

発表No. A-38

- 大項目：燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題  
解決型産学官連携研究開発事業
- 中項目：水素利用等高度化先端技術開発
- 小項目：**高効率・高耐久・可逆作動SOFCの研究開発**

発表者 内田裕之

団体名 国立大学法人山梨大学

(共同実施 株式会社ノリタケカンパニーリミテド)

発表日 7月28日

連絡先：  
内田裕之（山梨大学）  
h-uchida@yamanashi.ac.jp

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : 2020年9月、 終了 (予定) : 2025年2月

## 2. 最終目標

基礎に立ち返った可逆作動SOFCの耐久性向上と高効率化のコンセプトを確立し、企業と連携して高効率・高耐久・低コスト化に取り組む。これに必須の以下の項目を研究開発する。

- 山梨大学で初めて見出された、可逆運転によってNi-Co高分散サマリアドープセリア (SDC) 水素極が安定化する機構を解明し、高耐久化指針を明確にする。
- 高効率化・高耐久化に必須のナノ構造を制御した水素極およびガスシール材料を開発する。
- 開発材料を用いたアドバンス型セルの各種運転モード (電流変動、高電流密度、交互運転等) での劣化機構を解明する。劣化機構解明に基づき、可逆作動SOFCの高耐久化運転指針を確立する。
- 開発セルの可逆SOFCモードにおいて、初期1000時間の劣化率1%以下の見通しを得る。

## 3. 成果・進捗概要

### 1. 可逆作動SOFC電極の高性能・高耐久化

#### A) 可逆交互運転による水素極安定化機構の解明

山梨大学開発セルの可逆交互運転により、水素極触媒層のNi-Coナノ粒子の下部がSDC薄膜によって覆われて安定化される機構を明らかにした。

#### B) 従来型SOFC単セルの可逆運転での課題抽出

協力企業から提供された従来型SOFCのコインサイズ単セルを可逆交互運転した。約900時間後からオーム抵抗の上昇と過電圧 (IR除去) の増大が観測され、電気化学インピーダンスのDRT解析により水素極の劣化が示唆された。

#### C) アドバンス型セルの性能と耐久性の評価

開発した均一粒径のNiナノ粒子とSDC粉末を用いた簡便な方法で調製した新型水素極が優れた初期分極特性を示すことを確認できた。

### 2. 水素電極材料およびガスシール材料の研究開発

- 高温域用と低温域用ガラスシール材を開発し、両者ともに大気雰囲気下での良好な耐熱性を確認できた。また、各ガラスをペーストやシートに安定的に形態加工できるプロセスを開発できた。
- 開発した各ガラスシートを可逆作動SOFCコインセルに適用し、運転環境(700~800℃、3%または50%加湿H<sub>2</sub>)での発電・電解前後で、中間目標 (ガスリーク率1%以下) をクリアする封止性があることを確認できた。

# 1. 事業の位置付け・必要性

## 本事業の背景と目的

可逆作動SOFCは1つのセルで高効率な発電と、余剰電力を利用した水蒸気電解（SOEC）が可能であり、再生可能電力の平準化や高効率な電解能力を活かしたPower to Gasへの需要も見込まれている。これによりSOFCの稼働率が向上し、コストダウンへの貢献が期待できる。国内外でスタック等の試験も進められているが、SOECモードのみに発現するNiロス等による劣化現象が解明されていない。

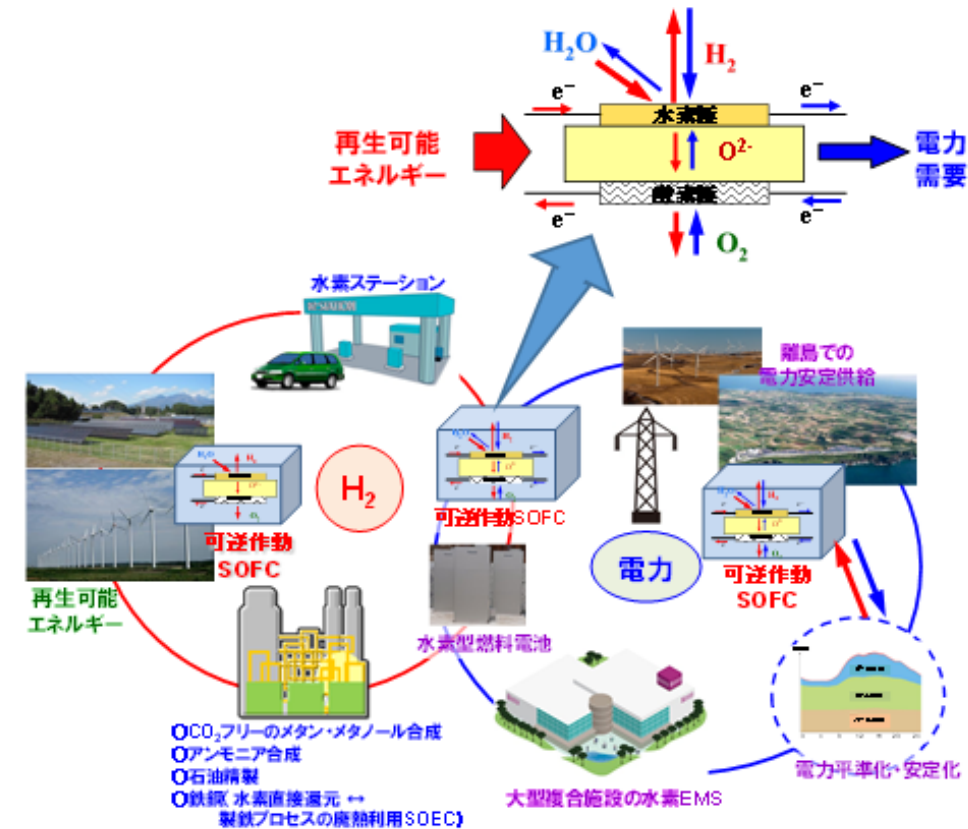
そこで、本研究開発では、基礎に立ち返った耐久性向上と高効率化のコンセプトを確立し、企業と連携して可逆作動SOFCの高効率・高耐久・低コスト化に取り組む。これに必須の以下の項目を研究開発する。

- 山梨大学で初めて見出された、可逆運転によってNi-Co高分散SDC水素極が安定化する機構を解明し、高耐久化指針を明確にする。また、協力企業から提供される従来型単セルの可逆運転での課題を抽出するとともに、その解決指針を提示する。
- 共同実施者のリタケカンパニーリミテドは、高効率化・高耐久化に必須のナノ構造を制御した水素極およびガスシール材料を開発し、山梨大学と共同で性能・耐久性を評価する。
- コストと設置面積低減のキーポイントとなる高電流密度化に取り組む。

## 本事業の意義

同じセル・スタックでの可逆作動はSOFCでのみ実現可能な特徴であり、システム稼働率の向上によるコスト低減効果が期待できる。国内外でSOECや可逆作動SOFCの試験が進められているが、従来型のSOFCをそのままSOECとして逆作動させた場合や可逆運転で、SOFC単独運転と比べてかなり大きな劣化率が報告されている。特に、水素極の劣化が問題視されている。これらの劣化機構が解明されていないため、現在においても本質的な対策がとられていない。

本研究開発において、可逆作動SOFCの耐久性向上と高効率化のコンセプトを確立し、高効率・高耐久・低コスト化が実現すれば、SOFCシステムの市場拡大による低コスト化へ貢献することが期待できる。さらに、開発ガスシール材料は通常型SOFCにも適用可能であり、燃料利用率向上による発電効率の向上への波及効果が期待できる。



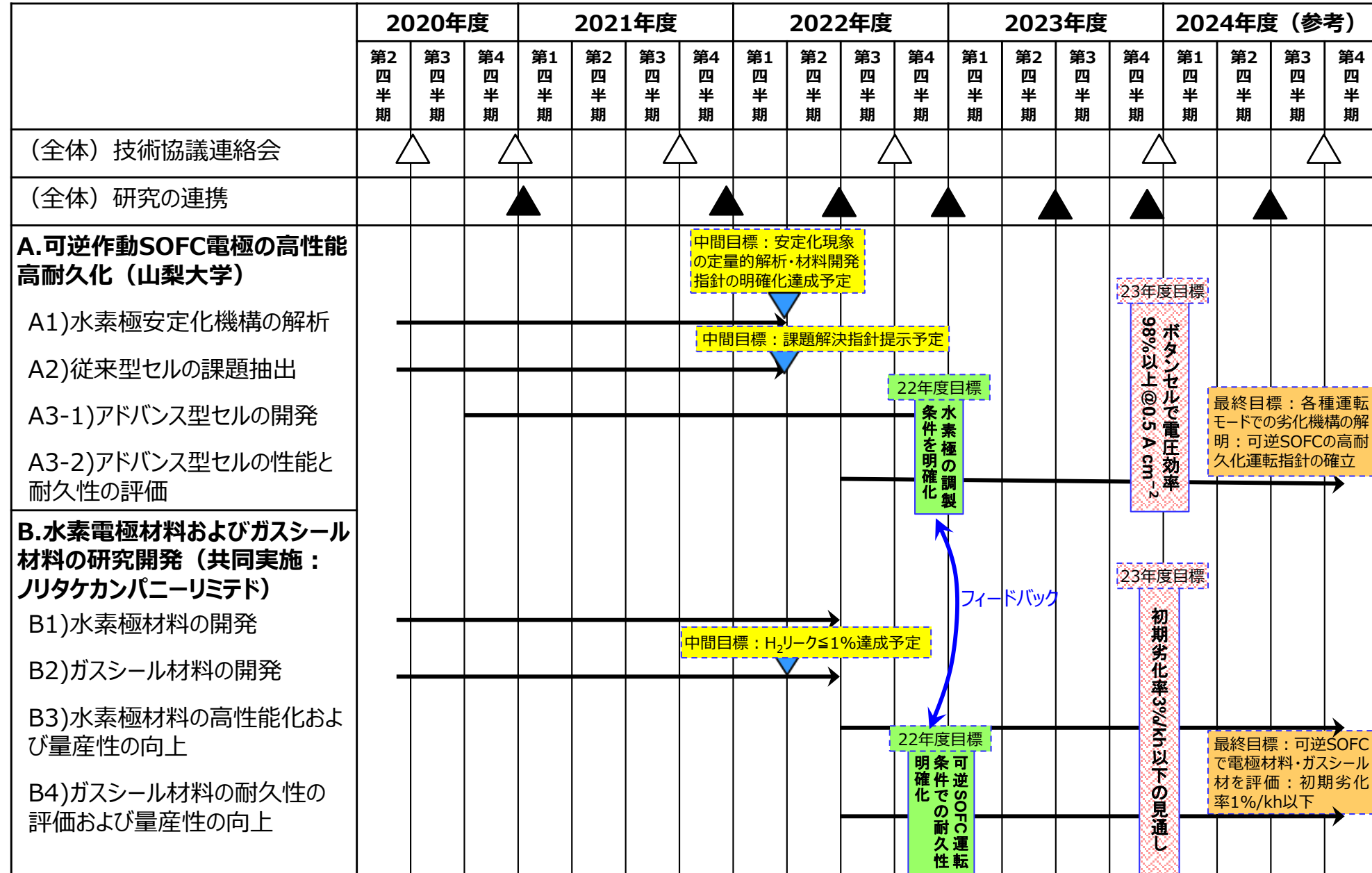
## 2. 研究開発マネジメントについて

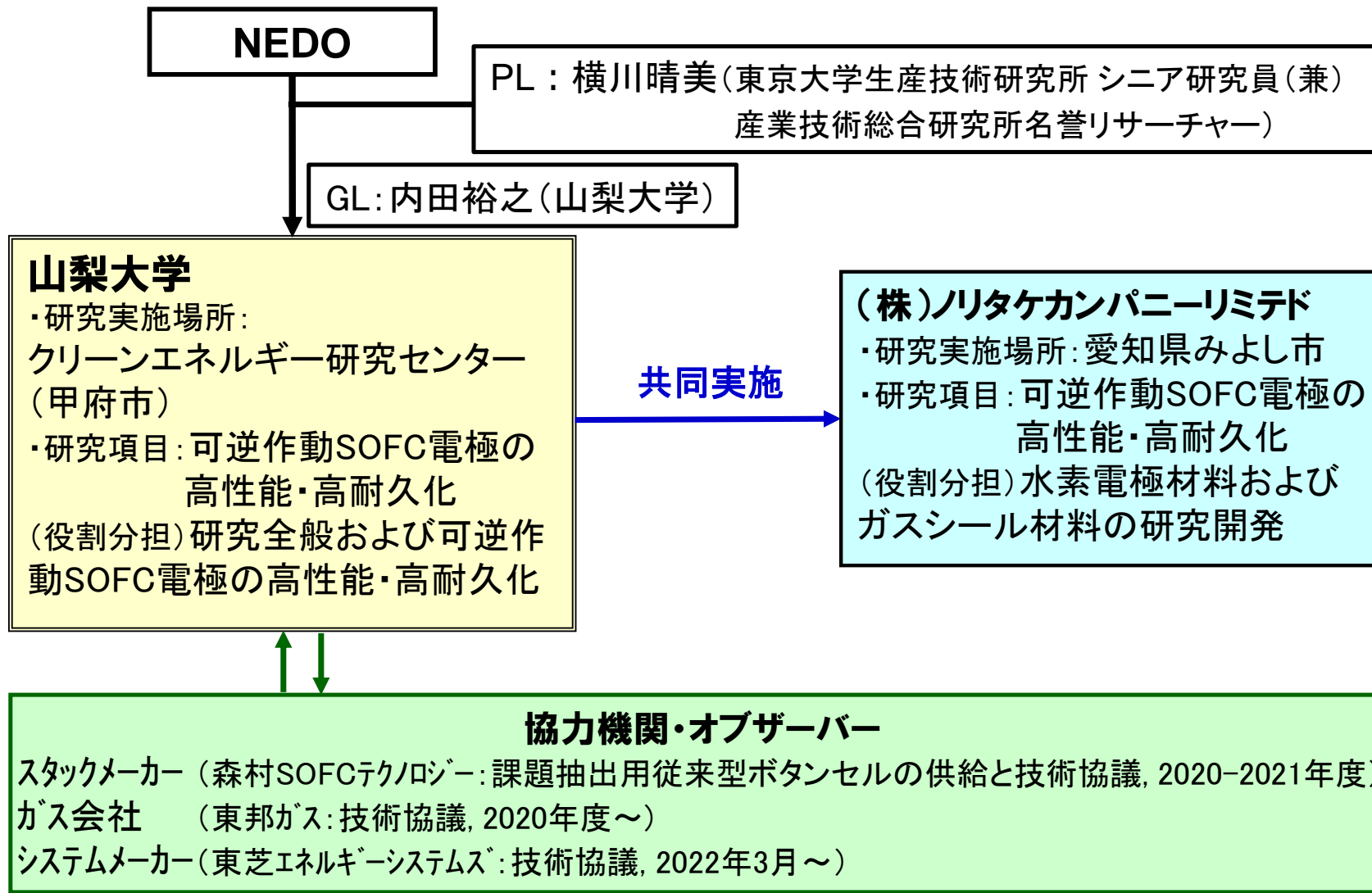
## 研究開発の目標と目標設定の考え方

	研究開発の目標	目標設定の考え方
中間目標 2022年6月	<ul style="list-style-type: none"> <li>山梨大学開発セルでの水素極安定化現象を定量的に解析し、水素極材料開発指針を明確にする。</li> <li>協力企業から提供される従来型SOFC単セルの可逆運転での課題を抽出し、課題解決の指針を提示する。</li> <li>可逆作動SOFCの運転環境（700～800℃、広範囲の水蒸気分圧）で水素リーク量（Heリーク量で測定）が1%以内のガスシール材料を開発する。また、得られた成果を国際学会等で報告し、国内外に技術アピールを行う。関連特許1件の出願を目標とする。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>水素極安定化現象の定量的解析は世界初の試みであり、製造が容易な新規水素極材料開発に必須である。</li> <li>従来型SOFCを用いたSOECで不均一に進行する複数の劣化原因が解明されていない。課題抽出は今後の電極等の材料設計に極めて重要である。</li> <li>SOEC運転時の高効率水素製造に不可欠なガスシール技術の確立であり、SOFCでの燃料利用率向上による発電効率の向上への波及効果が期待できる開発課題である。</li> </ul>
2022年度	<ul style="list-style-type: none"> <li>リタケから供給される新規水素極材料を用いた水素極を調製し、調製条件と可逆SOFC初期特性および微細構造の関係を明らかにする。</li> <li>開発したガラスシール材料の可逆SOFC運転における耐久性を明らかにする。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>新規水素極材料を用いた水素極の調製条件と初期特性・微細構造との関係の解析は、高耐久・高性能電極開発に不可欠である。</li> <li>開発したガラスシール材料の実作動条件での耐久性の確立に必要である。</li> </ul>
2023年度	<ul style="list-style-type: none"> <li>新規水素極材料とLSCF-SDC酸素極を用いたアドバンス型ボタンセルを可逆SOFC運転し、SOECモードの電流密度0.5 A cm<sup>-2</sup>で初期電圧効率98%以上の見通しを得る。</li> <li>各種運転モード（電流変動、高電流密度、交互運転等）でのアドバンス型ボタンセルの耐久性を明らかにし、フィードバックする。</li> <li>ナノ材料制御による電極材料の高性能化により、可逆作動SOFCモードで初期1000時間の材料劣化率3%以下の見通しを得る。また、国内外に技術アピールし、関連特許1件の出願を目標とする。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>水蒸気発生熱量の計算値を加えた98%の電圧効率は最高レベルの目標である。</li> <li>最終年度に初期1000時間の劣化率1%以下の見通しを得るための重要な目標設定である。</li> </ul>
最終目標 (参考) 2024年度	<ul style="list-style-type: none"> <li>アドバンス型セルの各種運転モードでの劣化機構を解明する。劣化機構解明に基づき、可逆作動SOFCの高耐久化運転指針を確立する。</li> <li>ガスシール材料および高性能水素電極材料の開発を行い、可逆作動SOFCで実用的に使用可能な材料を創出する。電極材料およびガスシール材料について可逆SOFCモードで評価し、初期1000時間の劣化率1%以下の見通しを得る。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>2025～2030年頃に想定されるシステムメーカー等での実証運転に適用可能な重要コンセプトの確立である。</li> <li>可逆SOFCではSOEC運転時の初期劣化率が大きいですが、その後の安定化により平均電圧劣化率0.5%/1000 h以下を見通す。</li> </ul>

## 2. 研究開発マネジメントについて

## 研究開発のスケジュール





### ○ユーザー企業との連携

スタックメーカー、ガス会社、システムメーカー等とのユーザー企業と定期的に技術協議を行い、研究の方向性を確認し、連携関係を構築する。

### ○研究の連携

NEDOプロジェクト内でSOFCの研究を推進している他事業者との技術連携、技術協議を行い、プロジェクトを加速する。

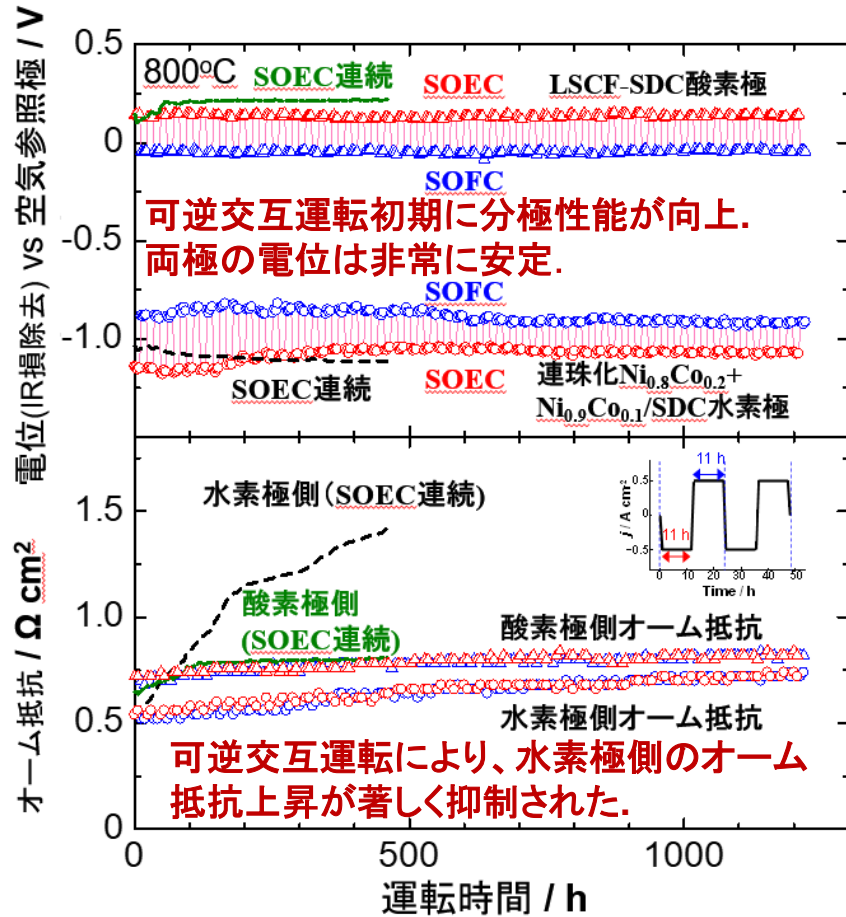
### ○知財戦略

知財の取得、活用に励み、その成果を関連産業の育成、雇用の増大に結びつけることを目指している。山梨大学、リタケカンパニーリミテドでの可逆作動SOFC電極材料、電極構造、運転方法等に関する各1件以上の特許獲得を目標とする。国内以外の対象国は、欧州と米国を想定している。

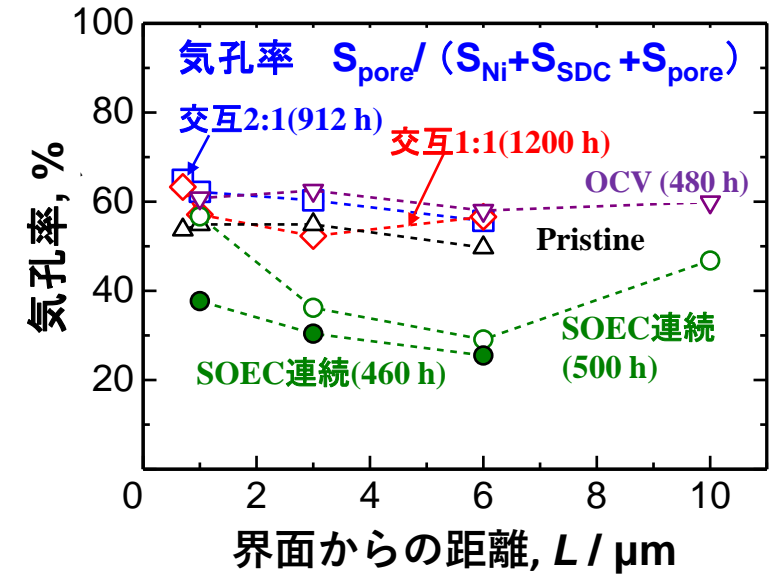
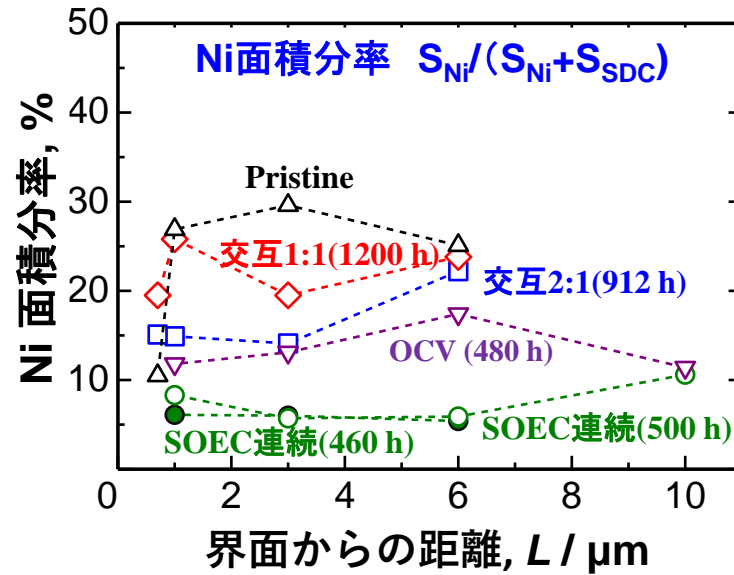
そのために、知財およびデータの取り扱いについての合意書を令和2年9月に締結した。これに基づき、知財の管理・運営に関し、両機関の担当者からなる知財運営委員会を開催している。

### 3. 研究開発成果について

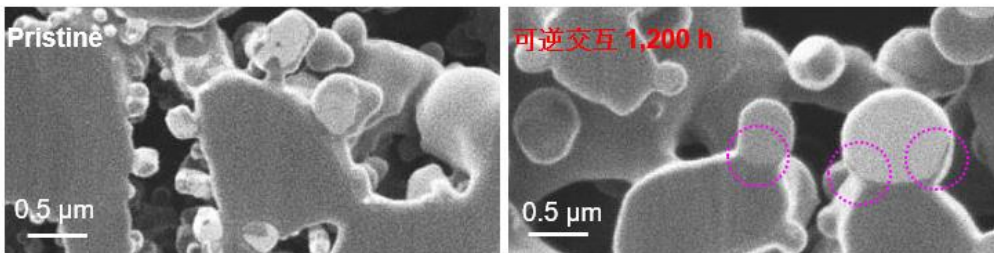
#### ① 可逆作動SOFC電極の高性能・高耐久化 (山梨大学)



#### A) 可逆交互運転による水素極安定化機構の解明



- SOEC連続運転ではL=1~10 μmでNi面積分率が初期値の1/4以下に減少。
- 可逆交互運転によりNiの残留率が顕著に向上。気孔率も維持。



- Ni-Coナノ粒子下部がSDC薄膜によって被覆・アンカーされて凝集が抑制されることを初めて明らかにした。

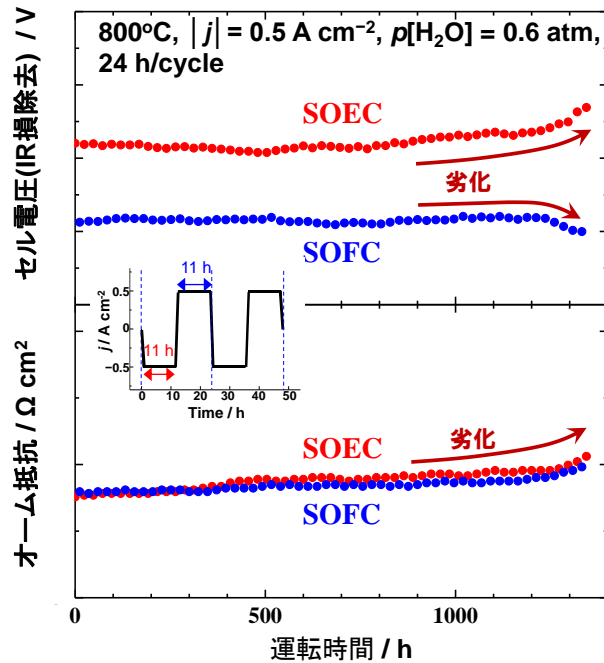
#### 水素極安定化機構

- Ni-CoとSDCの強い相互作用によって凝集が抑制され、有効反応面積が確保されることを定量的に明らかにした。
- セルのコンディショニングとして、初期に可逆交互運転またはSOFC運転することにより微細構造が安定化され、その後のSOEC運転時の劣化を抑制できる (柔軟な運転が可能)。

水素極の設計に重要な指針

# 3. 研究開発成果について

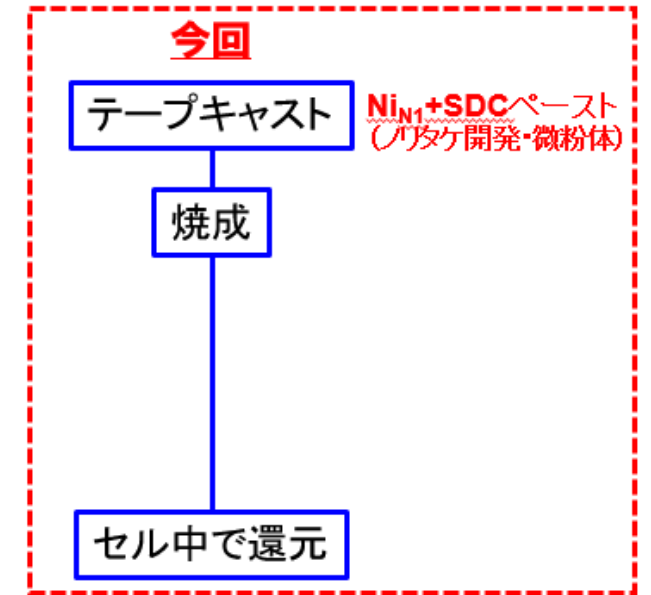
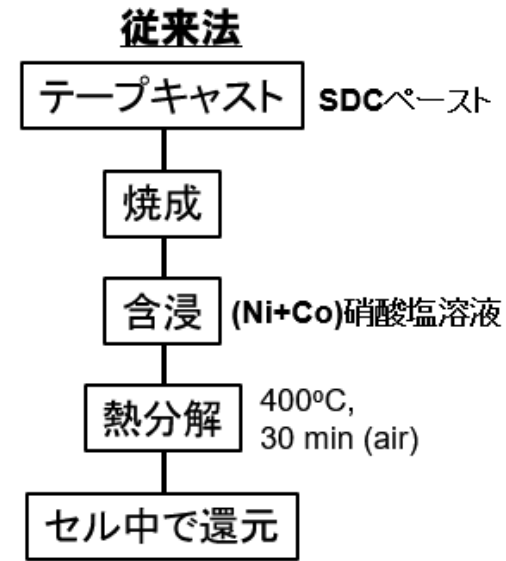
## B) 従来型SOFC単セルの可逆運転での課題抽出



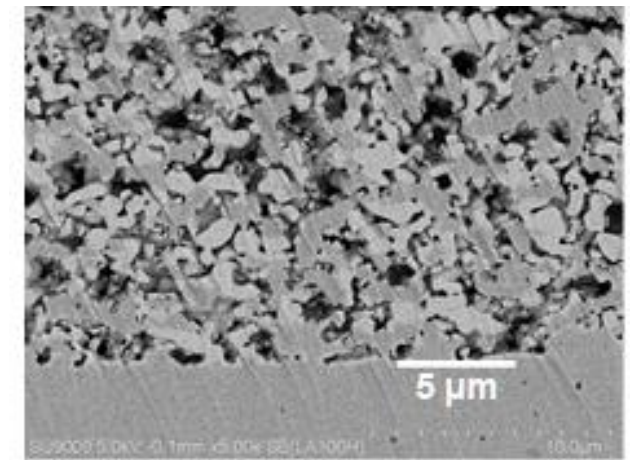
- 従来型（水素極支持）SOFCのボタンセルを山梨大学開発セルと同じ運転条件で1:1可逆交互運転した。
- 約900時間後からオーム抵抗の上昇と過電圧（IR損除去）の増大が観測された。
- 電気化学インピーダンスのDRT解析により水素極の劣化が示唆された。

可逆交互運転のみでは従来型水素極の劣化を抑制できないと考えられる。

## C) アドバンス型セルの性能と耐久性の評価



- ノリタケが開発した均一粒径（約50 nm）のNi粒子をSDC粉末、増孔剤、溶媒と混合したペーストをYSZ電解質に塗布、焼結して水素極触媒層を調製し、Niの均一分散に成功した。
- 初期分極特性は、Ni-Coナノ粒子を含む浸法でSDC表面に高分散した水素極と同等以上であった。
- 耐久性を試験中。





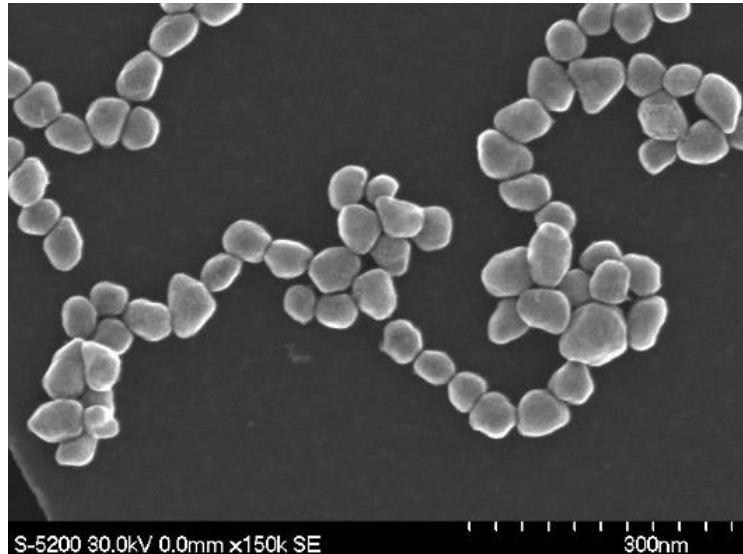
### 3. 研究開発成果について ②水素電極材料およびガスシール材料の研究開発（ノリタケカンパニーリミテド）

#### A) 水素極材料の開発

粒径を制御した電極材料のナノ粒子合成技術確立し、水素極の高性能化・高耐久化を行う。材料の粒径だけでなく、部材化した際に個々の粒子が分散されていることも劣化抑制に対して非常に重要であり、電極材料合成時の分散技術の確立も行う。

##### 【成果】

- 新規水素極材料として、粒径約50 nmの均一性がよいNi粒子を合成し、山梨大学に提供した。
- 良好な初期特性が得られた。今後、山梨大学のフィードバックを参考に調製を進めていく。



水素極材料ナノNi粒子

#### B) ガスシール材料の開発

可逆運転におけるガスシールの課題を抽出し、高温・高加湿かつ長時間の運転に耐える高い気密性をもつガラス材料の組成開発を行う。

##### 【成果】

- ガラスシール材として高温域用B-1（800～900℃）と、低温域用D-1（700～800℃）を開発した。B-1は850℃、2000時間、D-1は800℃、500時間まで**大気雰囲気下での耐熱性を確認できた**（試験続行中）。また、各ガラスをペーストやシートに安定的に形態加工できるプロセスを開発できた。
- 開発した各ガラスシートを可逆作動SOFCコインセルに適用し、運転環境（700～800℃、3%または50%加湿H<sub>2</sub>）での発電・電解前後で、**中間目標（ガスリーク率1%以下）をクリアする封止性があることを確認した。**

##### ガラスB-1

雰囲気	大気雰囲気	セル雰囲気
測定温度	850℃	800℃
ガスリーク率	検出限界以下	検出限界以下

雰囲気	3% H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>
測定温度	800℃	800℃
理論値	1.12 V	0.97 V
測定値	1.10 V	0.97 V

##### ガラスD-1

雰囲気	大気雰囲気	セル雰囲気
測定温度	750℃	700℃
ガスリーク率	検出限界以下	検出限界以下

雰囲気	3% H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>
測定温度	700℃	700℃
理論値	1.11 V	0.94 V
測定値	1.06 V	0.94 V

## 論文

1. H. Uchida, H. Nishino, P. Puengjinda, K. Kakinuma, “Remarkably Improved Durability of Ni–Co Dispersed Samaria-Doped Ceria Hydrogen Electrodes by Reversible Cycling Operation of Solid Oxide Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **167** (13), 134516 (2020) : **査読あり**.
2. H. Uchida, M. E. Brito, H. Nishino, “Depth-Direction Analysis of Nickel Depletion in a Ni–Gadolinia-Doped Ceria Hydrogen Electrode after Steam Electrolysis Operation”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **129** (2), 111-117 (2021) : **査読あり**.
3. H. Uchida, H. Nishino, E. H. Da’as, “Changes in Microstructure of NiCo-Dispersed SDC Hydrogen Electrodes for the Improvement of Durability via Reversible Cycling Operation Between SOEC and SOFC-Modes”, *ECS Trans.*, **103** (1), 611-617 (2021).

## 学会発表

1. H. Uchida, H. Nishino, K. Kakinuma, “Improvement of Durability of NiCo-Dispersed SDC Hydrogen Electrodes via Reversible Cycling Operation Between SOEC and SOFC-Modes”, *Solid State Ionic Device 13 in PRiME2020*, I02-2575 (2020.10.7) : **招待講演**.
2. 西野華子, E. H. Da’as, 内田裕之, “固体酸化物形セル用Ni-Co高分散SDC水素極の可逆交互運転による微細構造の変化”, 第88回電気化学会, 1L04 (2020.3.22).
3. 内田裕之, 西野華子, E. H. Da’as, Peiling Lv, “SOFC/SOEC可逆交互運転によるNi-Co高分散SDC水素極の耐久性向上機構の解析”, FCDIC 第28回燃料電池シンポジウム, 2B2 (2021.5.28).
4. H. Uchida, H. Nishino, E. H. Da’as, “Changes in Microstructure of NiCo-Dispersed SDC Hydrogen Electrodes for the Improvement of Durability via Reversible Cycling Operation Between SOEC and SOFC-Modes”, *SOFC XVII*, I01-0230 (2021.7.8-23).
5. H. Uchida, H. Nishino, E. H. Da’as, “Enhanced Durability of NiCo-Dispersed SDC Hydrogen Electrodes for Reversible Solid Oxide Cells”, 6th Asian SOFC Symposium and Exhibition, Invited 5 (2021.11.8) : **招待講演**.
6. 内田裕之, 西野華子, E. H. Da’as, 山田祐貴, 高橋洋祐, “高効率・高耐久・可逆作動SOFCの実用化に向けた研究開発”, 第30回SOFC研究発表会, 209 (2021.12.17).
7. 内田裕之, “可逆作動固体酸化物形セル (R-SOC) の研究開発”, ASEC-2公開シンポジウム2022 (2022.1.28) : **招待講演**.

## 4. 今後の見通しについて

### 【事業化のイメージ】

- 本研究開発では、1つのセルで高効率な発電と、余剰電力を利用した水蒸気電解（SOEC）が可能な高効率・高耐久な可逆作動SOFCの研究開発を行う。この固体酸化物形セルは再生可能電力の平準化や高効率な電解能力を活かしたPower to Gasへの需要も見込まれている。これによりSOFCの稼働率が向上し、市場拡大によるコスト低減に貢献できる。
- 本研究開発では、基礎に立ち返った耐久性向上と高効率化のコンセプトを確立し、材料開発を担当する企業と連携して可逆作動SOFCの高効率・高耐久・低コスト化に取り組む。従来材料よりも高性能・高耐久化しても材料合成・供給等に制約が生じないように留意する。
- 本プロジェクトで研究開発する可逆作動SOFCの電極材料とガスシール材は、最先端の材料技術を有するリタケカンパニーリミテド（共同実施）で製造・供給される。その販売予定先としては、可逆作動SOFCの実用化を計画しているスタックメーカー、そのスタックをシステム化するシステムメーカーおよびそのシステムを利用してPower to Gasによる水素製造・貯蔵ならびに再生可能電力の平準化に応用するガス会社などが想定される。なお、システムメーカーは、大型商用施設でのエネルギーマネジメントや地域の電力安定化用システムなどを多くの事業者と協力して展開することが想定される。
- 高効率で高耐久な可逆作動SOFCの開発は、産業界（材料メーカー、スタックメーカー、ガス会社、システムメーカー等）との議論を経て提案したものであり、ニーズに合致している。最近、再生可能電力を含む電力グリッドと、水素の輸送・工業分野への利用を結びつけたセクターカップリングが、欧米の産官学プロジェクト等で加速されてきた。水素と電力の相互高効率変換が可能な可逆作動SOFCは、これらのキーテクノロジーである。本研究成果はSOFCシステムの稼働率向上と世界的な市場拡大による低コスト化に貢献できる。

### 【事業化想定時期と事業化想定機関】

プロジェクト終了後、次のような事業化計画を想定している。2025年度から、材料メーカーで水素極とガスシール材の量産プロセスを検討し、量産の目処を立てる。スタックメーカーにて量産試験品を用いて性能実証を進める。2028年度から材料メーカーは水素極および封止材の量産品のフィールド展開を開始し、スタックメーカーは実機サイズセルの性能と耐久性実証を進めつつ、システムメーカーと共に製品開発を進める。山梨大学は、材料メーカー、スタックメーカー、システムメーカー、ガス会社等との技術協議などを通じて、事業化を支援する。