

固体酸化物形燃料電池開発の経緯と展望

横川 晴美

東京都市大学 総合研究所

〒158-0082 東京都世田谷区等々力8-15-1

独立行政法人産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

Perspectives of Solid Oxide Fuel Cells

Harumi Yokokawa

Tokyo City University, Applied Research Laboratories

8-15-1 Todoroki, Setagaya-ku, Tokyo 158-0082

Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
(AIST)

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

Solid oxide fuel cells (SOFCs) development has been reviewed with an emphasis on the system development combined with stack development. The first generation SOFCs are compared with the second generation SOFCs for stationary application. In particular, sealless tubular cells fabricated with the electrochemical vapor deposition are compared with the anode-support flat tube cells fabricated with the wet-sintering process by Kyocera Corporation. The durability/reliability issues are also reviewed from the materials chemistry point of view.

Keywords: Solid oxide fuel cells, Stack development, Cost reduction, Durability, Reliability

1. はじめに

固体酸化物型燃料電池 (Solid oxide fuel cell : SOFC) の開発は、Westinghouse 社がシールレス構造の円筒縦縞形を開発した 1980 年代後半より本格的な段階に突入する。それまでは、平板形とか円筒横縞形などの開発が Westinghouse 社内でも行われていたが、どれも成功せずに終わっていたのに対し、このセルの開発に当たっては、いくつかのブレークスルーが合わさって成功に導かれている [1]。最も重要な開発は、電気化学的蒸着法 (Electrochemical Vapor Deposition : EVD) とされる製膜方法の採用である。この方法によって多孔体基板 (空気極) の上に電解質・インターコネクトを緻密に製膜することに成功した。電気化学的と称されるのは、通常の化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法によってほぼ孔が閉じてからは、製膜された膜中を酸化物イオンと電子が輸送

されることによって製膜が続行されるためである。このイオンと電子の拡散 (両者合わせると酸素拡散) によって、膜厚の薄い部分が選択的に拡散・反応して膜厚が増加されることになるので、特別な制御をしなくても、厚さのそろった膜ができる。また、この時酸化物イオンと電子との電気化学的な反応場が精巧に空気極側で作成されていることは注目に値する。さらに、ニッケル粒子を電解質膜上においてから電気化学的蒸着を続行すると、酸化物イオンとニッケル中の電子が出会う場で電解質の成長が進行する。電気化学的に活性の高い三相界面を燃料極側にも作成できる所以である。

このようにして作成された円筒縦縞形はブレークスルーが行われた直後に始まった長期テストで、すぐに成果を示した。図 1 に示すように、70,000 時間を超える長期間にわたって 0.1%/1000h 程度の電圧低下しか起こさないと、極めて優れた耐久性を持つことを実証した。このセルを

用いたシステムの耐久試験でも 0.1%以下の劣化率が延べ 30,000 時間を超えてオランダ、ドイツ、イタリアでテストされている。設置場所を移動しても性能低下をしないという極めて優れた特性を示した。

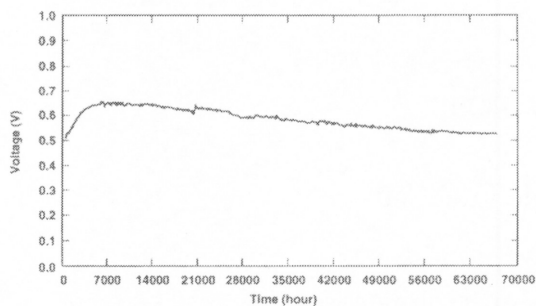


図1. Westinghouse社による円筒縦縞形の長期セル試験結果。1000h当たり0.1%の性能低下[1]。

他方でこの円筒縦縞形の欠点と指摘されているのが体積当たりの出力密度が低いことおよび製造コストが高いことである。その後の SOFC の開発は、したがって、出力が高く製造コストの低いスタックを如何に耐久性の良い SOFC として製造するか注力されてきた。また、燃料極・インターコネクタ材などに用いられるランタンが原料費としては高価であることから、金属インターコネクタの使用が検討され、それに伴い稼働温度の低下も大きな開発の原動力となった。このようなより低温での稼働を想定したものを第 2 世代の SOFC と呼ぶようになった。その特徴を挙げれば、空気極に高活性な材料を採用したために電力への変換効率は第 1 世代よりも高く、コストも原料費・製造費ともに低減が見込まれている。他方、耐久性は未だ第 1 世代の代表である Westinghouse 社の EVD セルに及ばないということになる。

この間の事情を図 2 に図示した。第 1 世代であるシール

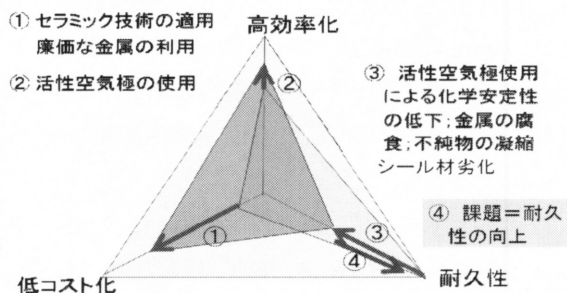


図2. 第1世代は耐久性に優れた高温型セルであるのに対し、低コスト化、高性能化の達成度の高い第2世代では、耐久性が大きな開発課題となっている。

レス円筒縦縞形は耐久性については既に目標を達しているものの低コストについては大きな課題が残った。第 2 世代では、低温化と同時に製造コストの低減を実現したが、そのために耐久性に新たな課題が生じてしまった。従って、現状での開発課題は、如何に高効率を維持しつつ、低コスト、高耐久性を実現するかに要約することができる。

2 海外における開発動向

Westinghouse 社の成功ならびに円筒縦縞形 EVD セルの欠点が明らかになると、米国内およびヨーロッパの中でも様々な開発が着手された。その中でも最も大きな流れは Erlangen を本拠地とする Siemens 社であり、その採用したスタック構造が、平板形で金属インターコネクタ材を用いるものであった。まさに Westinghouse 社の対抗馬として最も精力的に開発を続けていた。しかしながら 1997 年に、Siemens 社が Westinghouse 社を買収したことから事態は大きく変化していく。まず最初に、買収後の Siemens 社内において、円筒形と平板形の 2 種類の相互比較が行われ、平板形が敗れ中断された。その後、ドイツ側が Pittsburgh に乗り込んで、従来円筒縦縞形に携わってきた人とぶつかり、結局多くの人が Pittsburgh を去っていった。その代表格が、技術面を統括していた Subash C. Singhal 氏である。彼が、Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) に移ってから本格化した SECA (Solid-state Energy Conversion Alliance) は、米国エネルギー省などが企画した野心的な開発 Project であり、多用途多品種の SOFC Applications を想定することによって早期に大量生産レベルに持ち上げコスト低減を実現しようとするものであり、\$400-700kW という魅力的で野心的なコストターゲットを掲げている。この SECA Project の原動力になったのが、1998 年に BMW, Delphi, Renault 社によって提案された移動体用の補助電源としての SOFC の利用である。3-5kW クラスの新たな市場を提案したものであり、従来 Westinghouse 社が想定していた中容量 (1 MW 前後) 定置型に対する新たな提案と受け止めることができる。Singhal 氏が Westinghouse 社を退社したときに同時にでた人たちが、その後小容量 SOFC システムの構築に携わってきたことから、米国・カナダでの SOFC の開発動向が一変した。図 3 にこの間の事情を図示した。最も大きな特色は、オーソドックスな金属インターコネクタを用いた平板形の検討が盛んになったことである。SECA Project

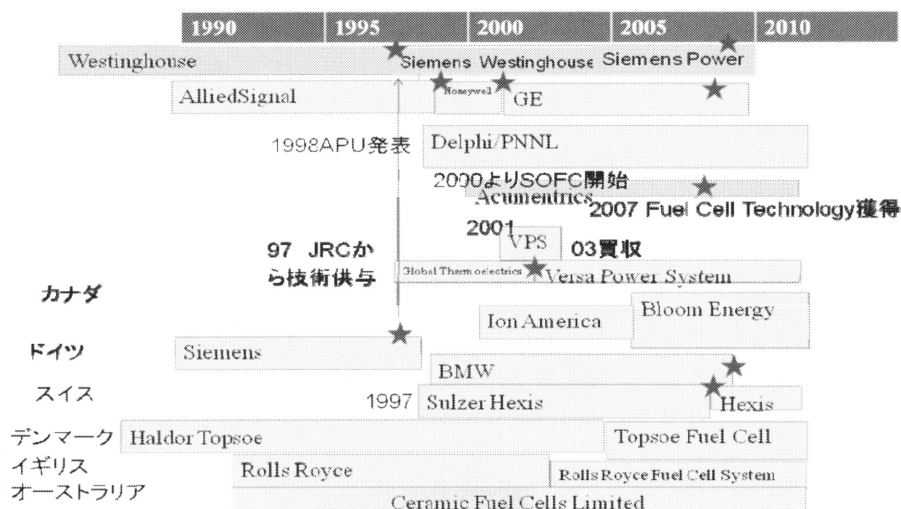


図3. 海外におけるSOFC開発動向。円筒形でブレイクスルーしたWestinghouse社をSiemensが買収したことから事態が大きく動き出し、平板形、金属インターコネクト材使用が加速されている。

を担っている Delphi は PNNL と共同して、金属インターコネクト材の改良、コーティング、シール剤の開発に注力してきた。Siemens が Westinghouse 社を買収する前にドイツで行っていた平板形の開発の再来といってもよい。2009 年には Siemens が買収した Pittsburgh の SOFC 部門を売りに出すに至り、この間の激動が一段落したといえる。この 13 年の変遷の中で、走馬燈のように場面が入れ替わりはしたものの、基本的な技術的分岐点はおなじであり、ただ演じる人がドラスチックに変わってきたという非常に興味深いものがある。大きな駆動力となっているのが、良くも悪くもマネジメントということができよう。

ヨーロッパにおいても Siemens が平板形をやめた後、Siemens と Plansee とで共同で開発したクロム合金金を使って Sulzer 社が家庭用の SOFC システムの開発を開始していた。ここでも Siemens の影響が色濃く出ている。また、Sulzer (あるいは後継の Hexis 社) は、発電セル、金属インターコネクトは外部で作ったものを用い、自社ではアッセンブリー技術に特化するという戦略をたて、特にシール技術に対して継続的に検討をしてきた。また、ドイツの電力会社などの協力を早くから取り付け、システム構築に早期から取り組んでいたのも特色の一つである。

米国、カナダ、ヨーロッパに共通している特色は、経営者が代わるたびに、開発方針の大きな変更があり、それとともに人が大きく場所を変えるということである。図 3 にはそのような大きな変化が起こった時期を示してある。たとえば、Global thermoelectric 社でのシステム開発の中断

と Versa Power への変更、Sulzer Hexis 社の SOFC 部門の切り離しと Hexis 社としての再立ち上げなど。このような流動性が強い開発環境の中で最もそのメリットを享受しているのが Bloom Energy といえることができる。いまでは全米で最大の SOFC 開発部隊を抱えているといわれるこの会社には、いろいろな経歴をもった人が集まってきたており、多くの失敗事例を肌で知っている人が多くいると思われる。ある意味で、金属インターコネクトとシール材を使いこなすノウハウなどが集積している可能性がある。最近、伝えられる情報を

総合すると、Sulzer 社が採用していた外部からセル、金属インターコネクト材を調達し、アッセンブリー技術で独自性を出すという戦略のようである。

欧米での耐久性の検討もすすんでいる。ヨーロッパでは、EU Project Framework 6 の中で Real SOFC という Project が 1-2%/1000h 程度の耐久性を実現することを目的としている。多くの研究機関を巻き込んで実施された。実験的検討とともに、すべての成果をモデル化して寿命予測が出来るようにすることを、Project Leader が意図していたが、モデル化のところは必ずしもそのようには進展はしなかったように見受けられる。実現されている劣化率は 1-2%/1000h であり、着実に進展している。米国の SECA Project でも同様な耐久性の値を目標としている。従って NEDO の目標値 (耐久性 40,000 時間、0.25%/1000h の劣化率) は現在の段階ではかなり高い目標設定になっていることがわかる。

欧米でのスタックの主流は、図 3 にも示されているように Westinghouse 社・Siemens 社の包囲網を作るが如く、金属インターコネクトとシール材を用いるものとなっている。このため、耐久性もこの二つの材料の開発状況に大きく左右されていると見るのが妥当であろう。金属インターコネクトについてはクロム被毒との関連もあり、比較的多くの情報が公開され、その進捗状況を把握することができる。他方、シール材は最も過酷な役割を担わされているので、その開発は平板形においては極めて重要だと思われるが、あまりその技術的發展度は伝わってこない。

3. 日本における SOFC の開発の流れ

日本では、Westinghouse 社の成功をうけ、いくつかの重要な活動が行われてきた。

3.1. 湿式焼結法による低コスト製造技術の適用

電気化学蒸着法 (EVD) の製造コスト上の欠点は明らかであり、また、国内にはセラミックスの焼結に優れた技術をもつ会社が多かったことから、盛んにドクターブレード法などの湿式製膜法ならびに高温焼結による成形技術の適用がなされた。海外に比し特に優れているのは、ランタンクロマイト系酸化物の焼結技術である。

3.2. 種々のスタック構造の検討

Westinghouse 社が提案した円筒縦縞形を初め、それ以前に検討していた円筒横縞形、平板形など種々のスタック構造についての検討が盛んである。SOFC スタックの製造においては、高温での焼結過程での相互拡散を抑えるとともに、スタック全体の機械的強度を確保し応力集中を避ける構造を採用する必要があるため、それぞれの考え方が色濃く反映してくるものと思われる。

その中でも特徴的なのは、酸化物インターコネクトに対するこだわり (逆に言えば、金属インターコネクト材に対する躊躇) の他に、シール材使用に対する躊躇が際だっている。日本国内においても、欧米と同じように金属インターコネクトとシール材を用いたスタックの開発が行われていたが、熱サイクルに対する耐性が満足すべき結果を得ることができず、三洋電機、富士電機などが撤退をした。その後しばらく、東京ガスが金属インターコネクトとシール材の両者を用いるスタックについて検討していたが、中断した。最近になってようやく日本特殊陶業などがこの形式での 1kW スタックの製造・運転に成功している。

3.3. 小容量システムの開発

日本の開発状況を特徴づけるものとして、システムの検討が弱いということが指摘できる。上述したように SOFC スタックを開発する上での多大な努力をしている一方でどのように SOFC を使ってシステム化するかという視点が弱い。端的に言えば、Westinghouse 社のコンセプトに、みんなでぶら下がっているという構図が描ける。

このような状況を打破したのが、京セラの家庭用 SOFC コージェネシステムである。家庭において SOFC を設置したとしたらどのような容量で効率、値段がどのような範囲であれば成立するかという検討を進める中で、スタックとしての稼働温度、効率などの要件を絞り、開発に当たった。

このようなシステムからの指向は、欧米では極当然のように行われているが、日本では明示的に検討されてこなかった。たとえば、欧州では分散電源といえば天然ガスのパイプラインを使うことを前提にしているが、日本では、欧米と匹敵するパイプライン網はない。従って、都市ガス以外にも、PNG ガス、灯油などが重要な SOFC 用燃料としなければ、分散電源としての価値が半減する。

現在進められている家庭用 SOFC システムの開発は、当初京セラと大阪ガスとの共同開発として行われて、着手してから数年の内に、大阪ガス NEXT21 の実環境化でのテストにこぎ着けている。システムコンセプトから出発した場合の開発テンポの速さが際だっている。平成 19 年からは、新エネルギー財団、平成 21 年度からは NEDO・新エネルギー財団の事業として、家庭用 SOFC の実証研究が行われている。都市ガスの他に、PNG ガス、灯油用システムも同時に実証研究に供されている。

図 4 に京セラ・大阪ガスが最初にテストした 1kW システムの実住環境下での結果を示す。1kW 以下の需要があった場合には、負荷追随し、1kW 以上の時には不足の電力は系統から供給される。図に示されている低負荷での追随性の良さは、SOFC の従来のイメージを全く変えてしまうほどの迫力を示している。筆書がこの機器の製造・運用が、SOFC の開発期を画する画期的な成果であると強調する所以である。確かに、家庭用といえば、スイスの Sulzer が先に提案・テストをしているのであるが、このシステムは熱主電従のコンセプトの下でデザインされ、夏の暖房用温水需要が無い時 (欧州では夏は温水を使わない) には、止めてしまうことを前提にしている。このために起動停止が年 2 回はいるというシステム設計となっている。京セラ・大阪ガス機は、電主であり、夏でも日本では温水を使うことを想定したシステム設計になっており、基本的には常時稼働させ、電気的需要に対し、追随する。

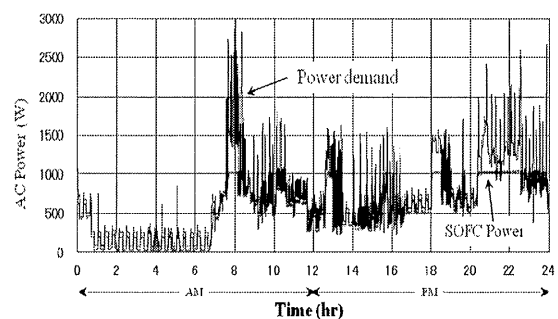


図4. 1kW家庭用SOFCコージェネ機の運用結果

京セラが短期でシステム開発に成功して以来、複数の製造メーカー (TOTO、日本特殊陶業など) が、同じように家庭用 SOFC コージェネシステムの製造・実証研究に参画してきており、開発競争の大きなフロントを形成している。従来ほとんど SOFC のシステム開発に携わる人が少なかったことを思えば、隔世の感がある。

表1に第1世代の代表である Siemens/Westinghouse 社の円筒縦縞形と京セラの筒状平板形を比較している。円筒縦縞形についても、筒状平板形、デルタ形などが試作されているので、形態的には似ていると言えるが、その背景にあるスタックの考え方は大きく異なっていると思われる。まず第一に筒状の中が燃料である Westinghouse 社製に対し京セラセルでは内部が燃料になっている。円筒縦縞形では、内部に空気導入管として挿入するアルミ管が熱交換の役割を果たすので、個々にセルにそれぞれの冷却機構を備えていることになり、多数のセルをモジュール化しても熱管理的には大きな変更無く適用できる構造となっている。このために、円筒の1端を封じている。他方、筒状平板形では、燃料の導入部にシール材を用いているが、出口は開放されており、残燃料はセル上部で燃焼させる。

表1. 中容量定置型 (Westinghouse) と小容量定置型 (京セラ) の比較

	中容量	小容量
開発者	Siemens PGC、(TOTO)	京セラ/大阪ガス
インターコネクト	LaCrO ₃ 系	LaCrO ₃ 系
セル間接続	Ni (燃料中)	Ferritic Alloy (空気中)
空気極	LSM系	LSF系
電解質	YSZ	YSZ
セルデザイン	Cathode-support Tube, Flattened, Delta	Anode-support Flattened
製造法	EVD, プラズマ溶射	湿式焼結法
シール	Sealless, 1端封	低温でSeal剤使用、両端開
熱管理	空気導入アルミ管での熱交換	放熱+空気
稼働温度	900°C	750°C
システム効率	47%	45%

製造法は円筒縦縞が EVD あるいはプラズマスプレーであるのに対し、筒状平板形では湿式焼結法を採用し製造過

程における低コストを見通している。インターコネクト材に両者ともランタンクロマイト系酸化物を用いているが、やはり製造法を異にしている。最も材料で違いが出ているのが、空気極とセル間接続用金属であろう。空気極の違いは稼働温度の違いに由来している。高温型の円筒縦縞形では安定性のランタンマンガンナイト系を用いているのに対し、筒状平板形では、活性の高いランタン鉄系の空気極を用いている。稼働温度が 750°C でも必要な性能が出るために活性な空気極を用いることになるが、YSZ 電解質との反応防止のために希土類添加セリアを挿入するなどして反応性の高さを克服しようとしている。また、セル間接続金属は円筒縦縞形ではニッケルであり、筒状平板形ではステンレス鋼を用いている。どちらも金属なので大きな違いは無いように一見見えるが、材料科学的には大きな違いがある。ニッケルは燃料極雰囲気中では熱力学的に安定であると同時に、酸素も透過させることが出来る。他方、ステンレス鋼は酸化するため酸化物スケールの安定性によって材料としての適用性が決まる。空気中でステンレス鋼を用いてセル間接続を行うというのは、円筒縦縞形からすると大きな挑戦的課題となっている。

表には明示されていないが、システムの適用方法が大きく異なっている。どちらもコージェネを想定しているが、筒状平板形では、負荷追従し、起動停止も行うのに対し、円筒縦縞形では定常運転を想定している。このような違いがあるにも関わらず、システム効率がほぼ同じであるのは驚異的である。第1世代よりも第2世代の方が進んでいる所以である。図5には小容量システムの運用効率を示し、1kW 家庭用コージェネシステムとして SOFC、固体高分子形燃料電池 (POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL: PEFC) およびガスエンジンと比較してある。出典は大阪ガスでの実績値を元にして示している。図6には、改質過程の理論効率も考慮にいった燃料電池ならびに熱機関の効率を比較している。SOFC は、700°C前後での中温度稼働で高い理論効率が期待されるので、1kW という小容量でも高い効率が達成できるとともに、もう少し容量の大きなシステムでは、熱管理が改善されることが期待できさらなる効率アップが期待される。

しかしながら、耐久性に関しては、現在のところ 0.5-1.0%/1000h 程度であり、40,000 時間の寿命が見通せる段階にはきたものの、円筒縦縞形の 0.1%/1000h にはまだ及ばない。冒頭でのべたように第2世代では耐久性が大きな課題となる所以である。

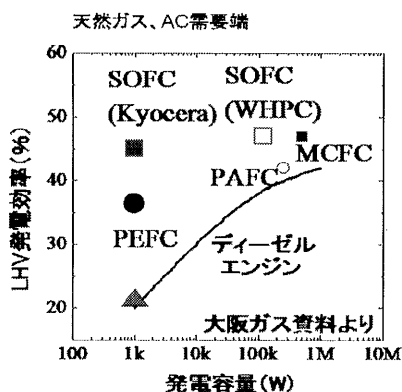


図5. 小容量システムの比較

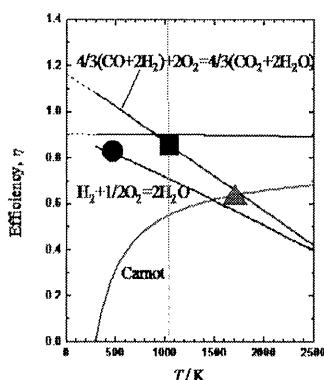


図6. 改質過程の変換効率を考慮した燃料電池の効率

3.4 ハイブリッドシステムの開発

SOFCとガスタービンとのハイブリッドシステムは、お互いの欠点を補い合って高効率を達成しようとする方法である。SOFC側の欠点として、燃料を100%使うことができないことおよび改質過程に排熱を利用しても更に熱が余ることが挙げられる。そのため、残燃料および熱の利用法がシステム上重要となる。他方、ガスタービン側では、燃料を燃焼させ加熱する過程で全くエネルギーを有効に利用できていないことが欠点として挙げられている。但し、SOFCに比し、燃料利用率は100%であるため、SOFCの欠点を補うことが出来る。ハイブリッドシステムでは相補的に働くので、最高効率が達成出来ると期待されている。

WestinghouseがCalifornia大学Irvine校で最初に試験をして以来、実験的検討が途絶えていたが、日本でも三菱重工業が円筒横縞形のスタックを用いてこの試みを行っている。他方で第2世代の効率向上の進展が著しいことから、第1世代のハイブリッドの効率では、第2世代の単独機の効率と同程度となってきたため、どのようなスタックでハイブリッドシステムを構築するかを再検討すべき時期に

きているであろう。単独機だけで見ても容量が大きくなるに従い、開発のテンポが落ちる一方でスタック技術特に熱管理技術が複雑になる傾向がある。

3.5 高耐久性の実現にむけた取り組み

小容量のSOFCシステムの開発が2000年以降急速に進展するに伴い、初期導入に備え耐久性、信頼性の確立が強く意識されるようになった[2-4]。

平成17年より3年計画で実施されたNEDO「信頼性向上に関する研究開発」では、(独)産業技術総合研究所、

(財)電力中央研究所、スタック開発者4社(京セラ(筒状平板形)、三菱重工業(円筒横縞形)、三菱マテリアル(円形平板形)、TOTO(円筒縦縞形))が耐久性・信頼性の確保のために共同してスタック・モジュールの長期試験・起動停止試験などを行い、試験結果の検証を行うとともに、試験後の試料の詳細な検討を行い劣化現象の解明に努めた。産総研が採用した方法は、2次イオン質量分析計(SIMS)を用いた材料間の拡散現象の把握と、不純物の堆積状況の把握であった。主な成果は以下の通りである[5-7]。

- 1) 材料間の拡散状況を把握した。通常、製造時、特に電解質焼結過程が、最も温度が高くなるため、材料間の界面を通じた相互拡散が生じる。特に、低コストが期待できる湿式焼結法では、その相互拡散がEVD法にくらべて大きくなるのが特徴である。また、5000-10000時間程度の稼働条件下では、おおむね拡散は製造時ほど激しくないことが確認された。このことは、Westinghouse社の長期安定性と良く整合する。ただし、いくつかの現象で、拡散が関与すると思われる現象が運転温度で進行することが確認された。具体的には、中間層として用いるセリア中の拡散であり、ニッケルの凝集・合金の酸化に関する拡散現象である。また、拡散の程度は、拡散係数と拡散時間とから評価できるが、従来までに測定された拡散係数の値からは、電解質での拡散はほとんど問題ないこと、空気極では、若干、拡散係数の高いものがあるので、注視する必要があることが認められた。セリア中の拡散では、バルク拡散の値は低いものの、粒界拡散、表面拡散が著しいことが認められる。
- 2) 不純物の堆積状況を24時間運転後試料と5000時間試験後試料とで比較して、どのような元素が存在し、運転に従ってどのように増減するかを調べた。その結果、初期の不純物は大きくスタックに依存することがわかった(図7参照)。用いる原材料中の不純物のほかに製造途中で混入する不純物もあったと思われる。主な不純物は、Na、

Al, Si, K, F, P, S, Cl等である。

その他にいくつかの異常現象も観測されている。

1) 金属インターコネクトを用いた円形平板形では、当初Naと硫黄の汚染がやや多く、その影響が残燃料燃焼域に接している合金での異常酸化として現れた。異常酸化部にNaが濃集している事実は観測されなかったが、不純物としてのNaと硫黄のレベルが高いことから、 Na_2SO_4 などの低融点溶解塩が生成していた可能性は高いと推測した。このことは、セラミックス表面においても同様な汚染があり得ることを示唆しており、要注意現象としてその後注視することにした。 $(\text{Sm},\text{Sr})\text{CoO}_3$ とクロム蒸気との反応による巨大な粒成長(図8)もこのような物質が付着したことにより拡散が促進されたためと考えられる。固体酸化物の材料中では拡散速度が遅く、著しい腐食などが起こらないのが長所の一つであるが、微量の液相が生成して核形成な

り拡散を促進するのが一番避けなければならない材料問題となる。

2) セル本体にクロムを全く使用していない円筒横縞形の空気極と電解質の界面からクロムの濃集が観測され、その蓄積量は性能低下率と極めてよい相関を示すことが明らかになった。通常の耐熱合金はクロミア被膜を生成することで耐熱性を獲得しているが、そのクロミアが空気あるいは空気中の水蒸気と反応して、 $\text{CrO}_3(\text{g})$ 、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ の気相種を発生する。円筒横縞形の長期性能劣化試験の空気導入用配管に用いたステンレス鋼からのクロムの飛散とすれば、発生温度と腐食の状況からこれらの気相種は $10^9\text{--}10^{10}\text{atm}$ 程度の低い蒸気圧であったと思われる(図9)。このように極めて低い、通常では全く無視してさしつかえない濃度の不純物が、数万時間の電極の寿命を決める劣化を引き起こすのに十分であることがわかった。従来の化

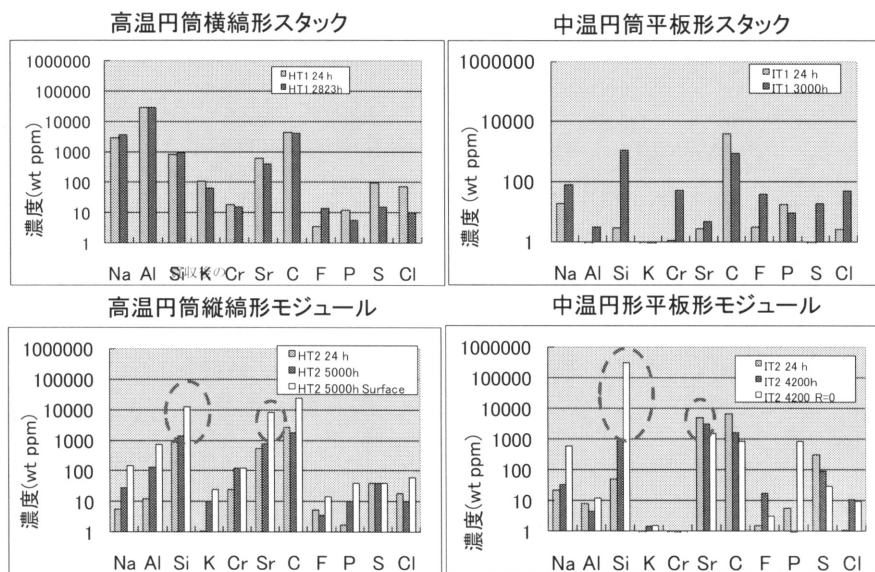


図7. 2次イオン質量分析計で観測された不純物

各スタック毎の24時間運転後のセルおよび5000時間程度運転後のセルについての測定結果を示す。

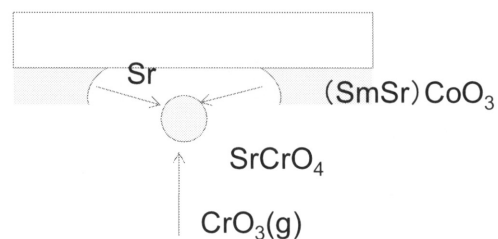
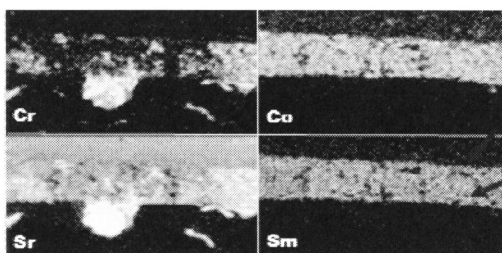


図8. $(\text{Sm},\text{Sr})\text{CoO}_3$ のCrとの反応；

(左) 元素分布図； SrCrO_4 がCr含有蒸気が供給される方向に成長している。

(右) 物質移動と化合物生成； SrCrO_4 の生成にはSrの供給が必要であるが、広い範囲にわたって拡散が促進されている。

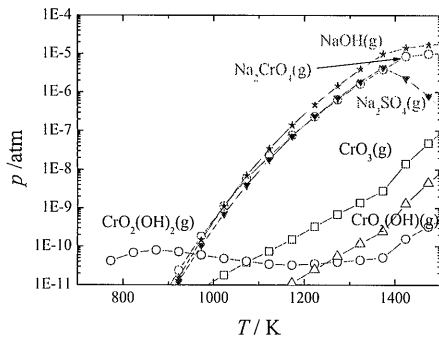


図9. ステンレス鋼上 (NaとSで汚染) のクロム蒸気圧

学とは性質の異なる現象に直面していることになる。但し、このような現象でも、基本的には熱力学的考察によって基本的な特徴を把握できることは同じである。問題は、如何にして低濃度の気相種の熱力学データを正確に把握するかである。現在、主力となっている高温質量分析法で測定できる範囲は自ずから限られており、蒸気圧の高い高温で測定し、熱力学データを導出して計算で低温部まで外挿しているのが現状である。今後の高温化学の大きな課題となろう。

③ 不純物の混入していない水素を燃料に用いた場合でも、燃料極の汚染が認められた。このことは、汚染源がスタック内部あるいは、燃料・空気導入経路上にあることを意味している。特に、Si, P, Sなどの混入を認めるケースが多かった。硫黄の汚染は、同じスタック内では燃料の流路でいうと下流に多く認められた。下流では燃料利用率が高く水蒸気分圧の高いところと見なせることから、熱力学的平衡の観点からも予想されるように、水蒸気分圧が硫黄の吸着・固溶に影響を及ぼしていると判断された。他方、Si, Pなどは3相界面で濃集するケースが多く認められた。従来あまり系統的に研究のされてこなかった不純物である。リンについては、石炭ガス化ガス中に含まれていることから近年米国を中心に本格的にその影響が検討されている。この検討で取り扱われているのが 1ppm 程度であるが、実機の3相界面で認められるのは更に量としては少ないものであるため、クロム被毒同様、分圧がかなり低い状態で輸送されてくるものと推測される。

平成20年度から開始された NEDO Project 「耐久性・信頼性の向上に関する基礎研究」では、更に 40,000 時間での耐久および 250 回の起動停止時での信頼性の見通しを得るために、京都大学・東京大学、東北大学ならびに九州大学の参画を得て、産官学連携の下で劣化機構の解明を行っている。具体的には、上述のような新たに得られた情報

と海外情報も含め、一般的な電極性能劣化機構を構築中であり、物理化学的に要となる現象、性質を明らかにした後、個々の劣化現象に一般的モデルからの視点から、従来の議論では不十分であったところを見直し、より深い理解を目指している。

特に劣化挙動解明のために重要となるセリア中間層中での拡散と反応生成物分布、ニッケル電極のシタリング挙動などの解析をスタック構造、製造手順の異なる複数のスタックを比較しながら行うことによって、第1世代で達成されている高耐久性を第2世代でも実現していくための方策が見え始めている。今後のプロジェクトの進展に大きな期待を寄せられる所以である。

4. 今後の展望

耐久性の観点からみると、シール材の材料科学がどのように今後進展するか、あるいはより稼働温度の低下に伴って、金属(合金)の利用がどのように進展するかが、興味ある観点として浮かび上がってくる。冒頭で述べたように、第1世代の EVD セルは半導体をつくるのと同じ環境下で製造したものであるため、とにかく不純物が少なく、一つ一つの電気化学的活性点がこれ以上できないというほど精巧に作られている。他方、SOFC を価格面で実用化するには、半導体技術から、お茶碗をつくるセラミックスの製造に移行しなければならない。その中でシール材は、材料化学的には過大な要求が課せられている。セラミックスは、焼結した後では、重ねて押してもガス気密性は得られない。固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) と最も大きな相違点である。このため、PEFC では材料は製造しないがシステムを組み立てるベンチャーが乱立できる背景がある。SOFC では、多くのメーカーが材料から自製している。SOFC でベンチャーらしき行動をしているのが Bloom Energy というアメリカのグループである。セル、金属インターコネクットの製造は他社に依存するもののシール技術などアッセンブリー技術で基盤を得ようとする戦略である。但し、その開発規模は全米で最大と言われているので、ベンチャーというイメージからはほど遠い。

この方向ではシール材技術を制するものが勝ち残っていくことになる。日本のスタックではシール材を使うものが少ないので、このあたりの技術の進展の程度を伺いすることはできないが、断熱材などの使用については検討して

いるので、基本的な材料化学的特徴は把握できるものと思われる。図7をみれば一目瞭然で、常にシリカに汚染されているので、シリカの挙動を把握・制御することはシール材を使わなくても行わなければならない課題となる。また、SOFCシステムの全体のコスト低下を図って行く上で、不純物の許容は避けられない課題となるので、このような戦略をもって行う必要がある。

世代論でいうと、金属支持セルが第3世代となり、500-600℃程度の更に低温での稼働を目指している。この分野は日本がやや立ち後れている感がある。セラミックスの製造に長けている日本の開発者にとっては、金属もシール材もあまり手が着かなかつた領域であるが、逆に今後どのようにこの分野での進展に日本が寄与するのかを期待をもって見守りたい。

SOFCがどのように今後使われて行くかという応用の問題については、SOFCが炭化水素系燃料との相性が良いことから、様々な応用が考えられていくと思われる。個人的な観点からは、長年、炭化水素系燃料の直接導入などを夢見て、いくつかの試みを行ってきた。ボタンセルを用いたものでは実現出来るものでも、スタックで行うとなかなか思うようにいかないことがある。これは、電気化学的反応と、通常の化学反応が、あるときは競合的に、あるときには並列的に、また別の時には逐次反応的に進行するのを制御しきれていないことに由来する。この意味で、触媒反応、電気化学的反応などを同時に取り扱う方法論の確立が必要なのかもしれない。触媒では表面しか見ないのに対し、電気化学的には物質の内部でおこる拡散現象にも注意を払っている。共通基盤的な物性値の整備などの共同作業が必要となるであろうか？

日本ではあまり川上の技術を行わない。戦後日本に許された(実質的に勝ち得ることができた)分野が限られているためであろうか？SOFCの応用技術である電解側の技術が欧米と比較して常に遅れてきたという背景を認めざるをえない。たとえば、SOFCと密接な関係のある残燃料を酸素透過ガスを用いて燃焼しCO₂の分離を容易に行う技術の検討が日本では全く進まない。同じように、ここ数年のトピックスとして、水蒸気と二酸化炭素を同時に電解してCO+水素を製造し、Fischer-Tropsch法で炭化水素燃料を作ろうとする技術についても、大きな動きが国内では起きない。日本のエネルギー政策があまりにも水素によってゆがめられてしまっているためか、国内にエネルギーの川上を扱う企業が少ないため、重要な技術課題が抜け落ち

てしまうのか？

SOFCは炭化水素燃料との相性が良い。水素を燃料とした時よりもその相性はよいであろう。発電+排熱利用でのSOFCの実績が確立されればされるほど、将来の2次エネルギーとしての炭化水素燃料の重要性が増してくる。原子力の電力を用いてCO+H₂を製造し、炭化水素燃料を製造することも出来るし、当面の間は大事に使わざるをえない化石燃料(その中でもどちらかというと使いにくい低カロリー燃料)などをCO+H₂にすれば、同じ燃料サイクルに入ってくることになる。温暖化対策としてのCO₂対策が今度どのようになるか見通すのは難しいが、原子力、太陽、風力、化石燃料を大胆に結びつける技術の中心にSOFCあるいは電解システムとしてのSOEC(Solid Oxide Electrolysis Cell)が位置づけられるのはそう遠いことではないであろう。逆にいえば、現在その戦略に沿った線上での技術開発競争に日本は未だ参画していないというのが実情ではないか？

参考文献

1. H. Yokokawa and N. Sakai, pp 219-266, in "Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Application, Vol. 1. Fundamentals and Survey of Systems", ed. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003.
2. NEDO SOFC 発電技術委員会編「SOFCの将来構想に関する提言」平成16年6月
3. NEDO 燃料電池・水素技術開発部編「SOFC技術開発の現状と課題」平成20年2月
4. H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, "Fundamental Mechanism Limiting Solid Oxide Fuel Cell Durability," *J. Power Sources* 182, 400-412(2008).
5. H. Yokokawa et al. *J. Korean Ceramic Society* 47(1), 26-38(2010).
6. H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamaji, H. Kishimoto, Y. P. Xiong, M. E. Brito, "Effect of contamination on the Durability of SOFC Stacks and Modules in Real Operation Condition," Proceedings of 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, B1004, July 2008.
7. Teruhisa Horita, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, YuePing Xiong, Harumi Yokokawa, Yuichi Hori, Itaru Miyachi, "Effects of impurities on the degradation and long-term stability for solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, 193, 194-198 (2009).