

SOFCの耐久性向上のための劣化機構解明

堀田照久・山地克彦・岸本治夫・下之菌太郎・Manuel E. Brito・横川晴美

独立行政法人 産業技術総合研究所

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 産総研つくば中央第5

Improvements of Durability of SOFCs and Degradation Mechanism

Teruhisa HORITA, Katsuhiko YAMAJI, Haruo KISHIMOTO, Taro SHIMONOSONO,

Manuel E. BRITO, Harumi YOKOKAWA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

AIST Central 5, Higashi 1-1-1, Tsukuba 305-8565

Abstract: The degradation and durability of SOFC stacks have been a major concern for commercialization. Many degradation factors should be taken into account for assuring the stability and the durability of cells, stacks and systems. To solve the degradation issues in cell and stack, the national project, “Development of system and elemental technology for SOFCs/ Fundamental research for improvement of durability” has been started in 2008 FY. In this project, the degradation factors were investigated in several cell-stacks and durability was improved after modification of the stacks. The degradation rates so far are about 0.3%/1000h or even better by the modification of materials, cell structures, and stack designs. Here we show a recent progress of stack durability and degradation mechanism. In addition, analyses of the degradation mechanism are shown in relation to the impurity condensation at active sites of electrode. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) technique has been applied to detect the concentration levels of several elements (in the order of ppm level) at active components. Possible degradation mechanisms were suggested based on the observed impurity data.

Keywords: SOFC, 耐久性, 劣化機構, 不純物, SIMS

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cells) の開発において、性能向上はもとより、その耐久性・信頼性の向上は急務の課題である。2011年にJX日鉱日石エネルギーから販売されたエネファーム(SOFCシステム機)では、10年の保証がされている[1]。その後、2012年になって大阪ガス・アイシン精機・京セラ・長府・トヨタのシステム機も販売開始され、長期間の保証がされている[2]。システム機に搭載されている発電スタックも長い時間の保証が担保されて初めて商用システム機の保証期間が設定されていると思われる。商用システム機に搭載されて

いるスタックでは、負荷変動、電流密度変化や運転温度変化など、多少余裕を見て設計されていると思われ、定電流耐久試験とは多少異なる。本稿では、スタック自体の耐久試験をおこない、その電圧劣化挙動をメーカーにて解析した後、産総研で劣化要因分析、劣化機構解明などを行った結果を中心にご紹介する。特に、耐久性・信頼性の向上に向けて、平成20年度よりNEDO技術開発機構の研究開発「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発/基礎的・共通的課題のための研究開発(耐久性・信頼性向上に関する基礎研究)」が開始された[3-6]。このプロジェクトは残り1年弱を残しており、プロジェクトの目標にほぼ達成する見通しを得ている。本稿では、こ

のプロジェクトで産総研が担当している「熱力学的解析」の一部を紹介し、SOFCセル・スタックの劣化機構解明と耐久性向上への貢献、現状などを紹介したいと思います。

2. 目標と研究体制

NEDO技術開発機構の研究開発「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」でのスタック耐久性数値目標は、定電流下での電圧劣化率が10%/4万時間(0.25%/1000時間)の見通しを得ること、及び熱サイクル(起動停止)250回の見通しを得ることである。プロジェクト開始の平成20年当時では、4万時間のスタック耐久性については、不明な点もあり、本プロジェクトの成果が商用機の実現につながったと考えられる。

本プロジェクトは、図1.に示すような研究体制で取り組まれている。SOFCスタック製造会社と産業技術総合研究所(産総研)、電力中央研究所(電中研)が連携し、「スタック高耐久性化技術ワーキンググループ」を構成し、スタックの耐久性向上に向けて必要な研究開発を推進している。スタック信頼性評価として、産総研(京セラ、東京ガス)に外注して耐久試験を実施、2010年からは産総研との共同実施で参画)、TOTO、三菱マテリアル(2010年まで参画)、三菱重工業などが参画し、それぞれの単セル、スタックなどを耐久試験している。「スタック高耐久性化技術ワーキンググループ」会議は、3・4ヶ月ごとに開催されており、産総研が事務局として会を運営している。このワーキンググループ会議では、各スタックメーカーのセル、スタックで起こる劣化現象などを同じテーブルである程度公開し、それに対して異種企業間で討論し、劣化機構を検討するとともに、耐久性向上のための重要な議論をおこなう場となっている。一方、スタックメーカーだけでは解明できない劣化機構、耐久性の向上に関して、大学などのアカデミアを結集し、多面的な角度から劣化現象、劣化機構を解析する「基盤技術コンソーシアム」も結成されている。本コンソーシアムでは、産総研、九州大学、東北大学、京都大学、東京大学、名古屋大学、岐阜大学、電力中央研究所などが参画しており、各機関で得意とする分析手法などを駆使して劣化機構の解明に挑んでいる。スタックメーカーの劣化機構を解明するために、スタックメーカーの劣化したセルを大学で分析することもおこなわれ、劣化メカニズムの解明が進んでいる。

本プロジェクトは、上記のように参画企業、大学、研究機関が多数有り、研究内容も豊富である。本稿では、スタック高耐久性化技術ワーキンググループでの耐久性向上に向けた進捗の紹介を行うと共に、産総研が担当している「熱力学的解析」の手法による構成材料と不純物との反応性、劣化現象、劣化機構解明の紹介をする。

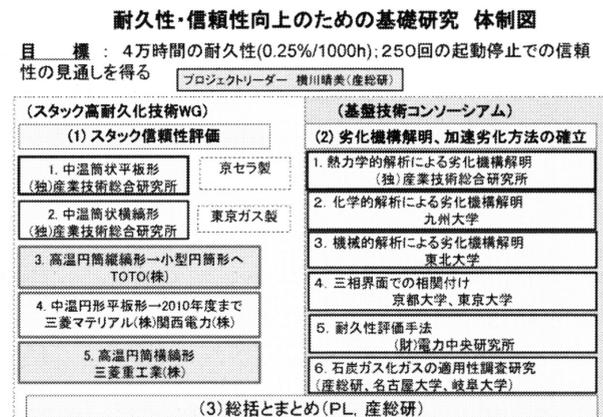


図1. 固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発/基礎的・共通的課題のための研究開発(耐久性・信頼性向上のための基礎研究) 体制図

3. SOFCスタック信頼性・耐久性試験結果と総括

本プロジェクトでは、実用システムに搭載されるスタックを対象として、数100W～数kW程度の発電容量を示すスタックを数千時間(場合によっては1万時間以上)耐久試験した。スタックの運転条件(運転温度、電流密度、運転電圧、燃料改質、燃料利用率など)は、各スタックの標準条件を基準に運転しており、従来の運転結果と改良スタックでの運転結果との比較で、耐久性・信頼性の向上、劣化率などを評価している。耐久試験は定電流下でおこない、その電圧低下を観測した。ある規準となる電位からの低下率を電圧低下率とし、劣化の程度とした(劣化の基準となる時間単位は、1000時間ごとの電圧変化及び試験時間全体とした)。平成23年度までの耐久試験における各スタック平均電圧低下率を表1.に示す。電圧低下率(劣化率)は、0.3%/1000時間以下の水準に達しており、あるスタックでは試験時間内(10000時間程度)で全く劣化を示さないものもある[7]。このプロジェクトが開始された当初は、1%/1000時間以上の劣化率が普通であったので、確実に劣化率の改善が図られている。前述したように、本プロジェクトの目標値は0.25%/1000時間

であるので、一部は達成済みか、ほぼ達成しつつある水準に来ている。また、熱サイクル特性についても検討が行われ、現在プロジェクトに参画しているスタックでは、100回以上の熱サイクルをおこなっても、わずかな劣化しか観測されず、十分な耐久性があるものと考えられる。

表1. 検討されたセル・スタックの形式と電圧劣化率、観測された不純物など

SOFCスタック耐久性の現状(2012年3月まで)			
形式	委託先、(スタック開発メーカー)	一定電流通電下でのスタック電圧低下率、%/1000h	観測された不純物
筒状平板形	京セラ	0.1レベル(単セル) 0.3以下(スタック2000h以降) (熱サイクル:0.42%/120回)	Na, Al, Cr, (空気極) Si, Sr, P (中間層) Si, Sr (電解質)
筒状横溝形	東京ガス(京セラ)	0.3程度 (熱サイクル:0.8%/100回)	Na, Al, Si, Cr (空気極) F, P, Cl (中間層)
円筒縦溝形 -小型円筒形	TOTO	0.38 (単セル) 1.1 (スタック 0-2500h) 小型円筒形 0.3 水準	P, Si (燃料極/電解質) Al, Cr (燃料極)
円形平板形	三菱マテリア -関西電力	0.30 (スタック1300-5000h) (熱サイクル:1.8%/40回)	Cr, S, Si, P (電極中央部) 金属部材の腐食
円筒横溝形	三菱重工業	ほとんど劣化無 (Cr被毒対策セル、 中間層改良セルスタック)	Cr (空気極) Ca等の接触層からの拡散

4. SOFCの劣化要因と劣化機構

ある水準に来たSOFCの耐久性であるが、ここまで来するには、様々な劣化要因を分析し改善を重ねる必要があった。改善点はスタックごとに異なり、耐久性の向上は主としてスタックメーカーの努力の賜物である。微力ながら、産総研では、表1に示すような不純物分析を行うとともに解体分析による微構造解析、界面安定性評価などをメーカーと協力しておこない、劣化機構解明に貢献してきた。

SOFCの劣化要因は、単セルレベルでいくつかの項目が考慮される。さらに単セルを積層したスタック、モジュール、システムでも、異なる次元での劣化要因が考慮される。例えば、SOFCシステムでは、電力需要に追従した負荷変動があり、発電量を制御する必要がある。発電量を増やす際に、燃料流量が増えると同時にスタック出力密度も増えるなどの制御があり、セルでの発熱や物質輸送が変化する。さらに起動停止がある程度予定されており、運転温度からある温度までの低下の際に、構成部材間での熱膨張・収縮ミスマッチ、酸化剤・還元剤ガスとの反応による酸化・還元による部材の変化など、考慮すべき項目は多数ある。これらの劣化要因は、シス

テム設計、スタック構造、構成材料などによって異なり、システム・スタックメーカーで取り組むべき課題である。

産総研では、スタックメーカーで運転された単セル、スタック・モジュールレベルでの耐久性、劣化機構を対象にして劣化要因分析と劣化機構解明を進めた[7-9]。ここでは、単セルレベルでの劣化要因を主として紹介する。図2に示すように、固体電解質を挟んで一方に空気、他方に水素などの燃料を流し、発電をおこなう。この単セルでの劣化要因として考慮されるのは、1) ガス中(燃料あるいは空気)に含まれる不純物の電極活性部での蓄積、2) 材料部材界面での元素拡散、3) 構成材料そのものの劣化、変質、である。これらの劣化機構について、以下に詳細を紹介する。

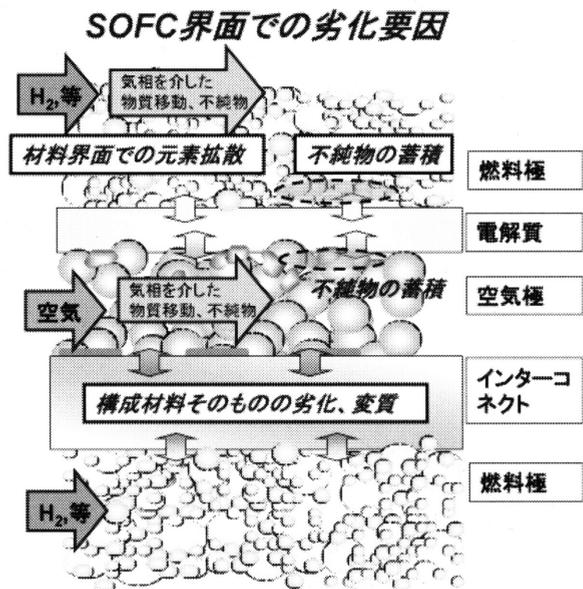


図2. SOFC機能界面での劣化要因

ここでは、不純物の蓄積、材料界面での元素拡散、構成材料そのものの劣化、変質などが主要因である。

4.1. 不純物との反応、蓄積による劣化機構

不純物による劣化は、SOFCの場合比較的問題になりうる。これは、発電ユニットが高温で作動するため、わずかな量の不純物でも化学反応としては起こりうる温度であるからである。ただし、不純物の濃度は一般にはppm以下であり非常にわずかである。したがって反応生成物ができてもごく微量であり、これを検出することは非常に難しい。そこで、産総研では2次イオン質量分析計(SIMS)を適用し、構成部材中あるいは構成材料界面に蓄積している微量不純物の種類と濃度を明らかにした[3, 4, 6, 10]。図3は、SIMSで分析した空気極の不純物濃度であ

る。ラボで耐久試験したスタック及び実証研究システムに搭載された筒状平板形スタックの空気極での各元素の濃度を示している。各元素上の棒グラフが濃度を示しており、縦軸は質量濃度の対数表示である。1000 wt ppmは、0.1wt%に相当し、汎用分析での検出下限である。従って、この棒グラフの1000以下の表示の部分は、SIMSで初めて分析できた濃度であり、通常は検出できないレベルである。5本の棒グラフが各元素の濃度を示している。左から4本の棒グラフ(24時間~8000時間まで)が0.3A/cm²の定電流密度で運転した後の空気極における各元素の濃度である。最も右側にある棒グラフが実証研究に供されたスタックの空気極である。上昇傾向にある元素はNa, Al, Si, Crなどで、これらは、空気供給側から輸送され、蓄積したものと考えられる。特に、実証機においてNaとCrの濃度が極端に大きく、実環境で運転されたものでは、様々な不純物が蓄積しうることが判明した。この実証機は2007年度運転されたもので、その後空気フィルターなどの改良がおこなわれ、耐久性が向上している。これら不純物の供給源であるが、空気中に含まれる不純物が最も考慮すべき供給源である。さらにSOFCシステムでは、機能性セラミックスの構成部材のほかに耐熱性金属(ステンレス系)、ガス配管、電気配線、改質器や熱交換器など、様々な構成部材がある。高温の発電ユニットで使用される部材は、主として耐熱性材料であるが、

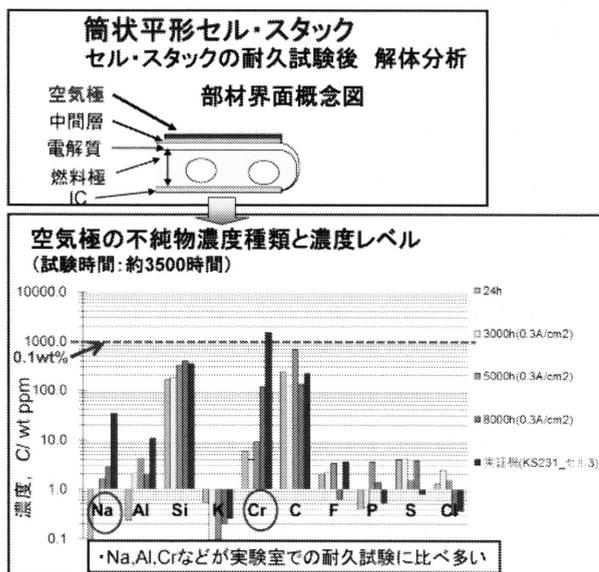


図3. 長期運転後のセル・スタックの空気極で観測された不純物濃度(筒状平板形セル・スタック): 棒グラフの左から4本がラボで24, 3000, 5000, 8000時間稼働。いちばん右の棒が実証機の不純物濃度

数100 °C以上の高温部に接する部分もある。特に発電スタックの近傍では、相当の熱が発生しており、構成部材から発生する不純物も考慮する必要がある。

図4.に、改良実証機での空気極/中間層/電解質界面における不純物元素濃度の深さ方向分析を示す(SIMSのデプスプロファイル)。不純物元素として有意な量で検出されているのはCrである。その量は最大でも10ppm程度である。改良により、図3.で紹介したような1000ppmを超えるCr蓄積はなくなっており、スタックやシステムの改良と不純物源を少なくすることで、大幅な不純物濃度低減が達成できたものと考えられる。耐久性については、このスタックでは、十分低い劣化率を示した。別の劣化要因の一つとして、空気極主成分のSrが中間層を拡散し、電解質でSrZrO₃などの不純物を作る可能性があるが、こちらは後の節で紹介する。

SIMSを適用することで、世界で初めて、実セル・スタック中に含まれている不純物の種類と濃度を明らかにすることができた。この中でNa, Si, Al, Cr, Sなどは、濃度は低いと比較的どのセル・スタックでも検出されている。

改良実証機セルスタック セル上部

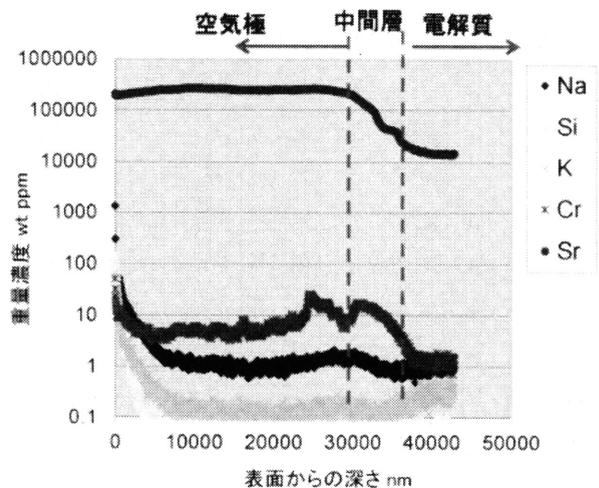


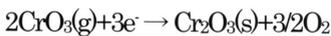
図4. 改良実証機での空気極/中間層/電解質界面における不純物元素濃度の深さ方向分析(SIMSのデプスプロファイル)

4.2. 空気極での不純物による劣化機構説明

実セル・スタックの分析において、空気極に蓄積する傾向のある元素は、上記のような元素であることが判明した。Naの供給源は、空気あるいは構成部材(断熱材)などと推定される。Si, Al, 及びCrの供給源は、構成部材 (Si,

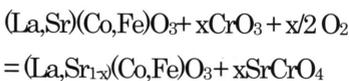
Alは断熱材、Crは金属部など）からと推定される。一方Sの供給源は特定できていないが、空気中の不純物あるいは部材ではないかと考えている（国立環境研究所などで出されているデータベースでは、空気中のSO₂濃度は平均数ppb程度である）。

不純物Crと空気極との化学的、電気化学的な劣化現象について、電極反応機構を考慮して体系化をおこなった[11-15]。図5はその一例である。空気極材料には複合酸化物であるペロブスカイト型酸化物が適用されているが、その物理化学的性質によって空気極反応機構と不純物に対する反応性、劣化現象が異なる。(La,Sr)MnO₃などは従来型の空気極材料で、ガス/(La,Sr)MnO₃/電解質の接する三相界面近傍が電極反応の活性場であり、酸素分子がイオン化されて酸化イオン(O²⁻)となる還元反応が起こる。Cr被毒現象は、この三相界面に集中的にCrが蓄積し、活性場を失活させることで起こる(三相界面直撃型)。Cr蒸気は、金属部材表面の保護酸化皮膜表面からでも発生しており、Cr₂O₃酸化物からの800°CでのCrO₃あるいはCrO₂(OH)₂の蒸気圧は、10⁻⁸atm(10ppb)程度との測定値もある[16]。CrO₃は6価の蒸気であり、この蒸気が電極反応活性場で還元されると、



などの還元反応によってCrは3価となり、固体のCr₂O₃が析出する。この生成は、電極反応活性場を消失させ、劣化を進行させることになる。

一方(La,Sr)(Fe,Co)O₃系材料(図の右側)は、電子-イオンの混合導電体である。電極反応の律速段階は、電極表面での酸素分子イオン化であると言われており、空気/電極の接する2相界面が電極反応場である。各ガスに対する化学的親和性も大きく、構造中のカチオン拡散も速い。そのため、電極表面近傍で次のような反応が進行する。



CrO₃(g)が還元してCr₂O₃が生成する反応も起こりうるが、空気極材料中でのSrの安定度が低く、容易にSrCrO₄を生成すると考えられる。このように、電極の物理化学的特性、電極反応機構の相違がCr被毒に対して異なる挙動をおこし、劣化現象が異なってくる。

図6に、(L,Sr)MnO₃系空気極に対して、Cr不純物の蓄積量をSIMSで特定した例(図6.上)及び、いくつかの条件で測定した蓄積Cr量と性能低下(空気極抵抗増大量)との相関(図6.下)を示す[14,15]。この電極は三相界面直撃型の

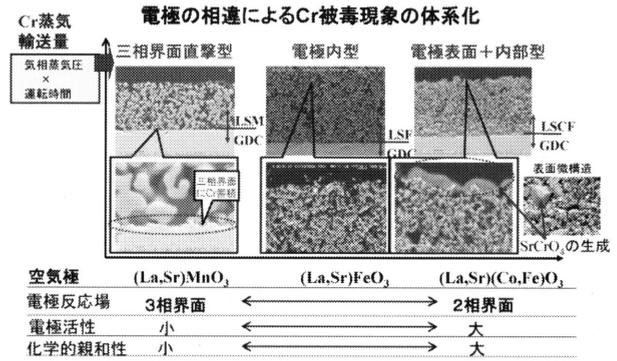


図5. 不純物Crと空気極との化学的、電気化学的な劣化現象の体系化

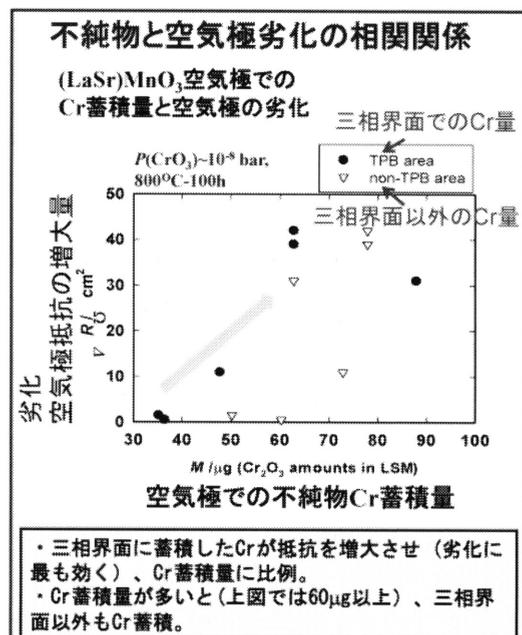
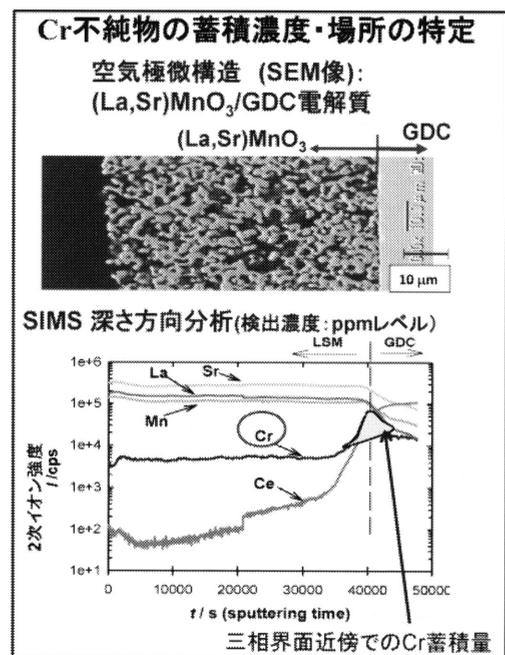


図6. SIMSによるCr不純物の蓄積分布、濃度分析(上)及び三相界面での蓄積傾向と空気極抵抗の相関(下)

Cr被毒劣化を示すことから、三相界面に蓄積しているCr量の増大傾向と抵抗値の増大傾向がよく一致する。あるCr蓄積量を超えると三相界面以外の部分で蓄積したCrも性能低下に影響があることがわかってきた。このようなデータを蓄積することで、実機で測定したCr蓄積量と劣化現象とを相関させ、実用で利用できるデータの構築を検討している。Cr蓄積量と電極性能劣化との相関が明確になれば、許容できるCr量や寿命予測などにも適用できるので、重要なデータである。類似の手法をSO₂被毒に対しても検討しており、SO₂との反応機構、劣化機構などについて、現在検討中である。

そのほかに、燃料極での微量不純物（硫黄やリン成分）とNiとの反応性、酸化物の影響なども解明しており[11]、総合的に不純物とSOFC材料との反応性・反応機構を解明している。

5. 材料界面での拡散による劣化機構解明

SOFCは、異なる機能性セラミックスが積層され、界面でのイオン生成、拡散、電荷移動が重要である。発電中は、600°C以上の高温であり、酸素ポテンシャル勾配、電場などのために、構成元素がイオンとして動きうることがある。最も劣化要因として挙げられているのは、空気極/反応抑制層(中間層)/電解質界面での元素の移動である。特に(La,Sr)(Co,Fe)O₃空気極/(Ce,Gd)O₂中間層/(Y,Zr)O₂電解質界面では、Srの拡散とそれに関連する各部材の安定性を解明することが重要である[7,9,12,13]。(La,Sr)(Co,Fe)O₃系材料と(Y,Zr)O₂材料が燃料電池温度で接すると、La₂Zr₂O₇あるいはSrZrO₃のような反応生成物ができる。この反応生成物は、電気的に絶縁性であり、界面での電気、イオン電導を低下させる。そのため、(Ce,Gd)O₂系の反応抑制層(中間層)を空気極/電解質界面に挟む構造が一般的である。この中間層は、空気極とも電解質とも反応生成物を作らない。理想的にはSrやLaの空気極→電解質への拡散、Zrの電解質→空気極への拡散が抑制されるはずである。しかしながら、実セル・スタックでは、中間層が完全に緻密ではなく、また微構造も多少変化しうるので、空気極材料中のSrの拡散が起こり、SrZrO₃などを中間層/電解質界面で生成することが知られている。そこで、(La,Sr)(Co,Fe)O₃空気極/(Ce,Gd)O₂中間層/(Y,Zr)O₂電解質界面における各元素の拡散性を検討している。図7.は、上記界面の模式図とパルスレーザーデ

ポジッション法(PLD)で作成した界面の微構造、Srの分布図である。(La,Sr)(Co,Fe)O₃空気極と(Y,Zr)O₂の間には、Srの濃度差(化学ポテンシャル差)がついており、これを駆動力としてSrが空気極から電解質中に移動しうる。中間層中において、Srがどのくらい速く動きうるか、SrZrO₃絶縁層がどのくらい速く生成しうるのかを解明することが重要である。そのため、PLDによって図7.下に示すような緻密な(Ce,Gd)O₂中間層をZrO₂基板の上に製膜し(約1ミクロン程度)、その上にさらに空気極を製膜した。1200°Cで168時間アニールを行うと中間層は緻密に製膜されているにもかかわらず、中間層/電解質界面にSrZrO₃が生成した。これは中間層中にあるわずかなクラックや、中間層中のSr粒界拡散などが影響しているものと考えられる。SrZrO₃の生成は、界面でのイオン伝導性を低下させるので、最も抑えなければならない現象の一つである。現在、当グループでは、Srなどの拡散、絶縁層の生成量を温度と通電の効果などを検討している。定量的なデータを取得することでこの機能界面の長期寿命予測などをおこなう基礎データを取得し、劣化診断、寿命予測を行う予定である。スタックメーカーでは、中間層の作成方法などを様々に検討し、SrZrO₃の生成を抑えた微構造を作成することに成功している。

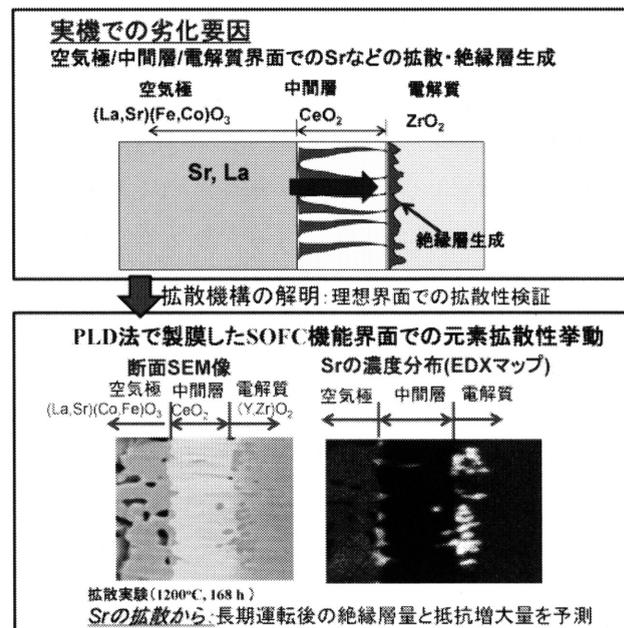


図7. (La,Sr)(Co,Fe)O₃空気極/(Ce,Gd)O₂中間層/(Y,Zr)O₂電解質界面における各元素の拡散性(上図)とその検証のための理想界面での実験(下図)

6. 材料そのものの劣化現象、劣化機構

SOFC構成材料は、セラミックや耐熱性材料である。通常はほとんど性能が変化しない固体であるが、高温で酸素ポテンシャル勾配下、電場の状態で、長時間のうちに元々の性能から明らかに低下する現象がある。例えば、電解質材料では、イオン電導度の低下が観測されている。ZrO₂系電解質は、Zr⁴⁺サイトにY³⁺などの低原子価イオンをドーピングすると、電気的中性条件を保つために結晶構造中のO²⁻が抜けることになり、酸素空孔を生成し、酸化物イオン電導を発現する。Y₂O₃を8 mol%ドーピングしたZrO₂ (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)では、最もイオン伝導度が高くなり、蛍石構造の立方晶系をしている。しかし、長時間運転によって立方晶→正方晶への相変態がおり、イオン電導度が低下する。この相変態は、ZrO₂にドーピングする低原子価イオンによっても多少異なり、Se³⁺のほうがY³⁺よりも相変態が起こりやすいこと、還元雰囲気のほうが起こりやすいことなどがわかってきた[19]。さらに、Ni燃料極支持体上に製膜された薄い電解質では、立方晶→正方晶への相変態が比較的短時間に起こることもわかってきた[9, 20]。これら、電解質の対称性の低下は、イオン電導度の低下としてあらわれ、劣化要因の一つである。電解質材料の相変態に関して、X線回折法では通常検出できないが、ラマン分光法を適用すれば、高感度にその変化をとらえることができる。図8は、ラマン分光スペクトル分析の例である。Niを1mol%固溶させたYSZを水素と空気の雰囲気にとらし、一定時間経過後、断面をラマン分光法で分析したものである。レーザー光を入射ビームとして使用しているため、そのレーザー径は直径1ミクロン程度であり、高い位置分解能で電解質材料の相変態が検出できている。図8左の丸印は、立方晶に起因するピーク、星印が正方晶に起因するピークである。この図(ラマンスペクトル)では、水素側から空気側へと分析しており(下から上のスペクトルへ)、空気側に近い部分のスペクトルが本来の立方晶YSZのスペクトルである。このスペクトルのうち、正方晶に起因するピーク面積(P1)と立方晶に起因するピーク面積(P2)の比をとり電解質の断面にプロットしたのが図8右である。このような分析法によって、電解質の厚さのうち約半分までのところで正方晶の生成が顕著であることが初めて明らかとなった。このような正方晶の生成は、電解質のイオン電導度の低下を招き、ひいては、セル・スタックの長期的な

劣化を引き起こすので、注意が必要である。実機の電解質中においても立方晶→正方晶の相変態現象を観測しており、劣化要因の一つとして考慮されるべき現象である。現在、この要因による劣化が、オーム抵抗増大にどの程度寄与しているかを検討しており、寿命予測の基礎データを集積している。

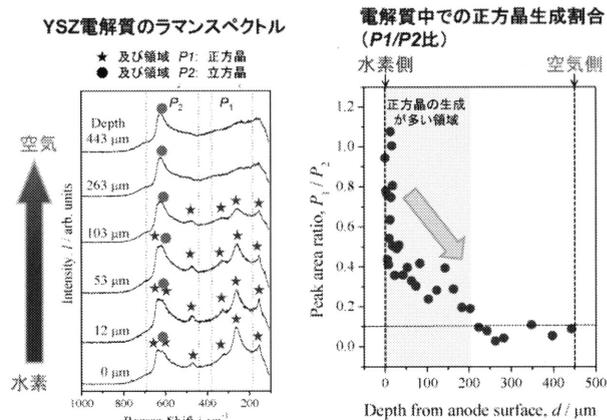


図8. ラマン分光法によるNiドーピングYSZ電解質の相変態後のスペクトル(左)及び断面での正方晶生成割合

まとめ

SOFCスタックの耐久性・信頼性向上に関する研究開発の一部を紹介した。特に、NEDOプロジェクトで行われているスタックの耐久性と産総研が検討している劣化機構解明などを紹介した。劣化率の改善はかなり進んできており、4万時間で電圧劣化率10%以下を見通す段階にきた。また、これらの成果を受けて、家庭用SOFCシステム機も販売された。

産総研では、実セル・スタックに蓄積している不純物分析、解体分析を通して、劣化機構解明に挑んでいる。本稿では、1) 不純物の電極活性部での蓄積量と劣化との相関関係の解明、2) 材料部材界面での元素拡散及び劣化への影響と寿命予測のための基礎データの集積、3) 電解質材料の相変態とその劣化への影響、などを紹介した。これらの劣化機構は、実セル・スタックで観測された現象をもとに検討している内容であり、劣化機構の解明が実セル・スタックの耐久性向上にフィードバックされ、SOFCスタックの信頼性・耐久性向上に貢献すると思われる。信頼性を高めたスタックの開発により、SOFC産業の構築に貢献するものと思われ、ひいては安定な電力源の供給、未来型スマートグリッド、スマートシティの構築にも貢献できると思われる。

参考文献

- 1) JX 日鉱日石エネルギー株式会社ホームページ、
SOFC 型のエネファーム紹介：
<http://www.noe.jx-group.co.jp/lande/product/fuelcell/index.html>
- 2) 大阪ガス株式会社、アイシン精機株式会社、京セラ株式会社、株式会社社長府製作所、トヨタ自動車株式会社のエネファーム紹介ホームページ：エネファームタイプ S のプレスリリース
http://www.osakagas.co.jp/company/press/pr_2012/1196121_5712.html
- 3) 横川晴美、堀田照久、山地克彦、燃料電池, Vol. 8, No.1, p.87-96 (2008)
- 4) H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamaji, H. Kishimoto, Y. P. Xiong, M. E. Brito, Proceedings of 8th European SOFC Forum, CD-ROM version, B1004 (2008)
- 5) 堀田照久、山地克彦、岸本治夫、横川晴美、セラミックス (日本セラミックス協会)、p.267 (2009)
- 6) 堀田照久、山地克彦、岸本治夫、Manuel E. Brito、下之藪太郎、横川晴美、燃料電池、Vol.10, No.1 p.80-89 (2010)
- 7) 横川晴美ほか、NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発 平成 22 年度成果報告シンポジウム要旨集、pp.86 (2011)
- 8) 横川晴美、堀田照久、山地克彦、岸本治夫、Manuel E. Brito、西 美奈、下之藪太郎、趙 度衡、王 芳芳、不純物被毒における要因分析と個別被毒の特徴、第 20 回 SOFC 研究発表会講演要旨集、pp140-143 (2011)
- 9) 堀田照久、西 美奈、下之藪太郎、山地克彦、岸本治夫、Manuel E. Brito、趙 度衡、王 芳芳、横川晴美、熱力学的解析による SOFC の劣化機構解明、第 20 回 SOFC 研究発表会講演要旨集、pp148-153 (2011)
- 10) T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. E. Brito, Y. Xiong, H. Yokokawa, Y. Hori, I. Miyachi, *J. Power Sources*, Vol. 193, 194-198, (2009)
- 11) H. Yokokawa, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Kishimoto, T. Horita *J. Power Sources*, Volume 196, 7070-7075 (2011)
- 12) T. Horita, Y.-P. Xiong, M. Yoshinaga, H. Kishimoto, M. E. Brito, and H. Yokokawa, *Electrochem. Solid-State Letters*, Volume 12, Issue 10, pp. B146 (2009).
- 13) T. Horita, Y.-P. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. E. Brito, and H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 157, Issue 5, pp. B614 (2010)
- 14) T. Horita, D-H. Cho, T. Shimonosono, F. Wang, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. Brito, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, in press
- 15) 趙 度衡、堀田照久、岸本治夫、山地克彦、M.E. Brito、西美奈、下之藪太郎、王 芳芳、横川晴美、 $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.95}MnO_3$ と $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ 空気極の Cr 被毒と Cr 蓄積分布、20 回 SOFC 研究発表会講演要旨集、pp98-101 (2011)
- 16) E. Konyshova, J. Mertens, H. Penkalla, L. Singheiser, K. Hilpert, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B1252 (2007)
- 17) M. Izuki, M. E. Brito, K. Yamaji, H. Kishimoto, D-H. Cho, T. Shimonosono, T. Horita, H. Yokokawa *J. Power Sources*, Vol.196, 7232-7236, (2011)
- 18) 王 芳芳、M.E. Brito、山地克彦、趙 度衡、下之藪太郎、西 美奈、岸本治夫、堀田照久、横川晴美、中間層を介した物質移動の評価、第 20 回 SOFC 研究発表会講演要旨集、pp.94-97 (2011)
- 19) H. Kishimoto, T. Horita, K. Yamaji, M. E. Brito, Y.-P. Xiong, and H. Yokokawa, *J. Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 6, pp. B802-B813 (2010)
- 20) T. Shimonosono, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, in press

謝 辞

本研究開発は、NEDO技術開発機構の「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発/基礎的・共通的課題のための研究開発」で行われたものである。関係各位に感謝いたします。