

# SOFC の化学的耐久性に関する研究：現状と将来展望

佐々木一成

九州大学

(<sup>1</sup>水素エネルギー国際研究センター,<sup>2</sup>工学研究院,  
<sup>3</sup>次世代燃料電池産学連携研究センター,<sup>4</sup>カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)  
819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

## Chemical Durability of SOFCs: Current status and future perspectives

Kazunari SASAKI

Kyushu University

<sup>1</sup>International Research Center for Hydrogen Energy, <sup>2</sup>Faculty of Engineering,

<sup>3</sup>Next-Generation Fuel Cell Research Center,

<sup>4</sup>International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER)

Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395

Chemical degradation of SOFCs has been systematically analyzed for extrinsic cases caused by various impurities and for intrinsic cases caused by interdiffusion associated with transport phenomena as well as by thermal cycling. Degradation phenomena are classified, which can be used to minimize performance degradation of SOFC systems. Future perspectives including academia-industry collaborations are discussed.

Key words: solid oxide fuel cells, degradation, poisoning, academia-industry collaborations

### 1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、発電効率が高く、燃料適応性などに優れた燃料電池として期待されている。2011年10月に、世界で初めて日本で市販が開始され[1]、今後、分散型発電システムとして小型の家庭用・定置用はもちろん、原子力発電を増やせない状況の中で、将来的には、天然ガスや石炭ガスなどの化石エネルギー資源をより高効率に利用できる超高効率火力発電技術[2]としても期待されている。このように、実用化・商用化を視野に技術開発が進む中で、信頼性・耐久性の確保は、最も重要な技術課題の一つとなっている。

当研究グループにおいては、高温作動で多様な燃料種が適用できる SOFC の寿命を左右する化学劣化に焦点をあてて研究を進めている。図 1. に示すような解析・評価を単セルや実セルを対して行っている。本稿においては、化学劣化挙動の解析について、外因性と内因性の劣化現象について概説する。

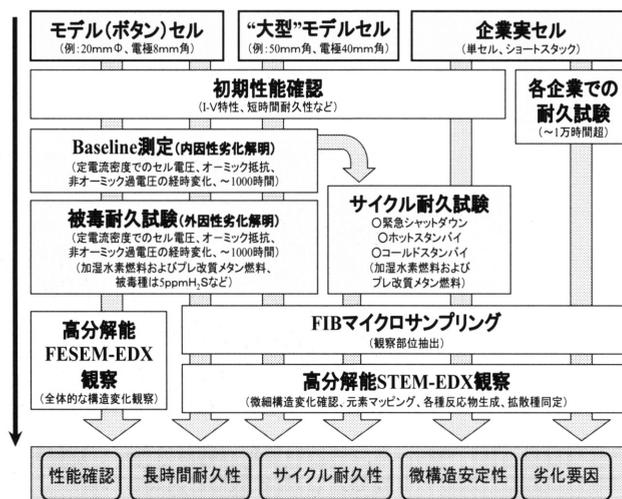


図 1. SOFC 化学的耐久性評価の流れ

### 2. 外因性の化学劣化

燃料適応性を有する SOFC システムでは、その特徴ゆえ、図 2. に示すように多岐にわたる燃料中不純物が電池

セルに混入する可能性も高くなりがちである。また、高温作動であるがゆえに、高蒸気圧の物質種がセル・スタックに流入する危険性も高い。さらに、今後、低コスト化が重要な技術課題になる中で、多岐にわたる構成材料を低コスト・低純度品に置き換える際には、含有不純物成分による長時間耐久性への影響の把握が重要となる[3-14]。

当研究グループにおいては、アノード側を中心に各種不純物による劣化現象の系統的な実測評価・解明に取り

組んできた。図3.に示すように、不純物種によって異なる微構造変化も明らかにし、図4.に示すような、表面吸着現象が支配的な硫黄被毒をはじめ、蓄積型や反応物生成を伴う化学劣化現象を明らかにしてきている[6]。さらに、1000時間スケールでの劣化率の実測データをもとに、許容濃度の算出を進めている。NEDO 事業等がかかげられている劣化率目標は0.25%/1000h (1割/4万時間)以内であることから、劣化率と不純物濃度が比例すると仮定して、0.25%/1000h を確保するための許容不純物濃度を概算することができる。当研究グループにおいて得られた実測データから、この最もシンプルな仮定を用いて得られた許容濃度の値を、表1.に示す。硫黄などでは、1ppm を割る程度であるが、反応性が高いリンやホウ素においてはppb オーダーの値が得られる。今後は、濃度依存性のみならず供給量依存性やシステム内分布も考慮した、よりシステムに近い状況を考慮した許容濃度の検討にも取り組んでいくことが重要である。

またこれまで多くの研究で、典型的なSOFC材料で構成されるモデル(ボタン)セルを用いた不純物被毒現象の評価解析が行われてきたが、実システム開発のためには、企業の実セルを用いた被毒耐久性評価も重要である。企業セルの場合、評価解析に必要な公開データも限定されるので、細かい系統的な評価解析が可能なボタンセルでの評価解析結果と比較することによって、共通的な現象はもちろん、各企業セルの個別の劣化現象の解明にも貢献できると考えられる。

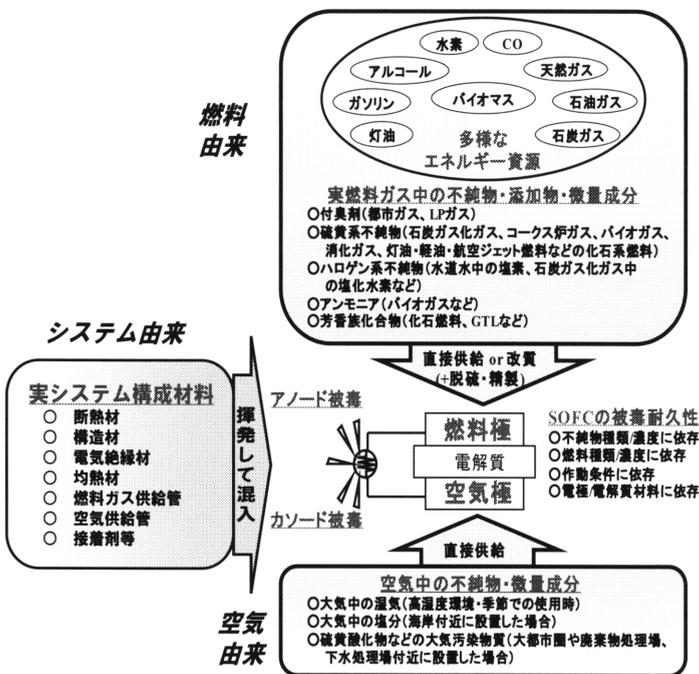


図2. SOFCの主な外因性の不純物劣化要因

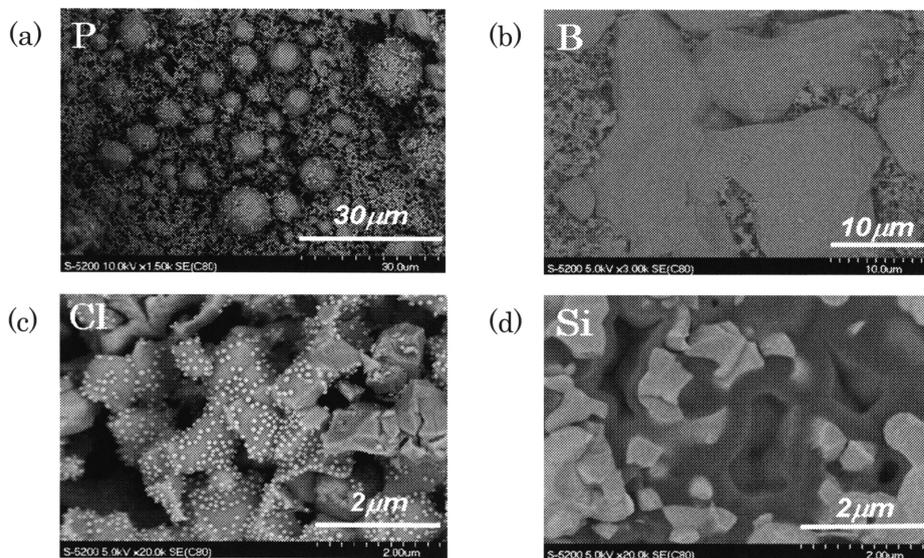


図3. 不純物被毒によるSOFCアノードの構造変化：(a) リン、(b) ホウ素、(c) 塩素、(d) シロキサン [6,11].

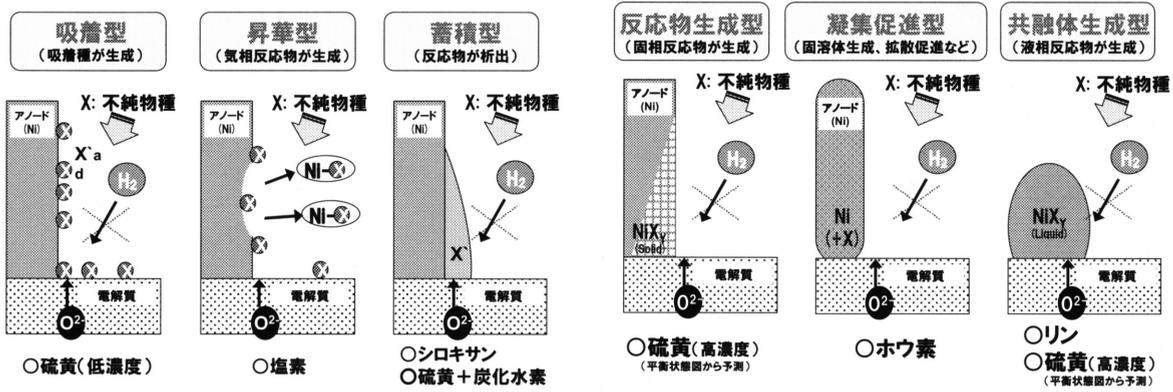


図 4. SOFC アノードの主な外因性の化学劣化メカニズム [6,7].

表 1. SOFC の不純物許容濃度の概算値

(tentative, assuming linear dependence)

Impurities	Impurity concentration threshold and its precondition (0.2 A cm <sup>-2</sup> )	
<b>Sulfur (S)</b> (H <sub>2</sub> S, COS, CH <sub>3</sub> SH)	700 ppb	50%-prereformed CH <sub>4</sub> fuel (S/C = 2.5) at 800°C, provided the reversible voltage loss is excluded
<b>Chlorine (Cl)</b> (Cl <sub>2</sub> , HCl)	400 ppb	3%-humidified H <sub>2</sub> fuel at 800°C
<b>Phosphorus (P)</b>	3 ppb	3%-humidified H <sub>2</sub> fuel at 800°C
	2 ppb	50%-prereformed CH <sub>4</sub> fuel (S/C = 2.5) at 800°C
<b>Boron (B)</b>	5 ppb	3%-humidified H <sub>2</sub> fuel at 800°C
<b>Siloxane (Si)</b> (D5)	2 ppm	3%-humidified H <sub>2</sub> fuel at 800°C for a 1kW SOFC stack having an anode area of 5000 cm <sup>2</sup>
<b>Sulfur (SO<sub>2</sub>)</b>	4ppm	air (dry) for LSM
	0.5ppm	air (dry) for LSCF

### 3. 内因性の化学劣化

セル・スタック外部から混入する不純物などによる外因性の化学劣化は、各種除去手法を駆使することによって低減することが可能である。しかし、隣接している構成部材料から直接、拡散プロセス等で流入する元素種による影響は、長時間の耐久性を確保する上で、重要になってくると考えられる。図 5. に示すように、NEDO-SOFC 事業において、構成元素種の拡散や界面反応物の生成、拡散現象によって引き起こされる相変態など、各種の内因性化学劣化現象も明らかになってきている[15]。このような化学劣化現象の詳細解析においては、着目する部位（構成部材界面など）をピンポイントで切り出して、周辺や背面からの影響を除いて着目部位の元素マッピン

グ等を行うことが不可欠となる。FIB（集束イオンビーム加工法）によるマイクロサンプリングと高分解能 STEM（走査透過電子顕微鏡）観察を組み合わせた手法などが有用である。

さらに、高温作動であるが故に SOFC システムの実運転について考える際には、サイクル耐久性を検討することも不可欠である。特に、熱サイクルについては、(a) 停電や非常時を想定した緊急シャットダウン、(b) 深夜などの低出力運転を想定したホットスタンバイ、(c) 運転停止を想定したコールドスタンバイなどについて、セルの耐久性を評価検討しておくことが不可欠である。当研究グループにおいては、図 6. に示すような温度パターンでサイクル耐久性の実測評価を行っており、特にシャットダウン時の劣化率が大きいことを見出している。

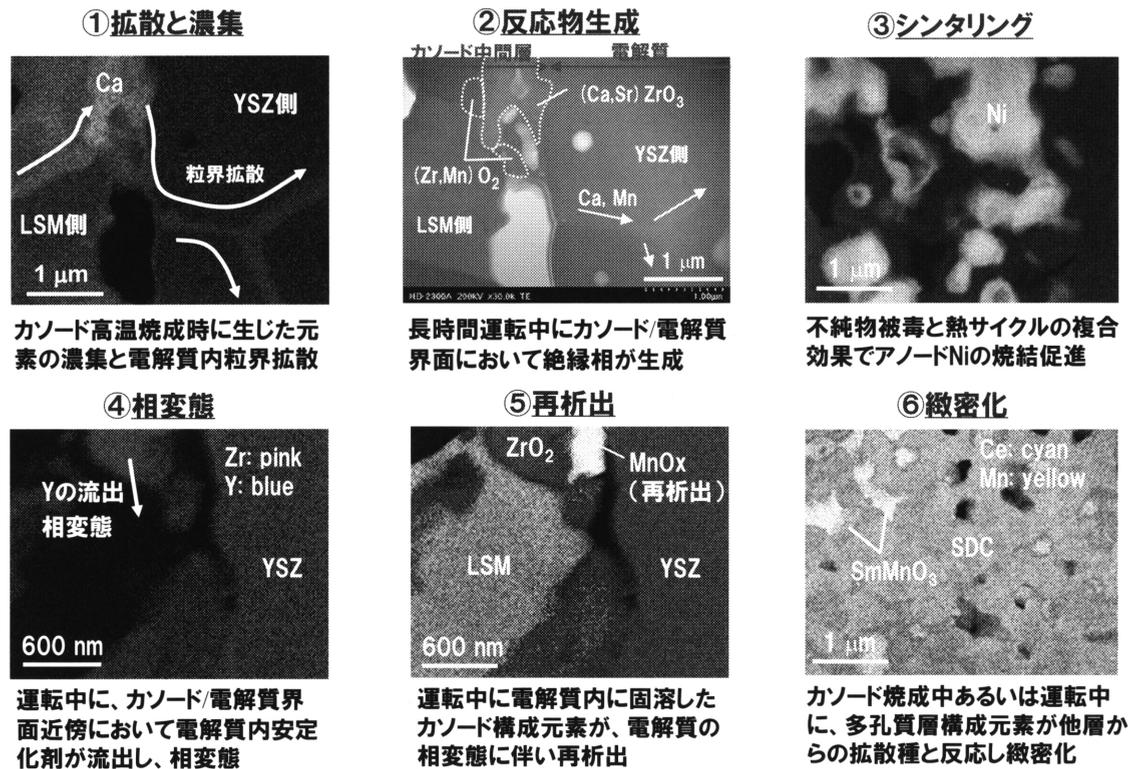


図5. SOFC の主な内因性の化学劣化メカニズム

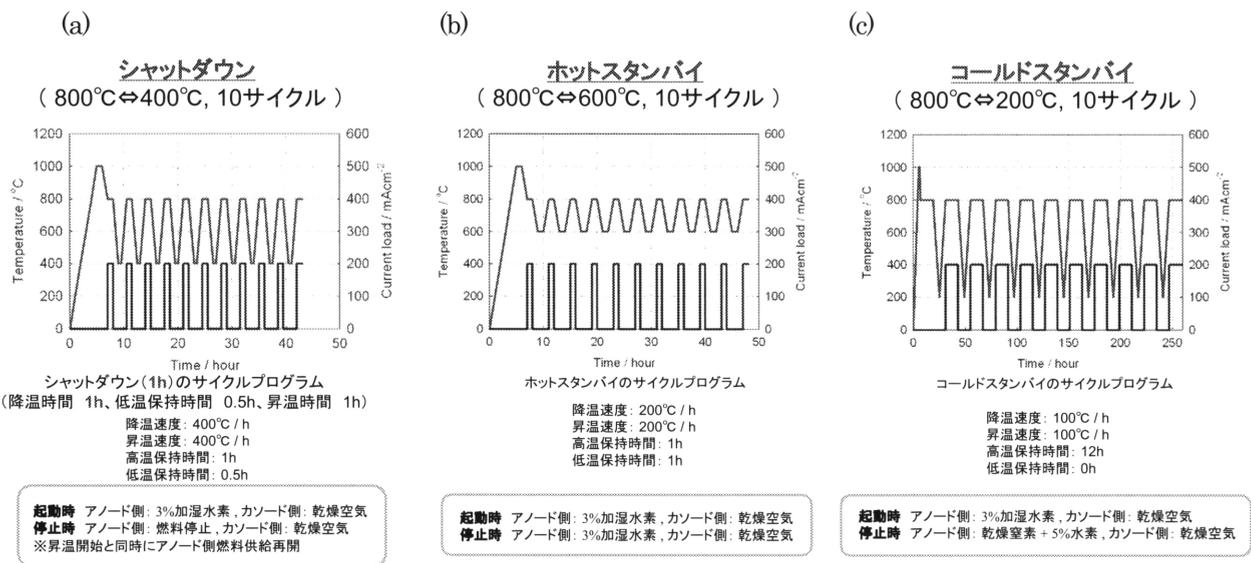


図6. SOFCのサイクル耐久性の評価プロトコル: (a) シャットダウン、(b) ホットスタンバイ、(c) コールドスタンバイ

4. 今後の展望：産学連携の重要性について

SOFCの実用化は、家庭用の700Wシステムから始まったが、今後、発電用、業務用、移動体用、携帯機器用など、開発フェーズの異なる商品開発も順次、重要になってくると考えられる。用途や開発フェーズによって、新規材料創製から、セル開発、耐久性確保、システム技

術開発、トラブル解決など産学連携に求められるものも異なってくる。

SOFCに関する多岐にわたる研究開発や技術支援を行う「集中研」として、2011年6月末に経済産業省イノベーション拠点立地支援事業に九州大学が申請した「次世代燃料電池産学連携施設」が採択された[16]。SOFCに関する産学連携集中研究施設は世界でも例のないもので

ある。SOFC 関連企業と密に連携して、図 7 に示すような SOFC に関するワンストップサポートができる施設として、SOFC の技術開発に貢献できると考える。責任運営組織として「次世代燃料電池産学連携研究センター」を設置し、超高分解能の顕微加工・観察システム、表面高度解析システム、非破壊・可視化システム、薄膜作製システム、長時間耐久試験用ガスインフラなどを完備した最先端研究開発施設として、参画企業の公募も経て 2012 年末ごろから運用を開始する予定である。また、世界の英知を集めて、燃料電池分野のサイエンスを構築していくことも重要である。耐久性・信頼性に関しては、化学的耐久性に関するより深化した評価解析ができる体制を整えることで、化学劣化研究も大幅に加速できると考える。

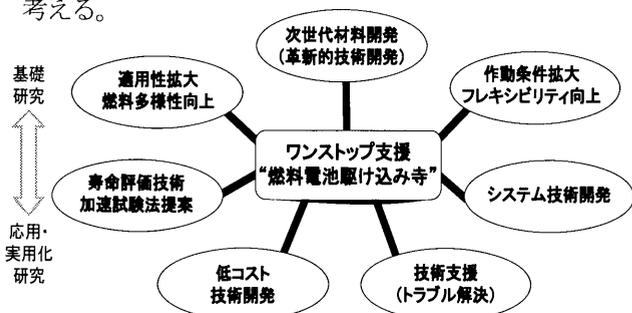


図 7. 次世代燃料電池分野のワンストップ支援体制

## 5. まとめ

SOFC の外因性および内因性の各種化学劣化の主なメカニズムが明らかになりつつある。SOFC の化学劣化現象は、セル・スタック内外からの原因物質による影響を受け、共通的な現象も多い。ただ同時に、実用化を目指す各社ごとに異なる構成材料組成、セル作製条件、セル・スタック形状、作動条件によっても差が現れることが予想され、産学連携による今後の個別対応も欠かせない。データベース化や評価法確立などによって、多岐にわたる劣化挙動の解明と対策提案が今後とも重要と考えられる。

**謝 辞:** 本研究の多くは、NEDO 技術開発機構「固体酸化燃料電池システム要素技術開発事業」の委託を受けて実施されました。有用なコメント等をいただきました産総研・横川晴美先生をはじめ、本 NEDO 事業に関わる皆様方に感謝します。また、経済産業省イノベーション拠点立地支援事業の補助を受けて「次世代燃料電池産学連携研究施設」の設置準備が進められています。関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) JX 日鉱日石エネルギー株式会社プレスリリース (2011 年 9 月 15 日), [http://www.noe.jx-group.co.jp/newsrelease/2011/20110915\\_01\\_0950261.html](http://www.noe.jx-group.co.jp/newsrelease/2011/20110915_01_0950261.html).
- 2) 玄後義, 小林由則, 安藤喜昌, 久留長生, 加幡達雄, 小阪健一郎, *三菱重工技報*, 45 [1], 27 (2008).
- 3) H. Yokokawa, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, *ECS Transactions*, 25 [2], 401 (2009).
- 4) O.A. Marina, L.R. Pederson, C.A. Coyle, E.C. Thomsen, and G.W. Coffey, *ECS Transactions*, 25 [2], 2125 (2009).
- 5) K. Kuramoto, K. Matsuoka, Y. Suzuki, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y.-P. Xiong, T. Horita, M. E. Brito, and H. Yokokawa, *ECS Transactions*, 25 [2], 2149 (2009).
- 6) K. Sasaki, K. Haga, T. Yoshizumi, D. Minematsu, E. Yuki, R.R. Liu, C. Uryu, T. Oshima, T. Ogura, Y. Shiratori, K. Ito, M. Koyama, K. Yokomoto, *J. Power Sources*, 196 [22], 9130 (2011).
- 7) K. Sasaki, K. Susuki, A. Iyoshi, M. Uchimura, N. Imamura, H. Kusaba, Y. Teraoka, H. Fuchino, K. Tsujimoto, Y. Uchida, N. Jingo, *J. Electrochem. Soc.*, 153 [11], A2023 (2006).
- 8) K. Haga, Y. Shiratori, K. Ito, K. Sasaki, *ECS Transactions*, 25 [2], 2031 (2009).
- 9) K. Sasaki, S. Adachi, K. Haga, M. Uchikawa, J. Yamamoto, A. Iyoshi, J. -T. Chou, Y. Shiratori, K. Itoh, *ECS Transactions*, 7 [1], 1675 (2007).
- 10) K. Haga, Y. Shiratori, Y. Nojiri, K. Ito, K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, 157 [11], B1693 (2010).
- 11) K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Ito, K. Sasaki, *Solid State Ionics*, 179 [27-32], 1427 (2008).
- 12) K. Haga, Y. Shiratori, K. Ito, K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, 155 [12], B1233 (2008).
- 13) R. R. Liu, S. H. Kim, Y. Shiratori, T. Oshima, K. Ito, K. Sasaki, *ECS Transaction*, 25 [2], 2859 (2009).
- 14) T. Yoshizumi, C. Uryu, T. Oshima, Y. Shiratori, K. Ito, K. Sasaki, *ECS Transactions*, 35 [1], 1717 (2011).
- 15) 九州大学, NEDO 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, 89 (2011).
- 16) 佐々木一成, 石原達己, 中嶋直敏, 松本広重, 尾上清明, 伊藤衡平, 白鳥祐介, 北原辰巳, 藤ヶ谷剛彦, 小倉鉄平, 林灯, 谷口俊輔, 第 19 回 FCDIC 燃料電池シンポジウム講演予稿集, 燃料電池開発ター, p. 37, 2012.