

「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」
(事後評価)分科会(第1回)
資料5

「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」

事業原簿

【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー部
-----	------------------------------------

- 目 次 -

概要

プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性	I - 1
1.1 NEDO が関与することの意義	I - 1
1.2 実施の効果	I - 7
2. 事業の背景・目的・位置づけ	I - 9
2.1 事業立案時点における背景	I - 9
2.2 SOFC 普及に向けた技術開発課題	I -12
2.3 海外における SOFC 開発動向	I -16
2.4 標準・規格・基準に係る状況	I -22
2.5 事業の目的・位置付け	I -24

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標	II - 1
2. 事業の計画内容	II - 2
2.1 研究開発の内容	II - 2
2.2 研究開発の実施体制	II -10
2.3 研究の運営管理	II -11
2.4 研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性	II -16
3. 情勢変化への対応等	II -16
4. 中間評価結果への対応	II -17
5. 評価に関する事項	II -18

III. 研究開発成果について

1. 基礎的・共通的課題のための研究開発	III-1- 1
1.1 耐久性・信頼性向上のための基礎開発	III-1- 1
1.2 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発	III-1-83

1.2.1 耐久性を改良した低コスト金属インターコネクタ材料の開発	Ⅲ-1-83
1.2.2 セルスタック材料の低コスト化技術開発	Ⅲ-1-87
2. 実用性向上のための技術開発	Ⅲ-2- 1
2.1 運用性向上のための起動停止技術	Ⅲ-2- 1
2.1.1 運用性向上のための起動停止技術（高温円筒縦縞型）	Ⅲ-2- 1
2.1.2 運用性向上のための起動停止技術（中温円形平板型）	Ⅲ-2-10
2.2 超高効率運転のための高圧運転技術	Ⅲ-2-18

IV. 実用化、事業化の見通しについて

1. 実用化、事業化の見通しについて	IV- 1
2. 波及効果	IV- 4

（添付資料）

- ・ イノベーションプログラム基本計画
- ・ プロジェクト基本計画
- ・ 技術戦略マップ（分野別技術ロードマップ）
- ・ 事前評価関連資料（事前評価書、パブリックコメント募集の結果）
- ・ 特許論文リスト

概要

		最終更新日	2013年1月9日
プログラム（又は施策）名	エネルギーイノベーションプログラム		
プロジェクト名	固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発	プロジェクト番号	P08004
担当推進部/担当者	新エネルギー部 担当者氏名 山本将道、町井謙二、堀内賢治（2013年1月現在） （過去の担当者） 細井敬、中原貢、伊藤正紀、深江守、高橋（康）、小林（晋）、横本		
0. 事業の概要	固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、他の発電システムに比べて発電効率が高く、また天然ガス・石炭ガス化ガス等多様な燃料に対応が可能であり、小規模分散型から大規模火力代替システムまで広い適応性を有している。本事業は、SOFCシステムを早期に市場導入するために必要な基礎研究と要素技術開発を実施して、その基盤技術を確立することを目的とする。そのため、実用化・普及に必要な耐久性・信頼性向上、低コスト化等の課題を解決するための基礎的・課題に関する研究開発、およびSOFCシステムの実用性を向上させる要素技術（運用性向上のための起動停止技術、超高効率発電のための高圧運転技術）の開発を行う。		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>(1) 政策上の位置付け</p> <p>我が国が持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及により世界に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組むことが不可欠であるが、エネルギー技術開発には長期期間と大規模投資を必要とするとともに将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的に取り組むことは容易ではない。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方が方向性を共有することで、長期にわたり軸のぶれない取組の実施を可能にすることを目指し、「エネルギーイノベーションプログラム」が制定されている。本事業は、この「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施する。</p> <p>(2) NEDOが関与する意義</p> <p>SOFCシステムの実用化のためには、セルスタックの劣化機構の解明と信頼性・耐久性の向上が不可欠であるが、高温下での物資拡散・反応、構造変化、セラミックスの機械的特性、不純物の影響などを総合的に把握する必要がある。その技術的難易度は極めて高いため、実用化へ向けた課題抽出・試作改善を行う産業界と、劣化機構に関する集学的な解明を行う学術界の緊密な連携が不可欠である。</p> <p>さらに、NEDOが本事業と並行実施している「固体酸化物形燃料電池実証研究」（2007～2010年度）ではSOFCシステムを一般家庭等の実負荷環境下に設置し、普及に向けた技術課題を抽出したが、ここで得られた知見をセルスタック改良に活用する必要がある。また、SOFCシステムの商用化のためには、関連法令などの整備、規格制定、標準化が必要であるが、関連法規の規制緩和（2010年度完了）、SOFCの安全試験法および性能試験法のJIS化及び国際標準化（2010年第1版制定、現在第2版改訂検討中）は、NEDOの関与の元に行われている。</p> <p>上述のように、SOFCシステムの普及には、産学の緊密な連携体制の元に技術的難易度の高い劣化機構解明を行うことが必要なこと、技術開発・実証・制度整備・標準化を一体的に実施する必要があることから、民間企業の活動のみでは十分な成果は見込まれず、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントするNEDOの関与が不可欠である。</p> <p>(3) 実施の効果</p> <p>2009年に（株）富士経済が実施した国内市場規模の予測によると、2025年の市場規模は家庭用SOFCが2,340億円（導入台数60万台）、業務・産業用SOFCが123億円（導入台数2,100台）となっている。</p> <p>平均的な電力需要の一般家庭にSOFCシステムを設置した際のCO₂削減量は約1.3トン/月となる。これに上記した2025年の家庭用SOFCの市場規模を当てはめると、年間78万トンのCO₂削減効果が期待できる。また、電力事業用SOFCであれば、高効率天然ガス火力発電としてのFC/GTハイブリッド発電および高効率石炭火力発電としてのIGFCで約30%のCO₂削減効果が期待できる。</p>		

II. 研究開発マネジメントについて

<p>事業の目標</p>	<p>S O F Cシステムを早期に市場導入するために必要な基礎研究と要素技術開発を実施して、その基盤技術を確立することを目標とする。</p> <p>研究開発項目・テーマとその最終目標（2012年度末）を以下に示す。</p> <p>研究開発項目①「基礎的・共通課題のための研究開発」</p> <p>(a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究 4万時間および起動停止250回の耐久性の見通し。加速劣化試験法の確立。</p> <p>(b) 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発 普及期のセルスタック製造コストとして5万円/kW程度の見通し。</p> <p>研究開発項目②「実用性向上のための技術の確立」</p> <p>(a) 運用性向上のための起動停止技術 4万時間および起動停止250回の耐久性の見通し。</p> <p>(b) 超高効率運転のための高圧運転技術 4万時間の耐久性の見通し。超高効率運転のための高圧運転技術の確立。</p>						
<p>事業の計画内容</p>	<p>主な実施事項</p>	<p>2008fy</p>	<p>2009fy</p>	<p>2010fy</p>	<p>2011fy</p>	<p>2012fy</p>	<p>総額(百万円)</p>
	<p>耐久性・信頼性向上のための基礎研究</p>	<p>1,014</p>	<p>960</p>	<p>496</p>	<p>265</p>	<p>265</p>	<p>3,000</p>
	<p>原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発</p>	<p>181</p>	<p>171</p>	<p>122</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>474</p>
	<p>運用性向上のための起動停止技術</p>	<p>59</p>	<p>69</p>	<p>21</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>149</p>
	<p>超高効率運転のための高圧運転技術開発</p>	<p>114</p>	<p>125</p>	<p>274</p>	<p>337</p>	<p>394</p>	<p>1,244</p>
<p>開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位：百万円)</p> <p>契約種類： ○をつける (委託) 助成() 共同研究(負担率())</p>	<p>会計・勘定</p>	<p>2008fy</p>	<p>2009fy</p>	<p>2010fy</p>	<p>2011fy</p>	<p>2012fy</p>	<p>総額</p>
	<p>一般会計</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p></p>
	<p>特別会計(需給)</p>	<p>1,293</p>	<p>1,140</p>	<p>760</p>	<p>602</p>	<p>605</p>	<p>4,400</p>
	<p>加速予算(加速(補正))</p>	<p>75</p>	<p>185</p>	<p>153</p>	<p>0</p>	<p>54</p>	<p>467</p>
	<p>総予算額</p>	<p>1,368</p>	<p>1,325</p>	<p>913</p>	<p>602</p>	<p>659</p>	<p>4,867</p>
	<p>(委託)</p>	<p>1,195</p>	<p>1,131</p>	<p>618</p>	<p>265</p>	<p>265</p>	<p>3,474</p>
	<p>(助成) : 助成率△/□</p>	<p></p>	<p></p>	<p></p>	<p></p>	<p></p>	<p></p>
	<p>(共同研究) : 負担率1/2</p>	<p>173</p>	<p>194</p>	<p>295</p>	<p>337</p>	<p>394</p>	<p>1,393</p>
<p>開発体制</p>	<p>経産省担当原課</p>	<p>省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギー対策課 燃料電池推進室</p>					
	<p>プロジェクトリーダー</p>	<p>(独) 産業技術総合研究所 横川晴美 招聘研究員</p>					
	<p>委託先</p>	<p>独立行政法人産業技術総合研究所 (共同実施：京セラ、東京ガス) 財団法人電力中央研究所 T O T O株式会社 三菱マテリアル株式会社 関西電力株式会社 三菱重工業株式会社 国立大学法人 東北大学 国立大学法人 東京大学 国立大学法人 名古屋大学 国立大学法人 岐阜大学 国立大学法人 京都大学 国立大学法人 九州大学 日立金属株式会社 共立マテリアル株式会社 AGC セイメケミカル株式会社</p>					
<p>情勢変化への対応</p>	<p>特になし</p>						

評価に関する事項	事前評価	2008年度実施 担当部 燃料電池・水素技術開発部
	中間評価	2010年度 中間評価実施
	事後評価	2012年度 前倒し事後評価実施予定

研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」

(1) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

各SOFCスタックについて、数千時間程度の長期間運転並びに起動停止実験を行い、発電特性と伴に試験後のセルスタックについて、熱力学的解析、化学的解析及び機械的解析により劣化機構の解明とその対策立案に必要なデータの蓄積と評価を進めた。特に電気化学的性能に大きな影響を与える三相界面については、劣化現象と微細構造変化の相関付けを定量的に行うなど、貴重なデータを取得した。

具体的には、不純物蓄積濃度、界面元素移動量などを2次イオン質量分析計(SIMS)で測定して、反応速度論データの取得と相平衡計算、実験により劣化基礎データを集積した。また、SO₂被毒、Cr₂O₃被毒を空気極に対して劣化機構解明を行い、劣化を左右する要因として供給量の他にも発電条件(セリア中間層使用の有無、電流密度、過電圧等)に依存することを見いだした。

固体酸化物形燃料電池の耐久性・信頼性向上のために、熱力学的解析、化学的解析及び機械的解析により、劣化機構の解明、対策立案と効果検証、加速試験方法の確立を目指す。特に電気化学的性能に大きな影響を与える三相界面については、劣化現象と微細構造変化の相関付けを行う。

集束イオン・電子ビーム加工観察装置(FIB-SEM)による三相界面電極構造の変化と劣化との相関検討、透過電子顕微鏡(STEM)による微小領域における化学変化・構造変化の解析、種々の機械的性質の測定と解析を実機セルに適用し、共通的特徴を明らかにする伴に個別スタック毎の特徴を明らかにした。

また、各セルスタックの電圧低下とその劣化因子のパラメータとの関係を明らかにしながら、余寿命評価のための基礎式の構築を図った。

スタックの劣化挙動についての共通的特徴を製造工程との関連で見いだした。最終工程で製膜される電極に劣化が現れることが多いことを明らかにすることによって、これら電極の劣化を大幅に改善することに成功した。抵抗成分の増大効果については個別寄与毎に検討しその寄与を見積もった。特にセリア中間層中に生じるSrZrO₃の3次元的配置をFIB-SEM、STEMで観測することにより伝導度低下を定量的に評価する手段を得た。またYSZ電解質中で生じる立方晶から正方晶に伴う相変態をラマン分光で詳細に検討し、稼働温度、電極過電圧による酸素ポテンシャル分布のシフトがわかれば、伝導度がどの程度低下するかを評価する手段を得た。また機械的信頼性確保のため、稼働状態ならびに起動停止状態におけるセルスタック内での応力分布の解析あるいは変形挙動解析を行い、健全性を確認した。

実機セルで最も懸念される劣化として空気極のクロム被毒があるが、実証研究に供した筒状平板形のセルならびにマイクロガスタービンとのハイブリッド運転を3000時間行った円筒縦縞形セルでは、空気極・電解質界面にクロムは到達していないことを確認し、実機環境下ではクロム被毒による寿命低下は極めて小さいことが確認された。

(2) 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発

(a) 金属インターコネクター材料の開発

インターコネクターの薄膜化及び耐久性向上に関する研究開発を行い、これまでに以下の成果が得られた。

1) 合金組成の改良(耐酸化性の向上)

1次改良材のMn量を増加させることにより、Cr蒸発を低減できるとともに、現状材(ZMG232L)より良好な耐酸化性、接触抵抗(1/2以下)を得ることができた。

2) 表面処理適用による改良(Cr蒸発の抑制)

2次改良材にMnCoスピネルコーティングを適用し、Cr蒸発の大幅な抑制ができた。但し、コーティング膜中へのCrの拡散が観察された。

3) 発電試験評価

コーティングを実施した現状材および2次改良材を用いて、3タイプのセルスタック(平板形、円筒平板形、マイクロチューブ形)にて発電試験を実施し、合金組成の影響の把握。た、Cr蒸発に及ぼす酸化膜の影響を確認し、改良の方向性に関する知見を得た。

4) 通電効果メカニズム

現状材ZMG232Lは、Fe-22Crモデル合金より酸化速度が遅かったが、モデル合金と同様、高電位側より低電位側の酸化膜成長が促進される傾向が見られた。

(b) セルスタック材料の低コスト化技術開発

スタックメーカーと材料メーカーが協力し、スタックコスト5万円/kWの可能性に関する検討及び各種試験を行い、これまでに以下の成果及び見通しを得た。

1) 低コスト化への取組方針の決定

目標コスト(5万円/kW)のスタックを実現するには、材料メーカーでは低価格出発原料の使用と製造工程改善が、スタックメーカーではセル高出力化、歩留向上、工数低減が挙げられた。また、仕様共通化や製造工程の共有化によるコストダウン効果も必要である。

2) 低コスト化材料の開発

固相法と液相法のそれぞれで低コスト化に取組み、材料を試作した。固相法では、主に低価

III. 研究開発成果について

格出発原料と媒体攪拌ミルの使用を検討し、液相法では、主に低価格出発原料と粉碎溶媒の低コスト化を検討した結果、両製法ともに目標コスト達成の見通し、及び各製法で製造工程共通化の見通しが得られた。

課題として、低価格原料に含まれる微量成分の影響を評価して許容値を把握すること、粒度調整粉の高密度化、粉碎工程の改善、仮焼条件の調整（低温度化、時間短縮）が抽出された。

3) スタックメーカーによる材料評価、材料共通仕様化の検討

空気極材料のLSMとLSGMは基礎物性が良好であり、組成及び出発原料の共通化の可能性が示された。SSCはセル評価で初期性能、耐久性ともに良好な結果が得られ、LSM、LSGMとの製造工程共通化を検討している。LSCFでは組成ずれや微細粒子が焼結特性に与える影響が課題として抽出された。

燃料極材料のNi-セリア系は初期性能が良好であり、出発原料の共通仕様化の可能性が見出された。Ni-YSZでは異常粒成長が観察され、微量成分の影響の調査が必要であり、出発原料の見直しを含めた詳細検討が必要である。

研究開発項目②「実用性向上のための技術開発」

(1) 運用性向上のための起動停止技術

(a) 高温円筒縦縞形燃料電池システムの起動停止技術

10kW級のSOFCシステムの性能及び運用性を確保するために、システムへの熱サイクル負荷が大きい起動停止の発電試験及び実証試験を通じて以下の成果が得られた。

1) 運転要因

起動停止条件でのシミュレーションを行い、起動停止時の部材間温度差によるスタック集電部材の剥離現象の可能性を確認した。また、CSSスタック試験により、起動停止時の加熱冷却量とスタックの性能低下の相関を検証するとともに、起動時および停止時のガス温度・流量を段階的に増減させることで、集電部材の剥離応力低減の可能を見出した。

2) 構造要因

フレームで固定したスタック構造により、スタック集電部材の密着が向上し、熱サイクルによる性能低下を大幅に低減することができた。また、モジュールの構成要素である燃料分散構造・空気分散構造・ロッド気密構造・ロッド絶縁構造の要素試験からは、熱サイクルによる性能への劣化影響は少ないことを確認した。

上記の運転要因および構造要因の評価結果からCSS条件での目標達成の見通しを得た。

(b) 中温円形平板形燃料電池システムの起動停止技術

起動停止に伴う電圧低下の要因を抽出し、それらの対策を実施した。各対策の効果は確認できたものの、起動停止試験ではセルの劣化・破損が発生するなど解決すべき課題がある。

1) 電圧低下の要因を抽出

- ・放熱板等の電気抵抗の増加
- ・放熱板上下セルの電圧低下
- ・スタック内温度差拡大等

2) 電圧低下対策を実施し、効果を確認

- ・空気供給系の不具合があり、起動停止による電圧低下率は8.5%/25回
(目標値：1.0%/25回)

3) 緊急停止方法として、都市ガスや水素窒素などを用いずに、電圧低下を抑えて、装置を停止する方法を確立。

(2) 超高効率運転のための高圧運転技術

1) セルスタック要素技術開発

燃料極高酸素分圧暴露時のセルスタック損傷防止のため、インターコネクタ高密度化等の改良を行ったセルスタックを試作、発電試験を実施した。燃料側還元性ガスが停止しても900℃で6時間以上は亀裂発生に至らず、実運用条件ではそれまでに冷却すればよい。改良セルを実証機セルスタックとして製造した。

2) モジュール要素技術開発

高圧運転対応・コンパクト化のために密充填構造のモジュールを計画し、最小単位のカートリッジ発電試験を実施した。発電特性・伝熱特性とも計画通りで、発電室温度を850~950℃としたとき、端部の金属製燃料ヘッダの温度を600℃以下にできることを確認した。密充填構造のモジュールを制作した。

3) 複合発電システム要素技術開発

継続研究で使用したSOFCモジュールとトヨタ自動車製マイクロガスタービン(MGT)を連携したシステム試験として、起動・定常運転・緊急停止を実施した。保護動作は正常に働き、SOFC・MGTを損傷することなく安全に運転停止可能であることを確認した。実証機システムの設計・製作を終え、運転試験を行う予定である。

	投稿論文	159件
	特許	「出願済」56件 (うち国際出願0件)
	その他の外部発表	「研究発表、講演」752件、「展示会への出展」4件
IV. 実用化、事業化の見通しについて	<p>本事業及び「固体酸化物形燃料電池実証研究」の研究成果により、SOFCシステムの技術的信頼性が向上し、2011年10月にJX日鉱日石エネルギー(株)が、2012年4月に大阪ガス(株)が、家庭用SOFCコジェネレーションシステムの一般発売を開始した。但し、本格普及には、さらなる信頼性の向上及び低コスト化が必要である。</p> <p>SOFC-MGTハイブリッドシステムについては、本事業での実証機検証を経て、2013年度からの実用化を見込んでいる。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	2008年3月 作成
	変更履歴	2009年3月 改訂 (研究項目名称の変更) 2011年3月 改定 (研究項目の一部前倒し終了及び中止)

プロジェクト用語集

用語	説明
圧力容器	円筒形セルを加圧状態にする容器。
カートリッジ	円筒形セルを集合させて燃料/空気の供給/集電を行う最小ユニット。
カレントインターラプター法	電池の発電状態から高速電流遮断器を用いて負荷を遮断し、測定電圧の時間応答特性により電気抵抗成分と物質移動抵抗成分に分離する方法。
界面抵抗	燃料電池構成材料間で生じる抵抗。
ガス焼成炉	高温の燃焼ガスを利用して電池材料を焼成するための設備。
起動バーナ	モジュールの昇降温時に使用し、燃焼ガスを供給する燃焼器。
共焼結	電極や電解質など構成部材の前駆体を同時に焼成（焼結）すること。
凝縮器	発電運転中に発生する燃料ガス中の水分を除去し、燃料再循環ガス中の水分を調整するための熱交換器。
金属管板	円筒形セルを吊り下げ支持する板材。
空気ブロフ	電池への空気および燃焼室への燃焼用空気を送風するためのブロフ。
空気予熱器	電池に供給する空気を高温の排ガスとの熱交換により予熱するための熱交換器。
グリーン	焼成前の構成材料の前駆体、造孔材、バインダーなどが混合された状態のもの。
シール性	電池性能に要求される緻密性を評価する指標。
支持膜式セル	電極または支持体の基板上に電解質が薄膜状に構成されるセル。逆に電解質が厚膜で自ら構造体になるものを自立膜式セルと呼ぶ。
焼成炉	電池材料の粉末または成形品を高温で焼成するための電池製造設備。
出力密度	単位面積辺りの出力。SOFCの性能を示すパラメータとして活用。
純水気化器	純水を水蒸気に変える装置。
水蒸気/炭素比（S/C比）	反応ガス中の水蒸気と炭素のモル比。
スラリーコート	構成材料の前駆体スラリーを塗布すること。スラリーの溶液中に浸漬するディップコート法やスクリーン印刷法などが含まれる。
接合強度	円筒形セルと異材を接合させた時の強度の指標。
セル	燃料電池の最小単位。TOTOの湿式円筒形SOFCの場合は空気極支持管、空気極、電解質、燃料極から構成される。
セルサポートフォイル	合金薄板からなり、接合シール材により単セル単部と接合され、マニホールドに組み込まれる。単セルがマニホールド内に強固に固定されるのを防ぎ、合金と単セルの熱膨張率の違いに基づき発生する応力を（自身の変形により）緩和する。

用語	説明
脱硫器	燃料ガスとして使用する都市ガスに付臭材として含有している硫黄分は燃料電極の触媒毒となるため、硫黄分を除去する装置。
炭素析出	反応ガス中の炭素化合物の分解によって固体の炭素が系統内にたい積する現象。
電圧低下率	発電時間に対するセル電圧の低下の割合。
電気式燃料予熱器	モジュール入口の燃料ガスを補助的に電気ヒータで予熱するための熱交換器。
ドレンポット	発電時に発生するドレンを回収する容器。
内部改質	セルモジュール内で自己の発熱を利用して原燃料の改質を行うこと。
熱自立	発電システムの運転に適した温度の状態を、発電部分等からの発熱で維持でき、外部からの加熱が必要でない状態をいう。本プロジェクトではモジュールだけでなく燃料発生部である水蒸気改質部を組み合わせた構成での熱自立性の評価を行った。
燃焼式燃料予熱器	電池入口温度を燃焼ガスにより調整するための熱交換器。
燃料再循環ブロウ	燃料ガスを再循環し、電池に燃料ガスを供給するためのブロウ。
燃料利用率	供給燃料の内、燃料電池内で消費される燃料の割合。
燃料予熱器	電池に供給する燃料ガスを電池からの燃料系排ガスとの熱交換により予熱するための熱交換器。
パラメータ設計	複数のパラメータをもとにパラツキを低減させる条件を見出し、更に最適化を行う手法。
バンドル	セルを数本から十数本を接続し一体化したもの。モジュールを構成するための基本単位となる。現状のTOTO製湿式円筒形SOFCの場合は2並列×6直列構造となっている。
モジュール	発電システムにおける発電容量に合わせて複数のバンドルまたはセルスタックを接続したもの。
連続焼成炉	搬出・搬入ラックと連続焼成炉から構成され、被熱物は搬出ラックから連続焼成炉へ自動で搬出され、さらに焼成された被熱物は自動で搬入ラックに保管される設備。
DSS	Daily Startup and Shutdown。
EPMA	電子プローブマイクロアナライザ。
LSCF	(La,Sr)(Co,Fe)O ₃ 。ペロブスカイト型複合酸化物。
LSCO	(La,Sr)CoO ₃ 。ペロブスカイト型複合酸化物。
LSM	(La,Sr)MnO ₃ 。ペロブスカイト型複合酸化物。
OCV	Open Circuit Voltage。開回路電圧。
SDC	(Sm,Ce)O ₂ 。サマリア添加セリア。 (サマリア：酸化サマリウム、セリア：酸化セリウム)
SEM	走査型電子顕微鏡。
SOFC発電室	SOFC本体を収納するための容器。
YSZ	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ 。イットリア安定化ジルコニア。 (イットリア：酸化イットリウム、ジルコニア：酸化ジルコニウム)

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDOが関与することの意義

(1) エネルギー政策上の位置付け

資源に乏しい我が国が将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となることを目指し、「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」(添付資料1-1)が2008年4月に制定された。「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」(以下、本事業という。)は、その「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施している。

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO₂)・交通量の多い都市部等における地域環境問題(NO_x、PM等)の解決のためには、国全体として省エネルギーを推進するとともに、新エネルギー技術の開発、コスト削減及び利便性・性能の向上に積極的に取り組むことが極めて重要である。燃料電池は、上記の目的達成に向けたキーテクノロジーとして、その実用化への期待が高い。

「新・国家エネルギー戦略」(経済産業省、2006年5月)では、新エネルギーイノベーション計画として燃料電池を新たなエネルギー経済を支える基幹技術と位置づけて戦略的・重点的に技術開発や実証を推進するとしている。また、総合資源確保戦略として石炭ガス化燃料電池複合発電の開発・普及を図るとしている。

「Cool Earth-エネルギー革新技術計画」(経済産業省、2008年3月)では、世界全体の温室効果ガス排出量を2050年までに半減するという目標の下、CO₂排出量の大幅削減を可能とする21の革新技術が選定されているが、図I-1.1-1に示すように民生部門で定置用燃料電池が、運輸部門で燃料電池自動車を選定されている。また、発電・送電部門においても、高効率天然ガス火力発電としての燃料電池-ガスタービンハイブリッド発電(FC/GTハイブリッド発電)、高効率石炭火力発電としての石炭ガス化燃料電池複合発電(IGFC)によるCO₂削減が記載されている。

「環境エネルギー技術革新計画」(内閣府、2008年5月)では、低炭素社会実現に向けた我が国の技術戦略において定置用燃料電池および燃料電池自動車を開発の必要な技術として位置付けている。

「低炭素社会づくり行動計画」(2008年7月)では、定置用燃料電池について2020~2030年頃にコスト40万円/kW、耐久性9万時間まで向上させ本格普及を目指すとしている。

「エネルギー基本計画」(経済産業省、2010年6月)では、エネルギー源のベストミックスを確保するためには燃料電池の技術開発の促進と内外への普及拡大によって天然ガスシフトを推進すべきであること、燃料電池の普及に向けた最大の課題であるコストの低減に

向けて基礎的な部分も含めた技術開発を推進するとしている。

「新成長戦略」(内閣府、2010年6月)では、燃料電池分野において日本が技術的優位性を有しており、戦略的な国際標準化を進めるとしている。

「日本再生戦略」(国家戦略室 2012年7月)では、燃料電池自動車などの次世代自動車について世界市場を獲得するため、他国を圧倒する性能・品質を実現し、世界的な潜在市場の掘り起こしを図るとしている。また、家庭用燃料電池の普及促進を図ると共に、燃料電池の低コスト化及び耐久性・信頼性向上を図るための技術開発を推進することとしている。

このように、「燃料電池」は継続して政策上の重要な技術分野となっている。



出典: 経済産業省「Cool Earth—エネルギー革新技術計画」

図 I-1. 1-1 重点的に取り組むべきエネルギー革新技術

(2) 研究開発政策上の位置付け

経済産業省は、政策を踏まえて、全ての研究開発プロジェクトを7つの「イノベーションプログラム」の下で体系的に推進しているが、前記したように、本事業はそのうちの一つ「エネルギーイノベーションプログラム」に含まれている。

我が国が持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及により世界に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組むことが不可欠であるが、エネルギー技術開発には長期期間と大規模投資を必要とするとともに将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的に取り組むことは容易ではない。「エネルギーイノベーションプログラム」は、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方が方向性を共有し、長期にわたり軸のぶれない取組の実施を可能にすることを目指して制定されており、下記する5つの柱で構成されている。

- ① 総合エネルギー効率の向上
- ② 運輸部門の燃料多様化
- ③ 新エネルギー等の開発・導入促進
- ④ 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保
- ⑤ 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

本事業で開発対象としている固体酸化物形燃料電池（SOFC）は各種燃料電池の中で発電効率が最も高く、電池自体で燃料の内部改質が可能で天然ガス・石炭ガス化ガス等の多様な燃料に対応可能、高温排ガスを利用してのガスタービン等との複合発電システムの構築が可能である等の特長を有し、1kW級の家庭用システムから数100MW級の発電事業用プラントまで幅広い用途での実用化・普及が期待されている。しかしながら、ガスエンジンやガスタービン、日本が世界に先駆けて商品化した固体高分子形燃料電池（PEFC）の家庭用システム（エネファーム）等の競合技術と比べると、SOFCの現状技術レベルは性能面で同等以上のものが得られているものの、耐久性・信頼性、コスト、利便性に関しては市場要求とのギャップが大きい。とりわけ、早期の市場エントリーに向けては耐久性・信頼性の向上が重要であり、そのためにはSOFC内部における反応・劣化・物質輸送の現象とメカニズムを根本的に理解し、その知見を産学が共有して劣化対策の検討を進める必要があり、この取り組みを本事業において進めている。

以上のことから、本事業は、新エネルギー分野でのイノベーションを促進する高効率かつ低コストを目指した先進的技術開発（上記③に該当）および化石燃料の有効かつクリーンな利用（上記⑤に該当）の施策として、エネルギーイノベーションプログラムの目標達成に寄与するものである。

(3) NEDOの関与の必要性

燃料電池の普及には技術開発だけでなく、技術実証、制度の整備（規制見直し）および標準化が必要であり、図 I-1. 1-2 に示すように、NEDOはこれらを一体的に実施している。SOFC に関しては、表 I-1. 1-1 に示すように、本事業と並行して「固体酸化物形燃料電池実証研究」（2008～2010年度）および「水素社会構築共通基盤整備事業」（2005～2009年度）を推進してきている。

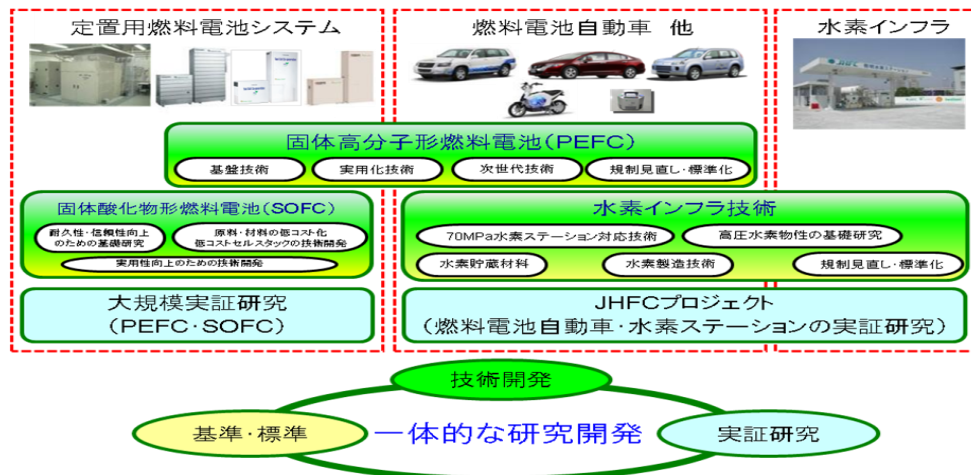
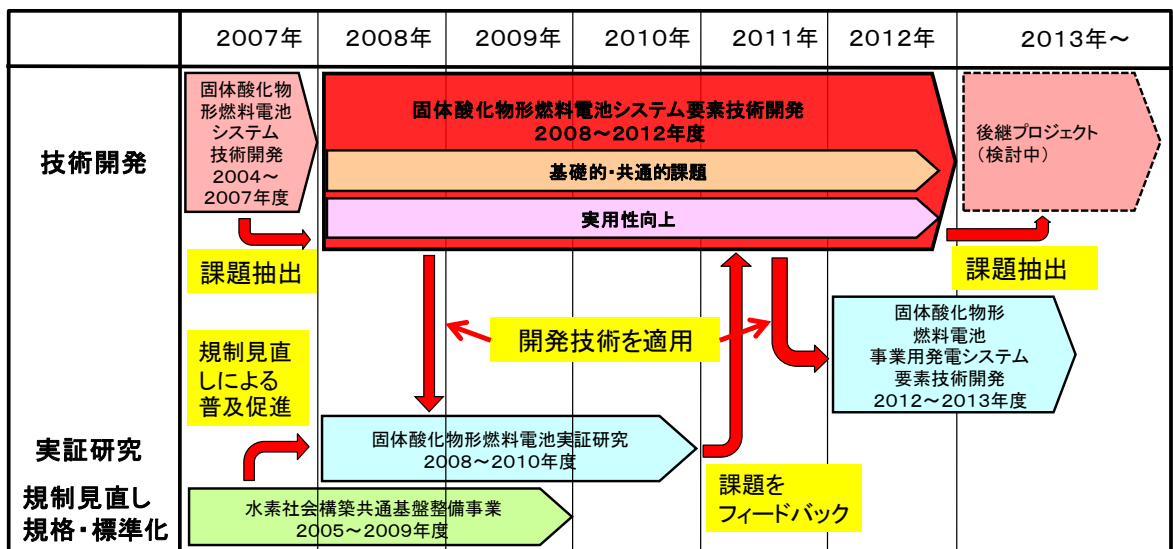


図 I-1. 1-2 NEDOにおける燃料電池・水素技術開発の概要

表 I-1. 1-1 NEDOプロジェクトの年度展開



「固体酸化物形燃料電池実証研究」では、図 I-1. 1-3 に示す研究体制スキームで SOFC システムを一般家庭等の実負荷環境下に設置し、取得された各種運転データについて評価・分析を行い、普及に向けた技術課題を抽出した。本実証研究では 4 年間（2007～2010 年度）で 0.7 kW～8 kW 級のシステム 233 台が運転された。本実証研究において抽出された技術課題のうち、セルスタックの耐久性に係る課題については本事業にフィードバックされ、早期解決に導いていく取り組みが為されている。

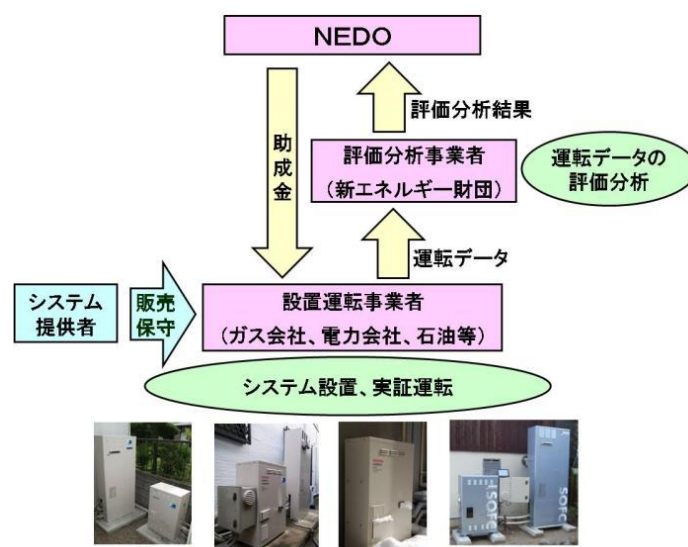


図 I-1. 1-3 「固体酸化物形燃料電池実証研究」の研究体制スキーム

一方、「水素社会構築共通基盤整備事業」では、定置用燃料電池システム（PEFC、SOFC）に係る規制の再点検に必要な技術開発、データ収集・提供等を行ってきた。これらの成果に基づいて SOFC システムに関しては以下に示す 7 項目の規制が見直しされている。

- ① 常時監視の不要化（電気事業法、2006年3月）
- ② 不活性ガス置換義務の省略（電気事業法、2007年9月）
- ③ 一般用電気工作物化（電気事業法、2007年9月）
- ④ 設置届出義務の不要化（消防法、2010年3月）
- ⑤ 設置保有距離の省略（消防法、2010年3月）
- ⑥ 逆火防止装置の省略（消防法、2010年3月）
- ⑦ 加圧防止装置の省略（電事法、2011年9月）

また、「水素社会構築共通基盤整備事業」では、国際競争力を確保する観点から、日本電機工業会（JEMA）「燃料電池国際標準化委員会」の下に「試験法調査WG」が設立され、PEFCを参考に、SOFCの安全試験法および性能試験法の国際標準化に向けた検討を行い、2009年度末に国際標準との整合化原案がとりまとめられ、2010年度中に国際標準の第1版が発行された。現在は、その改訂作業を継続している（詳細は2.4を参照のこと）。

さらに、SOFCシステムの実用化のためには、セルスタックの劣化機構の解明と信頼性・耐久性の向上が不可欠であるが、高温下での物資拡散・反応、構造変化、セラミックスの

機械的特性、不純物の影響などを総合的に把握する必要がある。その技術的難易度は極めて高いため、実用化へ向けた課題抽出・試作改善を行う産業界と、劣化機構に関する集学的な解明を行う学术界の緊密な連携が不可欠である。

上述のように、SOFCシステムの普及には、技術開発・実証・制度整備・標準化を一体的に実施する必要があること、技術的難易度の高い劣化機構解明を産学の緊密な連携体制の構築・運営が必要なことから、民間企業の活動のみでは十分な成果は見込まれず、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントするNEDOの関与が不可欠である。以上のように、燃料電池の普及には複数の関係する研究開発、技術実証、規格化・標準化を連携・整合して進める必要があり、民間企業の活動のみでは十分な研究開発が見込まれないことから、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントするNEDOの関与が不可欠である。

1. 2 実施の効果

(1) 経済効果

2009年に(株)富士経済が実施した国内市場規模の予測を家庭用SOFCについて図I-1. 2-1に、業務・産業用SOFCについて図I-1. 2-2に示す。市場は2015年頃から立ち上がり、2020～2025年に普及が拡大すると予測されている。2025年の市場規模は家庭用SOFCが2,340億円(導入台数60万台)、業務・産業用SOFCが123億円(導入台数2100台)と予測されている。

なお、上記した業務・産業用SOFCの市場規模には電力事業用SOFCは含まれていない。電力事業用SOFCの場合、1基の出力規模として天然ガス焼きSOFC-ガスタービン-蒸気タービン複合発電システムが数百MW級、石炭ガス化炉-SOFC-ガスタービン-蒸気タービン複合発電システムが数十MW級と想定され、商用化された場合の市場規模は相当に大きくなるものと推測される。

以上のように、SOFCの市場規模は家庭用と業務・産業用を合わせて2025年で約2,500億円となっており、その経済効果への期待は大きい。

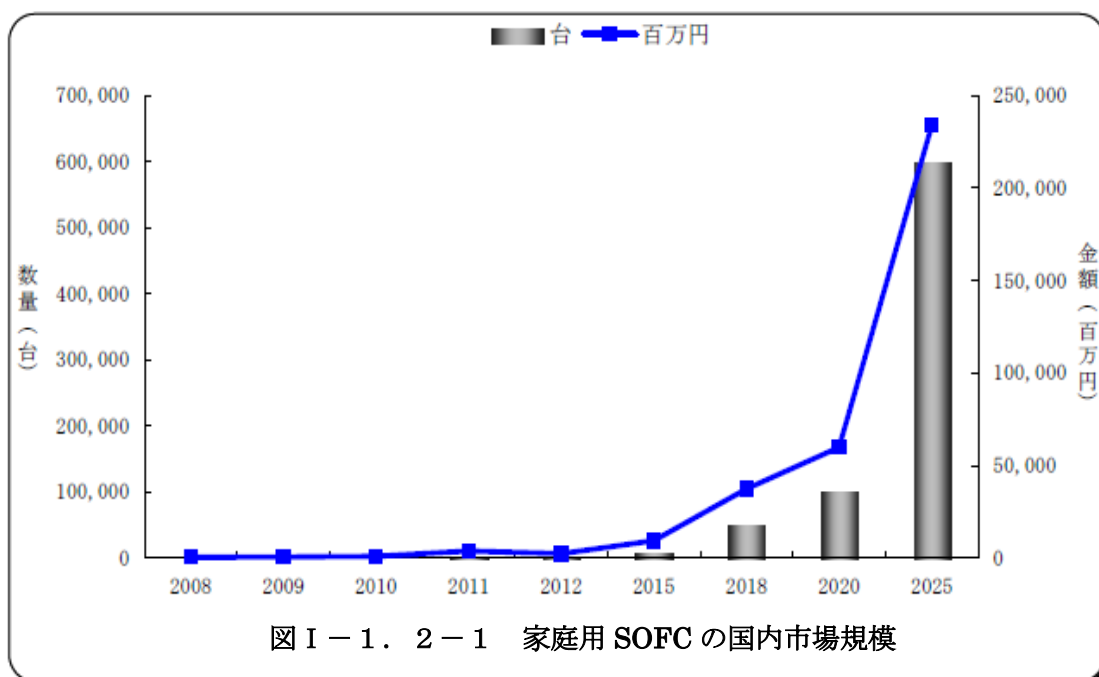
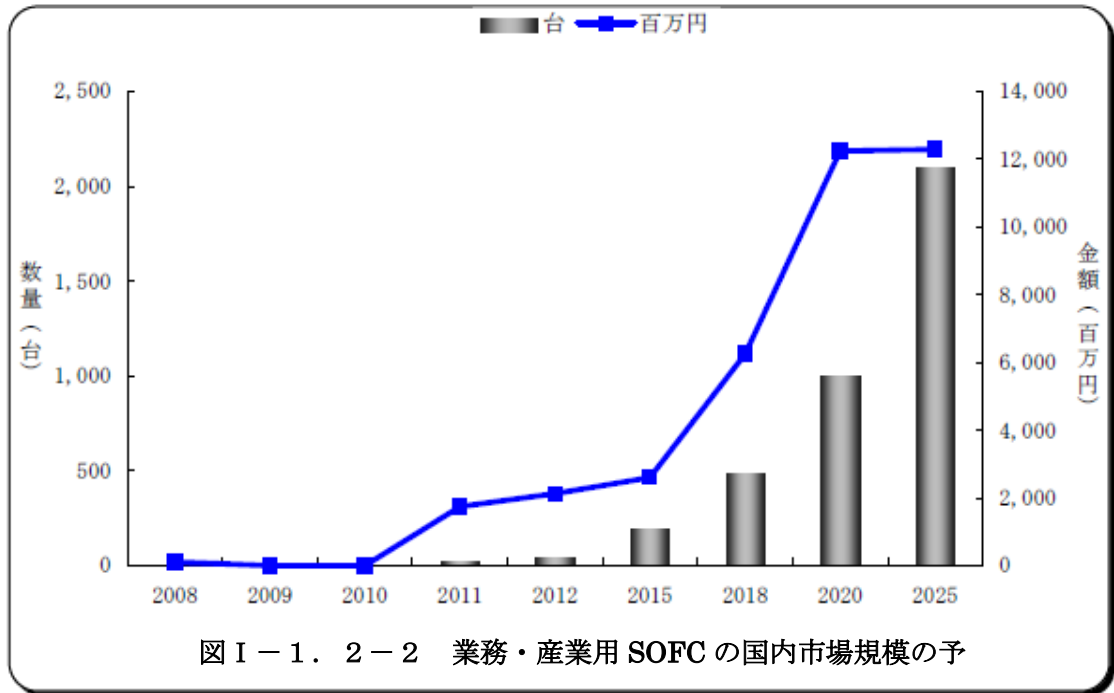


図 I - 1 . 2 - 1 家庭用 SOFC の国内市場規模

出典：「2010年版 燃料電池関連技術・市場の将来展望」(株式会社富士経済)



出典：「2010年版 燃料電池関連技術・市場の将来展望」(株式会社富士経済)

(2) CO₂削減効果

前記した「固体酸化物形燃料電池実証研究」で取得された運転データを用いて試算すると、平均的な電力需要約500kWh/月前後の一般家庭にSOFCシステムを設置した際のCO₂削減量は約1.3トン-CO₂/月となる。これに前記した2025年の家庭用SOFCの市場規模(導入台数60万台)を当てはめると、年間78万トンのCO₂削減効果が期待できる。

また、電力事業用SOFCであれば、高効率天然ガス火力発電としてのFC/GTハイブリッド発電および高効率石炭火力発電としてのIGFCで約30%のCO₂削減効果が期待できる。さらに技術的には、これらをCO₂回収・貯留(CCS)と組み合わせることによって約9割〜ゼロまで削減可能することができる。

2. 事業の背景・目的・位置付け

2. 1 事業立案時点における背景

従前、我が国におけるSOFCの開発においてはスタック製造に開発努力が集中されてきたが、システム開発の重要性が認識され、2004年度よりNEDO 事業として「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」が開始され、コジェネレーションシステム開発およびハイブリッドシステムの基盤的検討が行われて2007年度に終了した。また、京セラなどは自社努力で家庭用システムの開発を2001年頃より開始し、2005年には大阪ガスのNEXT21において実住環境下での運転検証を行い、42～48%LHVという高いシステム効率を達成した。これらの成果を受け、NEDOは2007年度より「固体酸化物形燃料電池実証研究」を開始した。

この実証研究においては、表I-2. 1-1に示すように、4年間で0.7kW～8kW級のシステム233台が運転された。メーカーとしては京セラ、トヨタ自動車-アイシン精機、JX日鉱日石エネルギー、TOTO、ガスター-リンナイ、日本特殊陶業の8社（6グループ）が参画した。これらの実証運転からSOFCは従来想定されていたよりもはるかに小さい容量でも高効率なシステムを実現でき、燃料改質系とセルスタックとの連結が簡便であるため負荷変動に対し即応性が強く、夜間の低負荷時にも良好な効率を維持し得るなど運用面での利点も明らかになった。また、耐久性に関しても約3万時間の連続運転を超えるシステムも出てきている。しかしながら、本事業の立案段階にあった2007年度においては、多数のシステムで性能劣化が顕著であり、中には数千時間と短時間で寿命となったものもあり、市場導入に求められる耐久性の確立に向けた総合的な劣化対策の検討を進める必要があると判断された。

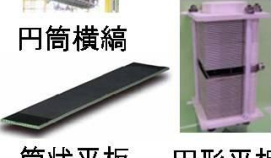
表I-2. 1-1 「NEDO/固体酸化物形燃料電池実証研究」におけるSOFC運転実績

設置・運転事業者	燃料種	メーカー	貯湯槽容量	定格出力	H19年度	H20年度	H21年度	H22年度	合計
大阪ガス	都市ガス	京セラ	70 L	0.7kW	20	22	12		54
			50 L			3		3	
		トヨタ・アイシン	70 L			23	12		35
			90 L				29		29
	TOTO	70 L				2		2	
東京ガス	都市ガス	京セラ	70 L	0.7kW		1			1
			200 L		3	1		4	
		トヨタ・アイシン	70 L				4	2	6
			90 L					9	9
	ガスター・リンナイ	80 L				2		2	
	TOTO	70 L					1	1	
北海道ガス	都市ガス	京セラ	200 L	0.7kW	1				1
			70 L			1		1	
		トヨタ・アイシン	70 L				1		1
		90 L				2		2	
西部ガス	都市ガス	京セラ	70 L	0.7kW	1	1			2
			70 L				1		1
		トヨタ・アイシン	90 L					2	
東邦ガス	都市ガス	トヨタ・アイシン	70 L	0.7kW			1		1
			90 L				2		2
		日本特殊陶業	80 L					2	
東京電力	都市ガス	京セラ	70 L	0.7kW		1	1		2
東北電力	都市ガス	京セラ	70 L	0.7kW			1		1
新日本石油	LPG	新日本石油	70 L	0.7kW	1	1	14	27	43
			200 L			1		1	
	灯油		70 L			1	1	1	1
TOTO	都市ガス	TOTO	70 L	0.7kW			6	10	16
			130 L			2		2	
			なし	2kW	2				2
			なし	8kW		1			1
9社	3種	6社9機種			29	36	67	101	233

他方、2003年にNEDOのSOFC開発技術委員会がまとめた「SOFCの将来構想に関する提言」においては小容量システムの実用化を促進するのに必要な技術課題が整理され、導入期に最も重要な課題は信頼性の確立であることが明示された。

この提言に沿って、産業技術総合研究所、電力中央研究所およびSOFCのスタックメーカーが連携して、セルスタックレベルでの性能劣化現象の把握、劣化機構の解明、未だ劣化としては現れて来ない現象の把握を目的として、平成2005～2007年度にNEDO事業「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」の研究テーマの一つとして「信頼性向上に関する研究開発」を行った。目標は、4万時間の耐久性を見通すのに必要な劣化率0.25%/1000時間を達成すること、達成できない時にはその改善策を示すことであった。5000～10000時間の連続運転における各スタックの劣化率（1000時間あたり）は、表I-2.1-2に示すように、三菱重工業製円筒横縞形が0.65～0.88%、TOTO製円筒縦縞形が1.6%、京セラ製筒状平板形が0.9～1.5%、三菱マテリアル製円形平板形が0.54～0.81%であり、いずれも0.25%の目標を達することができなかったものの、劣化に及ぼす諸因子の分析、今後の課題が抽出された。特に長時間運転後の各スタック部材を詳細に2次イオン質量分析計（SIMS）で解析した結果、従来ではスタックレベルでどのように現出するか不明であったクロム被毒が1万時間の長期間にわたって徐々に現れること、気相経由での不純物の混入が徐々に進行するため更なる長期間運転での耐久性との関連を明確化する必要があること等が明らかになった。

表I-2.1-2 「信頼性向上に関する研究開発」（2005～2007）での
5000時間耐久試験結果



スタック モジュール		平均劣化率 (%/1,000h)	主な劣化要因	スタック構造
高温型	円筒横縞	0.65～0.88	空気極界面でのCr被毒	 円筒縦縞
	円筒縦縞	1.6～1.67	燃料極の抵抗増加、異種界面での抵抗増大	
中温型	筒状平板	0.9～1.5	セル接続金属の酸化、劣化等による抵抗増大	 筒状平板 円形平板
	円形平板	0.54～0.81	不純物による有効反応面積減少、燃焼域再酸化	

このような劣化挙動・信頼性向上課題における成果と課題の抽出を受け、NEDOにおいて2007年度に「SOFC技術の現状と課題」編集委員会が組織され、国内外における劣化問題への取り組みの体制、連携関係、方法、進捗状況などを調査すると共に課題抽出が行われた。この委員会では、上記「信頼性向上に関する研究開発」では取り扱えなかった性能変化と物質移動過程をつなぐ電気化学的現象・モデルの重要性が確認されると共に、従来あまり考慮されてこなかった物質移動過程が生じた後の機械的性質の変化も重要であり、SOFCの耐久性・信頼性向上には異なる分野の知見を集学的に劣化問題に注入した総合的取り組みが必要であるとの指摘がなされた。

また、SOFCの用途として、都市ガスを用いたコジェネレーションシステムとハイブリッドシステム、石炭ガス化ガスを用いた高効率コンバインドシステムが想定されるが、「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」において、表I-2. 1-3に示すように、10kW級システム2基、20kW級システム1基、200kW級システム1基の合計4基を開発し、3000時間の耐久試験を実施した。その結果、発電効率などの性能面での目標は達成されたものの、耐久性に関して更なる向上が必要であることが確認された。また、業務用等の中小システムは運用性を向上させる起動停止技術の開発が必要であること、電気事業用の大型システムはガスタービンとの複合システム構築のための高圧運転対応技術の開発が必要であること等が確認された。さらに、既に欧米で検討が開始されていた石炭ガス化ガス中の不純物のSOFCへの被毒効果については、日本国内でも早急な対応をすることが重要であるとの認識が示された。

以上のような背景から、本事業は立案され、実施された。

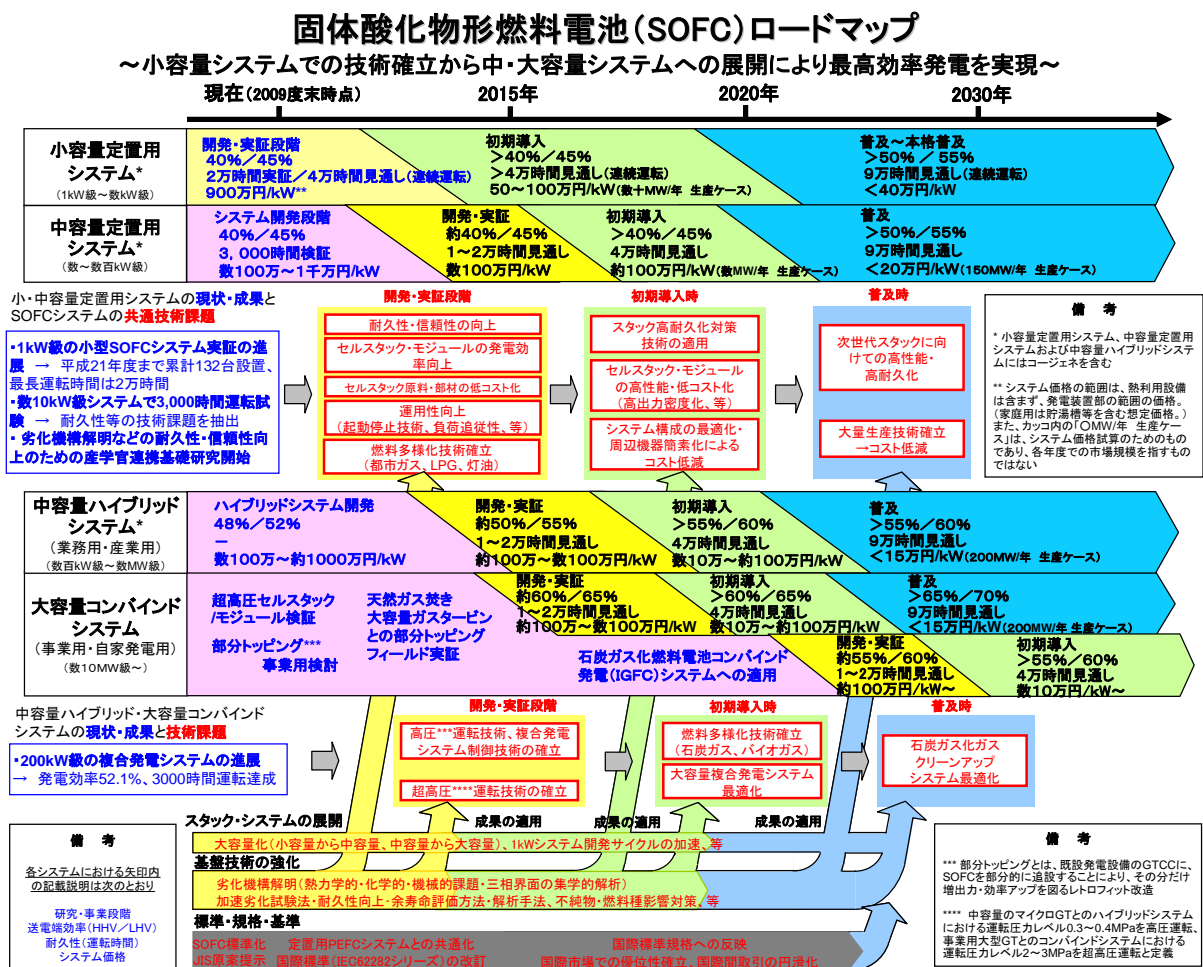
表I-2. 1-3 「SOFCシステム技術開発」(2004~2007)での
3000時間耐久試験結果

SOFCシステム		発電効率	劣化率	備考
コジェネレーションシステム	10kW級A	41%, HHV	1%/1,000h程度	10kW級システム 
	10kW級B	38%, HHV		
	20kW級	40%, HHV		200kW級システム 
コンバインドサイクルシステム	200kW級	52%, LHV		

2. 2 SOFC普及に向けた技術開発課題

NEDOは、燃料電池・水素技術開発事業の推進機関として産学の協力の下で研究開発を実施している。この技術開発事業を効率的かつ効果的に推進するには、常にステークホルダー（利害関係者）間で「技術開発シナリオ」を共有する必要がある。そのため、NEDOは、我が国の燃料電池・水素技術開発で取り組むべき技術課題を明確にして、技術開発の方向性を示すと共に、本分野における産業界、大学各層的確な研究開発への取り組みを先導することを目的として、2005年に燃料電池・水素技術開発ロードマップを策定し、その後2年毎に改定作業を行っている。

2010年6月改定の「燃料電池・水素技術開発ロードマップ2010」に記載されたSOFCのロードマップを図I-2. 2-1に示す。



図I-2. 2-1 SOFC技術開発ロードマップ

出典:「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ2010」

図I-2. 2-1に示すように、SOFCの実用化対象(用途)は小容量定置用システム、中容量定置用システム、中容量ハイブリッドシステム、大容量コンバインドシステムの4つに分類し、各システムに対応させたロードマップが策定されている。このロードマップの策定において考慮された各システムの初期導入期と普及期における開発目標仕様を表I-2. 2-1

に示す。

表 I-2. 2-1 SOFCシステムの開発目標仕様

＜小容量定置用システム＞

	初期導入期	普及期
システム価格	50～100万円/kW	40万円/kW以下
出力密度	0.2kW/L	0.4～1kW/L
発電効率	40%HHV/45%LHV以上	50%HHV/55%LHV以上
総合効率	75%HHV/82%LHV以上	80%HHV/89%LHV以上
耐久性	4万時間(連続運転、5年)以上の見通し	9万時間(連続運転、10年)以上の見通し
その他	負荷追従性、低負荷運転特性が良好であること	同左

＜中容量定置用システム＞

	初期導入期	普及期
システム価格	約100万円/kW	20万円/kW以下
出力密度	0.2～0.5kW/L	0.5～2kW/L
発電効率	40%HHV/45%LHV以上	50%HHV/55%LHV以上
総合効率	75%HHV/82%LHV以上	80%HHV/89%LHV以上
耐久性	4万時間(連続運転、5年)以上の見通し	9万時間(連続運転、10年)以上の見通し
その他	設置面積当りの容量 5～13kW/m ²	設置面積当りの容量 13kW/m ² 以上

＜中容量ハイブリッドシステム＞

	初期導入期	普及期
システム価格	約100万円/kW	15万円/kW以下
出力密度	0.2～0.5kW/L	0.5～2kW/L
発電効率	50%HHV/55%LHV以上	55%HHV/60%LHV以上
耐久性	4万時間(連続運転、5年)以上の見通し	9万時間(連続運転、10年)以上の見通し
その他	設置面積当りの容量 5～13kW/m ²	設置面積当りの容量 13kW/m ² 以上

＜大容量コンバインドシステム＞

	初期導入期	普及期
システム価格	数10～100万円/kW	15万円/kW以下
出力密度	0.2～0.5kW/L	0.5～2kW/L
発電効率	60%HHV/55%LHV以上	65%HHV/70%LHV以上
耐久性	9万時間(連続運転、10年)以上の見通し	9万時間(連続運転、10年)以上の見通し
その他	設置面積当りの容量 5～13kW/m ²	設置面積当りの容量 13kW/m ² 以上

表 I-2. 2-1 に示した開発目標仕様に対して、各システム共に発電効率などの基本的な性能は現在ほぼ達成され、また SOFC は P E F C のように貴金属を用いず、製造プロセスも大量生産が可能な湿式法の適用に成功していることから、コストダウン実現の可能性は高い。よって、現状において最も重要度の高い課題は耐久性・信頼性の確保と実証であることが、ステークホルダー間の共通認識となっている。次いで重要度が高い課題として、本格普及に向けたコストダウン、効率向上、利便性の向上が挙げられている。なお、耐久性とコスト、効率、利便性はトレードオフの関係にあり、これらの課題解決のためには、反応・劣化・輸送機構の解明などの基盤技術開発、熱管理や燃料供給排出の最適化などシステム関連技術の開発、さらに、これらの取組みと同時に、利便性・運用性向上のための取組みが必要である。

以下に、これら技術課題を解決するために必要な取り組みについて、産学の有識者の見解は次の通りとなっている。

(1) 耐久性・信頼性の向上

SOFC は全て固体で構成されるため、本来劣化要因は少ない。米国 S i e m e n s - W e s t i n g h o u s e 社が E V D (E l e c t r o c h e m i c a l v a p o r D e p o s i t i o n) 法で作成したセルは定常運転下で 7 万時間以上の耐久性を示した。しかし、その後、製造方法の低コスト化(湿式法の採用)、低温形セルとそのための新規材料の開発、負荷変動運転、燃料多様化など、コストダウンと性能向上のためのさまざまな研究開発が行われており、トレードオフの関係にある耐久性・信頼性の向上が重要な課題となっている。

SOFC の劣化については、金属インターコネクタ、シール材、新規材料(セリア系等)の材料起因、湿式法採用などによる製造方法起因、燃焼ガスへの空気混入、熱サイクル、負荷追従運転などのスタック運転状況起因、気相に存在する微量な不純物や原材料内の不純物

起因など、様々な要因が存在する。これらに対して実システムの実証試験によって劣化に関するデータを蓄積するとともに、熱力学的・化学的・機械的解析、三相界面の微細構造変化の解析などの基礎研究を平行して行う必要がある。基礎的研究では劣化因子を系統的に測定した上で、各因子が劣化に与える影響を定量的に評価し、劣化機構を明らかにする必要がある。さらに劣化対策を立案し、システム開発と連携してその効果の検証を行うとともに、劣化の加速試験方法を確立することが重要となる。

(2) コストダウン

S O F Cは貴金属等を用いないため、原材料コストに関しては他の燃料電池と比べて低く抑えられる。また、当初は製造コストが問題になったが、日本では既に高価なE V Dなどの乾式法から低価格で大量生産に適した湿式・焼結法を採用することに成功しており、耐久性が確保されれば、初期導入に向けてのコスト目標のハードルは高くない。しかし、本格普及に向けての更なるコストダウンについては、ランタン等、原料価格の高い成分を含む部材の薄膜化、湿式法を用いてさらに焼結回数を削減するなどの製造プロセスの低コスト化、出力密度の向上によるセル材料の大幅削減などの取組みを進める必要がある。コストダウンに関する大半の取組みは耐久性とトレードオフの関係にあるため、上記(1)の耐久性・信頼性向上に関する取組みと並行して進める必要がある。

(3) 高効率化・出力密度の向上

出力密度の向上は、材料使用量の削減によるコストダウンに繋がるだけでなく、高効率化、利便性の向上など全てに共通する課題であり、耐久性とトレードオフの関係にある。したがって、その向上のためには、運転条件・熱管理の最適化からセルスタック構造・部材の最適化まで、総合的なシステム最適化への取組みが必要である。

そのためには、温度分布、電流密度分布、熱応力分布などの把握と解析が重要であり、内部状態の計測技術とともにモデリング・シミュレーション技術が重要となる。また、中容量以上のシステムではシステム最適化のための試作回数はコストと時間の制約から限られてくる。小容量システムの急速な発展には、システム最適化へ向けての試作のサイクルの短さが貢献しており、システム構築の最小単位(大型基本スタック)の最適化等、中大容量システムの開発へのフィードバック方法の検討も重要である。劣化等のデータの蓄積とともに、小容量システムにおける挙動のモデリングと、それを用いた中大容量システムの設計シミュレーションなどの方法も考えられる。またコストダウンと性能をより高いレベルで両立させるためには、電解質・電極・インターコネクタなどの新規材料の開発も中長期的課題として取組む必要がある。

(4) 燃料多様性、利便性・運用性の向上

運用性向上のためには起動停止・負荷変動対応が必要である。小容量システムにおいては現在良好な負荷追従性が得られている。起動停止・負荷変動に対しては運転制御や熱管理などのシステム最適化に加えて、耐久性とトレードオフの関係にあることから、更なる耐久性の向上が課題である。

燃料多様化については、L P Gや灯油への対応に向けた取組みが始まっており、小容量シ

システムで現在実証データが蓄積されつつある。今後は、炭素の析出、不純物元素による劣化の克服が課題となる。また、高温排熱の高度利用として、高圧運転を含めてコンバインドサイクルの試験運転が進められている。中大型電源用には小容量システムよりさらに高い耐久性と信頼性が求められ、この実証のための改良と運転実績の蓄積が課題である。また、現状では都市ガスを燃料としたシステム開発が主流であるが、将来的な I G F C（石炭ガス化燃料電池複合発電）への適用に向けたセルスタック開発、高圧運転のデータ整備等も重要となっている。

2. 3 海外におけるSOFC開発動向

(1) 米国の動向

米国においては2001年よりエネルギー省（DOE）等の政府機関、民間企業、国立研究所・大学等が参加したプログラム「SECA（Solid State Energy Conversion Alliance）」においてSOFCの技術開発が進められてきた。SECAプログラムの第1期「低コスト化プロジェクト」（第1フェーズ～2005年まで）では、参画企業（GE、Delphi、Fuel Cell Energy、Acumentrics、Siemens、Cummins）による各スタックの実証と、それらに共通する性能・信頼性向上とコストダウンを目的とした基盤技術開発が進められた。その結果として、大量生産時コストで800/kW以下、発電効率35%LHV以上、電池性能の低下率4%/1000hの中間目標が達成されている。第2期の「石炭ベースシステムプロジェクト」（第1フェーズ 2004～2008年、第2フェーズ2009～2010年）では、システム開発者がFuel Cell Energy、Siemens、DelphiおよびRolls Royceに絞られ、ガソリンや灯油とは全く性状の違う石炭ガス化ガスに対応した燃料極の研究、大容量コンバインドサイクルに対応したIGFCシステム研究、高圧が発電性能に及ぼす影響の研究等が進められている。この場合の開発目標は発電効率が50%HHV以上、コストが700ドル/kW以下となっている。

2011年になりドイツのSiemens本社がPittsburgのSOFC部門を売りに出したために、システム開発者からは除外されたものと思われる。また、2012年6月Rolls Royceの株の51%をLGElectronicsが取得したとの報道がなされたが、SECAの活動はつづけていると思われる。SECAプロジェクト自身は2012年の予算要求がDOEからなされず、議会が前年度の半額を予算化するという異常状態が続いている。チュウ長官はじめDOEの首脳部が燃料電池・水素プログラムの優先度を下げたためである。燃料電池の優先度が再検討されたとの報道もあるが、今後の動向は不確定性が大きいといわざるをえない。

スタック開発者であるVersa Power Systems（Fuel Cell Energyと連携）とDelphiは、セルの大型化とスタックのタワー化を行い、スタック技術が成熟しつつあることを示した。

企業独自の開発としては、2001年設立のベンチャー企業Bloom Energyが100kW級のSOFCシステム（名称：ES-5000 Energy Server）の商品化に2010年2月に成功し、その後積極的に事業を展開している。技術の詳細は公開されていないが、動作温度800℃の25kW出力の発電モジュール4つで構成され、発電効率は50%LHV以上、販売価格は70～90万ドルとなっている。100kW以上の容量が必要な場合は100kWユニットを連結して対応している。当初は、カリフォルニアを中心にして、Google、FedEx、Wal-Mart、eBayといった大手企業から、Bank of America、Coca-cola、Cox Enterprises（メディア大手）、Staples（オフィスサプライチェーン）等の施設へ設置した他、最近で東部にも拠点を確保し、数10MWの分散電源まで手がけるようになっている。

この他に、金属材料支持型セルスタックの開発がLorence Berkley国立研究所やカナダInstitute of Fuel Cell Innovationsで

進められている。電解質はイットリア安定化ジルコニア (YSZ) から、スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) + サマリウムドープセリア (SDC) などの高イオン伝導度酸化物膜の複合膜にシフトしつつある。いずれもスタック製造技術、電極材料のプロセッシングに特化して研究を進めており、実証段階には至っていない。また、NRCでは600℃という低い作動温度でもクロム被毒が認められたという情報もある。

また、SOFC 関連の基礎研究としては、電極反応の素過程である電極表面での酸素の解離・脱吸着反応の情報を得るために、高次調和項を考慮した複素インピーダンス解析 (ワシントン大) などの高度解析手法が研究され、LSCF 空気極の酸素還元反応についての素過程についての情報を得ている。また、電極反応が主に起こる三相界面の分布を、イオンビームによる切削 (FIB) と高分解能走査顕微鏡 (SEM) を使って3次元的にデータを取得し、それをコンピュータ上で復元する試みがArgonne 国立研究所およびノースウェスタン大学、コネチカット大学などで行われている。伝えられているところでは、未だ実機セルの解析を行う段階には達していないという。但し、実験室規模での劣化セル試料の解析を進めている。耐久時間の異なる試料を解析して長期耐久によってどのように微構造が変化するかを追求方法と初期に得られた3次元再構築微構造をシミュレーションの手法で計算機上で変化させ、どのような微構造の変化を変遷するかを検討する二つの方法を採用している。

(2) 欧州の動向

欧州において燃料電池・水素分野の技術開発は、欧州連合（EU）における科学分野の技術開発に関する財政的支援制度「Framework Programme for Research and Technological Development」の下で推進されている。このプログラムの予算推移を表 I-2. 3-1 に示す。

また、このプログラムで取り扱われている SOFC 関係の技術開発プロジェクトを表 I-2. 3-2 に示す。

表 I-2. 3-1 Framework Programme for Research and Technological Development の予算推移

FP	Period	総予算 (M€)	エネルギー分野 (M€)	水素・燃料電池 (M€)
1	1984 - 1987	3,270	830	0
2	1987 - 1991	5,360	120	8
3	1990 - 1994	6,600	260	32
4	1994 - 1998	13,120	1,030	58
5	1998 - 2002	14,960	1,042	145
6	2002 - 2006	17,500	2,120	314
7	2007 - 2013	50,520	2,350	470

表 I-2. 3-2 EU における SOFC 関係の技術開発プロジェクト

SOFCプロジェクト	プロジェクト目標	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10
■材料・構成部材の開発									
Real SOFC	性能劣化低減セル								
SOFC600	低温動作セル								
SOFCSPRAY	低コスト化セル製法								
■適用範囲の拡大									
FLAME-SOFC	多種燃料対応 CHP								
LARGE-SOFC	大型化システム								
■バイオマス燃料の適用									
BIOCELLUS	ガス精製等システム								
GREEN-FUEL-CELL	タール等対応システム								
BIO-SOFC	消化ガス対応システム								
■輸送分野への適用									
METHAPU	船舶用メタノール APU								
■コスト低減									
DEMO-SOFC	低コスト化 SOFC 製造法								

表 I-2. 3-2 に示すように、SOFC に関して様々な技術開発プロジェクトが推進されてきている。

例えば、SOFC の耐久性向上を目的とした「Real-SOFC」プロジェクトでは、劣化率の目標として 1.0% / 1000 時間が設定され、Hexis、Rolls Royce Fuel Cell、Juelich 研究所などのスタックが 10000 時間の長期

にわたって耐久性を評価された。その結果、Juelich研究所のスタックが連続運転で15000時間以上の耐久性を有することが確認された。しかしながら、100回以上の熱サイクル試験では20%以上劣化することも確認されており、電極構造と組成の組合せを適正化して劣化を低減することも検討されている。また、2007年より開始した「SOFC600」プロジェクトでは、移動体用補助電源（APU）を主なターゲットとした動作温度600℃以下の金属支持SOFC（Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell：MS-SOFC）の開発を進めている。現状は、電極面積100cm²程度のMS-SOFCにおいて動作温度800℃で出力密度609mW/cm²、劣化率は1%/1000時間（2000時間の発電）が得られている。

最近始まったプロジェクトを表I-2. 3-3に示す。

表I-2. 3-3 欧州で最近開始されたSOFC関連プロジェクト（FP7）

		10	11	12	13	14	15
システム関連							
SOFC-FACT	MCHP開発・実証						
ASTERIX3	マイクロCHP						
SOFCOM	バイオマスCCHP						
DESTA	トラック用APU						
SUAV	飛行体用小型円筒						
スタック関連							
SOFC-LIFE	スタック劣化・寿命						
MMLRC=SOFC	応力・シール改善						
CATION	定置用セル空気極						
ASSENT	燃料極						
METSAPP	金属支持セル						
RAMSESS	金属支持円筒平板						
SCOTAS-SOFC	硫黄、炭素、再酸化						
診断							
GENIUS	スタック診断技術						
DESIGN	スタック診断技術						

日本の実証研究に刺激されて、マイクロ CHP などの開発・実証が目立つようになった。SOFC-FACTでは、Ceramic Fuel Cells LimitedのBlue Gen（後述）を試験したのち、他のシステム設計・製造・運転を行う。また、トラック用のAPUなど米国の動きに連動した開発研究も行われ、さらに飛行体への応用なども着手されている。

また各国ともに燃料電池に関する実証事業を計画・実施する段階に到達しており、ドイツではすでに始まり、デンマーク、イギリスなどでの計画が進行している。ドイツではCalluxと呼ばれるPEFCとSOFCの実証研究が2008年よりフィールド試験と支援測定が開始されている。フィールド試験はEnBW、E.ON、RuhrGas ENE RGIE、MW Energie、VNGなどのユーティティ会社が設置・運転を行っている。SOFCシステムとしては、HEXISとVaillantが参画している。2012

年までにPEFCを含めて800台が試験される予定である。企業の取り組みに注目すると、平板型SOFCの開発が主流となっており、動作温度の低温化と金属サポートセルの開発が活発である。特にCeres Powerは電解質に希土類添加セリアを用い電着法で金属支持板に製膜するセルを開発しマイクロCHPシステムまで構築している。セリア膜中の電気化学的酸素透過を防ぐためにYSZ薄膜をサンドイッチ構造にして挿入したり、比較的大きな劣化原因を見極めるために時間を費やしたが2014年初期からBritish Gasと実証試験を行う段階に達した。金属サポートセルでは最も進んでいるといえよう。

Ceramic Fuel Cells Limited (オーストラリアの企業であるが量産工場をドイツに保有) は、70mm×70mmのセル4枚を2×2アレイに組み込んで大面積化を図った2kW級システム(名称: BlueGen)を開発しており、1.5kW出力時の発電効率として60%LHVを達成している。ドイツ、日本、イギリス、フランス、オランダ等においてフィールド試験による耐久性の検証を進めており、10000時間運転をクリアしたのも出てきているが、劣化率は0.3%/1000時間と報告されているが、実績値としては1-2%/1000時間と表明されている。

また、Wärtsilä (フィンランド) はTopoe Fuel Cells Ltd (デンマーク) より平板型スタックの提供を受け、天然ガス、バイオガス、埋立地ガス、メタノールを燃料に使用する定置用・船舶用の20kW級および50kW級システムを開発しており、前記したEUの開発プロジェクトに参加し、実証運転を行っている。発電効率は20kW級システムで41~43%LHV(メタノール)、50kW級システムで47%LHV(天然ガス)が得られている。さらに、Staxeraは電気出力が1.1kWと1.4kWの2タイプのシステムを商品化している。発電効率は30%と低めではあるが、1.1kWシステムで5000時間、1.4kWシステムで1000時間を保証している。150回のサーマルサイクルの検証も済みであり、劣化率は0.5%/1000時間とのことである。2011年にSun FireがStaxeraを買収し、SOECにより水素製造し、二酸化炭素との反応から炭化水素系の燃料を製造する応用へ大きく舵を切っている。Hexisは、円形平板型のセルを採用した1kW級システムを開発しており、セルの電気出力密度は212mW/cm²(@0.7V、燃料利用率82%)、発電効率は30%、劣化率は0.4%/1000時間となっている。各社のスタックいずれも今後更に耐久性を向上させる必要があるが、保証の設定や生産ラインを充実する会社も出てきており、普及に向けて着実に前進しているとの印象を受ける。

Rolls Royceは、英国では活動を中止し、米国の活動に集中しているようである。

また、Juelich研究所では、長期運転をいくつか異なるセルで実施しており、実際に1万時間以上4万時間程度まで運転したときの挙動を検証している。最近の報告では、ランタンマンガンナイト系空気極を用いたスタックが、1万6千時間で一部のセルが破戒したために性能劣化を起し、中断に至ったことを報告している。主な原因として電解質膜内部での酸化マンガンを析出を挙げている。

基盤技術に対する取り組みに関しては、Juelich研究所(ドイツ)とEMPA(スイス連邦素材研究所)およびImperial Collegeが劣化観測手段の高度化について積極的に展開している。Juelich研究所においてはコンピュータ断層撮影(C

T)、赤外カメラによるイメージング(短絡有無の検証)、X線回折(残留応力、FIB法による応力解析)、In situ観測とアコースティックエミッション(熱サイクル、Redox)、SEM/TEMなどに注力している。EMPAにおいてはUSAXS(超小角X線散乱法)、XANE(X線吸収端構造法)、FIBによるナノCT、中性子によるスタックのCTスキャンなど、高額・大型機器を用いた研究が進められている。また、カールスルーエ工科大学では、複素インピーダンス法の高度化を計るために、DRT(Distribution of Relaxation Time)法を開発し、劣化部位の特定と機構解明の有力な手段として検討・確立してきた。参照電極を用いずに空気極劣化と燃料極劣化を区別するために燃料組成、空気組成などを変化させた一連のデータの解析から各寄与をそれぞれの電極反応の素過程に割り付けている。正確をきすために、同一セル内での組成の変動に起因する現象を取り除くために、微小な領域での測定を行っている。このため、スタックそのものの解析には不向きだといわれている。

2. 4 標準・規格・基準に係る状況

PEFCを含む定置用燃料電池の国内の標準規格は、2008年7月に安全基準なども含むJIS規格が発行され、一通り体系整備が完了した。

国際標準化活動は、1998年にIEC (International Electrotechnical Commission: 国際電気標準会議) の中に設置されたTC105 (Technical Committee 105: 第105専門委員会) で進められている。これまでに15件のIEC規格が発行され、IEC 62282シリーズとして、燃料電池用語、燃料電池モジュール、定置用燃料電池システム—安全要件・性能試験法・設置要件・小型定置用、ポータブル燃料電池システム—安全要件、マイクロ燃料電池—安全要件・性能試験法・互換性、単位セルスタック—性能試験法などに関する規格を定めている。TC105は12の作業会 (WG) から構成されているが、2012年8月現在、このうち4つのWGは日本人コンビナである。TC105の議長が日本人であることも合わせて、この分野で中心的な役割を果たしている。

SOFCに関しては、10kW未満の小容量SOFCのJIS規格開発および関連JIS規格の見直しを行う目的で日本電機工業会 (JEMA) 「定置用燃料電池標準化委員会」の下に「SOFC標準化分科会」が設置された。さらに、国際競争力を確保する観点から、NEDO事業「水素社会構築共通基盤整備事業」(2005～2009年度) において、JEMA「燃料電池国際標準化委員会」の下に「試験法調査WG」が設立された。ここでは標準化で先行する小形PEFCの標準化を参考に、SOFCの安全試験法および性能試験法の国際標準化に向けた検討が行われ、2009年度末に国際標準との整合化原案がとりまとめられた。現在までに、SOFCに関して9件がJIS規格化された。進行中の案件としては、JIS規格原案策定とIEC/TC105審議 (日本提案) が並行して行われている「SOFC単位セルスタック性能試験法」があるが、本件をもってSOFCの規格化・標準化は、一通り完了する予定である。

こうした国内外の標準化・規格化の状況の概略を下記図I-2. 4-1に示す。

	年度	～2009	2010	2011	2012	2013～
国内	技術基準JIS	規格整備完了 認証基準に反映			国際規格と対応して適宜改訂	
	法規・規制	関連法規見直し完了 (高圧ガス保安法、消防法、電気記事業法)				
	認証体制	家庭用燃料電池認証システム検討委員会で策定した認証基準に基づき認証実施 (現行認証基準は第7版、随時見直し)				
国際	標準化	規格整備完了 (IEC/TC105第1版発行)		規格見直し (IEC/TC105第2版検討中)		
	法規・規制	各国法規・規制の情報収集 (北米規制はASTM、UL、EU規制はガス機器指令)				
	認証体制	国際認証制度の調査・検討 IEC/CABIにて議論中 (日本提案)				

図 I - 2. 4 - 1 国内外の標準化・規格化の状況

今後は国際認証制度なども念頭に入れながら、IEC 62282シリーズの新規提案や改訂作業の実施などを通じ、より詳細な内容を盛り込んだ技術内容を国際標準化していくことが重要である。また、既存のJIS規格を国際規格に直接対応するJIS 62282シリーズとして統合・体系化を進めていくことも重要な作業である。今後もPEFCと一体化した国産開発技術の国際標準化への取り組みを継続し、SOF Cシステムの国際市場における優位性および国際取引の円滑化を、標準規格制定の面からもサポートしていく予定である。

2. 5 事業の目的・位置付け

本事業は、固体酸化物形燃料電池システムを早期に市場導入するため、以下に示す基礎研究と要素技術開発を実施して、その基盤技術を確立することを目的としている。

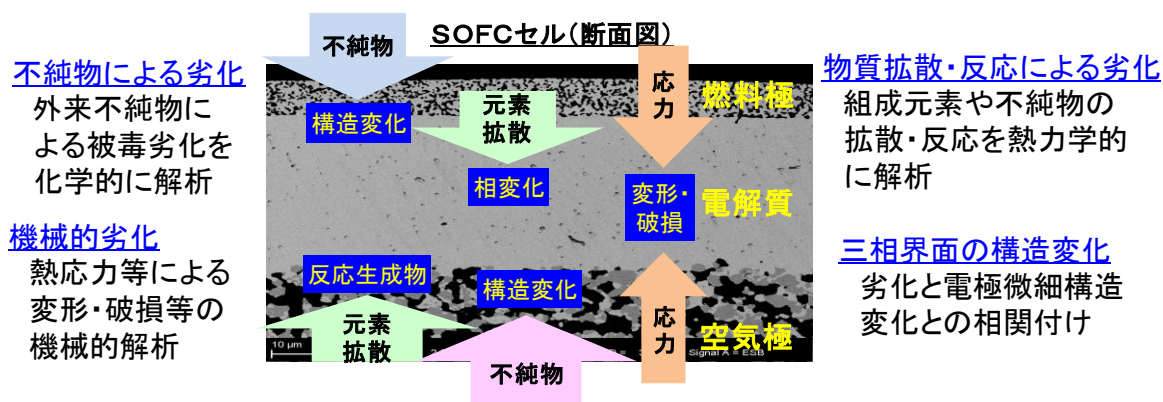
研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」

- (a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究
- (b) 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発

研究開発項目②「実用性向上のための技術の確立」

- (a) 運用性向上のための起動停止技術
- (b) 超高効率運転のための高圧運転技術

上記の各研究テーマは、その何れもがSOFCの市場導入において重要度の高い耐久性・信頼性の向上あるいは低コスト化の技術課題を取り扱うものであり、前記2. 1～2. 4で示した事業の背景、普及に向けた課題、海外動向、標準化・規格化の状況等に照らし合わせて見て妥当であると判断される。特に、耐久性・信頼性を向上させるため、別途進めている「固体酸化物形燃料電池実証研究」とも連携を取りながら、図I-2. 5-1に示すような熱力学的・化学的・機械的解析および三相界面の微細構造解析による劣化機構の解明と加速劣化因子の抽出、劣化対策の立案・検証、余寿命評価式の確立等を産学が協調して進める本事業の取り組みは効果的であり、かつ新規性、先進性を有しているものと考えられる。



図I-2. 5-1 SOFC耐久性・信頼性向上のための集学的取り組み

なお、後述するように、研究開発項目①の(b)は2010年度の時点で最終目標がほぼ達成されたため、2010年度末をもって前倒し終了した。また、研究開発項目②の(a)は最終目標に向けて追加的な基礎研究等が必要なことが判明したため、2012年度末をもって中止とした。

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本事業の全体目的は、SOFCシステムを早期に市場導入するために必要な基礎研究と要素技術開発を実施して、その基盤技術を確立することである。

本事業における研究項目・研究テーマとその最終目標（2012年度末）を以下に示す。

研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」

(a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

4万時間および起動停止250回の耐久性の見通し。加速劣化試験法の確立。

(b) 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発

普及期のセルスタック製造コストとして5万円/kW程度の見通し。

研究開発項目②「実用性向上のための技術の確立」

(a) 運用性向上のための起動停止技術

4万時間および起動停止250回の耐久性の見通し。

(b) 超高効率運転のための高圧運転技術

4万時間の耐久性の見通し。超高効率運転のための高圧運転技術の確立。

上記に示した目標は、前記「I.事業の位置付け・必要性について」に記載した我が国におけるSOFCの市場導入シナリオ、技術開発ロードマップ（図I-2.2-1参照）、海外技術の動向等に照らし合わせて見て妥当であると判断される。

なお、後述するように、研究開発項目①の(b)は2010年度の時点で最終目標がほぼ達成されたため2010年度末をもって前倒し終了した。また、研究開発項目②の(a)は最終目標に向けて追加的な基礎研究等が必要なことが判明したため、2010年度末をもって中止とした。

2. 事業の計画内容

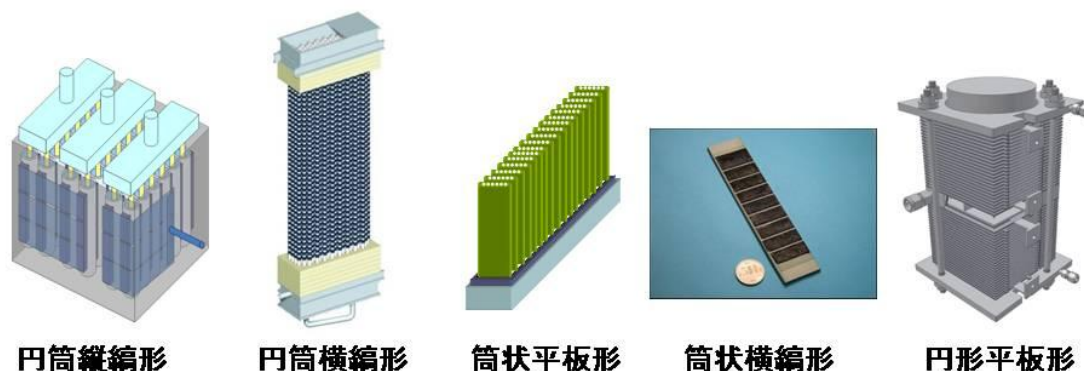
2. 1 研究開発の内容

(1) 「基礎的・共通的課題のための研究開発」の内容

(a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

複数のセルスタックメーカーと大学・研究機関が連携し、セルスタックの構造・製造法と劣化現象との相関を導出しながら、耐久性・信頼性の向上を図る基礎研究を行う。

前期（2008～2010年度）の検討対象のセルスタックは、図II-2. 1-1に示すように、円筒縦縞形（TOTO）、円筒横縞形（三菱重工業）、円形平板形（三菱マテリアル・関西電力）、筒状平板形（京セラ）、筒状横縞形（東京ガス）の5タイプである。これらセルスタックについて、各セルスタックメーカーと大学・研究機関が協力して、長期連続運転および起動停止運転を行い、性能低下を観測すると共に、運転後の解体調査し、劣化現象の把握と劣化機構の解明を行い、改良点などの抽出を行う。なお、「固体酸化物形燃料電池実証研究」に供されたセルスタックも解体調査の対象とする。



図II-2. 1-1 前期（2010～2012年度）検討対象のセルスタック

本テーマの最終目標（2012年度末）および中間目標（2010年度末）は次の通りである。

○ 最終目標：

4万時間と起動停止250回の耐久性の見通し、および加速劣化試験法の確立。

○ 中間目標：

熱力学的・化学的・機械的解析および三相界面の微細構造解析による劣化機構の解明と加速劣化因子の抽出、劣化対策の立案・検証、余寿命評価式の提案。

また、大学・研究機関を中心とした集学的な取り組みの概要を以下に示す。

① 熱力学的解析（産業技術総合研究所）

2次イオン質量分析法(SIMS)を用いた拡散現象の分析を通じ、熱力学的な劣化要因の特定と劣化機構の解明に取り組む。

② 化学的解析（九州大学）

モデルセルの性能・耐久性試験による実験的評価と超高分解能顕微鏡観察による化学劣化メカニズム分析を通じ、化学的な劣化要因の特定と各因子の定量的評価手法を検討する。

③ 機械的解析（東北大学）

アコースティック・エミッション（AE）のウェーブレット解析などによるセル損傷のその場測定や運転時のセル変形や応力の発生に関する機械的解析を通じ、機械的な劣化要因の特定と各因子の定量的評価手法（セル構造体の機械特性シミュレーション手法）を検討する。

④ 三相界面劣化現象と微細構造変化の相関付け（京都大学、東京大学）

電気化学的に劣化したセルスタックの三相界面について、低加速電圧収束イオンビーム電子顕微鏡観察（FIB-SEM）やRaman分光局所分析を通じ、三相界面近傍における微細構造変化と劣化の関係の明確化に取り組む。

⑤ 耐久性評価手法（電力中央研究所）

5000～10000時間の耐久性試験の実施や耐久性試験データの解析を通じ、劣化要因の特定を行うと共に、種々の複合劣化要因を統合したセルスタックの余寿命評価式を検討する。

⑥ 石炭ガス化ガス中の微量成分影響調査(産業技術総合研究所、名古屋大学、岐阜大学)

石炭ガス化ガスに含まれる微量不純物（P、Na、S等）の化学反応に伴う電極構造変化やセル発電特性への影響の有無について実験的・理論的な調査を実施する。

後期（2011～2012年度）の検討対象のセルスタックは、図 I I - 2. 1 - 2 に示すように、筒状平板形（京セラ）、筒状横縞形（東京ガス）、円筒横縞形（三菱重工業）、マイクロチューブ形（TOTO）、の4タイプである。なお、円筒縦縞形（TOTO）、円形平板形セルスタック（三菱マテリアル・関西電力）は、「追加の基礎研究等が必要」と判断したため、プロジェクト前半で検討を終了した。

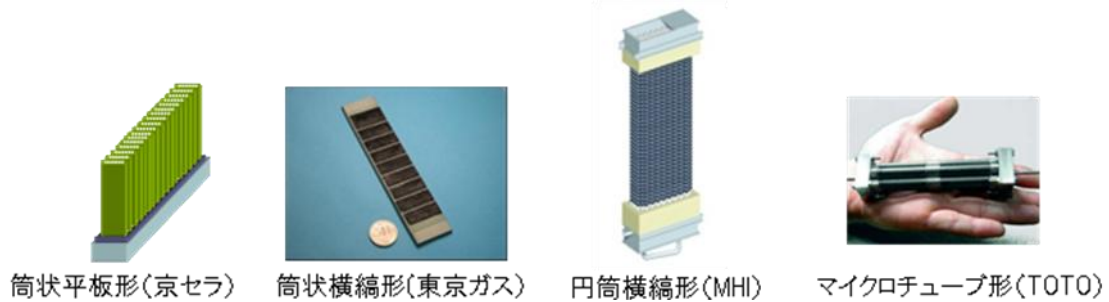


図 I I - 2. 1 - 2 後期（2011～2012年度）検討対象のセルスタック

(b) 原料・部材の低コスト化および低コストセルスタック・モジュールの技術開発

金属インターコネクタ材料および電極材料を対象として（表 I I - 2. 1 - 1）、複数のセルスタックメーカ（TOTO、三菱マテリアル、三菱重工業）と原材料・部材メーカ（日立金属、AGCセイミケミカル、共立マテリアル）が連携し、セルスタックの低コスト化を図る技術開発を行う。

表 I I - 2. 1 - 1 低コスト化対象の原材料・部材

金属インターコネクタ材料		Fe-Cr系フェライト合金
セルスタック材料	燃料極	NiO-YSZ
		NiO-セリア
	空気極	(La,Sr)MnO ₃
		(La,Sr,Ca)MnO ₃
		(La,Sr)(Co,Fe)MnO ₃
		(Sm,Sr)CoO ₃

本テーマの最終目標（2012年度末）および中間目標（2010年度末）は次の通りである。

○ 最終目標：

普及期のセルスタック製造コストとして5万円/kW程度の見通しを得る。

なお、普及時の生産規模としては以下を想定する。

- ・小容量（数kW未満）：生産数5万kW/年レベル
- ・中容量（数十kW～数百kW）：生産数15万kW/年レベル

○ 中間目標：

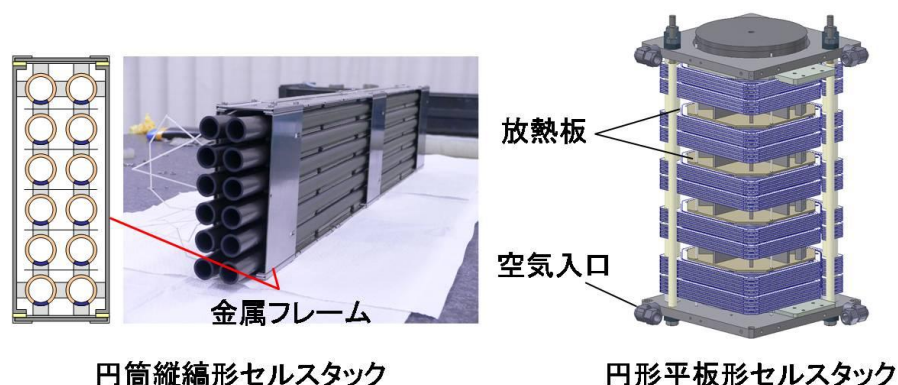
セルスタックメーカーによる原料・部材の共通仕様の提案および低コスト化の課題抽出と解決方針の策定。

なお、本項目は2010年度の時点で最終目標がほぼ達成されたため、2010年度末をもって前倒し終了した。

(2) 「実用性向上のための研究開発」の内容

(a) 運用性向上のための起動停止技術開発

中小容量のSOFCを業務用システムとして市場導入するには、DSS (Daily Start and Stop)、WSS (Weekly Start and Stop)、暖起動停止 (ホットスタンバイ)、部分負荷運転等が可能であることが望ましい。そのための起動停止技術の開発を円筒縦縞形セルについてTOTOが、円形平板形セルについて三菱マテリアル・関西電力が担当し、安全かつ信頼性を有した起動停止方法の開発、セルスタック・発電モジュール構造の開発等を行う。開発対象のセルスタックを図II-2. 1-3に示す。



図II-2. 1-3 検討対象のセルスタック構造

本テーマの最終目標 (2012年度末) および中間目標 (2010年度末) は次の通りである。

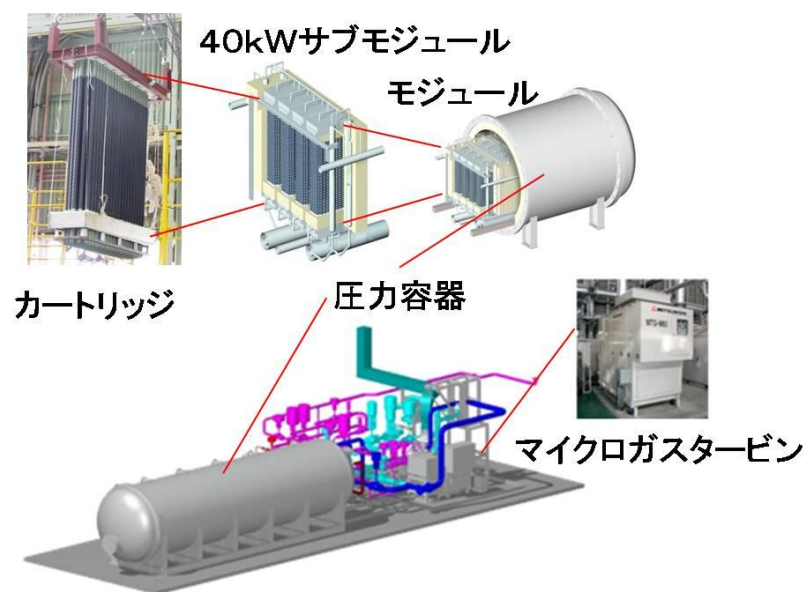
- 最終目標：
5～10kW 級システムあるいは熱自立モジュールにおいて4万時間および起動停止250回の耐久性の見通し。
- 中間目標：
起動停止による熱サイクルの影響を評価し、熱衝撃緩和セルスタック・モジュール構造を確立する。

なお、本項目は最終目標に向けて追加的な基礎研究等が必要なことが判明したため、2010年度末をもって中止とした。

(b) 超高効率運転のための高圧運転技術開発

数百MW級の天然ガス燃焼SOFC-ガスタービン-蒸気タービン複合発電システムの送電端発電効率は70% (LHV) 以上が期待できる。また、石炭ガス化炉-SOFC-ガスタービン-蒸気タービン複合発電システムでも送電端発電効率は60% (LHV) 以上が期待できる。このような超高効率の複合発電システムにおけるSOFCの運転圧力は2～3MPaの高圧となることから、これに適合させるための各種要素技術開発に三菱重工業が取り組む。

具体的には、高圧運転対応・コンパクト化を図った密充填構造カートリッジ(スタック集合体)を発電試験に供し、その構造健全性や耐圧性等を確認すると共に、図II-2.1-4に示すような複合発電システムとしての起動・定常運転・緊急停止時の保護インターロックの検証等を行う。



図II-2.1-4 検討対象のSOFC-ガスタービン複合発電システム

本テーマの最終目標 (2012年度末) および中間目標 (2010年度末) は次の通りである。

- 最終目標：
4万時間の耐久性の見通しおよび超高効率運転のための高圧運転技術の確立。
- 中間目標：
ガスタービンとの組合せに適う圧力範囲で、起動停止や緊急時の安全停止を可能とすること等、高圧運転のためのシステム技術の確立。

(3) 研究開発スケジュール

本事業開始時の研究開発スケジュールを表 I I - 2. 1 - 2 に示す。

表 I I - 2. 1 - 2 研究開発スケジュール

研究開発項目	2008年度	2009年度	2010年度	2011年度	2012年度
①基礎的・共通的課題					
(a)耐久性・信頼性の向上のための基礎研究	<ul style="list-style-type: none"> ◆長期運転と起動停止のセル内部への影響 ◆加速劣化試験方法の検討 ◆発電に伴う微細構造変化のデータ解析 ◆性能表示式の策定、加速劣化試験方法の検討 			<ul style="list-style-type: none"> ◆加速劣化試験方法の適用検討 ◆寿命予測式の検討 	
(b)原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ◆合金組成改良、表面処理適応による改良 ◆簡易耐久性評価技術による評価 ◆原料・部材の共通仕様候補の選定・試作 ◆低コスト化に必要な技術課題の抽出 			<ul style="list-style-type: none"> ◆長時間評価 ◆製造方法の確立、発電試験 	
②実用性向上					
(a)運用性向上のための起動停止技術	<ul style="list-style-type: none"> ◆起動停止試験による熱サイクル影響評価 ◆熱衝撃を緩和する構造検討(スタック、モジュール) ◆要素試験の実施、起動停止条件の確立 			<ul style="list-style-type: none"> ◆システム設計 ◆システム運用性評価 	
(b)超高効率運転のための高圧運転技術	<ul style="list-style-type: none"> ◆セルスタック酸化還元サイクル耐性向上 ◆セルスタック・モジュールの耐差圧性向上 ◆要素試験の実施 ◆モジュール高圧運転対応・コンパクト化 ◆複合発電システム制御の信頼性向上 			<ul style="list-style-type: none"> ◆高圧下でのセルスタック発電特性試験 ◆複合発電システム試験 	

研究開発項目①の(b)は2010年度の時点で最終目標がほぼ達成されたため平成22年度末をもって前倒し終了した。また、研究開発項目②の(a)は最終目標に向けて追加的な基礎研究等が必要なことが判明したため、2010年度末をもって中止とした。これ以後の研究開発スケジュールを表 I I - 2. 1 - 3 に示す。

表 I I - 2. 1 - 3 研究開発スケジュール

研究開発項目	2008年度	2009年度	2010年度	2011年度	2012年度
①基礎的・共通的課題					
(a)耐久性・信頼性の向上のための基礎研究	<ul style="list-style-type: none"> ◆長期運転と起動停止のセル内部への影響 ◆加速劣化試験方法の検討 ◆発電に伴う微細構造変化のデータ解析 ◆性能表示式の策定、余寿命予測式の開発 			<ul style="list-style-type: none"> ◆セルスタックの劣化機構解明 ◆加速劣化試験の検討 ◆余寿命予測式の開発 ◆シャットダウン耐性の検討 	
(b)原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ◆合金組成改良、表面処理適応による改良 ◆簡易耐久性評価技術による評価 ◆原料・部材の共通仕様候補の選定・試作 ◆低コスト化に必要な技術課題の抽出 			(前倒し終了)	
②実用性向上					
(a)運用性向上のための起動停止技術	<ul style="list-style-type: none"> ◆起動停止試験による熱サイクル影響評価 ◆熱衝撃を緩和する構造検討(スタック、モジュール) ◆要素試験の実施、起動停止条件の確立 			(中止)	
(b)超高効率運転のための高圧運転技術	<ul style="list-style-type: none"> ◆セルスタック酸化還元サイクル耐性向上 ◆セルスタック・モジュールの耐差圧性向上 ◆要素試験の実施 ◆モジュール高圧運転対応・コンパクト化 ◆複合発電システム制御の信頼性向上 			<ul style="list-style-type: none"> ◆高圧下でのセルスタック発電特性試験 ◆複合発電システム試験 	

(4) 研究開発予算の推移

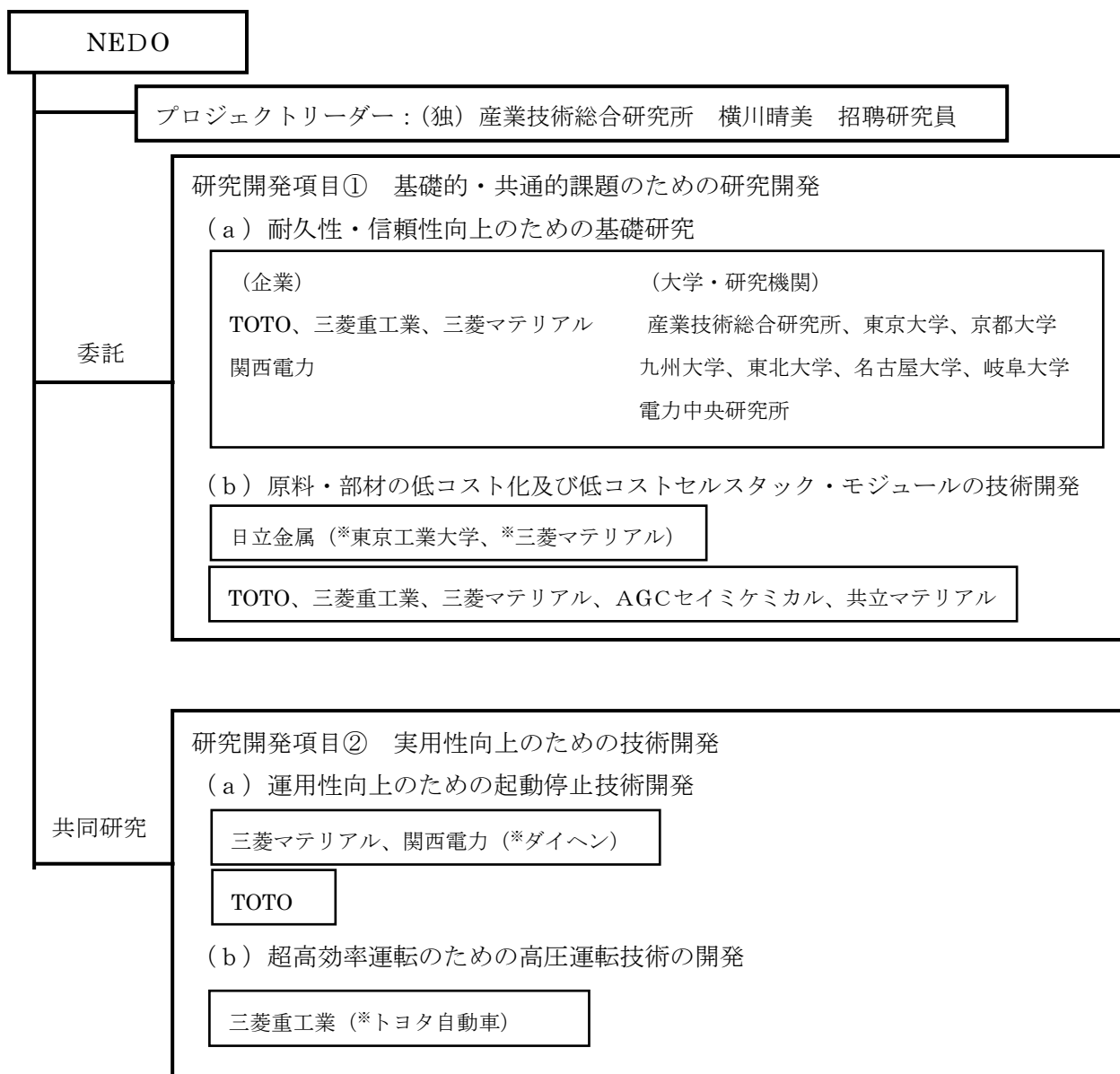
本事業の研究開発予算（NEDO負担額）の推移を表 I I - 2. 1 - 4 に示す。

表 I I - 2. 1 - 4 研究開発予算（NEDO 負担額）の推移

研究開発項目	委託先	2008年度	2009年度	2010年度	2011年度	2012年度	合計
①基礎的・共通的課題							
(a)耐久性・信頼性の向上のための基礎研究	産業技術総合研究所、電力中央研究所、TOTO、三菱マテリアル、関西電力、三菱重工業、東北大学、東京大学、名古屋大学、岐阜大学、京都大学、九州大学	1,014	960	496	265	265	3,000
(b)原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発	日立金属、TOTO、三菱マテリアル、三菱重工業、AGCセイメイケミカル、共立マテリアル	181	171	122			474
②実用性向上							
(a)運用性向上のための起動停止技術	TOTO、三菱マテリアル、関西電力	59	69	21			149
(b)超高効率運転のための高圧運転技術	三菱重工業	114	125	274	337	394	1,244
合計		1,368	1,325	913	602	659	4,867

2. 2 研究開発の実施体制

図 I I - 2. 2 - 1 に本事業開始時の実施体制を示す。



※再委託

図 I I - 2. 2 - 1 実施体制図

本事業はNEDOがプロジェクトリーダー（PL）として委嘱した、産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門の横川晴美招聘研究員（兼務：東京都市大学特任教授）の下で実施する。横川氏は、SOFCの研究開発に20年以上関与し、熱力学への高度な知見を基本にSOFCの材料からシステムまでの幅広い知見を有し、我が国のSOFCの研究開発をリードしてきた第一人者である。最近では、2006年にFellow of The Electrochemical Societyに推挙され、「熱力学データベースMALTの構築とその普及」に対して日本熱測定学会賞を受賞するなど、その研究成果や功績は世界的に広く認められている。また、前事業「固体酸化物形燃料電池システム技術開発／要素技術開発／信頼性向上に関する研究開発」の研究代表者としても高い知見と指導力を発揮し、優れた成果を挙げた。そのため、前事業

で抽出された技術課題も把握しており、本事業のPLとして最もふさわしい者と判断している。

研究開発項目①の(b)は2010年度の時点で最終目標がほぼ達成されたため2010年度末をもって前倒し終了した。また、研究開発項目②の(a)は最終目標に向けて追加的な基礎研究等が必要なことが判明したため、2010年度末をもって中止とした。これ以後の実施体制を図I I-2. 2-2に示す。



図 I I-2. 2-2 実施体制図

※再委託

2. 3 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、本事業の目的及び目標に照らして適切に運営管理を実施するものとしている。その具体的な取組みを以下に示す。

(1) NEDOが運営する委員会

本事業のアドバイザーリーボードとして、表 I I-2. 3-1 に示す外部有識者委員で構成

される「SOFC推進助言委員会」をNEDOが運営している。表II-2.3-2に示すように、この委員会は年2回（半期に1回）の頻度でこれまで8回開催されている。この委員会には本事業の全委託先が参加すると共に、政策上の意向も反映するために経済産業省もオブザーバとして参加している。

この委員会においては、各委託先より研究開発の進捗状況について報告が為され、外部有識者委員より技術的な助言を受けると共に、事業全体の目標達成・効率的実施のための運営管理に関する助言・指摘を受けている。その結果、産学の連携が強化されており、例えば、「耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」において大学・研究機関で取得されたデータ（劣化前後の三相界面の微細構造解析結果、不純物の影響評価結果等）がタイムリーに企業に提供される仕組みが整えられた。また、「実用性向上のための技術開発」における企業の課題についても、大学・研究機関と情報を共有し、共同で解決に取り組むこととなった。

表II-2.3-1 「SOFC推進助言委員会」の外部有識者委員

	氏名	所属、役職等
委員長	川口 修	慶應義塾大学 名誉教授
委員	山口 周	東京大学工学研究科 マテリアル工学専攻 教授
委員	高倉 毅	財団法人エネルギー総合工学研究所 研究顧問
委員	長野 克則	北海道大学大学院 工学研究科空間性能システム専攻 教授
委員	田畑 健	社団法人日本ガス協会 技術開発部長
委員	香川 公司	電気事業連合会 技術開発部 副部長

表II-2.3-2 「SOFC推進助言委員会」の開催実績

	開催日	場所	議題
第1回	2008年12月1日	NEDO川崎	全体計画について
第2回	2009年4月7日	NEDO川崎	2008年度の成果について
第3回	2009年10月20日	NEDO川崎	2009年度上半期の成果について
第4回	2010年4月23日	NEDO川崎	2009年度の成果について
第5回	2010年11月18日	NEDO川崎	2010年度上半期の成果について
第6回	2011年7月22日	NEDO川崎	後期（2011～2012年度）の計画について
第7回	2012年2月27日	NEDO川崎	2011年度の成果について
第8回	2012年9月21日	NEDO川崎	2012年度上期の成果について

(2) 委託先が運営する委員会等

(a) 基盤コンソーシアム会議

「耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」に参加している大学・研究機関（産総研、九大、東北大学、京大、東大、電中研、名大、岐阜大）によって「基盤コンソーシアム会議」が運営されており、年2回の頻度で開催され、研究進捗に関する報告・討議が行われている。この会合にはPL、NEDOおよび各スタックメーカーもオブザーバとして参加している。

また、この会議では、スタックメーカーから大学・研究機関に評価サンプル等の提供を行う際のスケジュール調整も行われており、共通の課題が多いセルスタックから優先的に評価する等、効率的な研究開発の推進を図っている。

さらに、海外から関係分野の研究者が来日した場合には臨時に会合を開催して情報・意見交換を行い、参加大学・研究機関間での情報共有化・連携を強化するための基礎研究討論会を開催している。

(b) スタック高耐久化技術WG

「耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」における長期耐久性試験の状況を確認することを目的として、「スタック高耐久化技術WG」が運営されている。このWGはPLが主催し、産総研（事務局）、電中研、スタックメーカーおよびNEDOが参加し、年4回の頻度で開催している。

このWGでは、耐久性試験の進捗に加えて、個別の劣化部位の報告・討議も行われる。また、産学の連携が進展した局面では、今後どのように各スタックメーカーと大学・研究機関が連携活動を行っていくかの調整も行うようにしている。

(c) 金属インターコネクタ材料開発推進会議

「原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発」のうち、金属インターコネクタの開発を担当している日立金属によって外部有識者で構成される「金属インターコネクタ材料開発推進会議」が運営された。この会議の外部有識者委員を表II-2.3-4に示す。この会議は年2回（半年に1回）の頻度で開催され、日立金属、再委託先（東京工業大学、三菱マテリアル）、産総研、スタックメーカー数社およびNEDOが出席した。日立金属より金属インターコネクタ材料の開発状況が報告されると共に、日立金属より提供された開発合金の評価結果等がスタックメーカーより報告された。

表II-2.3-4 「金属インターコネクタ材料開発推進会議」の外部有識者委員

	氏名	所属、役職等
委員長	横川 晴美	東京都市大学 総合研究所特任教授
委員	南口 誠	長岡技術科学大学 機械系 准教授
委員	鈴木 稔	大阪ガス株式会社 シニアリサーチャー

(d) 低コスト化共通会議

「原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発」のうち、低コスト化セルスタックの研究開発を担当する委託先により、「低コスト化共通会議」が運営さ

れた。

この会議は年4回（四半期に1回）の頻度で開催され、材料メーカーとスタックメーカーが開発状況の報告・確認を行いながら、セル原材料の共通仕様の策定に向けた調整を行った。

(e) 実用性向上WG

「実用性向上のための技術開発」の各テーマの進捗状況をPLおよびNEDOが把握することを目的として、「実用性向上WG」が年4回（四半期に1回）の頻度で開催されている。このWGには、必要に応じて「耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」に参画している大学・研究機関も出席し、スタックの耐久性に係る情報等の共有化を図っている。

上記（1）および（2）に示した各種委員会等の開催実績をまとめて表II-2. 3-5に示す。

表II-2. 3-5 各種委員会等の開催実績

	2008年度			2009年度												2010年度																
	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
①SOFC推進助言委員会			○				○							○						○							○					
②基盤コンソーシアム会議		○						○					○							○	○	○					○	○			○	
③スタック高耐久化技術WG				○		○			○				○							○			○				○				○	
④金属インターコネク推進会議	○			○										○							○										○	
⑤低コスト化共通会議													○		○					○		○	○									
⑥実用性向上WG				○					○				○							○							○				○	

	2011年度												2012年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
①SOFC推進助言委員会				○								○						○						
②基盤コンソーシアム会議			○			○		○		○		○				○	○							
③スタック高耐久化技術WG								○		○		○			○									
④実用性向上WG								○				○			○									

(3) 「耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」産学連携強化および検討の集中と選択

2010年度の間評価及び推進助言委員会において、「スタック耐久性改善を基礎研究課題よりも優先度を上げ、そのために各研究機関の役割分担を明確化すべき」という意見を頂いた。そこで、NEDO及びPLが協力して、本事業の前期3年間の「企業スタック側の耐久性向上のこれまでの成果」「各スタック課題に対する基盤研究機関のこれまでの寄与」を整理すると共に、後期2年間における基盤研究機関に対する企業スタック側の要望の明示化を行い、基盤研究機関への要請を行った。

こうした対応により、産学連携がより緊密となり、重要課題の検討が進んだ。例えば、2012年3月には共通重要課題として空気極が取り上げられ、企業側と研究機関の合同拡大会議で集中討議が行われ、その劣化機構の解明とセルスタックにおける改善対策が大きく進展した。また、上記企業要望明文化の際に「シャットダウン耐性に関する追加検討の要望が企業側よりあ

たため、直ちにPL、研究機関とNEDOが検討し、プロジェクト後半開始とともに九州大学にて、希望する企業のセルスタックについてシャットダウン耐久試験を実施することにした。

また、同じく2010年度の間評価において、「予算効率化、早期実用化を考慮して、SOFC形式の選択と集中を検討すべき」という指摘があった。そこでプロジェクト後半では、検討対象セルスタックの絞り込みと変更を行った。具体的には、熱サイクル耐久性に関して基礎からの検討が必要と判断された円形平板形セルスタックと円筒縦縞形セルスタックはプロジェクト前半で検討終了とした。プロジェクト後半では小型システム適用に有望と考えられるマイクロチューブ形の検討を新たに行っている。このため、「研究開発項目① 基礎的・共通的課題のための研究開発（a）耐久性・信頼性向上のための基礎研究信頼性・耐久性向上」における検討対象セルスタックは前半の5タイプから4タイプになり、研究開発項目② 実用性向上のための技術開発（a）運用性向上のための起動停止技術開発」は前半で検討終了とした。

2. 4 研究開発成果の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性

(1) 実用化、事業化に向けたマネジメント

第I章「1. 1 NEDOが関与することの意義」に記載したように、燃料電池の普及には技術開発だけでなく、技術実証、制度の整備および標準化を一体的に進める必要があり、NEDOは本事業と並行して「固体酸化物形燃料電池実証研究」（2007～2010年度）においてSOFCシステムの技術実証を、「水素社会構築共通基盤整備事業」（2005～2009年度）において規制見直しと国際標準化の検討を進めてきている。

また、第I章「2. 2 SOFC普及に向けた技術開発課題」に記載したように、NEDOは「SOFC技術開発ロードマップ」を策定し、初期導入～普及までの技術開発課題、開発目標仕様等を整理し、ステークホルダー間で共有している。

さらに、2009年8月には、SOFCシステムが実際に実用化・商品化される際のユーザーとなるガス会社（大阪ガス、東邦ガス、西部ガス）、石油会社（新日本石油、出光興産、ジャパンエナジー）、電力会社（東京電力、北海道電力、東北電力、九州電力、電源開発）、その他日本電信電話、トヨタ自動車、日産自動車、燃料電池実用化推進協議会等が出席する意見交換会を開催し、開発の方向性や実用化に向けての戦略について議論している。

(2) 知財マネジメント

本事業の成果のうち、セルスタックの耐久性・信頼性の向上に係る知的財産は、各参画企業（セルスタックメーカ）の実用化・事業化において根幹となるものであり、重点的に確保した。なお、この場合においては、参画企業個別の戦略は尊重している。また、権利化した特許については逐次、報告書をNEDOに提出することを義務付け、NEDOにおいて本事業の知的財産の権利化動向を把握するものとしている。2011年度までの4年間の出願特許は、計52件となっている。

一方、大学・研究機関が主に実施する基礎的・共通的な研究で得られる解析評価・分析手法等に係る知的財産は、今後、「基盤コンソーシアム会議」において知的財産権取得の是非を議論し、権利化すべきものとそうでないものに仕分する予定である。また、国際標準化に資するデータについては日本電機工業会（JEMA）等の委員会・WGに対して積極的に提供するものとする。

3. 情勢変化への対応等

SOFC形家庭用燃料電池（エネファーム）の一般発売が2011年10月JX日鉱日石エネルギーにより、2012年4月大阪ガスにより開始された。一般発売が早期に開始されたのは、本事業の成果に負うところも大きいですが、本格普及へ向けては低コスト化や耐久性・信頼性の向上やなど残された課題も多い。耐久性・信頼性の向上と低コスト化を両立するためには、劣化機構の解明と加速劣化因子の抽出、劣化対策の立案・検証、余寿命式の確立等を産学が協調して進める本事業のような取り組みが引き続き必要不可欠である。

4. 中間評価結果への対応

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による中間評価を平成22年度に実施し、同評価結果や評価時のコメント等を平成22年度以降の本事業の推進・研究開発に反映させた。

主な指摘事項及び対応は以下の通り。

中間目標（課題の解明と今後の方策）と最終目標（実用にかかなり近い寿命とコスト）の間にかかなりの隔たりがあり、最終目標に向けたハードルは一層厳しくなる。また、コスト削減への道筋については再考することが望ましい。起動停止・負荷変動時の性能低下問題の解決は、本プロジェクトで掲げる集学的取り組みの効果が試される。

今後のSOFCの実用化において、2015年前後の初期導入を計画通り実施できるかが大きな分岐点になると考えられる。初期導入時の小容量定置用システムの用途として、家庭用コジェネレーションを挙げているが、現在導入中のPEFC（固体高分子形燃料電池）との差別化をより明確にすることが望まれる。

製造法の改善、各部材の改良、およびシステムの面から各機関が今以上の効率的な連携関係を構築し、実用化に繋げ、大きな産業分野への道筋をつけて貰いたい。

高温で発熱反応を行うSOFCでは、局所温度による材料の変質が問題であり、熱の専門家によるシミュレーションが重要である。今後、化学や材料の専門家だけでなく、熱の専門家も開発グループに加えるべきではないかと考える。

実用化に向けてSOFCの多様な形式を追求することの重要性は理解できるが、スタック材料のコスト評価が可能なデータが得られつつあることから、NEDOあるいは外部評価組織が低コスト化を含めたSOFCの形式の選定による集中化を検討する必要がある。

固体酸化物形燃料電池の実用化のためには、大型化による高効率化をターゲットにするべきである。今後、大型化を検討する際には、小規模なセル実験では出てこない熱的な問題が出てくるのが考えられるので、研究チームに熱の専門家を入れていただきたい。

【対処方針】

現時点での耐久性、コスト等の実績も踏まえ、技術開発対象(スタック形式、スタック形式に応じた用途、システムの規模・構成、運転条件等)の絞り込みを行い、最終目標達成に向けて計画を見直す。

本事業で取り組んだセル原材料の低コスト化については、コスト目標実現の見通しが得られ、今後は各メーカーに固有の製造プロセスの開発の中で取り組んでいくべきものであることから、前倒しの終了とする。

本プロジェクトのワーキンググループの一つである「運用性 WG」等のテーマとして取り上げ、PEFC に対する SOFC の強み(高発電効率)と弱み(起動停止性)を見極めながら、差別化の方向性を検討していく。

従来から展示会、NEDO 成果報告会、各種講演を通じて情報発信に努めてきたところ。ご指摘を踏まえ、今後は更に努力するものとし、SOFC の開発の意義を広く一般に伝えていく。

現在開発中の 30kW 級 SOFC-MGT 複合発電システムの検証を行い、その結果を踏まえ、更なる大型化・高効率化をターゲットにした開発について検討する。

5. 評価に関する事項

本事業に対し、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について評価を行うと共に、各研究開発項目毎に、進捗及び成果達成状況、実用化の見通し等の中間評価を行い、研究開発計画・実用化見通しに反映した。

III. 研究開発成果について

1. 基礎的・共通的課題のための研究開発

1. 1 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

(1) 事業概要

SOFCの開発は、材料間の化学的両立性、機械的両立性を保持しつつ材料選択、プロセッシング、スタック構造の開発の一体化された進展が必要とされる。近年、種々あるスタック構造についてそれぞれ大きな進展をとげ、実用的導入期への準備段階に入り、効率とともに耐久性・信頼性が重要な課題となっている。他方、燃料電池の劣化の把握、劣化機構の解明、改良の検証には多くの労力と長い期間が必要とされると予想され、早期に取り組むべき課題であることも「SOFC 将来構想に関する提言」で指摘されてきたところである。

「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」（平成16年度—19年度）では、10kW～20kW級の燃料電池システムの技術開発を実施し、3,000時間の耐久試験などにより、市場導入するために必要な技術課題を抽出した。特に、「固体酸化物形燃料電池要素技術開発」（平成17年度—19年度）での「信頼性向上に関する研究開発」において耐久性・信頼性に関する問題点の把握と改良を行ってきた。その成果と課題を表III-1.1-1に示す。また、「固体酸化物形燃料電池実証研究」（平成19年度より開始）では、小容量のシステムの実負荷条件での技術課題を抽出している。

本計画では、前プロジェクト「信頼性向上に関する研究開発」などで産業技術総合研究所および電力中央研究所がSOFCスタック製造会社と連携し行ってきたスタック・モジュールレベルでの劣化現象解明を更に継続深化するために、大学などの基礎研究を担う研究機関の参画を得て集学的に取り組むこととともに、産官学の強固な連携の下に、4万時間の耐久性（0.25%/1,000時間以下の劣化率の実現）および250回の起動停止における耐久性・信頼性の見通しを得るために基礎研究を行うことを目的としている。また、最短の期間で長期間の耐久性を見通すために、従来SOFCでは難しいと指摘されてきた加速試験法についても検討することを目的としている。

(2) 事業目標（設定の理由も含め）

a. 目標

本事業全体の目標が4万時間の耐久性（0.25%/1,000時間以下の劣化率の実現）および250回の起動停止における耐久性・信頼性の見通しを得ることであるため、本テーマ「耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」では、スタックの長期運転を行い、集学的取り組みを強化して劣化現象の物理化学的な総合的理解を得るとともに、加速試験に焦点を当て、実証研究事業との強い連携を意識しつつ、次の項目を実施することにした。

(a) スタック長期運転並びに起動停止時の信頼性評価

各スタック開発者が産総研と協力して、数千時間程度の長期運転並びに起動・稼働・停止実験を行い、劣化挙動を見極めると同時に劣化挙動の解析を行い、改良点などの抽出を行う。中間評価までに長期試験を複数回行うとともに短期的な運転と起動停止を連動させた試験を行い、性能低下を観測するとともに、試験後解体調査し、劣化現象の把握と劣化機構の解明を行う。

(b) 劣化機構の解明、加速試験方法の確立

SOFCの耐久性・信頼性向上のために、熱力学的解析、化学的解析及び機械的解析により、劣化機構の解明、対策立案と効果検証、加速試験方法の確立を目指す。特に電気化学的性能に大きな影響を与える三相界面については、劣化現象と微細構造変化の相関付けを行う。またユーザーが容易に余寿命を評価できるような耐久性評価手法を確立する。

中間目標として、それぞれ劣化因子を系統的に測定したうえで、各因子が劣化に与える影響を定量的に評価し、劣化機構を明らかにする。更に劣化対策を立案し、その効果の検証を行うとともに加速劣化因子を抽出する。三相界面の微細構造の測定技術を確立し、微細構造の経時変化を明らかにする。耐久性評価手法では、セルスタックレベルにおいて、劣化要因分析技術を確立し、ユーザーが容易に余寿命を評価できる余寿命式を提案する。

(c) 統括とまとめ

PL および産総研が中心となり、スタックメーカー、産総研、電中研ならびに各大学における劣化機構解明の進捗状況をまとめ、集学的成果が得られるように常にプロジェクトの進捗状況を把握するとともに、取りまとめ業務を行う。

b. 目標設定の経緯

スタックの耐久性（4万時間耐久）の目標は、前プロジェクト「信頼性向上に関する研究開発」で4万時間の耐久が未達であったことから再び4万時間が設定され、起動停止に関する目標は前プロジェクト「システム技術開発」において定置形の実用的な運用では起動停止に対する信頼性が重要であることから設定された。

長期間の耐久性を最短の検討時間で確立するためには、次のことが相補的に行われる必要がある。

- ① 少なくとも数千時間～数万時間の耐久試験並びに複数回の起動停止試験を実施して劣化率を測定し、その程度を把握する。
- ② 加速試験法の適用によって、試験期間を超えた長時間におよび耐久性を展望する。
- ③ 劣化機構解明を行い、加速試験法の基礎を与えると同時に、寿命予測法を確立する。

他方、SOFCの劣化現象には次のような特徴が認められる。

- ① スタック毎に劣化部位・挙動が異なる。したがって、ボタンセルだけの劣化挙動解析だけではダメで、実機セル、実スタック、実システムを用いた試験が不可欠となる。
- ② SOFCの場合には、包括的な加速劣化試験法の適用は困難であり、実際的には単一の加速劣化法はないと予想されている。たとえば、運転温度を上げると全ての劣化現象が加速されるのであれば容易であるが、低温化で加速される劣化もあるため、単純ではない。
- ③ 劣化機構解明なしの加速試験法は取り扱っている現象が複雑なため成立しない。このため、個別劣化現象の劣化機構解明が先決すべきものとなる。

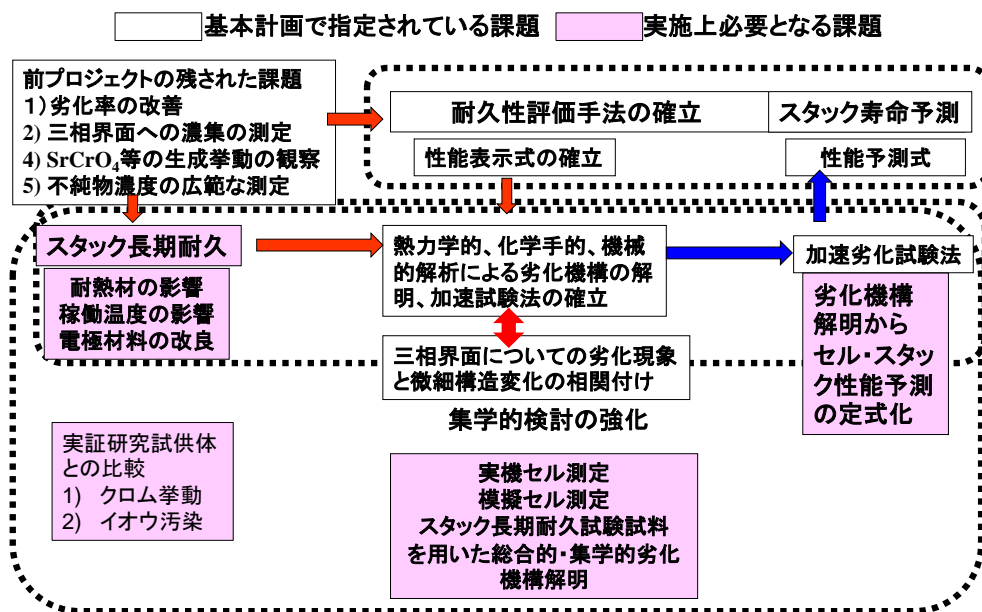
本プロジェクトでの目標は、従って次のような構成になっている。

- ① 劣化機構解明から、加速試験法の立案と適用とをセットにした課題。「熱力学的解析」「化学的解析」「機械的解析」のいずれも同種の目標となっている。異なる側面から劣化を検討することになるが、いずれの課題でも、パラメータとして変化させるべき物理量を基準にして加速試験を行うことを想定している。
- ② 三相界面における電極微構造と劣化とを関連づける課題では、加速劣化試験は想定はされていない。この課題では、電気化学的劣化現象に対してより総合的・集学的に対処することを想定しているためである。他の「熱力学的解析」「化学的解析」「機械的解析」も相互に三相界面グループと連携を図り、全体として統一のとれた発展をなされることを期待している。
- ③ 劣化機構解明の成果は、スタックに反映されなければならない。従って、そのためにはスタックの性能評価と微視的な性能評価との相関付けを明確にして置くとともに、性能の経時変化より劣化部位を明らかにすること、また劣化機構解明の成果を性能表示式に取り込むことによって寿命予測へ結びつけていくことが重要となる。

加速試験は、その適用性自身が未だ明確になっていないため、中間目標まではあまり複雑な現象を対象とせず、中間評価以降、複数の要因が絡む現象へと進展していくことが想定されている。

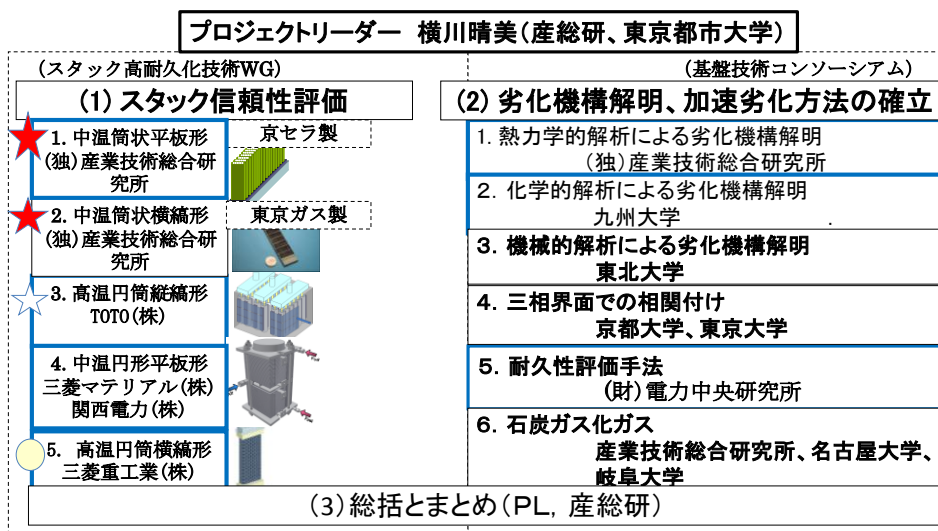
c. 研究体制と研究スケジュール

基本計画で記載されている課題ならびに目標を遂行していくためには、スタックメーカー側との強力な産官学連携を推進する必要がある。課題的に表現すると図Ⅲ-1.1-1 のようになる。それぞれのスタック自身の長期耐久性を行う試験の他、前プロジェクトで明らかになった個別課題の検討の他に、劣化現象の機構解明のためにはスタックレベル、実機セルレベルでの劣化現象をプロジェクト内で共有するとともに、加速試験、性能予測などはスタックレベルでの検証も必要となる。



図Ⅲ-1.1-1 基本計画に記載された課題と実施上必要となる課題並びに相互連携関係

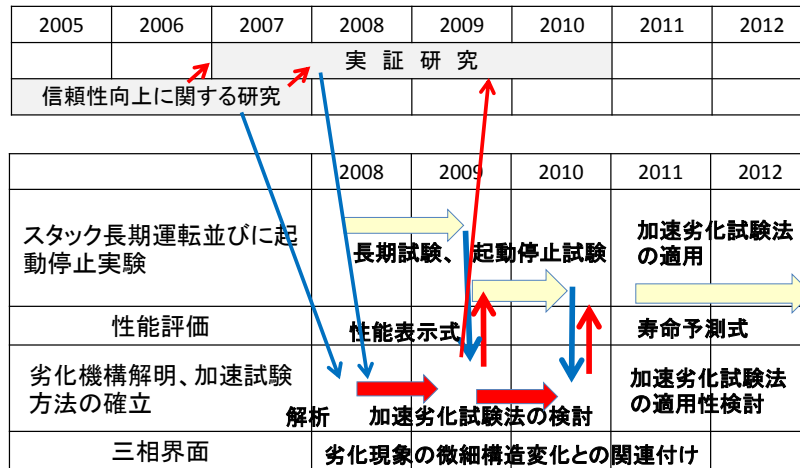
次に研究体制図を図Ⅲ-1.1-2 に示す。上述したスタックに関連するものとしてスタック信頼性評価として5スタックが参画する。



図Ⅲ-1.1-2 研究体制図

実施開始当初は、スタック側と基盤側の相互連携があまり進展せず、有効な結果もでない状況であったので、産官学連携を強化するために、スタック側で既に手元にある長期耐久試験などの試料を組織的に基盤側へ提供するように調整し、連携が活発になるようにアレンジした。研究スケジュール並びにスタック側と基盤側の試料交換を軸にした連携関係を図III-1.1-3に示す。

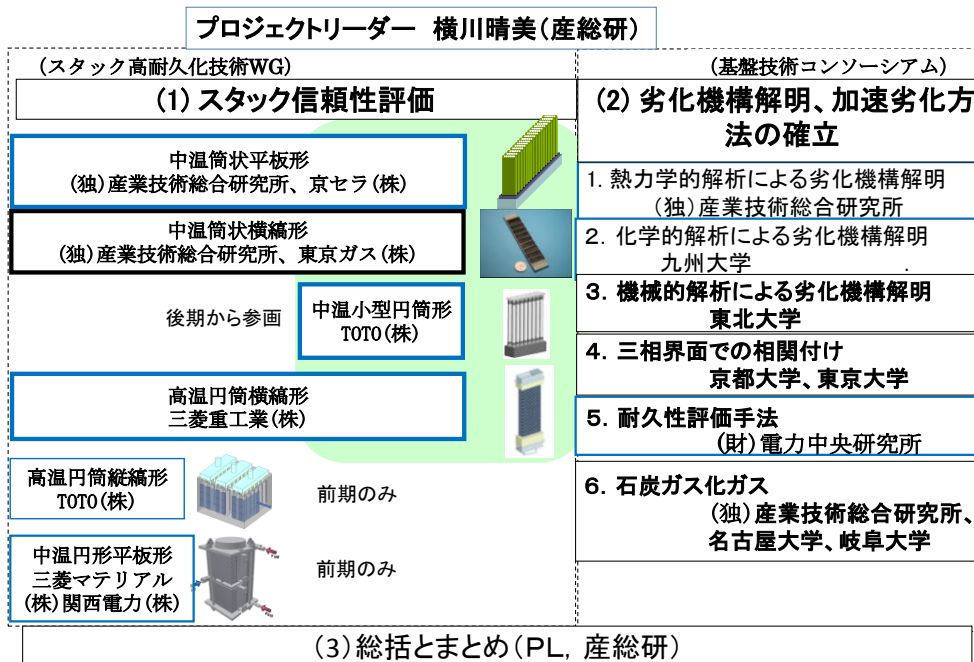
スタック改善と基盤技術開発の相互連携の模式図



図III-1.1-3 研究スケジュールと連携関係

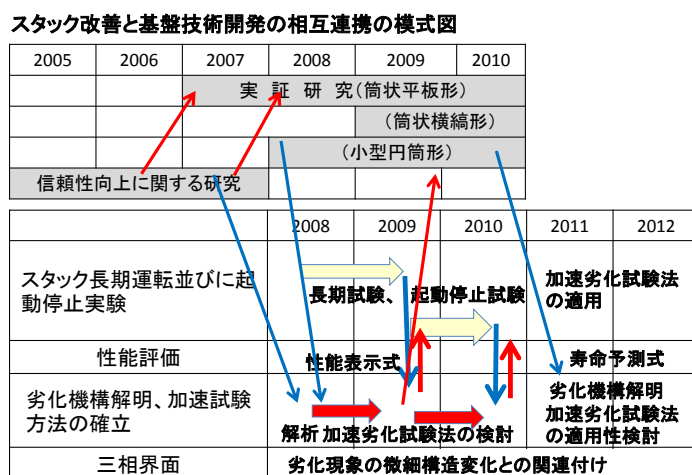
d 後期研究体制および連携関係の強化

前期に参画していた円筒縦縞形ならびに円形平板形が本プロジェクトから去り、新たにTOTOが開発している小型円筒形が参画した。



図III-1.1-4 後期の研究体制図

また、基盤側とスタック側の連携を強化するために各スタックのどの劣化課題について優先的に検討するかを明確化し、劣化機構解明に取り組むこととした。加速劣化試験法の提案・検討は、スタック側が行い、適用性の検討を詳細に基盤側が担当することとした。



図Ⅲ-1.1-5 研究スケジュールと連携関係(後期課題改訂後)

(3) 事業成果

a. 事業成果、達成度(前期)

本プロジェクトで取り上げている5スタック構造のうち4スタック構造については、前プロジェクト「信頼性向上に関する基礎研究」で取り上げているので、各スタックの5,000時間以上運転した実績並びに今後の課題として残されたものを表Ⅲ-1.1-1に示す。

表Ⅲ-1.1-1 前プロジェクト「信頼性向上に関する研究開発」成果と今後の課題

形式	平均劣化率 /1,000時間	抽出された問題点
円筒横縞 (スタック)	0.83 % 0.61 %	Cr 被毒対策(コーティング、クロム蒸発対策、耐性向上); 性能改善; Redox 対策
筒状平板 (スタック)	1.5 % 0.9 %	セル接続金属の耐久性向上(材料、コーティング方法の検討); 劣化機構の解明と加速評価法の確立; Redox 対策
円筒縦縞 (モジュール)	1.6 % 1.67 %	不純物元素と耐久性の見極め; 廉価な断熱材の使用可能性; 電解質・インターコネクットの改良・最適化
円形平板 (モジュール)	0.54 % 0.81 %	不純物の供給源の特定; 劣化要因と劣化率との相関; より長期的な現象の把握; 化学的・機械的相互作用; Redox 対策

5 スタック構造について抽出された課題を解決するために新たに数千時間程度の長期間運転並びに起動停止実験を行うとともに、劣化現象解明を集学的に行うため、二次イオン質量分析計(SIMS)による物質移動過程の調査・解析(産総研)、集束イオンビーム型走査電子顕微鏡(FIB-SEM)による電極構造の変化と劣化との相関の検討(東大・京大)、走査透過型電子顕微鏡(S-TEM)による微少領域における化学変化・構造変化の解析(九大)、種々の機械的性質の測定と解析(東北大学)を実機セルに適用し、共通的特徴を明らかにするとともに個別スタック毎の特徴を明らかにした。また、電極が関与する劣化現象の一般的モデルを構築し、加速劣化試験法の基盤を構築した。各スタック毎に明らかにされた劣化現象と製造工程との関連、改善法などについての整理を行った。

(a) スタック長期運転並びに起動停止時の信頼性評価

まず最初に、前期におけるスタック劣化挙動解析と耐久性・信頼性の現状と課題を総括的に表Ⅲ-1.1-2 にまとめて示す。

表Ⅲ-1.1-2 各スタック・モジュールにおける個別の試験結果、検討劣化要因および今後の課題

形式	前プロジェクト		耐久性試験結果	起動停止試験結果	検討劣化要因	今後の課題
	結果	抽出課題				
中温筒状 平板形	1.5% /1,000h	空気極/電解質界面の Sr 拡散 セル接続金属の酸化被膜増大、Cr 蒸発、不純物	0.7% /1,000h	0.01% /回	空気極中間層 セル接続金属	コーティング法の検討；コーティング材の最適化
中温筒状 横縞形	(参画せず)		0.31% /1,000h	0.008% /回	微小リーク 中間層 Sr 拡散 空気極 Cr 被毒	空気極中間層の一層の改良 不純物の影響の評価
高温円筒 縦縞形	耐久性： 1.7% /1,000 h； 起動停止 7.6% /12 回)	電解質の安定性 酸化物 IC 安定性 燃料極	1.1% /1,000h	1.4% /CSS8 回 + HSS47 回	電解質粉末化 燃料極 Ni 粒子移動、凝集 インターコネクター 緻密性不足 仕切り板からのリーク	・電解質粉末化および燃料極 Ni 粒子移動、凝集の原因究明と対策立案 インターコネクター 緻密性向上 仕切り板構造見直し
中温円形 平板形	耐久性： 0.51% /1,000h 3.6%/40 回 熱サイクル	電解質の信頼性 燃料極凝集 金属 IC	0.30% /1000h	0.045% /回	・燃料極中の Ni 凝集 ・セパレータからの金属の蒸発	・Ni 凝集と劣化率との関連把握と対策 ・発電セルの破損防止対策
高温円筒 横縞形	0.83% /1,000h	クロム被毒 空気極信頼性	0.76% /1,000h		・空気極 ・Cr 被毒	・空気極中間層の最適化

以下では個別スタック毎の中間評価までの進捗状況を表で表す。

i. 中温筒状平板形耐久性の評価

表Ⅲ-1.1-3 中温筒状平板形の進捗状況と展望

	プロジェクト開始時			現状	目標達成までの展望
	劣化率 2000h以降	劣化要因	対策・改善	劣化率 2000h以降	
単セル	0.55%/1000h	空気極/電解質界面でのSr拡散	中間層組織改善 中間層厚み均一化	0.08%/1000h	熱加速により4万時間後のSrの影響予測。 影響少ない。
スタック	1.5%/1000h	セル接続金属における酸化皮膜増大と抵抗増	金属のコーティング改善中	0.7%/1000h	コーティング法の検討。 コーティング剤の最適化。 電流密度低減によるジュール熱低下。
		接続合金、マニホールなどの金属成分からのCr蒸発	集電金属以外の金属部コーティング		
		構成部材、断熱材などからの不純物飛散	不純物飛散部の特定をし、部材等の改善中		

ii. 中温筒状横縞形耐久性の評価

表Ⅲ-1.1-4 中温筒状横縞形の進捗状況と展望

劣化現象	劣化要因 (特定出来た部分)	耐久性への影響度	対策・改善	目標達成までの展望
局所再酸化	微小ピンホールの増大	(評価中)	影響・挙動の把握	微小ピンホール導入試験 (東北大)等により確認
電解質近傍でのオーム損増大	空気極/電解質界面でのSr拡散	大	反応防止層改善	2010年度に改善効果検証
			反応性の抑制検討	現象機構などを検討
アノード過電圧増加	燃料不純物	中	劣化の定量的把握	S被毒試験(九大)により影響度把握、設計へ活用
上流・端部セルの劣化	空気極のCr被毒	小	Cr供給源の表面コーティング	一部済 2010年度試験で更に改善

iii. 高温円筒縦縞形耐久性の評価

表Ⅲ-1.1-5 高温円筒縦縞形の進捗状況と展望

現象	劣化要因	耐久性への影響度	対策・改善	目標達成までの展望
非発電部の電解質粉末化	空気極からの元素拡散など	極大	製造条件見直しによる元素拡散抑制	・劣化原因究明 ・対策セル分析、効果検証
燃料極中間層Ni粒子焼結、移動	現在調査中	大	FIB-SEM, S-TEMで分析中	・原因究明、対策立案
インターコネクター/中間層の微構造変化	・インターコネクター緻密性不足 ・断熱材、金属からの不純物元素の混入	中	インターコネクター膜高充填化、ガス気密性向上	耐久試験による効果検証
燃料極中間層へのSi, Pの濃集	・断熱材、金属からの不純物の混入	小	断熱材使用量低減	不純物の耐久性にもたらす影響の定量化

iv. 中温円形平板形耐久性の評価

表III-1.1-6 中温円形平板形の進捗状況と展望

劣化現象	劣化要因	耐久性への影響度	対策・改善	目標達成までの展望
燃料極の性能低下	・燃料極中の Ni の凝集 (粗大化)	大	・燃料極の組成変化により焼結性を向上して Ni の粗大化防止 ・燃料極焼結温度の上昇	これまでの改良により劣化率低減を確認。Ni 凝集と劣化との把握により、更なる耐久性の向上が見込まれる。
セルの破損	・電解質中の欠陥 ・セルの熱膨張収縮 ・セパレータが及ぼす変形応力	大	・電解質均質性の向上により高強度化 ・応力解析を実施予定	セル破損防止策と影響を研究機関と連携して対策を進めており、課題克服が見込まれる。
不純物の堆積	・燃料、空気から供給 ・セパレータ金属からの蒸発	中	・特定不純物 (S) 等の影響を研究機関と調査中	不純物が燃料極中の Ni 凝集を促す可能性について、研究機関と精査しており、今後、劣化に対する影響度が解明される。

v. 高温円筒横縞形耐久性の評価

表III-1.1-7 高温円筒横縞形の進捗状況と展望

劣化現象	抽出された劣化要因	推定原因	耐久性への影響度	対策	目標達成のための展望
空気極過電圧とIR損が増加	空気極/電解質界面での経時的なCrの濃集	空気供給/排出用の金属管(スタック試験装置固有)からのCr蒸発	大	セラミックス管へ変更	Cr堆積量の低減を確認
	・LSM-YSZ中間層の減肉 ・LSM-YSZ界面(中間層/電解質、中間層内)において、ポアが経時的に生成し増加 ・LSM-YSZ中間層においてCa、Mn、Yの移動およびY消失ZrO ₂ 層(m相)、(Ca,Sr)ZrO ₃ 、(Zr,Mn,Ca,Y)O ₂ 層、(La,Sr,Ca,Y)MnO ₃ 層の生成	・空気極導電層/中間層材料組成 ・製造条件(焼成温度、膜厚等) ・緻密な中間層	大	・中間層材料(LSM-YSZからSDCへ)と製造条件を変更 ・中間層の多孔質化	SDC中間層の耐久性検証および劣化要因の抽出 →耐久性は改善されたが、中間層および中間層/導電層界面に緻密層形成、活性点にポイド生成
	電解質ラップ部インタコネクタの緻密度不足(初期組織)	インタコネクタの焼結不足	小	焼結性向上により密度向上	対策済
	空気極寄りのインタコネクタにポイドが経時的に生成し増加	製造時にインタコネクタ粒界に拡散したCaが移動	中	空気極組成、製造条件適正化	要素技術検討

(b) 劣化機構の解明、加速試験方法の確立（前期）

この課題が最も重要な箇所であるが、本節では各課題の成果を個別的に示し、集学的な取り組みは、次節（4）総括とまとめおよび（5）成果の意義で成果を示すこととする。

i. 熱力学的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

5つの異なるSOFCスタックにおける不純物蓄積濃度、界面元素移動量などを二次イオン質量分析計(SIMS)で測定し、劣化との相関を明らかにした。反応速度論データの取得と相平衡計算、実験により劣化基礎データを集積した。加速劣化試験法として、SO₂被毒、CrO₃被毒を空気極に対して検討し、供給量が指標として適用できることを解明した。

表III-1.1-8 熱力学的解析の中間目標、進捗および成果

研究開発項目	中間目標	中間評価までの進捗、成果
①「スタックの劣化挙動解析とまとめ」	(中間目標)スタックでの物質移動(不純物との反応)・劣化要因・機構の解明 (最終目標)電圧低下率0.25%/1000時間	<ul style="list-style-type: none"> ・前プロジェクトを受けて、改良セルを搭載したスタックの耐久試験後(2000-5000h)の不純物分析をSIMSでおこなった。 ・これまで検出された不純物について、劣化機構の体系化をおこなった(Cr被毒及びS被毒の例)。さらに、P, Cl等の不純物についての影響を検討した。 ・スタック劣化要因の解明と対策の提言(当初電圧劣化率0.5%/1000hレベルから0.3%/1000h以下を見通す段階へ)をおこなった。
②「劣化基礎データの共通基盤化」	物質移動量測定・寿命予測に必要な界面での元素・カチオン拡散係数、駆動力判断のための化学ポテンシャル図、などの劣化基礎データの集積	<ul style="list-style-type: none"> ・空気極((La,Sr)(Fe)O₃)/中間層Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂界面での元素相互拡散現象解明、拡散係数の集積(1000-1100°Cの領域)をおこなった。→長期運転時の寿命、安定性予測を可能に ・不純物が関与する構成材料界面での相平衡図(化学ポテンシャル図)を構築すると共に実験的な検証をおこなった。 ・燃料極酸化物、電解質材料における相変態現象を発見し、劣化に及ぼす影響について解明した。
③「反応駆動力と輸送量を制御した加速劣化試験法の確立」	加速劣化試験法として適用できる指標の抽出	<ul style="list-style-type: none"> ・SO₂による被毒の解析では、SO₂濃度を1-100ppmで変化させ、(Sm,Sr)CoO₃空気極での電極性能低下との相関を解明した ・Cr蒸気による劣化に関して、空気極材料による化学的反応性と電極反応機構の相違によるCr蓄積分布、凝集量を解明すると共に寿命予測を検討した。

ii. 化学的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

一般不純物を一種類ずつ電池セルに供給して、1000 時間前後の長時間耐久性を実測することで化学劣化メカニズムを分類体系化することができた（国際賞受賞）。並行して世界でも例のない、スタックメーカー5 社の実セルの被毒耐久試験を本格開始するとともに、長時間試験後の企業セルの電子顕微鏡 (STEM) 観察によって拡散を伴う化学劣化機構を明確化した。

表III-1.1-9 化学的解析の中間目標、進捗および成果

研究開発項目	中間目標	中間評価までの進捗、成果
①化学的劣化メカニズムの解明と長時間被毒要因の体系化	<ul style="list-style-type: none"> ・数ヶ月（数千時間）スケールでの主要不純物種による劣化挙動とサイクル特性の測定評価 ・主要元素について、数千時間までの化学的劣化要因の体系化と加速試験法の提案 	<ul style="list-style-type: none"> ・主要被毒種のうち、<u>硫黄、塩素、リン、ホウ素、シロキサン</u>については、<u>数十～最長 3,000 時間の被毒試験を実施し、性能変化と微細構造変化の実測結果から長時間被毒メカニズムを解明。</u> ・<u>アルカリ金属元素やアルカリ土類元素</u>についても短時間の被毒試験を開始。 ・被毒挙動の不純物濃度依存性から、<u>許容濃度を試算。</u> ・量子化学計算によって、<u>原子レベルでのミクロな被毒メカニズムを解明。</u>
②実燃料・用途対応型の次世代 SOFC の開発	<ul style="list-style-type: none"> ・千時間までの電圧低下低減を実現できる耐被毒電極材料の開発 	<ul style="list-style-type: none"> ・電極反応場を高く保持する<u>遷移金属成分添加アノードを開発し、3,000 時間までの耐久試験を実施して、硫黄による電圧低下の抑制効果を確認。</u>
③実セル・スタックレベルの被毒劣化モデルの構築	<ul style="list-style-type: none"> ・一次元の発電特性劣化モデルの構築 	<ul style="list-style-type: none"> ・燃料利用率を変えた被毒試験を実施し、システム上流から下流（一次元）で硫黄被毒挙動に大きな差がないことを確認。 ・実機での被毒挙動解明に向け、<u>スタックメーカー5 社の実セルの被毒耐久試験を開始。</u> ・長時間（10,000 時間まで）試験後の企業実セルの電子顕微鏡観察 (STEM) で<u>拡散種による化学劣化メカニズムを解明。</u>

iii. 機械的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

スタックの機械的損傷の発生時期を AE 法によって特定するとともに、抽出した劣化因子に関する模擬セル試験装置を作製し、応力分布および形状変化の測定を実施した。これらの結果を再現するシミュレーションコードを開発し必要な基礎物性、機械的特性を取得・定式化した。

表Ⅲ-1.1-10 機械的解析の中間目標、進捗および成果

研究開発項目	中間目標	中間評価までの進捗、成果
①セル・スタック評価	機械的損傷が関与する劣化現象の特徴を抽出。負荷因子を把握し、劣化現象との対応関係を解明。	<ul style="list-style-type: none"> ・機械的損傷の特徴をセルスタックの対称性に着目して整理した。実スタックでの損傷発生をアコースティックエミッション (AE) 法で検出する手法を開発した。 ・実スタックでの、<u>負荷因子と劣化現象の対応関係</u>を調査し、①強拘束スタックでの熱・化学膨張による応力発生とセルの破壊、②弱拘束スタックでの非対称セルの変形とセル間接合の劣化③薄膜電解質の初期欠陥周囲のガスリークと亀裂の伸展、を共通性の高い課題として抽出した。
②模擬セルによる検証	機械的劣化現象の特徴を抽象化して再現する模擬セルと、負荷印加試験装置を試作。劣化因子の影響を定量評価する過負荷試験法を確立。	<ul style="list-style-type: none"> ・強拘束平板模擬セルへの応力発生をその場ラマン分光により評価した。また苛酷試験時の亀裂伸展を、位置分解 AE 法で明らかにした。基礎データと微細構造に基づく均質化応力計算により、これらの現象を半定量的に説明する結果を得た。より精密な計算にはクリープ変形の取扱が必要であることが分かった。 ・弱拘束非対称模擬セルの形状変化をレーザー変位計によるその場測定で定量化した。熱膨張と還元膨張による変形が異なる時定数で影響することがわかった。急速昇降温時のスタックの AE 測定を行い、初期変形時以降には接合が安定化することを確認した。 ・<u>ピンホールを有する薄膜電解質</u>の欠陥周辺部のラマン分光測定を行い、酸化還元とともに周辺の電解質の残留応力を測定し得ることを確認した。
③基礎データ取得・整備	セルを構成する主要材料の物性データ、機械的特性データを整備・取得し、データベース化。必要な実験手法およびシミュレーション手法を開発・高度化。	<ul style="list-style-type: none"> ・$(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$、$(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg,Co})\text{O}_3$ について酸素の不定比性および格子定数の測定を行い、欠陥平衡モデルに基づいて定式化した。 ・YSZ、ScSZ、$\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$、$\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$、$(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg,Co})\text{O}_3$ について、共振法、スモールパンチ試験または4点曲げ試験を制御雰囲気下で実施し、弾性率と破壊強度を取得した。 ・Ni サーメットの高温曲げ特性を測定し、高温還元雰囲気中で延性が生じることを見いだした。 ・構成材料の酸素不定比性、混合導電性、高温機械特性を考慮して酸素ポテンシャル勾配の形成と応力の発生を計算するコードを開発した。 ・電極の微細構造の影響を均質化法に基づいて取り入れる応力解析手法を開発した。 ・第一原理計算による Ni-YSZ 界面エネルギーの計算と、これに基づく粒子凝集の計算に着手した。

iv. 三相界面についての劣化現象と微細構造変化の相関付け

SOFC の様々な作動条件下で起こる劣化条件を集積するとともに、劣化前後のセルを微構造観察機器(FIB-SEM や FE-TEM) を用いて観察した。FIB-SEM を用いた電極の三次元再構築を行い、解析手法の精度評価、三相界面長さなどの構造パラメータと性能の相関評価、過電圧予測や電気化学ポテンシャル分布の予測を実施した。

表Ⅲ-1.1-11 三相界面の中間目標、進捗および成果

研究開発項目	中間目標	中間評価までの進捗、成果
1) 各種運転条件下の劣化挙動観察	様々な劣化条件下で、実セルまたはモデルセルの電気化学的な劣化挙動に関するデータを蓄積。得られた劣化条件を他の項目と共有。	<ul style="list-style-type: none"> 様々な条件下において起こる電気化学的な劣化・活性化挙動に関するデータ収集（アノード；・過剰水蒸気，酸化還元，炭素析出，カソード；LSM/YSZ 界面で起こる初期通電効果） 他の実施項目と劣化条件を共有し，研究を加速。
2) セルの評価・診断と劣化要因の抽出	三相界面近傍の微細構造及び局所組成分析、結晶相の同定及び構造解析、表面組成分析等を行い、劣化速度パラメータに関連した現象を抽出。	<ul style="list-style-type: none"> FIB-SEM を用いて劣化前後の電極の三相界面長さや構成成分の分布変化を定量化（過剰水蒸気および酸化還元劣化時）。 FE-TEM を用いて LSM/YSZ 界面のナノスケール微細構造および局所組成の解析を実施し，通電による格子欠陥の変化を明確化。 長時間運転試験に供した企業セル（5 社）の電極微構造変化を FIB-SEM を用いて定量化し，劣化要因との相関を明確化。
3) 三次元微構造の直接測定とデータベースの構築	FIB-SEM を用いてモデルセルの電極微構造の二次元スライス画像を取得する。画像処理により三次元電極構造を再構築し、構造データから微構造パラメータを集積。	<ul style="list-style-type: none"> FIB-SEM を用いて取得した二次元断面画像から三次元再構築画像を取得する手法を確立。 三相界面抽出法として領域拡張法および重心法を提案し，信頼性の高いデータを取得する手法を確立。 三相界面抽出法および屈曲度ファクタ定量法の精度検証を行い，精度が保たれる空間解像度を明確化。 同一セルから撮像領域の異なる三次元構造を再構築し，微細構造パラメータに及ぼす撮像サイズの影響を明確化。
4) 三次元微構造データに基づくシミュレーション技術開発	炭素析出および Redox による劣化前後のモデルセルを用いた実験を行い，発電を行ったセルの微構造を観察し，得られた微構造パラメータをシミュレーションモデルに反映。	<ul style="list-style-type: none"> 取得した電極の微構造データを用いた平均化モデルによるアノード次元計算から過電圧を予測し，実測値と良い一致を示すことを明らかにした。 イオン・電子・ガス種の拡散と三相界面での電気化学反応を連立させた格子ボルツマン法による過電圧予測を行い，FIB-SEM 再構築構造内の三次元ポテンシャル分布を予測。交換電流密度，気相拡散モデルの精度向上が課題であることを明らかにした。

v. 耐久性評価手法の確立

＜中間目標＞セルスタックレベルにおいて、劣化要因分析技術を確立し、ユーザーが容易に余寿命を評価できるような余寿命式を提案する。

以下の表のように、現状で実証試験に供される、または今後、実証試験が見込まれるセル・スタックを対象とし、5,000～8,000時間程度の長期耐久性試験を通じてスタック性能を統一的手法で評価し、劣化部位がどこであるかを明らかにした。

表Ⅲ-1.1-12 耐久性評価手法進捗状況

セルメーカー	性能表示式の形式と 耐久性試験 $Ra=a_0 \times (P_{H2})^\alpha \times (P_{H2O})^\beta$ $Rc=c_0 \times (P_{O2})^\gamma$	耐久性評価性能評価データより 電圧低下率(%/1000hr)				備考
		Anode η_a	Cathode η_c	Ohmic η_{ir}	Output V	
中温筒状平板形 (京セラ)	$\alpha=-0.5, \beta=-0.5, \gamma=0$					・800℃、750℃共に内部抵抗増加が劣化主要因
	800℃試験(19K-2),8kh	0.07	0.08	0.84	0.98	
	750℃試験(20K-3),8kh	0.06	0.04	0.25	0.27	
	700℃試験(21K-2),1kh経過	-	-	-	-	
中温筒状横縞形 (東京ガス)	$\alpha=-0.5, \beta=-0.5, \gamma=1.0$ (検討中)					・性能表示式開発
	775℃試験(21T-2),2kh	-	-	-	-	
高温円筒縦縞形 (TOTO)	$\alpha=-1.0, \beta=-1.0, \gamma=0$ (暫定) TOTO社内試験2.5kh	○	-	○		・取得データ精度が悪く、定性的評価を実施
中温円形平板形 (三菱マテリアル 関西電力)	$\alpha=-0.5, \beta=0, \gamma=1.0$					・性能表示式開発 ・改良セル2は長期安定性、改良セル3はドックス耐性向上
	改良セル2(21M-3),6kh経過	-0.19	0.04	1.05	0.79	
	改良セル3(21M-4),6kh経過	0.50	0.00	0.78	1.31	
円筒横縞形 (三菱重工業)	$\alpha=-1.0, \beta=-0.5, \gamma=0$					・4号機は空気導入管にSUS管使用 ・6号機は空気導入管にセラミクス管使用 ・7号機は空気極中間層にセラ系
	Cr被毒対策なし(4号機),10kh	-0.07	0.6	0.36	0.89	
	Cr被毒対策試験1(6号機),5kh	-0.15	0.84	0.07	0.76	
	Cr被毒対策試験2(7号機),5kh経過	0.00	-0.05	0.00	-0.11	

vi. 石炭ガス化ガス中の微量成分の影響に関する調査研究

- ① Factsage 等の熱力学平衡計算ソフトを活用して石炭固有の微量重金属成分と SOFC セル（アノード、電解質等）構成材料の間の反応挙動に関する予測（微量成分の個々の成分が単独存在している場合や複数成分が共存する場合）を行った。また、褐炭やバイオマスなどに含まれるアルカリ金属蒸気の還元雰囲気下での揮発挙動や Si との反応による固化反応に関する検討を行った。
- ② 石炭ガス化ガス模擬ガスに種々の方法で微量重金属成分等をドーブし、不純物曝露・発電試験を実施した。その結果、石炭中には Ni の溶融を促す成分や、Ni と反応し二次生成物を形成するものが存在することを明らかにした。

表Ⅲ-1.1-13 石炭ガス化ガスの中間目標、進捗および成果

研究開発項目	中間目標	中間評価までの進捗、成果
1) 熱力学的アプローチによる調査（名大、岐大）	石炭に含まれる微量成分の石炭ガス化炉内およびガス化プロセスにおける揮発・凝縮特性および分配挙動を熱力学的に検討し、SOFC アノードガスへ混入し、電極の性能低下をもたらす得る成分の絞り込みを行う。	<ul style="list-style-type: none"> ・石炭ガス化炉内で As、P、Se などの微量成分の素反応あるいは熱力学的平衡条件から揮発・凝縮特性およびその形態について明らかにし、炉内において P などは Se や As は生成ガス中に、P はスラグなどにそれぞれ分配されることを示した。 ・石炭部分酸化型気流層ガス化プロセスにおいて、微量成分を含む石炭構成成分のガスやスラグへの分配挙動に関するモデル化を行った。その結果、揮発性の高い Hg、Cd、As 等が生成ガス中に混入する可能性が高いことを示した。 ・Ni（電極構成材）が As、P などの微量純金属と反応し、二次的生成物を形成することを示した。
2) 実験的アプローチによる調査（産総研、名大、岐大）	石炭水蒸気ガス化で得た可燃性ガスあるいは EAGLE プロセスにおいて製造されている燃料の模擬ガスを用いた単セル発電試験を行い、発電性能に対する石炭ガス化ガス中微量成分の影響の有無、大小について調査を行う。	<ul style="list-style-type: none"> ・石炭の水蒸気ガス化によって得たガスを用いた単セル発電試験において、著しい発電性能の低下と Ni の凝集が生じることが見出された。また低温灰化灰ペレット投入試験においても Ni の溶融・凝集が確認でき、石炭中微量成分によるアノードの化学的な劣化が生じることを実験的に示した。 ・炭酸ナトリウムペレット投入試験においてアノード表面への Si と Na と共晶物の析出が生じることを見出した。ガス中のわずかに存在する Si 蒸気と Na との反応生成物と考えられる。

b. 事業成果（後期）

後期における事業成果は、同じようにまず全体のスタックの劣化率改善の達成状況をまとめて表Ⅲ-1.1-14 に示す。また、本プロジェクトで取り扱った劣化現象の機構解明の達成度並びに加速試験として見たときの成否などを表Ⅲ-1.1-15 にまとめた。また、（４）総括とまとめ、並びに（５）成果の意義において、共通課題の進捗状況などをまとめて示す。

表Ⅲ-1.1-14 後期対象スタックの劣化率改善の現状と今後の課題

セルメーカー	セルスタック	耐久試験電圧低下率 (%/1000 h)				起動停止後 電圧低下率	目標達成 度	残された課 題
		空気 極	燃料 極	抵抗 分	全体			
筒状平板形 (京セラ)	2008年 度機	0.09	0.05	0.12	0.26	120回で0.42%	達成	短期間で長期耐 久を見通す評価 技術
筒状横縞形 (東京ガス)		0.14 -0.04	0.12 0.12	0.37 0.40	0.63 0.24	100回0.8% (2000h耐久後)	初期劣化を のぞき達成	迅速な10年耐久 見通し手法
小型円筒形 (TOTO)	2010年 度機 2011年 度機	0.6 0.3	0 0	0 0	0.6 0.3	150回SD耐性確 認0%	空気極改善 効果が見え てきた	更なる劣化機構 解明。量産品耐 久性検証。
円筒横縞形 (三菱重工 業)	Type III Type V* Type VI	-0.02 0.09 0.01	-0.03 -0.01 -0.03	-0.04 0.09 -0.02	-0.09 0.17 -0.03	TC50回+LC200 回 0%	達成	空気極低温劣化 の改善

* Cr源有り SD=Shut Down; TC=Thermal Cycle; LC=Load Cycle

表Ⅲ-1.1-15. 劣化機構解明の達成と加速試験の検討

劣化部 位	劣化現象	該当ス タック	機構解明	抑制策	成否	モデル 化	加速試 験成否
1. 電解質に関する信頼性							
YSZ 電解質	燃料側か ら粉化	円筒縦縞形	固溶MnOx析 出と還元	Mn固溶量 の低減	否(不 十分)	不可 (複雑)	再現実 験成功
LSGMC 電解質	限界下で のクラック	円形平板形	還元膨張で 応力集中	セル厚・径 の変更	否(コス ト両立)	前期成 果達成	成功
YSZ 電解質	正方晶化 伝導度減	筒状平板形、 筒状横縞形	NiO還元によ る促進	組成; 温度低下; m(O ₂)分布		1活性 化過程	◎
セリア 中間層	SrZrO ₃ 生 成伝導度 低下	筒状平板形、 筒状横縞形	SrとZrのセリ ア中拡散	製造時Ce- Zr拡散	徐々に 改善	3段階 ステー ジ	○ 複雑 か?
2. 不純物被毒に対する耐久性							
LSM 空気極	Cr被毒	円筒横縞形	電気化学的 凝縮・揮発 の競合	過電圧減 少;セリア 層挿入	克服成 功	Cr堆積 量・性 能相関	Cr発生 は成功
LSCF・YSZ	Cr被毒 (低温)	小型円筒形	SrCrO ₄ 生成 Sr(OH) ₂ 発生	Cr発生減 少	成功	濃集機 構	徐々に 複雑化
LSCF・ LSGM			三相界面濃 集	Cr発生現 象	改善見 込	要検討	
Ni/酸化 物	焼結	全スタック	一部不純物	高温焼結		粒径と 性能	○

(a) スタック長期運転並びに起動停止時の信頼性評価（後期）

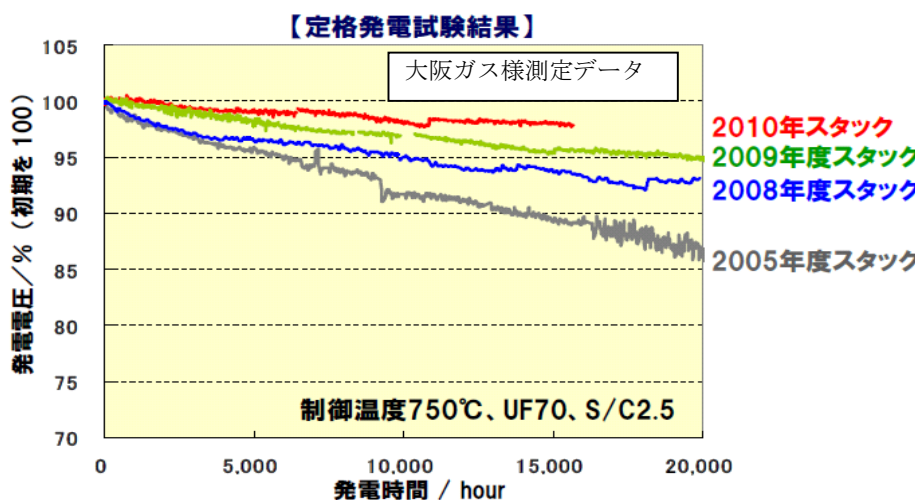
以下に後期のスタック耐久性・信頼性評価結果を示す。基盤側との連携で達成した成果もここで示す。

i. 中温筒状平板形耐久性の評価

① 耐久性・信頼性目標達成の見通し

1) スタック長期運転の信頼性評価

長期運転に対する信頼性向上に対して前プロジェクトから抽出された課題は空気極/電解質界面の Sr 拡散、ならびにセル接続金属の酸化皮膜増大であった。Sr の拡散は劣化に対する寄与を明確にする方針で、スタックの信頼性に直接影響する酸化皮膜の抑制は集電金属のコーティング法にて対策を行った。特に 2008 年度スタックを用いた耐久劣化に対する要因解析（電中研）では耐久劣化の主要因は内部抵抗増加であることが明確になり内部抵抗増加に対する対策を進めた。年度毎のスタックの耐久性推移を図Ⅲ-1.1-6 に、平均劣化率を表Ⅲ-1.1-16 に示している。年度と共に耐久性は向上し、2010 年度のスタックにて劣化率 0.16%/1000 h を達成し、40000 時間耐久の見通しが観られている。



図Ⅲ-1.1-6 各年度毎のスタック耐久性推移

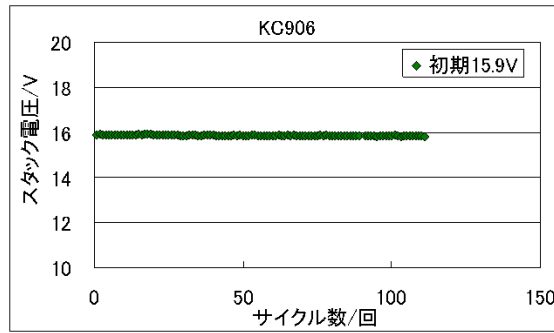
表Ⅲ-1.1-16, スタックの平均電圧劣化率

	電圧劣化率
2005 年度スタック	0.65%/1000h (20000 時間経過時)
2008 年度スタック	0.38%/1000h (20000 時間経過時)
2009 年度スタック	0.25%/1000h (20000 時間経過時)
2010 年度スタック	0.16%/1000h (16000 時間経過時)
2011 年度スタック	劣化なし (3400 時間経過時)

2) スタック起動停止運転の信頼性

スタックを用いて熱サイクル耐性の確認を行った。試験条件は 750 °C、0.3 A/cm²、Uf 70% にて 1 時間発電後、OCV 状態にて降温を行い 100 °C 以下となった後に再び昇温を行い 750 °C になった時点で再度発電を行うというサイクルにて行った。結果を図Ⅲ-1.1-7 に示す。120 回の昇降温における劣化は 0.42 % (0.35 %/100 回) で有り良好な熱サイクル耐性を示した。

事業目標である 250 回の起動停止の耐久性が見通せる劣化率であった。

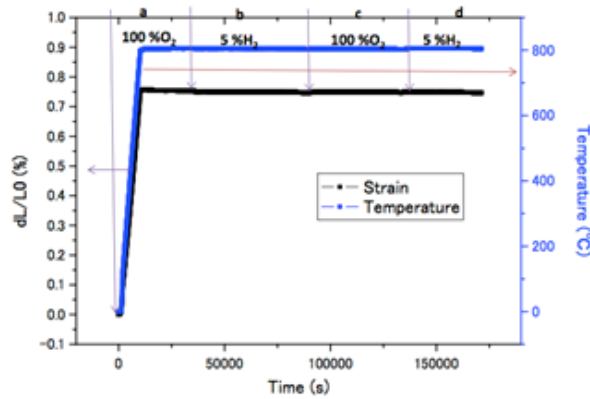


図Ⅲ-1.1-7、スタック熱サイクル特性

② レドックス耐性

1) 支持体の酸化還元挙動

支持体の酸化還元挙動として高温条件下における支持体の寸法変化をディラトメーターで、in-situ における組織変化を環境制御型走査電子顕微鏡 (ESEM) にて観察を行った (東北大学)。図Ⅲ-1.1-8 に寸法変化の結果を示す。寸法変化を測定すると酸化還元による寸法変化への影響は少なく、熱膨張による膨張変化が支配的であることがわかった。また、酸化還元による組織の変化を図Ⅲ-1.1-9 に示すが、酸化還元サイクルに対する支持体の微構造の大きな変化は観られなかった。以上のことより円筒中空平板に用いている支持体は酸化還元にて微細構造は変化するものの、その変化が小さく、マクロなサイズへの影響が小さいため、高い酸化還元耐性を有すると考

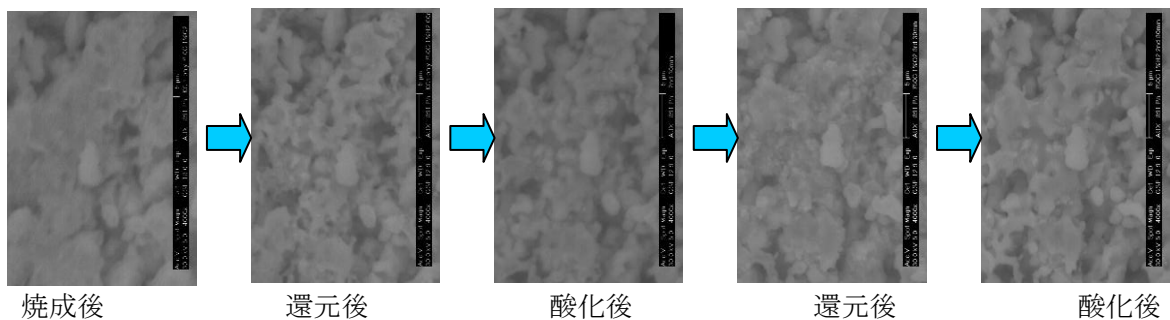


熱膨張による膨張変化が支配的 ($\Delta 800\text{K}$:約0.75%)

線膨張係数 $9.435 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$

図Ⅲ-1.1-8. 酸化還元による寸法変化

えられる。

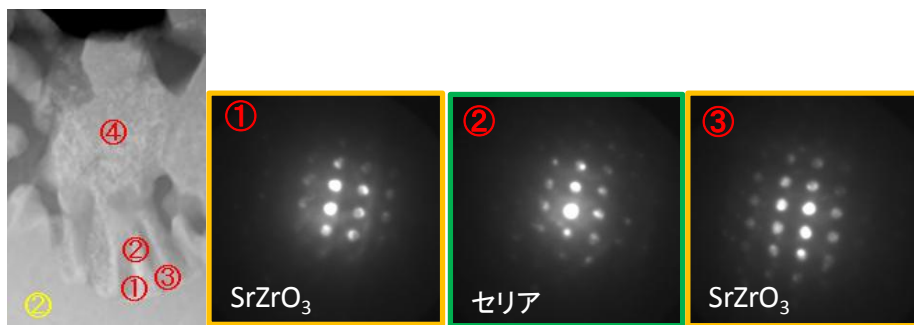


図Ⅲ-1.1-9. 酸化還元による組織変化

③ SrZrO₃ 生成の影響

1). SrZrO₃ 生成

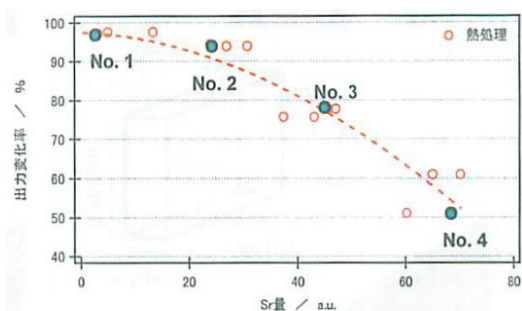
SrZrO₃ の生成を STEM 電子線回折により観察を行った（九州大学）結果を図Ⅲ-1.1-10 に示す。SrZrO₃ の結晶方位は隣り合うセリアに近似しており、SrZrO₃ はセリアの界面構造に起因しながら生成すると予想される。またセリア層の中に SrZrO₃ が生成しており Zr と Ce の相互拡散の影響が示唆される。



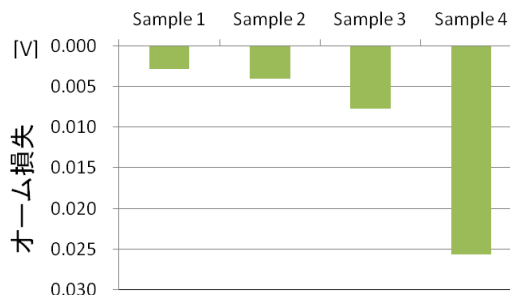
図Ⅲ-1.1-10. SrZrO₃ とその周辺部の電子回折像

2). SrZrO₃ 生成と抵抗の関係

空気極より拡散して電解質との界面に生成する SrZrO₃ が導電性にどの程度寄与するのかを確認するために FIB-SEM による 3 次元構造モデルの構築を行い、格子ボルツマン法により実効抵抗計算を行った（京都大学、東京大学）。測定したサンプルは燃料電池セルを高温（1000 °C）にて熱処理を行い、Sr の拡散を促進させた試料を使用した。図Ⅲ-1.1-11 には熱処理を行った後に発電評価を行った際の実験出力劣化率（実験値）を図Ⅲ-1.1-12 にはイオン導電率から求めたオーム損失（計算値）を示している。オーム損失は実験値と同様の劣化傾向がみられることがわかった。しかしながら、純 GDC の導電率から算出したオーム損の絶対値は小さく、絶縁層によるオーム抵抗増大だけでは実験値の劣化を説明できない。GDC 中間層中の Ce への電解質成分 Zr の固溶によるイオン導電率の低下を計算に考慮していく必要がある。



図Ⅲ-1.1-11. 出力劣化率（実験値）

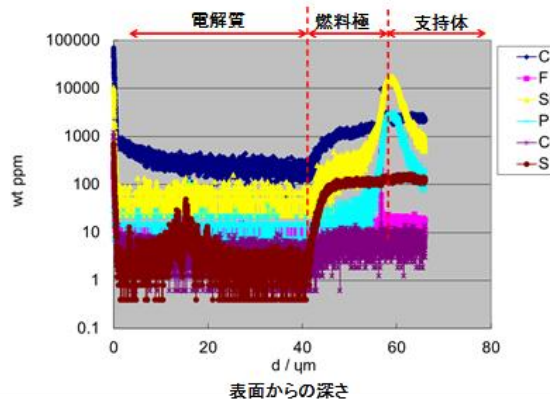


図Ⅲ-1.1-12. オーム損失（計算値）

④ 不純物の影響

1). 不純物の分析

2008 年度実証機の不純物分析を SIMS にて詳細に分析した（産総研）。発電に寄与する空気極／中間層／電解質の界面、ならびに電解質／燃料極の界面いずれに対しても S や Cr の不純



図III-1.1-13 SIMSによる不純物測定結果

物は数 10 ppm 以下であり、劣化に大きな影響を与えるような不純物の濃集は見られなかった。燃料極と支持体の界面にて P と Si の濃集が観察されたが、初期段階からの存在が確認されており、劣化に大きな影響を与えていないと推察する。

2). 不純物の影響

実セル・実燃料下での不純物被毒劣化を計画している（九州大学）。50%改質模擬ガス（Uf 70%）+ 5 ppm H₂S 被毒耐久試験を行ったが劣化が大きかった。5 ppm H₂S は実環境としては過剰と考えられるため、1 ppm H₂S にて再度評価を開始している。

⑤ 実績と今後の課題

基盤技術による集学的な取り組みにより、4 万時間耐久の見込めるスタックを開発することができた。今後の課題としてはスタック耐久劣化メカニズムをもとに十分につかみ切れていない部位、例えば、初期段階における劣化の主要因等を明確にしていく必要がある。またスタックのモデルチェンジに対して短時間で長期耐久が見通せる評価技術が望まれる。

表III-1.1-17 筒状平板形の集学的検討課題成果と今後の課題

部位	項目	結果	課題
セル・スタック	耐久性	劣化主要因は内部抵抗増(電中研)	カソード劣化の可能性
	不純物	実証機分析→不純物は少ない(産総研)	外来不純物の影響
	シャットダウン	単セルにてエアフロー条件下では劣化有り(九大) スタックシャットダウンでは35回以上にて1%以下	スタック条件にて単セルシャットダウン
空気極	Srの拡散	SrZrO ₃ 生成メカニズム(九大)	SrZrO ₃ 生成メカニズム
		SrZrO ₃ 導電機構(京大・東大)	SrZrO ₃ 導電機構
電解質	相変態	抵抗成分への寄与(産総研)	Niの影響、温度の影響
燃料極	Niの凝集	耐久性に及ぼす影響小	
支持体	レドックス耐性	レドックス寸法変化小(東北大)	

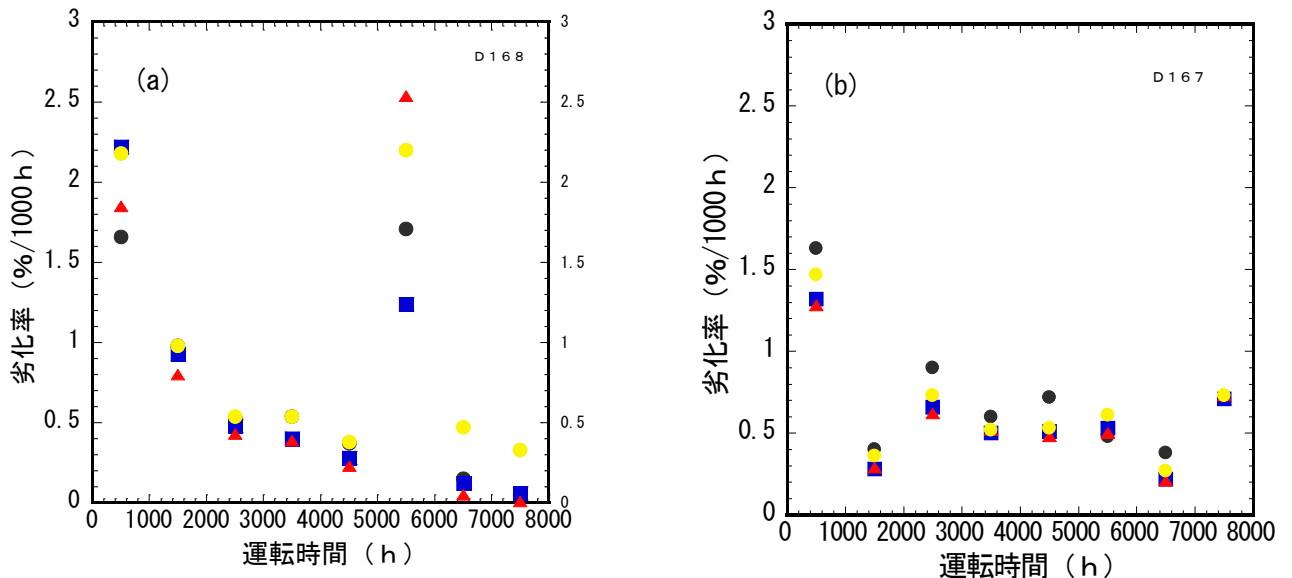
ii. 中温筒状横縞形耐久性の評価

①4万時間の耐久性と250回の起動停止の見通し

1) 連続運転特性

筒状横縞形は、絶縁支持基体上に一般的なSOFCセル材料で構成される単セルとセラミックインターコネクター(IC)とが高温焼成時に焼結体として一体的に積層化(スタック化)できるため、構造的に安定であるとともに、合金ICフリーという材料的メリットから、本質的に高い耐久性が期待できる。前期成果として、(1)スタックのガスリーク対策(支持基体/燃料極界面の接合強化、電解質/IC界面の接合強化)、(2)空気極のCr被毒対策(ハウジング(エア供給用囲い)のアルミナフォーミング合金への変更等)、(3)空気極-電解質界面の中間層(セリア系)の改良、の3つの対策を行うことにより低い劣化率を達成できる可能性が示された。

後期は前期成果をもとに8kh超の長期運転を実施し、劣化率及び劣化内訳(電中研)のデータから4万時間耐久性の見通しを行った。8khの運転を実施した同仕様の2機のショートバンドル(4スタックで構成)の劣化率の推移をそれぞれ図III-1.1-14(a),(b)に示す。(a)においては測定上の問題による一時的な劣化率上昇(5kh-6kh)を除いて、筒状横縞形の典型的な劣化挙動を有し、時間経過とともに劣化率が漸減した。劣化率の値としては、ショートバンドルを構成する4つのスタックの平均値で6kh-7kh、7kh-8khの時間範囲でそれぞれ0.2%/kh、0.11%/kh目標の0.25%/khよりも良好な値が得られた。さらに、(a)の4スタックのうち、良好な3スタックについては、6kh-7khの劣化率が0.05、0.12、0.15%/khであり、7kh-8khの劣化率が0.01、0.05、0.06%/khと極めて低い値を示した。このように(a)のショートバンドルにおいては4スタック平均及び良好3スタックともに0.25%/khの事業目標に対して十分低い劣化率が確認され、4万時間の耐久性が十分に見込めるものであった。一方で、(b)においては、同仕様にも関わらず異なる挙動を示した。時間経過による劣化率の減少が少なく、十分に低い劣化率が得られていない。これらの結果から、劣化率にはバラツキが存在することが分かる。これまでの集学的取り組みによって、このバラツキは製造時における空気極-電解質界面の反応防止層(セリア系)の均質性の不足、それに伴う運転時における絶縁性の界面反応生成物(SrZrO₃)の生成量のバラツキが原因と示唆された。以上の結果から良好なスタックについて4万時間の耐久性が十分に見込めること、課題として製造条件の最適化によりバラツキの低減が必要であること、が明らかとなった。



図III-1.1-14 同仕様の2機のショートバンドル(各4スタックで構成)のスタックごとの劣化率の推移

2) 熱サイクル特性

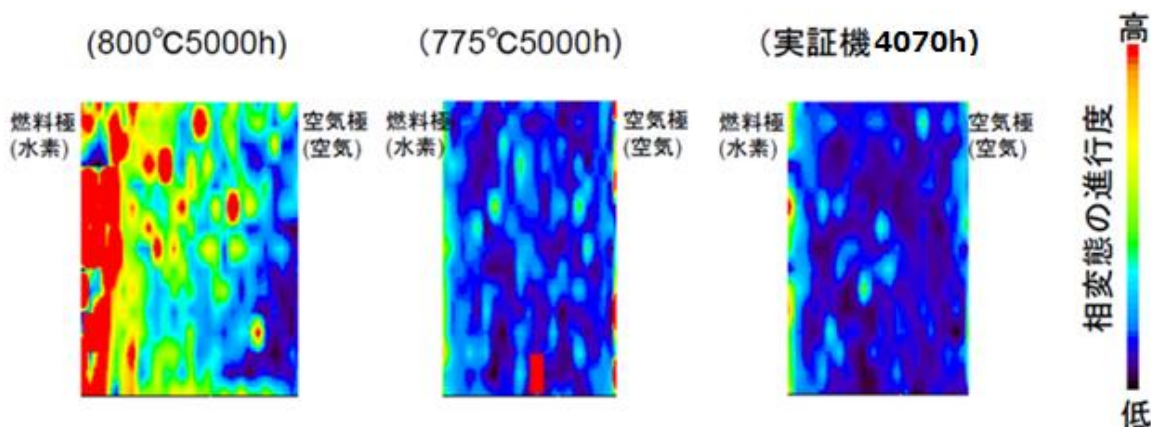
2000 時間運転後のショートバンドルを用いて熱サイクル試験を行ったところ、熱サイクルによる劣化率は 0.8%/100 回であり、良好な熱サイクル耐性を有していることが実験的に確認された。事業目標である 250 回の起動停止の耐久性が十分見通せる熱サイクル劣化率である。

3) シャットダウン耐性

システム運転においては通常の起動停止の他、緊急時にはシャットダウンが発生するため、スタックのシャットダウン耐性についても評価を行った。シャットダウン試験（九州大学）として、スタック発電中（750 °C、燃料利用率:80%、電流密度:0.24 Acm²）に燃料ガスと発電を停止して、同時に降温を行った（400 °Cまで1hで降温、400 °C30分保持）。その後、燃料ガスを再度供給しながら再昇温し（750 °Cまで1h、750 °Cで1h保持）、再発電（1h）を行った。この発電→燃料停止・発電停止→降温・保持→燃料供給・再昇温・保持→発電・・・というシャットダウンサイクルを 100 回繰り返した。スタック先端部（燃料下流部）のセルにおいては各サイクルで停止・降温時に開回路電圧が 0V にまで低下し、燃料極中の Ni が再酸化される状況が繰り返されたことが示唆され、過酷な条件での試験であったが、劣化率は 100 サイクル当り 2.1 % (= 0.021 % /cycle) であり、高いシャットダウン耐性が実験的にも示された。10 年間に緊急停止する想定回数（数十回レベル）を考慮すると、実用的に問題ないレベルと考えられる。

②電解質の劣化

YSZ 電解質は立方晶から正方晶への相変態をラマン分光により解析した（産総研）。結果を図Ⅲ-1.1-15 に示す。電気炉での 5000 時間運転後（800 °C、775 °C）と実証研究のフィールド機での 4070 時間運転後とを比較して示した。赤色系ほどが正方晶へ相変態したことを表しているが、運転温度の影響が大きく、800 °C では相変態の領域が広いことが分かった。定格温度である 775 °C での電気炉運転と実証研究機ではほぼ同等の結果が得られ、フィールド運転によって相変態が加速されることはなかった。また、電解質内部の酸素ポテンシャル分布を考慮した解析（産総研）により、電解質相変態によるスタック電圧の低下は 0.8 % 程度であり、劣化への影響は限定的であることが示された。



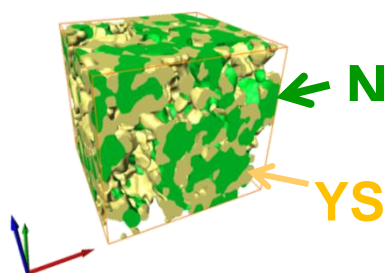
図Ⅲ-1.1-15 YSZ 電解質の相変態の比較

③燃料極の劣化

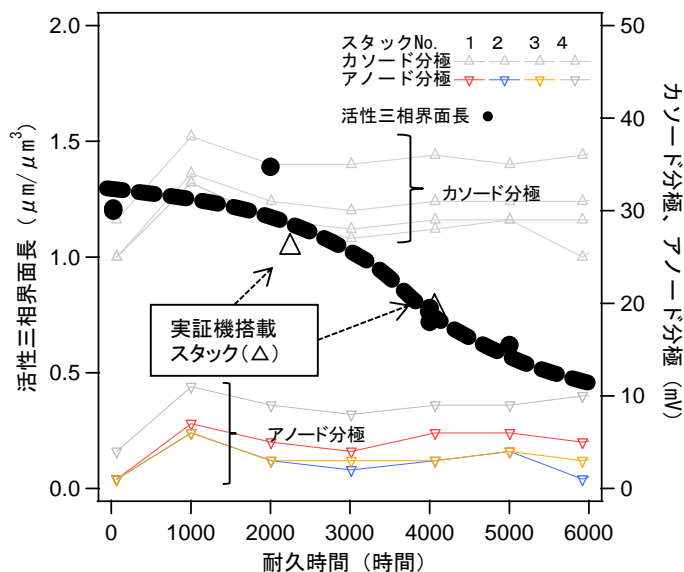
1) 微構造の経時的変化と劣化への影響

燃料極の微構造を FIB・SEM を用いて数値化し、3 次元構造モデルとして再構築した（京都大学、東京大学）（図Ⅲ-1.1-16）。得られた 3 次元構造から算出された燃料極三相界面長と、電

中研において測定された同仕様スタックの電極の分極過電圧を運転時間の関数として図Ⅲ-1.1-17に示す。燃料極三相界面長は経時的に減少し4000~5000時間程度で飽和する傾向が見られた。一方、燃料極の分極過電圧には大きな変化が見られず、三相界面長の減少が燃料極の劣化に必ずしも大きく影響していないことが分かった。燃料極の分極過電圧が10 mV以下の小さな値のまま安定に推移していること、及び三相界面長の変化が飽和傾向にあることから、燃料極の微構造変化がスタック劣化へ与える影響は限定的であると考えている。より詳細には三相界面長の変化が劣化に与える影響の定量化が必要であり、現在3次元構造を用いて、定量化モデルを構築中である（京都大学、東京大学）。



図Ⅲ-1.1-16 再構築した燃料極3次元構造例

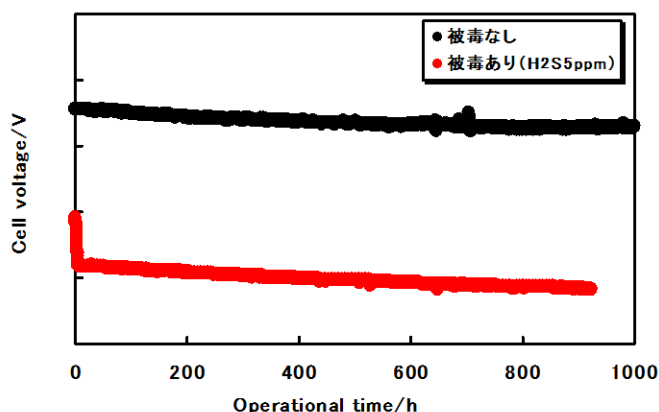


図Ⅲ-1.1-17 燃料極三相界面長と電極の分極

2) 不純物による劣化への影響

不純物による被毒が燃料極の劣化に与える影響については九州大学で詳細に検討が進んでいるため、その知見を活用するにあたり、筒状横縞形構造に特有な被毒効果の有無を調べることを目的として評価を行った（九州大学）。定格温度775℃において燃料中のH₂S(5 ppm)による被毒の試験結果を被毒なしと比較して図Ⅲ-1.1-18に示す。この硫黄被毒の劣化挙動は、標準的なボタンセルの場合と同等であり、筒状横縞形構造に特有な劣化は観測されなかった。試験後の燃料極について、STEMによるポスト解析（九州大学）を行ったところ標準セルと同様に燃料極の化学的変化は非常に小さく、筒状横縞形構造に起因する特有な劣化は化学的変化にも見られなかった。

また、様々な不純物が運転時に経時的に蓄積してしまう可能性について、運転後の燃料極のSIMS分析で詳細に評価した（産総研）。その結果、運転時間とともに増加する不純物は存在せず、また図Ⅲ-1.1-17に示した通り燃料極の分極の劣化もほとんど観測されないことから、



図Ⅲ-1.1-18 筒状横縞スタックの硫黄被毒挙動

評価条件において不純物が燃料極の劣化へ与える影響は限定的であることが示された。

④ 空気極の劣化

1) 微構造変化と劣化への影響 (SrZrO_3 生成の影響)

FIB-SEM による空気極 3 次元構造モデルの構築 (京都大学、東京大学)、及び界面の SEM-EDX 分析 (産総研) の結果、空気極-電解質界面近傍に絶縁性の反応生成物 (SrZrO_3) が生成していることが確認された。 SrZrO_3 の生成量はバラツキが大きく、前述した通り、そのバラツキは CeO_2 系中間層の製造プロセスにおける膜厚等の均質性不足に起因すると考えている。また、図 III-1.1-17 にプロットした通り、電中研で行った試験結果から空気極の分極は経時的に増加する傾向にはなく、ほぼ一定値で推移しており、分極については長期的な安定性が見込まれている。一方で、同じく電中研の解析により、筒状横縞形スタックの劣化の主要因はオーミック抵抗の増加によることが示されており、空気極-電解質界面の SrZrO_3 生成はその重要な要因であると考えられる。 SrZrO_3 の生成についてはプロジェクトの共通課題として、生成メカニズムの解明と劣化への影響の解析に集学的な取り組みが行われている。

2) 不純物の影響

各種不純物について、運転後の空気極への蓄積を SIMS で詳細に分析したところ (産総研)、空気供給系の Cr 飛散対策等を行えば運転時間とともに増加する不純物は存在せず、また図 III-1.1-17 に示した通り空気極の分極の劣化もほとんど観測されないことから、評価条件において不純物が空気極の劣化へ与える影響は限定的であると考えている。

⑤ 機械的信頼性

前述したとおり筒状横縞形スタックの構造を支える支持基体は本質的に高い安定性が期待できるものであり、レドックスやシャットダウンに対して化学的に安定であることが実験的に確かめられた。そこで化学的のみならず機械的にも安定であることを確認するために、長期運転 (還元雰囲気) やレドックス条件下での機械的安定性を、スモールパンチ法を用いて評価した (東北大学)。図 III-1.1-19 に示すように、それぞれの条件下で支持基体の破壊強度に変化が見られず、機械的にも安定であることを裏付ける結果が得られている。さらに機械的信頼性については電解質のピンホールが周囲に与える影響についても調査しており (東北大学)、その結果から製造時のピンホール管理指針が得られる予定である。

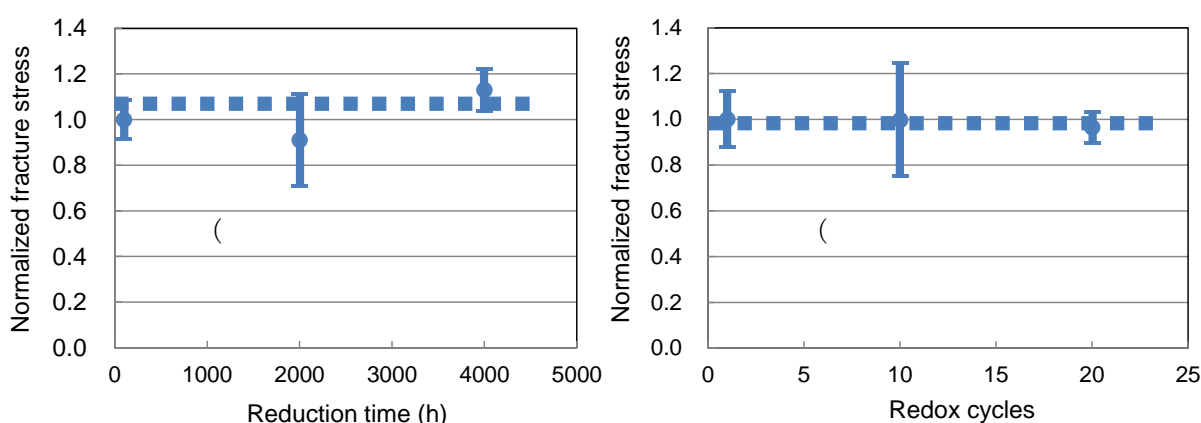


図 III-1.1-19 筒状横縞スタック支持基体の機械的特性変化
(a) 800 °C還元、(b)レドックスサイクル

⑥ まとめと課題

表Ⅲ-1.1-18に筒状横縞形の4万時間耐久見込みに関する集学的取り組みとその結果を示す。

表Ⅲ-1.1-18 筒状横縞形の4万時間耐久見込みに関する集学的取り組みと結果

・改良スタックに対して、より迅速な10年耐久見通し手法 ⇒ 本格普及に向けた開発加速

	目標	課題	連携(基盤)	結果	耐久見込み
スタック全体	8kh超の運転で0.25%/kh以下	長期運転、劣化内訳	電中研	・スタックによるパラッキ有 ・良好なスタックは4万時間耐久レベル	4万h耐久見込み
		長期運転、不純物蓄積	産総研		
空気極	4万時間の安定性見通し	分極の長期変化	電中研	10khまで安定	4万h耐久見込み
		SrZrO ₃ 生成の影響(共通課題)	産総研/京大・東大/九大	共通課題として解明中	
燃料極	4万時間の安定性見通し	分極の長期変化	電中研	10khまで安定	4万h耐久見込み
		微構造の変化	京大・東大	5kh飽和傾向	
		横縞形特有の被毒劣化の有無	九大	確認済み	
		シャットダウンによる劣化	九大/京大・東大	高いSD耐性確認	
電解質	4万時間の安定性見通し	相変態の影響	産総研	影響軽微	4万h耐久見込み
		ピンホールの許容値(製造プロセス指針)	東北大	評価手法開発	
支持基板	4万時間の安定性見通し	機械的信頼性	東北大	強度安定	4万h耐久見込み

iii. 中温小型円筒形耐久性の評価

平成 22 年度の「実証研究」で運転評価を行った小型円筒形セルスタックと初期品について、産業技術総合研究所、九州大学、京都大学と連携して SIMS による 3 相界面近傍への不純物析出状況、構成材料の拡散状況、STEM-EDX 分析を用いて微構造とセル構成材料の主成分、微量成分の分布状態、FIB-SEM を用いた電極構造の変化、3 相界面の定量的測定を実施した。得られた微構造データを用いて微構造変化が電極過電圧に及ぼす影響を東京大学においてシミュレーションを用いて解析した。電力中央研究所と連携して運転評価後のセルと初期品について、抵抗成分の分離測定を実施する。東北大学と連携して、運転環境下におけるセル構成材料の機械的特性を測定し、これを用いてセル内に発生する応力解析を実施し、セル信頼性に関する考察を行うとともに、必要に応じて対策を改良セルに反映させた。対策改良品について同様の分析を実施し、効果の確認、推定した劣化メカニズムの妥当性の検証した。

具体的な評価結果を以下に示す。小型円筒形セルの材料構成について表 III-1.1-19 に示す。ランタンガレート系薄膜電解質を採用し、600~700 °C の低温運転でも高い発電性能が得られる特徴がある。「実証研究」に搭載した仕様の単セル耐久性を評価した結果、電位低下率は約 0.6 % / 1000 h (0~10,000 h) であり、目標 (0.25 % 以下/1000 h) 達成に向けて更なる改善が必要であった。

表 III-1.1-19 小型円筒形セルの材料構成

構成	材料
第一燃料極	Ni/YSZ
第二燃料極	Ni/GDC
中間層/電解質	セリア系/LSGM
空気極	LSCF

劣化要因を推定することを目的に、「実証研究」で運転評価を実施した後のモジュールからセルを抜き取り、単セル評価装置にて抵抗分離を実施した結果を図 III-1.1-20 に示す。運転時間とともにカソード過電圧が大きくなっていることが確認され、劣化の主要因と推定された。なおその他の抵抗成分については変化が見られなかった。次に、実証研究で運転評価したセルについて、SIMS による不純物の分析結果を図 III-1.1-21 に示す。H21 (2009) 年度の実証機においては、電解質と空気極の界面に初期セルには見られなかった Cr と B の濃集が確認され、劣化の主要因と推察された。H22 (2010) 年度の実証機においては、B に関しては混入源であるガラスシールについて対策を実施した結果、1 桁低減する事ができた。一方、Cr については依然として高い濃度で濃集が確認された。H23 (2011) 年度の実証機で、Cr 対策を実施した結果、Cr の濃集は見られるものの、1 桁低減していることを確認した。H24 (2012) 年度の仕様では、Cr 濃集を抑制するべく、更なる対策を実施する。

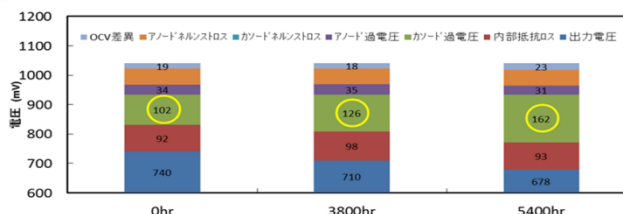


図 III-1.1-20. 抵抗分離結果 (H22 (2010) 年度実証機からセル抜き取り評価)

金属部材からの Cr 蒸発について改良検討を実施したショートスタック (セル 16 本組品)) の耐久評価結果を図 III-1.1-22 に示す。H23 (2011) 年度仕様セルにおいては、1700 h 程度までの劣化はほぼゼロに改善されており、インピーダンス測定の結果よりその要因として、活性化過電圧の増大が抑制されていることを確認した。H24 (2012) 年度においては、金属部材のさらなる Cr 蒸発対策などを実施し、短時間ながら、良好な耐久性性能を確認できている。今後、3000 h 程度以上の評価試験を継続し、目標である電位低下率 0.25 %/1000 h 以下を実証する。

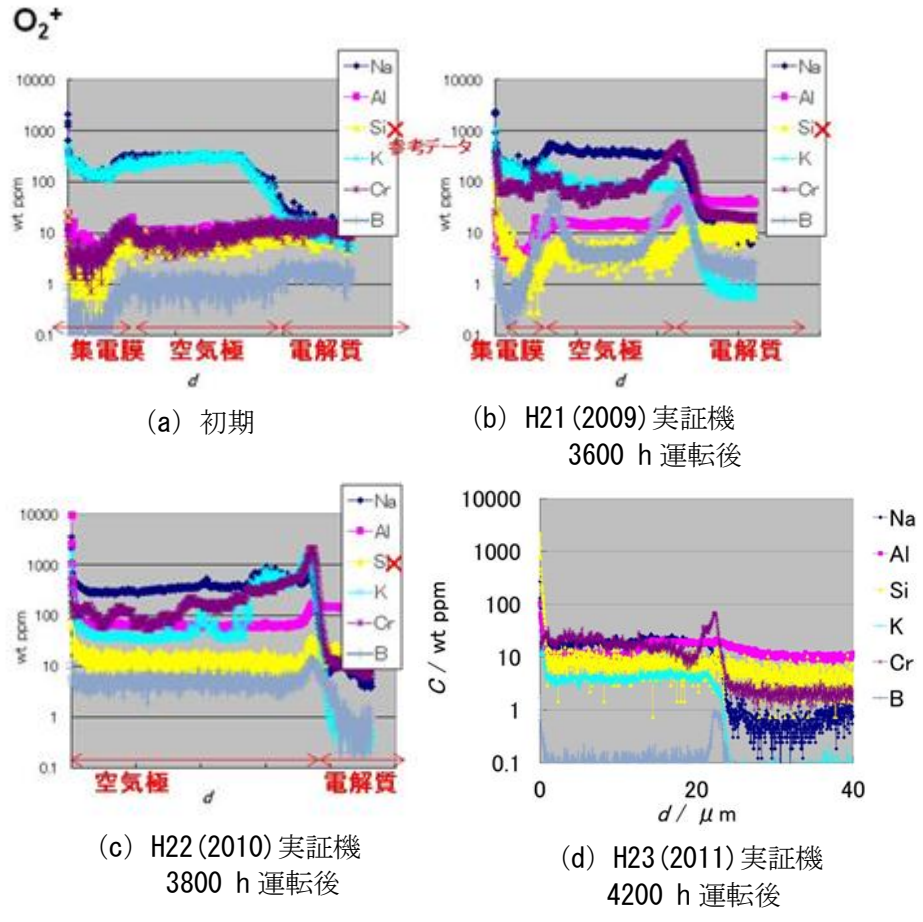


図 III-1.1-21. 耐久セルの不純物濃度測定結果

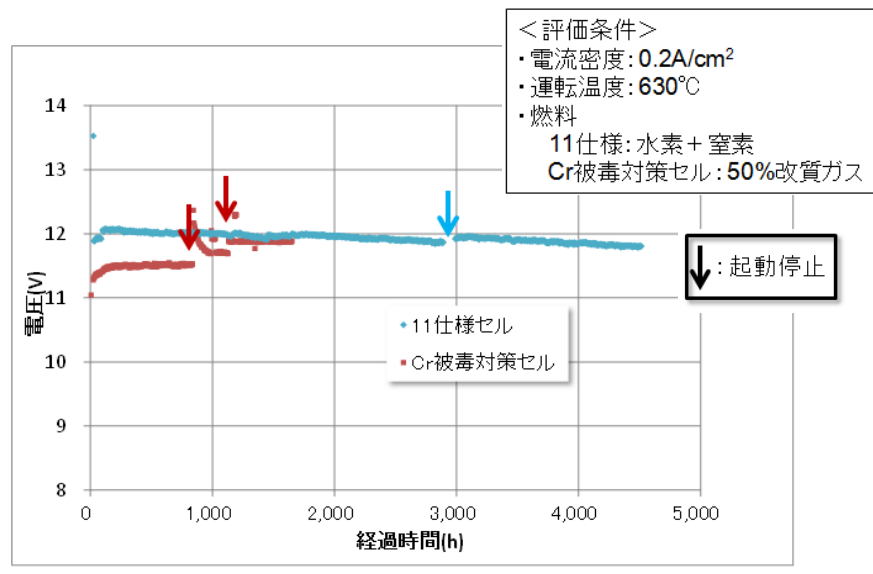


図 III-1.1-22 改良品のショートスタック耐久結果

起動停止時の信頼性の観点では、温度の昇降温、酸化還元時の材料の膨張収縮に伴う微小な膜剥離は性能低下、セル破損は突然死の要因となることが懸念される。そこで、セル構成材料の化学組成分布、残留応力分布について断面 *Ex situ* 観察を行った。その結果、製造条件の違いによって上記に相違があることを見出し、現行セルの製造条件についてその妥当性を判断することができた。今後応力分布シミュレーションも合わせセル破損の限界運転条件を把握しモジュール運転条件やセル設計へ反映する予定である。

次にアコースティックエミッション法 (AE 法) を使用して、セルの初期還元時、及び、再酸化時の AE 信号を測定した結果を図 III-1.1-23、III-1.1-24 に示す。いずれにおいてもセルの損傷や膜剥がれにつながるクラックの進展と理解できる AE 信号が検知されることは無く、セルの健全性を確認することができた。AE 法はセルの信頼性を評価する上で極めて有効な評価技術であり、今回の研究開発において、その手法検討に着手できた意義は非常に大きい。今後、技術レベルをさらに高度化させることにより、低コスト化、高効率化などのセル設計変更時にその妥当性を判断するために活用する予定である。

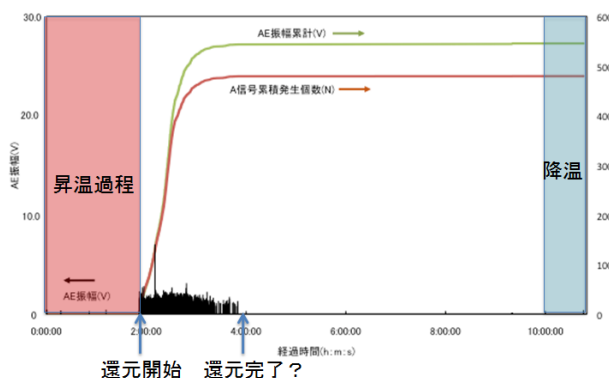


図 III-1.1-23 セル初期還元時のアコースティックエミッション信号

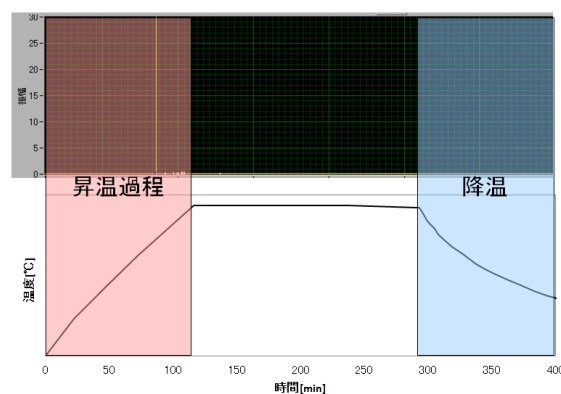


図 III-1.1-24 セル再酸化模擬試験のアコースティックエミッション信号

モジュールの起動停止試験結果を図 III-1.1-25 に示す。弊社のモジュールの停止条件は、高温での発電状態から、電流、燃料、水、空気を一斉に停止するシャットダウン停止を想定している。図 III-1.1-35 は「起動→運転→シャットダウン」のサイクルを繰り返した際の発電性能の推移を評価した結果であるが、シャットダウン回数 150 回において電圧の低下は見られず、目標である 120 回の起動停止にほぼ目処がついたと判断して

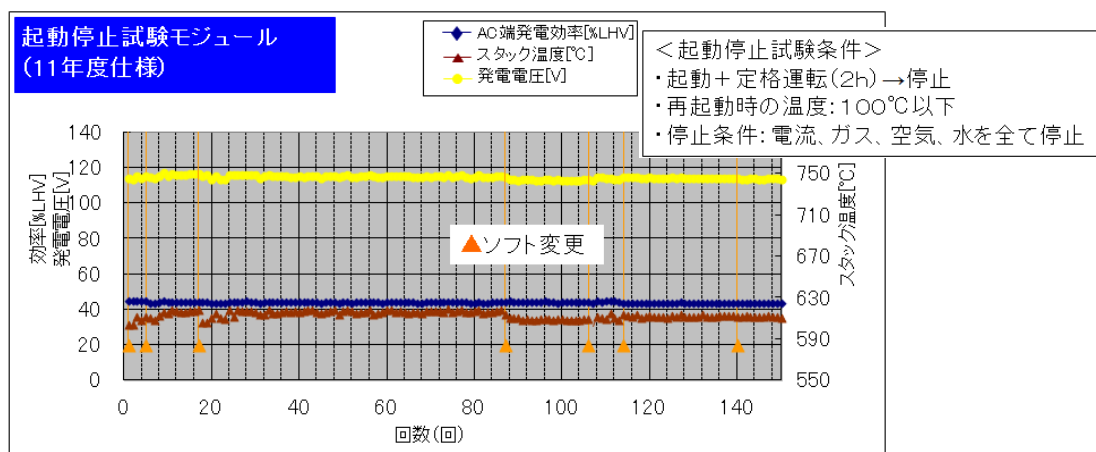
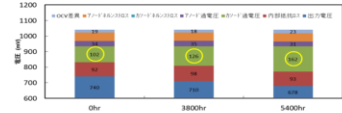
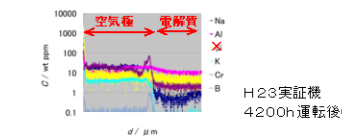
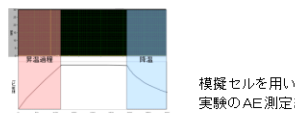



図 III-1.1-25 モジュールデノシャットダウン評価結果

いる。今後は起動停止試験を更に継続するとともに、試験終了後のセルについて分析を行う予定である。

表Ⅲ-1.1-20 に本研究開発における各研究機関との連携状況を示す。連携の結果、カソードの活性化過電圧の増大が主たる抵抗増大成分であり、Cr析出がその要因であることを特定することができた。これに対する対策の結果、劣化率は短時間ながら目標とする0.25%/1000hを実証し、耐久性を大幅に向上することに成功した。起動停止においても、シャットダウンという過酷な条件下であるに関わらず、150回まで劣化ゼロであることを確認し、目標を達成した。セル構成材料の基礎物性の取得、これを用いたセルの応力解析結果を得ており、信頼性を向上するべく、スタックデザインや運転方法へ展開した。H24年度中に長時間運転での実証、量産技術の確立を推進する。次年度以後の積み残し課題は、低コスト化、高効率化、及び、この開発を短期間で実現するための耐久性の迅速評価技術の確立が必須であり、これらを推進する予定である。

表Ⅲ-1.1-20 各研究機関との連携状況

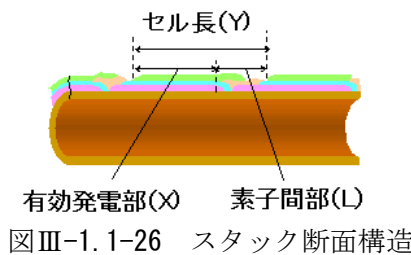
	目標	課題	連携(基盤)	結果まとめ	成果
スタック全体	4万時間連続運転、120回起動停止の見通しを得る	長期運転劣化内訳	電中研	<ul style="list-style-type: none"> 劣化要因切分け  <p>抵抗分離結果 (H22年度実証機からセル抜き取り評価)</p>	<ul style="list-style-type: none"> セル改良へ反映し、H23年度仕様で劣化率0.3%/1000h H24年度仕様はさらに改善見込み
		長期運転不純物蓄積	産総研	<ul style="list-style-type: none"> SIMSによるFT運転後の不純物量評価  <p>H23実証機 4200h運転後の不純物</p>	
		機械的物性の変化	東北大	<ul style="list-style-type: none"> 基礎物性データの取得(熱分析、ラマン等) アコースティックエミッション(AE)によりセル健全性を確認  <p>模擬セルを用いた再酸化実験のAE測定結果</p>	
空気極	4万時間の安定性見通し	分極の長期変化	電中研	<ul style="list-style-type: none"> 分極の長期変化を解析(上述の通り) 	<ul style="list-style-type: none"> セル改良へ反映し、H23年度仕様で劣化率0.3%/1000h H24年度仕様はさらに改善見込み
		Cr被毒	産総研 九大	<ul style="list-style-type: none"> Cr被毒と劣化の関係調査 メカニズムの把握 	
		Ag析出	京大 東大	<ul style="list-style-type: none"> FIB-SEMによる微構造観察、シミュレーションによる影響調査 1年耐久レベルでは影響ないことを確認  <p>FIB-SEM再構築画像からシミュレーションしたAg析出前後の空気極過電圧</p>	<ul style="list-style-type: none"> 影響ないことを確認できた
		微構造変化	九大	<ul style="list-style-type: none"> H22年度長期運転後セルの分析実施 H23年度仕様への対策効果を確認 	<ul style="list-style-type: none"> H22年度セルの分析結果より対策実施し、効果を確認できた
燃料極	4万時間の安定性見通し	微構造変化	京大 九大	<ul style="list-style-type: none"> 長期運転後、起動停止繰り返し試験後の微構造分析 	<ul style="list-style-type: none"> 劣化に影響ないことを確認できた
電解質	4万時間の安定性見通し	(課題なし)			

iv. 高温円筒横縞形耐久性の評価

① 高温円筒横縞形スタック仕様と試験装置

高温円筒横縞形スタック仕様を表Ⅲ-1.1-21、断面構造を図Ⅲ-1.1-26に示す。セルスタックは基体管にカルシウム安定化ジルコニア (CSZ)、電解質にイットリウム安定化ジルコニア (YSZ)、空気極に (La, Sr, Ca)MnO₃ (LSCM)、インタコネクタに (Sr, La)TiO₃ (SLT) を適用した。空気極中間層は Type1 および 2 で (La, Sr)MnO₃ (LSM)-YSZ を使用した後、Type 3 以後は耐久性向上を目的に (Sm, Ce)O₂ (SDC) を適用した。Type 6 の基本仕様は Type 5 と同一であるが直列セル数を 85 とした。セルスタック寸法は全長 1500 mm×外径 28 mm である。

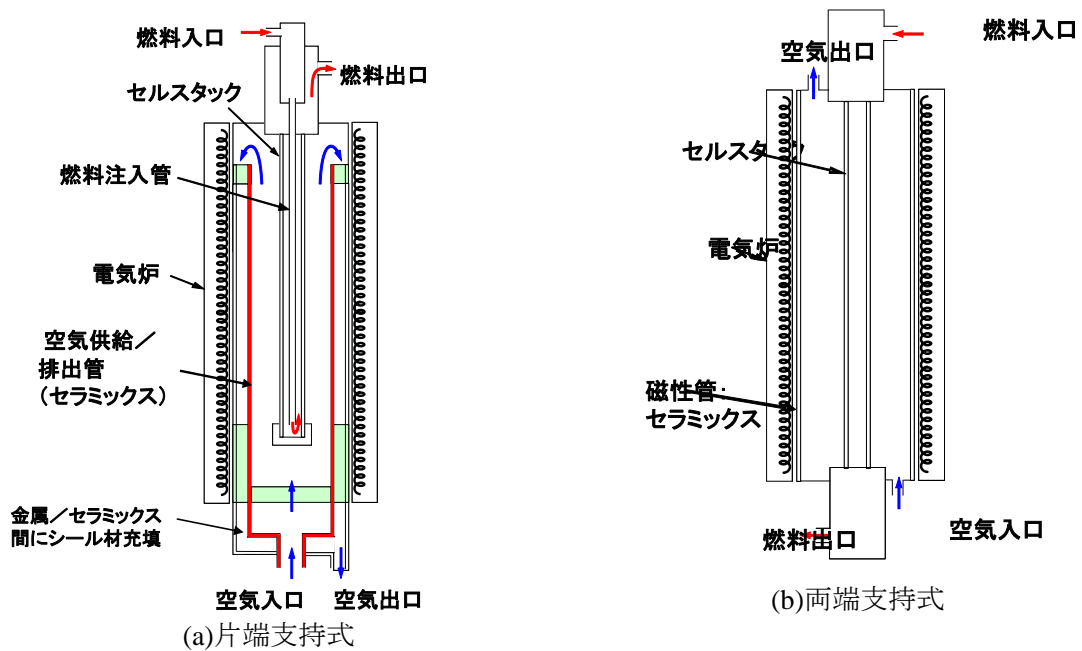
セルスタックの試験装置を図Ⅲ-1.1-27に示す。(a)片端支持は評価温度がセルスタック全体でほぼ均一となる試験に適用した。(b)両端支持はモジュールを模擬した構造であるが、モジュール状態を反映した試験(温度分布)に適用した。



図Ⅲ-1.1-26 スタック断面構造

表Ⅲ-1.1-21 高温円筒横縞形スタック仕様

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
燃料極 導電層	NiO-YSZ-Al ₂ O ₃			NiO-YSZ	NiO-YSZ-Al ₂ O ₃	
空気極 中間層	(LaSr)MnO ₃ -YSZ	(CeSm)O ₂				
X/L	2	1				
直列 セル数	34	48			85	
備考	前信頼性	構造変更	空気極中間層の 影響を評価	燃料極組成の 影響を評価	・電解質ラップ部 IC密度向上 ・電解質薄膜化	250kWSOFC- MGTC用



図Ⅲ-1.1-27 セルスタック試験装置

② 耐久性試験結果

これまでの知見からCr被毒対策として空気の供給／排出管を金属からセラミックス製チューブに変更することが有効であることが明らかになっている。本研究ではType 6セルスタックについてCr被毒対策を施した装置を用い、900℃均一試験と運転温度影響を評価するための温度分布付き試験を行った。

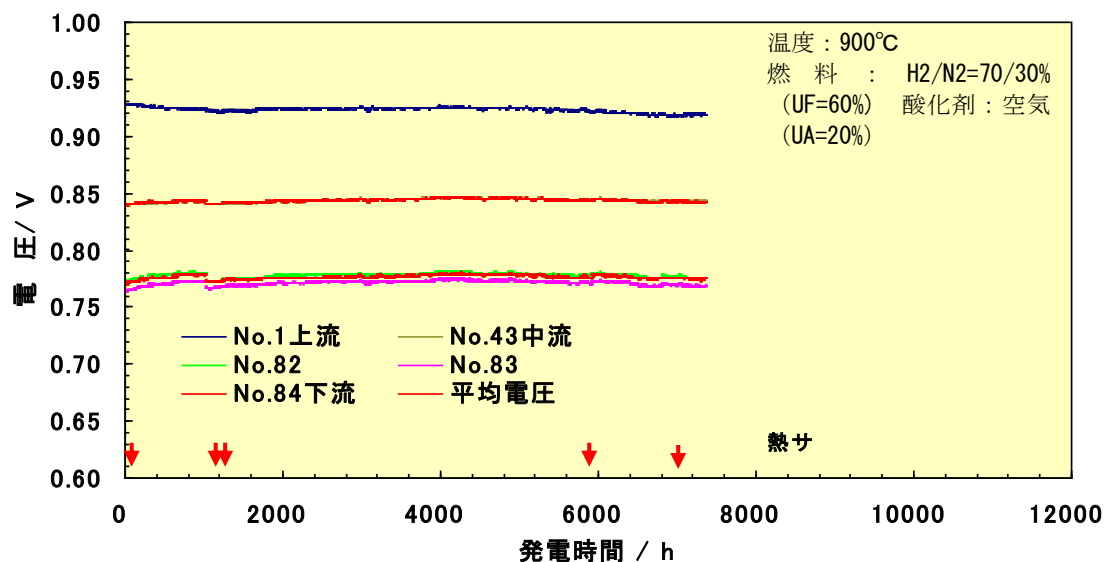
1) 900℃均一試験

セルスタックの1000時間毎の劣化率を表Ⅲ-1.1-22に、性能推移を図Ⅲ-1.1-28に示す。

4000時間経過時点では劣化は観察されなかったが、4000h以後は若干の電圧低下を示すものの全体の劣化率は-0.01%/1000hで概ね安定であった。試験後セルスタックは微量成分(産総研)、化学的変化(九大)、三相界面近傍観察(京大)を各機関と連携して実施した。

表Ⅲ-1.1-22 900℃均一試験劣化率

劣化率(%/1000h)						
	No.1上流	No.43中流	No.82	No.83	No.84下流	平均電圧
12.2-1000.0h	0.51	-0.41	-0.88	-1.01	-0.94	-0.35
1000.0-2000.6h	-0.07	-0.12	-0.27	-0.23	-0.15	-0.17
2000.6-3000.6h	-0.16	-0.31	-0.27	-0.26	-0.27	-0.25
3950.3-4000.3h	-0.16	-0.25	-0.36	-0.34	-0.38	-0.26
4000.3-5000.5h	0.19	0.10	0.21	0.17	0.13	0.14
5000.5-6000.4h	0.16	0.01	-0.01	-0.01	-0.05	0.04
6000.4-7000.4h	0.42	0.26	0.35	0.39	0.35	0.27
12.2-7000.4h	0.14	-0.06	-0.07	-0.09	-0.09	-0.04



図Ⅲ-1.1-28 900℃均一試験性能推移

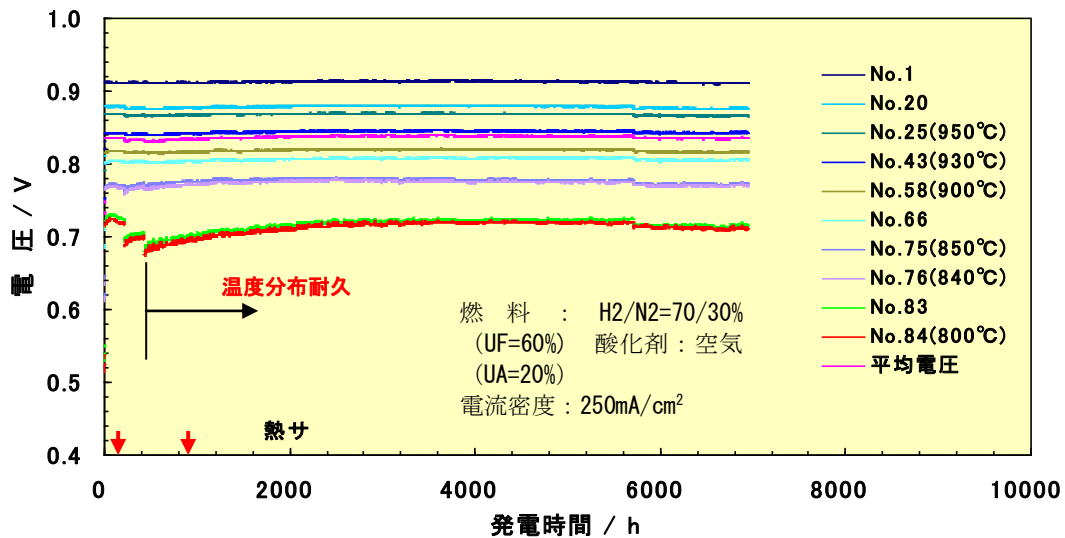
2) 運転温度の影響

セルスタックの1000時間毎の劣化率を表Ⅲ-1.1-23に、性能推移を図Ⅲ-1.1-29に示す。

全体劣化率は-0.06%(210.8-6939.5h)であるが低温部の劣化が大きいことがわかった。試験後セルスタックは微量成分(産総研)、化学的変化(九大)、三相界面近傍観察(京大)を各機関と連携して実施した。

表Ⅲ-1.1-23 温度分布試験劣化率

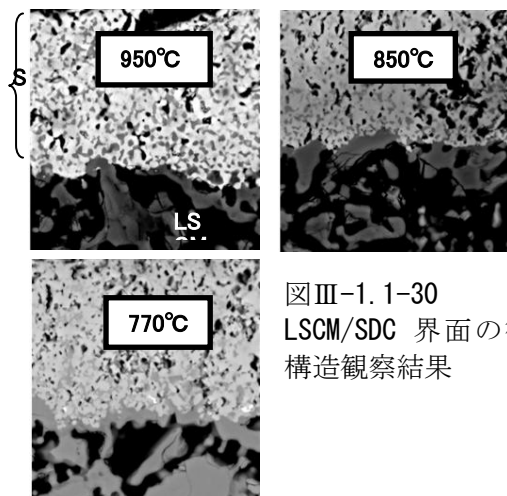
劣化率 (%/1000h)	No.1 (燃料入口空気出口)	No.20	No.25 (950℃)	No.43 (930℃)	No.58 (900℃)	No.66	No.75 (850℃)	No.76 (840℃)	No.83	No.84(800℃, 燃料出口空気入口)	平均電圧
210.8-1000.2h	0.13	-0.17	-0.12	-0.16	-0.09	-0.12	-1.39	-1.69	-0.43	-0.62	-0.28
1000.2-2000.2h	-0.16	-0.18	-0.18	-0.26	-0.26	-0.28	-0.32	-0.46	-1.85	-1.97	-0.35
2000.2-3000.8h	-0.05	-0.07	-0.05	-0.04	-0.07	-0.02	0.05	0.02	-0.78	-0.85	-0.09
3000.6-4000.4h	-0.01	0.11	0.13	0.08	0.14	0.12	0.30	0.23	-0.18	-0.25	0.08
4050.4-5000.2h	0.13	0.06	0.05	0.04	0.10	-0.04	0.06	0.02	-0.08	0.01	0.06
5000.2-6000.7h	0.24	0.25	0.29	0.26	0.34	0.31	0.63	0.64	1.11	0.86	0.33
6000.7-6939.5h	0.03	0.00	0.01	-0.05	-0.03	-0.12	-0.12	-0.12	-0.06	0.19	-0.04
210.8h-6939.5h	0.00	-0.01	0.00	-0.04	-0.02	-0.06	-0.11	-0.18	-0.35	-0.41	-0.06



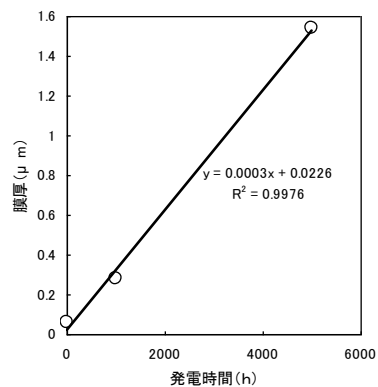
図Ⅲ-1.1-29 温度分布試験性能推移

③ 4万時間（電圧低下率 0.25 % / 1000 h）への見通し

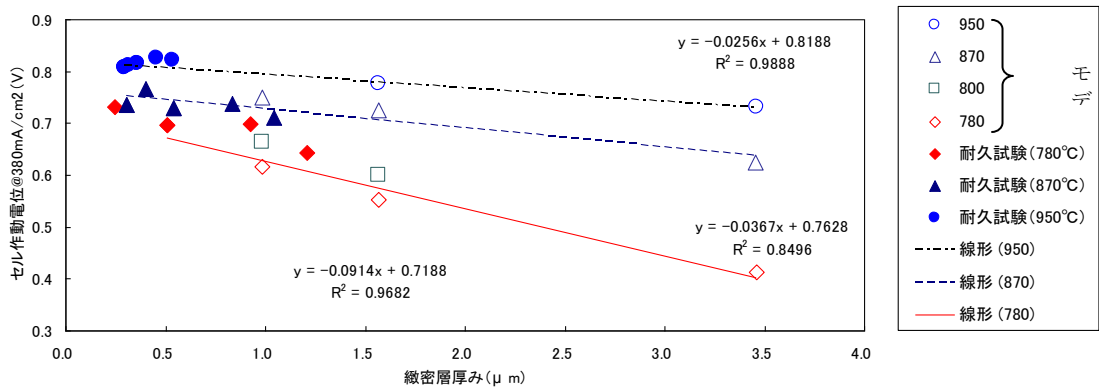
Type 3 の 5000 h 後の微構造観察結果（図Ⅲ-1.1-30）より運転温度が低いほど LSCM/SDC 界面に形成する緻密層が厚くなることが判り、電気化学解析の結果から低温部のカソード過電圧が増加する傾向を示した。これらの結果から LSCM/SDC 界面に生成する緻密層が耐久性に影響



図Ⅲ-1.1-30 LSCM/SDC 界面の微構造観察結果

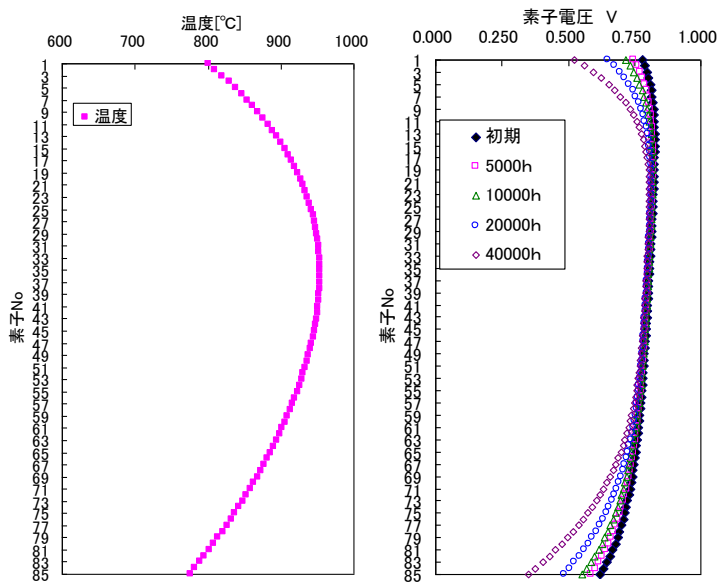


図Ⅲ-1.1-31 運転時間と生成緻密層厚さ (800 °C)



図Ⅲ-1.1-32 温度による生成緻密層厚さとセル作動電位の関係

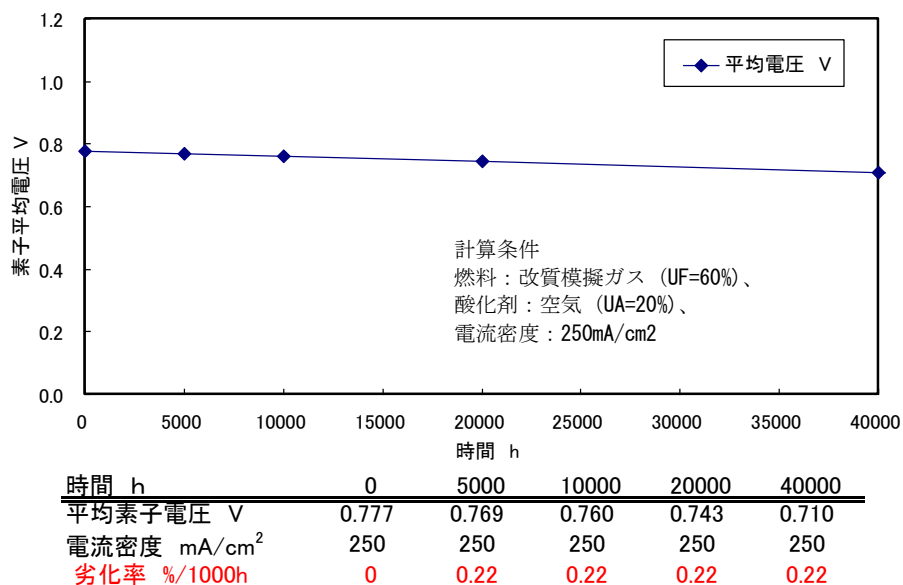
響することが考えられた。そこで緻密層厚みを成長させたモデル材を作製評価した結果、運転時間と生成緻密層厚さに良好な相関が見られ（図Ⅲ-1.1-31）、緻密層厚さとセル作動電位に良好な相関を得た（図Ⅲ-1.1-32）。これら要素検討結果より温度、運転時間から緻密層厚さを予測推定し、緻密層厚さと作動電位の関係から劣化速度式を算出して1万時間以上の耐久性について外挿予測を行った。



図Ⅲ-1.1-33 計算に用いた温度分布

図Ⅲ-1.1-34 4万時間までの耐久性予測結果

外挿計算時に用いたセル毎の温度分布傾向を図Ⅲ-1.1-33に示す。劣化速度式を用いたセル毎の性能予測結果および平均電圧の経時変化をそれぞれ図Ⅲ-1.1-34、図Ⅲ-1.1-35に示す。実際の耐久性試験と同様、低温部セルの劣化傾向が示されたが、高温部セルの劣化はほとんど見られずセルスタック全体としての4万時間までの劣化率は0.25%/1000h以内となると推定された。



図III-1.1-35 セルスタック全体における耐久性予測結果

④ まとめ

高温円筒横縞形セルスタックの劣化要因は空気極／中間層 (SDC) 界面に生成する緻密層であると考えられ、4万時間までの劣化率は0.25%/1000h以内となると推定された。

低温部の劣化を改善することで更なる耐久性向上が見込まれる。

(b) 劣化機構の解明、加速試験方法の確立（後期）

後期における基盤側の役割は、各スタックの個別課題を直接行うことともに、劣化機構解明に必要な課題も同時に行ってきた。以下では両者について成果を述べる。

i. 熱力学的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

平成 23 年度～24 年度においては、前期（平成 22 年度）まで残された技術課題を抽出し、各スタックメーカーの要望に応じた劣化要因分析・劣化機構解析を行った。表Ⅲ-1.1-24 に示すように、4 つのスタック形に対して、不純物分析、被毒・劣化解析などを行い、セル・スタック開発にフィードバックし劣化率の改善に貢献した。

① 筒状平板形スタックの高耐久化

実証試験に供されたスタックの不純物分析を進めた。異なる 2 サイト（大阪と北海道）で約 6500 時間運転したシステムからスタックを取り出し、電極及び界面活性部での不純物分析を行った。空気極/中間層/電解質界面では、主成分として Sr の電解質中への拡散と絶縁性 SrZrO₃ の生成が課題であるが、本セルでは顕著な SrZrO₃ の生成は確認されなかった。Sr の拡散係数を導出するために種々の拡散対実験を行い、SrZrO₃ 生成挙動を整理するためにセリア中の拡散挙動を考察した。また、注目不純物のなかで濃集傾向のあるものはみられなかった。特に Cr 被毒が懸念されるので、空気極・電解質界面を注意深く測定した結果、空気極中での Cr 濃度レベルは 10 ppm 程度の濃度であり、Cr が多少揮発していても有効にトラップされ劣化に影響を及ぼす界面近傍には達していないと考えられる。

② 筒状横縞形スタックの高耐久化

実証研究に供されたスタックの不純物分析などを進めた。空気極における Cr 蓄積箇所とその濃度を評価し、Cr 被毒は生じていないと判断した。セル・スタックでは、下部の空気極の変色部より、Cr、S などの不純物が数 100 ppm 以上観測された。これをうけてセル・スタックの被毒対策が進み、耐久性が向上した。ZrO₂ 系電解質の相変態については、燃料極側で高温ほど顕著にみられることを観測し、単セル試験の詳細な分析より相変態による伝導度劣化への影響を系統的に評価し推算できるようにした。

③ 小型円筒形スタックの高耐久化

本スタックは H23 年度から新規に参加したスタックであるため、長期運転後に如何なる不純物元素がどこに蓄積し、劣化に影響を与えているかを検討した。検討試料として、実証研究(FT)に供されたスタック試料を中心に、空気極・燃料極中の不純物濃度を評価した。観測された不純物として、初期から空気極中の硫黄(S)濃度が数 10 ppm 以上と高く、運転後もその濃度は大きく変わらず、更に三相界面に濃集する傾向が認められた。運転後に空気極/電解質界面にクロム(Cr)が濃集していることも確認された。また、空気極表面および空気極/電解質界面へのホウ素(B)の濃集が認められた。これらの不純物が空気極の過電圧を高くしかつ劣化率を大きくしている原因と考えられた。不純物供給源として、S は作成時の電気炉や原料、および運転時には空気中の SO_x や金属材料中の S 成分が考慮される。不純物 Cr の供給源は、金属材料中の Cr 成分と考えられた。不純物 B の供給源は、ガスシール材中の B 成分が想定された。本分析などの結果をうけて B については、H21(2009)年度にシール材の改良を行ない、H22(2010)年度機でその濃度が低減されたことを確認した。さらに S 成分の低減などの対策を施した後では、耐久性が上昇したことを確認した。

④ 円筒横縞形スタックの高耐久化

前期プロジェクトから詳細に調査している空気極の Cr 被毒現象に関して、SIMS による微量濃度分析と劣化との相関について、検討した。LSM 系空気極と電解質界面に CeO₂ 層を挟んだ改良セルでは、空気極中での Cr 濃度は数 ppm 以下にまで減少していることを確認したが、挿入セリア層には 10 ppm 程度濃集していた。空気極/セリア系中間層界面での緻密化現象を初めて検出し、この緻密化が空気極性能劣化の重要な要因であることを発見した。これを受けて、寿命予測の基礎データを提供することができた。

このように、実セル・スタックの反応界面での微量不純物分析、劣化メカニズム解析を通じて、耐久性向上を図ることに貢献した。

表Ⅲ-1.1-24 産総研が後期（H23-H24）に取り組んだ内容と成果

開発スタック	これまでの耐久性に貢献した成果（～H22年度）	残された技術課題	産総研が取り組んだ課題	後期での成果
筒状平板形	<ul style="list-style-type: none"> 蓄積不純物の種類、濃度、蓄積部位の特定 構成元素拡散と安定性 電解質の相変態 	<ul style="list-style-type: none"> 外来気相不純物が耐久性に及ぼす影響 抵抗増加要因の存在可能性確認（10万時間耐久に向けた） 	<ul style="list-style-type: none"> 実証機の不純物分析 燃料極側での不純物蓄積と劣化分析 セリア中間層中のSr拡散 電解質相変態 	<ul style="list-style-type: none"> 実証機において、S, Cr不純物が数10ppm以下で劣化の影響小 燃料極/支持体界面でのSi, P濃集の劣化への影響小
筒状横縞形	<ul style="list-style-type: none"> 蓄積不純物の種類、濃度、蓄積部位の特定 構成元素拡散と安定性 電解質の相変態 	<ul style="list-style-type: none"> Cr被毒など、気相不純物が耐久性に及ぼす影響 分極抵抗増加要因の存在可能性確認 	<ul style="list-style-type: none"> 実証機の不純物分析 機能界面での不純物増大、元素拡散（Sr, Cr）と性能低下の相関説明 YSZ相転移 	<ul style="list-style-type: none"> 実証機において、Cr, Sなどの濃集部と劣化を観測した。 SrZrO₃の生成量、YSZ電解質相変態量と劣化評価
小型円筒形		<ul style="list-style-type: none"> 劣化メカニズム説明および改良セルの評価と寿命予測 シャットダウン時の挙動分析 	<ul style="list-style-type: none"> 実証機における不純物分析 機能界面での不純物蓄積と性能低下 	<ul style="list-style-type: none"> 実証機において、B, Cr, Sなどの濃集と劣化との相関を説明
円筒横縞形	<ul style="list-style-type: none"> 蓄積不純物の種類、濃度、蓄積部位の特定 構成元素拡散と安定性 電解質の相変態 	<ul style="list-style-type: none"> 改善セルでの効果確認 特定陽イオンの経時移動・構造変化が抑えられたことの、微視的観察 	<ul style="list-style-type: none"> 改善セルでの元素拡散、不純物蓄積解析と性能低下の相関説明 実装セルスタックでのCr堆積量計測 	<ul style="list-style-type: none"> 改善セルでの空気極/中間層/電解質界面での元素拡散、Cr不純物濃度が数ppmレベルであることを確認

ii. 化学的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

平成 23 年度～24 年度においては、本事業に参画する各 SOFC スタック開発企業からの要望に基づき、それぞれが抱える技術課題解決のための研究に重点を置いた。各企業と緊密な連携を行い、企業実セルの 1000 時間レベルの耐久性評価試験、緊急シャットダウン試験、耐久試験後の高分解能電子顕微鏡観察 (STEM-FIB) による化学劣化原因究明等により課題解決を行った。また、企業セルの耐久性向上に資する基礎データ・比較検討データとして、数十～1000 時間レベルの長時間被毒耐久性、熱サイクル耐久性、緊急シャットダウン耐久性等に関する劣化率データを多岐にわたる作動条件において系統的に取得するとともに、化学劣化メカニズム解明、データベース化を実施した。各企業との連携内容は以下のとおりである。

① 筒状平板形スタックの高耐久化

LSCF 空気極／セリア系反応防止層／ジルコニア系電解質界面に生成する SrZrO_3 はセル内部抵抗増加要因となり得るため、まずは長期運転後の状態を正確に把握することが課題になっている。九大では STEM-電子線回折を用いて、界面に生成した微細な SrZrO_3 とその周辺の結晶方位を観察することにより、 SrZrO_3 はセリアの界面構造に起因しながらセリア中に成長することを明らかにした。今後さらに高分解能で、運転状態における元素の拡散、結晶構造の変化、詳細な生成メカニズム・成長機構等を原子レベル・ナノレベルで正確に観察・解析することにより、化学的解析から寿命予測と高耐久化に貢献できる可能性を確認した。また、実セルの H_2S 被毒耐久試験を九大内で実施した。 H_2S 被毒加速試験の目的で、改質模擬ガスに比較的高濃度 (5 ppm) の H_2S を加えて 1000 時間のセル試験を実施し、九大のモデルボタンセルでの結果との対応を確認し、 H_2S 濃度上昇による加速試験が可能であることを確認した。さらに、地震などの緊急時を模擬した緊急シャットダウン試験 (電気出力停止、燃料ガス停止と同時に降温開始) を実施し、導電性支持基板等への影響を検討中である。

② 筒状横縞形スタックの高耐久化

実セルの H_2S 被毒耐久試験を九大内で実施した。 H_2S 被毒加速試験の目的で、水素燃料に高濃度 (5 ppm) の H_2S を加えて 1000 時間のセル試験を実施した。セル性能の顕著な低下は見られず、被毒試験後の STEM-EDX 観察においても、 H_2S 被毒有無による化学組成変化や Ni 粒径変化も特に判別できず、 H_2S 5 ppm では影響は小さいことを確認した。さらに、緊急シャットダウン試験を実施し、シャットダウン 100 サイクルでの性能低下は小さく実用的に問題ないことを確認した。

③ 小型円筒形スタックの高耐久化

メーカー側で試作し発電試験を行ったサンプルを順次、九大内で STEM-EDX 分析することにより、電極微細構造、組成変化を明らかにし、耐久性向上のための改良指針の導出に貢献した。シャットダウン試験後セルの STEM-EDX 分析では、131 回後のアノードにおいても初期との差が見られないことを確認している。

④ 円筒横縞形スタックの高耐久化

既に本事業における耐久性目標を達成したセルに対して、さらなる長寿命化のための対策を明らかにすることを目的に、12,000 時間運転後のセルの STEM-EDX 分析を行った。運転中に LSCM カソードとセリア系中間層との界面に生成する界面生成物の抑制が長期的に予想される課題であり、微細構造変化、元素組成変化の測定を通して、原因の明確化と対策を検討している。

表Ⅲ-1.1-25 九大が後期(H23-H24)に取り組んだ内容と成果

開発スタック	九大への依頼事項	取り組みと成果
筒状平板形	<ul style="list-style-type: none"> ・反応防止層と電解質界面に生成する SrZrO₃ の形状と抵抗 (STEM) ・実セル・実燃料での被毒劣化挙動の確認 ・シャットダウン時の導電性支持基板の酸化還元状態 (STEM) 	<ul style="list-style-type: none"> ・STEM-電子線回折により、SrZrO₃ とその周辺の結晶方位を観察し、生成メカニズム解明の可能性、寿命予測と高耐久化に貢献できる可能性を確認。 ・改質模擬ガス+5 ppm H₂S でのセル測定 (1000 h) により、被毒によるセル劣化率を定量。H₂S 濃度による加速試験が可能であることを確認。 ・九大にて、単セルのシャットダウン試験を実施、導電性支持基板への影響を検討中。
筒状横縞形	<ul style="list-style-type: none"> ・微量不純物による劣化の定量評価 ・燃料極の微構造変化解析 (経時変化) ・燃料極、空気極の微構造変化解析 (緊急シャットダウンに伴う変化) 	<ul style="list-style-type: none"> ・水素+5 ppm H₂S でのセル測定 (1000 h) により、被毒によるセル劣化率を定量。 ・STEM-EDX により上記被毒試験後の燃料極に H₂S 被毒の影響が小さいことを確認。 ・緊急シャットダウン試験 100 サイクルを実施し、劣化率が実用上問題ないことを確認。
小型円筒形	<ul style="list-style-type: none"> ・微構造分析や化学分析による劣化メカニズム解明 (STEM) ⇒連続耐久品 (実証機) およびシャットダウン品の分析と課題抽出 ⇒特に集電金属などによる被毒劣化挙動の把握 	<ul style="list-style-type: none"> ・発電試験後のサンプルを順次、STEM-EDX 分析し、電極微細構造、組成変化を明らかにし、改良指針 (空気極原料均一化、製造工程中の硫黄低減、クロム蒸発抑制など) の導出に貢献。 ・シャットダウン試験後セルの STEM-EDX 分析により、131 回後の燃料極においても初期との差が見られないことを確認。
円筒横縞形	<ul style="list-style-type: none"> ・STEM-EDX による「改善・経時後」セルの観察、物質移動速度の推定 	<ul style="list-style-type: none"> ・耐久性目標を達成したセルに対して、さらなる長寿命化を図るため、12,000 時間運転後のセルの STEM-EDX 分析を実施。運転中に LSCM カソードとセリア系中間層との界面に生成する界面生成物の抑制が長期的に予想される課題であり、微細構造変化、元素組成変化の測定を通して、原因の明確化と対策を検討中。

iii. 機械的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

① 後期での成果

SOFCの機械的損傷リスクの評価には、酸素不定比性に伴う格子膨張や、雰囲気による機械的特性の変化など、SOFC材料に特徴的な因子を考慮する必要がある。本プロジェクトでは、当初よりこの点に着目し、物性データの蓄積、実験・解析手法の開発を行い、各種セルに共通的な課題に対して適用してきた。プロジェクト後期には、これを継続・発展させるとともに、得られた知見をもとに、各スタックメーカーと共同で、それぞれのセルメーカーが提示した個別課題に取り組んだ。以下に主な成果について記述する。

1) 筒状平板形セル

◎変形挙動の解析

筒状平板形セルは、その非対称形状のため運転の状況に応じて変形する。スタックではこの変形がうまく吸収されていることが、前期に実施したAE解析で明らかとなっているが、運転シーケンスの最適化や材料の改良のためには、変形挙動を把握するツールが有用であるため、均質化法に基づく有限要素解析のコードを開発した。計算には、物理化学的挙動や高温での弾性率の変化を考慮するため、本プロジェクトで測定した各種物性値を使用した。測定値が得られていない部材については、類似材料の物性値等を参照して推定した。

当初行った弾性解析では、各部に大きな応力が発生した。実際のセルではクリープ等の非弾性挙動が重要な役割を担っていることがわかった。非弾性変形を考慮した計算結果を実施し、レーザー変位計による模擬セルのその場形状観察の結果と比較したところ、実験結果をおよそ再現することが確認できた。今後、気固相反応速度定数など、境界条件を与える変数や、クリープなどの非弾性歪み速度の値を最適化することで、計算精度を向上させ、起動・停止などのケーススタディに利用することが可能となった。

◎アノード基板の酸化還元耐性

アノード支持セルの酸化還元耐性には、支持体の酸化還元時の形状変化が大きく影響する。そこで、高温・制御雰囲気下で測定が可能な熱膨張率計、および制御雰囲気下で観察が可能な走査型電子顕微鏡(E-SEM)を用いて、酸化還元時のマクロ・ミクロ挙動を観察した。その結果、ガス雰囲気の変化に応じてニッケル粒子の酸化還元が生じるものの、凝集の進行度は小さく、機械的信頼性に関して問題となる極端な粗粒化などの現象はみられないことがわかった。実際に熱膨張率計で測定した等温酸化還元時の変化は、材料の熱膨張率と比較すると無視できる程度であり、ミクロ構造の変化がマクロ構造に及ぼす影響が小さいことが明らかとなった。これにより、当該セルに用いられているアノード支持体は、高い酸化還元耐性を有するものと評価した。

2) 筒状横縞形セル

◎材料の高温機械的特性

筒状横縞形セルでは絶縁基板が用いられるが、その長時間使用後および酸化還元サイクル後の機械的特性の変化の有無を、本プロジェクトで整備したSP(スモールパンチ)試験によって、高温・還元雰囲気下で評価した。

800 °C、加湿水素中での破壊強度は、作製後に空气中で測定した場合に比べて若干向上する傾向が見られた。この強度は4000時間の長期試験後でもほぼ変化しなかった。さらに、酸化還元サイクルを行った試料でも有意な強度低下は見られなかった。一方、高温での縦弾性係数(ヤング率)は、最初の酸化還元サイクル後に低下し、その後は一定値を保った。この変化は、基板とセルとの間での熱応力を軽減する方向であり、かつ破壊強度は変化しないことから、機械的信頼性の観点からは長期耐久性・酸化還元耐性の高い基板であると判断できる。

◎電解質ピンホールの影響評価

多孔質基板上に電解質膜を形成するタイプのセルでは、製造工程で電解質に欠陥が生じることがある。この欠陥の周囲での温度、応力状態を明らかにし、欠陥の許容サイズを得ることを目的として、意図的に欠陥(ピンホール)を導入した模擬セルについて、発電試験中におけるその場ラマン分光測定を行った。セリアに起因するラマンピークに着目して、局所温

度と酸素分圧の変化を推定した結果、特に空気極側に水素がリークする場合には、温度変化が大きく、周囲の材料への影響も大きいことがわかった。得られた結果を基に、欠陥周りの応力解析を行うことで、欠陥の許容サイズを見積もることが可能となった。

3) 小型円筒形セル

◎基礎物性の取得

プロジェクト後半から研究対象に加わったセル形式であり、機械的信頼性評価のための情報の取得、各部材の基礎物性値の整備、およびセルの挙動の確認から着手した。

◎応力解析によるセル信頼性の考察

応力解析に先駆けて、起動停止を含むセル動作時の損傷発生の可能性について、AE法による解析を行った。この結果、運転初期の燃料極の還元に伴う軽微な信号以外は有意な信号が見られず、このセルが健全に動作していることが確認できた。

部材の基礎物性の取得と並行して、単純化した構造モデルと各種物性の推定値を用いた予備的な応力計算を行った。このタイプのセルは、軸対称構造を持つため、マクロな変形は軸方向・円周方向への膨張・収縮のみであり、これらを許容するスタック構造とすることで高い機械的信頼性が期待される。ただし、アノードの一部とアノード側中間層にはセリア系材料が用いられており、運転状況に応じて酸素不定比性とそれに伴う格子体積の変化が生じ、これにより運転の各段階に応じてセル内に複雑な応力が生じること示す結果を得た。

一方、セリアを含む層については、レーザーラマン分光法を用いて、ラマンシフトおよびピーク強度を標準粉末試料と詳細に比較することにより、組成と酸素欠陥濃度とを分離測定する手法を開発した。この測定結果と微細構造観察とを併せて評価し、プロセシングの異なるロット間で組成と微細構造のばらつきがあることを確認した。さらに、これらの違いが機械的信頼性に有為な差を生じる可能性があることを、ナノインデンタを用いた破壊靱性値の相対比較によって明らかにした。

② 残された課題

SOFCの機械的挙動のシミュレーションには、酸素ポテンシャル分布の解析が不可欠であるが、この計算には界面輸送速度やクリープ挙動など、複雑な物理化学現象に影響される速度論的パラメータが必要である。現状では、これらは一部の実験結果の他、文献や経験等による推定値を用いているが、今後、計算精度を向上させ、また、低コスト化や高信頼性化に向けてより幅広い材料系に効率よく適用するためには、これらの値の理論的考察が必要である。

また、現状では、異なる形状のスタックのシミュレーションを行うためには、その都度、コードの書き換えが必要となっているが、今後、市販のパッケージに付加して使用できる形に統合できれば、より幅広くSOFC開発に貢献するものとなるだろう。

表Ⅲ-1.1-26 機械的解析進捗と個別課題

研究開発項目	中間評価までの進捗	後期の実施内容, 成果	今後への課題
セルの耐久性評価	<ul style="list-style-type: none"> ・機械的損傷のセルスタックの対称性による分類 ・セル/スタックの AE 測定 ・共通性の高い課題の抽出. ・円筒横縞セルのカソード界面の機械的特性の測定 ・円形平板セルの応力解析と損傷機構の解明 	<ul style="list-style-type: none"> ・筒状平板セル 変形/応力の非弾性解析 アノード基板の酸化還元挙動 ・筒状平板横縞セル 長期使用/酸化還元後の絶縁基板の高温機械的特性の評価 ・小型円筒セル 応力解析, ロットによる組成・微構造と機械的特性の相関 	<ul style="list-style-type: none"> ・シミュレーションに用いるパラメータの精密化 (クリープ速度, 界面輸送速度) ・シミュレーションコードの一般化, 市販コードへの組み込み
模擬セルによる検証	<ul style="list-style-type: none"> ・強拘束平板模擬セル 応力測定(ラマン分光) 苛酷試験 (AE) . ・弱拘束非対称模擬セル その場形状測定(レーザー). ・ピンホール薄膜電解質 欠陥周辺部のラマン分光法. 	<ul style="list-style-type: none"> ・弱拘束非対称模擬セル 起動・停止動作での変形挙動の観察 ・ピンホール薄膜電解質 欠陥周辺部の温度・酸素ポテンシャル・応力の測定 	<ul style="list-style-type: none"> 長期信頼性評価への模擬セルの適用方法の検討
基礎データ取得・整備	<ul style="list-style-type: none"> ・ $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$, $(La,Sr)(Ga,Mg,Co)O_3$ の酸素不定比性, 格子定数. ・ YSZ, ScSZ, $CeO_2-Gd_2O_3$, $CeO_2-Sm_2O_3$, $(La,Sr)(Ga,Mg,Co)O_3$ の共振法, スモールパンチ試験または4点曲げ試験の高温・制御雰囲気下での弾性率と破壊強度 ・ Ni サーマットの延性化. ・ 酸素不定比性, 混合導電性, 高温機械特性を考慮した応力計算コードを開発. ・ 電極の微細構造の均質化法に基づく応力解析開発. ・ 第一原理計算による Ni-YSZ 界面エネルギーの計算 	<ul style="list-style-type: none"> ・ $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ の酸素拡散 ・ $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ の弾性率, 強弾性挙動 ・ $(La,Ca)CrO_3$, $(La,Sr)MnO_3$ の弾性率・ポアソン比 ・ CeO_2 系材料の弾性率・不定比性のドーパント依存性 ・ Ni-YSZ サーマットの組成/気孔率による酸化還元耐性のマップ作成 ・ Ni-YSZ サーマットのクリープ変形速度, 繰り返し応力場でのクリープ挙動 ・ セリア系酸化物の破壊靱性値への水蒸気の影響の MD による予測 ・ Ni-YSZ の凝集のシミュレーション 	<ul style="list-style-type: none"> 界面での輸送速度の定式化 => セルのポテンシャル分布/応力シミュレーションの精度向上。 高温機械的特性(弾性率・クリープ等)と材料組成/物理化学特性の相関の解明 => より低コストで高い機械的信頼性をもつ材料の探索指針の提案へ 第一原理計算を用いた機械的特性の評価

iv. 三相界面についての劣化現象と微細構造変化の相関付け

① 筒状平板形

本プロジェクト前期に FIB-SEM を用いることで、希土類添加セリア中間層中に生成した SrZrO₃ 分布の可視化に成功した。この技術を基にして、セル内の SrZrO₃ 量や分布と性能の相関を調べることを目的とした。前期に取得した構造データを用いて、SrZrO₃ が生成した中間層内のオーム損を数値シミュレーションにより算出したが、電池性能への影響は非常に小さいことが示唆された。そこで、1000 °C で処理した熱加速試料の評価を同様の手法を用いて実施した。EPMA で評価した SrZrO₃ 量と出力変化率の間に相関が見られたが、FIB-SEM で得た構造情報を用いて計算したオーム損は非常に小さいことが明らかとなった。したがって、SrZrO₃ (絶縁相) 生成によるオーム抵抗増大だけでは、実験での性能劣化を説明できないことが示された。以上より、CeO₂-ZrO₂ 固溶体形成によるイオン流束集中やカソード自体の形態変化がその他の劣化要因として考えられる。

② 筒状横縞形

運転時間とアノード微細構造変化の相関解明に取り組んだ。活性な三相界面長さは運転時間の長期化や温度に応じて徐々に減少する傾向を示したが、電中研が開発した性能式により算出されたアノード過電圧との間に強い相関は見られなかった。また、5000 時間の長時間運転に供しても電極/電解質界面からの距離に対する三相界面の分布に特異な変化は観察されなかった。FIB-SEM により得られたアノードの 3 次元構造情報を直接用いて、微細構造パラメータの算出および数値シミュレーションによる性能予測 (20%加湿水素下) を実施した。計算結果にはネルンストロスが含まれているため、過電圧の絶対値の対応は取れなかったが、三相界面長さの減少に応じた序列を示した。

③ 小型円筒型

集電体中の Ag 成分がカソード/電解質界面に移動する現象が観察されたことから、その分布を 3 次元解析するとともに、数値シミュレーションによる性能への影響評価を行った。6700 時間運転後の試料において、界面近傍の気孔を埋めるように Ag が集積している様子が観察された。再構築した 3 次元構造を用い、Ag を完全な電子導電体と仮定した格子ボルツマン法による過電圧予測シミュレーションを実施したが、実験結果の傾向を予測するには至らなかった。Ag 内の酸素原子の拡散や Ag/LSCF 界面反応等の効果が考慮されていないことが原因ではないかと考えられる。また、カソード/電解質界面において閉気孔が確認されたが、電解質表面のラフネス変化が小さく孤立領域は狭いことが示された。

アノードの解析では、初期セル、6700 時間運転セル、およびシャットダウン操作を 131 回繰り返したセルの微細構造を比較した。初期セルと比較すると、他の 2 種類の試料では三相界面長さが減少していたが、その程度は小さいことが示された。また、電極/電解質界面から電極膜厚方向に対して各相の分布を解析したが、構成成分の偏在は無く一様な分布を示した。

④ 円筒横縞形以前の仕様のセルでは、LSCM/YSZ 界面における閉気孔の生成や電解質ラフネスの増大が観察されており劣化要因とされていたが、セリア中間層の導入により安定性が改善されている。そこで、セリア中間層導入による界面の安定性を評価することを目的として、閉気孔分布やラフネス変化を FIB-SEM により解析する。初期セルと 12000 時間運転セル (900°C) をプロジェクト終了時まで比較する予定である。

⑤ 基礎研究

様々な運転条件下における電気化学的な劣化挙動データ、およびそれに付随する電極微細構造変化の収集、局所構造の解析を継続して実施している。実機セルとの対応では、Redox 処理のアノードへの影響やカソード/セリア系電解質の界面安定性の解析に取り組んだ。また、3 次元構造情報を基にした数値シミュレーションでは、両電極の過電圧予測が可能なプログラムを開発し、実機データの性能予測に適用した。

v. 耐久性評価手法の確立

平成 23 年度～平成 24 年度の後期においては、本事業に参画する各 SOFC スタック開発事業者からの要望に基づき個別課題の解決に取り組み、表 III-1.1-27 に示すように長期耐久性試験と改良効果の検証や性能(寿命)評価式/耐久性評価手法の開発等を行い、セル・スタック開発にフィードバックし劣化率の改善に貢献した。各企業との連携内容と主な成果は以下の通りである。

① 筒状平板形

中温筒状平板形スタックでは、2008 (H20) 年モデルを用いて運転温度 750 °C で 1 万時間以上に延長して長期耐久性評価を実施しており、これまでに 1.4 万時間の耐久性試験を実施中である。本セルにおける電圧低下は、内部抵抗の上昇が主要因であったが、1.1 万時間以降に燃料極や空気極の過電圧上昇が見られ始めている。また、発電初期から 1.4 時間までの電圧低下率は 0.26 %/1,000 h となり、目標劣化率(0.25 %/1,000 h)をほぼ満足し、十分な耐久性を示すことを明らかにした。

750 °C, 800 °C における 8000 時間までの内部抵抗、燃料極、および空気極の反応抵抗の経時変化から現象学的に温度や時間の因子を入れて整理した。その結果、内部抵抗の増加は運転時間の 0.5 乗から 1.0 乗の範囲で整理でき、燃料極や空気極の反応抵抗増加は時間の 1.0 乗で近似可能と考えられた。そこで、各抵抗成分の時間依存と運転温度を因子とした寿命評価式を導出した結果、本式を適用することで 1.4 万時間程度までの挙動をよく模擬できることが分かった。

② 筒状横縞形

中温筒状横縞形スタックでは、1 万時間と 0.8 万時間までの長期耐久性評価を実施している。1 万時間試験では発電初期から 2,000 時間において、試験装置や評価手順等に起因したと考えられる異常な電圧低下現象が見られたため追試験を実施した。追試験においても発電初期～2,000 時間において電圧低下が見られているが、その主要因は内部抵抗の増加であることや、2,000 時間以降においても、劣化の主要因は内部抵抗の増加であることを明らかにした。

③ 小型円筒形

プロジェクト後期では、新たに小型円筒形を対象として、性能決定要因分析の基本式となる性能表示式を導出した。性能表示式の導出にあたっては、これまで他の形式で開発してきた導出手順を適用した。具体的には燃料極ガス組成や空気極ガス組成、運転温度を因子として開路電圧、出力電圧、内部抵抗をそれぞれ実測し、各条件における性能表示式の予測電圧が最も精度よく出力電圧を表すことができる燃料極(R_a)、空気極(R_c)の反応抵抗式のガス分圧依存性として、 $R_a \propto P(\text{H}_2)^{-0.5}$ 、 $R_c \propto P(\text{O}_2)^0$ をそれぞれ導出した。この性能表示式を TOTO が実施した運転履歴等が異なる複数台の FT 機(2010 (H22) 年度仕様)の解析に適用した。その結果、いずれの FT 機においてもカソード過電圧の増加が電圧低下の主要因であると推定される結果を得た。

また、本スタックでは、OCV 条件下での測定において、ネルンスト電位と測定電位との差が認められ、ランタンガレート系電解質中の酸素透過による影響が示唆される結果を得た。前期参画スタックである円筒平板形がコバルト添加ランタンガレート電解質を用いていたが、OCV 条件下での測定電位の挙動はやや異なっており、円筒平板形では OCV 電位の高い領域でのみネルンスト電位との差異が見られたのに対し、小型円筒形ではより広い電位範囲で差異が観測された。本現象については、横川 PL、スタックメーカーならびに東北大学と連携を取りながら現象理解を行っている。

今後プロジェクト終了までに、発電モジュールを用いて一定条件における長期耐久性評価を行ない、抵抗成分を分離して抵抗成分毎の電圧低下率の定量的評価を行う。

④ 円筒横縞形

クロム被毒対策のひとつとして空気極中間層に(CeSm)O₂を用いたセル・スタックを用いて、クロム発生源の有無の違いによる耐久性評価試験(改良効果の検証)を実施した。Type III(7号機,クロム発生源無し)では、出力電圧はほぼ一定か上昇傾向を示し1万時間程度まで安定に推移しているのに対し、クロム存在下の条件で実施したType V(8号機)では、徐々に出力電圧が低下することが分かった。しかし、その劣化率は1.1万時間までの範囲において0.17%/1,000hと非常に小さいことも明らかにした。各仕様(Type I ~ Type V)の空気極過電圧の経時変化のみを抽出して比較したところマンガナイト系空気極中間層(Type I)とセリア系中間層(Type V)を比較した場合には、空気極過電圧の増加速度はクロム存在下において5 mV / 1,000 hから1 mV / 1,000 hへと大幅に改善されていること、セリア系中間層を用いてクロム有無の違い(Type III, Type V)を比較した場合においても、その差異は1mV / 1,000 h(空気極の劣化率:0.09%/1,000 h)と極微量であることから、セリア系中間層を用いることで、クロム存在下においても目標劣化率(0.25%/1,000 h)を満足し、クロム被毒に対し十分な耐久性を示すことを明らかにした。

以上、本プロジェクトにおいて開発した耐久性評価手法を用いた各社SOFCに適用した結果を表III-1.1-28に示す(平成24年6月現在)。本耐久性評価手法では、仕様の異なる各社SOFCを統一的手法で評価することが可能であり、劣化要因を内部抵抗、燃料極、空気極に分類し劣化部位(改善対象部位)がどこか、またどの程度であるかを定量的に明らかにすることができると、セル・スタック開発にフィードバックすることが可能であり、劣化率の改善に貢献できた。

表III-1.1-27 電中研が後期(H23-H24)に取り組んだ内容と成果

開発スタック	電中研への依頼事項	取り組みと成果
筒状平板形	<ul style="list-style-type: none"> 7セルスタックを用いた20,000時間程度の長期耐久性試験と寿命評価式の提案 	<ul style="list-style-type: none"> 2万時間に向けた耐久性試験を継続実施中。 性能表示式に温度、時間の因子を入れて整理し、現象学的な寿命予測式を提案した
筒状横縞形	<ul style="list-style-type: none"> ショートバンドルを用いた10,000時間程度の長期耐久性試験による電圧劣化要因の定量的分析 	<ul style="list-style-type: none"> 1万時間の長期耐久性試験を2ケース実施中。 抵抗成分の時間増加が劣化の主要因であることを明らかにした。
小型円筒形	<ul style="list-style-type: none"> 実証機における電圧降下各寄与への分離・改良セル評価 ショートスタックを用いた長期耐久性試験 	<ul style="list-style-type: none"> 実証機データから劣化主要因が空気極過電圧の増加であることを明らかにした。 OCV状態での電圧挙動は他のスタックとは異なる様相を示すことを指摘。 ショートスタックを用いた長期耐久性試験により抵抗成分毎の電圧低下率を定量的に導出予定
円筒横縞形	<ul style="list-style-type: none"> 劣化要因改善対策を施した長期耐久試験 Cr被毒環境下での長期試験 劣化要因対策の効果を検証 	<ul style="list-style-type: none"> セリア空気極中間層を適用したスタック試験を実施中。 クロム存在下の試験においても劣化率が非常に小さく、十分な耐久性を示すことを明らかにした。 耐久性試験と性能解析を通じて対策効果の検証を行い、①空気極の微構造改善により過電圧が小さくなったこと、②セリア系中間層に変更したことでクロム被毒抑制効果が認められたことを検証した。

表Ⅲ-1.1-28 各スタックの部位別電圧低下率の比較

2012年6月時点

セル名称 メーカー	セル仕様	温度 ℃	発電時間	耐久試験電圧低下率				備考
				空気極	燃料極	抵抗分	全体	
高温円筒横縞形 三菱重工業	TypeIII(-)	900	0-9kh	-0.02	-0.03	-0.04	-0.09	・ 空気極改善により空気極過電圧の低減、劣化率の低減を達成
	TypeV(Cr)	900	0-10kh	0.09	-0.01	0.09	0.17	
	TypeVI(-)	900	0-3kh	0.01	-0.03	-0.02	-0.03	
中央筒状平板形 京セラ	2008モデル	750	0-14kh	0.09	0.05	0.12	0.26	・ 耐久試験850℃で、劣化が加速
中温筒状横縞形 東京ガス	2010モデル	775	1-7.4kh	-0.04	-0.12	0.40	0.24	※初期異常劣化のため1kh評価
	2010モデル	775	0-6kh	0.14	0.12	0.37	0.63	初期劣化がやや大きい社内データでは40kh耐久が見込まれる
小型円筒形 TOTO	実証機 2012モデル	630-700 630	~5.4kh	◎ -				12年8月試験開始

vi. 石炭ガス化ガス中の微量成分の影響に関する調査研究

石炭ガス化ガスに存在し得る微量成分の種類、濃度および形態などについては、使用する石炭、ガス化プロセス、ガス精製プロセス（形式や性能）およびプロセス構成（CO₂吸収プロセスの有無など）に左右され、それらを包括的に取り上げてその挙動を一般化することは難しい。後期では、気相成分として H₂S、COS、HCl、HF、NH₃、微量重金属蒸気として Se、As、P に着目することとし、これらの挙動に関して、熱力学平衡論的な挙動解析と実験的挙動観察を展開した。

① 熱力学平衡論にもとづく微量重金属蒸気と燃料極材料間の解析

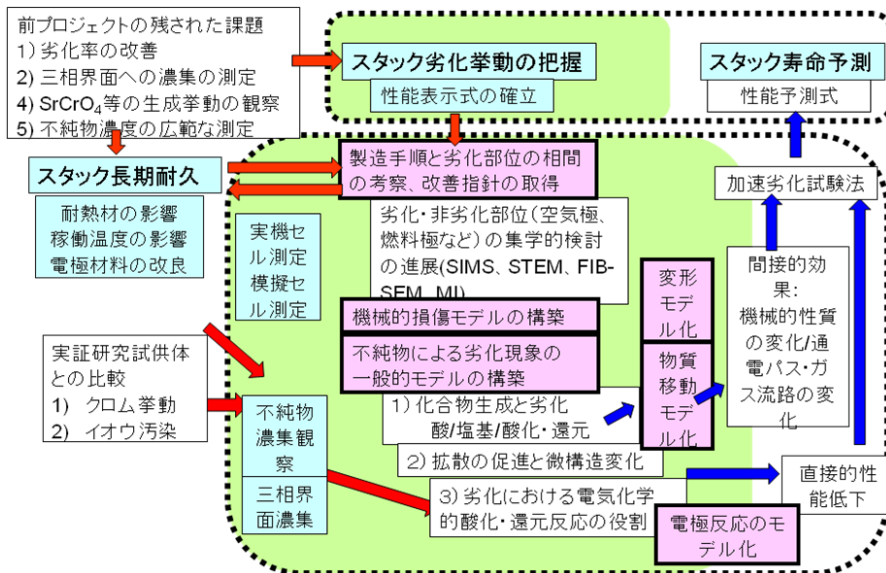
石炭ガス化ガス（CO:H₂:CO₂:N₂:H₂O = 41.7 : 16.7 : 3.3 : 21.7 : 16.7 [vol %]）の中に AsH₃、H₂Se、PH₃ が 10 ppm 混在した場合の、微量重金属蒸気と Ni-YSZ の反応挙動を明らかにするために、種々の温度および燃料利用率の下での反応生成物の形態および平衡組成に関する予測計算を行った。また、本平衡計算結果を円筒直列連結形セル（円筒横縞形セル）内で生成する化合物とその分布の予測についても検討を行った。この結果、700～900 °C の範囲で As と P が Ni と反応して二次的な固相生成物（NiAs(s)、Ni₅P₂(s)）を形成し、この傾向は低温で顕著であることが判明した。このことから円筒形セル入口に低温部分が生じると、微量重金属蒸気の化学的劣化が助長されることが考えられる。一方、Se は H₂Se(g) で安定であり、Ni との直接的な反応は起きないという結果が得られた。本モデルを実スタック内の挙動に適用するためには、セル内の流動挙動および Ni と微量成分間の反応に関する反応速度論的情報が不足している。この点に関する実験的情報収集が今後の基礎研究における課題と考える。

② 気相不純物による化学的劣化に関する実験的挙動観察

超低濃度（1 ppm 以下）で石炭ガス化ガス中に混在し得る気相成分（H₂S、COS、HF、HCl、NH₃）による出力低下現象の可逆性の有無を確認するために数百～千時間の曝露時間範囲で発電試験を進めている。燃料ガスとして石炭ガス化模擬ガス（燃料ガス直接利用型）と加湿水素ガス（CCS プロセス複合化による炭酸ガス回収後ガス利用型）を用い、これらのガスで発電中に 0.5 ppm および 2 ppm の H₂S をドープさせた際の燃料極－参照極間の電圧変化を測定した。プロジェクト前半では H₂S ドープ試験（2 ppm、50 時間）を実施し、回復型（可逆型）の影響があることを報告したが、曝露時間を延長したところ、燃料ガス種に係わらず不可逆的な出力低下が起きており、その出力低下率は CO 分圧が高い石炭ガス化ガス模擬ガスの方が大きいことが判明した。前期「熱力学的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立」課題での検討結果では、燃料極における H₂S と Ni の化学反応（Ni-S の共融や Ni への S の固溶など）に関し、三相界面近傍の局所熱力学平衡論的比較から、水素燃料使用時と炭素系燃料（非平衡な炭化水素燃料を含む）使用時では、後者の場合において S の活性が高くなり、Ni-S 共融体の生成などが進行しやすくなることを指摘しているため、これとの整合性を検証する予定である。現在、硫黄系化合物のドープ試験が終了し、塩化水素などのハロゲン系化合物の影響に関する調査に移行し、本プロジェクト内で終わる予定である。長時間の曝露試験については、特に余震に伴う試験の中断が影響し、当初計画からは遅れているが、引き続き、残りの不純物の影響調査を進め、それらの影響の不可逆性の有無を確認する予定である。また、微量重金属のドープ試験に関してはそれらの水素化物を超低濃度かつ定常的に発生させる方法の確立が必要であり、これについても現在準備を進めており、本プロジェクト内で一応の結論を得る予定である。

(4) 総括とまとめ

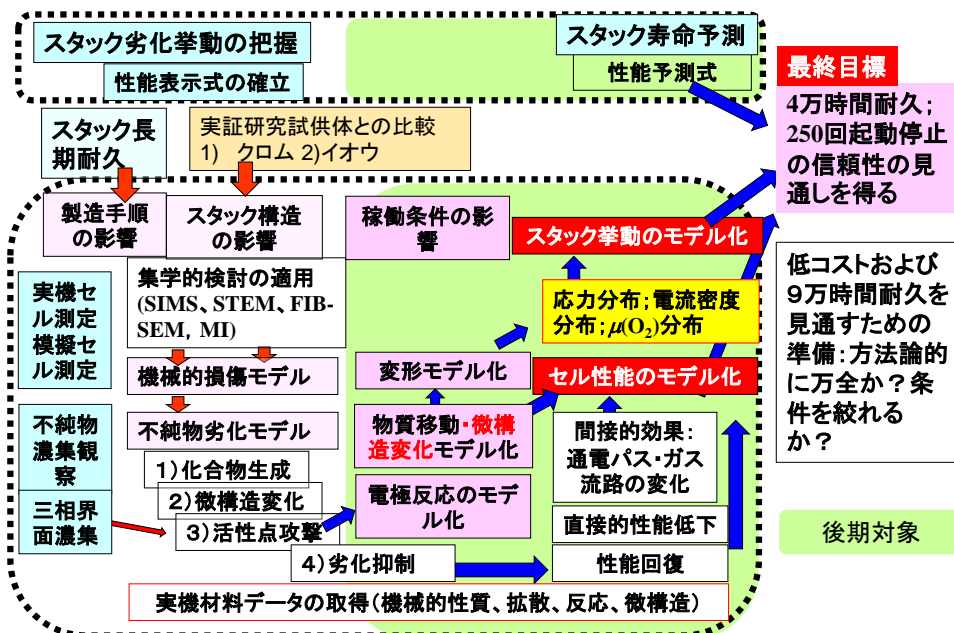
プロジェクト開始当初あまり定かでなかった産官学間の連携をよりスムーズにするために、PLと産総研が中心となってスタック側で問題視している劣化部位を、各基盤研究機関側の解析手段との関連で整理し、共通課題として取り組むべき課題を明確にした。各スタックと基盤側との連携は個別毎の対応と成らざるを得ないが、全体としてまとまる方向を常に意識して総合調整した。このようにしてまとめた劣化機構解明と加速試験法への流れの全体像を以下に示す。



図III-1.1-36 劣化機構解明進捗状況のまとめ

[後期の進捗とりまとめ]

中間評価意見並びに体制の変更に伴い全体的な劣化機構解明のとりまとめを次のように行うように変更した。



図III-1.1-37 劣化機構解明進捗状況のまとめ

各スタックの寿命予測は、空気極、燃料極、抵抗成分に分離した各項目を適切なパラメータで表し、その時間変化から寿命を予測した。

他方で、各スタック毎に明らかになっている主要な劣化部位の中で、加速劣化試験が適用できるところにおいては、温度を上げるなどの熱加速などの考えを取り入れて、加速を行い、性能と加速効果との相関を明らかにした。また、基盤側は加速試験に供された試料を詳細に物理化学的に検討することによって、当該加速劣化法の適否を示した。

a. 製造過程と劣化部位の相関

スタック耐久性評価結果と劣化機構説明結果を統一的に把握するための重要なステップとして、製造工程と劣化との相関を検討したところ、興味深い相関が認められた。

スタックの製造から運転にいたるプロセスは次のようにいくつかの工程に分けられる。

- ① 電解質の緻密化過程。この工程で、支持体も同時に焼結過程を経る。電解質支持以外では、どちらかの電極が同時に成膜される。(電解質・電極界面 I)
- ② 残る電極膜の製造
- ③ セルの積層
- ④ 酸化ニッケルの還元
- ⑤ 運転の開始。長期間耐久時の不純物
- ⑥ 起動停止 (サーマルサイクル) の影響

いずれも電解質部分を緻密化するプロセスに続く電極層の焼き付け工程と深く関連していることを見いだした。

表Ⅲ-1.1-29 製造工程と劣化部位の相関

	製造手順	空気極	電解質	燃料極	IC	接続	その他
中温筒状平板形	燃料極支持型電解質、IC 空気極	◎ 拡散				○	金属の空気中での使用 シール材使用 (低温部位)
中温筒状横縞形	支持体使用、燃料極、電解質; IC; 空気極	◎ 拡散					シール材低温部位で使用 リークの克服
高温円筒縦縞形	空気極支持型電解質、IC 燃料極		● 燃料極側	●		△	シールレス; 燃料極側で不純物濃度大、Cr 被毒なし
中温円形平板形	電解質支持燃料極; 空気極 金属 IC	反応	○	●		○	シールレス; 金属 IC; 燃料、空気中での不純物多い
高温円筒横縞形	支持体使用燃料極 電解質、IC 空気極	◎ 拡散 Cr				△	Cr 被毒検出 リークの改善

電解質と同時に成膜される部位

●:解決に取り組んでいる課題; ◎解決策が見えてきた課題;

○:解決が必要な課題; △:注視している課題

b. 局所平衡近似の適用と一般化された劣化モデルの構築

電極の劣化を取り扱う際に、水崎らが提唱し、横川らが空気極と電解質の化学的安定性解析に用いてきた局所平衡近似を全面的に取り上げた。電極物質に関連した成分と気相種との反応

による化合物生成、吸着などによる拡散の促進、電気化学的活性点の直撃のほか、酸化・還元に伴う体積変化に起因する機械的不安定性も同じ近似で取り扱えるため、三相界面近傍の現象からより高次の現象まで取り扱える。また、近年米国 DOE SECA (Solid State Energy Conversion Alliance) プログラムの中で精力的に行われている石炭ガス化ガス中の不純物の影響も、このモデルを用いれば、石炭ガス固有の問題がより一般化されたモデルの中で他の現象と同じ手法で取り扱えるようになった。

これら二つの視点は、いずれも本プロジェクトの中で、対象としている組成変動、微構造変化、変形にともなう応力発生などの理解とモデル化を一体的に推進するのに非常に役立っており今後も更に充実すべきものと判断する。

c. 後期成果のまとめ

後期参画した小型円筒形は、アノード支持形であるため、後期ではアノード支持2スタック、支持体支持2スタックとなった。前期で明らかにした製造手順との相関からは空気極が課題となる部位になるため助言推進委員会での指摘もあり、空気極を集学的に検討することにした。ただし、電解質・燃料極についてもそれぞれ劣化要因の分析を行った。

YSZ系電解質では、立方晶から正方晶への変態によって伝導度が低下することが良く知られているが、工学的にはどの程度の低下がどの程度の時間スケールで起こるかが重要である。本プロジェクトでは、アノード支持の電解質において固溶するニッケルがこの相転移を促進すること、この促進機構にはNiOのNiへの還元が関与しているために、電解質内の酸素ポテンシャル分布が重要であることを明らかにした。

4スタックの空気極の性能・劣化を比較することにより、製造手順の他に、運転条件(温度、過電圧など)の影響が強くでていることが明らかになった。低温ほど性能低下が著しい場合が認められ、不純物の影響があると判断された。SIMSによって計測された濃度から、いずれも100 - 1000 ppm以下の濃度領域でも、電極性能に影響を及ぼしていることが明らかになった。また、空気極と電解質との間に挿入するセリア中間層中のSrZrO₃生成挙動は、想定された機構よりもさらに複雑であることが判明した。いずれも、加速劣化法が適用され、劣化機構として想定されている要因が明らかにされ、加速劣化法の有効性はみとめられた。他方、詳細に加速された試料を分析すると背景に複雑な物理化学現象があるのが確認され、更なる検討が必要と判断された。

以上のように、劣化を支配する環境的要因として、材料内部での酸素ポテンシャル分布、運転温度域での特定の元素の拡散、100 - 1000 ppm程度以下に濃集する不純物などが挙げられ、今後も詳細に検討することで、更なる劣化の改善が期待される。

前期を含めたまとめを行うと、製造手順はどの部位に劣化が現れやすいかを知るには重要であることは後期でも確認できたが、更に燃料電池スタックの運転条件が深く劣化に関与していることが明らかになった。特にスタック内の酸素ポテンシャル分布が運転時ばかりでなく起動停止時においても重要な考察対象であることがわかった。また、運転温度に加え、電極の過電圧、電流密度の効果も再認識され、前期より取り組んでいる局所平衡近似が定常状態の解析ばかりでなく、起動停止時のような動的なプロセスについても極めて有効であることが認められ、今後の取り扱いに関して大きな示唆を与えることができた。更にこのような運転条件が重要になるということは、単独部位の劣化に加え、セル集合体として取り扱う必要のある劣化が明確に見え始めたことを意味している。このような事態に対処すべく、高度なシミュレーション技術の確立が焦点になるとの認識をもつにいたった。

最終目標に対しては、円筒横縞形や筒状平板形のように劣化機構の解明と改善が進み、高耐久性・高信頼性を達成するスタックが現れ、他のスタックも最終目標についてはほぼ達成可能と判断された。いくつかの劣化要因については、加速劣化試験が検討されたが、その有効性が認められたものの、劣化機構解明と連動して行うことの重要性が再確認された。これらの成果から、本プロジェクトにおける産官学連携が適確であり、適切にスタック側の改良へと結びついていることが認められる。

(5) 成果の意義

a. 集学的取り組みにおける方法論の確立

(a) 電解質・電極微構造の検討

前プロジェクト「信頼性向上に関する研究開発」では SIMS を用いた不純物濃度の測定が成功裏に行われた他、異種界面近傍での化合物生成・相互固溶の観測に威力を発揮した。三相界面近傍での不純物濃集の測定を試み、良い結果を得たので、本プロジェクトでは三相界面に濃集する不純物の測定に焦点を当てた。三相界面領域では、FIB-SEM による三次元微構造の再構築が予想以上に威力を発揮し、従来は全く手がつけられなかった現象を詳細に検討することが出来るようになった。特にナノサイズのポアが生成するような領域で、そのポアが閉じているか開いているかなどの電気化学的に重要な情報が FIB-SEM 解析で得られた三次元像より導出できた。同じ領域で STEM を用いた解析でどのような元素が拡散していく過程でどのような化合物を生成しているかが分かるようになった。またマイクロインデンテーションを適用することによりナノ領域での機械的性質を調べることができ、ナノサイズポア形成の影響を調べることができた。このよう種々の測定手段を駆使することにより、よりの確により総合的に劣化現象を把握することが出来るようになった。

シミュレーション技術も重要な役割を担っている。「熱力学的解析」で蓄積している拡散データを用いて、長期的な構造変化を予想することができる。また、あまりデータの蓄積のない表面エネルギー・界面エネルギーの理論的な導出によって、より実機セルの挙動を理解出来るようになると期待される。

(b) 機械的安定性に対する方法論の確立

機械的な安定性がどのように運転中あるいは起動停止時に変化するかは、熱膨張に起因する体積変化とともに酸化・還元起因する体積変化をも考慮する必要がある。また、電極等の微細構造は応力分布の形成に重要な因子となるため、基礎物性データの集積とともに、FIB-SEM で得られた電極微構造データも必要となってくる。また、長期耐久後の信頼性の評価のためには、運転中に局所組成が変動する効果を取り入れる手法が有効であり、これには拡散データと反応性の情報とを用いることができる。このような基礎データと電極材料・電解質材料・インターコネクト材料の欠陥の科学による理解を元にしたシミュレーションによって機械的安定性をより総合的に集学的に行うことができるようになった。

(c) 方法論の確立（後期追記）

製造後あるいは長期耐久後の試料のキャラクタリゼーションについてのラマン分光による進展が電解質およびセリア中間層に対して認められる。ジルコニア系電解質の立方晶と正方晶の違いを電解質の各部位で測定することに成功し、その場所における酸素ポテンシャル・温度より相変態現象を総合的に取り扱う基盤を提供できた。また、セリア系中間層ではラマン分光のピーク値と半値幅を考慮することによりセリア中のドーパントの挙動、酸素空孔の挙動に関する情報を入手することができるようになり、応力解析の重要な進展が認められるようになった。また、界面生成物のキャラクタリゼーションでは、STEM 電子線回折による方位の観察が、 SrZrO_3 生成機構解明に大きく寄与した。

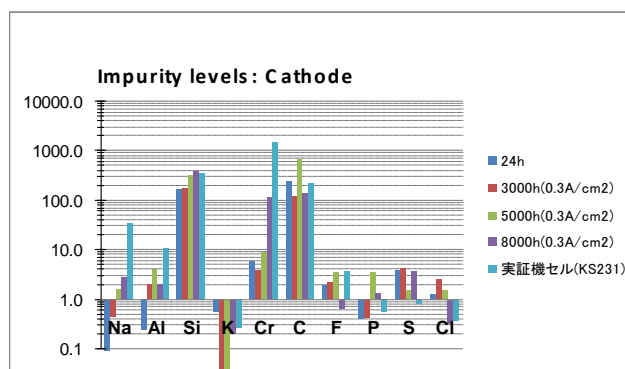
シミュレーション技術として、再構築された 3D 微構造データを用いて、セル性能を決める要因である抵抗成分あるいは過電圧を計算で求め、実測値と比較し、シミュレーションの妥当性を検討する段階に達した。

b. 実証研究との連携

(a) 劣化解析結果の取り込み

前プロジェクトからの経緯から言えば、「信頼性向上に関する研究開発」において実証研究に供されている筒状平板形の劣化挙動の解析が行われ、空気極中間層および接続金属関連の改善の必要性が認識された。その最初の改良機が、平成 19 年度実証機に対応する。劣化率が未だ 1.5 %/ 1000 h 程度であった。その後も前プロジェクト並びに本プロジェクトの成果を取り入れて、改良が施され、実証機レベルでの耐久性の改善とともに性能の向上が図られた。

(b) 実証研究試料の分析

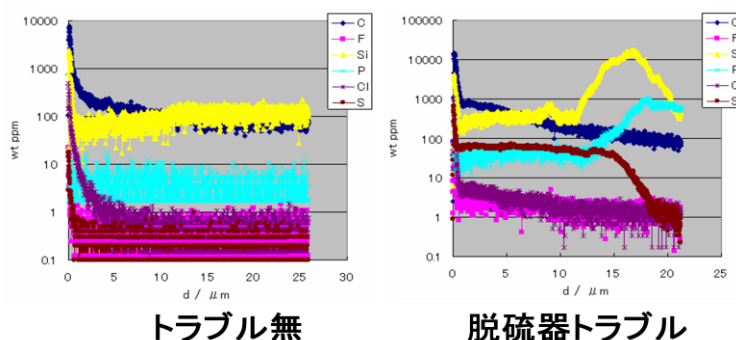


図Ⅲ-1.1-38 実証機セル空気極における不純物量と従来測定結果（スタック対象）との比較

実証研究に供された機器は耐久性・信頼性の観点からみると貴重な資料を提供している。筒状平板形では、前プロジェクトおよび本プロジェクトでは水素を燃料としスタックを対象としているので、実証研究試料の分析によって、都市ガスの燃料処理系も含めたシステム由来の特徴を掴むことが出来る。最も顕著な特徴は空気極におけるクロム蓄積量が増えていることにある。クロム源としては、システムの用いている金属材料の酸化物スケールの他に、酸化物インターコネクト中のクロムがシリカと反応して揮発した可能性も指摘できる。酸化物インターコネクト上のシリコンの堆積量は他の測定値よりも大きかったため、後者が汚染源である可能性が高い。但し、空気極としては中温形活性空気極を用いているため、トラブル率が高く空気極の性能劣化としては現出していない模様である。

円筒縦縞形の実証研究においては、たまたま脱硫機のトラブルが発生し、硫黄が混入した燃料が改質器に入り、改質触媒がダメージをうけた結果、通常とは異なる低改質率の燃料組

燃料極中の不純物元素分布



図Ⅲ-1.1-39 円筒縦縞形実証研究中の脱硫機トラブルに起因する不純物の解析

成でセルの中に入った。燃料導入部においては燃料が剥離していたが、未だ剥離していない燃料極・電解質部分を SIMS で解析し図Ⅲ-1.1-39 のような結果を得た。硫黄濃度は通常であれば 1 ppm 程度あるが、燃料極全体に 100 ppm まで均一に分布していた。燃料極・電解質界面で硫黄濃度が低いのは、性能低下のために酸化物イオンと吸着硫黄が反応し、二酸化硫黄として揮発したためと思われる。硫黄濃度が減少している領域で、シリコンとリンの濃集が認められた。両元素とも燃料極全体に数倍から 10 倍程度通常の濃度よりも高くなっているのに加え、界面領域で更にもその濃度の一桁以上濃集している。選択的に界面に濃集するとともに、硫黄のような揮発機構があまり作用していないことが推測される。いずれも、改質率が

低いために、高濃度の水蒸気あるいは還元性の強い炭化水素成分によって発生源における気相濃度が上昇したためにセル内まで運ばれる量が増えたためと思われる。

(c) 実証研究試料の分析 (後期分)

i. 筒状平板形

平成 20(2008)年度に設置した 36 機の中のサイト 25 機 (大阪、6147 h)、サイト 28 機 (北海道、6259 h) の微量不純物の測定を終え、サイト 20 機についても測定を行っている。特に注目したのは、空気極のクロム堆積量でサイト 25, 28 とともに 10 ppm 前後であり、クロムによる性能低下はないと結論づけられた。燃料極では、北海道サイトが燃料由来の異なるものを用いていたので、どのような不純物が堆積するか、注意深く SIMS で観察したが、硫黄濃度が 100 ppm 程度で、前期に危険領域として定義した 100 ppm に達していることが明らかになったので、今後注視することとした。特に電中研で行っている 1 万時間以上の耐久性試験で空気極、燃料極の過電圧が上昇し始めているのが観測されているので、このスタックの試験後解体調査を慎重に行う必要がある。また、燃料極と燃料極支持体の境界領域でリンとシリコンが濃集しているのが観測されたが、他の例でも類似現象が観測されたので北海道でのガス由来によるものではなく別で原因であると推測され、その究明を行っている。また、電気化学的活性点での濃集ではないので、性能に直接影響するものではないと判断した。

ii. 筒状横縞形

H22(2010)年度設置機 (4070 h) と電気炉試験器との比較を空気極、燃料極近傍で FE-SEM、SIMS を用いて行い、大きな差は認められなかった。特に、リンとシリコンの濃集が燃料極と支持体との界面近傍で観測されたが、運転時間との相関はなく、初期から汚染されていたと思われる。

また、空気極側で、変色していた部分で高濃度の硫黄、リンが検出された。これらは空気中からの混入物のためと断定された。

iii. 小型円筒形

小型円筒形では本プロジェクト内での性能評価が後期から始まったため、各部位の詳細な分析・解析は、実証研究に供した試料で行った。

iv. 円筒横縞形

円筒横縞形は中・大容量定置形用なので実証研究には参画していないが、前期に行ったマイクロガスタービン (μ GT) と SOFC とのハイブリッドシステムの運転が実機レベルの運転に対応するため、特にクロム被毒について SIMS を用いて検討した。

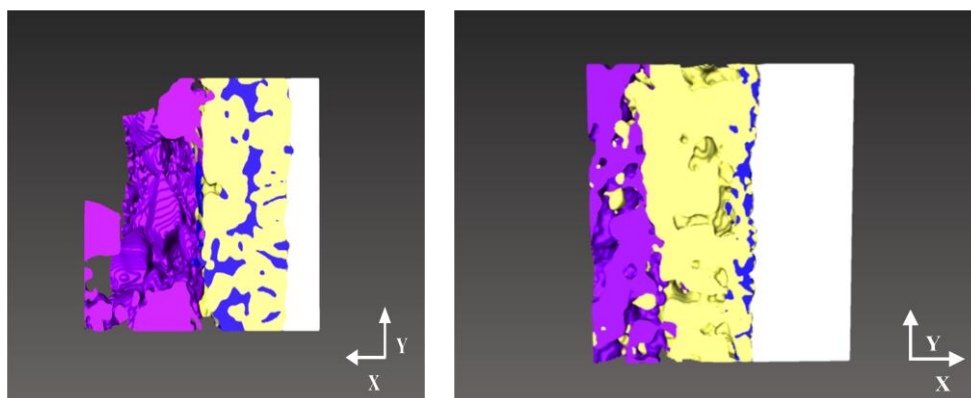
SOFC 用の空気は、熱交換後マイクロガスタービンに入った後 SOFC に送られる。マイクロガスタービンと SOFC をつなぐ配管にはクロム対策を施してないので、どの程度のクロムが堆積するかで、システムとしての健全性をクロム被毒の観点より検証できることになる。

c. 共通課題の取り組み（前期）

各スタックで認められた劣化部位について集学的に検討し、劣化を生じさせている電極材料・電解質材料の変化の観測・解析を行い、物理化学的な総合的理解を試み、その克服策を検討してきた。以下では、材料別に関連する項目を整理して成果の意義を述べる。

(a) 中温筒状平板形空気極の改良と改良前後の解析

前プロジェクトにおいて中温筒状平板形の空気極構造の検討を行い、空気極と YSZ 電解質との反応防止用に挿入する希土類添加セリア層の中を Sr が拡散し、生成した SrZrO₃ が空気極劣化の一因となるのでは無いかとの課題抽出を行い、改善が施された。このセルでは、初期劣化はあるものの 1,000~2,000 時間以降では劣化しないことが確認された。中間層中の Sr の拡散と SrZrO₃ 相生成挙動を明確にするために、京大・東大グループが本プロジェクトの中で立ち上げた FIB-SEM を用いて中間層を含む空気極周辺の SEM 像を解析し、YSZ 電解質・Gd ドープセリアから SrZrO₃ を識別・分離することにより、SrZrO₃ 生成域を可視化しその三次元像を明らかにすることができた。FIB-SEM による電極構造に関する解析は数多く行われているが、このように劣化に直結する工学的に重要な反応生成物の可視化は世界的にも初めてであり、今後のさらなる適用のための基盤が構築された。



左赤：空気極；中央黄：セリア；右白：電解質；紺：反応物

図Ⅲ-1.1-40 FIB-SEM を用いた SrZrO₃ 生成域の可視化。改良前後の中間層を長時間稼働後に比較したもの

この手法を中間層の改良前後の長時間耐久後試料に適用することによって、上図のような違いを明らかにすることができた。更に特定された生成域近傍での元素分析を行うことによって、成膜直後の状態と運転中における SrZrO₃ 生成挙動との比較が可能となり、製造過程にフィードバックが出来るようになってきた。

また、このような中間層の利用は中温筒状横縞形あるいは高温円筒横縞形における空気極の改良とも密接な関係をもつ。特に中温筒状横縞形においてはほぼ類似の成膜法を採用しているため、相互比較も可能になっている。

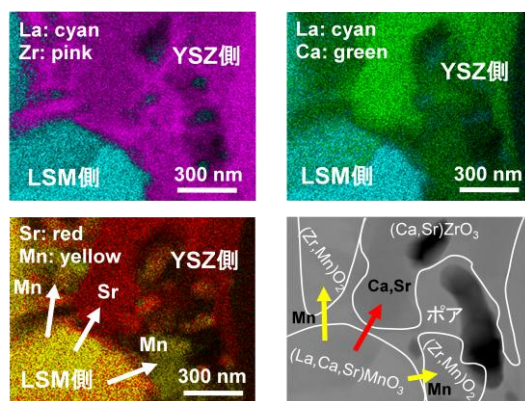
Sr の拡散経路としては、気相経由、粒界経由、表面経由が想定されるが、そのいずれが最も大きな寄与をしているかは、いまだ明確な実験的事実がない。産総研で行っている拡散対実験において、空気極ペレットと中間層ペレットに隙間がある場合とない場合とで拡散プロファイルが異なり、隙間がないと Sr ではなく La が拡散するという結果を得た。このため、Sr 拡散には気相が大きな寄与をしていることが示唆された。通常の成膜法ではセリア層が緻密に成らずポアが生成することから成膜法の重要性を示唆するものと思われる。特に、中間層の形成、空気極の成膜はセル製造段階の最後で行われるため、比較的取り得る手段が多く、

その良否を判定する材料が重要であるところに、このような SrZrO_3 生成に直接関与する特徴を三次元的に明らかに出来るようになったことは、今後の中間層の改良のスピードアップに貢献するものと期待される。

(b) 高温円筒横縞形空気極の劣化部位の解析

高温円筒横縞形の劣化挙動については前プロジェクトにおいて詳細に検討され、空気極の劣化は三相界面に濃集したクロムによる被毒では無いかと示唆された。本プロジェクトでは、さらに集学的に検討を行った。東大・京大グループによる FIB-SEM による空気極・YSZ 電解質界面での三次元像の解析においては、空気極を構成する LSM と YSZ とのコンポジット電極を個別に認識することはできなかったものの、空気極・電解質界面近傍に生成したマイクロポアを発見し、その三次元像化に成功した。東北大学におけるマイクロインデンテーションの実験ではこのように生成したマイクロポア周辺での微視的機械強度を測定し、ポア生成と機械的強度には相関が無いことを明らかにした。また、九州大学では STEM による空気極・電解質近傍での詳細な観察を行い、前プロジェクトで電中研が明らかにしていた中間層（活性層）の薄肉化、Ca の空気極から中間層の流入がどのような微視的過程で進行したのかを調べた。Ca 成分が流入してきたことにより $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$ 生成とともに Y 成分の LSM への移動、Mn 固溶 ZrO_2 の単離、ポアの生成が複合した現象であることを明らかにした。

本スタックにおいても空気極はセル・スタックの最後の工程で成膜される場所であるが、今回集学的に検討した現象の大本の原因としては、Ca 成分が意図しないにも関わらず中間層に流入していたことが挙げられる。工程管理の最適化が必ずしも良好ではなかったためと思われる。円筒横縞形では、セリア中間層の利用など種々の試みを行って空気極の改善を図っているところであるが、本プロジェクトで明らかにした現象・その原因は今後の改良に役に立つものと期待される。



図III-1.1-41 円筒横縞形空気極・電解質界面（5000 h 運転後）の詳細解析

(c) ポア形成とその物理化学的理解

筒状平板形空気極中間層、円筒横縞形空気極・電解質界面でポアの生成、進展を観測したが、同様なポア形成は円筒横縞形酸化コネクタ材中でも観察されている。このような現象が起こる背景には陽イオンの拡散機構が場所によって異なることが想定されることから、産総研における陽イオン拡散係数の実験的検討の他に、現在東北大学においてシミュレーションを行い総合的な理解を得る方向で検討している。

(d) ジルコニア系電解質の相変態的安定性の検討

ジルコニア（特に 8YSZ）は 1,000 度以下の高温で保持するとイオン伝導度が減少しやがて一定値に落ち着くことは良く知られており、セルの初期劣化の一つとして想定されているものである。本プロジェクトでは 4 スタックがジルコニア系の電解質を用いているので、長時間運転後の電解質の相変態についてラマン分光を用いて産総研で測定を行った。

立方晶の正方晶への相変態はいずれもニッケルサーメット電極中のジルコニアで最も顕著に観測され更に燃料極と接触する電解質表面から数マイクロン奥まで認めることができた。これらは、上述の予想と整合しない結果となった。実機ではジルコニアの相変態によるイオン伝導度の低下による性能低下はあまり大きくないのではないかと推測され、今後更に注意深くこの相変態挙動を調べることにした。

円筒縦縞形では、いずれの測定箇所でも正方晶化がはっきりと観察され、更にこのスタックでは電解質の粉化という現象も観測されていることから、粉化領域の詳細な観察を九大に依頼し、更に粉化の機構解明については産総研、東北大学、TOTO とが協力して進めているところである。

(e) 燃料極 I（高温処理済み）

アノードの劣化挙動は大きくスタックによって分かれた。燃料極を電解質と同時に製膜するスタックでは、ほとんどニッケルの凝集は認められず劣化率も低かった。筒状平板形では、ニッケル粒子径の時間変化を観測しており、初期 5 千時間で 25% 大きくなるものの、その後の成長はなく、安定的な状態に入ったと判断される。支持体方式の円筒横縞形でも筒状横縞形でも、支持体と電解質を一体化させる工程で燃料極を製膜するため、同様な熱処理が行われ、ニッケルの凝集はほとんど起こらない。

(f) 燃料極における予想外の Ni 凝集の観測と解析

他方、燃料極をセル製造工程の最後にするスタックでは今回大きなニッケルの凝集が認められた。図 III-1.1-42 に示した試料は、前プロジェクトで 3,000 時間運転した後に更に 3,500 時間自主運転したスタックにおける燃料極の解析結果を示す。

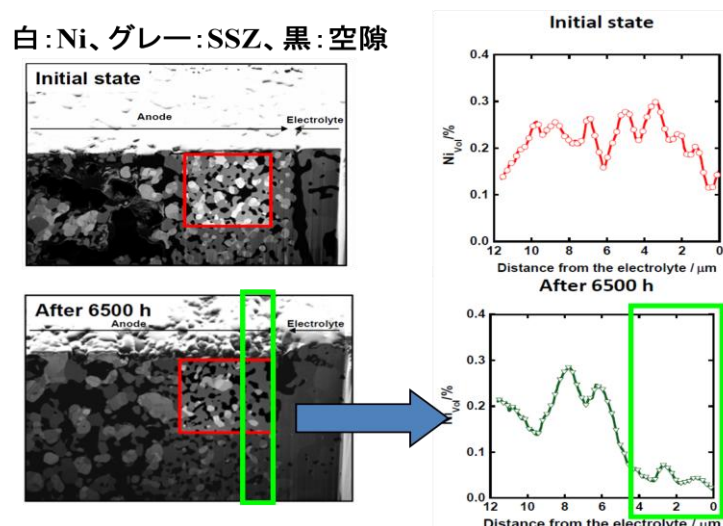


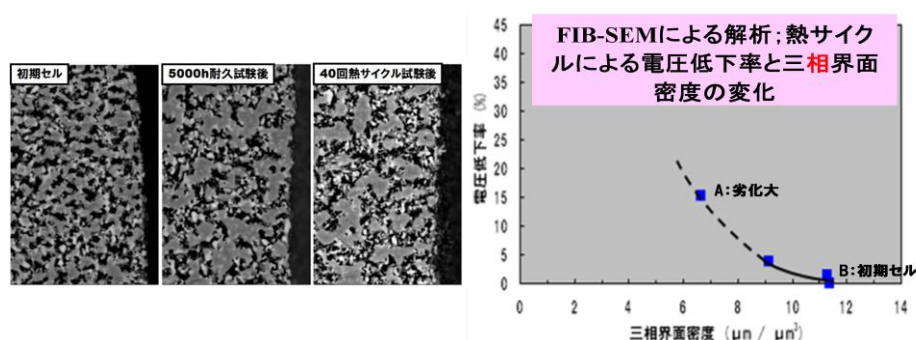
図 III-1.1-42 円筒縦縞形 6500 時間運転後試料のニッケル凝集の FIB-SEM による解析。

FIB-SEM の解析では、電解質と燃料極との界面が同じ視野に入るように調整したのち測定が行われ、ニッケルが存在する部分を分離しその分布を燃料極・電解質界面からの距離で示すと上図のようにニッケルの凝集とともに、電解質界面からの後退が認められる。この駆動力は明らかに表面エネルギーであり、表面エネルギーが変化したかあるいは拡散が促進され

たためと思われる。

更に 円形平板形においてもニッケルの凝集が顕著に観察された。

このスタックにおけるニッケルの凝集は、長期耐久試験後に観察されたばかりでなく、熱サイクル試験後に顕著なニッケルの凝集を示したことによる。上図で示したのは、顕著にニッケルが凝集している箇所を比較したものであるが、5,000時間の耐久と40回の熱サイクルとではほぼ同程度のニッケルの凝集を起こしていることが容易に見て取れる。ニッケルの凝集の駆動力は表面エネルギー、界面エネルギーなどの静的なエネルギー差であると想定されるものの、運転温度以下への熱サイクルで凝集が加速されることは、単なるバルク拡散・表面拡散などの物質移動過程の他にその原因を求めるべきであろう。図の右側に示したものは、同一スタック内にあるものの性能劣化率が異なるものを抽出して FIB-SEM 解析を行ったものであるが、性能低下とニッケルの微構造変化（図では三相界面密度を使用）が強い相関を示していることが明らかになった。このことはニッケル凝集を促す速度論的要因・平衡論的要因が同一スタック内であっても場所の依存性が強いことを示唆している。産総研が測定した



図III-1.1-43 円形平板形において観察されたニッケルの凝集。同一スタック内でも性能劣化に差が認められるが、ニッケルの形態変化と強い相関を示した。

不純物の観点からみると、このスタックは S, P などの燃料極への堆積が他のスタックよりも平均していつも多いことが指摘できる。Ni-S 系、Ni-P 系における共融点の低下による影響などが強く示唆される。

(g) ニッケル凝集の今後の集学的取り扱い

上述したように京大・東大グループによる FIB-SEM を用いた三次元微構造変化の解析はニッケルの凝集がどのように起こったかを把握するうえでは極めて貴重な情報を提供している。このような実機レベルでの劣化電極を複数取り扱っているグループは他の国にはいないので、今後とも有力なツールとなることが期待される。

ニッケルが凝集する機構を解明するに当たって、最も有力な考えは局所平衡モデルに基づいた考察であろう。今回取り上げた現象ばかりでなく、京大・東大グループで観察している水蒸気による凝集についてもその視野に入れる必要がある。特に、ニッケルの表面エネルギー、ニッケルと酸化物との界面エネルギーについての知見は乏しく、集学的に取り組む必要が大いにある。表面・界面エネルギーの計算、硫黄などの効果などについては東北大学、九州大学現在検討を進めている。産総研においては、2 元系相平衡で現れる共融現象が、実際の燃料電池雰囲気下でどのような温度、酸素分圧、燃料組成（化学ポテンシャル）の関数として現れるかを化学ポテンシャル図の構築を行って検討している。

更に、ニッケルの凝集による効果の全体像を把握するために、実機セルのようなファインに調整された状態から、完全に焼結凝集してしまうまでの全プロセスを把握すべく、凝集モ

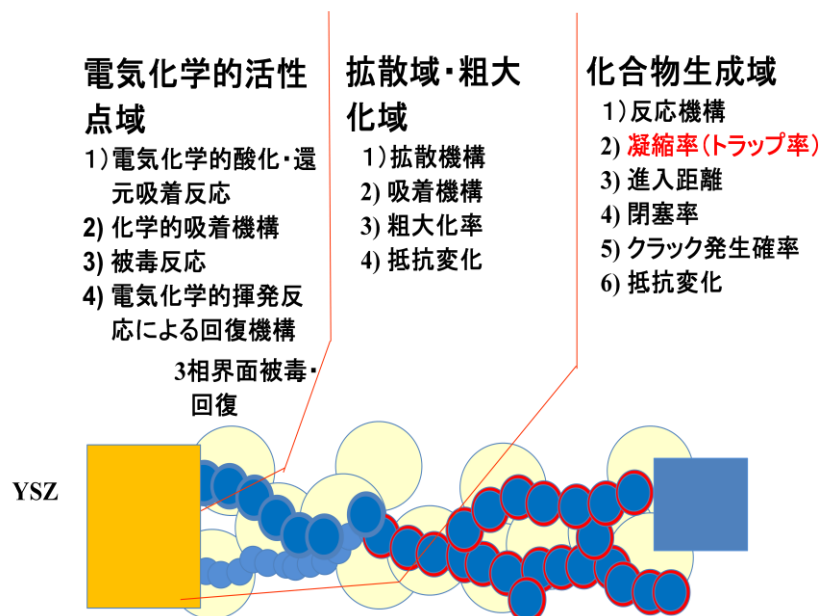
デルの構築に着手すべきものと考えている。産総研では、三次元的なサーメット電極では観察するのに多くの労力を必要とすることから、二次元化された条件下での形態観察を試みている。また、東北大学・九州大学では三次元における凝集モデルの構築に着手した。このような検討の中で、現在想定されている表面エネルギーが不純物あるいは水蒸気によってどの程度変化するののかも含めて行うことができれば、適用範囲の広いモデルが構築出来るのではないかと考えられる。

(h) 加速劣化試験法の準備

i. 一般化されたモデルの構築

前プロジェクトから空気極の劣化に関する現象（特にクロム被毒）の整理と劣化機構解明を行い、その成果を元にして、本プロジェクトでは、気相によって移動してくる不純物の量が性能劣化を因る一つの大きな示票になること、さらには物理化学的な電極物質と不純物との相互作用を定量化することによっていくつかの領域に分類出来ることを考察してきた。

更に、近年米国エネルギー省のプロジェクト（SECA）において、石炭ガス化ガスの利用が全面に押し出された結果、石炭ガス中に含まれる不純物のニッケル燃料極に与える影響が組織的に行われ、その結果が入手可能となったことを踏まえ、空気極で構築したモデルを燃料極も含めた一般的な物理化学的モデルとして再構築した。



図Ⅲ-1.1-44 一般化された不純物による性能劣化モデル。電極と不純物の相互作用は、化合物の生成と関連する現象、拡散などによる微構造変化 および電気化学的活性点への攻撃の3領域に分離できる。

電極と不純物との相互作用（水蒸気などの主成分との相互作用も含む）は次の3領域に分離することが出来る。

① 化合物生成域

電極構成材料と不純物との相互作用が大きい場合、化合物を生成する。その反応速度が速ければ不純物気相種と電極材料が出会ったところで化合物が生成・成長し、この場所でトラップされたことになる。電極性能への影響を評価するには、トラップされないで通過する気相種の量を把握する必要がある。また、機械的性質の変化、ガスの電極層中の透過性、電極層中での電気伝導度の変化などを評価するためには、どのように生成領域が進展するかのモ

デルが必要となる。これらの様相は、温度などの関数として評価されなければならない。

関連する物性として電極構成材料の拡散が挙げられる。化合物が生成し、成長していくためには電極成分の拡散が必要で、多くの場合この成分の拡散も促進されている可能性が大きい。状態図的には、化合物生成域の隣には必ず固溶域あるいは吸着域が存在している。

② 拡散・焼結領域

前出のニッケルの凝集のように拡散が起こることによって、微構造が変化することが考えられる。拡散の大きさは、微量成分がどのように電極構成材料上に吸着するかに依存すると思われる。電極集電域では微構造の変化がどのように伝導度の変化に現れるかが重要となる。

空気極の場合でも凝集は起こるので、同様に拡散係数とその促進要因とが重要となろう。また、前プロジェクトでも明らかになったように **Na**、**S** などの不純物濃度が上がった場合、合金のホットコロージョンのように微量の液体が生成し、反応性・拡散性に影響を及ぼすことも十分に想定される。

③ 電気化学活性点域

この領域では、電極物質との相互作用があまり強くなく途中でトラップされることもなく、活性点まで到達し、且つ吸着・凝縮・析出などのよって、直接電気化学的反應過程に関与している場所を直撃して電気化学過程を遅らせてしまうものである。一般的特徴として、極少量の不純物でも活性点の性能の低下をもたらす。このため、従来検討ではこの原因物質を正確に実験的にとらえられているかが、ポイントとなる。

ii. 加速試験を想定した取り扱い

このようなことから、電極の性能低下につながる過程としては次の 3 通りが想定される。いずれも上記 3 領域と同じ範疇になる。本プロジェクトで採用している測定手段との比較で述べる。

① 電気化学的活性点直撃形

1000 ppm 以下の微量成分の測定が不可欠であり、現在のところ産総研が駆使している二次イオン質量分析計 (SIMS 分析) 以外での測定では有効な情報が得にくい。前プロジェクトでクロム被毒による性能低下の疑いが濃厚となった円筒横縞形空気極・電解質界面での九大での STEM による詳細な観測においてもクロムは見いだされていない。

直撃形の例として空気極ではランタンマンガナイト系のクロム被毒、燃料極では硫黄被毒を挙げることができる。どちらも凝集物・吸着物が電気化学過程を阻害しているものの、その原因物質を検出するには多くの困難を伴っている。相違点としては、硫黄被毒は回復過程が頻出するということが挙げられる。クロム被毒の場合はまれである。この違いの原因として電気化学的な回復過程 (揮発反応) があるかどうかを指摘できる。硫黄の場合吸着した硫黄が電気化学的に酸化されて SO_2 として揮発することが出来る。

② 微構造変化

電気化学的活性点近傍で微構造変化がおこれば、最も敏感に性能の低下につながるものと思われる。京大・東大における電極微構造の変化は十分にこの変化をとらえているものと思われる。測定対象として必ずしも電解質・電極界面における微構造変化を直接観察しているわけではない場合もあるが、それでも観測された微構造変化と性能低下との相関が良いのは、電極全体に起こっている変化が界面近傍での変化と良く対応しているからと思われる。

③ 化合物生成

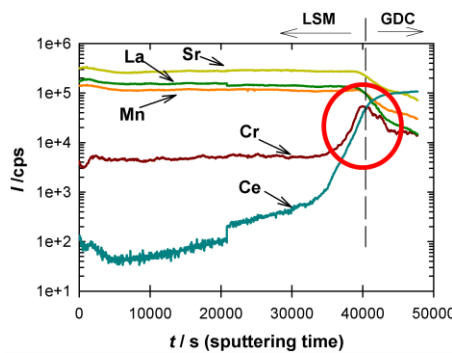
電気化学的活性点が直接不純物と反応し変質すれば性能低下につながる。この場合性能低下には少量の不純物でも起こるため、どの程度の不純物が活性点に到達するかあるいはその前にトラップされるかが極めて重要な示票となる。たとえトラップ率が 100 % に近い場合でも、少量活性点に到達すれば性能低下につながる。

以上の観点に関する本プロジェクトの成果並びに今後の展開として次のことを想定してい

る。

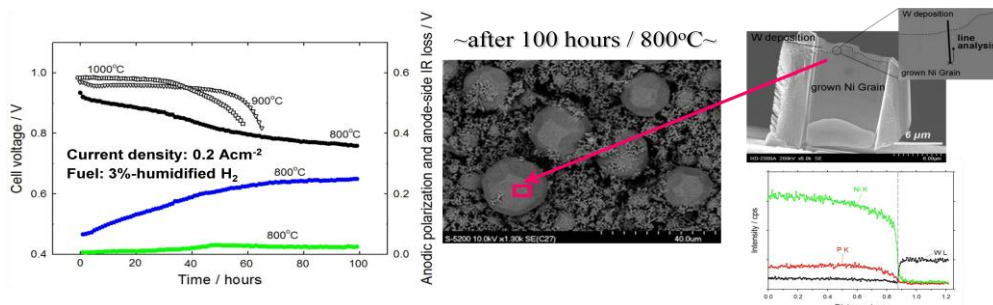
- ① クロム被毒について活性点に付着・吸着した量と性能低下との相関を明らかにし、他の活性点直撃形（たとえばニッケルに対するP）の影響評価に用いる。この目的のために、クロム被毒の定量化を円筒横縞形のスタックレベルで明確化するとともに、ボタンセル段階でも産総研によるSIMSの定量測定と性能低下との相関関係を求める。

実機セル（円筒横縞形）を用いた評価では0.8% / 10000 h程度の性能劣化を及ぼす時、三相界面に堆積したクロムの量は1万時間後に堆積層の厚さとして4 nm程度であり、三相界面近傍の測定濃度とすると1000 ppm以下であった。従って、4万時間の耐久性を議論する場合には、この程度の堆積量を制御する必要がある。他の微構造の変化による性能低下も想定されるので、更に実機を用いて堆積量と性能低下との関係を明らかにするとともに、ボタンセルを用いて、加速（クロム供給量として）条件化での堆積挙動を明確にしているところである。



図III-1.1-45 ボタンセルを用いたクロム堆積試験；導入したクロムの14 - 15%が空気極中に堆積し、その半分程度は3相界面に堆積した。

- ② 硫黄被毒については、局所平衡モデルからは燃料利用率が上がると吸着量、固容量が増加することが期待され、産総研による実機セルでの硫黄分析では燃料下流の利用率の高い方が硫黄濃度が高いこともあることが認められている。このため、九州大学で行われている異なる実機セルを用いた硫黄の被毒実験においても燃料利用率の高い領域も検討対象としてその効果を明らかにする。
- ③ クロムに比し、活性点直撃形であるにも関わらず、硫黄の三相界面での濃集はSIMSによっても通常観測されない。電気化学的に酸化され二酸化硫黄として揮発するものと思われる。このような電気化学的副反応としての回復過程は工学的には重要であるので、今後もこの観点を踏まえ他の種々の不純物でのこの効果を検討する必要がある。

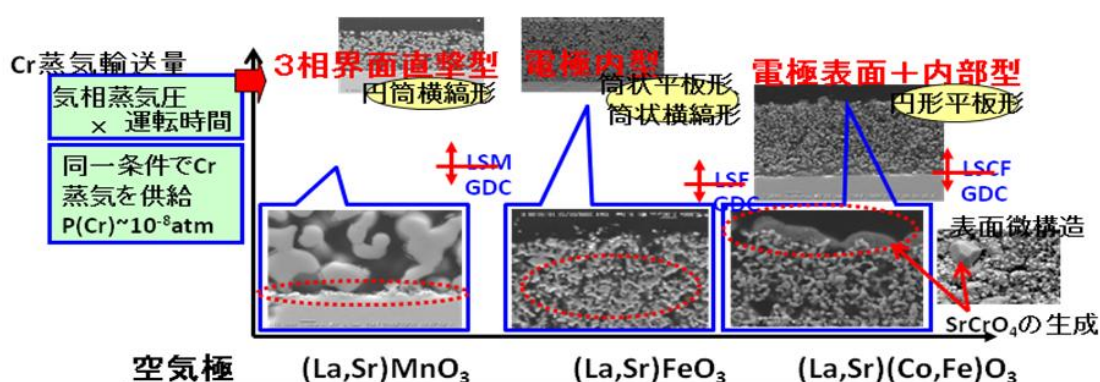


図III-1.1-46 リンによる被毒試験（九大）STEMによるNi:P=3:1であることを確認。

- ④ 化合物生成が直接影響するケースでは、共通して観測される事実として温度が低いほど性

能低下が早期に現出することが指摘できる。九大で観測されたニッケル燃料極のリンによる影響ならびに産総研で行われた (Sm, Sr) CoO₃ 電極の SO₂ による影響など同じ傾向を示している。

- ⑤ 活性点まで到達する場合には多くの場合、電極全領域で同様な現象が起きていることが想定されるので、トラップ効果が大きい領域、三相界面での選択的凝縮、並びに電極全体で生じる凝縮・吸着現象をそれぞれモデル化して、加速劣化試験に備える必要が出てきた。
- ⑥ また、トラップ領域が現出する不純物に対しては、電気化学的に作用している電極内でのトラップに限らず、ガス導入経路上にある同種材料によってトラップし除去することも可能となるため、当該材料と不純物との化学的反応過程の知見が重要となる。また、このようなトラップ域がスタック構造の中に設定されているかは実用的には極めて重要であるとの知見を得るに至った。



図III-1.1-47 異なる空気極におけるクロム堆積状況の確認。

(j) 石炭ガス化ガスの影響調査

一般化されたモデルが示している物理化学的展望は、そのまま石炭ガス化ガス中の不純物を扱う場合でも適用できることから、あらためて石炭ガス化ガス中の不純物の影響調査を行う方法論を再検討した結果、基本的には計画当初に保有していた認識は大きく違ってはいなかったこと、並びに前プロジェクトから本プロジェクトにかけての不純物の検討結果を踏まえ、石炭ガス化ガスグループとして再確認すべき課題として次のものが明らかになった。

- ① 石炭ガス化ガス中に含まれている不純物とセル構成材の化学的反応性はどれだけ電気化学的活性点近傍に到達する前にトラップできるかという観点から重要である。
- ② 石炭ガス化ガス中に含まれる不純物と前プロジェクト並びに本プロジェクトで測定してきた不純物とを比較すると、Na、P、S、Si、Cl等が共通である。この中で、Naの還元ガス中の化学的挙動についての考察は、固体酸化物形燃料電池分野よりも石炭ガス化分野の方が方法論的に進展していることが判明したので、同様な取り扱いをSOFC燃料極雰囲気でも適用するとどのようになるかをより明示的に検討することにした。また、リンは特に一般的な不純物としても混入してくるので、硫黄と同様その挙動を注視することとした。
- ③ ニッケルと不純物との相互作用は、単にニッケルとの金属間化合物を形成するばかりでなく、オキソ酸塩の生成、複合気相種の発生など複雑な様相を示しているので、多元系を構成する不純物として慎重な取り扱いを行うことにした。特に、簡単な水処理をただで直接導入した石炭ガス化ガスとニッケルとが強い相互作用を示し、大きなニッケルの凝集物が形成された。このような現象は、石炭の処理を変更した場合でも再現性良く現出したため、その原因を突き止めることが重要である。最も可能性があるのはNi-P系あるいはNi-S系の共融物が生成したことが想定されるが、未だその原因を特定するに至っていない。

(k) 模擬セルを用いた加速試験法

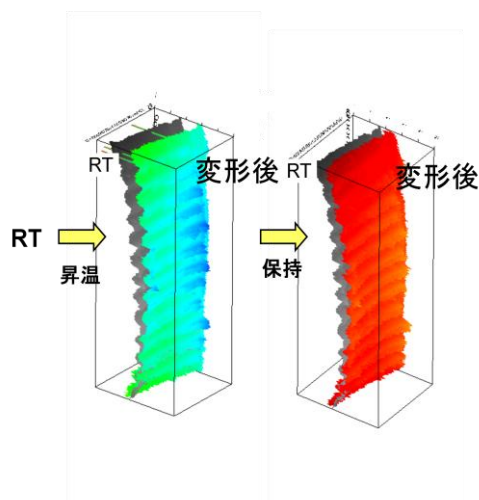
機械的な評価においては、加速要因を単一化し、単セルレベルで行うことが難しいことから、加速試験として模擬セルを用いて実機セルに近い形で評価することを行った。

一般化された不純物による劣化モデルと対応する考え方としては、同様に局所平衡近似を基礎にすることによって、

- ① 個々の材料レベルでの基礎データの取得と局所平衡近似による記述を行うこと
- ② 微構造データなどの形状データを本プロジェクト内において共有することにより、複雑形態の変形挙動を解析すること
- ③ スタックメーカーと緊密に連携し、十分に機械的解析に耐える模擬セルを構築し、その検証実験を介して評価手法を確立することなど行って来た。

このような基礎的な物性値段階から組み上げる機械的変形解析は世界的にも類例がない。

本プロジェクトにおいては、長期耐久下における組成変動の影響も考慮に入れることは想定はしてはいるものの、まず最初に、熱膨張あるいは還元膨張（温度一定下で酸素分圧の変化に伴う体積変化）を対象にして変形・応力集中などをシミュレーション手法で検討した。また、実験的には、レーザー変位計による単セルの変形観測、AEの観察による変形・亀裂などの観測を実機セル・模擬セル段階で行った。



図III-1.1-48 熱膨張と還元膨張による変形をレーザー変位計で測定し解析する。

d. 後期における共通課題の取り組み

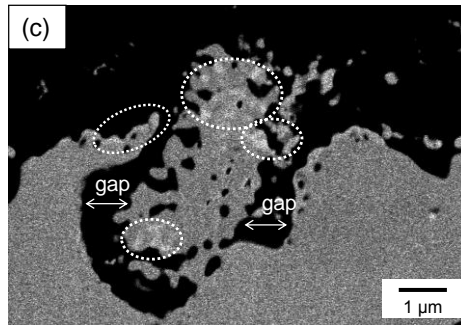
前期において製造手順と劣化部位との相関について検討し、各部位での劣化挙動について考察した。後期では、同じ考えのもとで考察をすすめたが、特に前期では陽には考察をしておこななかったスタックの運転条件（温度、電極過電圧、電流密度）の劣化に対する影響にも焦点を当てた。以下では、各部位での劣化機構解明結果を先に述べ、その後加速試験法についての検討結果を述べる。

(a) 電解質の劣化に対する検討

i. 円筒縦縞形の粉化現象について（前期成果）

円筒縦縞形は前期に検討したスタックであるが、中間評価用事業原簿に未記載であったためここで述べる。

円筒縦縞形電解質の燃料（外）側の燃料極とインターコネクタ材と間の非発電部分で電解質が粉化する現象が見いだされた（図III-1.1-49参照）。産総研で詳細な分析を行うとともに九大のSTEMでも分析を行い、電解質の結晶構造が単斜晶に相変態していることが確認された。その粉化現象の機構解明のため、産総研と東北大学が相平衡・粉化現象の再現を共同で遂行した。TOTOにおける他の物質の影響調査ならびに産総研におけるボタンセルを用いた再現実験の成功により、本現象がジルコニアドーパント（YあるいはSc）-酸化マンガンの3元系の相平衡の問題とともに析出相の核形成に関する速度論的効果が重なったものであることが明らかになった。円筒縦縞形は空気極支持セルであるため、製造時に空気極・電解質界面は最高温度に曝され酸化マンガンが電解質に固溶する量が多くなる。運転温度では空気極側では酸化マンガンの固溶限が減少するのに対し燃料極側では2価のマンガン酸化物が固溶するために固溶限がやや大きくなるのが産総研の状態図計算より明らかになった。産総研の再現実験は電解質膜厚を極力薄くし酸素ポテンシャル勾配が電解質中で急峻に生ずるように工



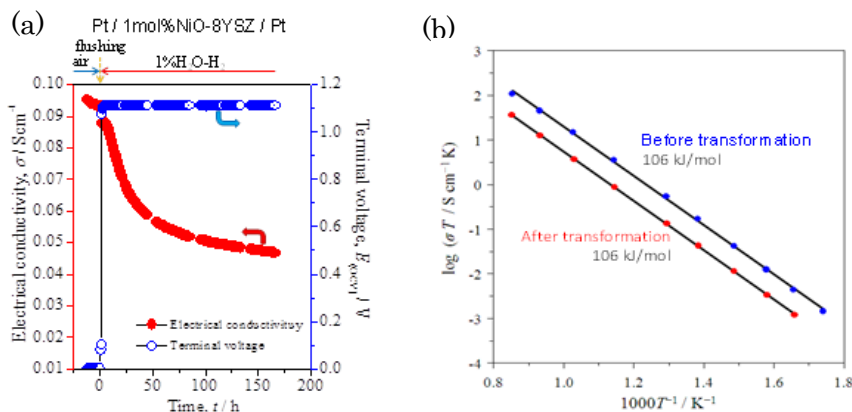
図III-1.1-49 マンガンが固溶した YSZ 電解質（非発電部）の粉化現象

夫してから同様な現象を再現できるようになり、特に還元側で酸化マンガンの中で Mn_3O_4 が析出していることが判明した。この相は高酸素分圧領域でのみ安定な酸化物であるため、燃料室側が高酸素分圧側に偏倚していることが示唆された。TOTO では電解質中の酸素ポテンシャル分布を電子伝導度とイオン伝導度より計算で導出し、酸化マンガン固溶によるホール伝導度増大によって高酸素分圧領域が還元側まで拡張する効果があること、およびシリカなどの燃料極側の不純物堆積によって更に高酸素分圧領域が拡大するとともに $MnSiO_3$ などが核形成の核を提供することが示唆された。 $MnSiO_3$ 中のマンガンは 2 価なので、還元側で析出するため、酸素ポテンシャル勾配があるときにはシリカが不純物として存在し、かつ、還元域と酸化域の中間領域で Mn_3O_4 が析出する。一度、 Mn_3O_4 が析出すると ZrO_2 相との 2 相共存域が現出する。 Mn_3O_4 相が還元雰囲気曝されると MnO に還元され膨張することから、この 2 相共存域の MnO 並びに ZrO_2 リッチ相は（一部単斜相に変態し）粉化してこぼれ落ちるとともに、新たに Mn_3O_4 の緻密層が出現して高酸素ポテンシャル域を出現させ、さらに Mn_3O_4 相と ZrO_2 リッチ相への 2 相分離が進行する機構が働くものと思われる。

ii. 筒状平板形、筒状横縞形 YSZ 電解質の相変態に起因する伝導度低下について

前期において観測されたジルコニア系電解質の相変態についての理解が後期において大幅に進展した。産総研において特にアノード支持形を想定して調整した 1%酸化ニッケル固溶 8YSZ を種々の条件下で電気伝導度を調べるとともにラマン分光を用いて YSZ の立方晶から正方晶への相変態を調べその相関を調べた。YSZ 電解質の伝導度を燃料と空気の両雰囲気下で測定すると、図III-1.1-50(a)のように OCV 下に保持すると、伝導度は時間とともに低下しやがて一定値に漸近する。このときの初期伝導度と漸近値とを図(b)に示す。両者とも活性化エネルギーは同程度であった。測定後のラマン分光から正方晶化している領域を図III-1.1-51(a)のように可視化することができるが、この領域は別に測定された電子・ホール・イオン伝導度から計算された YSZ 電解質内の酸素ポテンシャル分布（特に NiO の還元域）と非常に良く対応する。二雰囲気下での YSZ イオン伝導度の測定を種々の測定条件で行うと、異なる伝導度低下挙動が得られるが正方晶域も変化することがわかった。電極過電圧と伝導度データから酸素ポテンシャル分布を計算評価することができるので比較すると、常に正方晶域と NiO の還元領域とが一致することを見いだした。このことから、正方晶化は蛍石型結晶構造中の NiO が Ni 金属に還元される過程で加速されることがわかる。

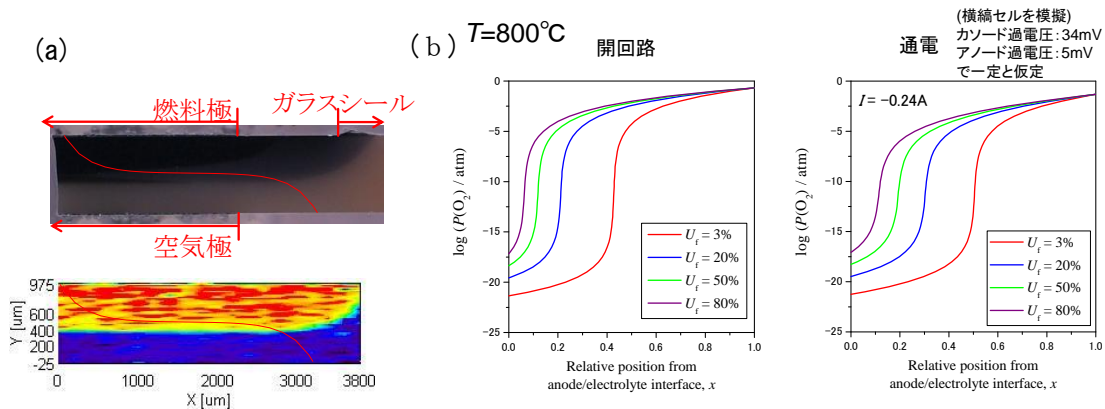
通常 NiO は YSZ 結晶粒中では還元されず粒界まで拡散してから還元される。この時、還元時に生成する陽イオン空孔は一部ポア生成に消費されるが残りは粒内へ拡散する。これより、立方晶から正方晶への相変態には陽イオンの拡散が伴い、NiO が固溶している場合には、Ni 金属生成に伴って生成する過剰に生成された陽イオン空孔が相変態を促進するものであることがわかった。このため、空気極・燃料極の過電圧と運転温度がわかれば、電解質内部での酸素ポテンシャル分布が評価でき、どの領域で NiO の還元が起こるかを知らることができるの



図III-1.1-50 (a) 1%NiO 添加 8YSZ の発電条件下での電解質伝導度変化
(b) 変化前後での伝導度の比較

で、正方晶に伴うイオン伝導度の低下率を定量的に評価できるようになった。図III-1.1-51 (b) には、筒状横縞形を想定した時の開回路時および通電時（電極過電圧は燃料利用率などに依存しないと仮定）の酸素ポテンシャル分布を示す。燃料利用率が高いほど、NiO 還元域（正方晶化促進域）は狭くなるが、電流を流すとやや広がることがわかる。図示はしていないが、温度が低下するほど、同じく NiO 還元域が狭くなる傾向を示す。

電中研で行われた性能評価では空気極・燃料極の過電圧値が評価されているので、正方晶化によるイオン伝導度低下を評価し、抵抗成分の増加における電解質の寄与を算出する予定である。産総研で観測したラマン分光による正方晶化域は筒状平板形と筒状横縞形で若干の挙動に違いが認められるが、その違いがどこからくるのか（製造過程の違いかあるいは運転条件の違い、さらにはスタック構造の違いか）などを今後検討する予定である。



図III-1.1-51 (a) 発電下で生じた電解質黒化とラマン分光による正方晶領域の可視化、(b) 発電条件から推測される酸素ポテンシャル分布

iii. 小型円筒形ランタンガレート系電解質

電中研の性能評価によって、OCV 条件下での測定でネルンスト電位と測定電位との差が認められた。ランタンガレート系電解質中での酸素透過による影響と思われる。前期参画スタックである円形平板形が用いていたコバルト添加ランタンガレート (LSGMC) 電解質の偏倚挙動とはやや異なっている。円形平板形では OCV の電位の高い領域でのみ偏倚が観測されたのに対し、小型円筒形ではより広い電位領域での偏倚が観測された。

ランタンガレート系電解質 (La, Sr) (Ga, Mg) O_{3-d} では YSZ などと比較するとホール伝導度がやや高いために酸素透過・電位降下がおこるが、コバルトが更に添加されると、ホール伝導

度が更に上がるため、酸素ポテンシャル分布としては、高酸素分圧域が幅広く広がり、還元側で急峻な酸素ポテンシャル分布が現れる。

小型円筒形で円形平板形よりも偏倚が強く表れる原因として、円形平板形は電解質支持型であり小型円筒形は燃料極支持型であることから、空気極材料中の遷移金属の固溶、燃料極からの固溶、膜厚の違いなどが想定される。またセリア系中間層の影響も考えられる。温度依存性も合わせて、今後詳細に検討する予定である。

iv. 電解質の長期信頼性に対する示唆

上記 3 例に前期で考察した円形平板形の端部における応力集中を合わせて考察すると、電解質の長期安定性に関する重要な示唆が得られる。

- ① セル端部（特に電極を塗布していない部分と電極塗布分との境界）には発電部とは異なる酸素ポテンシャル分布が現出している。
- ② 運転条件によって大きく酸素ポテンシャル分布が異なる。特に、温度、燃料利用率、電流密度など頻繁に変化する場合には、それに応じて酸素ポテンシャルが大きく酸化側と還元側で振れることが予想される。
- ③ 長期運転中に電極過電圧が増加すると、それに応じて酸素ポテンシャル分布も変化する。YSZ 系では、例えば、空気極過電圧が大きくなると、還元域が増大する傾向がある。
- ④ 電解質中に原子価が変化し得る遷移金属イオンあるいはセリウムイオンが含まれていると酸素ポテンシャルの変動に伴い、体積変化を起こす。

以上のことを念頭において、本プロジェクトで見いだされた事を更に考察する。

円筒縦縞形で観測された粉化の機構は ScSZ でも YSZ でも同じように働くことが認められる。本プロジェクトの中では発電部（燃料極直下）での Mn_3O_4 析出・粉化現象は観測されなかったが、ユーリッヒ研究所においては興味深い現象を観測した。アノード支持セルにランタンマンガンナイト系電極を塗布したセルの長期試験において、16,000 時間後に急激な性能低下を観測し、解体調査したところ、発電部電解質膜中の中央付近において製造時に粒界から固溶した酸化マンガンが再び析出したことによってクラックが発生したことを報告している。本プロジェクトで見いだした機構から類推すると、不純物のシリカが粒界に濃集し Mn_3O_4 の析出用の核として $MnSiO_3$ を形成した後、徐々に Mn_3O_4 が粒界に成長したことが伺われる。クラック発生は性能劣化による空気極過電圧が大きくなったために Mn_3O_4 が析出していた領域における酸素ポテンシャルが低下し、 MnO が析出し、体積膨張を起こしたためと思われる。

以上のことから、マンガンナイト系空気極を用いるときには極力酸化マンガンの固溶を抑えるとともに、シリカなどの不純物の混入を防ぐことが望ましいことが明らかになった。円筒横縞形でも空気極としてマンガンナイト系を用いているので考察が必要であろう。セリア中間層を挿入することによって大幅な過電圧の減少とクロム被毒の低下を達成したが、YSZ 相へのマンガン酸化物の固溶が少ないことから、ユーリッヒ研究所が見いだしたようなクラック発生までにはさらに長い期間がかかることになり、より長寿命を実現しやすくなっている。

アノード支持セルで固溶している NiO についても、酸素ポテンシャル分布に起因する酸化還元の効果が見れるものと考えられる。正方晶化領域が NiO 還元域とほぼ一致するために、電解質中において明確に立方晶領域と正方晶領域の境界が規定できる。立方晶と正方晶では、体積・熱膨張係数などが若干異なるので、電解質中に応力が発生する機構が新たに生じたといえよう。更に、燃料極側粒界上に析出した金属ニッケルが、酸化された場合には体積膨張を起こすのでやはり機械的な損傷を受ける可能性がある。燃料極の Redox 挙動に対応する変化が電解質で生じることになる。どの程度の危険性をはらんでいるかは、ニッケル金属の粒径などに依存しよう。


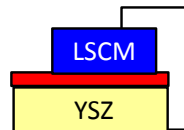
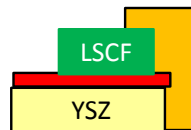
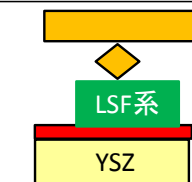
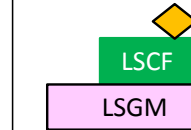
酸化マンガンでもニッケルでも、粒成長するときには陽イオン拡散あるいは金属原子の拡散が支配要因となるため、非常に遅い変化であるのに対し、酸化還元に伴う変化は酸化物イオン+電子（ホール）が支配要因であるため早い。このため、酸化還元にもなう応力発生を緩和する時間的余裕ができずにクラックの発生にいたると思われる。拡散による化学変化

が機械的安定性に影響を与える一つの例に該当すると思われる。

(b) 空気極に関する検討

後期参画しているスタックは、燃料極支持 2 スタック（筒状平板形、小型円筒形）と支持体支持 2 スタック（筒状横縞形、円筒横縞形）であり、どのスタックでも空気極が最後に成膜される。前期で見いだした製造手順と劣化との相関からすると、空気極が最も重要な部位と見なされるので、後期においては空気極の挙動について特に集学的に検討することとした。各スタックの空気極の特徴はすでに表Ⅲ-1.1-30 に示す。産総研で測定した不純物は、表Ⅲ-1.1-31 に示し、京大・東大で測定した FIB-SEM 像を表Ⅲ-1.1-32 に比較して示す。

表 Ⅲ-1.1-30 空気極の比較

	円筒横縞形 (三菱重工業)	筒状横縞形 (東京ガス)	筒状平板形 (京セラ)	小型円筒形 (TOTO)
稼働温度	900°C	775-800 °C	750°C	650°C
電流密度	150	240	200	201
セリア層	有り	有り	有り	無し
他材料	酸化物IC	酸化物IC	酸化物IC+ 金属IC	金属IC
 Cr含有材料				
電中研による性能評価のまとめ(2012. 6現在)				
空気極過電圧・劣化率	4-10mV 0%	31-36mV 0.08%	30-40 mV 0.03-0.08%	84-95 mV 0.3-1.1%
抵抗値・劣化率	47-69mV 0%	176-195mV 0.35%	90 mV 0.22-0.48%	97 mV 0%

表Ⅲ-1.1-15 より空気極性能と劣化挙動について次のような興味深い傾向が認められる。

- ① 最も高温で作動する円筒横縞形の空気極の過電圧が最も小さく且つ劣化率も小さい。
- ② 中温の筒状平板形、筒状横縞形では過電圧はある程度大きいものの劣化率は小さい。
- ③ 作動温度が最も低い小型円筒形の空気極過電圧は大きく、劣化率も大きい。

このことから、温度の効果が大きいことがまず最初に指摘できる。また、円筒横縞形の改良以前のセルでは過電圧が大きく、劣化率も大きかったことから、過電圧の大小も劣化率に大きく関与していることがわかる。

同一スタック内での温度の影響は、スタック毎に大きく異なっている。円筒横縞形では、改良セルの性能劣化は低温ほど酷いが、筒状平板形では高温ほど劣化が大きい。これは、劣化部位が円筒横縞形では空気極、筒状平板形では抵抗成分であるためと思われる。

表III-1.1-31 各スタック空気極で観測された不純物濃度

	円筒横縞形 (三菱重工業)	筒状横縞形 (東京ガス)	筒状平板形 (京セラ)	小型円筒形 (TOTO)
	MGT 3000 h	2010 5000 h	08サイト(25)大阪	0仕様FT 3800 h
金属元素				
非金属元素				
不純物濃集の特徴	1) 実証機Cr濃集なし 2) 硫黄汚染無し	1) 硫黄濃度やや高い	1) 実証機でややCr濃度高い(10ppm)	1) 界面にCr 2) 硫黄濃度初期より大
劣化との関連	1) Cr源ありでも劣化無=>抑制機構	1) 実証機で一部P,S,Cl汚染	1) Cr活性点での濃集は少ない	CrとSによる被毒の疑い

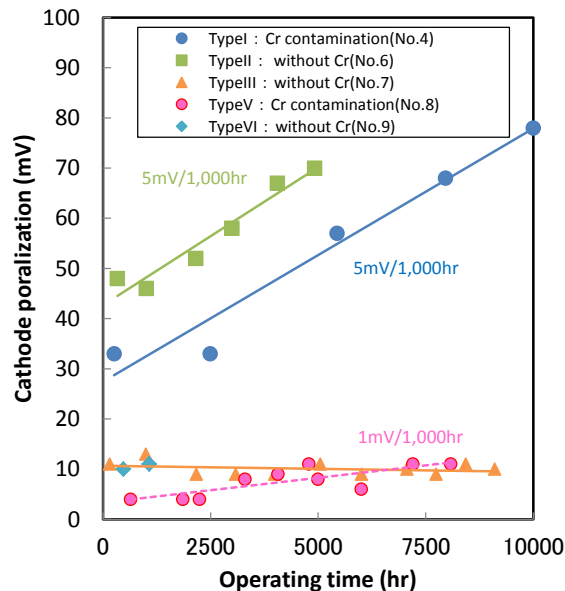
表III-1.1-32 FIB-SEMで観測した微構造変化の比較

	円筒横縞形 (三菱重工業)	筒状横縞形 (東京ガス)	筒状平板形 (京セラ)	小型円筒形 (TOTO)
	Type 1 前期成果	24h試料	改良後(前期成果)	
界面近傍				
特徴	1) LSM/YSZ界面でのpore生成	1) セリア層中のSrZrO ₃ 生成; 場所の依存性が強い	1) セリア層中のSrZrO ₃ 生成挙動は改良前後で異なる	1) 界面近傍にAgの濃集 2) 界面でのPore生成; 孤立領域は狭い
劣化との関連	1) 初期性能向上		温度加速の効果 SrZrO ₃ の生成域と成長モデル	

i. 電極の劣化と過電圧（円筒横縞形）

円筒横縞形では、前プロジェクトからの経緯から、空気極を改良してセリア中間層を挿入すると同時に実験装置内に空気導入管としてクロム発生源となる合金製を用いるかクロムを含有していないセラミックス製をもちいるか、使い分けて性能評価をしてきた。空気極の過電圧を分離解析した結果を図Ⅲ-1.1-52に示す。図中 Type I から VI の説明は表Ⅲ-1.1-21（ページⅢ 29）に与えられている。セリア中間層のない Type I では過電圧は大きく、劣化も激しい。この劣化には微構造変化による効果とクロム被毒とが関与している。セリア中間層がある場合には、過電圧が非常に小さく、なおかつ劣化が極めて小さい。Type VI のクロム源ありの耐久性試験後のクロム濃集の測定がまだ SIMS を用いて行われていないが、界面に濃集していた Type I とは異なる予想される。

LSM 系空気極の場合は、三相界面近傍に酸素ポテンシャル勾配を生じさせる過電圧がクロム被毒の駆動力であることは良く議論されているところである。従って、今回のように過電圧が著しく低下した系ではクロム被毒効果が強く表れないということはこの従来の理解と良く整合する結果である。



図Ⅲ-1.1-52 円筒横縞形空気極の過電圧とその時間変化

ii. 電極劣化と温度効果（円筒横縞形、小型円筒形）

低温ほど劣化が大きい原因の一つに、ホットコロージョンなどで知られる不純物として存在するアルカリ塩の効果は想定される。アルカリ塩は一般的には、低温で固体を、中温で液体を生成し、高温で揮発する傾向を示す。但し、液化する温度領域は塩の組成に強く依存する。例えば、ナトリウム硫酸塩・クロム酸塩・塩化物の系では、塩化物の濃度が高いほど低温で共融体を生成する。円筒横縞形の改良セル（セリア中間層を挿入した空気極）では、セリア層に生成する CaMnO_3 系の生成物分布が低温ほど連続した層状となりその厚みを増す。円筒横縞形では Na, Si 以外に目立った不純物の汚染はないので、慎重にその化学的原因を検討する必要がある。最もあり得る機構として Na-Si-O 系で液体が生成し、空気極成分の焼結特性を促進している可能性がある。

小型円筒形の空気極の過電圧が高く、かつ劣化率が大きいことの原因が明確に解明されたわけではないが、最も妥当と思われる解釈は、硫黄あるいはクロムによる被毒である。SIMS で測定した初期セルでは硫黄が電極層内で比較的一定濃度で分布しているため、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4

などのアルカリ硫酸塩として空気極表面に分布していたために、初期過電圧も高く、劣化率も大きくなったと思われる。クロム被毒については次項で考察する。

iii. クロム被毒 (共通的理解)

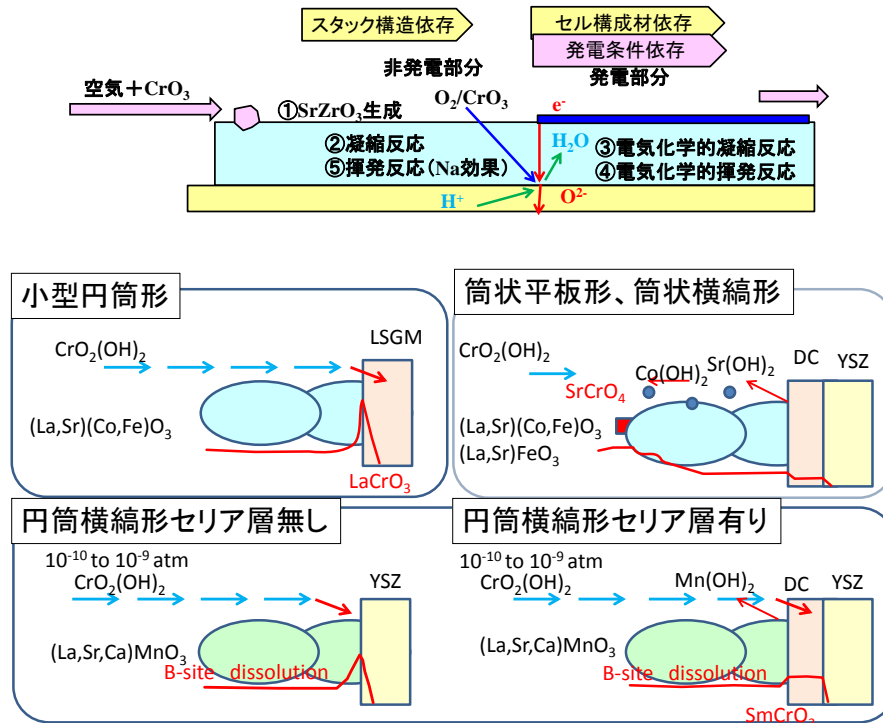
被毒の観点からはクロム濃度が重要となる。低温作動の小型円筒形では、九大の STEM、産総研の FESEM によりクロムの凝集する領域が空気極層内に点状に分布するのに加え、電解質結晶粒表面に現れ LaCrO_3 の生成を示唆している。これは、SIMS による Cr の界面濃集の観察結果と良く整合する。他方、筒状平板形・筒状横縞形では同様な活性空気極を用いているにもかかわらず、クロム被毒効果は小さい。

特に空気極にとってクロム被毒が重要であるので、次のように異なる空気極に対しても前期で一般化した劣化モデルを基礎にしてさらにカソード活性点からのプロトンの発生を考慮した機構 (後述する一般化されたモデル) を想定して、元素による各機構の相違という立場で、理解することとした。具体的には次の通りである。

LSCF、LSF 系空気極では、 SrCrO_4 が生成するが、多くの場合空気極の表面層に生成し、電気化学的反応場まで到達する現象は本プロジェクトスタックではほとんど観測されていない。この原因として SrCrO_4 生成によるトラップ効果が大きいことに加え、更にカソード反応の一部 (10^{-5} から 10^{-3} 程度) としてセリア中のプロトンが酸化し水蒸気を発生する反応が進行し、水蒸気とともに $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 蒸気が発生するために、空気極表層まで気相を拡散して Cr 含有蒸気と反応する効果も大きいと判断するようになった。

他方、ランタンマンガナイト系空気極では SrO の熱力学的活量が小さく反応性が小さいため、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ は発生せず、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ あるいは凝集していた Cr_2O_3 が $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ として揮発する機構が優位になるとと思われる。

Sr 成分を含まない $\text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$ 空気極が SrCrO_4 生成反応の役割に関連して注目されているが、Twente 大学の研究では、セリア中間層のドーパントとクロム含有気相種が反応して GdCrO_3



図III-1.1-53 (a) クロム被毒を例にした一般化された被毒モデルの5過程
 (b) LSCF 系空気極と LSM 系空気極におけるクロム堆積箇所とセリア中間層の水蒸気、金属水酸化物蒸気発生への役割

が生成する事を報告している。この現象は本プロジェクトで見いだされた円筒横縞形 LSCM 系空気極にセリア中間層を使用したときに、クロム濃集が空気極中よりもセリア層中の方がやや高いことと相関していると思われる。

また小型円筒形の空気極と LSGM 電解質の界面で LaCrO_3 の生成が FESEM、STEM の観測で示唆されたが、LSGM 電解質からの水蒸気の発生が少ないこともあって、クロム含有気相種が電極奥深くまで進入して反応したものと思われる。

以上のような考察から、クロム被毒を決めている要因は

- ① 不純物濃度ならびに気体の流速。電極内部に輸送されるクロムの量。
- ② 熱力学的な反応の駆動力。 SrCrO_4 生成の場合は、トラップ効果が高いので、上記クロム輸送量が減じられて、電気化学的反應場にいる。
- ③ 電流密度に依存した水蒸気発生と関連する金属水酸化物蒸気の発生。

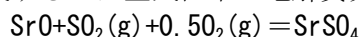
このようにクロム被毒の様相が複雑なことから、クロム量を増大して行う(行ってきた)加速劣化試験結果をそのまま定量的に低クロム濃度まで外挿するのは危険であることが判明した。(b)

iv. 硫黄被毒

最も興味深いのは硫黄濃度である。900 °C で作動する円筒横縞形では 10 ppm 以下であるのに対し、650 °C で作動する小型円筒形では 1000 ppm 以上と著しく高い。筒状平板形・筒状横縞形では 100 ppm 程度観測された。この値は産総研つくばで LSCF 電極を空气中 800 °C で運転した時の(空気あるいは実験系からの)汚染とほぼ同程度である。

実証研究などで空気極が硫黄に汚染されていることが観測されたため産総研で SO_2 の被毒試験が前期に引き続き行われた。その結果、興味深い現象として次のことが見いだされた。空気を用いた実験においても硫黄の汚染が空気極内で観測された。空气中の汚染 SO_2 あるいは、空気導入経路からの汚染と思われる。ただし、このレベルでは、性能の低下までは観測されなかった。

硫黄が凝集するのは空気極中の電解質界面に近いところであり、



の反応から予想される高酸素分圧領域ではなく、電極過電圧のために酸素分圧が下がっている領域である。このことを説明するには、電気化学的酸素の還元反応に伴う解離酸素原子が反応に関与しやすいところであるため、更には空孔が上記反応の活性サイトとして寄与することができるためと思われる。

クロム被毒と比較して空気極の硫黄被毒は水蒸気の影響はあまり受けず、SrO 活量の影響を大きく受けるとともに、反応サイト依存が強いことから上式を進行させるための解離酸素原子が大きな決定要因になっていると思われる。このように考察することでクロム被毒と硫黄被毒を相互に矛盾なく説明できるとと思われる。

v. 微構造変化に伴う電極性能変化予測

小型円筒形における Ag の濃集が電極性能に与える影響について 3D 再構築微構造と電極反応モデルを結合することによってシミュレーションした。実測されたように Ag が局所的に凝集している場合には、電極性能への影響はほとんどないことが明らかになったので、極限条件として Ag が電極・電解質界面に全面的に濃集した場合についての電極性能を予測した。今回の解析では Ag が電子伝導体としてのみ寄与することを仮定して取り扱ったが、Ag の電気化学的性質も考慮することにより予測性能は向上すると思われる。

この系では加速劣化試験とは直接関係はないが、微構造の変化が一定程度現れている状態でどの程度の性能低下があるかを見積もることは、加速劣化法あるいは更なる高度な予測技術にとって重要となると思われる。

vi. 抵抗成分の定量的把握

前期において FIB-SEM 解析技術がセリア系中間層と YSZ 電解質の界面近傍で生成する SrZrO_3 が明確に解析できることが明らかになった。

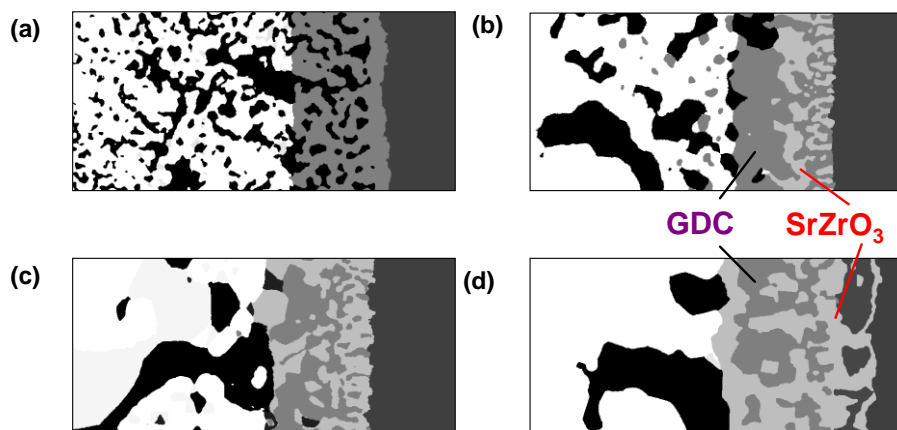
後期課題の中で、1000 °C 温度加速した試料の SrZrO_3 生成域の解析を京大・東大の FIB-SEM

を用いて観測した。その結果、セリア中間層全体に SrZrO_3 が生成しており、明らかに Sr のみが拡散しているというよりも Sr と Zr の双方が拡散していることが判明した(図Ⅲ-1.1-54 参照)。また、産総研の PLD で製膜したセリアを用いた拡散実験では、1200 °C と 1100 °C では、Sr と Zr との拡散挙動が異なることが見いだされた。また九大では、2000 時間 800 °C で運転させた空気極の SrZrO_3 生成域を STEM で観察するとともに電子線回折による結晶方位の測定も行うことによって層状に分布している SrZrO_3 相とセリアリッチ相が同じ結晶方位をもっていることを見いだした(図Ⅲ-1.1-20 参照)。また、この二相共存結晶と隣り合うやや大きなセリアも同じ結晶方位をもつことから、考えられる拡散過程としては、セリア中を Sr がバルク拡散し、Zr 濃度の高いところで、 SrZrO_3 とセリア二相共存領域が生成するものとおもわれる。Zr がセリア中へ拡散するためには、SrO あるいは SrZrO_3 などが存在することによって拡散が促進する機構が必要となる。

これらのことより、セリア膜中の Sr、Zr の拡散挙動は複雑であり次のように数段階に分れて進行するが、それぞれの段階を支配する要因の温度依存性が異なることが強く示唆された。

- ① 第1期：高温で調整されたセリア中間層と YSZ 電解質膜の界面ではセリアとジルコニアが相互固溶をする。LSCF などの活性空気極を成膜する段階あるいは運転温度での通電開始初期には、セリア層中を Sr が拡散してきて、ジルコニアが存在する領域で SrZrO_3 とセリアリッチ相の層状構造を生成する。改良後の SrZrO_3 生成域はこの段階に対応するものと思われる。
- ② SrZrO_3 - CeO_2 二相領域は、第1段階では、Sr の拡散パスになっていると思われる。つまり、 SrZrO_3 が生成し始めさらに生成量が多くなるためには、Sr が二相共存域を拡散し Zr-リッチ領域に到達する必要がある。一方で、成膜時の微構造の違いあるいは温度の効果で、同じ二相界面領域を Zr が逆方向に拡散できる条件が現れる。二相界面から粒界に Zr が達すると、粒界に沿って(あるいは多孔体であれば表面に沿って) Zr が拡散する過程で空気極から拡散してくる Sr と出会い、粒界(表面)に沿って SrZrO_3 が生成している。これを第2段階と呼ぶことができる。この Zr が拡散することによる SrZrO_3 相は、比較的大きな結晶粒に成長することができ、空孔もうめることができる。二相共存域とは異なる化合物の配列構造をとる。

Sample	No. 1	No. 2	No. 3	No.4
熱処理	0 h	500 h	1000 h	2000 h
温度	1000°C	1000°C	1000°C	1000°C



図Ⅲ-1.1-54 1000 °C で加速劣化させた筒状平板形試料の FIB-SEM 像

③ このような SrZrO_3 生成領域がセリア層全体に及ぶと、次に電解質の内部にも Sr が粒界拡散して SrZrO_3 を生成する。この時期を第3段階と呼ぶことができる。

京セラが行った $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 熱加速 0 h では第1段階（生成量はほとんどゼロ）、500 h、1000 h では第2段階、2000 h では第3段階に対応する。一方、筒状平板形の改良後（図III-1.1-4 参照）は依然として第1段階にとどまるものの、改良前セルでは第2段階に達している。

産総研が行った PLD 膜での拡散実験では $1100\text{ }^\circ\text{C}$ よりも $1200\text{ }^\circ\text{C}$ の方が PLD 膜での拡散実験なく中の Zr 拡散が Sr 拡散よりも優位になるため、Zr と Sr とでは Zr 拡散の方が活性化エネルギーが高いことが示唆される。

以上のような考察から、 SrZrO_3 生成による長期耐久性の評価には、第1段階から第2段階への移行がどのような因子に左右されて進行するのかを把握することが最も重要であると思われる。

京大・東大では、FIB-SEM 解析によって取得した 3 次元微構造データを詳細に分析し、導電パスを支配する屈曲度パラメータなどの数値情報の比較とともに、伝導度の直接的な解析を行いどのパス上でポテンシャルの低下が起きているかなどを詳細に分析し、相互の微構造変化に対応する伝導度を評価するとともに、実測値と比較している。

このような解析は、事前に仮定していた抵抗増大に関する描像を検証することができる。すなわち伝導度の小さい SrZrO_3 が生成することで抵抗の増大を招くため、Sr の輸送量（あるいは SrZrO_3 の生成に関与する Sr 量）で整理すれば、強い相関がとれるはずであるという仮説を、単なる実験値による検証ばかりでなく、微構造の変化としても、検証することができるために、加速劣化法の基盤からの検証にもなっている。

更に各段階における拡散種の特定と拡散係数の確定ができれば、途中まで生じた微構造変化がその後、どのようなパターンで発展していくかなど更なる高度な予測法に結びつけることができるであろう。

(c) 燃料極に関する検討

i. ニッケルの凝集

前期での検討スタックも合わせ、参画スタックのすべてのニッケルサーメット電極の耐久後の微構造を京大・東大が FIB-SEM で詳細に検討した。その結果次のような 3 グループに分類することができた。

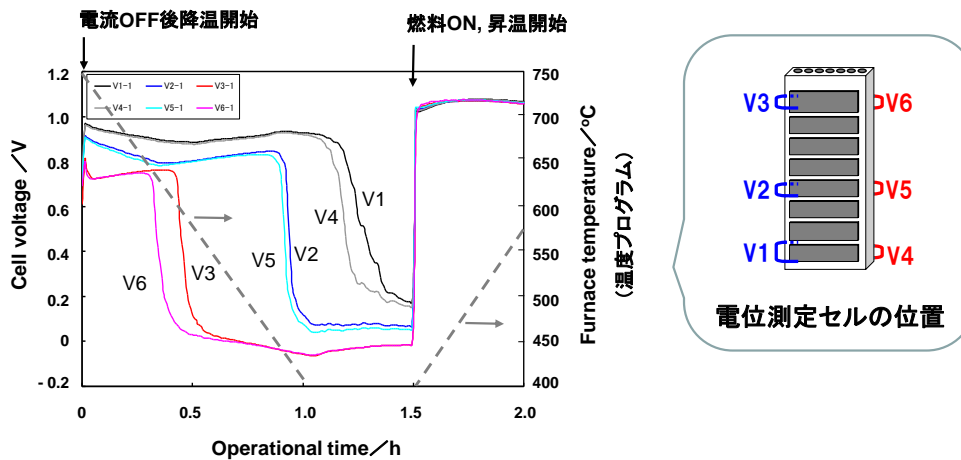
- ① 微構造変化は認められるも、性能変化を示さない。
- ② 微構造変化と性能変化が相関する
- ③ 微構造が大きく乱れ、致命的な損傷を受ける。

これらは、ニッケルの凝集による劣化の 3 段階を表しており、ステージ 1) にある燃料極もある限界値を超えると、劣化し始めると予想される。従って、どのように凝集が進展し、どのような微構造状態になった時に、性能低下をはじめかを見極めることが長期安定性には重要である。

このような限界値あるいは限界を与える特性値を明らかにしていくためには、得られた 3 次元微構造データから予測される電極性能がどの程度現実の電極の性能を再現できているか、性能の違いをもたらすものがどのような構造的特徴であるかを解析する必要がある。現在、東大・京大で進められている電極性能予測はその一歩であり、着実に進展させる必要がある。

ii. ニッケルサーメット電極の塑性変形

東北大学では、セルの機械的性質の測定・収集・評価から、セルの応力解析を行って実機レベルでの比較を行い、前期では円形平板形の機械的安定性の評価を行った。このとき明らかになったのは、計算された応力値と実際に生じているであろう応力値との間にへだたりがあり、その原因は塑性変形を取り込んでいないためであった。したがって、塑性変形を起こすニッケルサーメットの電極の塑性挙動を明らかにするのは重要なポイントであり、応力解析の高度化を図る上で不可欠であった。



図Ⅲ-1.1-55 筒状横縞形シャットダウン試験時の温度変化と電位変化

iii. ニッケルサーメット電極・支持体の Redox 耐性

ニッケルサーメット電極・支持体における Redox 時における機械的性質に関する検討が筒状平板形を用いて行われ、良好な Redox 耐性が確認された。

九大において筒状横縞形を用いたシャットダウン試験が行われた。図Ⅲ-1.1-55 に示すように、温度降下時に横縞形セルスタック中の各セル電位が順次 0 V 近辺まで低下することから、電位を与えている電極 3 相界面上に存在するニッケルはすべて酸化されているが確認できる。このような条件化で行われた試験で、ニッケルサーメット電極の性能劣化はほとんどないことが確認された。

(d) 加速試験法に関する検討

本プロジェクトの目標は、劣化機構解明と加速試験法の立案・検証・確立がセットになっている。本プロジェクトを遂行する中で、劣化現象が一つの劣化要因によって引き起こされるのではなく、更に複雑な様相を呈することが徐々に明らかになった。特に本プロジェクトの前期では、製造手順に起因する製造直後のセルの状態が重要で有り、後期ではそれに加え、運転条件も大きく劣化の進展に影響を与えることが明らかになった。

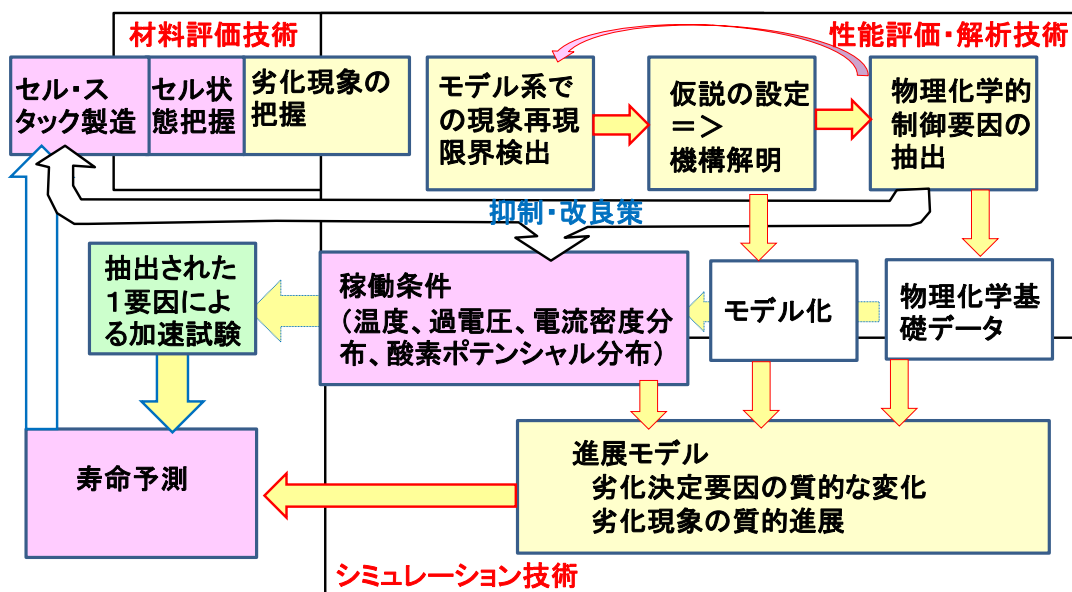
これらの理解を図示すると図Ⅲ-1.1-56 のようになる。開発初期に現れる劣化現象は、大方の劣化要因がわかり、抑制策なり改良方法が得られれば、加速試験にかけられることもなく製造過程の改良へフィードバックされる。

ある程度劣化の激しいものが改善され、長期の耐久性試験が行われるようになると、長期耐久性に影響を与える劣化要因も限定されるようになり、その特定された要因に基づいて加速試験が行われる。加速性が良い場合には、短期間の内に寿命予測ができるようになり、改善策が十分であるか、更なる改善が必要かが明らかになる。

また、劣化機構が複雑な場合には、一つの制御要因を抽出することが困難になる。そのため、加速試験よりも、複雑さをそのまま評価できるシミュレーションを行うことになる。ここでのポイントは如何に長時間にわたる進展モデル・発展モデルを構築し、質の変化に対応できるかにある。

このように考察すると、複雑な系で無理に加速試験を行う意義はそれほど大きくはなく、それ以上にシミュレーション技術の進展が望まれることになる。

以下では本プロジェクトで考察したより具体的な劣化現象におけるその複雑さの程度を概観しておく。



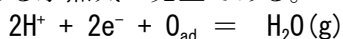
図Ⅲ-1.1-56 劣化機構解明と高耐久性・高信頼性の確立に必要な技術

i. 一般化された不純物被毒モデルの構築

前期で提出した一般化されたモデルを更に発展させて次のような 5 過程を想定することとした (Cr 被毒を例にした 5 過程については図Ⅲ-1.1-53 (a) に図示されている)。

- ① 化合物生成過程 (トラップ効果) 電極物質と気相不純物種が出会った場所で反応して化合物を生成し、トラップ域として機能する過程。
- ② 化学的凝縮過程: 気相不純物種と電極物質とが反応し、凝縮相を電極全域で析出させる反応。駆動力は濃度・活量の差による化学ポテンシャル差で正方向・逆方向とも生ずる。①と②は同じ反応である可能性もあるが、速度論的因子が異なることを想定している。反応速度が速ければ①の過程が優先することになる。
- ③ 電気化学的凝縮過程: 気相不純物種が電気化学的副反応として凝縮する反応。駆動力は過電圧により生じる化学ポテンシャル差。一方向のみ進行する。凝縮後に、電極物質との化学的相互作用などが新たに生じる場合もある。例えば析出相として凝縮したものが、電極物質の内部に固溶するなど。
- ④ 電気化学的揮発過程: 電気化学的反応場に堆積した不純物が、電気化学的副反応として揮発する反応。駆動力は過電圧による化学ポテンシャル差。一方向のみ進行する。
- ⑤ 化学的揮発反応: 電極物質と気相不純物化学種との反応で、揮発側に平衡シフトさせる反応。

このモデルでは、気相不純物化学種と電極物質の化学的過程を想定されうる限り数え上げいくつかの過程に分類した後、個々の不純物被毒現象において性能劣化との相関関係がどのように生じているかを明らかにする。前期で提案したモデルよりも更に強調されているのが過程 4 の電気化学的揮発過程である。特に重要視したのが、カソード副反応として生じる可能性のある水蒸気の発生である。



YSZ とセリア中のプロトン溶解度を比較すると 2 ケタの違いがあるので、セリアを電解質あるいは中間層として用いたときにより多くの水蒸気が発生することは SIMS を用いたモデル実験で確認されている。但し、セリア中のプロトン濃度・伝導度を酸化物イオン濃度・伝導度と比較すると 10^{-3} 以下だと思われるので発生する蒸気圧も 10^{-3} 気圧以下だと想定される。

このような考えは、LSCF 電極と Cr 含有蒸気との反応が OCV 条件下と発電時で異なることから導出された。水蒸気が発生すると、LSCF 中の Sr、Co などは水酸化物蒸気として揮発する。LSM 系電極では Mn と Sr が揮発するがその蒸気圧は LSCF に比し小さい。このため、LSCF の時のみ、Sr(OH)₂ 発生がおこり、輸送されて表層における SrCrO₄ 生成に結びつく。小型円筒形で SrCrO₄ 生成を表層で観測されないのは、温度が低いことによる Sr(OH)₂ 発生量（あるいは蒸気圧）の低下のためであろう。いずれにしてもこれらの金属水酸化物蒸気の分圧は 10⁻¹⁰ 気圧程度であろう。このようにセリア層を用いたときに水蒸気が発生するという想定すると、従来観測されてきた異なる空気極のクロム被毒挙動が、統一した描像の中で考察できる。

このモデルで前提としている 5 過程がどのように各被毒減少で特定できるかを表 III-1.1-32 に示す。また、Cr 被毒を例にして、どのように運転条件がそれぞれの過程の影響度に変化を与えるかを図 III-1.1-57 に示す。

空気極性能が三相界面上に堆積したクロム量に依存するという単純なモデルを立てたとしても、堆積量自身が、セルの運転状況に大きく依存することがわかったので、クロム被毒を対象にした寿命予測には、運転履歴の情報とその各プロセス中に変化するクロム蓄積量の見積もりが必要となる。電極性能とクロム蓄積量との相関をとることが加速試験であるとする、実際の寿命予測はより複雑なシミュレーション技術を必要とすることを示している。

表 III-1.1-32 主な被毒劣化現象と主な素過程、抑制策、運転条件依存性など

	第1過程	第2過程	第3過程	第4過程	第5過程	抑制策	運転条件依存性	スタック条件
Cr 被毒 LSM	無し	B-サイト固溶	Cr ₂ O ₃ 析出	水蒸気発生	Na による揮発	セリア層 Cr 源減	温度、過電圧	合金低温化
Cr 被毒 LSCF(中温)	SrCrO ₄ 生成	SrCrO ₄ B サイト		Sr(OH) ₂ 発生		Cr 源減	温度、電流密度	コーティング
Cr 被毒 LSCF(低温)			Cr ₂ O ₃ LaCrO ₃	無し		S 減少		
S 被毒 LSM	無し	吸着	吸着		脱着	必要なし		
S 被毒 LSCF		化学吸着	化学吸着 SrSO ₄			S 源減		製造条件
S 被毒 Ni	無し	吸着		SO ₂ 発生	脱着(遅)		温度変化	BOP 合金
P 被毒 Ni	Ni-P	固溶	析出	HPO ₂ HPO ₃		P 混入防止		トラップ位置

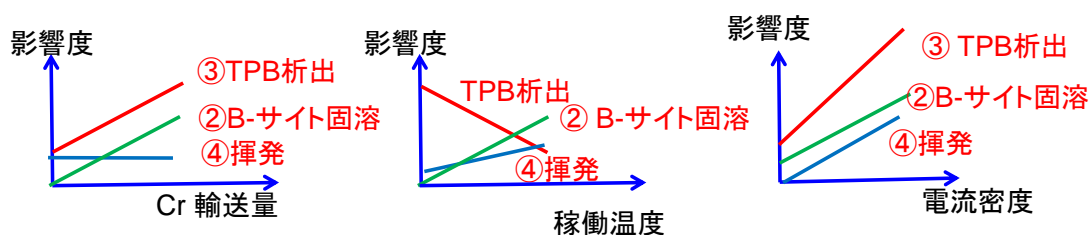


図 III-1.1-57 LSM 系空気極の Cr 被毒における稼働条件の違いによる各要因の影響度の変化

ii. 石炭ガス化ガスの被毒反応と一般化された被毒モデル

後期においては、硫黄 (H₂S) に対してより長時間の試験を行い、劣化が徐々に進行する傾向を認めた。上述の一般化されたモデルでは、初期硫黄導入時以降のステップ状に低下する性能変化については、化学的・電気化学的硫黄の凝集反応と、凝集硫黄の二酸化硫黄への電

気化学的酸化揮発反応のバランスでニッケル電極上に吸着している硫黄化学種の濃度が一定に保たれているために起こると想定している。今回の結果はそのバランスがわずかずつ偏倚する事を示している。凝集反応は吸着反応ばかりでなく、ニッケル内部への固溶も含むため、長時間では少し筒状態が変化すると思われる。そのような効果も取り入れて劣化現象を決めている要因をさらに分析する必要がある。このためには、通常の状態での劣化の少ない安定なセルを利用することが望ましい。特に運転前には硫黄の汚染が少ないことを確認する必要がある。

iii. セル集合体としての機械的信頼性

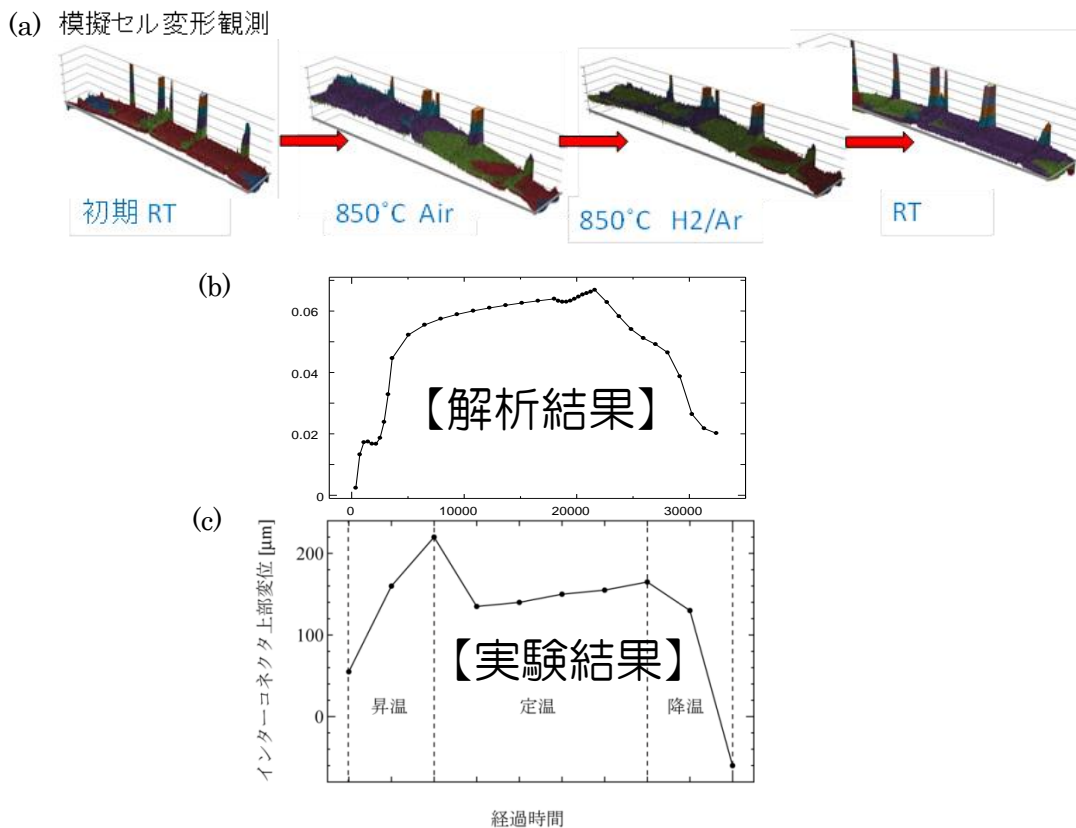
機械的解析課題では、模擬セルを用いた実験をすることで加速試験と同等なことを試みる検討を行ってきたが、劣化機構解明の全体像が図Ⅲ-1.1-57のように定式化された後で再整理してみると、図中の作業の後半に属するシミュレーション技術が機械的解析課題の担当する分野であることが示唆される。以下では、この観点に従って、再整理する。

① 体積変化発生現象と応力

スタック構成材料の中で体積変化がおりり応力関係が変化する原因となるのは熱膨張、酸化還元反応に伴う体積変化および化学的膨張である。前者は温度分布が重要であるのに対し、後者は化学ポテンシャル分布特に酸素ポテンシャル分布が重要となる。

化学的膨張は化合物の中で原子価変化が起こり、体積が変化するもので希土類添加セリア、ランタンクロマイト系インターコネクタ、コバルト含有 LSGM などが該当する。

前期起動停止課題（円筒平板形）において、東北大学は三菱マテリアルと共同して円筒平板形セルの応力解析を行い、三菱マテリアルが行った限界試験結果と比較検討すること



図Ⅲ-1.1-58 (a) 模擬セルを用いた変形の観察、(b) 運転条件を考慮したシミュレーション結果 (c) 計算結果と比較すべき実験値

により、円形平板形セルが限界を超えてクラックが入る場合に、どの位置からどの方向に進むかを考察する基盤情報を提供するとともに、このような応力集中に影響を与えるセル厚、セルサイズ、セル内温度分布などの因子に対して検討を行い、セル内温度分布の影響が大きく現れるなど、実機セルの破戒挙動を再現することに成功した。

後期においては、筒状平板形、小型円筒形などについてのモデル化を行い、必要な物性値の取得とともに応力解析、変形解析を行った(図Ⅲ-1.1-58 参照)。現在の取り扱える大きさは計算時間の制約などのためそれほど大きくは設定できないが、スタックを構成するセルならびに関連材料を含んだ系として取り扱っているため、集合体として応力解析ができる段階になった。

② 応力とクリープ挙動

金属とセラミックスを用いた場合、クリープ挙動が異なるため、SOFC のスタック技術の中で如何に金属とセラミックスを共存させて用いるかが重要となる。ニッケルサーメットの塑性変形を実験的に検討した結果、機械的応力の計算の絶対値が妥当な値となり、実用的な状況を検証することができるようになった。

③ 運転状況を考慮した数値シミュレーション

後期ではシャットダウン特性評価が一つの焦点となっているため、応力解析においても運転状況を考慮にいたれた取り扱いを行った。特に起動停止時には、温度変化に加え、酸素ポテンシャルも大きく変化するが、セル集合体として見た場合、酸化物イオン伝導体と活性電極とが組み合わさっていることから、中高温度域では電気化学的局部電池として作動し、温度勾配による電位が発生しているなら、温度を均一化する方向に電流が流れ、燃料組成あるいは酸素濃度に勾配があり電位値セル内で分布が生じれば、同じく内部局部電流が流れ、電位を一定にするように働く。このことは、シャットダウン時に観測される電位(例えば図Ⅲ-1.1-55)からも伺い知ることができる。このような考察から、起動停止時の応力解析には、局部電流が流れうる領域と流れない領域との境界領域で特殊な状況が現出することが予想される。

④ 化学的・機械的相互作用

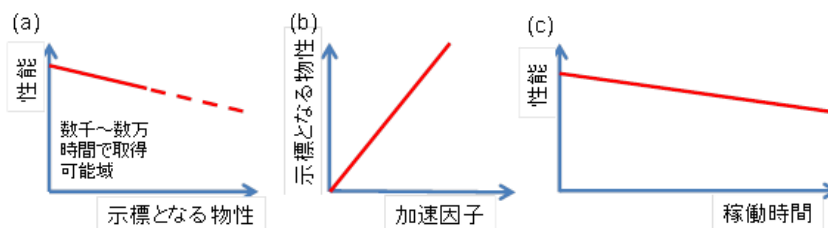
本プロジェクトの開始時に、化学・機械的な相互作用が重要になるであろうと予想したものが、成果としては十分に示すことができなかったが、その端緒となる現象はいくつか観測され、シミュレーション技術としても同じフレームの中で考察できるように考え方の整理がおこなわれてきた。

例えば、電解質の項で述べた製造時に固溶する NiO の還元が及ぼす相変態・ニッケル金属析出への影響が、起動停止時における温度変化・酸素ポテンシャル変化へと拡張されると、更に応力解析の的確性を向上させると思われる。

また、不純物による影響も今後検討する必要があるだろう。セル内で濃集することが明らかになった Si, P はニッケルのシンタリングも誘発する。

iv. スタック・スタック材料を用いた加速劣化の事例研究

後期において、スタック側が行ったいくつかの加速劣化試験法についてここで考察する。基本的な発想は、選定した性能劣化現象を決めている要因を抽出し、その主たる要因を決定づけている物理的性質を運転条件とは違う環境で変動させ、性能劣化との関連性を調べるも



図Ⅲ-1.1-59 加速劣化試験法的前提となる考え方。

のである。Ⅲ-1.1-59 に示すように劣化の示標となる物性が想定され、その物性値の変化幅が数千～数万時間では、あまり大きく変化しないときに、長時間運転ではない別の方法で加速、進展させることで当該物性値の値の大きな試料を作成し、その性能を測定することによって変化幅の大きな相関を手に入れることにある。適当な稼働時間と当該物性値との相関が得られれば、間接的に長時間にわたる性能の予測ができることに対応する。

実際この考えで適用された加速試験としては次の項目を挙げることができる。

① 高温円筒横縞形空気極における低運転温度領域での性能劣化に関する加速効果

高温円筒横縞形空気極はセリア中間層を挿入することによって大幅な過電圧の改善がなされたが、低温域で微構造の変化が顕著であることが産総研によって指摘された（前期成果）。三菱重工業では温度を変化させて性能を詳細に観測するとともに、微構造の変化としてセリア層と空気極層間に形成される緻密ペロブスカイト層の厚さを一つの指標として抽出した。種々の条件下で厚さの異なる電極を作成し、厚さと性能との関係を明らかにした。厚さの時間変化の挙動予測と厚さと性能との相関より、長期耐久性を評価した。

この現象の重要な点は性能低下が低温ほど進行するのが早いということである。このため低温で生成した緻密膜層の性質と高温で（加速）成長させた緻密膜が同じ性能低下を及ぼすのかという疑念が残る。この違いをより明確にするとともに、低温で促進する要因そのものを突き止め除去することを目指すことも重要と判断している。

② 筒状平板形セリア中間層内の SrZrO_3 生成の温度による生成速度加速効果

前プロジェクトからの検討によって、空気極と YSZ 電解質の間に挿入するセリア層中を Sr が拡散して YSZ 電解質とセリア中間層の界面に SrZrO_3 が製造段階で生成することおよび運転中にも Sr が拡散が進行することが判明した。京セラでは、この効果の時間変化を評価するために、セルの温度を上げて拡散を促進することによって SrZrO_3 生成量を増やし、運転温度に戻してセル性能を評価して、長期耐久後の性能を予測する加速試験法を検討した。この方法自身は一定程度の成果をもたらしているので有力な方法であると判断できる。但し前述したようにいくつかの SrZrO_3 生成段階があるという観点からみた場合、その発展機構を制御している因子を更に見極める必要がある。

③ 筒状平板形燃料極のニッケルシンタリングによる効果と性能への反映

ニッケルシンタリングによる効果を明らかにするために、同じく京セラでは、シンタリングを表す指標としてニッケル粒径を選び、新たにニッケル粒径の大きな燃料極を作成し、その性能を測定することによって、ニッケル粒径と性能との関係を導出するとともに、粒径の時間変化を予想することによってニッケル燃料極の長期耐久性を評価している。

この方法が機能するためには、(酸化)ニッケル粒径の大きい原料から出発したサーメット電極微構造が、微粒から出発したサーメット電極のニッケル凝集後の微構造が同じになると仮定されている。これも別途検証しなければ成らないであろう。

燃料極のところで記述したように、ニッケルのシンタリングと性能変化にはいくつかの相関パターンがあり、その違いがどのような時に生じるのを発展モデル的にとらえる必要がある。

④ 円筒横縞形における Cr 被毒試験

これは意図された加速試験ではなかったが、長期耐久性試験に用いた合金製空気導入管からのクロミウム蒸発が、結果として BOP（ガスタービンおよび関連する配管）からのクロミウム蒸発より多かったため、適切な濃度加速試験となった。

以上のようにスタック側においては、長期耐久性を短期に評価するための加速試験法に対する意欲が強く、かつ実際に多くの試みを行っている。概ね、目的とする結果を得てはいるが、いずれの場合も劣化要因を一つに絞れているとはいえないため、加速劣化試験法としての適否は慎重に検討する必要がある。

(f) SOFCにおける劣化の特徴と今後の取り組み方

i. 本プロジェクトで扱った寿命予測、加速劣化試験法および劣化機構解明

寿命予測は、電中研が行った性能評価に基づいている。この方法ではスタック性能を空気極過電圧、燃料極過電圧およびその他の抵抗成分の増大に分離するため、劣化要因分析と良く整合する枠組みを提供している。また、スタック性能の評価に際しては、運転温度の変化、電流密度の変化なども観測しているため、運転状況に応じた整理ができていて、適用性が高い。また、本プロジェクトでは、電解質材料などの内部の酸素ポテンシャル分布が重要な状態量としてクローズアップされてきたが、本性能評価が、空気極過電圧と燃料極過電圧を分離・同定しているため、そのときどきの酸素ポテンシャル分布を導出することを可能にしている。このことは、機械的性質などの解析を行う上での重要なパラメータを提供することに対応する。電極過電圧部分がそれぞれで分離されているので、これから発展するであろう電極性能予測法との整合性もよくとれるであろうし、その他の部分でも、整合性ある情報を提供するとともに、他の解析と連動させることができるフレキシブルな表現となっている。

加速試験法として認識できるいくつかの試みが行われ、ある程度の有効性が認められた。但し、本プロジェクトでの基本的な立場は、劣化機構解明と連動しない加速試験法は、その有効性をあまり過大に期待しない方がよいというものである。実際、本プロジェクトで明らかになった一般的傾向は、単純そうに見える劣化であっても、意外と要因的には複雑であり、複数の過程が競合したり、連動したり、逐次的に起きていることが強く示唆された。従って、今後の劣化挙動の適切な理解はこれらの複雑性を取り入れたシミュレーション技術が不可欠になるとの認識を深めるにいたった。

ii. 本プロジェクトで扱った劣化と製造過程・運転条件との関連

前プロジェクト、本プロジェクト前期を通じて考察してきた劣化要因を概観してみると、概ね製造時に起因する劣化と外部より混入した不純物により劣化とに分類できる。また、運転条件に強く影響される様相も徐々に明らかになってきた。

製造時に起因するものの多くは、製造温度で局所的平衡状態が実現された後、運転条件下あるいは起動停止時も含めた条件下で新たな平衡に移るための物質移動過程が、特殊な元素のみ拡散するという束縛条件の中で起こることによる。拡散ばかりでなく、固相が関与する表面反応でも特殊な条件が実現される場合がある。例えば、円筒縦縞形の電解質粉化、筒状平板形・筒状横縞形のニッケル固溶による相転移促進などはマンガン・ニッケルなどの拡散が関与するとともに、粉化では核形成の段階でも特殊な状況が現出していると思われる。今後もセルの改良などが行われる時には、このような劣化要因を想定する必要がある。

電解質以外の材料では、最高温度で焼成しない部位で劣化を示す例が多かったが、その理由の一つとして焼結温度が比較的低いために、わずかな不純物（燃料極では硫黄、リンなど）の影響で微構造が大きく変化するためと思われる。他方で、高い温度で焼結した場合でも同じメカニズムで劣化が現出する可能性は残ると推測され、ただ現出するまでの時間がより長くかかると理解した方が適切であると判断される。特に燃料極の硫黄汚染については、起動停止サイクル時に大きなニッケルシンタリング効果を示していた円形平板形の汚染の程度よりわずかに1桁しか変わらない濃度まで汚染が達しうることが数千時間から1万時間の耐久試験より明らかになった。今後の適切な対策が必要とされる。

図Ⅲ-1.1-56を用いて再整理するならば、製造過程は、種々の劣化現象の原因を作り出しているプロセスであるとともに、劣化機構解明の成果を用いて改良を行う場となっている。このために、劣化機構解明の整理の方法として製造過程で規定される状態と劣化とを結びつけた解析が必要となるとともに、製造されるセルの初期状態のキャラクター化も重要な技術の一つとなる。

また、後期においては運転条件が劣化に及ぼす影響も焦点の一つになった。運転温度の影響は全く傾向を逆にする劣化があることを示している。通常であれば、温度が高いほど劣化が大きくなる。例えば、合金の酸化皮膜による抵抗増大では、温度が高くなると被膜自身の

電気伝導度は高くなる（ホッピング機構など）が、被膜成長速度が大きくなる効果の方が強く、結果として温度が高い方が、抵抗増大が大きくなる。逆に、液体生成に起因する物質移動が促進される場合（アルカリハライドなど）では、液体が固化ならびに揮発に対して安定となる温度領域が比較的低温で現出するために、運転温度が低いほど劣化が強く表れることとなる。前期における種々の局面で考察した Ni-S 系の共融物も同じような挙動をしている。また、LSM 系空気極で起こるクロム被毒も温度が低いほど著しいが、これは低温ほど過電圧が大きく、活性点近傍での酸素ポテンシャル差が大きく生じ、被毒の駆動力を大きくさせているためである。低温ほど劣化が著しい現象は、更に温度を低下させていくと劣化を抑制する新たな速度論的要因が現れる。したがって、温度効果が変化する領域での取り扱いはより複雑になるであろう。図Ⅲ-1.1-56 を用いて再整理するならば、いくつかの要因によって劣化が決定づけられている場合、それぞれの運転条件依存性を明らかにし、どの領域で、どのような要因が主たるものとなるかの解析が必要となり、シミュレーション技術によって、大きくパラメータを変更させて、その特徴を明らかにすることが重要となる。

iii. スタック側から要望されている今後の耐久性・信頼性の確立に関連した課題

スタック側から要望されている今後の課題は、現在完成して耐久性を検討しているスタックのみならず、今後低コスト化と耐久性との両立の実現のために行われる改良セルスタックの耐久性・信頼性を、短時間で評価する技術の確立である。加速劣化試験法が確立できるのであれば、重要な技術となるであろう。単純な加速試験ができない場合には、その原因の追及も含めて総合的な取り組みが必要とされている。

低コスト化は、種々のレベルで追求されることが予想され、どのような手段に重きを置くかはスタック開発者の戦略的判断にゆだねられる。それが明確化・共通化されていない現状では、可能な限りの対策を想定しておく必要がある。例えば想定される方法として

- ① 材料の低コスト（前期に一部複数スタック間および原料製造メーカーとで実施）
- ② 製造プロセスでの低コスト化（焼結回数の低下など）
- ③ 製造部品の低減
- ④ セル性能の高性能化による低コスト化
- ⑤ スタック構造の低コスト化（大量生産用に設計変更、多層構造の簡略化など）
- ⑥ システム部品の簡略化・低コスト化

①-④までは製造過程に関連するものであり、④、⑤などはスタック内の温度分布、酸素ポテンシャル分布、電流分布などが大きく関与するものであろう。また⑥については、システム由来の不純物に関連してくる。

iii. 新たな要求に対処するための長期耐久性・信頼性確立に必要なとされる技術

一言でいえば、加速劣化試験法からより高度な迅速評価技術の確立を目指す必要がある。本プロジェクトにおける加速試験法の考察から導出された図Ⅲ-1.1-56 記載の技術がこのような迅速評価技術の中核となる。すなわち、本考察から導かれることは

- ① 製造直後のセル・部位の特性評価の高度化：製造過程が重要であることはますます明らかになって来ている。劣化のように材料の変化を取り扱う課題において、出発となる製造直後の様子をどれだけ的確に把握できるかが鍵となる。
- ② 運転中あるいは起動停止中に生じる微小な変化の把握。10年（9万時間）以上の耐久性を短時間で評価するためには、性能劣化に直接反映されないような微小な変化でも捉える解析技術が必要である。
- ③ 微小変化と耐久性・信頼性との関連の把握。電気化学的性能劣化を問題にする場合には、電気化学的性能の変化を精密に同定できる測定技術とその原因を特定できる解析技術が必要とされ、さらには上記材料の微小な変化との相関があるかを認定できる技術が必要とされる。また、応力のような機械的安定性・信頼性を問題にするときには、温度および酸素ポテンシャル分布あるいは通電下であれば電流密度分布などの把握は不可欠であり、さらには運転状況の変更（例えば、起動停止）に伴って、その変化量を把握できることが必要

となる。このような情報はセンサーなどですべて入手することはできないので、適切なセンシング技術、診断技術が必要となる一方で、シミュレーションによる総括的な理解も必要とされる。

- ④ 微小な変化から大きな変化にいたる発展モデルの把握。劣化の一般的特徴として多くの要因が複雑に絡むことが明らかになってきたので、決定的要因が変化をして過程を物理化学的に明らかにして、どのような発展をしていくかを把握できるモデルの構築とシミュレーション技術が必要となる。

(6) まとめ及び課題、最終目標の達成見込み

a. まとめ (前期)

- ① スタック製造法ならびに製造手順によって劣化が現れる部位が異なることを明らかにした。いずれも劣化あるいは微構造の変化が顕著に認められるのは、製造過程の最後に調整された部位である。これは製造時の状態から運転条件化の状態へ物質移動過程を伴って変化する際に数千時間から1万時間程度の緩和時間が必要とされるためと理解される。
- ② 劣化部位を集学的に詳細に分析し物理化学的特徴を明らかにし、改善の指針を得た。空気極関連では酸化物中の拡散が重要な鍵となっている。燃料極においては、ニッケルの凝集が顕著に出るスタックと出ないスタックとに明確に分類できた。ニッケルの凝集を促進する機構についての検討・考察を開始した。
- ③ 不純物による劣化モードを一般化し、個別劣化の検討を一般化された視点から行うことができるようになった。新たに不純物の関与する電気化学的酸化・還元反応の重要性を認識した。また、化合物生成系ではどの程度化合物生成によって不純物がトラップされ、電気化学的活性点に到達する不純物がどのような化学種でどの程度の量かが重要であると認識するに至った。
- ④ 化学的・機械的相互作用の例として、熱膨張・化学(還元)膨張による変形と応力解析を行い実機挙動と比較検討した。

b. 今後の開発課題 (前期)

- ① 共通課題としての劣化挙動の理解が深化したので、各スタックに固有な現象についての改善策を立案・検討していく。
- ② スタック試験後の解析をSIMS(元素移動、不純物)、FIB-SEM(微構造変化)、STEM(微小領域での化学変化)などによって集学的にすすめ、物理化学的原因究明から改善策の提示を行う。
- ③ 基盤コンソ参画機関が提案する加速劣化試験法についての検討を開始し、適切な方法を選ぶ。
- ④ 長期試験および起動停止試験での耐久性・信頼性を見極めるとともに加速劣化試験法の適用を検討する。
- ⑤ 直接的、間接的劣化機構に基づいて、性能評価式の時間依存性に反映させる。

c. 最終目標達成見込み(前期)

(a) スタック耐久性

- ① 電解質において劣化要因を抱えているスタックについては、まだ検討の余地が多く、最終目標となっている4万時間耐久および250回の起動停止を同時に満足する改善策は未だ得られていない。
- ② 電解質緻密化プロセスの後に行われる(特にセルについての)製造過程に起因する劣化現象については、最適化の検討が十分に行われていなかったためと思われ、今回の劣化部位の特定、物質移動過程の詳細な検討により、改善の方向が明確に見いだされている場合が多い。特に筒状平板形においては、前プロジェクト「信頼性向上に関する研究開発」より詳細な検討と改善の試みが進んでいるため、成熟度がこの数年でかなり上がってきたものと判断される。更に本プロジェクトで得た結果から精緻な改善を行う基盤が得られた。
- ③ スタック構造に起因する劣化が最後まで残る劣化部位とすることができる。従って、加速劣化試験法もスタック構造にあった方法を採用する必要があるのではないかと推測される。また、基盤担当機関が提案する加速劣化試験法をスタック段階で行いその妥当性を

検討することは実施可能であろう。

(b) 劣化機構解明と加速試験法の確立

- ① 三相界面と性能劣化との相関付けは、現在急ピッチに行われている。用いる電気化学反応関連データの精査が不可欠な段階に達しており、今後の検討によって、現在の適用性が更に高度化されると、相関付けのレベルが飛躍的に上がると期待される。
- ② セルの劣化部位の中で、本プロジェクトでは燃料極の凝集が顕著に観察され、その微構造変化を FIB-SEM の三次元構造データ取得により詳細に追うことが出来た。また、水蒸気による凝集への影響の観察、実機セル中の不純物測定なども行われているので、凝集機構を残されたプロジェクト期間で総合的に明らかにすることは可能であると判断される。
- ③ 不純物による電極構造の変化・電極性能の変化の定式化を空気極と燃料極のどちらでも同じ考えが適用できるという観点のもとで行うことができたので、個別劣化現象毎に加速劣化試験法を提案することは可能であろうと予測される。
- ④ スタックに起因する劣化は多くの場合機械的性質が大きく関わってくる。実機スタックは多くの場合かなり複雑であるため、その全容をシミュレーションする段階には未だ到達していないが、データ等の積み上げ、実機セル微構造の実験的取得の進展、シミュレーションの段階的取り扱いの進展が進んでいるので、加速試験法としての定式化も視野に入ってきている。
- ⑤ 性能評価式の基づいた寿命予測を行うためには、本プロジェクトで創出した一般化された劣化モデルに従えば、電気化学的性能が直接低下する領域では比較的容易に劣化挙動を性能表示式として表現することができると思われる。また、間接的に性能低下につながる場合には、より広範な現象を扱うモデル化が必要であろう。この分野の進展は前述のシミュレーション技術の段階的な進展と連動するものとおもわれる。

d. 後期における最終目標達成見込みおよび今後の方向性

(a) スタック耐久性

- ① 円筒横縞形・筒状平板形・筒状横縞形などは目標を達成し、更に実用化の目安となる 9 万時間 (0.1 %/1000 h) も目指せる状態に達した。他のスタックにおいても劣化要因は把握されているため、更なる検討を進めれば、目標は遠からず達成されると予想される。
- ② 電解質緻密化プロセスの後に行われる（特にセルについての）製造過程に起因する劣化現象については、劣化様相が明らかになった後は、比較的早く改善が進んだ。電極反応の改善は原因がわかれば比較的容易であることが確認された。抵抗増大については、該当するそれぞれの寄与を精査し、それぞれを改善していくことになるため、電極劣化よいもやや時間がかかる傾向がある。
- ③ スタック構造に起因する劣化が最後まで残る劣化部位とすることができる。特に発電部と非発電部との境界領域など酸素ポテンシャル分布が重要な役割を担っていることが明らかになった。

(b) 劣化機構解明と加速試験法の確立

- ① 劣化部位の微構造の把握には FIB-SEM による 3 次元構造データの再構築が極めて有効であることが証明された。特に、電極構造ばかりでなく SrZrO₃ 生成域のように界面化学反応のように複雑な現象に対しても適用可能であることがわかったことの価値は大きい。さらに再構築データを用いたモデル計算による構造の定量的把握あるいは伝導特性、電気化学的特性評価も定量性が増していることから今後大きな解析手法となることが明らかになった。

- ② 不純物による電極構造の変化・電極性能の変化の定式化を空気極と燃料極のどちらでも同じ考えが適用できるという観点のもとで行うことができたが、他方でセリア層からの水蒸気・水酸化物蒸気の発生も被毒効果に関与することが強く示唆された。このため、被毒反応は単に被毒発生物質の輸送量だけにとどまらず、電流密度、セリア層の有無などにも左右されることが明らかになった。
- ③ いくつかの劣化現象には拡散に伴う化学反応が関与するが、運転温度近辺での拡散はアルカリなどの不純物に依存するとともに、特定の元素の拡散が焦点となり、元素毎に温度依存性が異なる様相も想定され、単純な加速劣化試験では不十分なことが示唆された。
- ④ スタックに起因する劣化は多くの場合機械的性質が大きく関わってくる。特に原子価の変化に伴う体積変化に起因する応力を解析するためには、セル全体におよぶ酸素ポテンシャル分布が必要とされる。劣化現象が進むことによってどのように酸素ポテンシャル分布などが変化するかなどの大胆なモデル化が必要とされる。今後ますますシミュレーションの意義がおおきくなると示唆される。
- ⑤ 性能評価式の基づいた寿命予測を行うためには、本プロジェクトで創出した一般化された劣化モデルに従えば、電気化学的性能が直接低下する領域では比較的容易に劣化挙動を性能表示式として表現することができると思われる。また、間接的に性能低下につながる場合には、より広範な現象を扱うモデル化が必要であろう。この分野の進展は前述のシミュレーション技術の段階的な進展と連動するものと思われる。
- ⑥ 本プロジェクトで検討された加速劣化試験法においては、概ね想定されている加速性を見いだすことができ有効であると思われる。ただし、劣化機構解明を行うと多くの場合で上述のように複雑な様相を示しているため、劣化機構解明の伴わない加速試験法の適用には慎重さが必要となろう。

(c) 今後の課題

- ① 今後ますます増えるであろう低コスト化と高耐久性との両立の確立のためには、以下のような各要素を結びつけて、迅速に劣化現象を評価できる技術の確立が望まれる。
- ② 製造後セル・部位の特性評価の高度化：本プロジェクトの大きな成果の一つは、製造過程で起こる現象が劣化を理解する上で最も重要であるということである。そのために、劣化に関連すると思われる特性の評価を製造直後のセルに対して有効に行えることが重要な課題となる。
- ③ 運転中あるいは起動停止中におこる変化の把握。性能変化がおこる前の潜伏期間に生じる微細な材料変化を捉える。特に本プロジェクトでは、酸素ポテンシャル分布がどのように運転状況によって変化するかが重要な情報であることが示唆された。
- ④ 微細な電気化学的性能変化の把握。短期間で長期的な見通しを得るためには、性能変化の微小変化を測定・解析する技術が必要となる。本プロジェクトで取り扱った SIMS、FIB-SEM, STEM などはどれも貴重な情報を提供する優れた分析機器となっている。これらの機器を用いて、解析し、更にシミュレーションと結びつける複層的な解析技術が今後ますます重要となるであろう。
- ⑤ 劣化に関連した現象で質的な変化の把握。単純な加速劣化手法ではとらえられない、複雑要因による劣化、複層的に進行する劣化、相互干渉的に起こる劣化などの取り扱い技術の深化。
- ⑥ シミュレーション技術および進展モデルの開発。時間変化、運転条件の変化などの基本的なパラメータが規定する中で生じる劣化現象を把握するシミュレーション技術が必要。

1. 2 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発

1. 2. 1 耐久性を改良した低コスト金属インターコネクタ材料の開発

(1) 研究開発概要

平成 16 年度から 19 年度にかけて実施された「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」などにより、発電効率 40%HHV の達成や、大型システム化などの大きな成果が得られたが、各部材の耐久性・信頼性のさらなる向上と低コスト化が市場導入の技術課題として抽出されている。

金属インターコネクタ材料(*1)には、「①作動温度での耐酸化性」、「②作動温度での電気伝導性」、「③電解質や電極材料に近い熱膨張係数」等の特性が要求される。日立金属では、1,000°C 作動が主流であった頃から Fe-Cr 系フェライト系合金に着目し、導電性を有する酸化膜を形成させつつ、作動温度での耐酸化性を向上させる研究に取り組み、Fe-22Cr 系フェライト合金 ZMG®232 を開発した。その後、作動温度の低下が進み、さらに金属インターコネクタ材料適用の可能性が高くなってきた。これに合わせて当社では ZMG232 の耐酸化性の改良に取り組み、不純物元素量を低減することにより耐酸化性を向上させた ZMG232L を開発してきた。

しかし、実用化促進のためには、各部材の耐久性の向上、低コスト化が必要とされている。金属インターコネクタに関する課題は、①耐久性と、②コストである。①の耐久性の課題については、「金属材料が作動温度で酸化され、酸化皮膜生成による接触抵抗が増加することによる発電性能の低下」、および「Cr 酸化皮膜から蒸発した Cr が蒸着し、セルが被毒することによる発電性能の低下」が挙げられる。②のコストの課題については、「SOFC 用に開発された特殊な Fe-Cr 系合金であるために生産量が少なく素材コストが高いこと」が挙げられる。

そこで、本事業では、SOFC の早期市場導入のため、「耐久性を改良した低コスト金属インターコネクタ材料の開発」により、①金属インターコネクタの耐久性を向上させること、②種々のタイプのスタックに対する共通仕様とすること、③素材の低コスト化を実現すること、の 3 点により、低コスト燃料電池システムの市場導入を実現することを目的として、研究項目毎に中間目標を掲げ、開発を推進し、これを達成する見通しを得た。

*1 インターコネクタ材料としているが、セパレータ材、集電部材も含む(以下、同様)

(2) 研究開発目標

本テーマでは、中温円形平板形、中温筒状平板形、マイクロチューブ形の 3 タイプのスタックメーカーに素材を提供し、発電試験評価を実施頂き、2 者会議や、全者を一同に介した開発推進委員会を開催し、合金改良へ結果をフィードバック頂く体制をとっている。また、本テーマの目標値は、スタックメーカー 3 社と協議して設定したものである。

耐久性については、各社からの共通の要望事項である、金属材料の接触抵抗増加率の低減とした。プロジェクト全体の目標である 4 万時間での電圧低下率 0.25%/1,000h 以下のうち、金属インターコネクタでの電圧低下率の目標値をスタックメーカー 3 社から提供いただき、電圧低下率から接触抵抗増加率に換算し、最も厳しい要求値を最終目標(<0.05mΩ・cm²/1,000h)、2 番目に厳しい要求値を中間目標(<0.2mΩ・cm²/1,000h)として採用した。コストについては、スタックコストに占める金属インターコネクタ用素材の割合、素材の希望コストを同 3 社から提供いただき、最も厳しい数値を最終目標として設定した(中間目標は、普及時に 5 万円/kW 程度のセルスタックを作る金属材料の 2 倍程度のコストの見通しを得ること、最終目標は、普及時に 5 万円/kW 程度のセルスタックを作る金属材料のコストの見通しを得ること、とした)。

(3) 研究開発成果

a. 研究開発成果、達成度

(a) 耐久性の目標に対して

i. 合金組成の改良・・・接触抵抗の低減

金属インターコネクタ材料は隣接する電極・電解質等のセラミックス材料に近い熱膨張係数を要求されるため、フェライト系の金属材料である必要がある。しかし、SUS430等の市販合金では耐酸化性が不十分であることから、当社では平成17年に、市販合金の2倍以上の耐酸化性を有するFe-22Cr系フェライト合金ZMG232Lを自社開発した。ZMG232Lは、作動温度での良好な長時間耐酸化性、導電性を有し、その耐酸化性、導電性は競合材と同等以上である。

しかし、板厚が薄くなるほど酸化速度は速くなり、極めて薄い試験片条件では、短時間で異常酸化が発生するなど、ZMG232Lにおいても本プロジェクトの目標を達成するための耐酸化性は十分ではないため改良が必要である。本テーマではZMG232Lをベースにした合金組成の検討を中心に開発を進めた。目標は接触抵抗増加率低減であるが、接触抵抗は耐酸化性と強い相関があることから、アプローチは「耐酸化性の向上」として、改良を進めた。

SOFCカソード環境において、ZMG232Lは酸化皮膜を形成し、その構造は、表面から $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{合金}$ となる。ここで、 $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 層は、接触抵抗の低下、Cr蒸発の抑制に寄与する一方で酸化速度が速いために、耐酸化性を低下させる。また、異常酸化は、酸化の進行による合金内部のCr量の低下に伴う現象であることを自社研究にて見出していたため、Mn添加量の減少、Fe-22Cr系からFe-24Cr系への変更、Crの拡散に何らかの影響を及ぼすW添加を実施した合金を改良材として検討した。この結果、薄板での大幅な耐酸化性の向上が見られ、金属インターコネクタの寿命を3倍まで向上させることができた。

上記の耐酸化性の向上により、現行ZMG232L対比で接触抵抗増加率の大幅な低減が見られ、かつ中間目標 $0.2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2/1,000\text{h}$ に近づけることができた。また、接触抵抗は、酸化増量に比例することが分かっていること、および、酸化増量はMn量の調整により減少できることが分かっていることから、中間目標達成のための合金組成を見出すことができた。

ii. 表面処理適用による改良・・・Cr蒸発の抑制

SOFCに一般的に使用されるMnCoコーティングのCr蒸発抑制効果を試験片レベルで確認することを目的として研究を進め、コーティングなしの素材からCr蒸発が確認される加熱条件で、コーティング材からのCr蒸発が見られないことが確認できた。ただし、コーティング膜中に、Crが拡散する現象が見られたため、合金改良+表面処理の組合せによる更なる改良が必要である。

iii. 簡易耐久性評価技術

種々の酸化試験装置を導入、および、既存装置のn増しにより、金属インターコネクタの評価に関する簡易加速試験を確立した。

iv. 発電試験評価・・・一部、再委託

現行ZMG232L、および改良材を3タイプのスタックメーカーに提供し、発電試験を実施頂き、改良材の実機試験結果の適切なフィードバックにより、耐久性改良の焦点が明らか

になった。3社の共通事項は次の2点である。

- ① 改良材は現状材に比べて金属材料の表面抵抗(=劣化率)を低減できた。
- ② Cr蒸発によると思われる発電性能劣化が確認された。

v. 通電効果メカニズム…再委託

目的は現状材 ZMG232L 酸化挙動に及ぼす電流の影響を明らかにすることであり、Fe-22Cr モデル合金、ZMG232L とともに、低電位側にて酸化が加速される傾向が確認された。ただし、ZMG232L への電流の影響は非常に小さいことが明らかとなった。

(b) コスト目標に対して

中間目標達成のためのアプローチは、耐久性を向上させることで使用量を低減し、スタックコストにおける金属コスト削減につなげるということである。これまでの検討から、金属使用量とスタック寿命の関係を算出した結果、スタック寿命4万時間を達成するための金属使用量を約50%まで削減でき、中間目標を見通せることが分かった。

b. 成果の意義

(a) 合金組成の改良…接触抵抗増加率低減

スタックメーカの要求特性に近づけたことで SOFC の実用化に大きく貢献できると考える。

(b) 表面処理適用による改良…Cr 蒸発の抑制

まず、Cr 蒸発性の簡易的定量評価方法を確立したことが大きな成果である。コーティングなしの条件で、現行 ZMG232L と改良材 232J3 の Cr 蒸発量を比較評価すると、232J3 の Cr 蒸発量がやや多いことが確認された。よって、232J3 は、耐酸化性、接触抵抗は大幅に改善できたが、Cr 蒸発性はやや悪化したという位置付けを確認した上で発電試験に供することができた。

(c) 簡易耐久性評価技術

下記の発電試験評価と合わせて、金属インターコネクタの研究開発が大幅に迅速化された。

(d) 発電試験評価…一部、再委託

現行材、および改良材の発電試験結果の適切なフィードバックにより、耐久性改良の焦点が明らかになり、目標値の重点を Cr 蒸発抑制にシフトする必要性を認識できた。これにより、表面処理+合金改良の組合せによる更なる Cr 蒸発抑制の検討にいち早く着手することができた。

(e) 通電効果メカニズム…再委託

現行材の酸化への通電の影響を確認できたことは、発電試験結果の考察に有力な知見となる。

c. 成果の最終目標の達成可能性

(a) 耐久性改良

接触抵抗増加率の最終目標達成のためには、抵抗増大の要因である酸化皮膜をより薄くする必要があるので、Cr 蒸発量の増大が容易に想像できる。最終目標に関しては、接触抵抗増加率は中間目標レベルとし、新たに、Cr 蒸発抑制に関して、合金改良+表面処理の組合せの最適化により、「現行 ZMG232L+本テーマで検討済の表面処理より低いレベ

ル」とすることを提案したい。なお、Cr 蒸発抑制に関する目標値については、来年度以降の計画確定までにスタックメーカ各社と協議の上で決定する。合金改良に関してはすでに改良に着手しており、Cr 蒸発抑制傾向を確認済みである。また、表面処理方法、材質について多岐に亘り検討していく。

(b) 低コスト化

現在、自社研究にて、現行 ZMG232L の低コストプロセスの開発を実施しており、その諸特性と低コスト化レベルの予測の精度を向上させている。改良合金にこれを適用することにより、コストの最終目標を達成できる「耐久性を改良した低コスト金属インターコネクタ」が開発できる見通しを得られることを検証する予定である。

(4) まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

a. まとめ及び課題

(a) 成果

- ① 合金改良により、耐久性を大幅に向上させることに成功し、接触抵抗増加率に関する中間目標達成の見通しを得た。また、発電試験の結果の適切なフィードバックを受けることで、合金の目標達成に向けた方針が確定した。
- ② 耐久性を向上させ、金属使用量を低減させることで、スタックコストにおける金属素材コスト削減につなげる見通しを得た。

(b) 課題

- ① 合金改良+表面処理の組合せの最適化により、接触抵抗の低下と Cr 蒸発抑制を両立させる。
- ② 自社開発中の低コスト化プロセスを適用し、素材の低コスト化を実現する。

b. 事業化までのシナリオ

本プロジェクトの実用化は、国内外における SOFC スタックメーカ等に、金属インターコネクタ材、集電部材、またはその加工部品を提供するところまでを指す。

① 事業化の対象製品・サービス等

SOFC に使用される金属インターコネクタ材、金属集電部材、その他金属部材の素材、またはその加工部品を対象製品とする。海外において関税等の問題から現地生産が適すると判断される場合は知財権等の技術供与を行う場合も想定される。

② 事業化の分野・事業内容

SOFC 用金属インターコネクタ、金属集電体等の金属部材の製造、販売。

③ 事業化を想定する市場

顧客は SOFC のスタックメーカ、システムメーカ等。市場は、国内、海外の両方を想定。

1. 2. 2セルスタック材料の低コスト化技術開発

(1) 研究開発概要

我が国の現在のSOFCに関する技術は低コスト製造技術については国際的にも優位なポジションにあるが、世界に先駆けて実用化していくためには、さらに低コスト製造技術の開発を推進するとともに、運用性などの実用性向上のための技術開発も実施し、早期に市場導入のための基盤技術を確立することが必要である。

前事業において、普及期に要求される高出力密度化を達成できる見通しを得たが、SOFCを事業化するには高出力タイプのセルの耐久性/信頼性を検証し課題を抽出するとともに、低コスト化（セル材料費のコストダウン/工数低減/歩留向上）を実現する必要がある。燃料電池・水素技術開発ロードマップ（2008）によれば、普及期におけるシステム価格は、小容量タイプが生産数量5万kW/年レベルで40万円/kW、大容量タイプが生産数量15万kW/年レベルで20万円/kWであり、それぞれセルスタック化コストは5万円/kWを目標としている。この目標に対して、現状のスタック価格は10倍以上であり、セルスタックの低コスト化はSOFC事業化に対する主要課題となっている。

SOFCは大別してセルスタック、モジュール、システムから構成されるが、構成材料が全て固体のためにモジュールとシステム的设计思想に応じて様々な形状のセルスタックが開発されている。TOTO株式会社、三菱重工業株式会社および三菱マテリアル株式会社が開発しているスタックも円筒形あるいは平板形、高温形あるいは中温形と形状も作動温度も異なっている。しかし、適用している材料を比較検討した結果、空気極は全てペロブスカイト系材料であり、燃料極も全てNiと蛍石型構造の材料の混合粉と類似性が見出された。これらの材料を可能な限り共通仕様にするには技術ハードルが非常に高いが、材料メーカーとの連携を図りながら世界に先駆けて共通課題に取り組むことで、普及時の世界的な競争力を高められると期待できる。本事業においては、液相法（AGCセイミケミカル株式会社）と固相法（共立マテリアル株式会社）を適用し、材料の共通仕様化等を図り、普及期の目標コストを早期に達成できる見通しを立てると共に、低コスト材料を用いたセルスタック技術開発を行なうことを目的とした。

(2) 研究開発目標（設定の理由も含め）

a. 中間目標（平成 22 年度）

- ① 各セルスタック開発機関がセルスタックを作製できる原料・部材の共通仕様を提案する。
- ② セル製造及びスタック化コスト等を分析して最終目標を達成するための原料・部材のコストを見積る。
- ③ 低コスト化に向けた技術開発課題を抽出する。
- ④ 低コストセルスタック開発方針を策定する。

b. 最終目標（平成 24 年度）

開発した技術により普及時においてセルスタック 5 万円/kW 程度の見通しを得る。なお、普及時とは以下の年間生産数を想定する。

小容量（数 kW 未満）：生産数 5 万 kW/年レベル

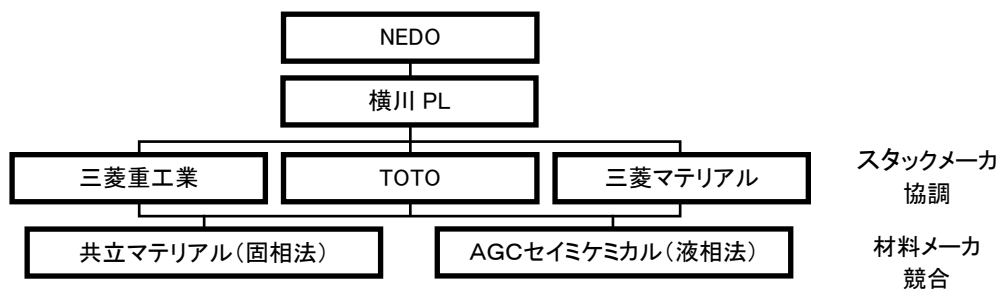
中容量（数十 kW～数百 kW）：生産数 15 万 kW/年レベル

c. 目標設定の根拠

燃料電池・水素技術開発ロードマップ（2008）に従い、現状予測される普及期の生産量 20 万 kW/年における目標スタック価格 5 万円/kW より設定した。

d. 体制とスケジュール

研究開発体制とスケジュールを図Ⅲ-1.2.2-1、表Ⅲ-1.2.2-1 に示す。スタックメーカー3社は仕様の共通化等を実現するため協調し、材料メーカーは低コスト化を推進するため競合関係となる体制とし、組成均一性が高いが高コストである液相法と、組成均一性は低いが低コストである固相法の異なる2つの視点から検討した。



図Ⅲ-1.2.2-1 開発体制

表Ⅲ-1.2.2-1 研究開発スケジュール

	H20	H21	H22	H23	H24
材料メーカー	方針の設定とコスト分析	低コスト化材料の開発	中間評価	低コスト化材料製造方法の確立	技術課題の抽出
スタックメーカー		低コスト化材料の評価(ペレット、ボタンセル) 共通仕様化の検討		セルスタック・モジュールレベルの試作/発電試験 共通仕様化の検討	

(3) 研究開発成果

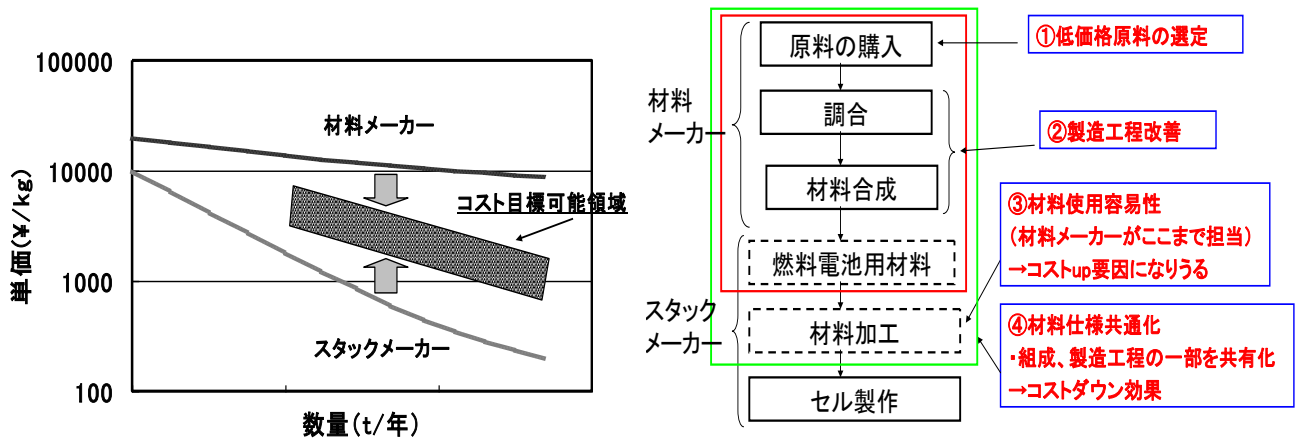
a. コスト分析、目標コストの決定

スタックメーカーがスタックコスト、セル材料コストを分析し、スタック目標コスト 5 万円/kW を達成するための材料コストとして 1 万円/kW を得た。

スタックメーカーが使用しているセル構成材料を表Ⅲ-1.2.2-2 に示す。空気極材料は Mn 系と Co 系ペロブスカイト酸化物に、燃料極材料は Ni-YSZ 系と Ni-セリア系に大別できる。それぞれの材料について、材料メーカーでは従来の出発原料と製造工程を基準に量産時のコストを試算し、一方で、スタックメーカーでは現状の発電性能、現状工程で予測される量産時の歩留を基に材料に求められるコストを試算した。

表Ⅲ-1.2.2-2 スタックメーカーのセル構成材料

	高温形		中温形	
	円筒横縞形	円筒縦縞形	マイクロチューブ	円形平板形
	三菱重工	TOTO	TOTO	三菱マテリアル
空気極	(La, Sr, Ca)MnO ₃ (LSCM)	(La, Sr)MnO ₃ (LSM)	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃ (LSCF)	(Sm, Sr)CoO ₃ (SSC)
電解質	ジルコニア系 (YSZ)	ジルコニア系 (ScSZ)	ランタンガレード系 (LSGM)	ランタンガレード系 (LSGMC)
燃料極	Ni-YSZ 系	Ni-YSZ 系	Ni-YSZ 系 + Ni-セリア系	Ni-セリア系



図Ⅲ-1.2.2-3 目標コストを実現するための方法

図Ⅲ-1.2.2-2 材料の製造量とコストの関係

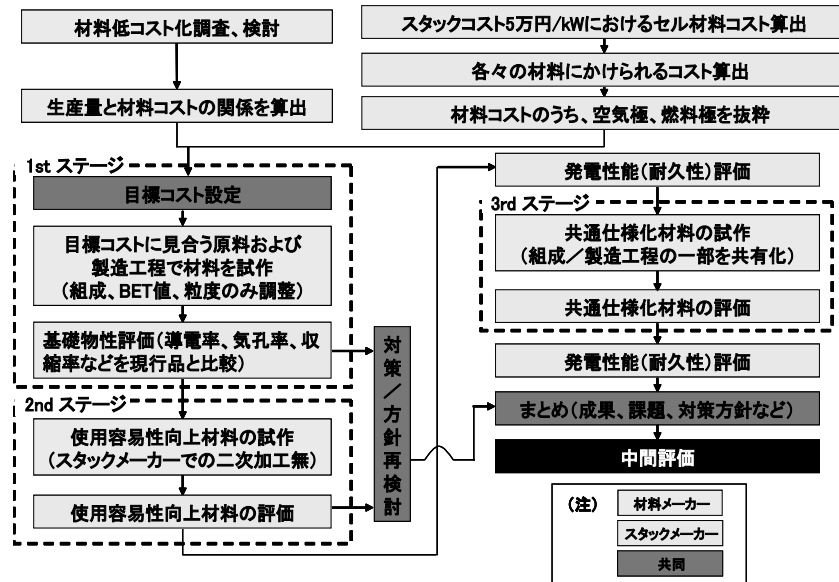
その結果、図Ⅲ-1.2.2-2 の実線に示されるように、いずれの材料においても材料メーカーとスタックメーカーが示した価格に接点が認められなかった。そこで、目標コストを実現するために、まず材料メーカーでは、低価格出発原料の使用、製造工程改善（図Ⅲ-1.2.2-3 参照）および出発原料の共通仕様化による購入量増加などの原料購入方法見直しを図った。一方、スタックメーカーはセル高出力化、歩留まり向上および工数低減を検討した。従来はスタックメーカーでセル作製前に混合や粒度分布調整などを行っていたが、材料メーカーが加工を行なって材料使用容易性を向上することにより、セル加工費が低減することも見込んだ。これは材料メーカーの加工費増加につながるかもしれないが、専門メーカーの技術力で安価に行なうことで、総コストを下げられる可能性を考慮したためである。さらには、材料組成、出発原料、製造工程などの共通化による使用量増加を図った。その結果、いずれの材料も努力目標で折り合いをつけることができた。

表Ⅲ-1.2.2-3 に本プロジェクトで検討する材料を示す。材料メーカーはスタックメーカー各社が採用している組成を試作し、スタックメーカーは他社組成も試験し、組成共通化の可能性を検討した。図Ⅲ-1.2.2-4 に低コスト材料の開発フローを示す。目標コストを設定後、1st ステージで基礎物性を評価、2nd ステージで使用容易性向上材料の評価、3rd ステージで共通仕様化について検討した。

表Ⅲ-1.2.2-3 開発する低コスト材料一覧

	組成	高温形		中温形	
		TOTO (高温)	三菱重工業	TOTO (中温)	三菱マテリアル
空気極	LSM	◎	○		
	LSCM	○	◎		
	LSCF			◎	○
	SSC			○	◎
燃料極	Ni-YSZ-1	◎	○	◎	
	Ni-YSZ-2	○	◎	○	
	Ni-セリア-1			◎	○
	Ni-セリア-2			○	◎

◎：スタックメーカー採用組成 ○：評価対象の組成



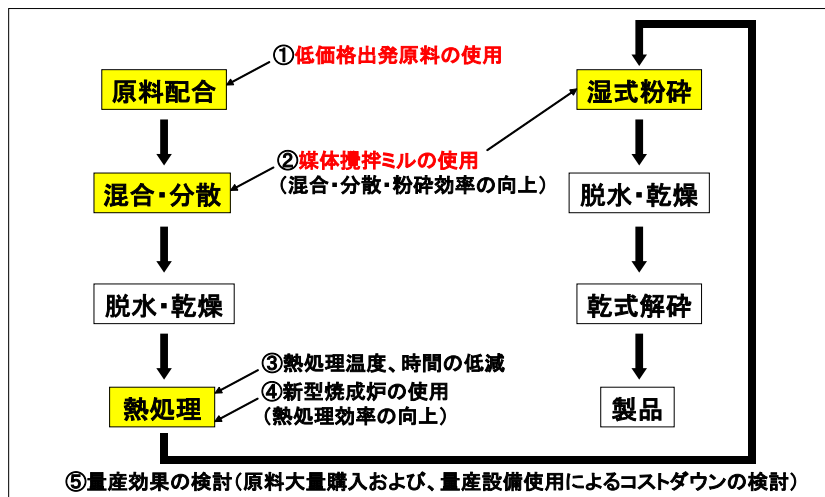
図Ⅲ-1.2.2-4 低コスト材料の開発方針

b. 低コスト化材料の開発

(a) 固相法による低コスト化技術開発

i. 固相法による低コスト化の取り組み

固相法の低コスト化への取り組みとしては、低価格出発原料の使用と、工程の改善を行っている。開発当初より、目標価格を達成する見込みのある低価格原料を用いて、図Ⅲ-1.2.2-5 に示す固相法の工程で各材料の開発を始めた。その後、低コスト化に向けた工程改善を検討し、着手している。



図Ⅲ-1.2.2-5 固相法工程フローおよび工程改善のポイント

工程改善についての成果としては、②では従来のボールミルを使用する工程から媒体攪拌ミルを使用する工程に変更し、混合・分散・粉碎の効率が約4倍に向上することを確認した。また③では、熱処理前の製品の調整や、熱処理の温度と時間の低減を図り、効率が向上することを確認した。

ii. 材料の開発状況

各材料の開発状況を表Ⅲ-1.2.2-4 に示す。LSM、LSCM、LSCF、NiO-セリアについては、技術的課題はあるものの、目標コストの達成あるいは、それに近いコストまで開発が進んでいる。SSC と NiO-YSZ については、低価格出発原料を用いた材料を検討中であり、目標コストまではまだ開きがある。しかし、他の材料と同様に工程改善を行うことで目標コストを達成できる見込みである。

表Ⅲ-1.2.2-4 各材料の開発状況（固相法）

材料 (量産数量)	LSM・LSCM (1,000t/年)	LSCF (10t/年)	SSC (5t/年)	Ni-YSZ (1,000t/年)	Ni-セリア (100t/年)
低価格原料使用時の課題	・微量成分 ・組成、粉体特性合わせこみ	・微量成分	・微量成分	・微量成分 ・YSZ 粗大粒生成抑制	・微量成分 ・組成ばらつき
工程改善時の課題	・粒度調整粉の高密度化	・成型不良改善 ・焼結特性の合わせこみ	・工程改善品の特性確認	・YSZ 粗大粒生成抑制	・焼結特性の改善 ・焼結体内部の成分の偏析

① LSM、LSCM

LSM と LSCM では、標準粒径粉と粒度調整粉の 2 種類に取り組んでいる。標準粒径粉は組成、合成度、粉体特性については目標を満足していた。従来品とは異なり、微量成分も含まれているが、現在のところその影響は確認されていない。LSM、LSCM とともにスタックメーカーの評価でも導電率などの基礎特性に問題は無く、使用可能と判断された。また LSM と LSCM の組成共通化についてもスタックメーカーと共に検討中である。粒度調整粉については、粒径が大きく、密度の高い粉体を得ることが課題となっており、標準粒径粉と同様の製法で仮焼温度を高める方法で試作を進めている。粒度調整粉のコストは標準粒径粉よりも高くなる傾向であるが、今後、工程改善を行うことで目標コストは達成できる見込みである。

② LSCF

LSCF については、スタックメーカーの評価で成形不良や焼結性のミスマッチが確認され、この対策として、粒度分布の改善に取り組んでいる。現状の LSCF は仮焼後の状態が大きな塊で、硬度が高いため、粉砕時に大きな負荷がかかると共に、均一に粉砕されずに微細粒子が発生し、粒度分布が広がっている。現在、仮焼の条件を調整し、粉砕の負荷を軽くすることを検討中である。

③ SSC

SSC については、プロジェクト開始当初の低価格出発原料を用いた試作品の完成度が高く、スタックメーカーにおいてセルでの耐久性確認テストが進行中である。1,000 時間以上で大きな性能劣化は確認されておらず、微量成分の影響も確認されていないため、使用可能であると考えられる。初期の試作品の特性が良好であったため、工程改善はまだ行われていない。しかし、製造工程が Mn 系ペロブスカイト酸化物と同様のため、工程改善についても同様のコスト低減効果が見込まれる。

④ Ni-YSZ

Ni-YSZ については、プロジェクト開始当初に作製した低価格出発原料を用いた試作品の NiO と YSZ の粒子径が一致していなかった (NiO 粒子 > YSZ 粒子)。そのため、再度、低価格 NiO 原料の探索を行い、粒子径の調整を行った。この試作品をスタ

ックメーカーで評価した結果、焼結体内部に YSZ の粗大粒の生成が確認された。YSZ 粗大粒生成については、微量成分として材料内に存在している硫黄の影響と、YSZ と NiO の分散不足が原因である可能性がある。現在、硫黄含有量の少ない原料の選定と分散度向上の検討を進めている。

⑤ Ni-セリア

もう 1 つの燃料極材料である Ni-GDC は、Ni-YSZ と同様に NiO と GDC の粒子径が一致していなかった (NiO 粒子 > GDC 粒子) ので、Ni-YSZ で再度選定した低価格 NiO 原料を用いて試作を行った。この試作品において NiO と GDC の粒子径は概ね一致していたが、GDC 中に Gd 成分の偏在が確認された。この偏在は、原料混合時の分散が不足していることが原因と考え、媒体攪拌ミルを用いて分散度の向上を試みた。原料混合時の分散度を向上させた試作品については、Gd の偏在は改善された。

コストは現状の低価格出発原料を用いることと、工程改善で目標を達成する見通しである。

(b) 液相法による低コスト化技術開発

i. 液相法による低コスト化の取り組み

図 III-1.2.2-6 に液相法工程フローおよび工程改善のポイントを示す。液相法としては低コスト効果の大きい、低価格出発原料の各材料への適用と全ての材料共通での工程改善として粉碎溶媒の低コスト化の検討を行った。

ii. 材料の開発状況

各材料の開発状況を表 III-1.2.2-5 に示す。LSM、LSCM、LSCF、SSC、NiO-セリアについては、技術的課題はあるものの、目標コストの達成あるいは、それに近いコストまで開発が進んでいる。NiO-YSZ については、低価格出発原料を用いた材料を探索中であり、目標コストまではまだ開きがある。

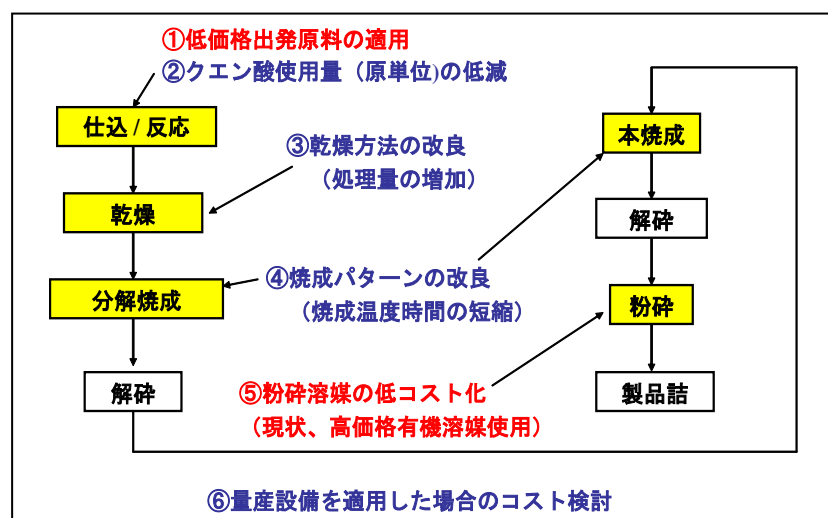


図 III-1.2.2-6 液相法工程フローおよび工程改善のポイ

① LSM、LSCM

LSM、LSCM は、La、Sr、Ca、Mn の低価格原料を用いてクエン酸塩法によって合成を行った。低価格原料中の微量成分は LSM、LSCM に残留することが蛍光 X 線

分析によって確認された。また、X線回折によって LSM 中に MnO_2 が約 1wt% 確認された。LSM、LSCM（標準粒径）はスタックメーカーで評価したところ導電率、収縮率等に問題はなく、使用可能であることがわかった。また、現状高価格な有機溶媒を用いている粉碎工程で、低価格な水を溶媒として用いる試みについては、若干の Sr 溶出を確認したが組成ずれへの影響は小さく、結晶相も単一相であることから LSM への水粉碎は適用可能と判断した。LSM、LSCM（粒度調整）に関しては、粒度調整工程に大幅なコスト削減を試みたが、粒子強度が低くその向上が課題となった。

表 III-1.2.2-5 各材料の開発状況（液相法）

材料 (量産数量)	LSM・LSCM (1,000t/年)	LSCF (10t/年)	SSC (5t/年)	Ni-YSZ (1,000t/年)	Ni-セリア (100t/年)
低価格原料使用時の課題	微量成分	微量成分、 異相	微量成分	焼結性、 単斜晶	粗大粒子
工程改善時の課題	粒子強度	水粉碎での元 素溶出	水粉碎での元 素溶出	焼結性	問題なし

② LSCF

LSCF は、課題達成のために Fe 原料で最も低価格である酸化 Fe を用いて合成を行った。しかし、通常の焼成温度より高温で焼成しても酸化 Fe が反応せずに残留することが X線回折によって確認された。また、酸化 Fe が残留した LSCF の導電率は低く、空気極材料として使用することが困難であることがわかった。このような状況から酸化 Fe 原料での検討を中止し、従来のクエン酸 Fe と低価格 La、Sr 原料を用いて合成を行った。LSM 同様、低価格原料中の微量成分は LSCF に残留することを確認した。また、X線回折により La_2CoO_4 が約 3wt% 確認された。導電率は従来の LSCF の 1/4 程度であったが焼結性が原因であることが判明した。工程改善では粉碎時の溶媒に水を試したが、Sr 溶出によって組成がずれることが分かり、現状では LSCF に水粉碎を適用することは困難であると判断した。低価格 Fe 原料については入手したので試作を進める予定である。粉碎溶媒については更なる検討が必要である。

③ SSC

SSC は、Sm、Sr の低価格原料を用いて合成を行った。他の材料と同様、原料の微量成分は SSC に残留することを確認した。また、X線回折により $\text{SrCoO}_{2.5}$ を約 2wt% 確認した。水粉碎については LSCF 同様 Sr の溶出が確認され、適用は困難であると判断した。SSC はスタックメーカーにてセル作製し評価したところ、従来品と同様な性能が得られている。耐久性についても良好な結果となっている。

④ Ni-YSZ

Ni-YSZ については、課題達成するような低価格な Ni、Zr 原料の入手が困難で達成度が低くなっている。入手した低価格原料を用いて合成したところ、YSZ の一部が単斜晶であることが X線回折によって確認された。Y の分散を高めること、アニール処理することで解決することができたが、各工程で約 5% コストが上がるということがわかった。工程改善では水粉碎にて若干の単斜晶相が確認された。スタックメーカーで評価したところ、焼結性に改善の必要があることがわかった。

⑤ Ni-セリア

Ni-セリア（GDC）については、低価格な Gd、Ce 原料の入手、また水粉碎によって元素溶出、不純物相などが確認されなかったことから目標達成の見込みを得た。スタックメーカーでセル作製し評価したところ、初期性能は従来材料と同等であったが、耐久性が低いことが確認された。原因として Ni 粗大粒子が関係していると考えている。Ni 粗大粒子は工程改善によって、解消できることを確認し、目標コスト内に収まる見通しを得た。

(c) 材料メーカーの開発における成果と課題

i. 成果

- ① 出発原料の共通化が達成できる見通しを得た。
- ② 固相法、液相法いずれの製法でも、各材料について目標コストを達成できる見通しを得た。
- ③ 固相法、液相法それぞれについて、製造工程共通化が達成できる見通しを得た。

ii. 課題

- ① 低価格原料に含まれる微量成分が導電率、焼結性、耐久性などに与える影響を評価し、許容値の把握、管理が必要である。
- ② 一部の材料については新規低価格原料の検討が必要である。
- ③ 製造工程に関して、粒度調整粉の高密度化、粉碎工程の改善、仮焼条件の調整（低温度化、時間短縮）が必要である。

c. スタックメーカーによる材料評価、材料共通仕様化の検討

スタックメーカーにおける中間評価までの材料評価のステージを 3 段階に分けて設定し、各材料の進捗状況の共有化を図りながら、プロジェクトを遂行した。表Ⅲ-1.2.2-6 にスタックメーカーによる材料評価の進捗状況を示す。

表Ⅲ-1.2.2-6 スタックメーカーによる材料評価の進捗状況

		H21年度		H22年度		
		3Q	4Q	1Q	2Q	
空気極	LSM	◆2ndステージ 製造工程改善、使用容易性向上の検討				
	LSCM	◆2ndステージ 製造工程改善、使用容易性向上の検討				
	SSC	◆2ndステージ 耐久評価				
			◆3rdステージ LSM、LSCM組成共通化	◆3rdステージ SSC製造工程共通化		
	LSCF	◆1stステージ 技術課題整理、対策検討				
燃料極	Ni-YSZ	◆1stステージ 技術課題整理、対策検討				
	Ni-セリア	◆2ndステージ 耐久評価→原因調査と対策検討				

空気極材料については、LSM と LSCM は 2nd ステージで工程改善および材料使用容易性向上の検討が施された材料を評価中である。並行して、3rd ステージの組成共通化を検討している。また、SSC は 2nd ステージで材料の耐久性を評価中である。3rd ステージで LSM

と LSCM で検討された製造工程との共通化を検討する予定である。LSCF については、1st ステージであり、材料技術課題整理、対策検討を進めている。

燃料極材料については、Ni-YSZ については、1st ステージであり、材料技術課題整理、対策検討中である。Ni-セリアについては、2nd ステージで材料の耐久性を評価中である。経時的な電圧低下が認められているので原因調査と対策検討を進めていく予定である。

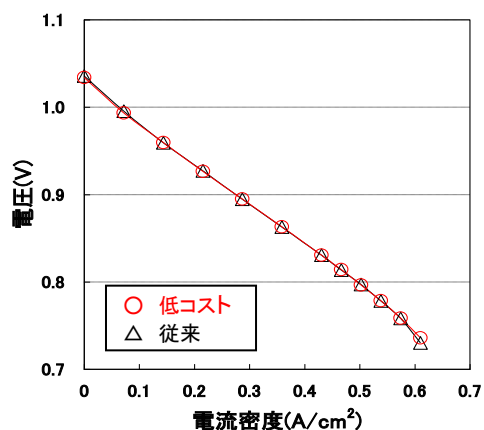
各々の材料ごとの詳細を以下で説明する。

(a) 空気極材料

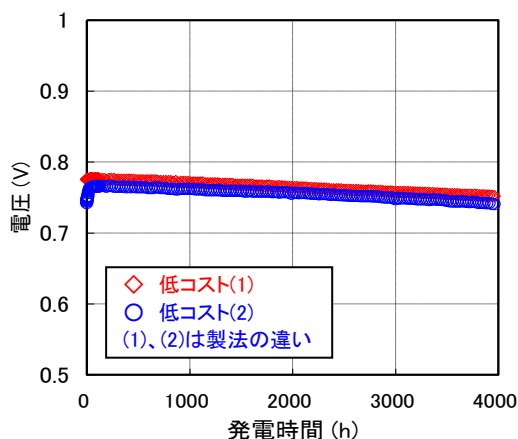
i. SSC

固相法及び液相法で試作したSSCについて、スクリーン印刷法に適したスラリー作製条件を検討した結果、いずれの材料でも電極塗布は可能であった。LSGMC電解質との焼結試験では、SSCについては従来の焼成条件で焼結が可能であり、発電セル成型体を得ることができた。低コストSSCを空気極としたφ120mm円形平板形発電セルを作製し、水素を燃料として電気特性評価試験を行ない、従来の空気極材料を使用したセルと比較した。電解質、燃料極には従来の材料を用いた。図Ⅲ-1.2.2-7の電流電圧特性が示すように測定した範囲（最大燃料利用率85%）において、従来セルと特性に有意差は見られなかった。また、一定電流密度での連続運転を行ない、電圧の変化を調べた。図Ⅲ-1.2.2-8に示すように2枚のセルで実施している連続運転は約4,000時間を経過しているが、どちらも顕著な電圧低下は見られていない。

材料中に見られた微量成分は、焼結後のSSC空気極中でも検出された。作製初期及び、運転1,000時間後のセルについて分析した結果、微量成分の偏析や運転による明確な移動などは見られなかった。現在継続している耐久試験についても終了後に分析して変化を調べることを予定している。また、LSM、LSCMとの製造工程共通化による低コスト化を検討する。



図Ⅲ-1.2.2-7 低コスト SSC 及び従来 SSC を使用したセルの電流電圧特性の比較



図Ⅲ-1.2.2-8 低コスト SSC 使用セルの耐久性試験経過

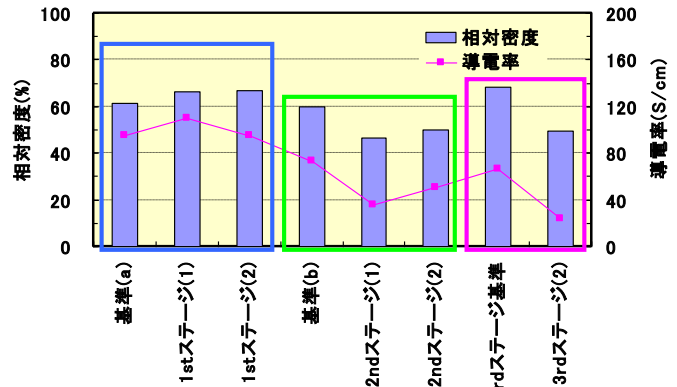
ii. LSM、LSCM

1st ステージとして一次試作材料の組成 (XRF)、線膨張挙動、角柱状ペレットでの導電率を計測した結果、低コスト材料は出発原料の影響により、従来の材料では検出されない微量成分が含まれることが分かったが、線膨張挙動、導電率には問題は認められなかった。このため一次試作材料(標準粒径粉)に従来使用している基準の粒度分布調整粉を混合し、セル形状の膜での導電率を計測した結果を図Ⅲ-1.2.2-9 に示す。低コスト標準粒径粉を適

用した試作品の導電率（1st ステージ(1)、(2)）は、標準粒径粉、粒度分布調整粉共に従来材料を使用した膜（基準(a)）と同等であるため、セルスタックに適用可能と判断した。

2nd ステージとして材料使用容易性を向上するため、標準粒径粉、粒度分布調整粉ともに低コスト材料を使用し導電率を計測した結果（図Ⅲ-1.2.2-9）、導電率が大幅に低下した（2nd ステージ(1)、(2)）。空気極膜の相対密度が低下しているため、低コスト粒度分布調整粉の組織を観察した結果、空孔が多く認められた。このためセルスタックに適用するには、粒度分布調整粉の密度を高め、導電率を高める必要がある。

3rd ステージとして共通仕様化の可能性を検討するため、LSCM と LSM の共通組成化について検討した。高純度 LSM の標準粒径粉と粒度分布調整粉を独自に開発し、導電率を計測した。その結果、高純度粉であれば導電率の低下は 10%程度のため、共通組成にできる可能性が得られた。しかし、低コスト材料を使用すると導電率が低下するため、LSCM 同様、粒度分布調整粉の密度を高める必要がある（図Ⅲ-1.2.2-9）。今後は、SSC との材料製造工程の共通化について検討し、低コスト化を推進する。

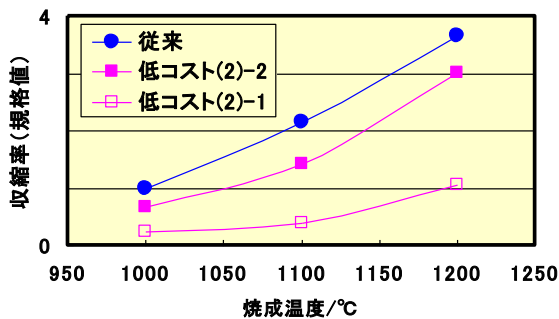


基準(a),(b)：標準粒径+粒度分布調整粉ともに従来材料
 1stステージ：低コスト標準粒径+従来の粒度分布調整粉
 2ndステージ：標準粒径+粒度分布調整粉ともに低コスト材料
 3rdステージ基準：高純度LSM
 3rdステージ(2)：製法(2)の低コストLSM
 焼成温度：基準(a)>基準(b) = 3rdステージ基準

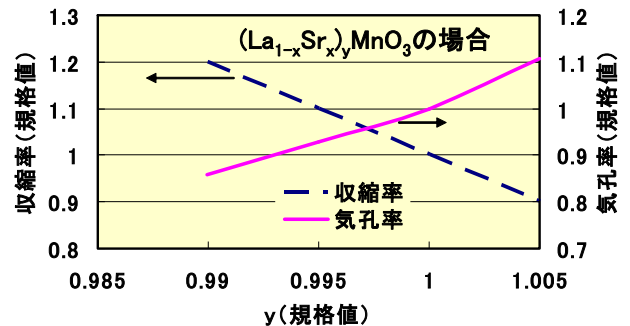
図Ⅲ-1.2.2-9 LSCM と LSM のセル形状の膜での導電率計測結果

iii. LSCF

一次試作粉でセルを試作したが、膜の剥離が観察された。焼結特性を従来品と比較したところ、収縮率が低いことが判明した（図Ⅲ-1.2.2-10）。LSM 開発時のデータから、焼結特性が低い要因として A サイト過剰組成 ($y > 1$) になっていることが示唆された（図Ⅲ-1.2.2-11）。そこで、微量成分を調査した結果、表Ⅲ-1.2.2-7 に示すように、従来品と比較して低コスト品は Ce、Ba が多いことを確認した。



図Ⅲ-1.2.2-10 LSCF 材料の焼結特性比較



図Ⅲ-1.2.2-11 LSM (y 値) と焼結特性

Ce、Ba は、LSCF: $(La_{1-x}Sr_x)_y(Co_{1-z}Fe_z)O_3$ の一般式で表した場合、La サイト、すなわち、A サイトに固溶されるので、La と Sr の仕込み組成を $y=1$ とした場合、Ce、Ba の影響で $y>1$ になり、A サイト過剰組成となる。これが焼結特性を低下させた要因と推定している。A サイトに置換される微量成分を考慮した配合組成を検討中であり、微量成分含有に伴う課題が明らかになった。

表Ⅲ-1.2.2-7 LSCF の微量成

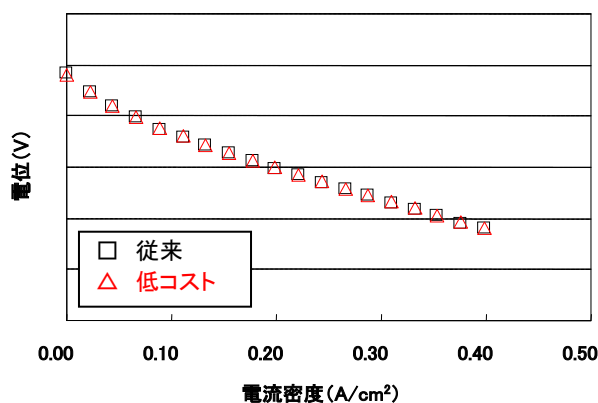
	Ce	Ba	S	Ca	Si
LSCF低コスト品	3000	6000	600	700	100
LSCF従来品	-	-	500	-	-
低価格La出発原料	9500	-	-	1400	-
低価格Sr出発原料	-	30000	900	700	-
低価格Co出発原料	-	-	1700	-	-
低価格Fe出発原料	-	-	600	-	100

(b) 燃料極材料

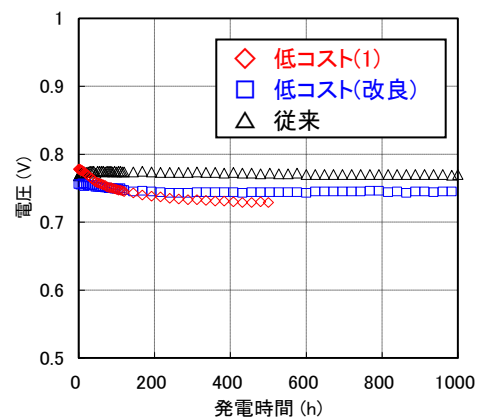
i. Ni-セリア

固相法及び液相法で試作した Ni-セリア-1、2 についてセルを試作したところ、いずれの材料でもセルの作製が可能であるとわかった。試作されたセルの性能評価では、図Ⅲ-1.2.2-12 に示すように、従来材料を用いた場合と有位差のない電流電圧特性が得られた。これより、Ni、セリアの出発原料の共通化の可能性が見出された。

低コスト Ni-セリア-2 材料については $\phi 120\text{mm}$ 円形平板形発電セルを用いて一定電流密度での連続運転を行なった。初期の試作セルでは従来材料を用いた場合と比べて電圧低下率が高い傾向が見られたが、電極作製時に材料の粉砕工程を加えたところ、図Ⅲ-1.2.2-13



図Ⅲ-1.2.2-12 低コスト Ni-セリア-1 及び従来材料を使用したセルの電流電圧特性の比較

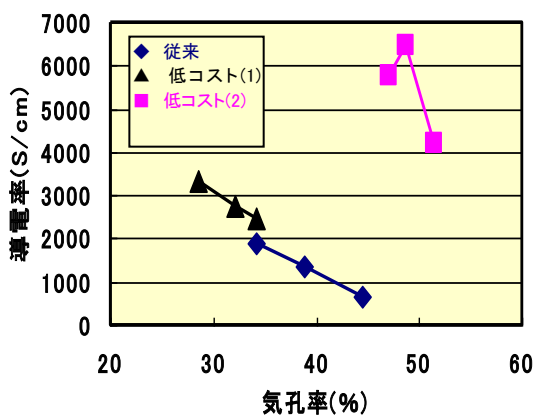


図Ⅲ-1.2.2-13 低コスト Ni-セリア-2 使用セルの耐久性試験経過

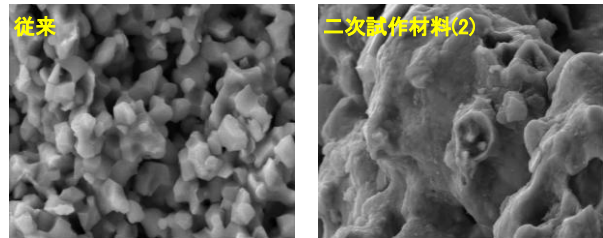
に示すように改善の傾向が見られている。

ii. Ni-YSZ

一次試作粉で、異結晶種のジルコニア相の生成、導電率のばらつきと焼結特性に課題が認められた。材料メーカーで改良を施し、再度試作した。その結果、導電率が異常に高いものが得られた(図Ⅲ-1.2.2-14)。組織観察をした結果、低価格出発原料から作製したNi-YSZは、Ni粒子が熔融しYSZ粒子を覆う構造になっていることが分かった(図Ⅲ-1.2.2-15)。低コストNi-YSZ材料の微量成分を分析した結果、表Ⅲ-1.2.2-8に示すように、400ppm程度のSを含んでいることが判明した。NiはSを含むとNi-S共融物を比較的低温で生成する(図Ⅲ-1.2.2-16)可能性がある。今回の事象は、微量成分のSが含有することにより、還元時にNiの熔融が生じたものと示唆された。微量成分に伴う課題が確認されたので、原料由来の微量成分について調査を行う予定である。



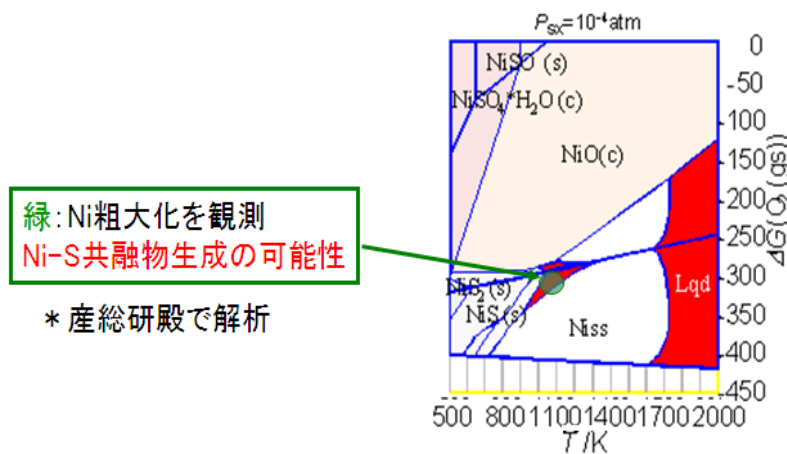
図Ⅲ-1.2.2-14 Ni-YSZ 導電率特性



図Ⅲ-1.2.2-15 Ni-YSZ の還元後微構造

表Ⅲ-1.2.2-8 Ni-YSZ (二次試作材料の微量成分の分析結果(ppm))

	Ca	S	Al	Fe
Ni-YSZ 試作品	600	400	200	200



図Ⅲ-1.2.2-16 Ni-S-O-H(-C)系の化学ポテンシャル図
($P_{H_2O}=0.5\text{atm}$, $P_{CO_2}=0.25\text{atm}$, $P_{Sx}=10^{-4}\text{atm}$)

(c) スタックメーカーにおける成果と課題

i. 空気極材料の成果

- ① SSC は初期性能、耐久性共に良好な結果が得られている。LSM、LSCM との製造工程共通化を検討する。
- ② LSM と LSCM は組成及び出発原料の共通化を実現できる可能性が示された。

ii. 燃料極材料の成果

- ① Ni-セリア系は初期性能が良好であり、出発原料の共通仕様化の可能性が見出された。

iii. 課題と対策

- ① LSCF の組成ずれが焼結特性に影響を及ぼすと共に、Ni-YSZ 中の微量成分（硫黄）による異常粒成長が観察されたため、微量成分の焼結特性、耐久性に対する影響を評価すると共に、許容値把握と管理が必要である。

(4) 目標の達成度と成果の意義

得られた成果と目標に対する達成度および今後の課題を表Ⅲ-1.2.2-9 に示す。

表Ⅲ-1.2.2-9 成果のまとめ、目標に対する達成度と今後の課題

中間目標（H22年度）	成果	達成度	課題
各セルスタック開発機関がセルスタックを作製できる原料・部材の共通仕様を提案する。	<ul style="list-style-type: none"> ・空気極の LSM と LSCM、燃料極の Ni-セリア系で共通仕様化の可能性が得られた。 ・SSC は初期性能、耐久性共に良好、Ni-セリアの初期性能は良好 	○	<ul style="list-style-type: none"> ・LSM、LSCM の製造工程の SSC への展開 ・LSM、LSCM の粒度分布調整用材料の密度と強度の向上 ・Ni-セリア系の耐久性低下要因の究明
セル製造及びスタック化コスト等を分析して最終目標を達成するための原料・部材のコストを見積る。	スタックコスト 5 万円/kW 以下が実現可能な空気極・燃料極材料の基本仕様を定めることができた。	◎	<ul style="list-style-type: none"> ・材料の更なる製造工程改善を行い、目標コストの実現可能性を検討する。
低コスト化に向けた技術開発課題を抽出する。	製造条件（LSCF における微細粒子や組成ずれ）や微量成分（Ni-YSZ）の課題が抽出された。目標コストを実現する材料についての技術であり、低コストセルスタック開発方針に則っている。	○	<ul style="list-style-type: none"> ・微量成分の影響評価と閾値の検討 ①Ni-YSZ における Ni 粒成長（微量 S の影響） ②LSCF における組成ずれ →他の材料に対する影響評価 ・製造条件の見直し→LSCF における微細粒子発生の抑制
低コストセルスタック開発方針を策定する。		○/ △（LSCF, Ni-YSZ）	

◎：大幅達成、○：達成、△：一部達成

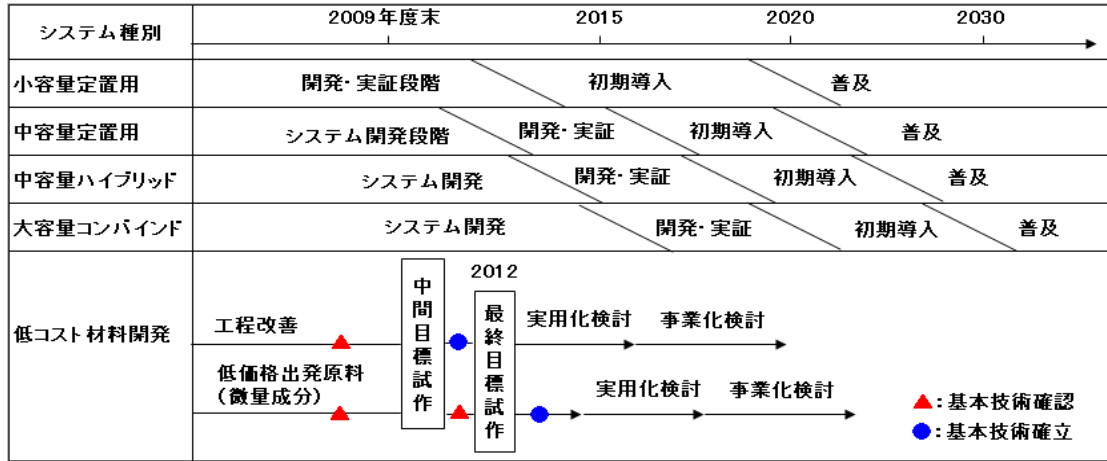
得られた成果の意義を以下に示す。

- ① スタックメーカー間で共通化が図られた世界初の成果である。
- ② 価格競争力をもつ材料仕様が明らかになり、材料メーカー、スタックメーカーに広く市場参入の可能性が開かれた。
- ③ 広い動作温度（中温・高温）、種々のスタック構造（円筒・平板）を特徴とする広範囲の SOFC に適用可能であり、高い汎用性をもつ。
- ④ 5 万円/kW の見込みが得られ、他の競合技術に対して優位性がある。

(5) 成果の最終目標の達成可能性

工程改善については、これまでの検討結果から最終目標コスト達成への見通しが得られている。低価格出発原料に起因する微量成分の影響は、LSCF、Ni-YSZ で顕在化した但他的材料でも共通している可能性が高い。この課題については、大学／産総研と連携し基礎的な課題を解決することで、最終目標は達成可能と考える。

(6) まとめ及び課題、事業化までのシナリオ



SOFC システムを実用化することで、分散電源から事業用まで幅広い用途にわたる高効率発電装置の市場が創出されると共に、素材から組立にいたる幅広い産業の雇用拡大に貢献する。