

# マイクロ燃料電池製造技術開発への挑戦

## — 革新的セラミックス集積化プロセスを活用するコンパクトSOFC —

藤代 芳伸\*、鈴木 俊男、山口 十志明、濱本 孝一、淡野 正信

コンパクトで急速な起動と停止が可能な、高出力かつ高効率の発電モジュール製品の実現が望まれている。新規エネルギー製造産業市場での新たなアウトカム創出を目指して、セラミックス集積化製造技術のプラットフォームを活用し、独創的アイデアから試作および評価へ連続的に直結する開発を行なった。その結果、世界的にも新しいコンセプトに基づく独創的なコンパクトで高出力な低温作動型集積SOFCモジュールをセラミックスの機能から構造融合技術の高度化により実現しており、独創的な技術として関心を集めている。この論文では、下記の構成で、産業ニーズとその製品化に向けた課題を克服するための産学官連携研究でのアプローチや手法等を示す。

**キーワード:** セラミックス製造プロセス技術、セラミックス集積化技術、エネルギー変換、燃料電池、マイクロ SOFC、エネルギーモジュール

### Challenge for the development of micro SOFC manufacturing technology

#### – Compact SOFC using innovative ceramics integration process –

Yoshinobu Fujishiro\*, Toshio Suzuki, Toshiaki Yamaguchi, Kouichi Hamamoto and Masanobu Awano

Realization of highly efficient SOFC(solid oxide fuel cell) modules which are compact and capable of quick start-up and shut-down operation, is strongly expected because it would be useful to solve environmental problems. In order to yield new outcomes in new energy production industry market, we have carried out continuous R&D directly linked with the original idea, trial production, and evaluation by using the ceramics integration manufacturing platform. In consequence, original, compact and high-power SOFC modules operable at low temperature have been realized by upgrading of function-structure integration technology. These are drawing attention as products of ingenious technology. This paper presents, in addition to industrial needs, approaches and methods in industry-academia-government collaborative research to overcome tasks toward productization.

**Keywords:** Ceramics processing, ceramic integration technology, energy conversion, fuel cell, micro SOFC, energy module

#### 1 はじめに

化石燃料からクリーンなエネルギー利用へのシフト等により、低炭素社会に向けた技術発展を進めることは、グローバルな人類の課題である。我が国のエネルギー統計にも示されるように、生活基盤を支えるエネルギーの需要(使用量)は年々増加し、化石燃料等を使用しない太陽電池等の再生可能エネルギーや廃熱等の未利用エネルギーを利用する技術の重要性が高まりつつある<sup>[1]</sup>。特に、使用時にCO<sub>2</sub>を排出しない電気化学エネルギー変換によるエネルギーマネジメント技術として、水素エネルギーを活用できる燃料電池技術が注目されている。燃料電池技術の原理は1839年英国のGrove卿により提唱され、電気化学反応を進める電極やイオン伝導性電解質材料技術の進歩と共に、

20世紀の初頭には、プラントを初めとする発電技術として燃料電池技術の具体化が行われてきた。さらに、家庭用コジェネレーションや自動車等の発電機等への活用も商業的に検討が始まっている。燃料電池設備の普及と導入により、2030年には、500万KWレベルのコジェネレーション活用での大幅なCO<sub>2</sub>排出低減が期待されている<sup>[1]</sup>。

燃料電池技術の開発では、表1に示すような電解質材料をコア技術とした種々の研究開発が進んでおり、現在はより使い易い高分子形燃料電池(PEFC)と発電効率の高い固体酸化物形燃料電池(SOFC)の開発が主に行われている<sup>[2]</sup>。

セラミックス材料を利用するSOFCの材料開発における歴史では、高温域での酸化物イオン伝導機能を活用し、

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98  
Advanced Manufacturing Research Institute, AIST 2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan  
\* E-mail: y-fujishiro@aist.go.jp

Original manuscript received October 29, 2010, Revisions received December 14, 2010, Accepted December 14, 2010

表1 燃料電池の種類と特徴

	電解質材料	作動温度	特徴	発電効率
固体電解質形 (SOFC)	酸化物イオン伝導性セラミックス	500-1000 °C (低温域での高性能化が課題)	高温で作動するため、電極抵抗が低く、高いセル性能を有する。また、排熱を利用した燃料改質によって大幅な効率向上が可能。将来の分散電源として期待されている。	40-70 %
固体高分子形 (PEFC)	プロトン伝導性高分子膜	常温-約90 °C	作動温度が低く、取扱が容易。家庭用、自動車、携帯用等に向けて研究が進み、一部商用化も進む。	~38 %
熔融炭酸塩形 (MCFC)	熔融炭酸塩	600-700 °C	大型化が容易。燃料にこみや木材を利用し生成するバイオガスが利用可能。二酸化炭素の分離も可能。	45-60 %
リン酸形 (PAFC)	リン酸	160-220 °C	市販されている燃料電池の中で業務用として開発。工場での分散電源等へも利用実績がある。	35-42 %

参考) 解説 燃料電池システム、J. Larminie, A. Dicks (穂屋治紀 訳)、オーム社 (2004年) 等

ジルコニア (酸化ジルコニウム) 等の電解質材料開発、および種々の混合導電性のセラミックス電極や触媒材料と組み合わせ合わせたサーメット電極材料の開発が進められてきた。一方では、平板型や円筒型等のセラミックスセル製造やスタックとしてのモジュール製造技術の開発が日本を初めとして進められてきており<sup>[3]-[5]</sup>、材料開発と両軸を成している。これまでの、高温域での炭化水素等の直接改質反応を利用でき、水素以外の燃料で高いエネルギー変換が達成可能であるという SOFC の特徴があることから、ニッケル系電極では 700 °C 以上の温度領域で開発が行われてきた。そのため、低温型の PEFC と比較して、これまでの各種 SOFC モジュールでは、高い出力性能を得るために運転温度を高くし、セル抵抗を下げた発電面積を増やす必要がある。それにより、発電面積の増加と共にモジュールが大きくなり、熱機械的ストレスを避けるために急速な起動や停止を繰り返す運転を行えない等の技術課題があった。一方、電力負荷に合わせて起動停止をすることにより無駄な発電が抑えられるため、低温作動化や急速な起動および停止が可能な SOFC モジュールの実現が強く求められていた<sup>[2]</sup>。モジュールの小型高出力化や発電温度の低温化の

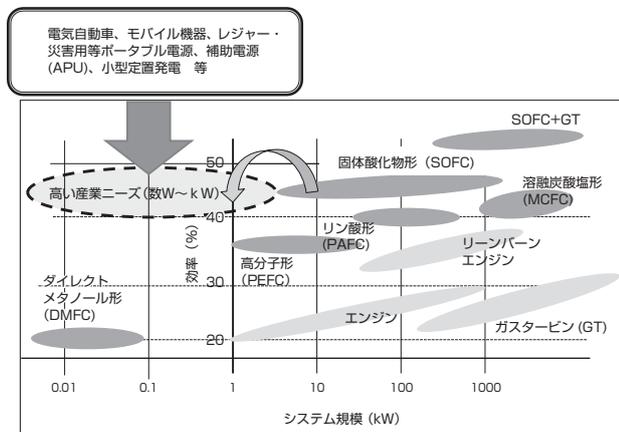


図1 マイクロ SOFC の産業展開

技術課題を乗り越え、このフレキシブルな運転が可能となれば CO<sub>2</sub> 排出のさらなる削減に繋がり、また、モジュール作動温度の低温化が進めば低コストの金属材料が利用できるメリットもある。

この論文では、セラミックス集積化プロセス技術を活用する革新的マイクロ SOFC 製造技術への挑戦として、種々の研究開発における課題解決の取組みを示す。

## 2 エネルギーモジュール技術の開発状況～低温作動が可能な高出力密度のコンパクト燃料電池への産業界の期待

図1に示すように、SOFC の各種産業での利用用途の多様化で、数 W ～数 kW 級の高効率エネルギー変換を必要とする産業ニーズも増え、省スペースで使い易いコンパクトサイズの SOFC 技術の利用が強く期待されている。

セラミックス材料からなる電気化学モジュールとしての SOFC 作動条件の幅を広げて利用用途を拡大していくためには、より低温域の 650 °C 以下でもこれまでの運転温度 (700 °C ～ 1000 °C) と同等の性能を有し、急速起動および停止が可能なマイクロ SOFC 技術が不可欠となる。マイクロ SOFC とは、手のひらサイズのように、これまでに比べてサイズが小さいセルでの発電技術であり、それにより省スペース化に対応するコンパクトなモジュール設計が可能となる。そこで、種々の SOFC での技術課題を解決すべく、マイクロ SOFC 技術開発への取り組みが始められた。図2にマイクロ SOFC の利点を示す。一般的に、酸化物セラミックス材料は金属に比べて熱伝導性が小さいため、セラミックス電気化学セルおよび集積モジュールの容積が大きくなると昇温時 (特に急速昇温時) にセル全体に急峻な温度勾配が発生し、セルやモジュール部材の破壊に至ってしまうことが問題となっていた。その解決技術の一つは、図2に示

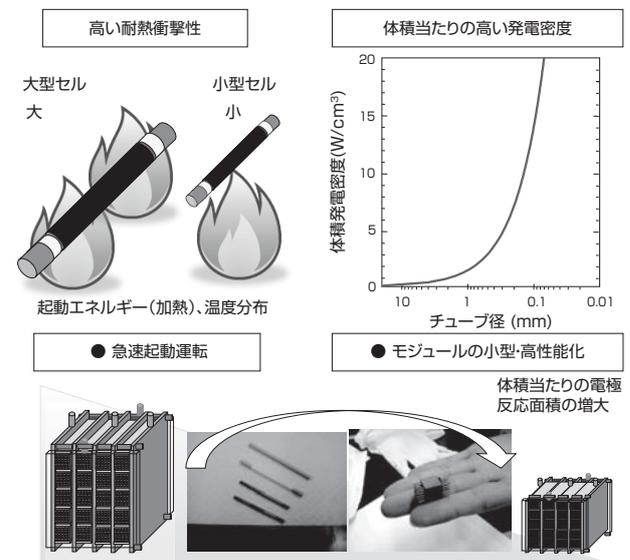


図2 マイクロ SOFC モジュールの利点と集積化技術

すようにセルやモジュール部材の体積を小さくし、相対的な温度勾配を小さくする設計を採用することである。これにより、起動エネルギーを減少させると同時に SOFC の温度分布を制御し易くなる。その結果、セルおよびモジュールの高い耐熱衝撃性が得られる。また、平板セルのモジュールではセル容積の減少によりユニットの体積当たりの発電密度も減少するので、発電効率や電力密度等の性能を向上させる必要がある。その対策として、図 2 に示すような小型の管状セルにて直径等の単位構造の制御で電極面積を増やし、体積当たりの発電性能を向上させる量産可能な新たな高集積化製造技術が不可欠になる。また、要求される出力容量として数 W ～数 kW 級のモジュールでの大きさをターゲットとして、高分子型燃料電池の性能を越える 2 kW 級でも 1 L 以内の大きさに収まるモジュールの構築技術が重要となる。出力容量が大きくなると共にモジュール温度制御が困難となるので、この開発では集積化技術での低温作動化や起動停止の制御が容易なセル集積モジュール化技術が求められる。

SOFC モジュールは、緻密な酸化物イオン伝導性セラミックス電解質と電気化学反応を進める電極（燃料極、空気極）、および燃料や酸素（空気）で構成されている。通常の SOFC はセラミックス部材としてそれぞれの機能を発現するセラミックス粉末を用いて目的形状に成型、塗布積層し、焼成過程により単位構造を作製する。そのためセルや集積モジュールの形状や大きさにより、さまざまなセラミックス製造プロセス技術を活用する分野である。さらに、熱膨張特性、電気的特性ならびに強度の異なる種々の機能性材料を多層積層してセルや集積モジュールを作製するために、ナノ～マイクロ～マクロサイズレベルの各材料の設計や作製過程での構造制御が最終的な発電性能に強く関わる。

今回の新しいマイクロ SOFC からなる集積モジュール実現への挑戦は、すなわち、セラミックス製造プロセス技術への挑戦であり、セラミックス部材としてセルおよび集積モジュール製造技術に立ち返った技術開発が不可欠となる。しかし、個別の要素技術の構築を待っているのは開発期間が長期となる。セラミックス部材として、サーマルマネジメント特性や低温での発電性能を向上させる電気化学的構造をもつセラミックス材料や、部材の革新的なものづくり技術開発が求められる。

このような背景の中、高集積マイクロ SOFC 製造技術の課題解決と新たな製品化技術の実現のため、“機能性セラミックス製造技術の開発拠点”を活用し、「セラミックリアクター開発 (NEDO 委託 2005-2010 年)」の中で“セラミック集積化製造プロセス技術”を柱に研究開発を行った<sup>[6][7]</sup>。

図 3 に示すように、機能性セラミックス製造技術の開発

拠点で設計～製造～解析の PDCA 機能を実行させ、製造基盤技術と製品化技術を同時に開発した。その結果、セラミックス製造企業やユーザー企業の技術者と研究者が連携するオープンイノベーション体制が実現し、プロトタイプモジュール製造での技術開発の拠点として研究を推進することができた。このアウトプットとしては、研究成果のみならず、学術的な体系化による学位取得といった産業人材育成の機能も果たした。具体的には、低温化、集積化、高性能化、量産性等の高機能 SOFC の実現といった新概念に基づく高集積型セラミックス電気化学モジュールの開発に向け、機能性セラミック製造技術開発拠点において、材料選択セルデザイン（構造・寸法等の製造設計）からセルやモジュール試作技術（杯土設計、塗布、焼成条件等での機能制御プロセス）への展開、新構造セルやモジュールの独自の評価と解析技術（熱挙動、電気化学特性、発電特性）の確立、および、セルとモジュールの総合評価（構造改善 / 製造プロセス改善）を製造メーカーやユーザーメーカーの技術者と研究者が直接議論し、新たな独創的プロセス技術の提案や新現象の発見での構造制御技術の提案と、産業界へ新規技術活用の提案を進めてきた。このような研究者と企業技術者との連携の中から、新たな集積化モジュール試作課題の解決と材料およびプロセス要素技術の開発での一連の流れが構築できている。

私達が進めてきた拠点での研究開発では、歴史的に中部地域のセラミックス産業等と連携して行われたファインセラミックス製造プロセス開発体制が、ものづくり技術としての構築と蓄積がなされ、これまで成形技術に適さない高性能燃料電池材料等においても量産可能な手法で試作と評価と解析の最適なサイクルが機能した。さらには、最適条件を決める構造制御等の検討が試作評価と並行して確実に具体化できたため、これまでにない新規高性能マイクロ SOFC と高集積コンパクトモジュール製造技術の開発を短期間に達成できた。

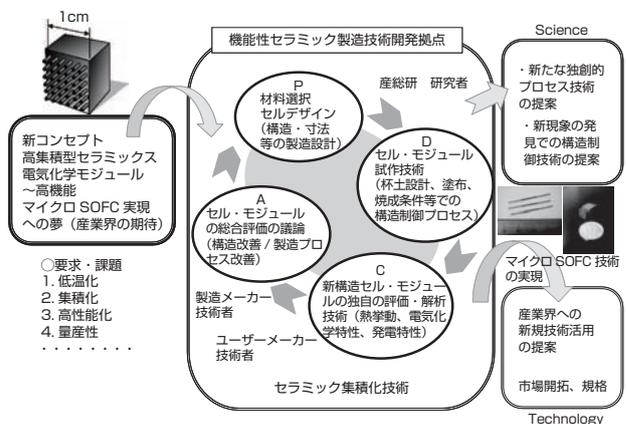


図 3 新規マイクロ SOFC モジュール製造技術の研究開発モデル

### 3 高効率コンパクトエネルギーモジュールとしてのマイクロSOFC製造での課題～製品化への死の谷とその解決法

これまでになかったマイクロ SOFC の集積モジュール製造技術として、工業的に量産可能なセラミックス製造プロセスと、マイクロ SOFC の高集積化におけるモジュールの電気化学的設計や性能向上技術の実現が必要となる。新たな製造プロセス技術として機能と構造融合をコンセプトに、図3の研究開発モデルの中での製造設計と新規構造制御プロセス技術開発の検証事例を説明する。

#### i) 高集積マイクロSOFC製造設計技術

SOFC モジュールの高性能化のためには、単位モジュール体積当たりの電極面積を向上させ、セルの集積度を上げ、さらに、機械的強度を向上させる必要がある。このような要求を満たす構造として、単位セル部材を組み合わせて高集積したボトムアップ的製造、あるいは規則配列するマイクロチャンネルを活用し、後から内部へセル構造を構築するトップダウン的製造での両者の高集積化が有利となる。これまでのチューブ型 SOFC の製造技術を活かしたマイクロ SOFC の高性能化では、チューブ型 SOFC の高集積化でのボトムアップ的構造での開発が有効である。一方、モジュール製造での低コスト化やより高度なセル集積構造を達成するためには、ボトムアップ的製造で得られた性能に匹敵するモジュールをトップダウン的製造で作製する新たな技術も求められる。この研究開発では、高性能化と低コスト化への展開を意識し、チューブ集積型モジュールとハニカム型マイクロ SOFC といった2種類のモジュール製造技術の研究開発を行った。

SOFC 発電がもつ高効率および高出力密度化のメリットを引き出すためには、供給される燃料の電気化学反応が有効に進むような電極反応面積の向上技術、およびガスの流れや電流の集積が行えるモジュール構造を考慮しなければならない。最終的には、高集積化でのセル数を想定して、量産可能な形状での製造プロセス技術の選択が必須となる。低温域での高性能化に繋がるセルの低抵抗化においては、図4に示す燃料極支持型、空気極支持型および電解質支持型構造の内、燃料極支持型構造が重要となる。これは、還元により部分的に金属化したサーメット燃料極での抵抗設計が最も小さくなるためである。また、集積度を上げて多



図4 各種燃料電池構造

孔質電極の比表面積を向上させ、かつ機械的強度も満たす単位構造としては、平板構造での積層に比べて、応力分布等の対称性が高い管状構造の集積体が優れている。

これまで、同様なマイクロチューブ型 SOFC 研究として、主に熱機械的強度が高い2～5 mm φ径レベルのYSZ系電解質支持型 SOFC を用いた急速起動への検証事例がある<sup>[8][9]</sup>。しかし、650℃以下の低温域での高性能化や、小型集積モジュール等への展開等、高性能化を目指した製造技術の開発は進んでいない。私達の挑戦として、これまでにない高性能 SOFC や集積モジュールの製造を目指して、燃料極支持型のマイクロ SOFC からなる集積モジュールの製造技術を検討した。さらに、材料としての機械的強度が小さくて成型が困難であるため検討実績は少ないが、低温での高い酸化イオン伝導性を有するセリア系電解質を利用した製造プロセスを開発した。

2 mm φ以下の燃料ガス流通孔を有するマイクロチューブ型 SOFC や集積モジュールの製造と設計技術として、最終的なモジュール発電能力に影響するセル形状（電解質、電極の厚さや、最適なセル長さ等）の最適化が重要となる。燃料極支持型セルでは、電極が電気化学反応における三相界面としての反応場と、発電により生じた電流を取り出す集電の役割をもつため、その形状設計はセルと集積モジュールの発電性能に大きな影響をもたらす。図5には、燃料極支持型でのマイクロチューブ型の SOFC と、その集積モジュールの高性能化に向け、セル形状および異なる集電方法による検討結果を示す。これによりセル集電長さ等を設計した。単セル構造の電極面積を長くするためにセルを長く設計すると集電抵抗が増加し、発電出力の低下（集電ロス）へ繋がる。

外径 2 mm φ（内径 1.6 mm φ、電極膜厚 0.2 mm）のマイクロチューブ型 SOFC 製造に必要な寸法の設計技術を説明する。発電性能を 0.5 W/cm<sup>2</sup> @ 550℃ と想定し、図5の片端集電および両端集電モデルにて等価回路での

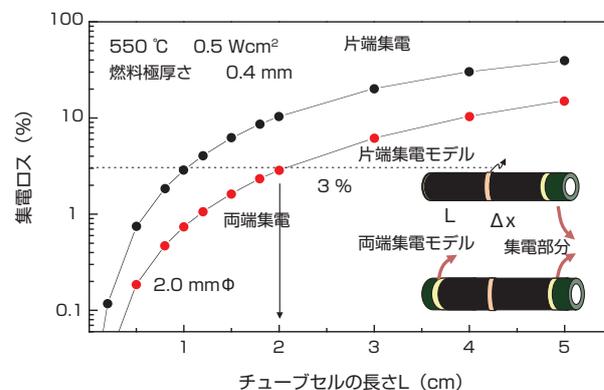


図5 集積化に向けたマイクロチューブ型 SOFC の設計技術での設計モデルと集電ロスの計算結果

集電ロスの計算を行った。集電抵抗成分に起因する集電ロスとセル長さの関係を図5に示す。このとき発電での集電ロスが3%以下になる長さを試算すると、両端集電では長さ2.0 cm、片端集電では1.0 cmのセル長さでの集積モジュール設計が必要であることが分かる。これは、セルを長くすることで発電電極面積を増加させるためには、両端集電と燃料極の厚さを厚くする必要があることを示している<sup>[10]</sup>。逆に、セル性能の向上においては、電極厚さを薄くすることが必要であることから、セル長の最適化が低温運転条件での集積モジュール発電性能の向上技術として重要となる。このような設計指針をもとに、ボトムアップ的設計での集積モジュール製造技術を発展させ、押出成型技術の成型精度向上と薄膜塗布技術により、量産可能なセル製造技術を開発した<sup>[11]</sup>。その結果、2.0 mm φのセラ系電解質を用いた燃料極支持型マイクロ SOFC として、570 °Cで1.0 W/cm<sup>2</sup>の高い出力密度を達成している<sup>[11]</sup>。さらに、この高性能セル（マイクロチューブセル）を組合せ、多孔質セラミックス内に集積したモジュール構造の作製においても、同様な等価回路シミュレーション設計によってモジュール内の最適なセル配置を検討した。図6に示すような集積モジュールモデルでの集電ロスの計算により、構成する集電部材（セル間）としてセル間隔1.0 mmでは100 S/cmを越える導電性が必要なものを見出した。これにより、角砂糖サイズの大きさのスペースで2.0 mm φ外径以下のマイクロチューブ型 SOFC を数個集積した2W級の発電ユニットを実現した。この検討によって、550 °Cで2 W/cm<sup>3</sup>を越える発電性能を有する集積モジュール（キューブモジュール）の設計および製造技術を開発し、直列接続等さまざまな集積モジュール構造の作製が可能となった<sup>[12]</sup>。

ii) 高度塗布プロセスでのセル構造制御技術

SOFC とその集積モジュールの高性能化において、電気

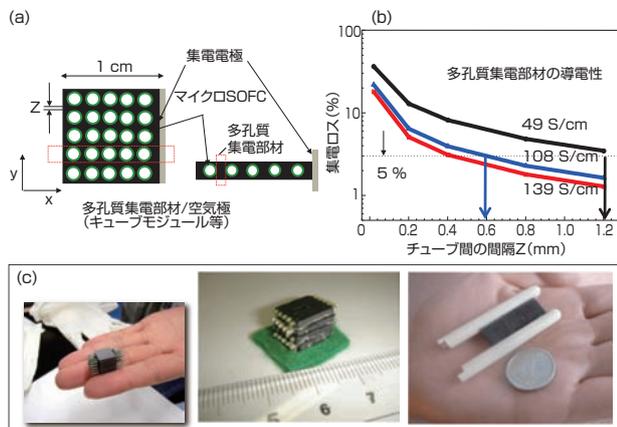


図6 キューブモジュール設計と開発集積モジュール  
a: 集積モジュール設計モデル、b: 集電ロスの計算結果 @650 °C、  
c: 開発モジュール例

化学的な構造設計に基づくセラミックス電極や電解質等の異種材料の多層構造をナノ～マイクロサイズでの構造制御で作り込み、マクロな接続等に展開できる製造プロセス技術を開発しなければならない。さらには、セル等を配置する基材の組織に影響されずそのセル集積度を効果的に制御可能な簡単、かつ量産性に優れた湿式コーティング等の製造技術が求められる。SOFC等セラミックス電気化学デバイスでの電極作製においては、多様なセル形状、組成制御および積層構造の新規開発が必要であり、機能性セラミックスでの形状自由度の高いコーティング技術と3次元空間への高度塗布技術の両立が求められる。このとき、構築する電解質膜の緻密化および薄膜化や、セル構造形成での構造制御性を高めなくてはならない。私達は、性能向上に必要な膜構造を形成する目的で、新たな湿式塗布製造プロセス技術を高度化し、スラリー塗布をサブミリ径の3次元空間へ均質に行う製造プロセス技術の開発を進めた。

図7に、種々の湿式セラミックス塗布プロセスの特徴を示す。セラミックス基材への湿式ペースト塗布プロセスとして、主にチューブ形状のセルではディップコート法でシングルμm厚レベルの緻密な電解質を形成する制御技術を実現している<sup>[11]</sup>。一般的なディップコート法は、チューブ部材等の基材外周への薄膜形成では有効であるが、微細空間の内壁に電気化学的な機能層の形成が必要となる場合、粘性抵抗と毛細管力とのバランスによりスラリーが奥まで染み込まず全面への均一な塗布が容易ではない。また、スラリーアスピレーション法等で内壁を浸すようにスラリーを充填して吐き出す手法もあるが、内壁への塗布膜が厚く不均質になり、配列孔数が増加すると塗布量が制御できない問題がある。これらの塗布プロセス法の問題を解決するために、新たにスラリーインジェクション法という、塗布ペースト材料へ毛細管力を打ち消す外力を付加し、塗布するペースト材料を流動させ塗布量を制御するユニークな塗布プロセスを開発した<sup>[13]</sup>。この技術により、新たに、トップダウン的製造としてのサブミリ径の3次元規則配列孔を有するハニカム構造体等への微細空間を利用し、膜厚制御

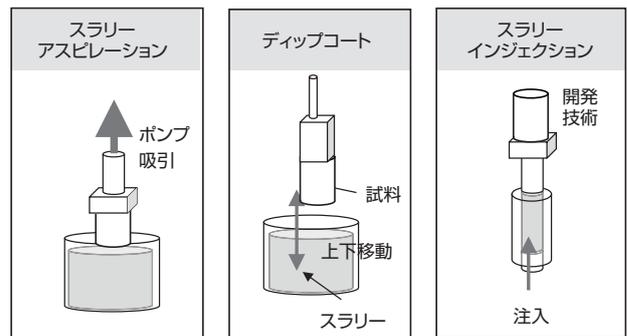


図7 湿式セラミックス塗布技術

された均質な多層薄膜を形成することが可能となる。この手法は、集積モジュール構造の作製での高集積化や、部品点数の低下での低コスト化のために重要となる。開発したプロセスでは、塗布過程でコーナー等の液剤が溜まり易い部分でも、制御条件により均質な塗布膜が基材に形成できるため、簡単な塗布製膜でセラミックス基材中のサブミリ径の微細孔へ孔の形状に関わらず制御された機能性層を形成できるようになった。この開発プロセス技術を電解質層や電極層のセラミックス電気化学構造の多層塗布へ適応し、サブミリ径の規則配列構造体へのセル形成に利用することで、ハニカム押出技術でサブミリ空間の孔が規則配列した電極ユニットを作製し、後から緻密な電解質薄膜や多孔質電極等の多層セル構造を塗布技術の組合せで形成できるトップダウン的製造法を実現した。この技術では、0.5 - 1.0 mm φ径の空間が数百個配列したバルク体（これまでの平板型 SOFC の約 20 倍の体積当たりの比表面積である 40 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>）に 10 μm の厚みの緻密電解質と数十 μm 厚の電極を形成することに成功し、新コンセプトのハニカム型マイクロ SOFC を開発している<sup>[13]</sup>。

以上のように、トップダウン的およびボトムアップ的製造技術でのマイクロ SOFC モジュールの集積化に重要な設計～製造プロセス技術を構築し、セラミックス電気化学デバイス製造における 3 次元での集積構造の新たな製造技術を提案している。

#### 4 革新的なセラミックス製造技術による新規コンセプトの低温作動型マイクロSOFC製造技術の実現～本格的集積モジュールへの転換

以上、紹介した開発技術により新たな高性能マイクロ SOFC 設計と製造技術をベースとして、これまで事例のな

表 2 開発マイクロ SOFC 技術の技術指標

	セル直径 (mmφ)	電解質材料	起動温度 (°C)	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> ) @0.7 V	起動速度 (°C/min)
開発マイクロ SOFC 技術	外径:0.8-2.0 (内径:0.4-1.6)	ScSZ, GDC	550 - 650	0.5 - 0.8* @ 650 °C	65 - 217**
Korea Institute of Energy Research (韓国)	外径:10.0	YSZ	750	0.45	20
Adelan Ltd. (英国)	外径:2.0	YSZ	850	0.3	200

ScSZ: 10 mol%スカンジウム固溶ジルコニア, YSZ: 8 mol%イットリウム固溶ジルコニア, GDC: 10 mol%ガドリニウム固溶セリア  
 参考) V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A.G. Olabi, S. Cordiner, D. Meissner "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell Part I. Stack design issues and research activities", Journal of Power Sources 193 (2009) 387-399. を元にデータをアップデート。  
 \* 2.0 mmφScSZ系電解質マイクロチューブ型SOFCでのデータ。  
 \*\* ハニカム型SOFCでの実証データ。

い独自のマイクロ SOFC が作製できるようになった。その結果、表 2 に示すようにサイズ、出力、低温化技術、起動時間の短さ等の技術指標にて、マイクロ SOFC 技術として高性能化を実現した<sup>[14]</sup>。

マイクロ SOFC の低温での発電性能の向上では、セルと集積モジュールのオーミック抵抗成分および反応拡散の抵抗成分等の構造的な抵抗因子の削減が不可欠となる。特に、抵抗因子の削減に関わる電解質層の薄膜化技術に取り組み、前述したスラリーディップコート工程と積層材の共焼成過程での材料収縮挙動等を解析し、図 3 に示した研究開発モデルのサイクルの中でシングル μm 級の厚さで、欠陥のない固体電解質膜の形成に成功した。また、前例の少ない 650 °C 以下でのジルコニア系電解質 (ScSZ: スカンジウム固溶ジルコニア) を用いたマイクロ SOFC 試作と独自の評価および解析検討により、電気化学反応抵抗成分および反応拡散の抵抗成分を詳細に確認した。低温域では、燃

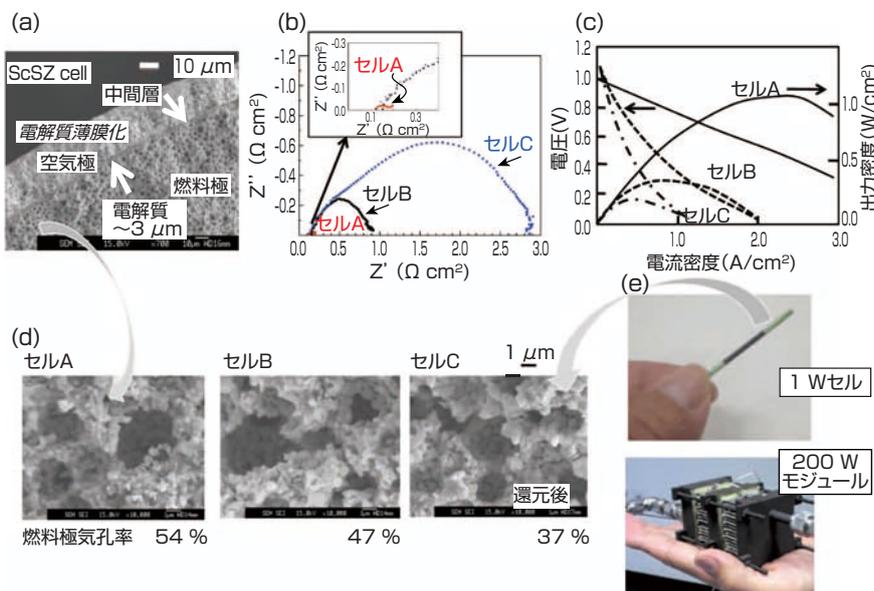


図 8 ジルコニア系低温型マイクロ SOFC モジュールの実現

- a: セル断面写真、
- b: 電極空隙率と電極抵抗の関係 (600 °C)、
- c: 発電性能 (600 °C、加湿水素)、
- d: 開発多孔質燃料電極構造、
- e: 開発セルと集積モジュール例

料極のこれら抵抗成分が運転条件によって変化し、発電性能向上に大きく寄与することが新たに分かった。図8に示すように一連のセラミックス製造プロセスの最適化により、燃料極の50%を越える高气孔化を実現し、低温域での発電の反応抵抗成分が大きく低下することを発見した。図8bに燃料極の気孔率と600℃でのセルインピーダンス抵抗値の関係を示す。図8bのように燃料極の気孔率の増加に関して、抵抗値を示す円弧が小さくなり抵抗値の減少が確認できた。その結果、600℃という低温域においても図8cに示すように、 $1\text{ W/cm}^2$ を超える出力性能を実現している。これは、高气孔率を有する電極構造内において還元したニッケルがナノ粒子化し、その高分散構造が形成され、活性サイトとなる三相界面数の増加に繋がったことが反応後の電極構造の観察から考えられる<sup>[15]</sup>。この技術の実現には、セラミックス製造企業等が量産・低コスト化の可能な押出製法や湿式塗布プロセスによりセル製造レベルで高い特性を実現できたことも重要な因子である。すなわち、図3のような研究開発モデルでのPDCAサイクルを考慮した製造プロセス技術の検討により、これまで700-800℃レベルで $1\text{ W/cm}^2$ の出力密度を示すジルコニア系電解質のSOFCで、600℃といった低い温度域でその性能を達成するマイクロSOFC製造技術を確認した<sup>[16]</sup>。

マイクロSOFC製造技術として、発電部材としての集積モジュール製造技術への展開が必要であるが、これまでのエネルギーモジュールのイメージを越えた指先サイズや手のひらサイズのインパクトの高い高集積モジュールも開発し、国内外より大きな注目を得ている。これらのセルは数百W級の集積モジュール製造が可能なおよび、燃料電池として40%を越える効率も実現できることも、一連の製造～評価でのユーザー企業等との連携の中で検証できてい

る<sup>[17]</sup>。開発したマイクロチューブ型SOFCからなる集積モジュールを用いたkW級モジュールへの展開と、その低コスト製造技術が今後の課題となる。

さらに、前述した図9aのような新コンセプトのハニカム型マイクロSOFC開発でも、ハニカムSOFC間のガスシール性と集積セルの電気化学的モジュール化が必要となる。図9bに示すようにインターコネクトとして銀-シリカ系ペースト等を用い、金属とペーストで容易に接合構造を形成し、ハニカム構造の得意とする熱機械的特性を生かした急速な熱履歴に対応する新たな集積モジュール化技術も開発した。本SOFCモジュール技術を用い数百セル/cm<sup>3</sup>の高集積構造を組み合わせて、任意の直列構造ユニットを製造することが可能となった。また、高比表面積、かつ低い比熱容量のマイクロSOFC構造の温まり易さを活用し、図9c、dに示すように起電力や電流値を確認することにより、要求される技術課題の一つである3-5分といった数分レベルの急速起動に耐える使い易いマイクロSOFCモジュール製造技術を提案した<sup>[18]</sup>。また、650℃ではその単位体積当たりの出力性能も $2.8\text{ W/cm}^3$ とチューブ集積型モジュールと同等であり、SOFCとしての高い変換効率が期待できる。ハニカム型マイクロSOFCの高いセル集積性や急速起動性のメリットを活かし、より使い易く安価なSOFCモジュールとして開発を進めると共に、さらなる低温化を含めた課題解決でのモジュール発電性能向上を目指す。

以上の開発セルおよび集積モジュール技術は、これまで例のない小さな押出部材からなる新コンセプトのセラミックス集積構造であったため、開発当初より既存技術との比較の中、さまざまな反響があった。特に、発電密度や発電モジュール構造が既存のセルや集積モジュールと同等の性能では、発電モジュールとしての実用化に疑問の声もあった。そ

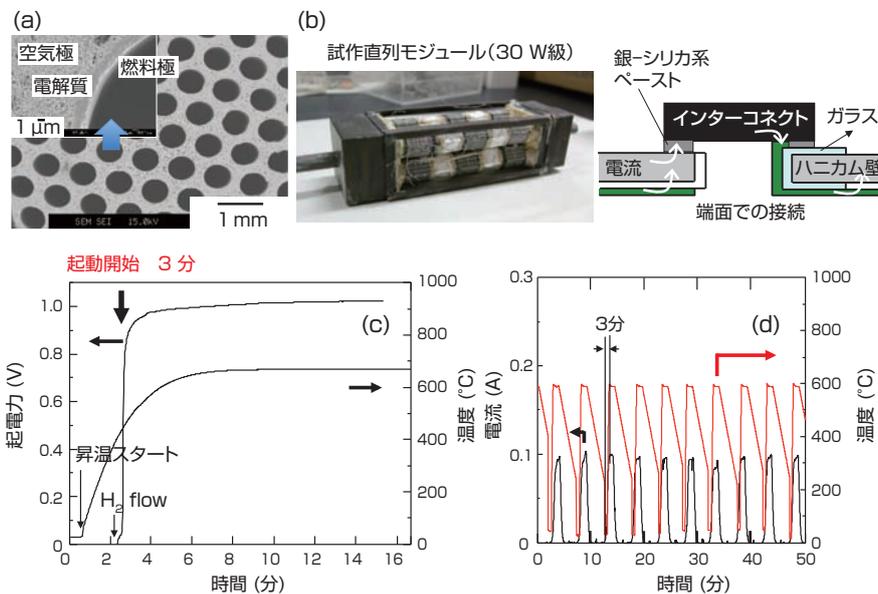


図9 急速起動が可能なハニカム型マイクロSOFCモジュール  
 a: ハニカム構造を利用した集積セル、  
 b: 試作モジュールと接続構造例、  
 c、d: 急速起動および熱履歴での発電特性

の一方、マイクロ SOFC により 500-650 °C の低い温度域で、800 °C レベルの高い出力密度等を実現し、学術的にもセル設計とそれを実現する戦略的な設計～材料・製造プロセス技術～評価技術を再構築したため、インパクトの高い実験成果が積み上がった。この技術では、電気的な直列構造や角砂糖サイズの 2 W/cm<sup>3</sup> モジュールといった低温域の発電でのモジュール構造が実現されると共に、使い易い新たなコンパクト SOFC モジュールの実現への期待も大きい。

## 5 まとめ～新市場創出に向けた製品化展開

マイクロ SOFC とその集積モジュール技術は、これからのエネルギー産業分野では、日本の強みとするナノ～マイクロ～マクロサイズレベルでの高度なセラミックス材料および製造技術を活用する重要な技術である。その一方で SOFC 技術は、定置型発電設備としての展開が大きな流れとなっている。私達のマイクロ SOFC 製造開発は、発電設備から次世代自動車や可搬型のポータブル発電技術等での発電モジュールとして、新たな製品展開のイノベーションに必要な低温化や急速起動性、ならびに出力とコンパクト性を具体化している。現時点で、モジュール構築が可能な数十 W 級～数百 W 級の発電モジュール作製の実証はできているが、現在、幅広い適用へ展開するために用途に応じた技術課題を整理すると共に、多燃料での高性能化や kW 級のモジュール製造実証を目指した開発を進めている。製品用途に合わせて、これらマイクロ SOFC の特徴を活かした用途等を産業界へ提案することも可能である。その一つとして、現在、開発が進む電気自動車の航続距離を伸ばす技術として内燃機関を利用するハイブリッド技術や車搭載発電機を利用したレンジエクステンダ技術等が検討されている<sup>[19]</sup>。私達の開発するコンパクト発電モジュールは、内燃機関での限界を超えるエネルギー変換効率 50 % (Well-to-Wheel) 以上を達成できる高効率発電モジュール技術として、これら電源技術への活用が期待できる<sup>[19]</sup>。SOFC の多燃料利用の利点を活かして、水素インフラ整備に頼らない燃料電池利用の展開も注目される。今後、コンパクト SOFC 発電技術において急速起動停止特性のさらなる向上や、多燃料利用での性能信頼性、並びに移動体発電モジュールでの必要仕様の技術課題を抽出し、その課題を解決していく。このような安全かつ安心な低コストモジュールへ開発展開することが、今後のナノテクノロジー～材料・製造技術開発として取組むべき重要な対象であろう。また、資源やエネルギーの有効利用および低炭素社会の実現に向け、より多くの産業分野で使い易い低コストの燃料電池技術を世の中に届けることが優先課題と考える。そのためには、機能性セラミックス製造技術拠点での課題解決での挑

戦により蓄積してきた新たなマイクロ SOFC とその集積モジュール技術を、多くの産業分野での適応性技術開発を継続して進めることが必要である。そして、マイクロ SOFC 製造技術での標準化技術を含め、セラミックス製造技術を軸として世界をリードする独創的技術の展開を目指す。

## 謝辞

マイクロ SOFC 製造技術開発では「セラミックリアクター開発」において、NEDO（独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の多大なるご支援へ感謝致しますと共に、連携企業の皆様、特に集中拠点で連携させて頂きましたファインセラミックス技術研究組合、(株)日本特殊陶業、(株)日本ガイシ、(株)東邦ガスの皆様へ深く感謝致します。

## 参考文献

- [1] 総合資源エネルギー調査会: 長期エネルギー需要見通し, 資源エネルギー庁 (2010).
- [2] J. Larmine and A. Dicks (槌屋治紀訳): 解説 燃料電池システム, オーム社 (2004).
- [3] J. Weissbart and R. Ruka: A solid electrolyte fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 723-726 (1962).
- [4] C.S. Tedmon, Jr., H.S. Spacil and S.P. Mitoff: Cathode materials and performance in high-temperature zirconia electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1170-1175 (1969).
- [5] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda: Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 22, 241-246 (1987).
- [6] 藤代芳伸, 鈴木俊男, 山口十志明, 濱本孝一, 舟橋佳宏, 清水壮太, 淡野正信: マイクロ固体酸化燃料電池の研究開発, *セラミックス誌*, 44 (4), 308-312 (2009).
- [7] 藤代芳伸, 鈴木俊男, 山口十志明, 舟橋佳宏, 清水壮太, 淡野正信: 低温作動を目指した SOFC の開発, *燃料電池*, 9 (3), 83-87 (2009).
- [8] K. Kendall and M. Palin: A small solid oxide fuel cell demonstrator for microelectronic applications, *J. Power Sources*, 71, 268-270 (1998).
- [9] K. Yashiro, N. Yamada, T. Kawada, J. Hong, A. Kaimai, Y. Nigara and J. Mizusaki: Demonstration and stack concept of quick startup / shutdown SOFC (qSOFC), *Electrochemistry*, 70, 958-960 (2002).
- [10] T. Suzuki, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano: Current collecting efficiency of micro tubular SOFCs, *J. Power Sources* 163, 737-742 (2007).
- [11] T. Suzuki, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano: Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature, *J. Power Sources* 160, 73-77 (2006).
- [12] T. Suzuki, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano: Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells, *J. Power Sources* 175, 68-74 (2008).
- [13] T. Yamaguchi, T. Suzuki, S. Shimizu, Y. Fujishiro and M. Awano: Examination of wet coating and co-sintering technologies for micro SOFCs fabrication, *J. Membr. Sci.*, 300, 45-50 (2007).

- [14] V. Lawlor, S. Griessera, G. Buchingerd, A.G. Olabib, S. Cordinere and D. Meissnera: Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell Part I. Stack design issues and research activities, *J. Power Sources* 193, 387-399 (2009).
- [15] H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi and H. Yoshida: Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique, *J. Power Sources*, 195 (4), 955-961 (2010).
- [16] T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano: Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells, *Science*, 325, 852-855 (2009).
- [17] 産総研, 日本特殊陶業, 東邦ガス共同プレス発表: マイクロチューブ型固体酸化物燃料電池(SOFC)を集積したコンパクトで低温運転可能な燃料電池モジュールを開発 (2009).  
[http://www.ngkntk.co.jp/news/2009/pdf/20090910b.pdf#search= 'マイクログループ型SOFCを集積したコンパクトで低温運転可能な燃料電池モジュールの発電に成功'](http://www.ngkntk.co.jp/news/2009/pdf/20090910b.pdf#search=マイクログループ型SOFCを集積したコンパクトで低温運転可能な燃料電池モジュールの発電に成功)
- [18] 低温動作型SOFCモジュール, *日経エレクトロニクス*(2010年4月5日), 24, *日経ものづくり*(2010年4月), 21, (2010).
- [19] 生駒圭子, 三輪博通: 日産自動車における車載用SOFCシステムの開発, *燃料電池*, 10 (1), 70-74 (2010).

#### 執筆者略歴

藤代 芳伸 (ふじしろ よしのぶ)

1995年東北大学大学院工学研究科応用化学専攻修了後、反応化学研究所（現東北大学多元物質科学研究所）助手、英国インペリアルカレッジ留学を経て、1999年に名古屋工業技術研究所に入所。機能性セラミックス材料化学と無機プロセス化学が専門。2009年より先進製造プロセス研究部門機能集積モジュール化研究グループ長。この論文では、主に低温型コンパクトSOFCモジュール設計および集積プロセス技術の研究開発を担当した。



鈴木 俊男 (すずき としお)

1995年東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻修了（修士）後、ユニチカ（株）に入社。2001年米国ミズーリ大学ローラ校（現ミズーリ科学技術大学）にてPh.D.（セラミック工学）取得後、同大学にてポスドク、リサーチアシスタントプロフェッサーを経て、2005年に産業技術総合研究所に入所。入所後はセラミックリアクター開発プロジェクトに従事。現在、先進製造プロセス研究部門機能集積モジュール化研究グループ主任研究員。この論文では、主にセル設計およびナノ電極等の製造技術研究開発を担当した。



山口 十志明 (やまぐち としあき)

2002年名古屋大学大学院修了、2004年まで同大学工学研究科助手、2005年より産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門機能集積モジュール化研究グループ研究員。無機化学、固体酸化物型燃料電池等の機能材料・デバイスに関する湿式プロセス技術を専門。2010年米国コロラド鉱山大学で在外研究。この論文では、主にハニカム型SOFCでのセラミックス電極等の塗布技術の研究開発を担当した。



濱本 孝一 (はまもと こういち)

2001年東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻博士課程修了、博士（工学）。同年日本学術振興会特別研究員、2002年産業技術総合研究所シナジーマテリアル研究センター特別研究員、2008年先進製造プロセス研究部門機能集積モジュール化研究グループ研究員。電子セラミックス等の機能性材料化学と電気化学が専門。この論文では、主にセラミック集積プロセスにおける電極積層技術を担当した。



淡野 正信 (あわの まさのぶ)

1983年北海道大学博士課程修了。名古屋工業技術研究所、産業技術総合研究所シナジーマテリアル研究センター、先進製造プロセス研究部門を経て、2009年より、同部門副研究部門長。セラミックス材料科学が専門。この論文では、主に、高集積セラミックリアクター製造技術の研究開発を担当した。



#### 査読者との議論

##### 議論1 論文の全体的な評価

コメント（清水 敏美：産業技術総合研究所ナノテクノロジー・材料・製造分野）

この論文は、独創的なセラミックスの集積化製造技術を駆使することにより実現した、コンパクトで高出力かつ高効率な発電モジュール製品に関するアイデア、試作、評価結果に関して記述したものです。まさに現在、大きな社会問題となっているエネルギー問題の課題解決に資する内容であり、シンセシオロジー誌にふさわしい論文と考えます。

しかし、全体的にプロジェクト報告書や技術解説書に類似する論理構成や表現記述となっています。したがって、燃料電池技術や関連技術に造詣が深い読者にとっては理解されても、その他の読者にとっては用語や図面構成を含めてかなり読みにくい内容となっています。査読者が議論2以降に示す気がついたポイント等を改善することによりさらに読みやすい、充実した論文になると思います。

##### 議論2 研究開発の基本的な位置づけ

コメント（立石 裕：新エネルギー・産業技術総合開発機構）

全体として技術開発のポイントや流れは適切にまとめられていると思いますが、シンセシオロジーの論文としては研究開発の戦略の記述が弱いと思います。構成的に次の3点が問題かと思うので、ご検討願います。

(1) そもそもこの開発はどのような社会的意義があるのか、という記述が不足していると思います。セラミックリアクター技術としての開発であれば、いまの内容でもよいかもしれませんが、SOFCの開発と明言している以上、それなりの説明が必要です。これまでのSOFCになかった特性を実現するという技術的な目標は明確なのですが、成果により何を実現しようとしているのかがあまりはっきりしません。「AやBやCというこれまでのSOFCでは対応できない応用があり、それぞれに必要なスペックから、このような性能やコストを目標とする」という説明が最初に必要だと思います。時系列的には後から応用が見えてきているというのが実態かもしれませんが、論文としては、最初に開発の具体的な目的を明記するべきだと思います。

(2) SOFCの課題として、低温動作化と起動・停止の高速化をターゲットとして挙げられていますが、これらの課題は本来は出力容量とリンクしたのではなく、求められるパラメータは別と

して、大容量機でも求められている課題のはずです。すなわちこの論文でターゲットとされている容量に限定される課題ではないはず。これらの課題を解決する上で、「マイクロモジュール化」が有効であるのは明確ですが、この論文では、上記2課題と出力容量の関係の整理が不完全です。マイクロSOFC技術は10~100W級機のみをターゲットとするのか、それとも長期的には大容量機への拡張も狙うのか、現時点で技術的に対応できなくてもかまいませんが、戦略としてどう考えるのか、そこを明確にしないと電力ユーザーからは評価されないのではないのでしょうか？

(3) マイクロチューブ型モジュールとハニカム型モジュールの関係が、論文の中で整理されていないように思われます。時系列的にはチューブ型→ハニカム型となっているように思われますが、両者はそれぞれに特徴があって今後も用途に応じて使い分けられるのか、それとも実用的にはどちらか一方に集約されるのか。それぞれの今後の課題は何なのか等々、説明が必要だと思います。

回答（藤代 芳伸）

社会的意義としては、高効率のSOFCを特に家庭等で使用する場合、使用電力負荷に合わせてDSS（デイリー・スタート・アンド・ストップ）運転ができれば、より大きなCO<sub>2</sub>排出低減が可能であり、そのためには熱マネジメントが容易な低温での高性能化や急速作動停止が可能な高性能なコンパクトSOFCの実現が求められていると考えます。これまではセラミックス材料の抵抗の問題や体積当たりの電極面積を向上させる高性能化と高度集積化製造技術がありませんでした。高性能なコンパクトSOFCの実現に向け、AISTの有するセラミックス集積化技術により、これまでできなかった低温での高性能化とモジュールの高集積化を実現し、高効率SOFC普及によるCO<sub>2</sub>排出削減へ繋げることが大きな研究の意義であり、その機能的セラミックス部材製造技術の開発と（使いやすいモジュールの提示での）技術普及が研究戦略と考えています。

具体的には次のとおり社会的意義を考え、修正した記述を致しました。

(1) 出力容量での課題と低温作動化および起動停止の高速化での課題解決の関係の整理について再考致しました。

ターゲットは発電モジュールとして、民生での電源ニーズが多い、KW級モジュールを想定しております。モジュール容量が大きくなるとモジュール容積も大きくなり、熱の出入りも多いため、熱制御での解決の面から、マイクロモジュールSOFCでの低温化や急な起動停止でも大丈夫なモジュール製造技術が有効となると考えます。

48ページ上段に、開発出力容量のターゲットと低温作動化および起動停止制御での課題解決の考えを記述致しました。

(2) マイクロチューブ型とハニカムSOFC型の開発での流れが整理されていないのご指摘と今後の課題については、再考し修正いたしました。

### 議論3 マイクロSOFC技術の現状と課題、および課題解決のための戦略に関して

コメント（清水 敏美）

論文前半における記述から、産業ニーズや社会の要請に合わせて、コンパクトで高出力な低温型燃料電池の開発が重要性を帯びていることは理解できます。しかし、その根幹となるマイクロSOFC技術の開発動向、性能比較、問題点等が記述されていません。ところが、論文後半において、さりげなく性能比較表を参照させてこれまでにない独自のマイクロSOFCを実現したと結論付けています。読者が知りたいのは、まさにその表の詳細であり、それを踏まえた上での当該研究の戦略とその構成学です。表はもっと最初の方で有効活用すべきだと思います。

回答（藤代 芳伸）

ご意見のとおり文章構成の流れにおいて、マイクロSOFC技術の開発動向、性能比較、問題点等の記述が薄く、その解決に向けた研究戦略の議論が弱いことを理解しました。一方、SOFC分野の中でマイクロSOFC技術は、残念ながら国内外でもこれまでモジュール開発が進まず、一般的に大きな技術フィールドではなく、産総研の強みを活かして具体化を進めているもので、これまでなかった分野について課題を明確にし、これから技術展開を進めるべき分野と考えております。技術戦略ロードマップ等に沿って、SOFC技術全般の中でのコンパクトで高出力な低温型燃料電池へ向けた技術実現の課題解決の一つが、マイクロSOFCでのコンパクトモジュール技術の実現であることを強調し、読者へ理解していただければと考えております。マイクロSOFCの技術指標はまだまだないのですが、世界的なベンチマークを示す必要性から、私達の技術の位置付けを明確にするために表での比較を示しております。上記の理由において、構成を再検討する必要があるれば再考させていただきます。SOFCとしての技術課題が、低コストで使いやすい高出力な低温型燃料電池の実現であり、それによるCO<sub>2</sub>削減技術に向けた戦略であることを示すために47ページへ技術課題と解決での考えの説明を追記いたしました。

コメント（立石 裕）

議論2と関連しますが51ページの表2で、ここに示されている技術指標の意味の説明がないので、開発された技術がどのように「高性能」なのか読み取ることができません。またここに示されている結果が、マイクロチューブ集積型の成果なのか、それともハニカム型の成果なのかが不明です。

回答（藤代 芳伸）

技術指標としては、セル形状、材料、作動温度はマイクロチューブ型SOFCおよびハニカム型SOFCそれぞれで達成していた数値です。発電密度はハニカムでは燃料極電極厚さがマイクロチューブ型SOFCより薄いので、最高値はマイクロチューブ型SOFCの値です。ハニカム型SOFCの出力密度を追記し、注釈を入れました。3分での急速起動(217℃/min)はハニカム型SOFCでの実証データなので、注釈にて記述を致します。マイクロチューブ型SOFCでも単セルでは数分で起動しますが、モジュールでは現時点では200Wレベルでパーナード起動にて10分(65℃/min)程です。