、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCoCrO<sub>4</sub>を用いた。作動温度、クロム蒸気圧、電流密度をパラメータとして、種々条件下でのカソード第2層のクロム拡散抑制性能をセル寿命から定量的に評価した。実験条件を表4に示す。ここで $\eta$ はクロムの影響がない場合のカソード分極、

$\Delta \log a_0$ は次式から算出したカソード/電解質界面での酸素活量低下分である。

$$\Delta \log a_0 = -(2 \eta F / R T) \log e$$

表4 実験条件一覧

| T / K | Oxide                            | P H <sub>2</sub> O / atm | P CrO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> / atm | P CrO <sub>3</sub> / atm | j / A · cm <sup>2</sup> | $\eta$ / V | $\Delta \log a_0$ |
|-------|----------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|-------------------------|------------|-------------------|
| 1073  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 2.94×10 <sup>-8</sup>                      | 1.79×10 <sup>-9</sup>    | 0.120                   | 0.120      | -1.127            |
| 1073  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 2.94×10 <sup>-8</sup>                      | 1.79×10 <sup>-9</sup>    | 0.180                   | 0.175      | -1.644            |
| 1073  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 2.94×10 <sup>-8</sup>                      | 1.79×10 <sup>-9</sup>    | 0.200                   | 0.200      | -1.879            |
| 1073  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 2.94×10 <sup>-8</sup>                      | 1.79×10 <sup>-9</sup>    | 0.240                   | 0.240      | -2.254            |
| 1073  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 2.94×10 <sup>-8</sup>                      | 1.79×10 <sup>-9</sup>    | 0.345                   | 0.310      | -2.912            |
| 1073  | CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 9.41×10 <sup>-9</sup>                      | 5.74×10 <sup>-10</sup>   | 0.120                   | 0.120      | -1.127            |
| 1073  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 2.94×10 <sup>-8</sup>                      | 1.79×10 <sup>-9</sup>    | 0.120                   | 0.120      | -1.127            |
| 1123  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 4.14×10 <sup>-8</sup>                      | 5.96×10 <sup>-9</sup>    | 0.240                   | 0.125      | -1.127            |
| 1173  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.43×10 <sup>-3</sup>    | 5.69×10 <sup>-8</sup>                      | 1.79×10 <sup>-8</sup>    | 0.300                   | 0.130      | -1.127            |

## 3. 結果および考察

### 3.1 モジュール性能

図3にモジュールの外観写真を示す。バイポーラプレートサイズは350mm×350mmである。酸化剤ガスはプレヒートパイプー内部熱交換ダクトを経て各セルに供給される。

図4に電流-電圧-出力特性を示す。電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>において出力2.47kW、出力密度0.2W/cm<sup>2</sup>を得た。複合化したことでの出力密度低下は認められなかったものの、17層中1層のみ燃料高利用率運転が不可能であったため、モジュールとしてU<sub>f</sub>=15%以上では安定した運転を行うことができなかった。

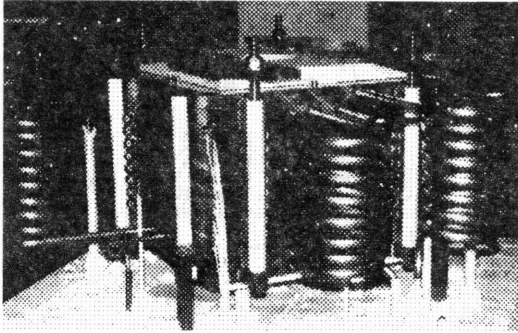


図3 モジュール外観写真

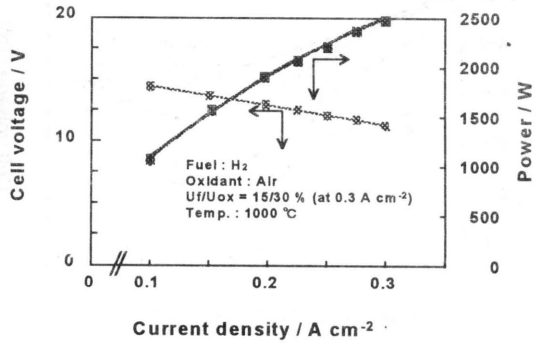


図4 電流・電圧・出力特性

### 3-2. サーマルサイクル性能向上

#### I. バイポーラプレートの材質改良

表2に示す材料を、空气中 $1000\ ^\circ C$ にて1000時間保持した後の重量増減量を図5に示す。材料Bの酸化進行が最も激しく、スケール剥離量が最も多かった。これに対し、材料Aは材料Bと同じフェライト系合金であるが、希土類が少量添加されたことによって酸化進行が抑制され、スケール剥離量も減少した。そこで、材料Aを用いて、単セルの寿命試験を行った。図6に示すように、2000時間の運転でも顕著な劣化は観察されなかった。以上のように、従来耐酸化性に問題があるとされていたフェライト系材料においても希土類少量添加により、長寿命化が可能であることを見いだした。図7に材料Aを用いた場合のサーマルサイクル試験結果を示す。比較として材料C(従来材料)を用いた場合の結果を示した。材料Cの場合、サーマルサイクルによりO.C.V., 特性ともに低下したが、材料Aでは、サーマルサイクル前後で性能に変化は無く、材料Aが耐サーマルサイクル性能向上に効果のあることが確認された。バイポーラプレートの熱膨張率を電解質の熱膨張率に近づけたことにより熱ひずみが緩和されこの結果をもたらしたものと考えられる。

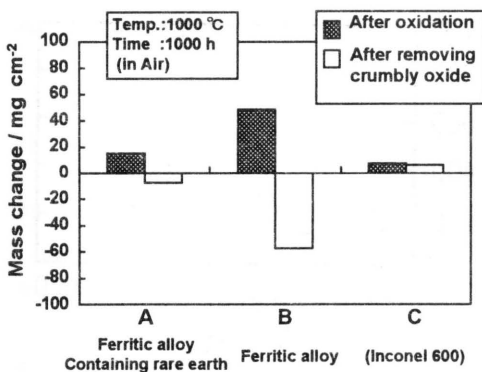


図5 酸化試験後の重量増減

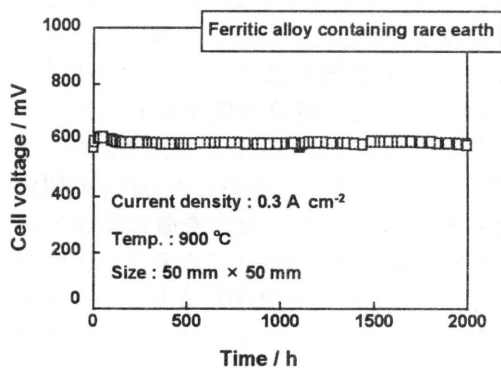


図6 単セル寿命試験結果

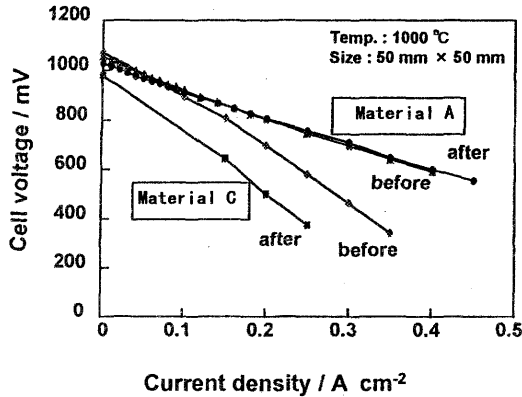


図7 サーマルサイクル試験結果

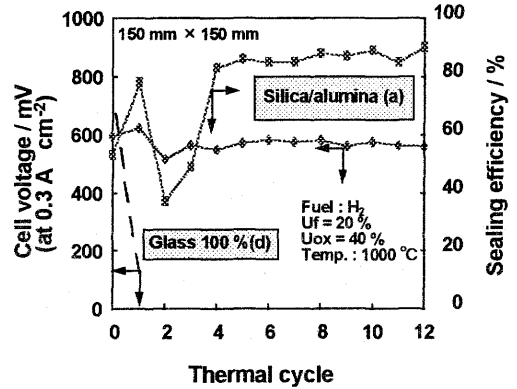


図8 サーマルサイクル試験結果

## II. シール材料の改良

表3に示した材料全てに関して1回のサーマルサイクル試験を施したところ材料aが最も優れた性能を示すことが分かったため、材料aを用いて12回のサーマルサイクル試験を行った。結果を図8に示す。比較のために材料d（従来材料）の試験結果を合わせて示す。12回のサーマルサイクル後も顕著な性能低下はなく、材料aの有用性を確認できた。電解質とシール材料間でのすべりによってセル内各部材間の熱膨張差を緩和し、電解質板の割れを防止したものと考えられる。

### 3.2. 寿命性能向上

図9に一定のクロム蒸気圧下における各電流密度でのセル寿命特性を示す。酸化物タブレットとして $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を用い、作動温度は $800^\circ\text{C}$ とした。なお、比較例として、カソード第2層を設けない場合の結果を破線で示した。電流密度すなわちカソード分極の増大に伴い劣化が促進された。図10に各セルのセル寿命と $\Delta \log a_o$ の関係を示す。ここでの、セル寿命は図9においてセル電圧が $-300\text{mV}$ になるまでの時間とした。 $\Delta \log a_o$ の低下により、セル寿命が短くなった。これはカソード第2層があっても、界面での酸素活量の低下によってクロムの析出速度が増大するためと考えられる。

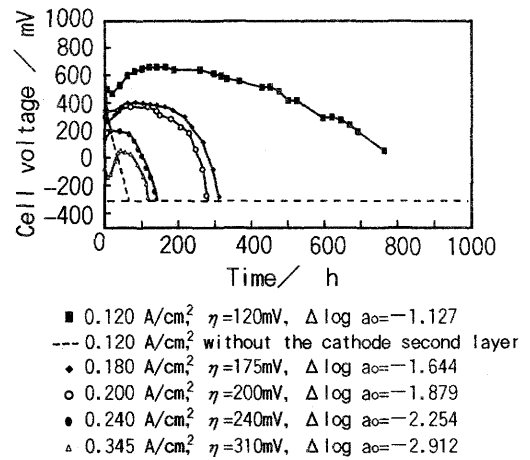


図9 クロム蒸気圧一定下における各電流密度でのセル寿命特性

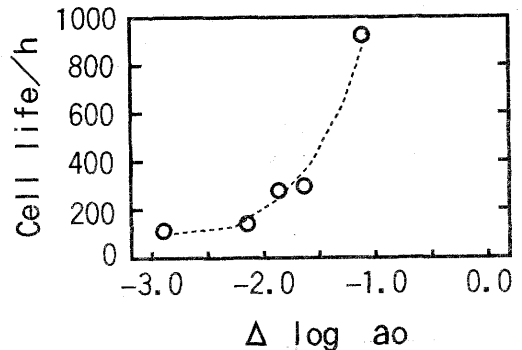


図10 セル寿命と $\Delta \log a_o$ の関係

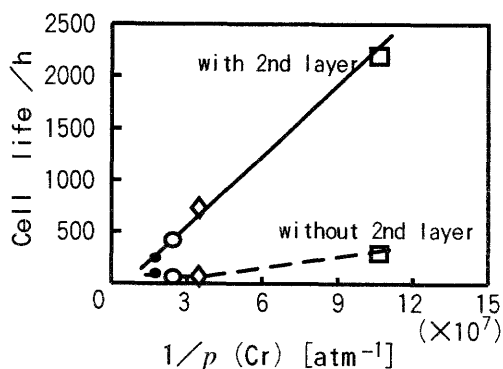
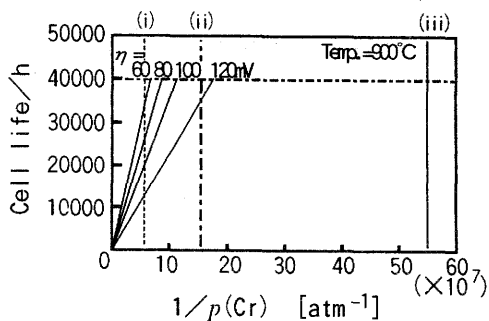


図11 クロム蒸気圧とセル寿命の関係



(i) Calculated CrO<sub>3</sub> vapor pressure from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 900 °C.  
(ii) Calculated CrO<sub>3</sub> vapor pressure from CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 900 °C.  
(iii) Calculated CrO<sub>3</sub> vapor pressure from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 800 °C.

図12 寿命予測概算結果

図11に△log a<sub>o</sub>一定の条件下でクロム蒸気圧を変化させた場合のセル試験結果から得られたクロム蒸気圧とセル寿命の関係を示す。実線はカソード第2層を設けた場合、点線は第2層を設置しない場合である。第2層設置により大幅に寿命が伸びることが分かった。また、第2層有無の場合のセル寿命の差は、第2層中のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とクロムとの反応が飽和するまでの時間によると考えられる。これらの実験結果をもとにセル寿命の予測を行った結果を図12に示す。カソード第2層中のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量10wt%、厚み800μm、カソードガス中の水蒸気分圧10<sup>-4</sup>atmの条件下、カソード分極ηをパラメータとして概算した結果、η=60mV程度にすることにより40,000時間の運転が可能であると推定された。

#### 4. まとめ

当社独自の内部熱交換ダクトを有する複合セル積層型2kW級モジュールにて、出力2.47kW、出力密度0.2W/cm<sup>2</sup>を得た。さらに、シール材料の改良およびフェライト系セパレータの採用により、単セルにて12回のサーマルサイクルに成功した。また、クロムによる劣化の観点からは、カソード第2層の設置により、合金セパレータを用いた場合でも4万時間の運転が可能であるとの試算結果を得た。

なお、本研究の一部は、ニューサンシャイン計画の一環としてNEDOの委託により実施したものである。

#### 参考文献

- 1) Y. Akiyama et al., Development of a Planar Solid Oxide Fuel Cell at Sanyo, Proceedings of FUEL CELL SEMINAR, 603-606 (1992)
- 2) 秋山 他、三洋電機(株)におけるSOFC開発状況、第1回SOFC研究発表会、43-46 (1992)
- 3) 斎藤 他、固体電解質型燃料電池に関する研究(監)、電気化学および工業物理化学、Vol. 61、No. 2、228-233 (1993)
- 4) Y. Akiyama et al., Development of a Planar Solid Oxide Fuel Cell at Sanyo, Proceedings of 183rd Meeting of The Electrochemical Society, 724-731 (1993)
- 5) Y. Akiyama et al., Studies of Planar Solid Oxide Fuel Cells, Proceedings of the 1st.

- International Conference of New Energy Systems and Conversions,657-661 (1992)
- 6) 秋山 他、三洋電機(株)におけるSOFC開発状況、第2回SOFC研究発表会、5-8 (1993)
  - 7) 谷口 他、合金セパレータを用いたSOFC長寿命化の検討、93年電気化学秋期大会、11、(1993)
  - 8) 安尾 他、平板型固体電解質燃料電池モジュールの特性、第34回電池討論会、169-170 (1993)
  - 9) 秋山 他、三洋電機におけるSOFC開発状況、第1回燃料電池シンポジウム、328-331 (1994)
  - 10) 谷口 他、クロムによるカソード性能劣化メカニズム解明の検討、94年電気化学秋期大会、250、(1994)
  - 11) Y. Akiyama et al., Surface treatment of alloy separator in a planar-type solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, Vol.50, 361-368 (1994)
  - 12) 門脇 他、平板型SOFC 1kW級スタックの運転状況、第35回電池討論会、323-324 (1994)
  - 13) S. Taniguchi et al., Development of a Planar Solid Oxide Fuel Cell at Sanyo, Proceedings of FUEL CELL SEMINAR, 41-44 (1994)
  - 14) 秋山 他、三洋電機(株)におけるSOFC開発状況、第3回SOFC研究発表会、5-8 (1994)
  - 15) S. Taniguchi et al., Degradation phenomena in the cathode of a solid oxide fuel cell with an alloy separator, Journal of Power Sources, Vol.55, 73-79 (1995)
  - 16) Y. Miyake et al., DEVELOPMENT OF A PLANAR SOLID OXIDE FUEL CELL MODULE AT SANYO, Proceedings of the fourth international symposium on solid oxide fuel cells, Vol.95-1, 100-109 (1995)
  - 17) 秋山 他、平板型SOFC複合セルモジュールの運転性能、第36回電池討論会、277-278 (1995)
  - 18) Y. Miyake et al., Status of R&D activities of fuel cells at SANYO, Proceedings of Fourth Grove Fuel Cell Symposium, 6 (1995)
  - 19) 谷口 他、SOFCにおけるカソード第2層のクロム拡散抑制性能、95年電気化学秋期大会、194 (1995)
  - 20) 秋山 他、三洋電機におけるSOFC開発状況、第4回SOFC研究発表会、5-8 (1995)
  - 21) M. Kadowaki et al., DEVELOPMENT STATUS OF PLANAR SOFCs AT SANYO, Proceedings of the 2nd International Fuel Cell Conference, 231-234 (1996)
  - 22) 谷口 他、Suppression of Chromium Diffusion to an SOFC Cathode from an Alloy Separator by a Cathode Second Layer、電気化学および工業物理化学、Vol. 64、No. 6、568-574 (1996)
  - 23) 秋山 他、平板型SOFCの開発状況、第3回燃料電池シンポジウム、195-198 (1996)