

固体酸化物形燃料電池のクロム被毒抑制
および酸化還元耐性強化による耐久性向上

2016年3月

藤田 顕二郎

固体酸化物形燃料電池のクロム被毒抑制
および酸化還元耐性強化による耐久性向上

藤田 顕二郎

システム情報工学研究科

筑波大学

2016年3月

目 次

第一章 序論	1
1.1 燃料電池への期待	1
1.2 燃料電池の種類と特徴	3
1.3 SOFC の種類と企業における開発状況	5
1.4 固体酸化物形燃料電池の原理とセルスタックの構造的課題	7
1.5 本研究の目的と本論文の構成	15
第二章 固体酸化物形燃料電池のクロム被毒抑制による耐久性向上	16
2.1 緒言	16
2.2 ハーフセルを用いた各種セパレータのクロム被毒へ与える影響把握	18
2.2.1 ハーフセル試験装置とクロム被毒評価試験条件	18
2.2.2 ハーフセルおよび各種セパレータの分析評価手法	21
2.2.3 各種セパレータに形成される酸化皮膜の XRD 測定結果	21
2.2.4 合金存在下における過電圧測定結果及び考察	24
2.3 酸化物コーティングによるクロム被毒抑制効果の把握	30
2.3.1 合金セパレータへの酸化物コーティング手法	30
2.3.2 スピンコートによる各種酸化物コート膜の過電圧へ与える影響	33
2.3.3 EBPVD により作製した(La,Sr)CoO ₃ コート膜の過電圧へ与える影響	34
2.4 結言	42
第三章 固体酸化物形燃料電池の酸化還元耐性強化による耐久性向上	43
3.1 緒言	43
3.2 絶縁体支持構造における酸化還元耐性の評価	44
3.2.1 燃料極支持形および絶縁体支持形セルの酸化還元サイクル条件	44
3.2.2 酸化還元後の燃料極支持形および絶縁体支持形セルの電解質観察結果	46
3.3 酸化還元サイクルにともなう絶縁体支持形セルの耐久性評価	48
3.3.1 X線による電解質の残留応力測定原理	48
3.3.2 酸化還元に伴う電解質の残留応力評価	50
3.3.3 応力解析による絶縁支持構造が酸化還元耐性へ与える効果検証	52
3.4 結言	55

第四章 横縞形固体酸化物形燃料電池セルスタックによる耐久性検証.....	56
4.1 緒言	56
4.2 横縞形固体酸化物形燃料電池の特徴と設計	57
4.2.1 平板形と横縞形固体酸化物形燃料電池の比較.....	58
4.2.2 横縞形固体酸化物形燃料電池の設計	60
4.3 横縞形燃料電池セルスタックにおけるクロム被毒対策の効果検証.....	67
4.3.1 横縞形燃料電池セルスタックの耐久性評価条件	67
4.3.2 横縞形固体酸化物形燃料電池の初期発電特性.....	68
4.3.3 平板形と横縞形燃料電池の耐久性評価結果及び考察	71
4.4 横縞形燃料電池セルスタックの酸化還元耐性強化の実証	73
4.4.1 横縞形セルスタックの酸化還元耐性評価方法.....	73
4.4.2 横縞形燃料電池の酸化還元耐性評価結果および考察.....	75
4.5 結言	81
第五章 横縞形セルスタックを搭載した燃料電池システムによる耐久性実証.....	82
5.1 緒言	82
5.2 燃料電池システムの構成と発電効率	82
5.3 燃料電池システムの初期特性評価試験.....	85
5.4 燃料電池システムにおける耐久性評価試験結果	86
5.4.1 システムにおける横縞形セルスタックの連続発電試験実証.....	86
5.4.2 システムにおける横縞形セルスタックの起動停止試験実証.....	87
5.5 結言	89
第六章 総括	90
謝 辞	93
参考文献.....	94
公表論文リスト.....	100

第一章 序論

1.1 燃料電池への期待

2011年に発生した東日本大震災は日本に未曾有の被害を及ぼし、特に大津波による原子力発電所の機能停止は日本のエネルギー政策の大きな転換点となった。事実、震災前の2010年に約20%あったエネルギー自給率は、震災後の2012年に約6%まで低下[1]した。さらに、地球温暖化の主要因であるCO₂削減に向けた世界的な動きは着実に高まり、2015年11月に開催されたフランス、パリでの気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)において、条約に加盟する196カ国が参加する初めての国際的な枠組みが誕生した。この枠組みでは、温室効果ガスの削減に向けて、各国は削減目標の作成と報告を5年ごとに点検する「パリ協定」が採択[2]された。

このような日本を取り囲む環境に呼応するように、2014年に閣議決定された「エネルギー基本計画」[3]では、燃料電池技術などによる分散型エネルギーシステムの普及拡大が掲げられ、家庭用燃料電池の導入目標として2020年に140万台、2030年に530万台の目標が記されている。この理由の一つとして、家庭用燃料電池が電気と熱の両方を効率的に活用できるコージェネレーションシステムであり、90%LHVを超える高い総合効率を有する[4,5]ことから、CO₂排出量の削減に貢献できると期待されているためである。

しかしながら、日本の分野別CO₂排出量の推移を見てみると、家庭用の排出量が増加しているだけでなく、商業・サービス業の排出量も年々増加している状況[6]が分かる。これは、家庭用のみならず、商業・サービス業においても、今後の燃料電池を代表とした高効率機器の導入による省エネルギーが必須の状況にあるとも考えられる。この状況を後押しするように、数kWから数百kW級の業務用固体酸化物形燃料電池の開発が2017年の市場導入を目指して推進されている。

また、2015年7月に決定された「長期エネルギー需給見通し」では徹底した省エネルギーを前提にしながら、原子力：20～22%、再生可能エネルギー：22～24%、石炭：26%、LNG(Liquefied Natural Gas)：27%といった、2030年時点での電源構成比率が示された[7]。徹底した省エネルギーの打ち手としては、LED照明をはじめとした省エネ効果の高い機器の導入による消費電力量の削減やHEMSなどを活用した使用電力量の見える化などによるエネルギーの効率化とされているが、発電側の高効率化という意味では、燃料電池への期待ともとらえることができる。加えて、燃料電池は他のエネルギーシステムとの親和性も高い。例えば、再生可能エネルギーの電源としての不安定性[8]や、ベース電源となる原子力の更なる有効活用、石炭やLNG火力発電所の高度利用などが将来技術的に期待されるが、これらのいずれにも燃料電池は適用可能である。再生可能エネルギーや原子力の導入は余剰電力を生み出すとともに、再生可能エネルギー電源を平準化する発電が求められる。余剰電力を水素などの化学エネルギーとして蓄えた場合には高効率で発電すること、平準化

用電源にたいしても負荷追従や起動停止が容易で高効率な発電システムが求められる。つまり、これらのいずれにも適用性の高い燃料電池を活用することで、必要な時に必要な量を発電し、再生可能エネルギーの不安定性を平準化する役割を担う[9-11]ことができる。そして、石炭やLNG火力の場合には、高効率化のために蒸気タービン、ガスタービン、排熱回収ボイラなどで熱を最大限に活用することで高効率に発電しているが、燃料電池を組み入れ、カスケード利用する[12-15]ことで更なる高効率発電システムが実現可能である。

このように、燃料電池技術は資源の乏しい日本のエネルギーを有効活用することができる重要な技術であり、その実現に対する期待も高い。また、エネルギー問題は日本に限られた課題ではなく、地球環境問題と密接な関係にあり、燃料電池技術は米国や欧州のような先進国だけでなく、新興国などにも活用されるべき技術である。この期待に応え、燃料電池の本格的な普及の実現に向けて、性能、耐久性、コストの3つの要素を一層と加速させる努力が必要となっている。

1.2 燃料電池の種類と特徴

燃料電池は化学エネルギーを直接電気に変換することが可能であり、それゆえレシプロエンジンなどのような従来発電システムと異なり、可動部が無く、高い発電効率が得られる特長を有する。この燃料電池は電解質の種類によって、図 1.1 に示すように、リン酸形(Phosphoric acid fuel cell : PAFC)、固体高分子形(Polymer electrolyte fuel cell : PEFC)、熔融炭酸塩形(Molten carbonate fuel cell : MCFC)、固体酸化物形(Solid oxide fuel cell : SOFC)の 4 種類に分けられる。これらの燃料電池に用いられている電解質は、最適な動作温度や伝導するイオンの種類が異なる。PAFC は電解質となる 200°C 程度のリン酸水溶液をプロトンが移動することで発電する。既に PAFC は 100 kW クラスで商品化されており、発電効率は 42%LHV[16,17]、排熱を温水として回収するコージェネレーションシステムとしての総合効率は 91%LHV を達成[18]している。PEFC はナフィオンなどの高分子膜を電解質としており、PAFC と同様にプロトンが膜を通過し発電する。作動温度は PAFC よりも低く、起動停止が容易であることから、家庭用の小型コージェネレーションシステムや燃料電池自動車に搭載されている。家庭用燃料電池コージェネレーションシステムは「エネファーム」という業界統一名称で販売されており、2014 年 9 月には累積販売台数が 10 万台を超え[19]、更なる普及拡大が期待されている状況にある。しかし、先に述べたエネルギー基本計画にある 530 万台の普及に向けては、都心部のような狭小地や集合住宅でも設置が容易となるような小型化開発や高性能化を推進するとともに更なる低コスト化を実現することで、市場を拡大していく必要がある。MCFC は炭酸リチウムと炭酸カリウムを混合した炭酸塩を電解質として用い、炭酸イオンが電解質中を通過することで発電する。したがって、発電温度は 600°C 以上が必要となり、ユーティリティを含め、MCFC は比較的大規模なシステム[20,21]として導入が進められている。SOFC はイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)などのセラミックスを電解質として用い、酸素イオンが電解質を通過することで発電する。作動温度は燃料電池の中で最も高い 700°C 以上であり、化石燃料から最も高い効率を得ることが可能となる燃料電池である。小型コージェネレーションシステムとして 2011 年に世界ではじめて商品化[22]されており、PEFC タイプよりも高い発電効率[5]を有するシステムとなっている。しかし、コストという面では PEFC よりも高価[23]なシステムになっており、PEFC 同様、商品性向上や更なる低コスト化が今後の課題となっている。更に SOFC タイプにおいては、2017 年の市場投入を目指して、業務・産業用での開発が推進[24]されている。その目標となる設備費用は、家庭用よりも更に高い目標が設定されており、設備単価で 30 万円/kW[25]とされている。また、業務用や産業用のシステムの場合には家庭用よりも耐久性を含めた信頼性も一層の改善が必要とされる。このような背景も加わり、燃料電池の開発において、信頼性の向上と低コスト化の両立が重要な課題となっている。





	リン酸形 PAFC	固体高分子形 PEFC	熔融炭酸塩形 MCFC	固体酸化物形 SOFC
電解質	リン酸水溶液	固体高分子膜	熔融炭酸塩	セラミックス
作動温度	150～220℃	常温～100℃	600～700℃	700～1000℃
発電効率 (LHV)	39～46%	35～40%	45～55%	45～55%
開発 メーカー の一例	富士電機(株) ^[18] 	パナソニック(株) ^[4] 	Fuel Cell Energy, Inc. ^[26] 	三菱日立 パワーシステムズ(株) ^[27] 
用途	工場・業務用	家庭用・自動車・携帯用	工場・業務用	工場・業務用・家庭用
発電容量	100～200kW	0.7kW級(家庭用)	250kW～1MW	0.7kW～1MW

図 1.1 燃料電池の種類と特徴

1.3 SOFC の種類と企業における開発状況

SOFC は PEFC や PAFC といった他の燃料電池と異なり、発電部となるセルの形状や構造支持の方法に様々な種類がある。例えば図 1.2 に示すように外観が平板形状や円筒形状、更には円筒を押しつぶしたような扁平円筒形状の SOFC セルスタックがある。このような特長を利用した呼称が存在しており、形状の分類では円筒形、扁平円筒形、平板形などの様に記される。一方、外観では同様の形状を示していても、セルの形状を強度的に維持するための主となる構造支持体で分類される場合もある。燃料極支持形、電解質支持形、空気極支持形などがこれにあたり、必要に応じて両方の呼び名を組み合わせる呼ぶこともある。このようにセルは様々な形状が検討されている。更に、構造を複雑にしている要因として、セル 1 枚では高々 0.8 V 程度しか電圧が得られないことから、実用的な電圧にするため、セルを電氣的に直列に接続し、スタック化することが必要となる。詳細なスタック構造については後述するが、実際にこれらのスタックの構造についても、セルの形状と密接な関係があり、セルの種類以上に様々なスタック構造が存在する。このような研究開発は古くから実施されているものの、現段階でも最適な構造という一つの見解は得られていない。この理由の一つに、研究開発の手順として、セル開発に目処を立ててから、スタック構造の検討を実施するのが一般的な流れとなり、最初に取り組むセル開発に重点が置かれ、コストなどを含めた量産性、効率、耐久性などを含めた各種開発要素のバランスを考慮し、セル開発からスタック開発までトータルで検討されている例が少ないためと言える。さらに、企業で研究開発する場合には、それぞれのセルやスタック構造に一長一短が存在するものの、各メーカーは、それぞれ独自に保有する製造技術や経験を活かす傾向にあることから、図 1.3 に示すように多様なセルスタック構造が検討されている状況にある。

なお、本研究で取り扱うセルスタックのタイプは日本特殊陶業(株)などが開発する燃料極支持形の平板形セルスタックと、日本ガイシ(株)、ロールスロイス(株)が開発する絶縁支持形の扁平円筒形セルスタックの 2 種である。特に後者の扁平円筒形で絶縁支持の SOFC セルスタックは、外観上、黒い空気極が縞模様に見えることから、特に横縞形燃料電池と呼ばれ、研究開発が推進されており、三菱重工業(株)が開発している円筒タイプも横縞形に該当する。

	電解質 支持形	燃料極 支持形	空気極 支持形	金属 支持形	絶縁 支持形
平板形 					
円筒形 					
扁平円筒形 					

図 1.2 固体酸化物形燃料電池の分類

Configuration	Middle Temperature		High Temperature
Tubular 	 TOTO [28]	 Acumentrics [29]	 Mitsubishi Heavy Industries [30]
Flat Tubular 	 Tokyo Gas, Kyocera [31]	 Kyocera [32]	 NGK insulators [33]
Planar 	 Rolls Royce for SOFC [34]	 Tokyo Gas [35]	 NTK [36]
	 Murata [37]		 Bloom energy [38]

図 1.3 SOFC 開発メーカーのセルスタック概観写真

1.4 固体酸化物形燃料電池の原理とセルスタックの構造的課題

SOFC の主たる課題は性能、耐久性、コストであり、先に述べたような多様なセルスタック構造が提案される理由に、この 3 つの課題に対して、どのような優先順位でアプローチするのかの違いが挙げられる。セルスタックを開発する場合、所定の性能を得る開発をした後に、耐久性を求める改良開発を実施するのが一般的である。コストにおいても、性能とトレードオフを生じるため、その優先順位や求めるレベルを決定する必要がある。そして、本研究で課題としている耐久性に関しても、性能やコストと密接な関係があり、SOFC 特有に発生する根本的な課題が生じる。そこで、まず SOFC の原理を示し、その後に耐久性を発端とする根本的な課題であるクロム被毒と酸化還元特性について述べる。

SOFC の発電部分は図 1.4 に示すように、空気極、電解質、燃料極より構成される。空気極は $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ や $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ などのペロブスカイト系の材料が用いられ、電解質は安定化ジルコニア (YSZ) やスカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) など、燃料極には Ni/YSZ サーメットなどが用いられるのが一般的[39-42]である。SOFC は空気極と燃料極の酸素分圧差を駆動力として大気中に含まれる酸素が電子を受け取り、イオン化して電解質中を移動し、燃料極にて電子を放出することで発電する。図 1.4 に示すように燃料極側の反応ガスが水素の場合には水が生成されることになる。そこで、先に述べたように酸素ポテンシャルを駆動力として酸素イオンが燃料極へ移動するのであるから、原理的には燃料極側のガスは酸素と反応するガスであれば発電が可能であり、SOFC は CO や CH_4 など多様な燃料を用いることが可能な特徴を生じる。

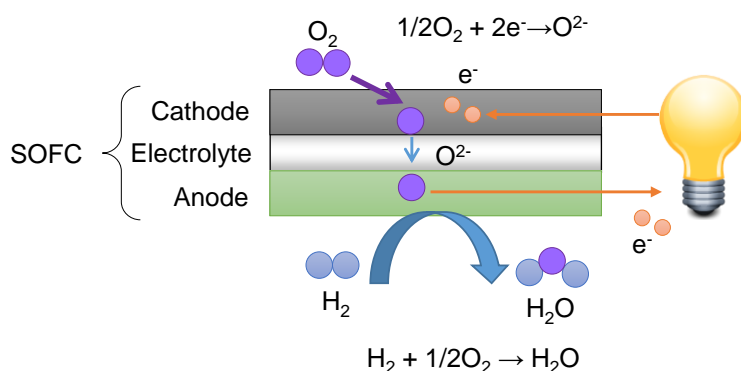


図 1.4 燃料電池セルの発電動作原理

なお、燃料極側のガスがメタンの場合には、一般的には次式で示す水蒸気改質反応をさせた燃料を用いるため、 H_2 と CO が酸化された H_2O と CO_2 が燃料極側に生成される。



メタン燃料を直接燃料として用いることも可能であるが、燃料極に含まれる Ni が触媒として反応し、炭素析出するリスクがあることや、次式で示すメタンの酸化反応により生じた水が、燃料極上での水蒸気改質が可能となり、局所的に燃焼による発熱反応と、水蒸気改質による吸熱反応が発生し、これらを考慮した熱マネジメントなど複雑な設計が必要となる。



次に SOFC セルの発電効率について述べる。SOFC の発電効率も他の一般的な発電機と同じく、外部に取り出した電気エネルギー W_{out} と供給したエネルギー W_{in} の割合であり、次式で表すことができる。

$$\eta = \frac{W_{out}}{W_{in}} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.3)$$

ここで、 W_{out} は外部への取出し電圧 V_{out} と取出し電流 I_{out} の積、 W_{in} は燃料の発熱量 ΔH とモル数 n の積とそれぞれ等しいことから、次式となる。

$$\eta = \frac{V_{out} \cdot I_{out}}{n \cdot \Delta H} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.4)$$

ここで SOFC の場合、実際に供給された燃料のすべてが電気に変換されることは無く、一部はそのまま系外に排出されるのが一般的である。この理由は後述するとして、この供給燃料が実際に電子として変換される率を燃料利用率 U_f と呼び、燃料の電子数を m 、ファラデー定数を F とすると次式で示される。

$$U_f = \frac{I_{out}}{m \cdot n \cdot F} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.5)$$

この式を(1.4)式に代入することで、次式を得ることができる。

$$\eta = \frac{n \cdot F}{\Delta H} \cdot V_{out} \cdot U_f \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.6)$$

ここでギブスエネルギー変化量 ΔG は次式で示される。

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.7)$$

この式を(1.6)式に代入することで、次式を得ることができる。

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot \frac{V_{out}}{E_0} \cdot U_f \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.8)$$

第一項の $\Delta G/\Delta H$ は化学反応式によって決定する理論効率であり、つまりは SOFC に用いるガスの種類によって決定される。図 1.4 に示すように空気中の酸素と水素の反応であれば、 $\Delta H(25^\circ\text{C}) = -285 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta G = -237 \text{ kJmol}^{-1}$ であり、理論効率は 82.9% となる。第二項は外部に取り出す電圧 V_{out} を標準起電力 E_0 で割ったもので電圧効率と呼ばれる。 V_{out} は起電力 E から電池の内部抵抗 ρ と取出し電流 I_{out} を積算した過電圧分だけ電圧降下する。

$$V_{out} = E - \rho I_{out} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.9)$$

起電力は電池近傍の酸素分圧から算出される次のネルンストの式で決定する。

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2][O_2]^{\frac{1}{2}}}{[H_2O]} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.10)$$

過電圧は、抵抗過電圧 V_{ohm} 、濃度過電圧 V_{con} 、活性化過電圧 V_{act} からなる。抵抗過電圧は直流抵抗成分であり電解質の酸素イオン伝導やその他の部材の電気抵抗や界面抵抗でありオームの法則に準じる。濃度過電圧は電極の反応界面へのガスの供給速度や反応生成物の拡散速度によるものであることから、ガスの有効拡散係数や電極材料の気孔率などの影響を受ける。このため先の直流抵抗成分よりも時間遅れが大きい。また、SOFC の燃料利用率を高く設定することが困難と前述した理由の一つがこの濃度過電圧であり、燃料利用率 U_f の上昇とともに濃度過電圧の影響が顕著に現れるため、 U_f を高めることを困難にさせている。更に、高い U_f は酸素分圧が高くなることを意味し、燃料極の Ni を再酸化させ、直流抵抗成分を上昇させる可能性などもある。活性化過電圧は、基本的にはガスが電極において活性化状態になるエネルギーを示し、これらの過電圧を用いると外部への取り出し電圧は次式で示すことができる。

$$V_{out} = E - V_{ohm} - V_{act} - V_{con} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.11)$$

したがって、セルの性能を向上させるには、式(1.8)で示したように高い理論効率、高い

電圧効率、高い電流効率が必要となる。理論効率は化学反応式で決定されることから、水素と酸素の反応を超える理論効率を実現するには、メタン、メタノールや炭素などの酸化反応などを用いることが考えられる。電圧効率を向上させるためには、起電力を高くし、過電圧成分を小さくする必要がある。高い起電力を得るためには理論効率同様に化学反応に頼る部分が多いが、メタンを水蒸気改質して SOFC へ供給する場合には、水蒸気の量をできるだけ小さく抑えることで、起電力を高くすることが可能となる。抵抗過電圧を小さくするには直流抵抗成分を小さくするために、電解質の膜厚を低下させること、空気極や燃料極の電子伝導性を高くすること、各構成材料の界面抵抗を低減させることなどが挙げられる。活性化過電圧や濃度過電圧を低下させるためには、ガスに反応に寄与する活性点を増加させる取り組みやガスの拡散抵抗を低下させる研究開発が求められる。

ここまではセルの性能について述べてきたが、ここからはセルスタックについて述べる。燃料極支持形の平板形セルを用いた代表例として金属セパレータを用いたセルスタック [35] の概観写真を図 1.5 に示した。このセルスタックは平板形のセルを 10 枚積層しており、耐熱合金を通して電氣的に直列に接続されている。原理に示した通り、セルの空気極と燃料極には酸化ガス、還元ガスをそれぞれ供給する必要がある。ガスの供給口はこのセルスタックの場合には写真の下方より供給される構造となっている。



図 1.5 平板形燃料電池の 10 段セルスタック概観写真

次に、この 10 段セルスタックの最小構成となる 1 段分を抽出した単セルスタックの立体図面を図 1.6 に示した。単セルにセパレータを取り付け、そのセパレータの空気極側に空気を、燃料極側に還元ガスを導入する。この単セルの空気極と燃料極に燃料を効率良く供給するために、ガス流路を設けたインターコネクタで、ガスシールと電気的接続の 2 つの機能を担う構造となっている。この時、インターコネクタは高温で酸化・還元両雰囲気での耐久性と、電気を流す電気伝導性が求められる。また、マニフォールドについては、セパレータと同様に電気伝導性は求められないものの、高温酸化・還元両雰囲気での化学的安定性が求められる。加えて、これらの合金には機械的な特性と材料物性が求められる。機械的な特性というのは加工性などでありコストを考慮すると重要なファクターとなる。一方で、材料物性は熱膨張係数であり、合金の熱膨張係数が SOFC セルと一致しないと SOFC の作動温度と室温の熱サイクルにより熱応力が発生し、SOFC セルを破壊させ、例えばセルが破壊に至らなくとも電気的な接続が悪化し、熱サイクル後の性能の著しい低下を引き起こす。さらに、合金に起因する課題はこれだけでなく、クロム被毒という課題[43-48]が知られている。

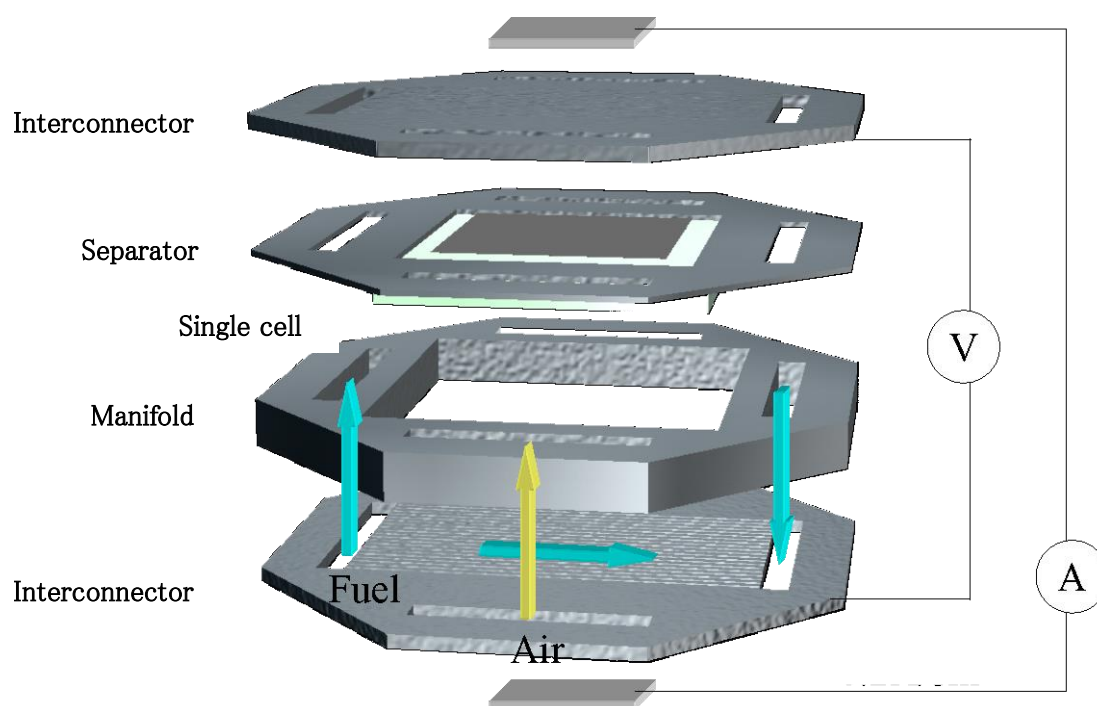


図 1.6 平板形燃料電池の単セルスタックの立体図

耐熱合金は一般的に化学的に安定な酸化皮膜を形成することで様々な特性を出現させている。合金の中でも最も一般的な高クロム合金の場合には表面に酸化クロムの皮膜が形成される。このクロミアの皮膜は化学的に安定であるものの、高温で一定の蒸気圧を持つことから、僅かに気化したクロムが空気極の電極の反応部で還元して蓄積し、活性点を減少させることで、長期的には SOFC セルスタックの性能劣化を引き起こす。つまり、高クロム合金を使用する SOFC セルの場合には避けられない課題となっている。このように SOFC の開発の歴史としては、約 1000°C もの高温作動の SOFC から、低コスト化や熱衝撃の緩和を目的に、作動温度を下げることで、合金を使用できる温度領域まで低下してきているが、合金の使用を実現するには、まだこのような課題が残されている。

3 段セルスタック分を抽出した断面図を図 1.7 に示した。燃料に注目するとマニフォールドの中に形成された流路からそれぞれのセルの燃料極に燃料が分配され、再度マニフォールド内で集合され系外へ排出される構造となっている。空気極側も燃料極と同様の流れとなり、セルには燃料と空気が交差するクロスフローで供給される例となる。ここで重要な課題はガスのシール性と燃料の流配である。ガスシールは図 1.7 で示すシーラントで保持しているが、ここでガスのリークが発生するとその分燃料利用率が高くなり、結果として発電効率が低下する。シーラント材料としてはガラスなどが用いられるが、マニフォールドとセパレータ、セルとフォイルなどを物理的、化学的、または機械的に接合する必要がある。ただし、セラミックスと合金の接合などでは異材間の接合となるため、熱膨張係数の差が発生し、加えて SOFC では高温で作動することから、高温の長期耐久性と熱サイクルによる繰り返しの耐性が求められ、難易度の高い開発となる。更にシーラントの片側は酸化雰囲気、もう片側は還元雰囲気となることやシーラントに含まれる元素が揮発し、セル性能へ影響を与えないことなどの視点も重要な研究開発課題となる。ガス流配については、マニフォールドから各セルに燃料が供給されるのであるが、均一に流配されないと不均一な分だけスタックとしての燃料利用率に制限が発生する。例えば、図 1.7 において下から 1 段目のセルスタックが他の段数のスタックよりもガスが流れ難い状況が生まれると仮定した場合、各段のセルスタックにおける燃料消費量は電氣的に直列に接合されていることから一定である。つまり、高い燃料利用率で動作させようとしても 1 段目のセルスタックが局所的に高い燃料利用率で稼動することとなる。燃料利用率が高くなると、前述の通り燃料極の濃度過電圧が増加し、最終的には Ni が酸化され NiO に至ることも予想される。この Ni から NiO に再酸化されることで体積膨張し、セルが破壊することも報告[49-52]されている。セルは電氣的に直列に接続されていることから、一つのセルの破壊や故障はセルスタック全体へ影響を及ぼす。また、セルが破壊に至らずとも内部抵抗が高いセルはジュール発熱が大きくなり、局所的な温度上昇による内部応力を発生させ、シール不良などを生み出す可能性がある。また、ジュール発熱による局所的な温度はガスの粘性を高くするため、ガスが流れ難くなる。つまり、電氣的な直列構造をしている各セルへ並列で燃料を供給す

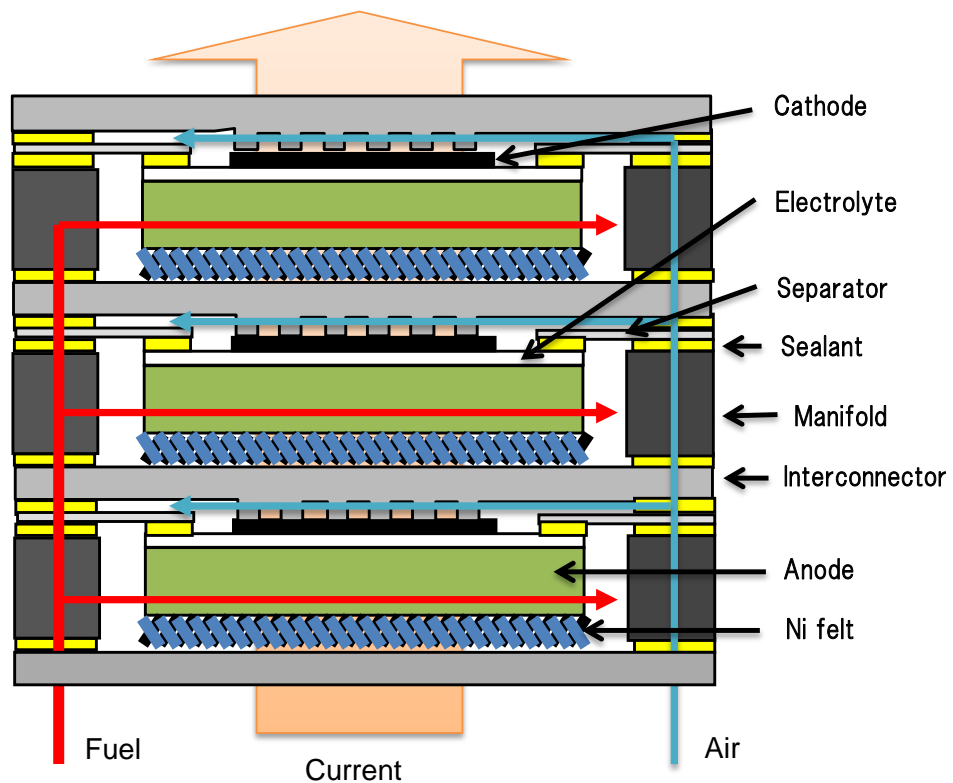


図 1.7 平板形燃料電池セルスタックの断面図

るスタック構造の場合、燃料流配の差により発生した局所的な高燃料利用率は、温度上昇を生み出し、更に燃料利用率を高くする加速的な悪影響を及ぼす可能性があることになる。

このような課題を把握した上で、セルやスタックの構造を考えるとそれぞれのセルやスタック構造に長所短所があることが分かる。つまり、それぞれの構造によって解決すべき課題が変わることを意味する。セル形状の視点から電解質支持形のセルを例にとると、支持材として必要となる電解質の厚み分だけ内部抵抗が高くなる欠点を有する。そこで内部抵抗を下げるために、例えば 1000°C 近い高温で作動させる必要があり、インターコネクタなどには合金を用いることができずセラミックスで構成する必要を生じる。しかし、 1000°C もの高温で高温部すべてをセラミックス材料で構成することは、様々な材料の基本的な耐久性、熱衝撃、更にはコストの視点からの長期的な研究開発が必要となる。そこで、燃料極支持形であれば電解質を薄膜化することができ、さらに低温で動作させることが可能なことから、先のインターコネクタなどは合金を使用して低コスト化が実現できる。しかし、このようなメリットの反面、金属とセラミックスの接合といった難易度の高いガスシールを実施する必要性や電氣的接続をする必要が生じる。さらに、先に述べたように電気の取り出し部やガスの供給配管に合金を使用する場合には、耐熱合金に含まれるクロムによる

被毒劣化に対する被毒抑制技術に関する研究開発が必要となる。円筒形空気極支持形の場合には、円筒形の燃料極支持形と異なり、還元雰囲気中でセルとセルを電氣的に接続し、スタック化することが可能となり、合金や金属の酸化などを考える必要がなくなる点で優位性がある。逆に円筒形燃料極支持の場合には、酸化雰囲気でのセル間を接続する電氣的接続技術が必要となるが、平板形のように片面が酸化雰囲気、他面が還元雰囲気といったポテンシャル勾配の厳しさは避けることができる。さらに、平板形では大面積をガスシールする必要があるが、セルにガスを供給する部分だけのシール構造を考えれば良い利点もある。

このように、どのような SOFC システムをターゲットに開発するのか明確にすることで、求められる性能、耐久性、出力、サイズなどの仕様を設定し、それぞれに適したセルスタック構造を選択することで、超えるべき技術的課題やハードルが明確になると言える。

さらに SOFC の実用化を考え、システムの側面から考えると、SOFC セルスタックに求められる作動条件や作動環境が加わる。例えば、負荷追従性能、起動停止条件、内部改質性能、燃料多様性などが挙げられるだろう。いずれもシステムのコストやサイズとのトレードオフの課題でエンジニアリング的に解決可能な課題と考えられるが、これらの機能を SOFC セルスタックで担うことができれば、SOFC が他の PEFC や PAFC などの燃料電池と同様、更には他の燃料電池以上に商品性の高い発電システムとなる。負荷追従や起動停止に関しては、PEFC などは低温で作動し、内部で発生したジュール熱は水冷で外部へ取り出すことから比較的容易に制御することが可能であるが、高温で作動する SOFC は負荷追従によるセルスタック内部の温度変化や起動停止に伴う温度差による熱応力の問題などは無視できない課題となる。起動に際しては、昇温時の燃料消費量を低く抑えるためには、短時間での昇温が必要となり、熱応力に強靱であることが求められる。停止に際しては、燃料ガスを使用せずに、高温で燃料供給を停止しても性能低下しないことが求められる。SOFC システムが高効率で作動しても、このような起動停止エネルギーの損失が大きいシステムであっては CO₂ 削減に向けた効果が薄れてしまう。大規模な発電システムであれば不活性ガスなどを準備することも許容される場合もあると考えられるものの、緊急時に燃料が遮断されるような状況であっても SOFC システムが健全に停止する価値は非常に高い。

1.5 本研究の目的と本論文の構成

本論文は、前項で示した課題に対し、SOFC システムの本格普及に向けて、合金が使用可能となる 700°C から 800°C の領域で作動するタイプの SOFC において、共通の課題となる耐久性に着目し、空気極の性能劣化に与える合金セパレータの影響と耐久性向上に向けた方法の検討、燃料極の酸化還元に伴う性能劣化とその強化方法を検討した。そして、これらの 2 つの成果を活用することが可能な最適なセルスタックを検討し、その結果として横縞形固体酸化物形燃料電池を選択し、設計・製作した。その横縞形 SOFC セルスタックの耐久性を理想的な電気炉内の環境で評価し、次いでシステムに搭載し、実運転環境下における耐久性と比較評価することで、横縞形固体酸化物形燃料電池の優れた耐久性を実証することを目的とした。以下に本論文の章別の概要を示す。

第一章「序論」では、本研究の背景として、燃料電池を取り囲む社会的要請や各種燃料電池の種類、研究開発状況、燃料電池の原理、課題および目的について述べる。

第二章「固体酸化物形燃料電池のクロム被毒抑制による耐久性向上」では、高クロム合金を用いた場合に共通の課題となる空気極のクロム被毒に対して、各種合金を用いた場合の空気極劣化と、高クロム合金への酸化物コーティングによるクロム被毒の抑制効果について述べる。

第三章「固体酸化物形燃料電池の酸化還元耐性強化による耐久性向上」では、起動停止や緊急停止時に生じる燃料極側の再酸化の影響に対して、一般的な燃料極支持形のセルと絶縁支持形のセルを比較検討し、絶縁支持形が及ぼす酸化還元耐性への効果について述べる。

第四章では「横縞形固体酸化物形燃料電池セルスタックによる耐久性検証」として、コーティングによるクロム被毒抑制と絶縁支持形による酸化還元耐性強化に関する検討を踏まえて、横縞形固体酸化物形燃料電池を設計・製作し、電気炉内での連続発電評価試験、酸化還元サイクル試験を実施し、その効果検証について述べる。

第五章では「横縞形セルスタックを搭載した燃料電池システムによる耐久性実証」として、実際に横縞形セルスタックを搭載したシステムを製作し、連続発電試験や酸化還元を伴う起動停止を実施し、その効果検証について述べる。

第六章「総括」では、本研究の結果を総括すると共に、残された課題と今後の研究の展望を述べる。

第二章 固体酸化物形燃料電池のクロム被毒抑制による耐久性向上

2.1 緒言

合金を使用する SOFC のセルスタックにおいてクロム被毒対策は重要な課題である。平板形のスタックでは、その影響は顕著であり性能低下を及ぼすことは前章で示した通りであるが、その他の種類のセルスタックにとっても重要な課題である。SOFC は 600°C 以上の高温雰囲気中で発電することから、少なくともスタックから発生した電気出力を外部に取り出す電流リードやセルスタックへガスを供給する配管などが必要となるため、無作為に合金を採用するとクロム被毒による性能低下を引き起こすことになる。更にシステムに搭載する際にはセルスタックを高温で保持するために必要となる断熱材とその構造を維持する金属容器が必要となる。たとえ、クロム被毒による性能低下が比較的短時間の耐久性評価試験では顕在化しなくとも、SOFC を市場導入させる場合には、10 年間の耐久性能として、9 万時間以上が求められる[53]ことから、クロムの蓄積による性能劣化は出来るだけ避けておくことが必要となる。

高温耐性を有する合金の種類としては、高クロム合金が用いられるのが一般的であるが、酸化皮膜(不動態皮膜)の種類によって図 2.1 に示すように幾つかの種類に分けることができる。通常の高クロム合金の酸化皮膜はクロミア(Cr_2O_3)で形成されるが、シリコンを含有する合金の場合にはシリカ(SiO_2)の酸化皮膜が形成され、アルミを含有する合金の場合にはアルミナ(Al_2O_3)の酸化皮膜が形成される。ここでクロミアの酸化皮膜が形成される(a),(b)においてはクロム被毒によるセル性能の低下が予想されるが、(c)のアルミナ皮膜が Cr_2O_3 を抑制するに十分な性能を保有しているかなど、セル性能への影響は検証されていない。ただし、 Al_2O_3 は Cr_2O_3 と比較して電気伝導性が乏しいことから、使用領域は限定される。また、詳細は後述するが、はじめに各種合金におけるクロム被毒への影響を検証し、その上で図 2.1 (d)に示すように、合金表面に酸化物をコーティングすることによるクロム被毒抑制効果を検証することを目的としている。

次にクロム被毒のメカニズムについて述べる。図 2.2 に示すように燃料電池セル近傍に置かれた高クロム合金の酸化皮膜であるクロミアは高温雰囲気下で大気中の水と酸素と反応し $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ としてガス化する。この $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ が空気極近傍へ拡散し、空気極の三相界面にて、酸素と同じように還元することで、 Cr_2O_3 が空気極と電解質の内部に蓄積すると報告[47]されている。したがって、クロム皮膜を形成する合金をそのまま使用することは性能低下への影響が大きいことから使用には適さない。したがって、原理的にもクロミア皮膜を形成しない他の合金を用いるか、高クロム合金の表面に酸化物をコーティングすることでクロムの蒸気圧を下げる方法が有効であると考えられる。

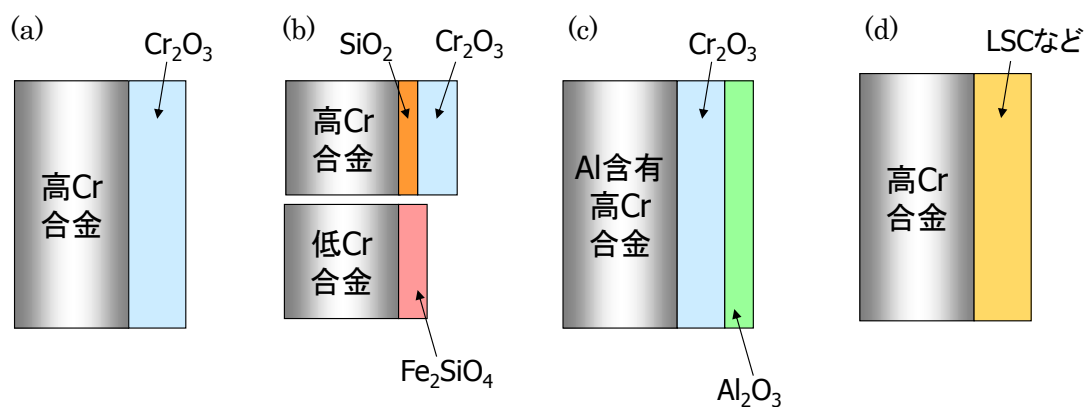


図 2.1 代表的なステンレス合金の不動態皮膜

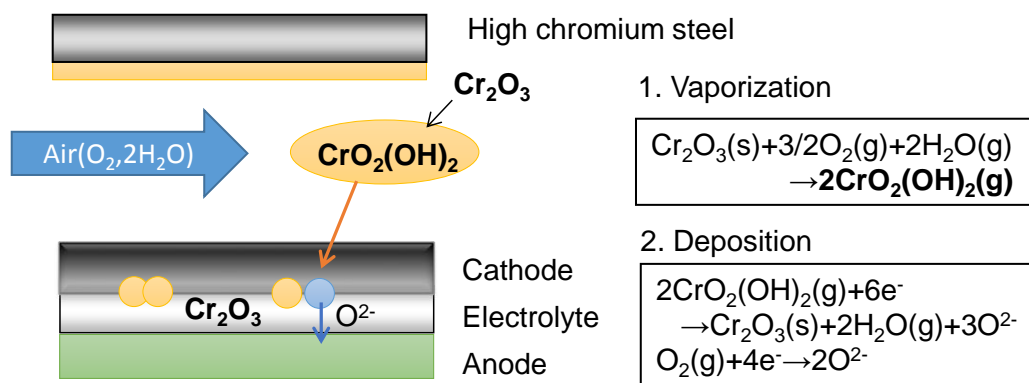


図 2.2 高クロム鋼による空気極のクロム被毒発生メカニズム

2.2 ハーフセルを用いた各種セパレータのクロム被毒へ与える影響把握

クロム被毒が SOFC セルへ与える影響を直接測定するには、システムと同様の条件を定量的に模擬して、SOFC セルを測定することが考えられるが、一方で、システムの運転条件によって発生するクロム発生量の把握やクロム蒸気の量をコントロールすることが困難であること、SOFC セルとして測定することは、燃料極側の影響など他の性能劣化要因を多く含むことも考えられる。そこで本研究では、空気極側のクロム被毒の影響を把握することを目的として、SOFC セルの空気極側の部分だけを抽出したハーフセル試験装置を用い、電気化学的反応を生じる空気極近傍に各種合金を設置し、過電圧を測定することで評価することとした。なお、合金表面に形成される酸化皮膜については予め X 線回折装置で測定し、ハーフセル試験による過電圧評価を実施した。ハーフセル試験後のサンプルは、電子線マイクロアナライザを用いてクロムの存在を分析するとともに、合金の表面の酸化皮膜は、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法を用いて元素分析を実施した。

2.2.1 ハーフセル試験装置とクロム被毒評価試験条件

合金のセパレータを起源とするクロム被毒を過電圧として経時的に測定するため、図 2.3 に示すハーフセル試験装置を用いた。ハーフセルは図 2.4 に示すように直径 2 cm、厚み 2 mm 程度のコイン型の YSZ ペレットを用いた。ペレットの外周には溝を作製し、0.3 mm の白金線を巻き付けることで参照電極を取り付けた。空気極の原料は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSM, 第一稀元素化学工業株式会社)を用い、スクリーン印刷機にてペレットの中心に印刷し、 1150°C にて 2 時間焼結し、作用電極を作製した。LSM と YSZ の組み合わせであるとクロム被毒が容易に発生することが報告[45,46]されている為、空気極の材料は LSM を今回の実験に用いた。次に、空気極と対称位置となる電解質の逆面に白金ペースト(株式会社徳力化学研究所)をスクリーン印刷し、 1000°C にて 2 時間焼成することで、対極を作製した。

ハーフセルの空気極となる LSM の上には作用極の電位測定用の白金メッシュを設置し、その上にセパレータを配置することで、空気極とインターコネクタの間には空気が流れる流路を形成した。セパレータの上には電流を流す白金板、絶縁用のアルミナ板を重ね一定の荷重で上部より押し当てる構造とした。また、空気の供給配管などは室温からハーフセルの作動温度までの全温度領域でアルミナ製の管やアルミナ製の治具を用いた。この評価装置を電気炉内に設置し、SOFC の作動温度と同じ 800°C に昇温させた。空気の供給量は 2 L/min とし、白金板を介してハーフセルの対極から作用極へ一定の電流を流し、電解質の周囲に取り付けた参照極と作用極の電位差を測定(Keithley 社製 DMM2700)することで、空気極の過電圧変化を評価した。ハーフセルには直流電源(北斗電工社製 HC-110)を用いて通電させ、電流密度は 0.3 A/cm^2 一定とした。ただし、過電圧の内訳を測定するため、一時

的に電流遮断(電流遮断法)させ、直流抵抗成分をオシロスコープ(横川電気製 DL1640)で測定した。なお、実際に試験をする前に、化学的安定性が高い材料の代表として(La,Sr)CrO₃をセパレータに用いる試験を実施し、クロム被毒の発生による電圧低下の有無を確認した。次いで、セパレータを Ni や合金材料に変えた後、ハーフセルの過電圧を測定した。試験に用いた合金は、SOFC セルと同等の熱膨張係数を有する汎用鋼である SUS430(日新製鋼株式会社)、SOFC 用に開発された特殊鋼の ZMG232(日立金属株式会社)、高温耐性が高い Inconel600(三菱マテリアル株式会社)、そのインコネルに含まれる主要元素である Ni(株式会社ニラコ)、酸化皮膜としてアルミナ皮膜を形成する NCA-1(日新製鋼株式会社)の 5 種類を用いた。これらの材料の組成比について表 2.1 にまとめた。

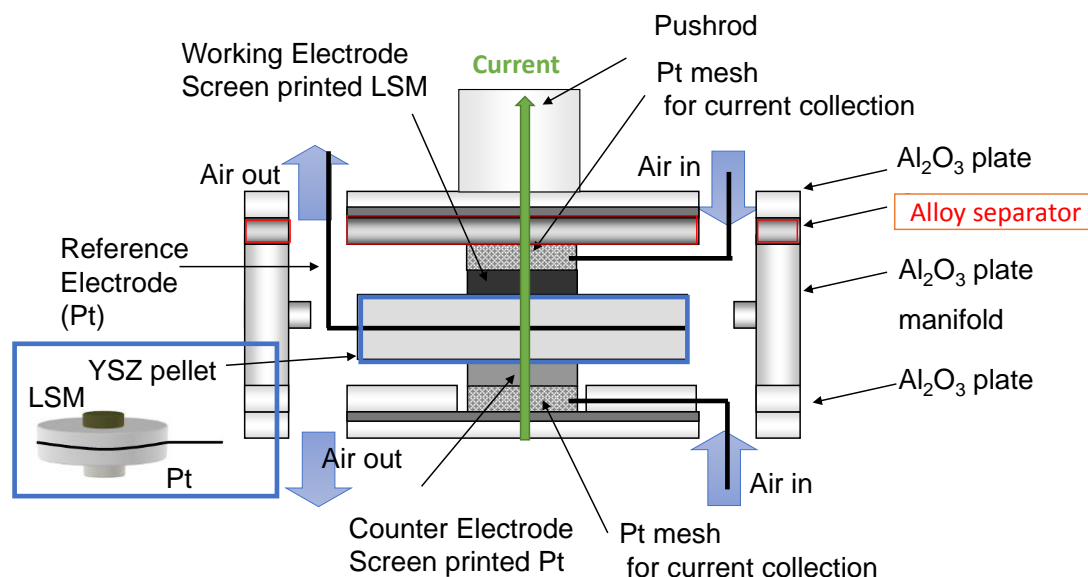


図 2.3 ハーフセル試験装置の断面イメージ図



図 2.4 8YSZ を用いたハーフセルの外観写真

表 2.1 ハーフセル試験に用いた合金セパレータサンプルの組成表

	Chemical Composition (wt%) of the various alloy samples											
	Cr	Fe	Ni	Mn	Si	C	P	S	Al	La	Zr	Cu
SUS430 Nisshin Steel Co., Ltd.	16.03	82.27	0.29	0.91	0.42	0.06	0.018	0.001	-	-	-	-
ZMG232 Hitachi Metals Co., Ltd.	22.00	76.48	0.26	0.48	0.36	0.02	-	-	0.14	0.04	0.22	-
NCA-1 Nisshin Steel Co., Ltd.	18.00	69.60	7.00	1.00	1.00	0.03	0.040	0.030	3.30	-	-	-
Inconel600 Mitsubishi Material Co., Ltd.	14.00	6.00	77.80	1.00	0.50	0.20	-	-	-	-	-	0.5
Ni The Nilaco Corporation	-	-	99.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-

2.2.2 ハーフセルおよび各種セパレータの分析評価手法

ハーフセル試験後の YSZ ハーフセルは中央で破断させ、その断面の空気極と電解質の界面部分を電子線マイクロアナライザ(Electron probe micro analyser : EPMA, Shimazu Co. Ltd., EPMA-870)にて分析し、クロムの存在を確認した。

ハーフセル試験後の合金サンプルについては、切断断面を走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法(Scanning Electron Microscope/ Energy dispersive X-ray spectroscopy: SEM/EDX, JEOL Ltd., EX-23000BU)を用いて断面観察し、合金表面に形成されている元素分析を実施した。

また、合金セパレータがハーフセルに与える影響を検討するため、ハーフセル試験を実施する前に、合金セパレータに形成される酸化皮膜を X 線回折装置(X-ray diffractometer: XRD, BRUKER AXS Inc. M21X)にて予め測定した。酸化皮膜は各種合金を 800°C、1000°C にてそれぞれ大気中で 2 時間熱処理することで作製した。

2.2.3 各種セパレータに形成される酸化皮膜の XRD 測定結果

セパレータとして使用する SUS430、ZMG232、Inconel600 の 3 種類の合金における熱処理前と熱処理後の XRD パターンを図 2.5－図 2.7 に示した。いずれのサンプルにおいても SOFC の作動温度付近の 800°C で 2 時間、熱処理を実施すると、熱処理前では確認できない微弱なピークが出現し、1000°C での熱処理により更にピークが大きく成長する結果が得られた。高温酸化によって出現した酸化皮膜に関連するピークは高クロム合金の不動態皮膜である Cr_2O_3 とともに、 MnCr_2O_4 に一致するピークも観察することができた。また、SOFC 用に開発されている ZMG232 は汎用鋼である SUS430 と異なり、微量の Al, Zr, La などが含まれているが、XRD 回折の結果からは、これらに関連する Al_2O_3 などの酸化皮膜は確認することが出来なかった。これらのデータから、いずれの合金においても、800°C で 2 時間程度の熱処理によって、少しずつではあるものの酸化皮膜が形成される条件であることが理解できた。したがって、ハーフセル試験の実験条件においても、これらの酸化皮膜が次第に形成される状況にあると言える。

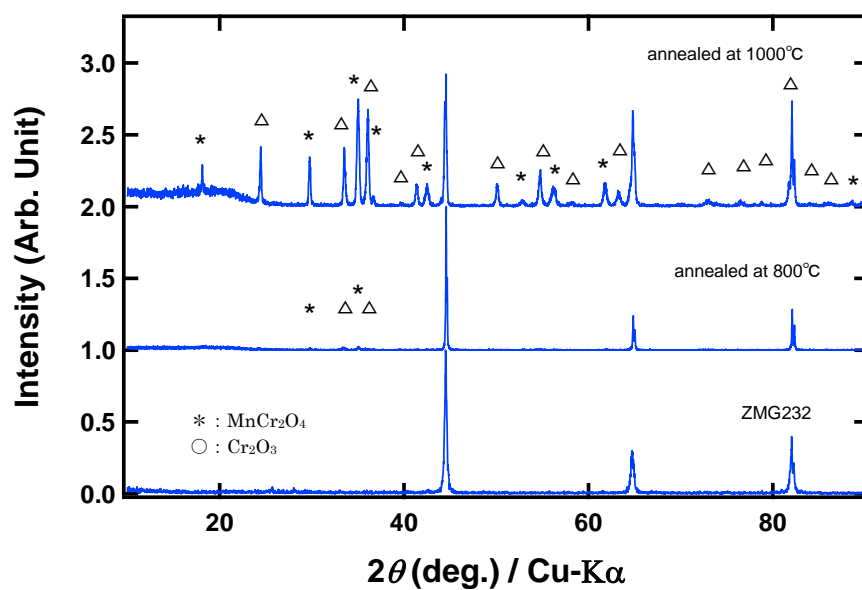


図 2.5 ZMG232 上に形成された酸化皮膜の X 線回折試験結果

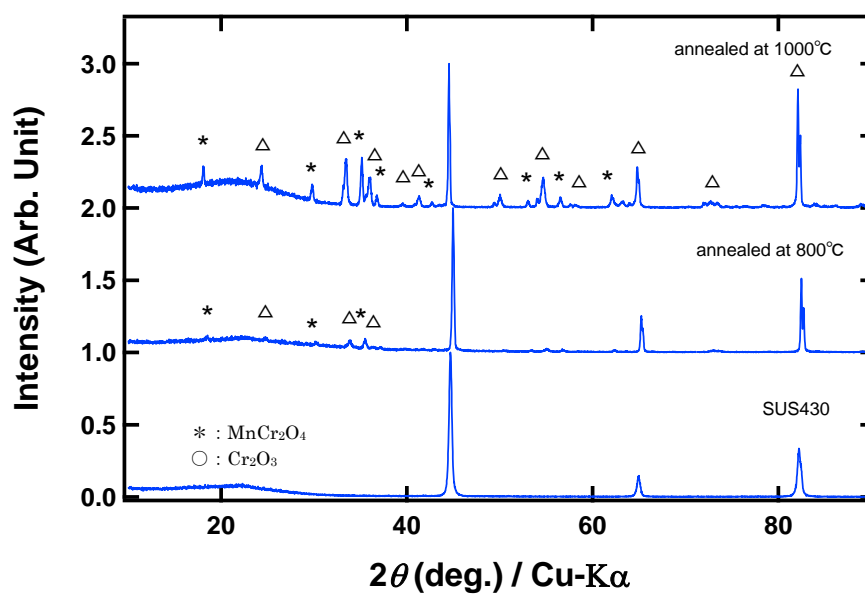


図 2.6 SUS430 上に形成された酸化皮膜の X 線回折試験結果

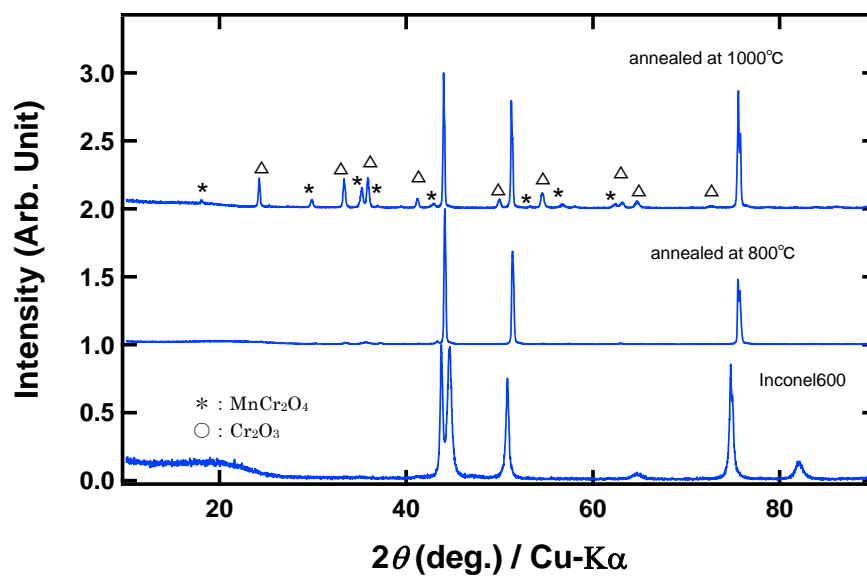


図 2.7 Inconel600 上に形成された酸化皮膜の X 線回折試験結果

2.2.4 合金存在下における過電圧測定結果及び考察

(La,Sr)CrO₃セパレータを含め6種類のセパレータを用いたハーフセル試験結果を図2.8に示した。いずれのサンプルでも電流掃引開始を0時間としてプロットした。(La,Sr)CrO₃の過電圧は、はじめの20時間から40時間程度は減少傾向にあるが、その後ほぼ一定値を示した。この結果は、今回用いたハーフセル試験装置において、(La,Sr)CrO₃は過電圧への影響はほぼ無いという事を示している。

次に5種類の合金を用いたハーフセルの試験を比べると劣化挙動が小さいものは、Ni、16Cr-3.3Alであり、それ以外のSUS430、ZMG232、Inconel600においては、その挙動に差はあるものの過電圧が著しく低下する結果が得られた。この結果からNiとNCA-1(16Cr-3.3Al)については空気極の過電圧への影響は少なく、SOFCに利用することが出来ることを示している。特に16Cr-3.3Alについては、Niと異なりフェライト系ステンレスで安価であるとともに、高クロム鋼にあってもアルミナ皮膜はクロム蒸気の発生を抑制する効果がある結果が得られた。16Cr-3.3Alの酸化皮膜はアルミナ皮膜であることからインターコネクタなどに利用することは不可能であるが、ガス供給用の配管やセルスタック近傍の構造材料として活用することができる。Niに関しても同様であるが、価格面で

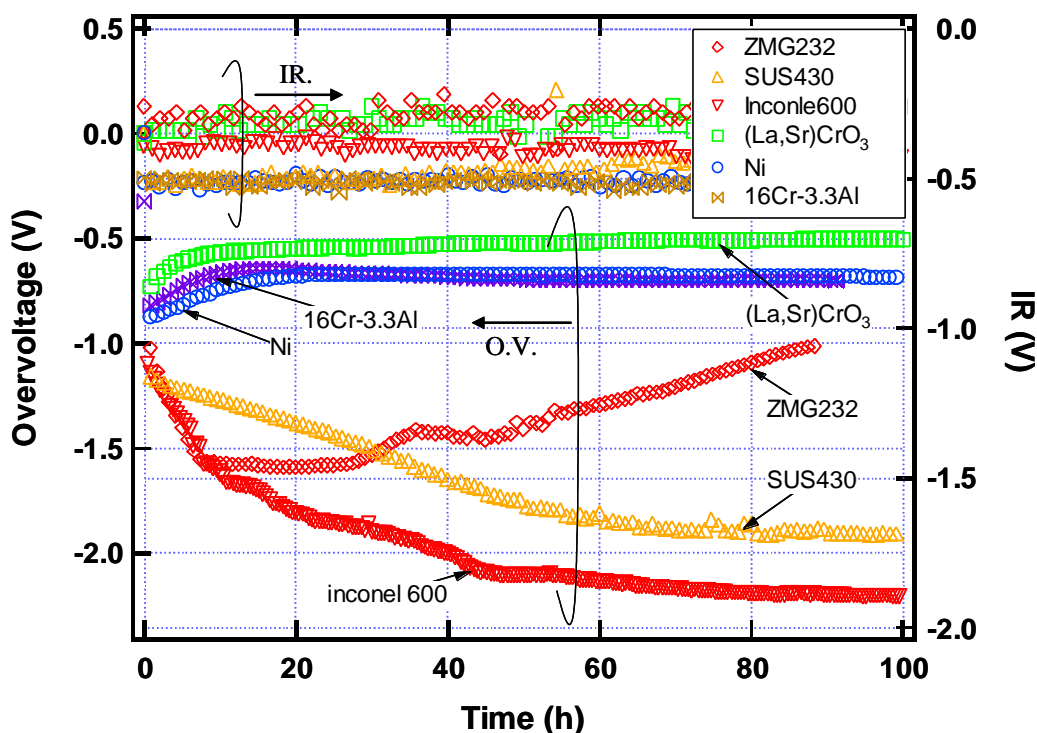


図 2.8 各種セパレータを用いた過電圧測定結果

16Cr-3.3Al に劣るものの、ワイヤー線など各種形状で販売されていることから SOFC セルスタックを作製する際や実験系の組み上げでワイヤー固定などが必要な場合には一般的な高クロム合金を用いることを避け、Ni 線を用いることで、クロム被毒の影響を排除することができる事が分かった。一方、SUS430、Inconel600、ZMG232 の過電圧は電流掃引初期から過電圧が急激に増加する結果が得られた。この結果は合金に形成した酸化皮膜からのクロムの放出により、過電圧が影響を受けているためと考えられる。

次にリファレンスとなる(La,Sr)CrO₃セパレータ、SUS430、ZMG232、Inconel600 の4種類のセパレータを用いたハーフセルの断面 EPMA 試験結果を図 2.9 に示す。この結果から、(La,Sr)CrO₃を用いた試験を実施したハーフセルの断面観察ではクロムを観察することが出来なかった。一方でその他の合金を用いて実施したハーフセルの断面観察では、空気極と電解質の界面にクロムが蓄積している結果を得ることができた。

次に試験後の合金セパレータの断面 SEM/EDX の観察結果を示す。図 2.10 に示すように SUS430 では XRD 回折で得られた結果と同様に合金表面に Mn と Cr の濃縮を確認することができる。図 2.11 に示すように ZMG232 においては Mn、Cr の濃縮に加えて、表面には一部 Si の濃縮と、金属内部には Al の濃縮が点在している違いが確認することができた。図 2.12 に示すように Ni 基合金である Inconel600 の場合は、最表面には Cr の濃縮のみが確認できた。

これらの結果を考えあわせることにより、以下の知見が得られる。

- ・ Ni 製セパレータを用いた過電圧試験の結果から、Ni は空気極の劣化要因ではない。
- ・ Ni が空気極過電圧への影響を与えないこと、Inconel600 の試験後の表面酸化物が Cr₂O₃ であること、EPMA から空気極と電解質界面に Cr の蓄積が観察されることから、クロムは空気極の過電圧増加の最も大きな要因である。
- ・ SUS430 は Inconel600 と同様にクロム皮膜を形成し、空気極の過電圧増加要因となる。Inconel600 と異なる点は MnCr₂O₄ の酸化皮膜が形成される点にある。SUS430 の過電圧の増加傾向は Inconel600 よりも小さいことから、MnCr₂O₄ の酸化皮膜がクロム被毒を抑制している可能性を示している。
- ・ 16Cr-3.3Al 合金はクロムを含有しているが、空気極の劣化を引き起こさない合金である。これは 16Cr-3.3Al 合金はアルミナの酸化皮膜を形成し、アルミナがクロムのガス化を抑制することができるためと考えられる。
- ・ ZMG232 の試験開始から 10 時間程度は Inconel600 と同様の過電圧増加傾向を示したが、その後過電圧が回復していく傾向を示した。この理由として ZMG232 の内部には他の合金とは異なり、アルミナが部分的に合成されていることから、部分的に表面に形成されたアルミナ皮膜がクロム被毒の抑制に一部貢献しているものと推定される。この推定を補強するために、ZMG232 を用いたハーフセル試験を再度実施し、23 時間の時点で試験を終了させ、セパレータの断面の SEM/EDX を測定した結果を図 2.13 に示す。この断面から分か

るように短時間では ZMG232 内部には Al などの凝集は観察されないことから、ZMG232 における過電圧の回復は Al の影響を受けていると考えられる。

このような一連の結果から、化学的安定性が高い(La,Sr)CrO₃ や Ni 金属、Al₂O₃ 皮膜を形成する合金であれば、空気極の劣化に影響を与えることなく、SOFC の耐久性向上に貢献することができる。ただし、電気伝導性を求められる金属セパレータや電流リード線として用いるためには、いずれの材料であってもクロム被毒の影響を受ける可能性があると言える。したがって、次項では、SUS430 や ZMG232 に酸化物をコーティングすることで、クロム被毒抑制と電気伝導性を両立させることを試みた。

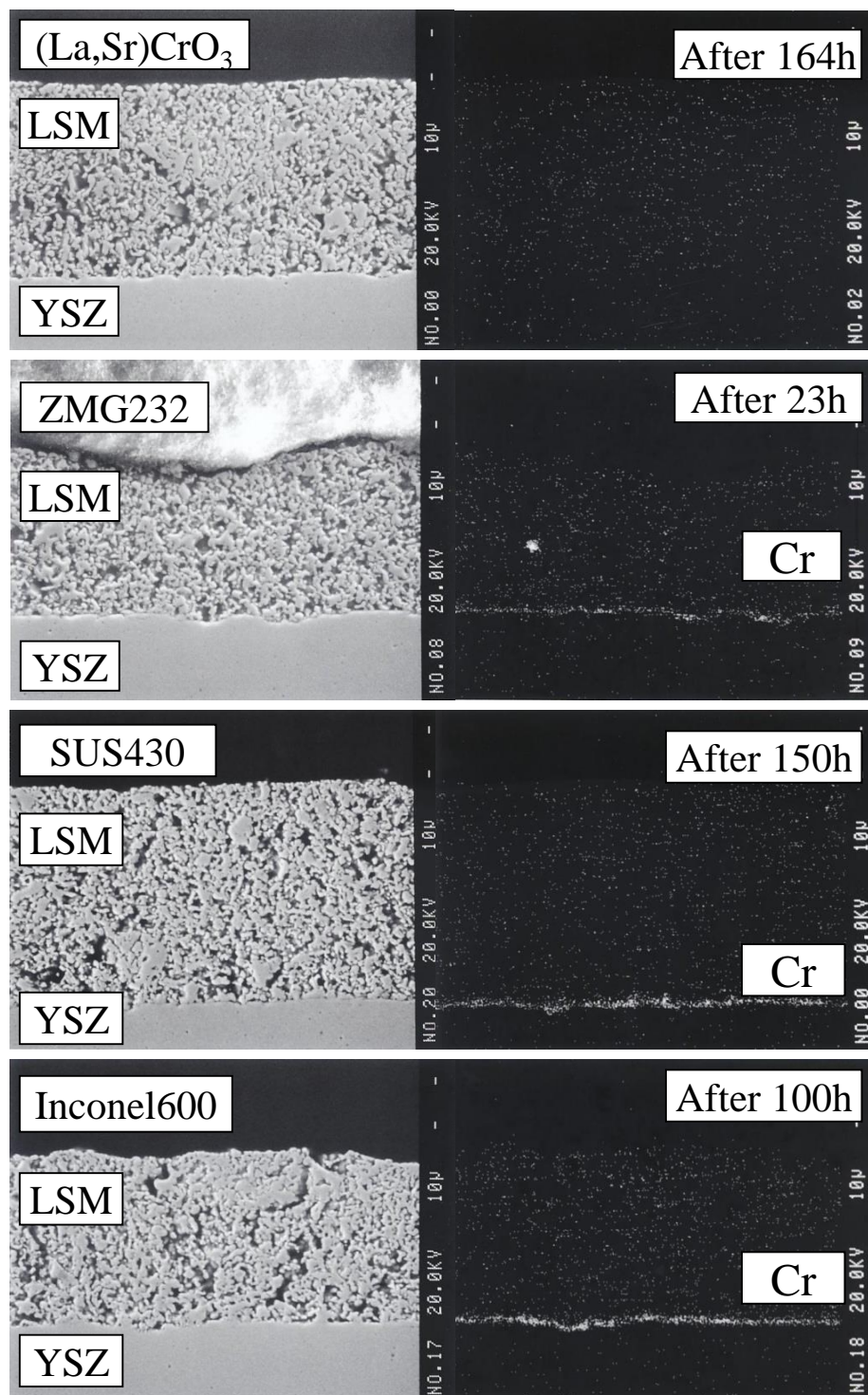


図 2.9 YSZ/LSM 界面の SEM/EPMA イメージ

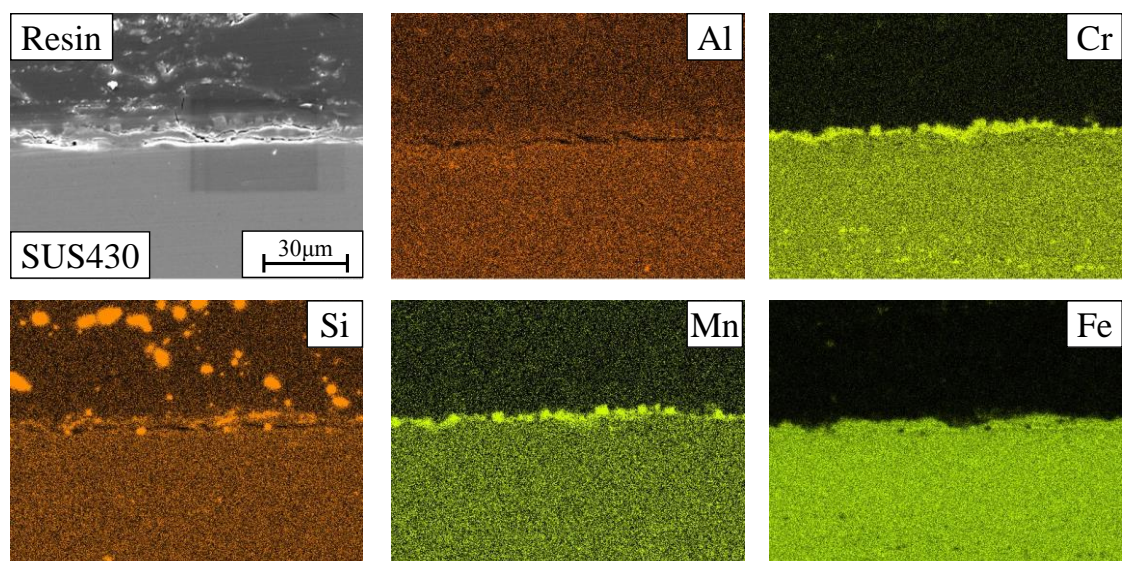


図 2.10 SUS430 合金上の酸化皮膜 耐久：150h

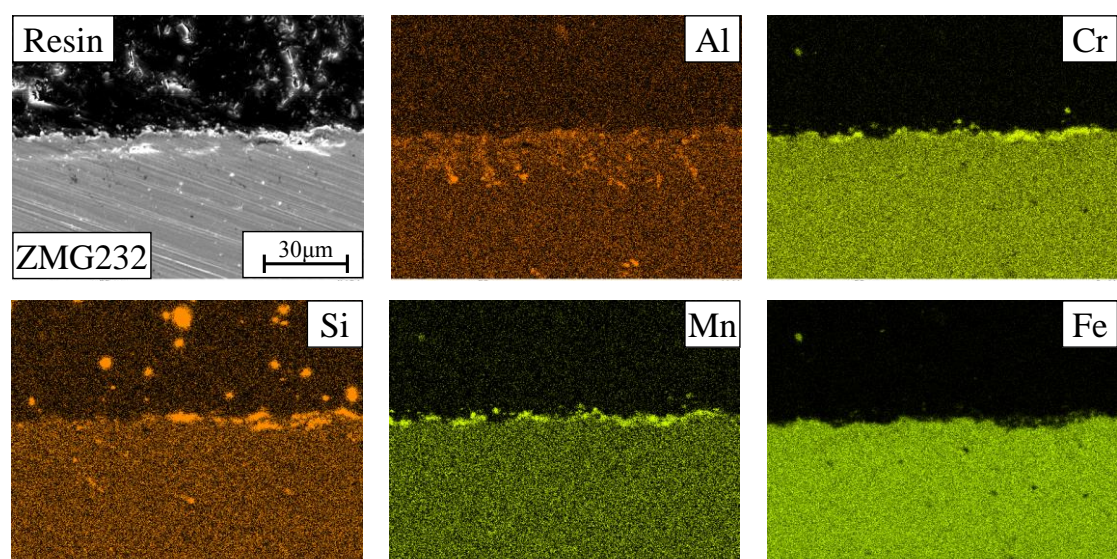


図 2.11 ZMG232 合金上の酸化皮膜 耐久：90h

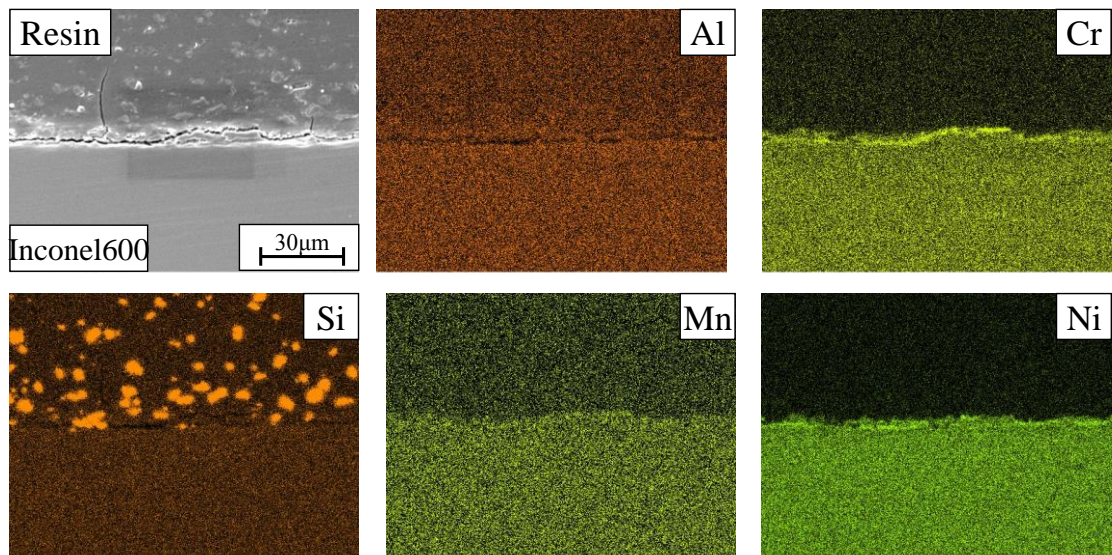


図 2.12 Inconel600 合金上の酸化皮膜 耐久：100h

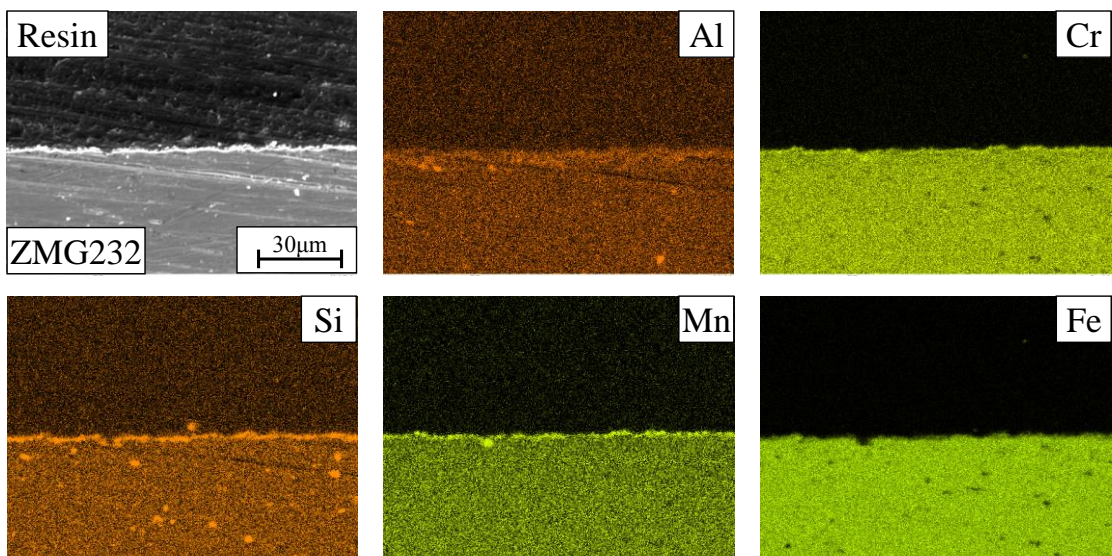


図 2.13 ZMG232 合金上の酸化皮膜 耐久：23h

2.3 酸化物コーティングによるクロム被毒抑制効果の把握

空気極の過電圧増加を防止するためには、クロム蒸気を抑制することが重要となる。前項で示したとおり、クロムを含有しない合金やアルミナの皮膜が形成される合金を用いることで過電圧増加を抑制することが可能である。しかし、SOFC の場合には先にも述べたように例えば電流を取り出すリード線などが必要となる。このリード線に求められる仕様としては、電気抵抗率が低いこと、燃料電池セルとの熱膨張係数が近いこと、そしてクロムを発生しないことが求められる。一般的にフェライト系の合金であれば他のオーステナイト系などの合金よりも熱膨張係数が近く、良好な電気抵抗率が期待できるが、クロムを発生しない工夫が必要となる。アルミナが含有される場合には、クロム被毒は解決できるものの、この電気抵抗率の側面でトレードオフが発生する。そこで、本項目では一般的な汎用鋼である SUS430 と ZMG232 に酸化物をコーティングすることで、クロム被毒抑制を試みた。

コーティングしたセパレータは前項と同じくハーフセル試験装置によりクロム被毒の抑制効果を検証し、EPMA にて空気極と電解質界面のクロム元素の蓄積状況、XRD、SEM/EDX によるコーティング表面および合金断面の分析を実施した。

2.3.1 合金セパレータへの酸化物コーティング手法

ZMG232 合金に各種酸化物をコーティングしたセパレータをハーフセル試験装置に搭載することで空気極の過電圧を測定し、クロム被毒抑制効果を検証した。初めに簡便なコーティング手法であるスピncコート法により酸化膜を作製し、その効果を検証した。その後、効果的な膜に対して、電子線物理蒸着装置(Electron beam physical vapor deposition: EBPVD)を用いて緻密な膜を合成し、さらにそのクロム抑制効果を確認した。

スピncコーティングする酸化物材料は、燃料電池のセルに含まれる原料や先の結果で得られた Al を含有する材料をベースに、YSZ、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ 、 Y_2O_3 、 LaAlO_3 、 La_2O_3 の 5 種類(Symmetrix Crop.)を実験対象とした。合金は表面を鏡面研磨し、エタノール、アセトンにて超音波洗浄した後に、図 2.14 に示すスピncコート装置に設置し、1000 rpm にて合金セパレータ上に塗布膜を形成した。塗布後は 100°C で 2 時間乾燥させた後、再度塗布を試み、計 3 回繰り返した。その後、電気炉にて 900°C、10 時間、大気中で熱処理を施し、コーティングサンプルを得た。ハーフセルの測定条件は先と同様の条件とした。

EBPVD は真空雰囲気中に設置したセラミックターゲットに電子線を照射し、セラミックスを蒸発させて基板上にコーティングする真空蒸着装置であり、その概観写真と概略図を図 2.15 に示した。セラミックターゲットは $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (株式会社豊島製作所製)を用い、基板温度を 300°C に設定し、電子線は加速電圧 6 kV、エミッション電流 300 mA とし、10

$\text{\AA}/\text{s}$ の成膜速度で蒸着した。膜厚は $0.3\ \mu\text{m}$ と $0.6\ \mu\text{m}$ の 2 種類とした。スピncコートおよび EBPVD にて作製したサンプルの一覧を表 2.2 および表 2.3 に示した。



図 2.14 スピncコート装置概観写真



Coating conditions
 Heating temperature : 573 K
 Accelerating voltage: 6 kV 300 mA
 Evaporation rate : $10\ \text{\AA}/\text{s}$

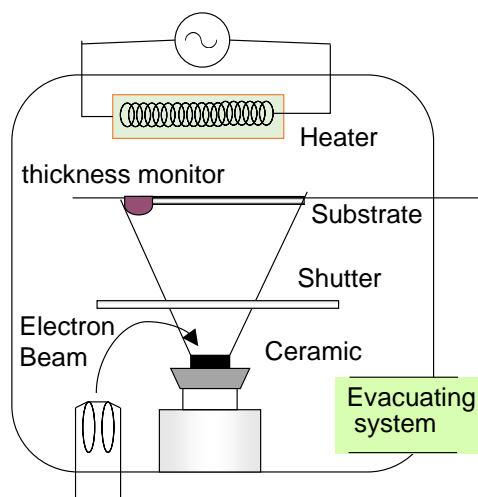


図 2.15 EBPVD 装置概観写真および原理イメージ図

表 2.2 スピンコートによるコーティングサンプル一覧

Substrate	Coating material	Thickness(μm)	Coating method
ZMG232	Y_2O_3	~ 2	Spin coating
ZMG232	La_2O_3	~ 2	Spin coating
ZMG232	Zn_2O_3	~ 2	Spin coating
ZMG232	LaAlO_3	~ 2	Spin coating
ZMG232	$(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$	~ 2	Spin coating

表 2.3 EBPVD によるコーティングサンプル一覧

Substrate	Coating material	Thickness (μm)	Coating method
ZMG232	$(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$	~ 0.3	EBPVD
ZMG232	$(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$	~ 0.6	EBPVD
SUS430	$(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$	~ 0.3	EBPVD
SUS430	$(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$	~ 0.6	EBPVD

2.3.2 スピンコートによる各種酸化物コート膜の過電圧へ与える影響

スピンコーティングを施した ZMG232 で作製したセパレータを用いてハーフセル試験を実施した過電圧測定結果を図 2.16 に示した。温度は 800°C で電流の掃引開始を 0 時間として過電圧をプロットしている。ここで特徴的なのは、電流掃引時から過電圧が増加するサンプルと減少するサンプルに分かれている点にある。過電圧が増加した Y_2O_3 、 LaAlO_3 、 La_2O_3 によるコーティングサンプルにおいては過電圧の低下を抑制できない結果が得られた。ノンコートの ZMG232 サンプルと比較して、 Y_2O_3 は若干過電圧が抑制されているものの、他のサンプルではノンコートよりも過電圧が増加する結果が得られた。なお、今回は検証していないが、電流掃引開始時点より急激に過電圧が高くなる LaAlO_3 や La_2O_3 においては、単なるクロム被毒だけでは説明できない内部抵抗増加傾向を示していることから、他の劣化モードが存在することを示唆しているとも考えられる。

一方、YSZ、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ をコーティングしたサンプルでは、 $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ とほぼ同等の過電圧挙動を示しており、クロム被毒による過電圧増加を抑制している良好な結果が得られた。YSZ は電解質材料であり、電子伝導性を保有していないため電流リードなどには活用は困難であるが、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ は比較的高い電気伝導率を有することから、セパレータの空気極側や電流リード線などへのコーティング材料としても有効と考えられる。

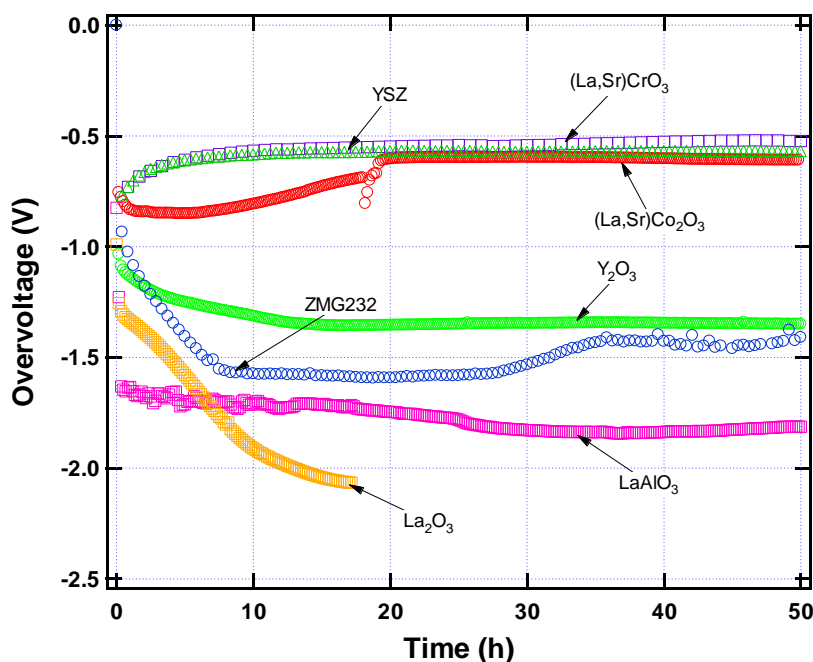


図 2.16 各種酸化物コーティングした ZMG232 を用いたハーフセルの過電圧測定結果

2.3.3 EBPVD により作製した(La,Sr)CoO₃ コート膜の過電圧へ与える影響

はじめに EBPVD により(La,Sr)CoO₃ をコーティングした ZMG232、SUS430 基板を SOFC の作動環境となる 800°C で 2 時間、大気中にて熱処理した。その後、ZMG232、SUS430 基板上に塗布された(La,Sr)CoO₃ が結晶性を有しているか確認するため、X 線回折スペクトルを測定した。その結果を図 2.17、図 2.18 に示した。

いずれの基板でも酸化物コートの有無に関わらず顕著なピークが確認できるが、これはフェライト系に所以の Fe-Cr 母材のピークである。したがって、これら以外のピークとして、ノンコートサンプルでは Cr₂O₃、MnCr₂O₄ に相当するピークが多数検出された。一方、コーティングサンプルでは(La,Sr)CoO₃ に相当するピークと、MnCr₂O₄ に相当するピークが確認され、Cr₂O₃ に起因するピークは観察されなかった。

これらの結果からいずれの基板においても高温酸化により Cr₂O₃ の酸化皮膜が形成されることが分かった。また、EBPVD において(La,Sr)CoO₃ 膜を蒸着することが可能であること、更に熱処理を施しても、X 線の浸透深さの範囲では Cr₂O₃ は観測できない結果であり、コーティング膜によってクロム被毒を抑制できる可能性を示している。

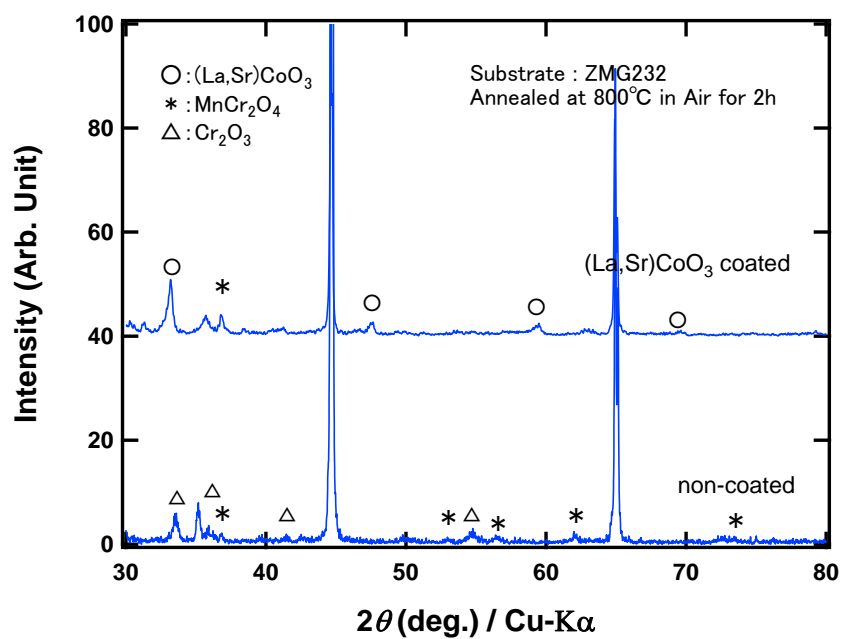


図 2.17 (La,Sr)CoO₃ コートした ZMG232 基板の X 線回折試験結果

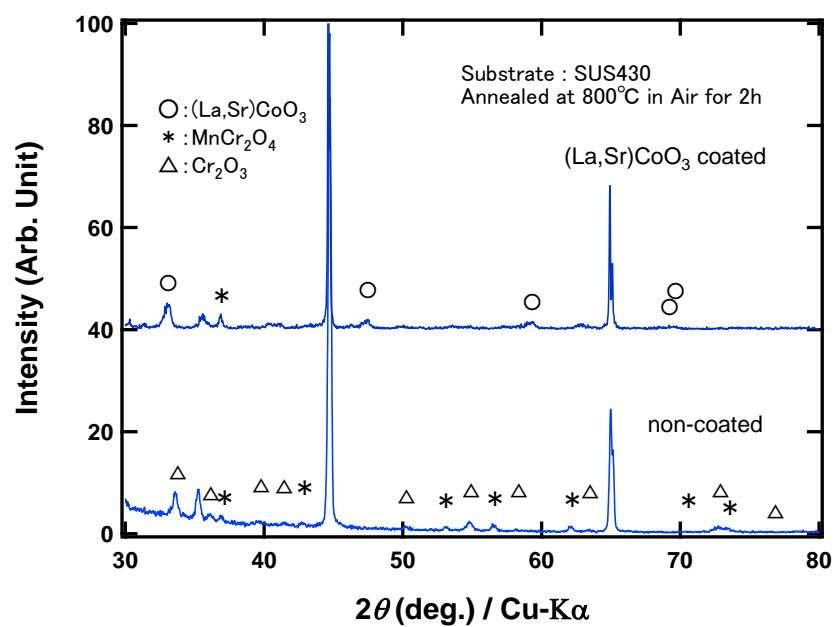


図 2.18 (La,Sr)CoO₃ コートした SUS430 基板の X 線回折試験結果

次に ZMG232、SUS430 基板上に 2 種類の膜厚の $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ コーティングしたセパレータを用いたハーフセル試験結果を図 2.19、図 2.20 に示した。ZMG232、SUS430 のいずれの基板においてもコーティングすることによって、初期の急激な過電圧の増加を抑制することが出来ており、スピコートで得られた結果の再現性が得られている。

しかし、ZMG232 に $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $0.6\ \mu\text{m}$ の $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ をコーティングした場合、初期の電流掃引から 80 時間程度は膜厚による効果の違いは得られなかった。しかし、80 時間以降において、ノンコーティングサンプルで確認された挙動と同じく、過電圧が減少する傾向を確認することができた。この理由はノンコートサンプルと同様に ZMG232 内部の Al 成分がアルミナとして酸化皮膜を形成し、その影響が現れている可能性がある。一方、試験後の $0.6\ \mu\text{m}$ 厚のコーティング膜において、同様の結果が見られない理由には、コーティング表面にクラックを確認することが出来ていたことから、このクラックを通じて微少のクロム被毒が発生したと推定できる。後述の EPMA や SEM/EDX の観察結果にて詳細を述べるが、ごく僅かであるがコーティングした ZMG232 では電解質と空気極界面にクロムの濃縮が見られている。また、このクラックの理由としては、ZMG232 に含有される Si や Al が酸化皮膜を形成し、その熱膨張係数の違いにより、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ の厚膜が耐えられず、一部剥離やクラックが入るなどの現象が発生したと推定している。

SUS430 にコーティングしたサンプルにおける過電圧の増加傾向は膜厚の増加に伴い減少する結果が得られた。更に $0.6\ \mu\text{m}$ の膜厚においては、測定開始から 20 時間程度はほぼ $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ と同様の過電圧挙動を示した。20 時間経過後から次第に過電圧の増加傾向が僅かに見られるもののほぼ一定の過電圧挙動を示す結果が得られた。これらの結果から、SUS430 に $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ を $0.6\ \mu\text{m}$ 以上コーティングすることでクロム被毒を抑制する効果が得られると言える。

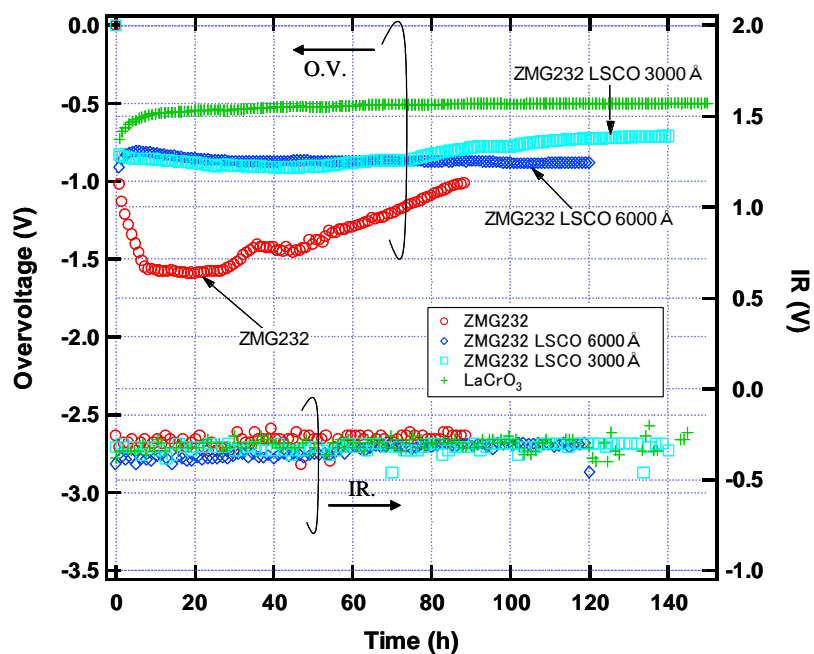


図 2.19 (La,Sr)CoO₃ コーティングした ZMG232 セパレータを用いた過電圧測定結果

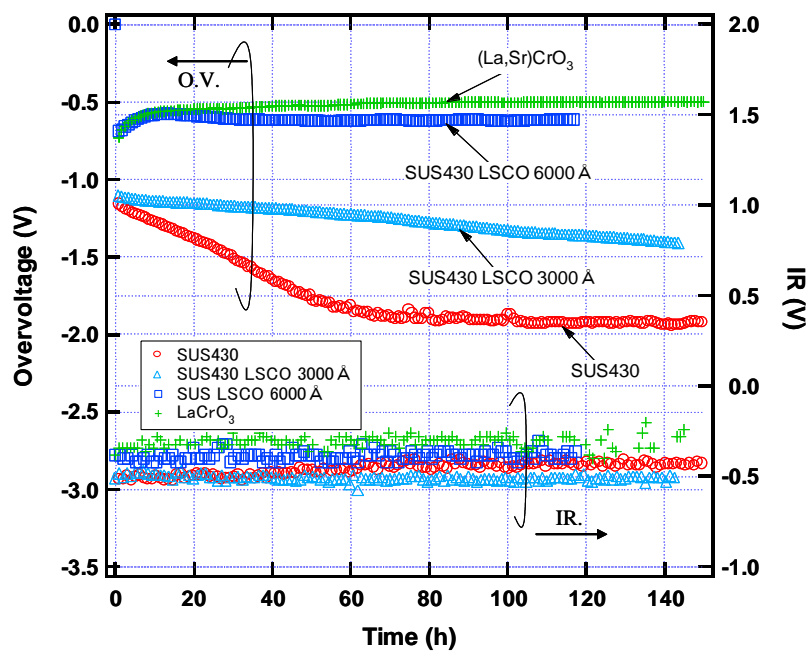


図 2.20 (La,Sr)CoO₃ コーティングした SUS430 セパレータを用いた過電圧測定結果

(La,Sr)CoO₃ コーティングした ZMG232 および SUS430 セパレータを用いたハーフセル試験後の電解質と空気極界面の EPMA 測定の結果を図 2.21 に示した。この結果から、コーティングを施していないサンプルの電解質と空気極界面には明確なクロムの蓄積を確認できることに対して、コーティングサンプルでは明らかな濃縮は確認することが出来なかった。この結果は過電圧の測定結果から得られたコーティングによりクロム被毒を抑制することができる結果と一致する。また、ZMG232 基板を用いたコーティングによる EPMA 結果は微量のクロム蓄積も確認できる。これについても、先に述べたようにコーティング膜が一部剥離またはクラックが発生したため、コーティング効果が十分得られず、若干のクロム被毒を引き起こしたものと考えられる結果と一致する。

次にコーティングを施した ZMG232、SUS430 セパレータの断面 SEM/EDX 観察結果を図 2.22、図 2.23 に示した。ZMG232、SUS430 いずれのセパレータでも膜表面にはノンコートの実験結果と比較して、最表面にクロムの濃縮が見られない点が最も異なる。この結果から (La,Sr)CoO₃ コーティングはクロムが最表面に生成されることを抑制していると考えられる。また、XRD で確認できた Mn が表面を覆う形態を示している。さらに、ZMG232 の場合は SUS430 と異なり、Si や Al の濃縮層が形成されている。これらの現象は、ノンコートの ZMG232 でも確認されており、この膜の効果により過電圧が回復傾向を示したと推定できる。一方、Si や Al の酸化皮膜が形成されることにより膜表面の組成が SUS430 と異なることから、(La,Sr)CoO₃ コーティング膜にクラックや剥離を発生させる要因になっていると推定することができる。

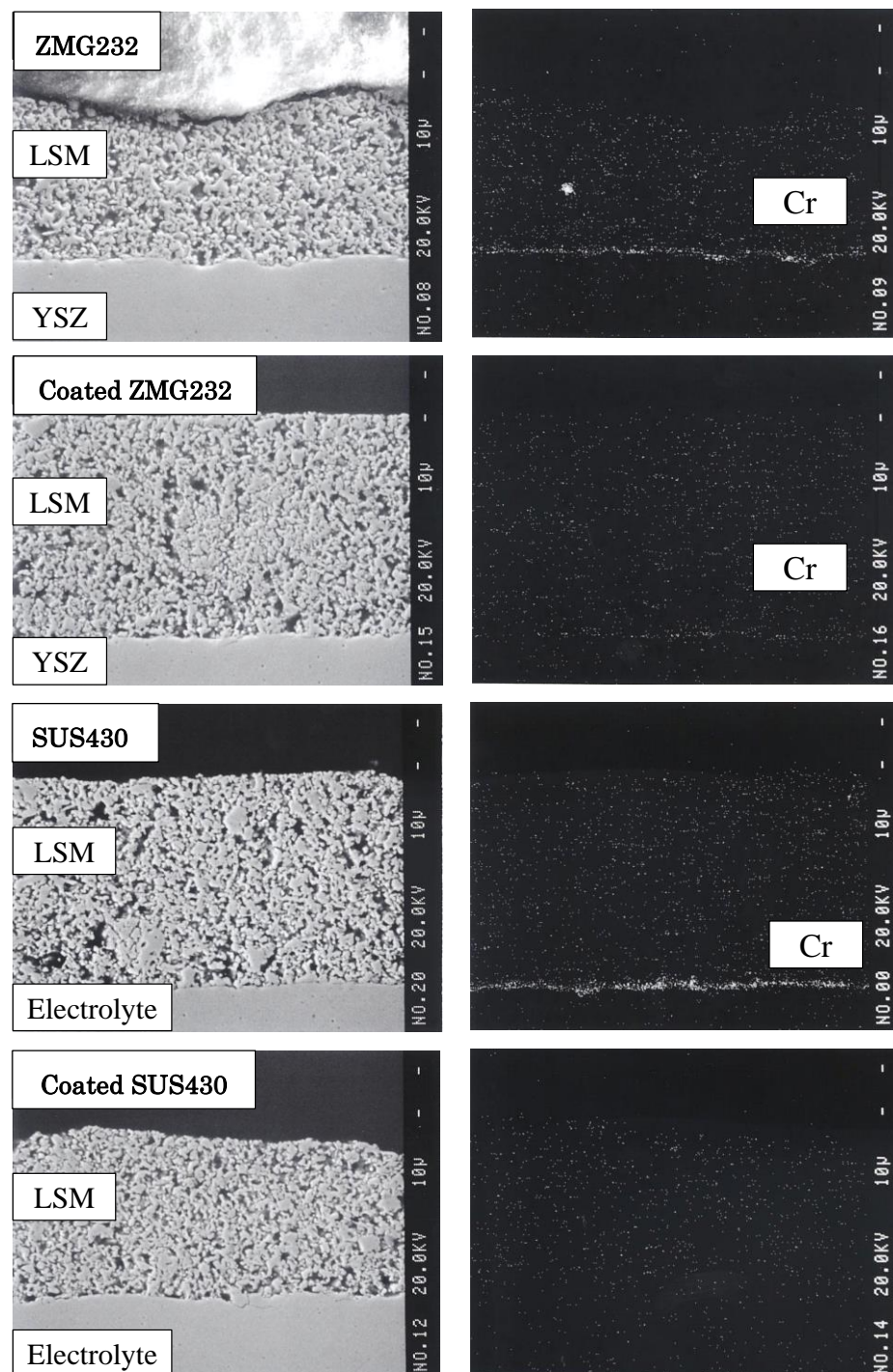


図 2.21 ZMG232 および SUS430 に(La,Sr)CoO₃ コーティングしたセパレータを用いた
ハーフセルの空気極/電解質界面の EPMA 測定結果

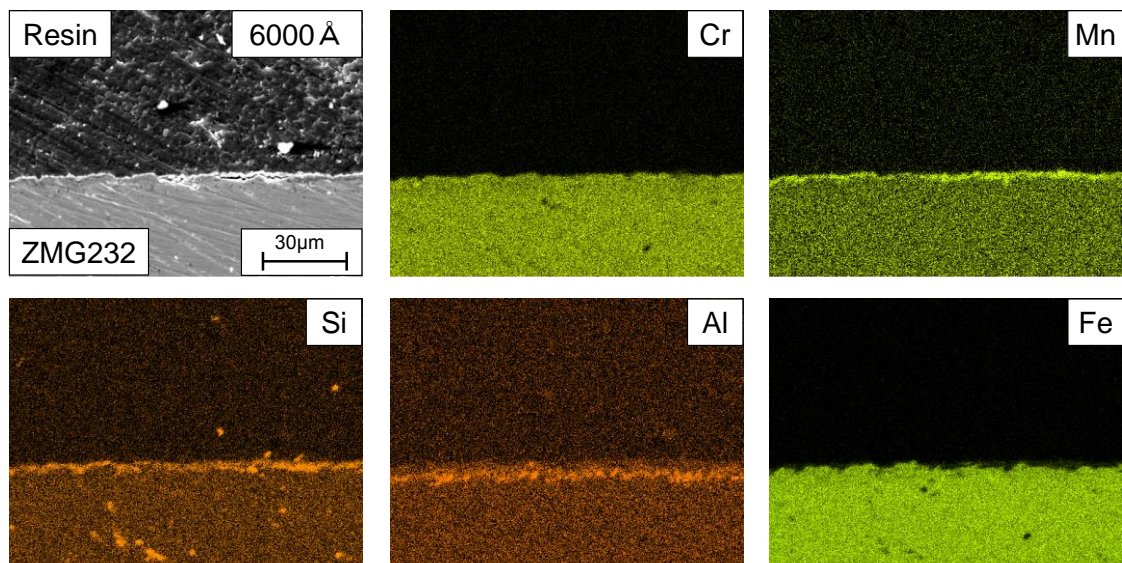


図 2.22 ZMG232 に(La,Sr)CoO₃ をコーティングしたセパレータの
試験後の断面観察結果

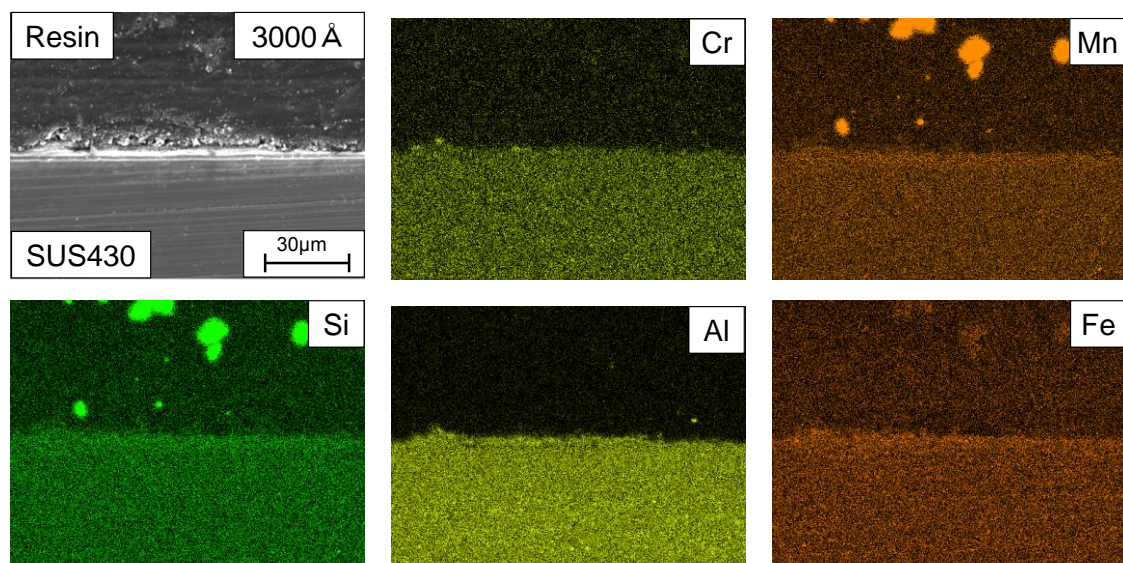


図 2.23 SUS430 に(La,Sr)CoO₃ をコーティングしたセパレータの
試験後の断面観察結果

一般的にクロムによる空気極劣化は、図 2.24(左)に示すように、ステンレス鋼上に生成した酸化皮膜であるクロミアが供給大気中の酸素と水蒸気成分と反応し、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ を生じる。燃料電池の三相界面での反応は、通常では O_2 だけであるが、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ が存在する際には酸化され、 Cr_2O_3 が三相界面に蓄積することになる。一方、ステンレス皮膜上に例えば $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ がコーティングされている場合には、図 2.24(右)に示すように、ステンレスで発生したクロムは $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ がトラップし、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ の発生を抑制するため、コーティングによってクロム被毒が抑制されていると考えられる。

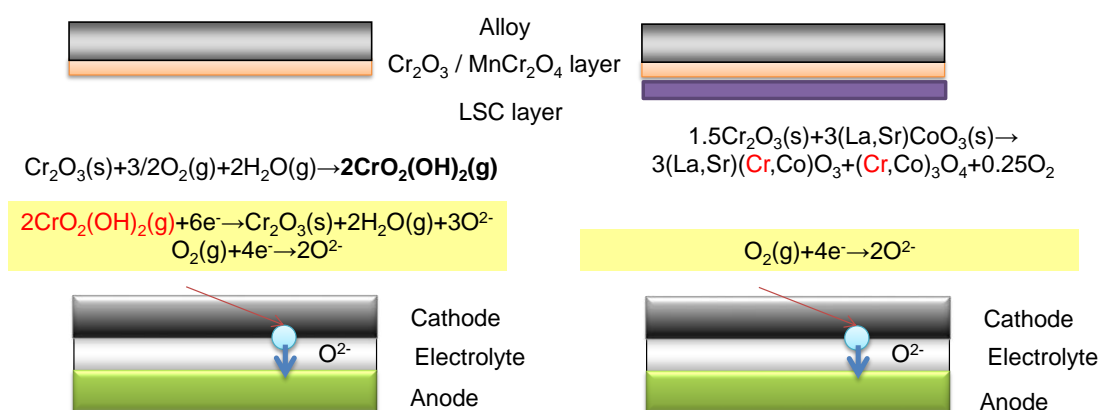


図 2.24 クロム被毒の発生メカニズム(左)と酸化物コーティングの効果(右)のイメージ図

2.4 結言

固体酸化物形燃料電池の耐久性に重要な影響を及ぼす因子であるクロム被毒に着目し、ハーフセルによる各種セパレータが空気極へ与える影響を把握するとともに、クロム含有合金へのコーティングによるクロム被毒抑制効果を検証し、以下の結論を得た。

- (1) 汎用鋼である SUS430、SOFC 用に開発された ZMG232、耐熱合金として利用されるニッケル基合金である Inconel600 において、空気極の過電圧増加を確認した。
- (2) 空気極の過電圧増加が確認されたハーフセルにおいて、電解質と空気極界面ではクロムの濃縮が発生していることから、過電圧増加要因はクロム被毒であると考えられる。
- (3) アルミを 3.3%含有した高クロム合金である NCA-1 は、アルミナの不動態皮膜を形成し、クロム被毒を抑制するため過電圧の増加は発生しない。また純 Ni においても、過電圧の増加は認められない。
- (4) クロミア皮膜が形成される ZMG232 において、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ や YSZ をコーティングすることでクロム被毒が抑制できることを示した。
- (5) 電気伝導性を求める場合には、SUS430 に 0.6 μm 程度の $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ をコーティングすることにより、高いクロム被毒抑制効果が得られることを示した。

以上より、SOFC セルスタックの構成や使用環境を考え、適切な合金材料を目的に応じて使用することで、クロム被毒による空気極の劣化を抑制可能であることを示した。具体的には、電気伝導性を必要としない箇所において、アルミナ皮膜が生成される NCA-1 といった金属種を用いることで、クロム被毒を抑制することが可能となる。また、電流の取出しやセパレータに関しては、ニッケル金属でも有効であるが、酸化耐性の観点、セルスタックとの熱膨張係数の整合性の観点からすると、ZMG232 や SUS430 などの材料をコーティングして用いることで、クロム被毒の影響を減少させることができる知見が得られた。

第三章 固体酸化物形燃料電池の酸化還元耐性強化による耐久性向上

3.1 緒言

SOFC セルは、発電環境下で空気極は酸化雰囲気となり、燃料極は還元雰囲気となる。空気極の原料は主として $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ 、燃料極は主に NiO と YSZ の混合物から構成されるが、発電環境下では燃料極の NiO が還元しサーメット化する。ここで、SOFC システムの作動モードを考えると、長期間使用しない場合やメンテナンスなどの際には起動停止が発生する。更に、緊急時の場合には、安全を優先してシステムへの影響を考慮することなくガスを遮断する場合もある。このような時、システムとして高圧の窒素ガスなどのパージガスを保有していれば電力喪失時でも燃料極を酸化させないようにパージガスを流すことができる。しかし、家庭用や業務用 SOFC システムの場合には、このような設備を保有するのはコストや設置場所を考えると現実的ではない。つまり、起動停止や緊急時にはセルスタックの燃料極側は燃料ではなく、空気が混入する事態を想定しておく必要がある。セルスタックの温度が高い場合には燃料極の Ni が再酸化されるため、再度発電する場合には再び還元する必要がある。燃料極は一般的に酸化により膨張、還元により収縮をする[54,55]ことから、燃料極支持形 SOFC の場合には、燃料極の酸化時の膨張に追従ができず電解質が破壊されることが報告[56]されている。一方、電解質支持形の場合には、再酸化をしても電解質の破壊は発生しない[51,52]。これは燃料極支持の場合、燃料極が一定の厚みを有し、体積変化が大きいのに対し、電解質支持の場合には、燃料極厚みは燃料極支持よりも薄く構成することができ、体積変化が小さい。また、例えば応力が電解質にかかっても、厚みのある電解質は強度が高い。この結果、燃料極の再酸化により発生する電解質への引っ張り応力を電解質が許容することができるため、破壊には至らない。このような観点からすると、電解質や燃料極の支持の方法や膜厚などを最適に設計することで、内部応力の発生を構造的に制御し、酸化還元耐性を強化できる可能性がある。

そこで本章では、燃料極支持形と絶縁支持形のセルを用いて酸化還元の影響を確認し、その後、X 線を用いた電解質の内部応力を測定することで、酸化還元耐性を評価した。さらに電解質の内部応力を解析によって求め、実験結果と比較することで、絶縁支持形の残留応力耐性について評価した。

3.2 絶縁体支持構造における酸化還元耐性の評価

燃料極支持形のセルにおいて、酸化還元耐性を実現するためには、第一章で述べた様に燃料極が酸化しても膨張しない構造やそもそも酸化膨張し難い材料を選択するなどの手段が考えられる。しかし、従来からの知見として、電解質支持形のセルにおいて、高い酸化還元耐性を有しているため、それほど大きな課題として認識されていない事実がある。その理由として支持体である電解質が厚く高い強度を有している点と、燃料極支持体と比較して燃料極が薄いという点がある。

そこで、本研究では電解質支持の薄い燃料極に着目し、その実現を試みることにした。しかし、燃料極支持体で燃料極を薄膜化するとセル構造を維持することができない課題が発生する。そこで、構造を支持するために、セルを絶縁体で支持する構造に着目した。絶縁体支持にすることで、電解質支持で弱点である厚い電解質による高い内部抵抗を低減することが可能である。更に、燃料極支持であると比較的高価なNiを多用する必要があるが、絶縁体支持であれば、材料の選択性が多く、燃料電池の普及を考えた場合に課題となるコストに関しても、安価な絶縁材料を選択することが可能となるためである。

3.2.1 燃料極支持形および絶縁体支持形セルの酸化還元サイクル条件

支持体の厚みによる影響を考慮し、表 3.1 に示すように燃料極支持形セル(Anode supported cell : ASC)においては燃料極の膜厚を 3 mm と 0.5 mm と 2 種類作製した。絶縁体支持形セル(Insulator supported cell : ISC)は、厚みを 3 mm とし、電解質と絶縁支持体の間には 100 μm の燃料極がサンドイッチされる構造とした。さらに活性層(Anode functional layer : AFL)を燃料極に形成したサンプルの 4 種類を作製した。なお、絶縁支持体は MgO、NiO、YSZ を用いて、電解質とほぼ同程度の熱膨張係数に設計した多孔質材料を用いた。これらのサンプルを表 3.2 に示すように、750°C で 100 時間還元ガス中での熱処理、ついで、大気中で 100 時間の酸化処理を繰り返し、それぞれの状態における外観観察および、SEM 観察を実施した。

表 3.1 酸化還元サンプルの種類

Prepared samples	Thickness (mm)	Cathode	Electrolyte	Supported material
ASC t = 3 mm	3	LSCF	8YSZ	Ni-YSZ
ASC t = 0.5 mm	0.5	LSCF	8YSZ	Ni-YSZ
Sandwiched ASC w/o AFL	3	LSCF	8YSZ	MgO-Ni-YSZ
Sandwiched ASC w/ AFL	3	LSCF	8YSZ	MgO-Ni-YSZ

表 3.2 各酸化還元条件

Redox step	Temperature (°C)	Time (h)	Atmosphere
As-sintered	-	-	-
1st reduction	750	100	4%H ₂ -N ₂
1st reoxidation	750	100	Air
2nd reduction	750	100	4%H ₂ -N ₂
2nd reoxidation	750	100	Air
3rd reduction	750	100	4%H ₂ -N ₂
3rd reoxidation	750	100	Air

3.2.2 酸化還元後の燃料極支持形および絶縁体支持形セルの電解質観察結果

燃料極厚みが 3 mm のセルを作製した状態、還元後の状態、再酸化後の状態の 3 種類のサンプルを作製し、電解質表面と断面を SEM 観察した結果を図 3.1 に示した。また、燃料極の厚みが 0.5 mm の結果を図 3.2 に示した。還元時にはいずれのサンプルでも特段の変化が見られないが、再還元すると、過去に報告[49]されている通り、燃料極支持形の場合においては、電解質にクラックが入ることを確認できた。このクラックは燃料極にクラックが入っていない状態で電解質が割れていることから、燃料極の膨張によって電解質にクラックが入ったと考えられる。また、電解質支持の場合には燃料極が薄いことから酸化還元耐性を有するとも考えられるが、今回のサンプルにおいては、燃料極の厚みを薄くした効果は確認できず、同様のクラックが発生した。これに対して、絶縁体支持形のサンプルは図 3.3 に示すように酸化還元を繰り返しても電解質表面にクラックを観察することはできなかった。この結果から、絶縁体支持形は数回の酸化還元サイクルに対する耐性を有していると言える。しかし、数回の酸化還元サイクル耐性を有しても酸化還元を繰り返すことにより最終的に電解質にクラックが入る状態であれば、実用化を考えた場合にはその挙動や限界を把握する必要がある。

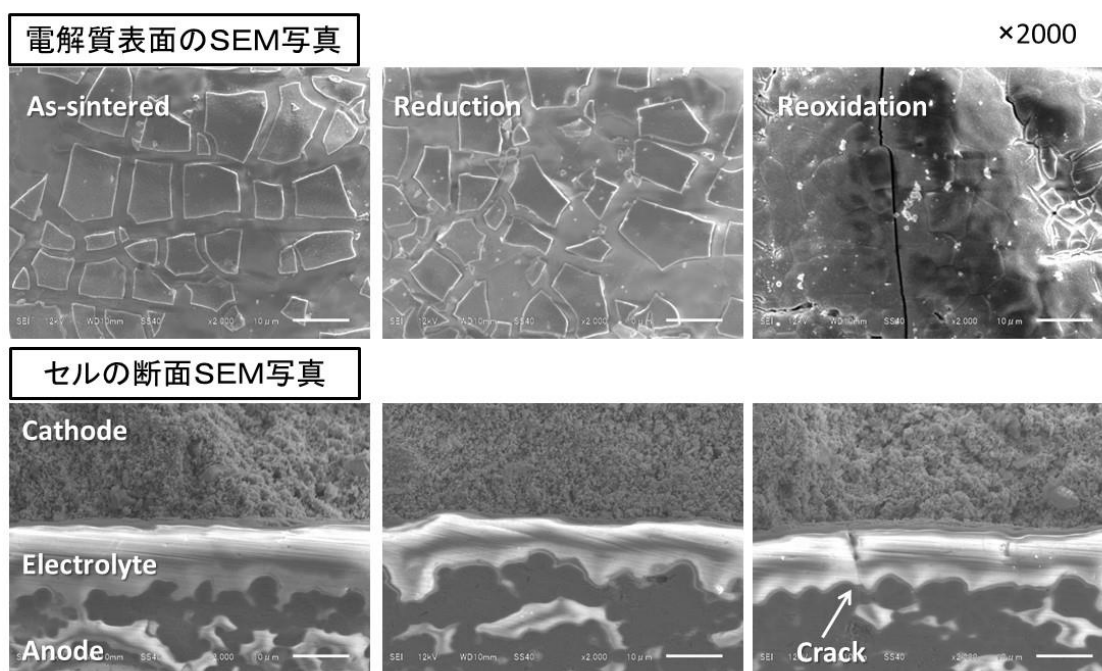


図 3.1 燃料極支持形セル($t=3$ mm)の電解質表面と断面の SEM 像

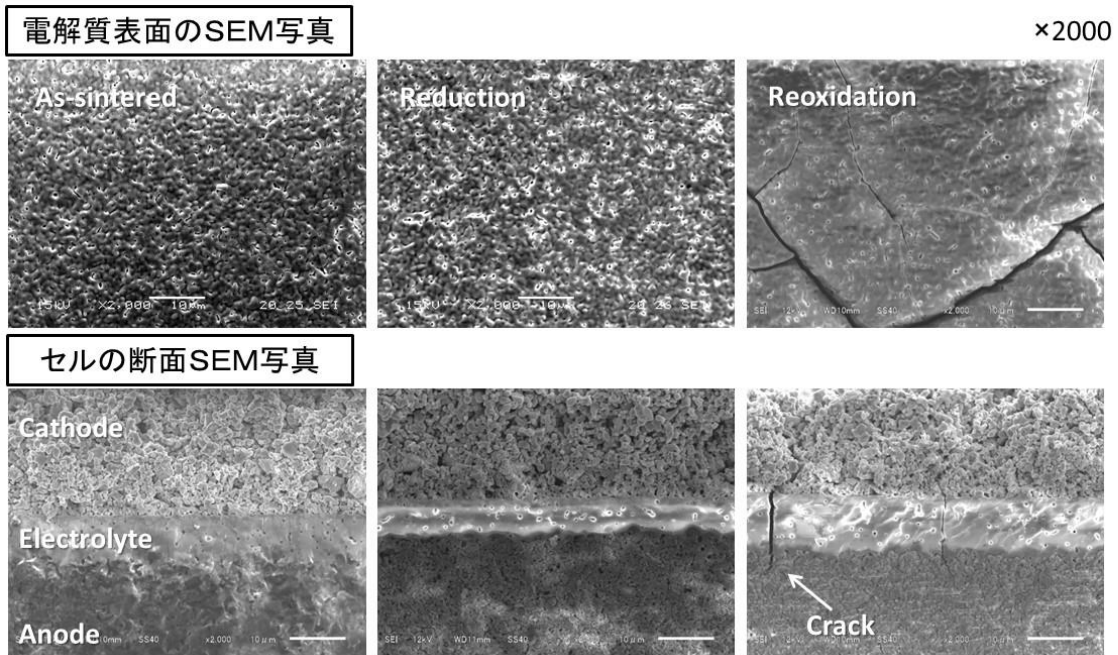


図 3.2 燃料極支持形セル($t=0.5$ mm)の電解質表面と断面の SEM 像

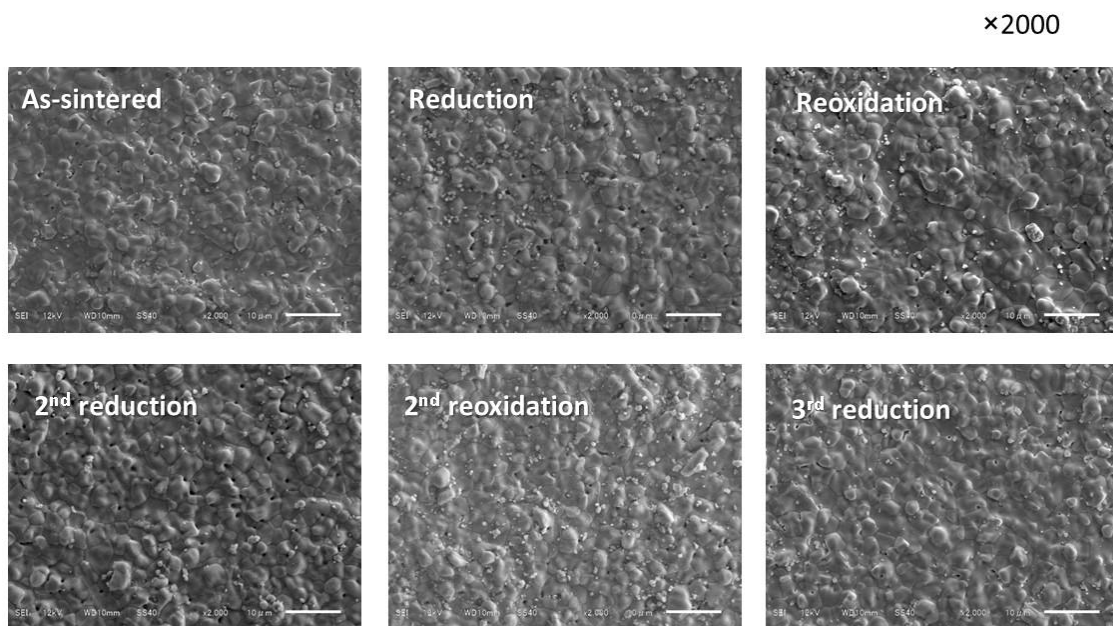


図 3.3 絶縁体支持形の電解質表面の SEM 像

3.3 酸化還元サイクルにともなう絶縁体支持形セルの耐久性評価

燃料極支持形は再酸化時に電解質にクラックが発生する一方で、絶縁体支持形の場合には再酸化を繰り返しても電解質にクラックが発生しない結果を得た。しかし、SOFC のシステムに搭載した場合には、酸化還元挙動を繰り返しても、クラックなどが発生しない耐久性が必要とされる。そこで、非破壊の測定手法である X 線を用いることで、酸化還元サイクルに伴う電解質の内部応力変化を測定し、酸化還元耐性を評価することとした。本項では、X 線による電解質の残留応力の測定原理を示し、平板形と絶縁体支持形における酸化還元に伴う残留応力の変化を求め、最後に解析によりその妥当性について検討した結果を述べる。

3.3.1 X 線による電解質の残留応力測定原理

酸化還元サイクルに伴う経時変化を測定するためには、非破壊であることが求められる。そこで、X 線により酸化還元サイクルに伴う電解質にかかる残留応力を測定することで、酸化還元耐性を評価することとした。基本的に結晶性を有する材料は一定の格子間隔を有する。ここで、応力がかかるとそれに伴い、格子間隔が伸縮する。したがって、X 線による残留応力の測定の原理は格子間隔を求める Bragg の式(3.1)より求めることが可能である。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3.1)$$

ここで、 d は回折面間隔、 θ は回折角、 n は回折の次数、 λ は波長である。図 3.4 に示すように法線方向と入射角からなる角度を θ とすると、Bragg の式により格子間隔を求めることができる。ここで、左図の場合、サンプルに引っ張りの力が加わったとしても、面間隔は変化しない。しかし、図 3.4 に示すように結晶の法面が、サンプルの表面と ψ だけずれている場合に、サンプルに引っ張りの力が加わると、格子間隔が広がることを観察することができる。つまり、 ψ が 90° のときに最も格子間隔が広がる。したがって、応力の発生していない状態の面間隔を d_0 、ヤング率を E 、ポアッソン比を ν とすると、応力 σ は次式で表現[57-60]することができる。

$$\sigma = \frac{1}{d_0} \times \frac{E}{1+\nu} \times \frac{\partial d_\psi}{\partial \sin^2 \psi} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3.2)$$

したがって、次のように式を変換し、

$$\frac{\partial d_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} = \sigma d_0 \left[\frac{1 + \nu}{E} \right] \quad \dots \dots \dots (3.3)$$

残留応力が発生している際の面間隔 d_{ψ} と $\sin^2 \psi$ を軸にグラフを描くことで、その傾きに既知のヤング率とポアソン比を代入することで、残留応力を算出することができる。

このようにして、表 3.1 に示した 4 種類のサンプルに対して、それぞれ酸化還元を繰り返し、その各状態での室温における残留応力を測定し、一般的な燃料極支持形の場合と絶縁体支持形のように燃料極を電解質と絶縁支持体でサンドイッチする構造が電解質の残留応力へ与える影響を検討した。

この時に用いた X 線回折装置(Rigaku Co. Ltd., RINT-2000)の光源は Cu- K_{α} 線を用いた。サンプルサイズは、5 mm 以上であれば、残留応力はセルと無関係となる報告[58]を参考に、測定サンプルは 30 mm×30 mm に切り出し、電解質の内部応力を測定するために空気極を剥ぎ取った後、測定を実施した。また、回折面は電解質である 8YSZ ピークのうち、高角側の(5 3 1)面を用いた。電解質の内部応力の計算の際には、ヤング率は 215 GPa、ポアソン比は 0.3[59]を用いて式(3.3)より求めた。

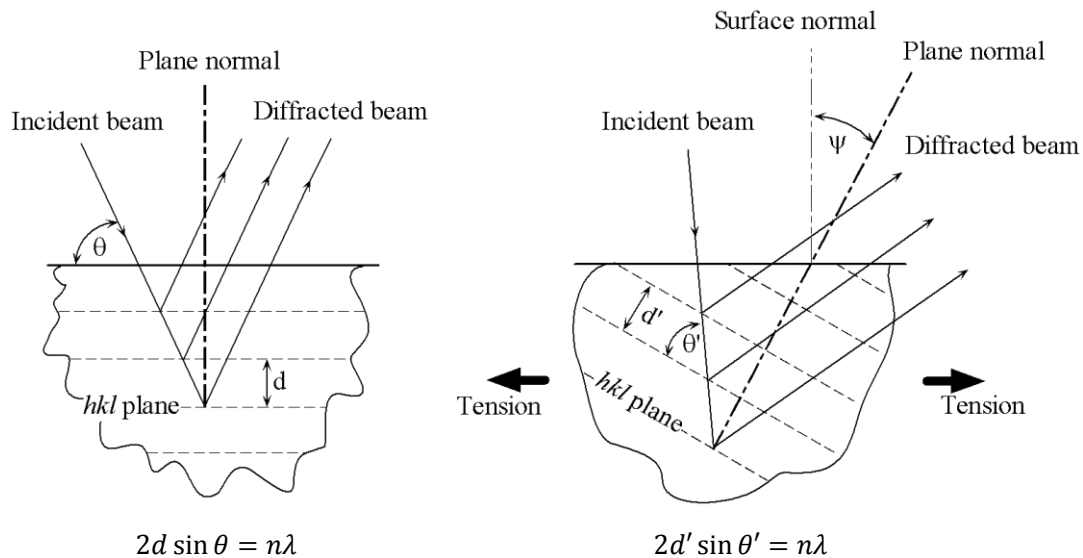


図 3.4 X 線による残留応力測定に関する原理図

3.3.2 酸化還元に伴う電解質の残留応力評価

燃料極支持体セル(Anode supported cell : ASC)の電解質にかかる残留応力、および絶縁支持体と電解質で燃料極をサンドイッチした構造を持つ絶縁支持体(Insulator supported cell : ISC)の酸化還元に伴う電解質の内部応力の測定結果を表 3.3 に示した。この結果から数十 MPa 程度は測定誤差であり、明確な差とは言えないことが分かる。これらのデータをグラフ化した結果を図 3.5 に示した。2 種類の膜厚の燃料極支持形セルのいずれにおいても電解質の初期内部応力は 600 MPa を超える圧縮応力が発生していたが、燃料極の還元により急激に内部応力が緩和し、再酸化で更に応力が低下した結果が得られた。通常であれば、燃料極の還元は収縮挙動であるため、残留応力は高くなると予想されたが、最初の還元によりセルの変形や燃料極の構造が破壊され、応力緩和が発生したと考えられる。さらに、燃料極の再酸化については、膨張により引っ張り応力が働くが、今回の結果では、電解質のクラックも発生していることから、燃料極の膨張による応力緩和に加えてクラックによる応力緩和が発生した結果と考えられる。

一方、サンドイッチ構造の絶縁体支持形のセルは、初期状態から燃料極支持形の半分程度の約 300 MPa の圧縮応力値を示し、その値は酸化還元によっても内部応力変化は大きく変化することなく、ほぼコンスタントな値を示した。また、活性層(Anode functional layer : AFL)を積層させたセルの場合においては活性層の無いセルと比較して更に残留応力が小さい結果が得られた。初期から残留応力変化が小さい理由として、燃料極の還元収縮や酸化膨張といったサイズ変化を絶縁支持体と電解質で挟み込み、燃料極を拘束することで、電解質への圧縮応力を緩和したためと考えられる。さらに、活性層を挿入することで応力緩和ができる理由は、活性層に含まれる電解質の原料比率が燃料極よりも多く、丁度燃料極と電解質の組成比の間となることから、応力緩和層として機能し、その結果として残留応力も小さい結果になったと考えられる。

表 3.3 電解質の残留応力測定結果

Redox step	Electrolyte residual stress (MPa)			
	ASC t=0.5 mm	ASC t=3 mm	ISC without AFL	ISC with AFL
As-sintered	-618.0±30.2	-668.6±32.5	-353.1±8.9	-252.8±38.3
1st reduction	-363.4±20.9	-370.7±31.6	-368.5±10.9	-237.1±11.7
1st reoxidation	-75.1±37.9	-180.4±18.2	-385.5±4.7	-272.2±27.7
2nd reduction	-46.2±32.8	-128.0±22.6	-403S.2±14.3	-235.6±40.6
2nd reoxidation	-	-	-417.8±6.1	-233.2±45.0
3rd reduction	-	-	-410.5±15.2	-224.1±31.3
3rd reoxidation	-	-	-419.2±27.1	-255.7±33.9

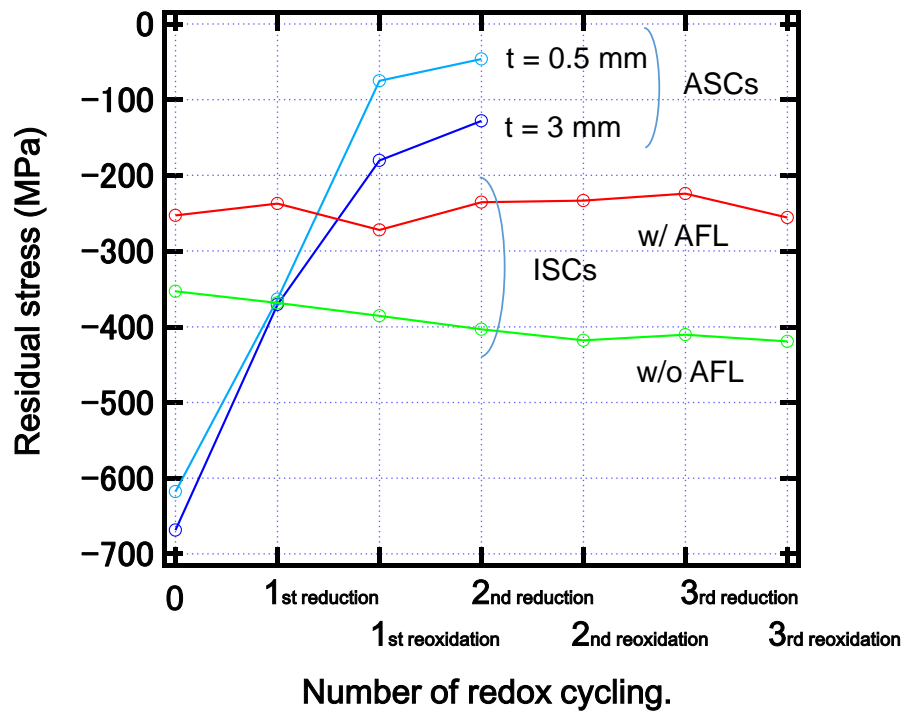


図 3.5 酸化還元に伴う電解質の残留応力変化

3.3.3 応力解析による絶縁支持構造が酸化還元耐性へ与える効果検証

燃料極支持形と絶縁体支持形では絶縁体支持形の初期残留応力が小さく、酸化還元の際にもその応力変化は小さい結果が得られた。しかし、実際の作動環境となる高温における残留応力の程度や、横縞形セルスタックの絶縁支持体の厚さが与える影響について把握できていない。そこで、これらの残留応力を把握することを目的として、有限要素法ベースの汎用物理シミュレーションソフトウェアである COMSOL Multiphysics(COMSOL Inc.)を用いて、支持体の膜厚の影響を検討した。解析サイズは 10 mm×10 mm とし、電解質、燃料極、燃料極活性層、絶縁支持体の諸物性や各材料の厚みについては表 3.4 に示した。はじめに電解質と燃料極、燃料極活性層、絶縁支持体は 1400°C で共焼結し、この温度でこれらの材料が焼結完了すると仮定し、拘束開始温度とした。燃料極支持体の場合には燃料極の厚みを、絶縁支持体の場合には絶縁支持体の厚みを変数として、25°C および SOFC の作動温度の 750°C における電解質にかかる最大残留応力を求めた。次に SOFC の作動温度となる 750°C において、再酸化が残留応力へ与える影響を検討するために、この高温状態において、燃料極を 50 μm 膨張させ、電解質の残留応力を算出し、図 3.7 に示した。

燃料極支持形の室温における電解質の残留応力は燃料極の厚みの減少にともない減少する。厚みが 3 mm の際には 588 MPa の圧縮応力であり、0.5 mm になると 379 MPa と大きく減少する解析結果となった。燃料極の厚みが 3 mm のサンプルとはほぼ一致する結果が得られたが、0.5 mm 厚のサンプルは実測よりも残留応力が小さい結果となった。この理由としては幾つか要因が考えられるが、例えば薄い燃料極の場合には厚い燃料極よりも、共焼結が促進され高い温度で焼結が進んだ結果や、燃料極が厚いサンプルよりも緻密になった結果、解析よりも高い残留応力となったなどの可能性がある。さらに、他の研究者等が解析した燃料極支持の残留応力[60-62]とはほぼ一致する結果であることから、今回の解析は妥当性があり、0.5 mm 厚みの燃料極支持形実験結果が解析条件と異なると判断した。

一方、横縞形セルスタックの場合、燃料極の厚みを 100 μm に固定した状態で、絶縁支持体の厚みを変化させても電解質へ加わる圧縮応力はほとんど変化することなく、一定である結果が得られた。つまり、絶縁体支持であれば、電解質への圧縮応力について考慮する必要がないことを示している。また、絶縁支持体の厚みが 0.5 mm よりも厚い領域では、その残留応力の値も小さい結果が得られた。

また、室温環境と SOFC の作動温度となる 750°C における残留応力を比較してみると、いずれも残留応力が低下している。これは、計算の仮定である共焼結温度に近づくためであるが、熱サイクルなどによる残留応力変化量としても、横縞形セルスタックの方が燃料極支持形よりも小さい結果が得られた。このように発生する熱応力が小さいことは、例えば他の材料との接合などを考えた場合にも影響が小さく、更には材料変形などによる応力緩和構造などで対応できる可能性も増し、開発の難易度が低くなるメリットがあると言える。

次に高温状態において再酸化による燃料極の膨張を想定し、解析上では 3 mm 厚みの燃料極支持形のセルと絶縁体支持形のセルにおいて、750°C の状態から、燃料極だけを 50 μm 膨張させた際の電解質に加わる残留応力の解析結果を図 3.7 に示した。燃料極支持形の場合には内部応力が 1288 MPa と急激に変化するのに対して、横縞形セルスタックの場合には燃料極支持形の約半分の大きさの 667 MPa 程度で留まる結果が得られた。これらの解析結果からも、横縞形セルスタックは燃料極が酸化膨張をしても、燃料極支持形よりも破壊し難い強靱な構造であると言える。

表 3.4 残留応力解析に用いた材料の諸物性データ

	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	Thickness (mm)
Electrolyte	207	0.3	10.56	0.05
Anode	96	0.3	12.22	ACS :0.2-3.0 SIS-SOFC :0.5-3.0
AFL	96	0.3	13.00	0.02
Substrate	87	0.3	11.2	0.5 - 3.0

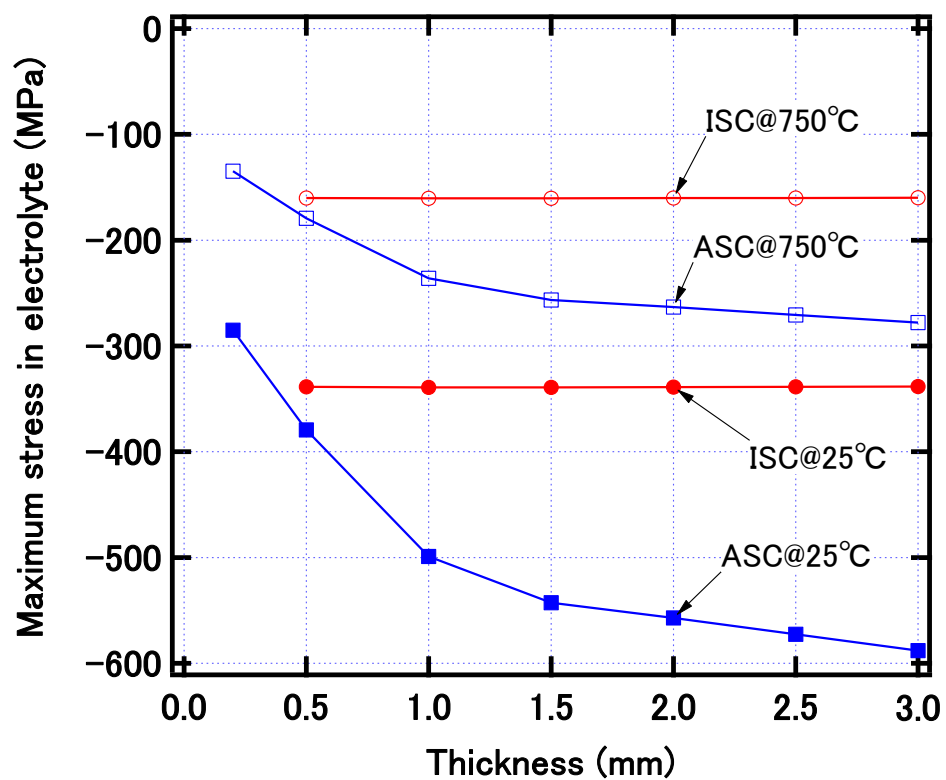


図 3.6 支持体の厚みが電解質の残留応力へ与える影響

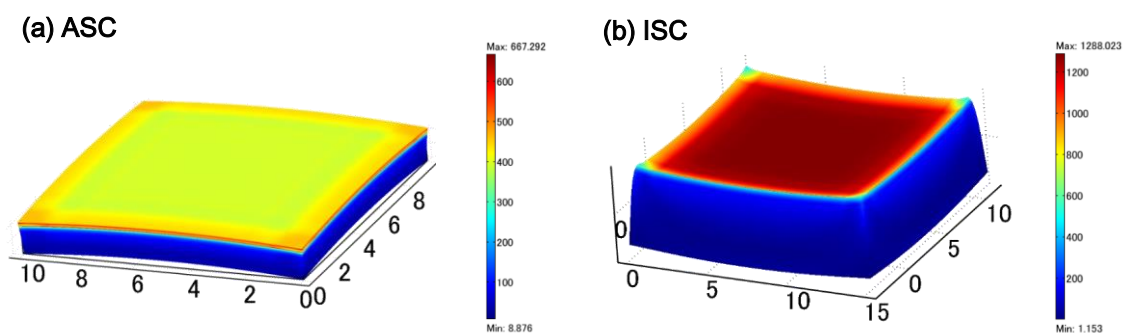


図 3.7 高温における燃料極の再酸化が与える電解質の残留応力解析結果

3.4 結言

SOFC の酸化還元耐性を向上させるにあたり、燃料極の酸化還元に伴う膨張や収縮を燃料極へのドーピングやサーメットの骨格構造などを変化させることなく、燃料極を電解質と同等の膨張係数を持つ絶縁支持体でサンドイッチすることにより、酸化還元サイクル耐性を向上が可能であることを示した。その詳細な結果は以下の通りである。

- (1) 燃料極支持のセルにおいて再酸化時に電解質にクラックを生じる条件であっても、絶縁支持体と電解質で燃料極を挟むことで、電解質へのクラック発生を抑制することが可能であることを示した。
- (2) X 線による電解質の内部応力測定により、絶縁体支持形においては、初期状態から燃料極支持形よりも残留応力が小さい結果が得られた。さらに、酸化還元サイクルを繰り返しても、その内部応力変化は小さく、長期の酸化還元耐性を見込むことが出来る結果が得られた。
- (3) 燃料極支持形において、電解質の内部応力は膜厚に依存するが、電解質とほぼ同程度の熱膨張率を有する絶縁体支持形を挟むことによって、絶縁体支持体の膜厚依存性はほぼ発生しない結果が得られた。また、燃料極と電解質の間に中間の組成を有する層を挿入することで、電解質への残留応力を緩和することが可能であることを示した。
- (4) SOFC の作動温度となる 750°C の高温と室温の熱サイクルによって発生する熱応力においても、 0.5 mm 以上の厚みの燃料極支持形セルよりも絶縁体支持形のセルの残留応力の方が小さい結果を得た。

第四章 横縞形固体酸化物形燃料電池セルスタックによる耐久性検証

4.1 緒言

これまでの章では、固体酸化物形燃料電池の経時的な性能低下に対して、酸化コーティングによる長期耐久性の向上、そして、急激な性能の劣化を引き起こす酸化還元に対して、絶縁支持構造による酸化還元耐性の強化を検討してきた。そこで、本章ではこれらの対策を活用したセルスタックとして、横縞形固体酸化物形燃料電池セルスタックを作製し、その効果検証の結果を示す。

固体酸化物形燃料電池セルスタックを発電する際に、クロム被毒を低減させるためには、空気極へ供給する高温空気が接触する環境に、クロムの不動態皮膜を生じる合金使用を最小限に留める必要がある。つまり、燃料電池からの電流取り出し用のリード線、空気供給用の配管などにはクロム被毒をさせないアルミ含有合金を用いるか、コーティング対策をする必要がある。クロム被毒対策については、第一章にて得た技術や知見を活用することで対策が可能となる。酸化還元サイクル耐性は、横縞形セルスタックであれば、絶縁支持体上に複数のセルを配置する構造であり、第二章で得た電解質と絶縁支持体で燃料極を挟む構造であり、再酸化によるセルの破壊や電解質のクラックといった即時劣化を抑えることは可能と考えられる。しかし、燃料極の酸化還元サイクルによる性能劣化については、現時点で実証されていない。

そこで、本章では、はじめに横縞形セルスタックの特徴と諸特性を示し、その後に、連続運転試験と酸化還元サイクル試験を実施し、経時劣化と即時劣化に対する耐久性について述べる。

4.2 横縞形固体酸化物形燃料電池の特徴と設計

横縞形固体酸化物形燃料電池の概観写真を図 4.1 に示す。概観写真で黒い空気極が横縞模様に見えることから横縞形とも呼ばれ、縞の一つ一つが1つのセルを構成している。形状は円筒形を押しつぶした扁平円筒形であり、その平らな部分にセルを配置している。横縞形というカテゴリーでは円筒形でも平板形でも実現できる。円筒形はその安定形状から強度が高いが、円筒の直径が大きくなると無駄なガスの流路の空間が生まれ、体積出力密度が減少する。逆に細い径のセルスタックを作製する場合には強度的な課題やプロセス上の課題が生じる。平板形の場合には一枚の基板に複数のセルを配置することができても、ガスをシールする構造などについては、通常の燃料極支持形の平板などと同じく、別途検討が必要になり、スタック構造が複雑となる。扁平円筒形の場合には、円筒形よりも体積出力密度を高くすることができ、シールに関しても電解質で燃料と空気を分ける機能を担保することが可能となる。したがって、本研究では扁平円筒形の横縞形セルスタックを採用し、その耐久性を実証することとした。



図 4.1 横縞形固体酸化物形燃料電池の概観写真

4.2.1 平板形と横縞形固体酸化物形燃料電池の比較

横縞形 SOFC セルスタックの構造と特徴を理解する上で、SOFC では最も一般的な形状である平板形固体酸化物形燃料電池セルスタックと比較して説明する。

平板形ではセルを電氣的に直列に接続するため、図 1.7 に示したようにセルを積み重ねるようなセルスタック構造をとる。これは、一つのセルの作動電圧は 0.7 V から 0.8 V 程度であるため、外部に電流を取り出す際にはある程度高い電圧が必要となるためである。一方、横縞形セルスタックの場合には、図 4.2 の断面構造に示すように、絶縁支持体の上に複数のセルが配置されており、隣のセルとは、インターコネクタを介して電氣的に直列に接続される。このように、セルを横に並べる構造となるため、比較的容易に高い電圧を得ることが可能となる。ただし、平板形の場合は図 4.3 に示すように電流の経路が短いが、横縞形の場合は本質的に電流が横に流れる距離が長くなり、内部抵抗が高くなるデメリットを有する。つまり、平板形セルスタックは大電流、小電圧であるが、横縞形セルスタックが小電流、高電圧で作動することとなり、横縞形では横流れ抵抗を小さく抑制するような設計が求められる。また、燃料ガスは扁平円筒形のチューブの中に流路が設けられており、その流路から多孔質の絶縁支持体を通してセルへ供給される。したがって、燃料の上流側に位置するセルの燃料利用率は実質として低く、下流側のセルの燃料利用率は高くなる特徴がある。したがって、下流のセルは希薄な燃料での発電が強いられるため、濃度過電圧が高くなり、セル性能の低下するリスクがある。そこで、ガスが通過する基板の気孔率などを適正に設定する必要がある。

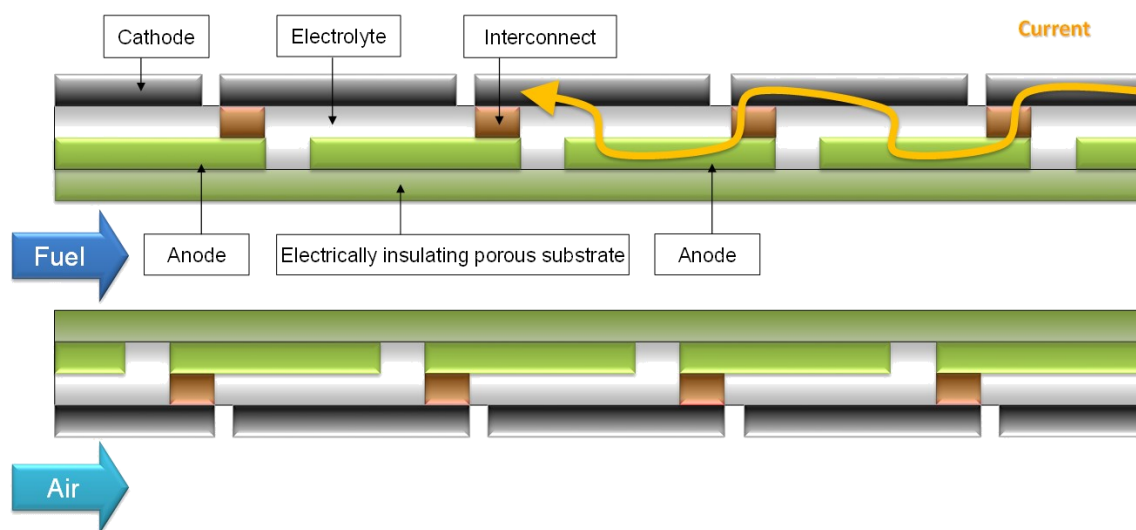


図 4.2 横縞形固体酸化物形燃料電池の断面イメージ図

一方で、ガスのシール構造の面から考えると、横縞形セルスタックの場合、平板形のようにセルスタックにガラスや合金部材を用いる必要がなく、電解質でガスをシールする構造となっている点で優位性がある。このような平板形と横縞形の違いによって生じるトレードオフについて、表 4.1 に示した。横縞形セルスタックを設計する際にはこれらの特徴を把握し、相対的なデメリットを最小限に抑える設計が必要となる。

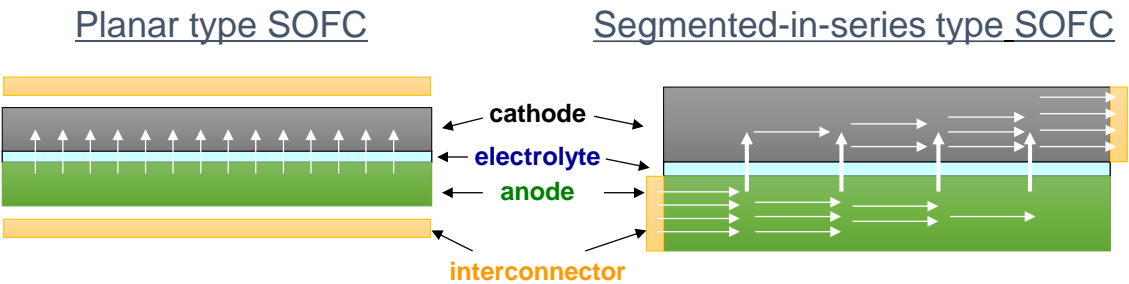


図 4.3 平板形燃料電池と横縞形固体酸化物形燃料電池の電流の流れの違い

表 4.1 平板形と横縞形 SOFC の特徴比較

	平板形	横縞形
セル構造	シンプルなセル構造(燃料極支持)	複雑なセル構造(絶縁体支持)
電流、電圧特性	大電流、小電圧駆動	小電流、高電圧駆動
電流接続方法	比較的大面積での接続	比較的小さい領域での接続
内部抵抗	低い(高出力密度が可能)	比較的高い(横流れ抵抗による損失)
ガス供給	複数のセルをガスの流れに対して並列で供給する	複数のセルにガスを直列で供給する(セルにより燃料濃度が異なる)
ガスシール構造	構造が複雑(セパレータが必要)	電解質がガスをシールする構造
材料コスト	燃料極のNi使用量に依存	安価な絶縁材料が使用可能

4.2.2 横縞形固体酸化物形燃料電池の設計

横縞形固体酸化物形燃料電池は内部抵抗と燃料供給という 2 つの課題を有するため、その影響を最小限に抑える適切な設計が求められる。そこで、まず横流れの影響を踏まえた横縞形 SOFC の内部抵抗を有限要素法ベースの汎用物理シミュレーションソフトウェアである COMSOL Multiphysics(COMSOL Inc.)を用いて解析した。その後、濃度過電圧を算出し、横縞形 SOFC の設計に必要なサイズや絶縁支持体に求められる気孔率を算出した。

横縞形セルスタックの内部抵抗を解析するため、図 4.4 に示すような一つのユニットを抜き出した 2 次元モデルを作成し、横流れによって生じる内部抵抗を解析した。ここで、電流密度は 0.2 A/cm^2 とし、解析に用いた電解質、燃料極などの厚みや電気伝導率などの諸物性は表 4.2 に示した。横縞形の空気極、電解質、燃料極からなる電池部分の長さを x とし、インターコネクタとセルの間の距離を y とし、図 4.5 に解析結果となる面積抵抗(Area specific resistance : ASR)の値をプロットした。電池部分のセルの長さやインターコネクタの長さが長くなるに従い、横流れ抵抗の影響が大きく現れ、内部抵抗が高くなる結果が得られた。その影響の度合いは、セル長さが内部抵抗に与える影響のほうがインターコネクタとセル間の距離よりも大きいことが分かる。これは、電流密度を一定に設定して解析をしていることから、空気極の長さが長くなることで、電流量が大きくなり、内部抵抗の損失が大きくなるためと考えられる。つまり、横縞形セルスタックの場合には電流密度を低く抑えることが必要となる。この内部抵抗の結果から、例えば、セル長さが 10 mm 程度であれば、 $0.8 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 以下に抑えることが可能となり、 0.16 V 程度の電圧損失であれば、DC 発電効率として 60%LHV 近い発電効率を実現できる結果が得られた。この効率は大規模な火力発電所の効率に遜色の無い高い発電効率である。この時の電解質内に流れる電流密度分布を図 4.6 に示した。セルの長さが長いときには、電気抵抗率が低い燃料極側を通過した後に電解質を通過する割合が大きく、セルの長さが短いと電流はほぼ均一に電解質内を流れる結果が得られた。大きな電流密度分布を生じると先に述べた濃度過電圧の影響により性能低下を生じることから、平均電流密度を低く抑えたとしても、実質の電流密度が高い条件でセル設計をする必要があるため、電流密度がフラットな条件となる電流密度で設定することが合理的である。次に空気極の長さを 10 mm に固定し、空気極と燃料極の電気伝導率を変化させた結果を図 4.7、図 4.8 に示す。空気極の電気伝導率を更に高めることで面内電流密度分布を更に均一にすることが可能である一方で、燃料極の電気伝導率を更に高めることは電流密度分布には、ほぼ影響を与えない結果が得られた。したがって、材料開発の側面からは燃料極の開発よりも、空気極の電気伝導性向上や厚膜成型技術の開発が求められる。

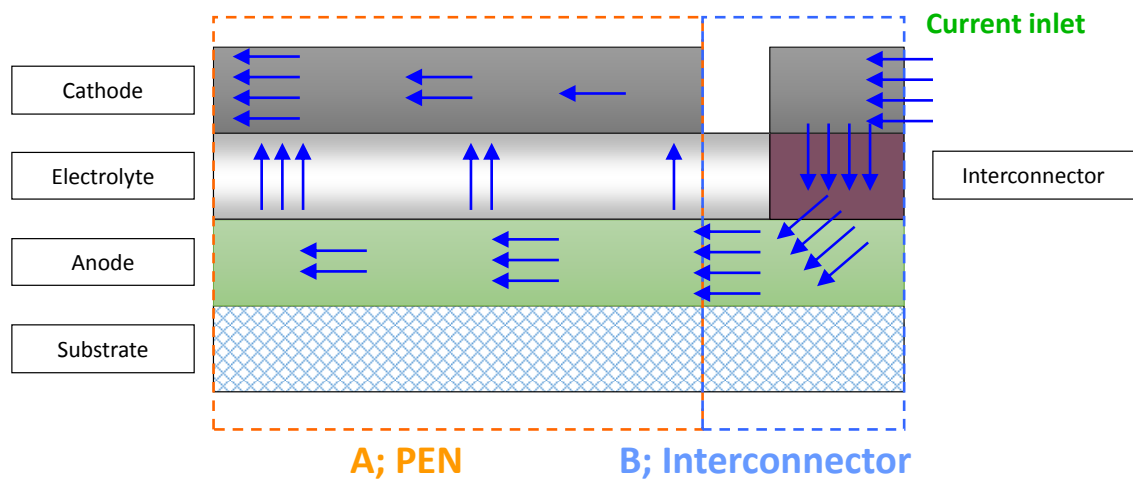


図 4.4 横縞形セルスタックの解析モデル

表 4.2 横縞形セルスタックの解析条件

	Conductivity σ (S/cm)	Thickness (mm)
Anode	500	0.050
Electrolyte	0.00502	0.030
Cathode	100	0.100
Interconnector	1	0.045

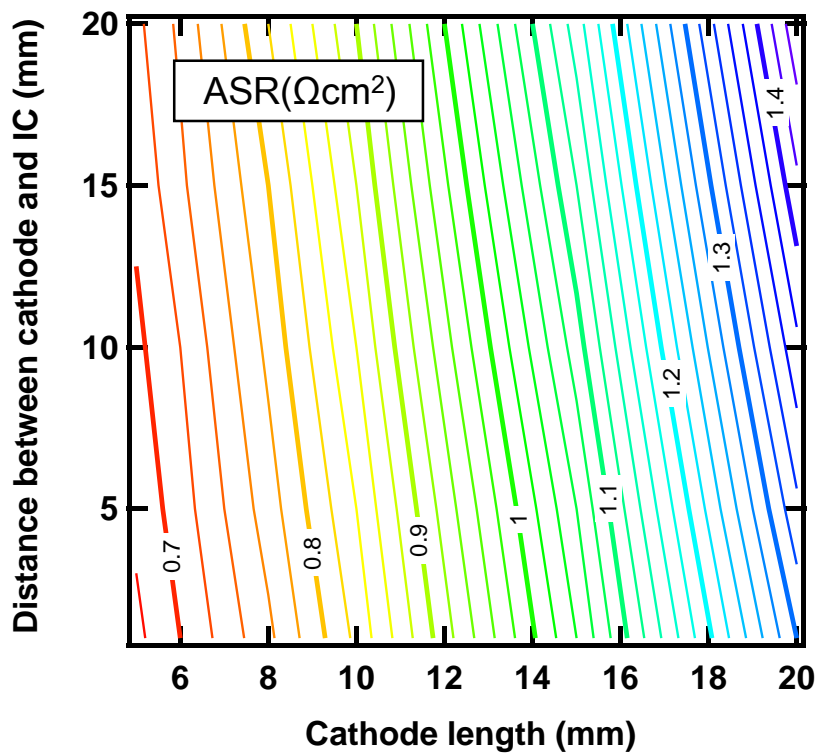


図 4.5 横縞形セルスタックの内部抵抗解析結果

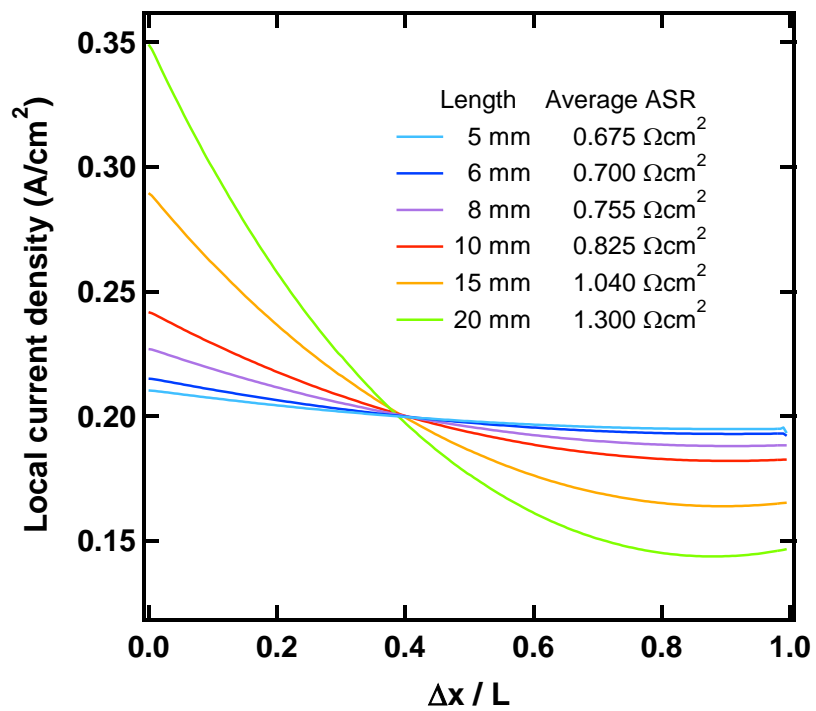


図 4.6 横縞形セルスタックのセル長が与える電流密度分布への影響

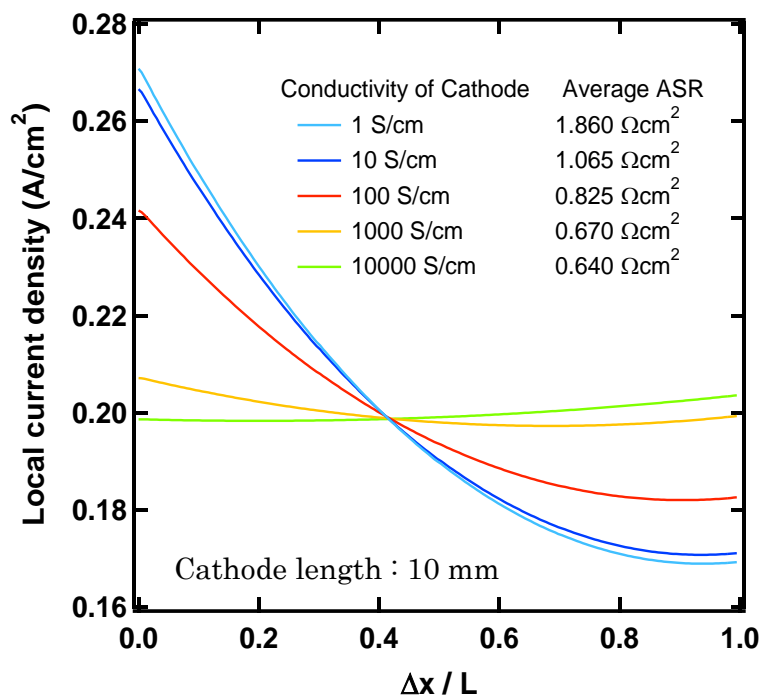


図 4.7 横縞形セルスタックにおける空気極の電気伝導率が
電流密度分布へ与える影響

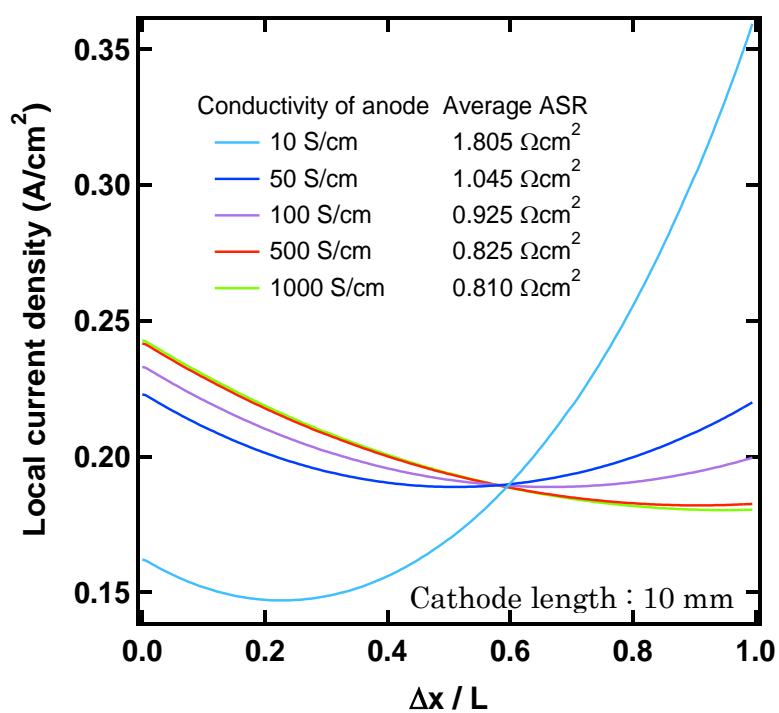


図 4.8 横縞形セルスタックにおける燃料極の電気伝導率が
電流密度分布へ与える影響

ここまでは、一つのセルに着目し、面積抵抗や電流密度分布の影響を解析したが、横縞形燃料電池は一つの絶縁支持体上に複数のセルが電氣的直列、かつガスの流れに対しても直列に配置する構造としている。したがって、燃料の入り口側に配置される上流セルと下流のセルでは扱うガスの濃度が異なり、下流側では濃度過電圧が高くなり、極端に性能が低下することが予想される。そこで、図 4.9 に示すようにセルを燃料の上流側から Cell1 とし、最下流のセルを Cell9 というように 9 つのセルを仮定し、上流側で消費された燃料が下流に流れることを想定し、各セルにおける燃料ガス濃度を算出した。この時の燃料ガス組成としては、20%加湿した水素燃料とし、セルスタック全体で消費される燃料利用率 90% とした。

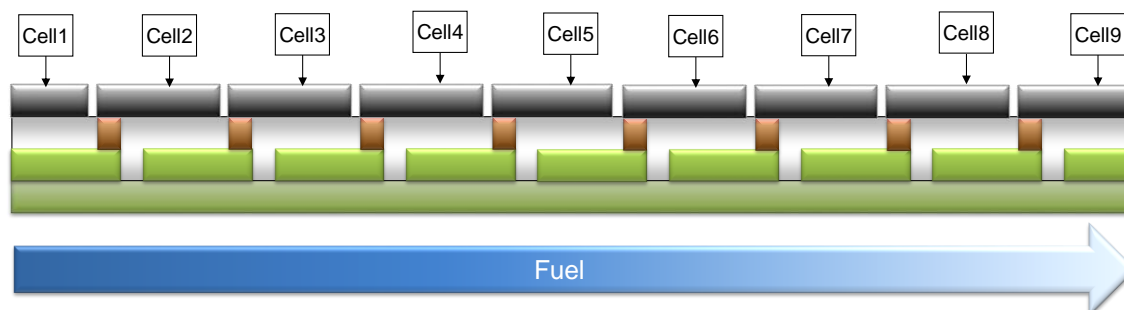


図 4.9 横縞形セルスタックの配置と燃料消費のイメージ

次に式(1.10)を用いて、各セルのガス濃度から各セルにおける開放端起電力を算出し、有効拡散係数を変数として、各セルの濃度過電圧を算出し、式(1.11)で記したセル電圧を算出し、図 4.10 にその結果を示した。なお、基板の厚みは平均拡散長として、1.39 mm を仮定した。このグラフから上流のセルが最も性能が高く、下流に行くに従って濃度過電圧の影響を受けて性能が低下している結果が得られる。また、最下流の Cell9 においては有効拡散係数が $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ よりも小さくなると急激に電圧が低下する結果が得られた。したがって、基板や燃料極には理論的には $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 以上の有効拡散係数が必要となるが、セラミック合成の不均一性やバラツキなどを考慮し、 $0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度の有効拡散係数を設定した。

有効拡散係数は分子拡散係数を D_m 、クヌーセン拡散係数を D_k 、気孔率を e 、屈曲係数を τ とすると、次式で表現することができる。

$$D_{eff} = \frac{e}{\tau} \left(\frac{D_k \cdot D_m}{D_k + D_m} \right) \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

ここでクヌーセン拡散係数 D_k は分子量を M 、平均細孔径を r 、絶対温度を T 、気体定数

を R とすると次式で表現される。

$$D_k = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 3.067 r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \dots \dots \dots (4.2)$$

分子拡散係数 D_m は、圧力を p 、衝突半径を σ 、衝突係数を Ω とした場合、2 成分系の場合には、次式で示すことができる。

$$D_m = 11.883 \times 10^{-3} \frac{\left[T^3 \frac{(M_a + M_b)}{M_a \cdot M_b} \right]^{1/2}}{p \sigma_{ab}^2 \Omega_d} \quad \dots \dots \dots (4.3)$$

したがって、平均細孔径を 1 μm , 2 μm , 5 μm , 10 μm と仮定することで、気孔率と屈曲係数の比率と有効拡散係数の関係を図 4.11 のように見積もることが可能である。先に求めた有効拡散係数として、0.3 cm^2/s を実現するためには、屈曲係数については、過去の報告例の 4.5 と仮定すると、25%以上の気孔率が求められることになる。

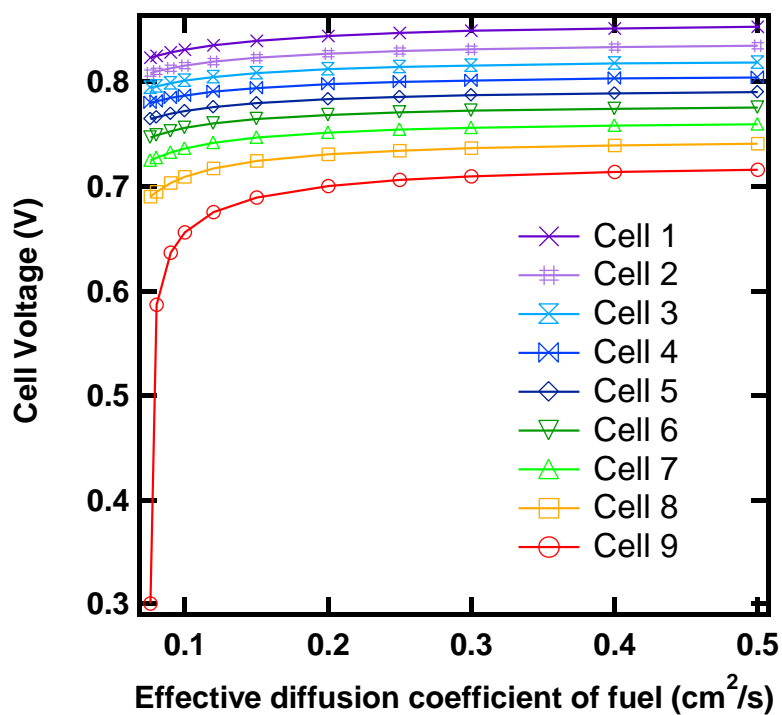


図 4.10 横縞形セルスタックのセル電池へ与える有効拡散係数の影響

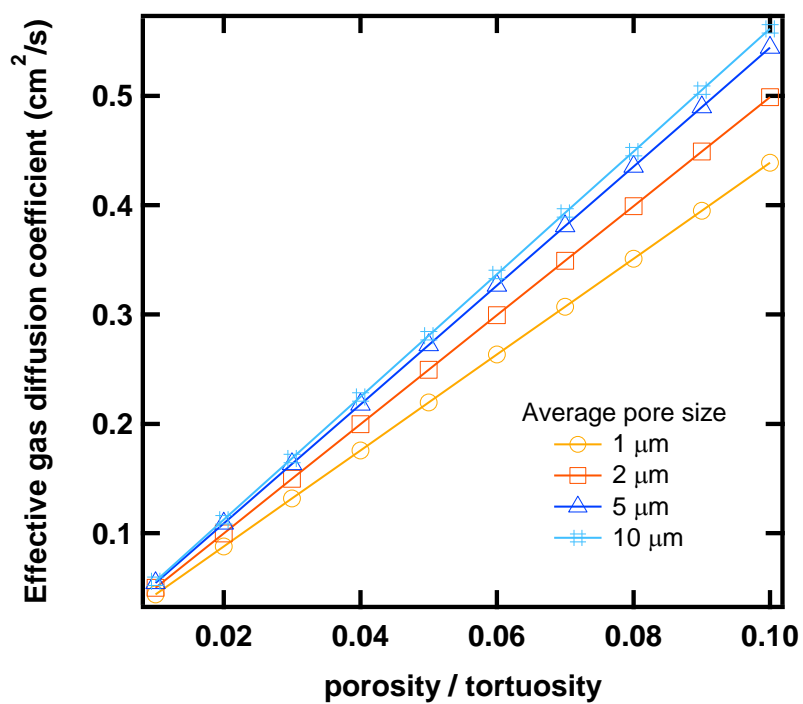


図 4.11 横縞形セルスタックの気孔率/屈曲係数と有効拡散係数の相関

4.3 横縞形燃料電池セルスタックにおけるクロム被毒対策の効果検証

本項では第二章で得られた知見を活用し、横縞形セルスタックを用いた発電性能の経時変化を測定することで、クロム被毒対策を実施した効果を検証する。はじめに横縞形セルスタックの評価手法や条件を示し、初期の発電性能を示した後に、耐久性評価結果を示す。耐久性評価試験については、平板形セルスタックの結果と比較して考察する。

4.3.1 横縞形燃料電池セルスタックの耐久性評価条件

横縞形セルスタックの耐久性評価方法のイメージを図 4.12 に示した。横縞形燃料電池はセラミックスを用いて作製しており、基本的にクロム被毒を生じる要素を含まない。しかし、横縞形の場合には空気供給ラインが平板形のようにスタックに内蔵されておらず、別途供給する必要がある。そこで、空気供給配管にはアルミナ酸化皮膜が形成される NCA-1 を用いた。また、電流取り出しは、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ にてコーティングした ZMG232 を用いた。スタックの評価系は図 4.13 に示すように電子負荷装置で電流を取り出し、経路に標準抵抗で電圧をモニタすることで、電流量をモニタできる測定系としている。いずれのサンプルも燃料ガスを供給した状態で、電流を一定量掃引し、デジタルボルトメーターで連続的にスタック電圧を測定した。

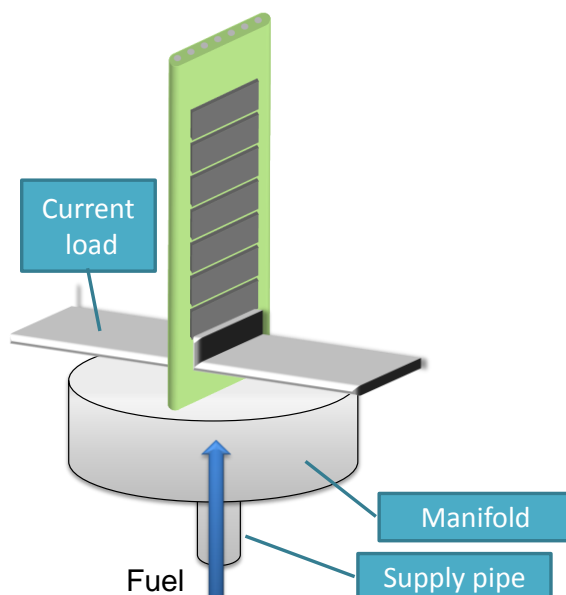


図 4.12 横縞形 SOFC の測定イメージ

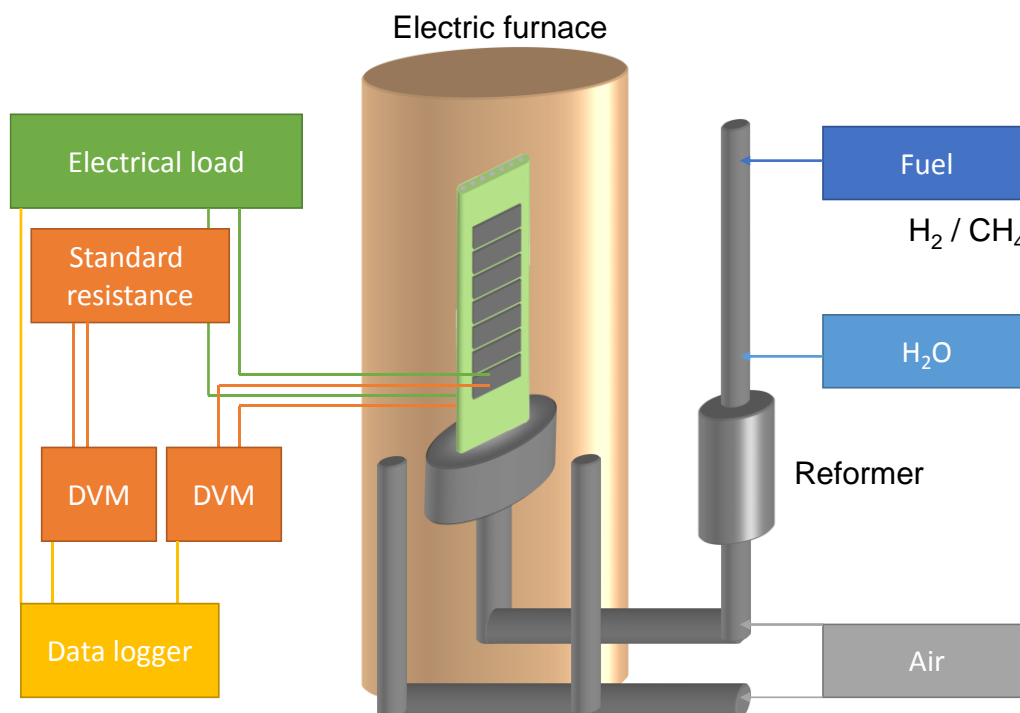


図 4.13 横縞形燃料電池の測定系

4.3.2 横縞形固体酸化物形燃料電池の初期発電特性

横縞形セルスタックの初期の I - V - P 特性評価結果を図 4.14 に示す。測定条件は 675°C から 825°C まで 50°C 毎に、 $\text{S/C} = 2.5$ の条件で外部改質装置を用いて水蒸気改質した燃料を用いて発電試験を実施した。理論起電力にほぼ等しい開放端起電力が得られていることから、ガスのリークなどの影響は小さいセルスタックであると言える。低燃料利用率条件では、電流密度 0.2 A/cm^2 にて、セルの作動電圧は 0.8 V を示し、解析結果とほぼ同程度の性能を得ることが出来た。作動温度が 675°C の時が最も性能が低い、温度上昇に伴い内部抵抗が減少する結果が得られたが、 775°C 以上では性能がほぼ飽和する結果となった。これは半導体的挙動を示す空気極の電気伝導率が高温で飽和[63,64]し、燃料極のメタリックな電気抵抗率が支配的な領域になっているためと考えられる。結果として、出力密度に関しては、平板形にて報告[65]されているセルスタックと同程度となり、設計通りのセルスタック性能が得られている。燃料利用率特性に関しては、温度、電流密度を変えて測定した結果を図 4.15 に示した。温度依存性では、 I - V - P 特性評価結果と同様に高温では性能が飽和する傾向にあるが、いずれの温度でも燃料利用率特性に大きな差が無い結果であった。

しかし、高い電流密度においては高燃料利用率において、他よりも電圧低下が高い結果を示した。燃料利用率特性が悪化する理由は、ガスのリークなどにより燃料が所定量よりも不足し濃度過電圧が高くなること、またはガスの三相界面への供給や脱離反応が遅く濃度過電圧が高くなること、これら 2 つの原因が考えられる。前者の場合には開放端起電力が低下する現象や、低燃料利用率下において相対的にリーク量の影響が高くなり性能が低下する現象が見られるが、今回はいずれの現象も見られていないことから、後者のガス拡散係数が律速となっている現象と考えられる。発電効率としては、電流密度 0.24 A/cm^2 、燃料利用率 85.2%の際に発電効率 60%LHV を超える性能が得られた。

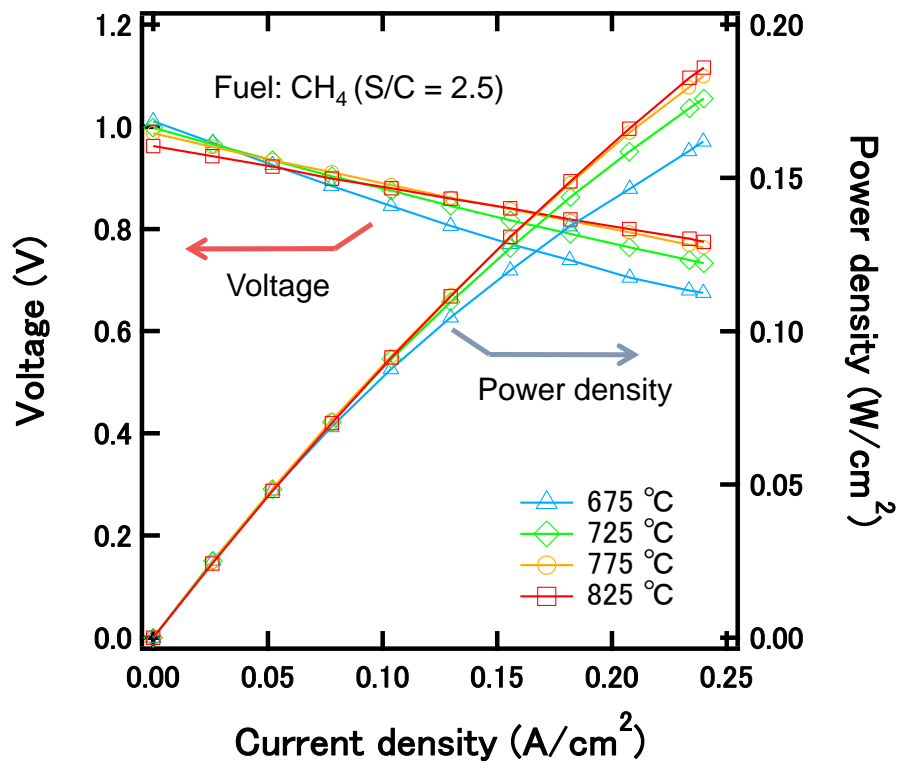


図 4.14 横縞形セルスタックの I - V - P 特性

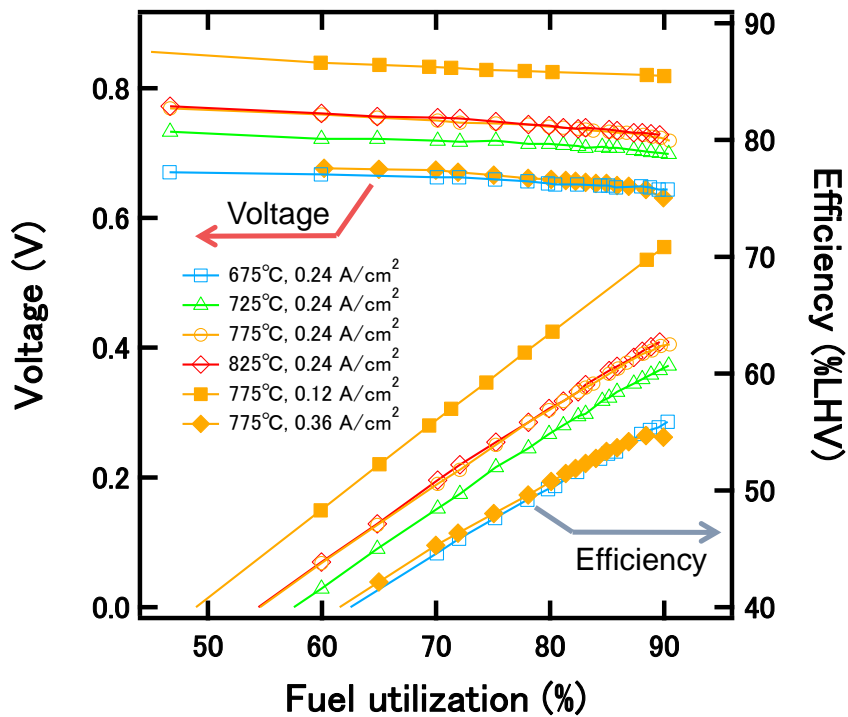


図 4.15 横縞形セルスタックの燃料利用率依存性

4.3.3 平板形と横縞形燃料電池の耐久性能評価結果及び考察

平板形セルスタックについては、図 1.6 に示した単セルスタックを用いて測定を実施した。インターコネクタには ZMG232 と $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ を EBPVD でコーティングした 2 種類を用い、電流密度は 0.2 A/cm^2 、燃料には 20%加湿水蒸気、作動温度は 750°C とした。横縞形セルスタックにおいては、図 4.13 に示した実験系を用いて測定を実施し、電流密度は 0.2 A/cm^2 、燃料には 20%加湿水蒸気、作動温度は 775°C とした。

それぞれの初期電圧で規格化した電圧の経時変化を図 4.16 に示した。ノンコートサンプルにおいては、初期に電圧が低下するが、その後一旦電圧が回復するも、再度電圧は低下し、200 時間に満たない時間で性能が急激に低下し、発電不能となった。この性能回復挙動はハーフセルで得られた結果と同様の挙動であり、ZMG232 に含有されている Al などの影響によるものと考えられる。平板形セルスタックの合金インターコネクタに $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ をコーティングしたサンプルはノンコートと比較して耐久性が向上する結果が得られた。ノンコートの場合、0-132 時間の劣化率は $98.8\%/kh$ に対し、コーティングサンプルの劣化率は $4.6\%/kh$ と大幅に改善されている。ただし、改善後の劣化率でも 2000 時間程度で約 10%の電圧低下に至る為、10 年の耐久性を目標とすると、不十分な結果である。一方、横縞形燃料電池の場合、0-132 時間では $0.18\%/kh$ 、図 4.17 に示す 4000 時間の耐久試験の結果からは 0-4000 時間では若干劣化が進み $0.62\%/kh$ の結果となった。システムとして期待されている 10 年間の耐久性にはやはり不十分であるものの、大幅な改善結果が得られた。この結果から、EBPVD によるコーティングも一定の改善効果が認められるが、10 年の耐久性を考えた場合には、更なるクロムの発生源となる合金の使用量を減少させることが重要な要素となることを示している。

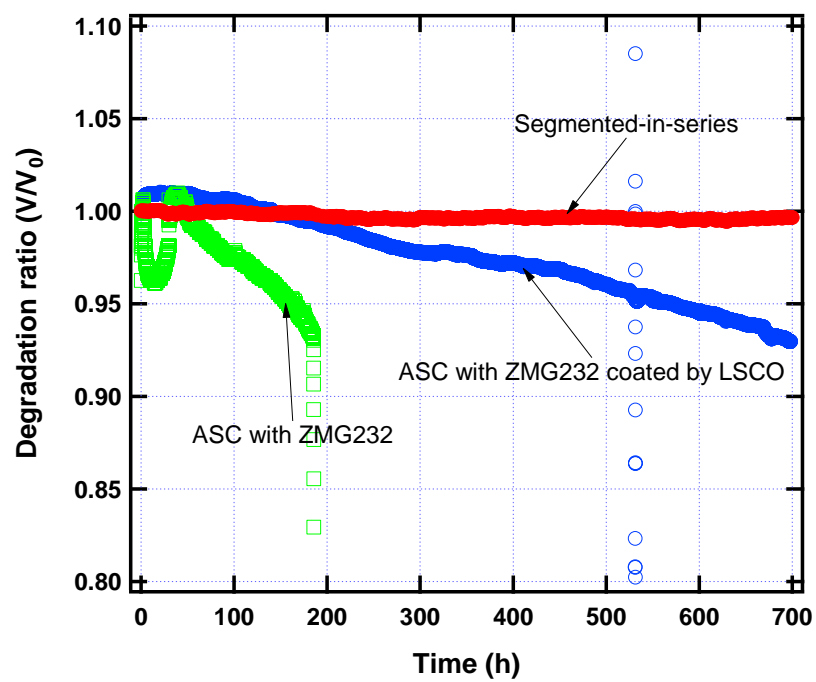


図 4.16 平板形と横縞形セルスタックの耐久試験結果

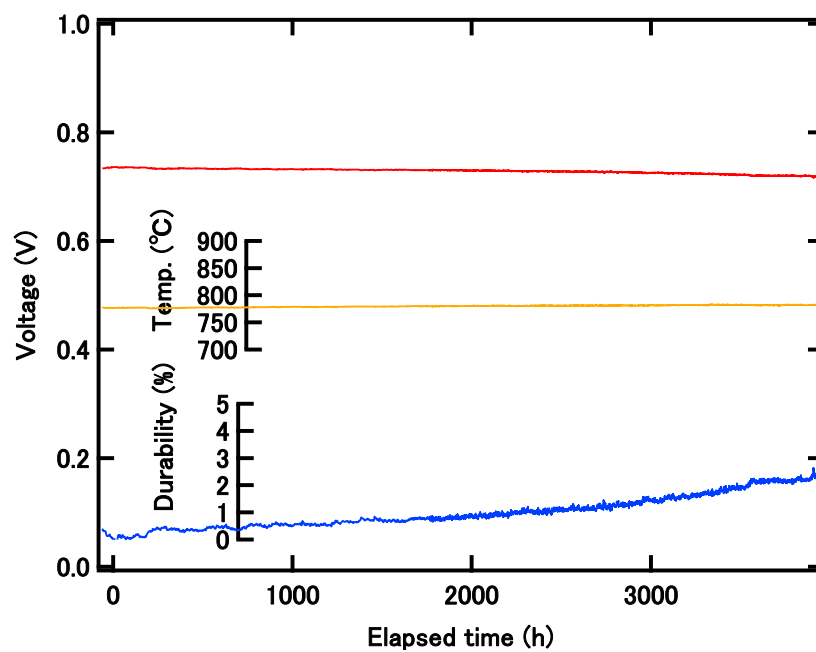


図 4.17 横縞形燃料電池の長期連続耐久性試験結果

4.4 横縞形燃料電池セルスタックの酸化還元耐性強化の実証

本項では、横縞形セルスタックの酸化還元耐性を評価する。第三章で示した通り、絶縁体支持の上に形成されたセルは酸化還元サイクルを繰り返しても、電解質の残留応力はほぼ一定の値を示す。したがって、平板形セルスタックのように電解質が破壊し、発電が不能となるような状況は回避できるものの、燃料極の過電圧への影響が生じる可能性は残されている。そこで、本項では横縞形セルスタックの酸化還元サイクルに伴う性能変化を確認し、酸化還元耐性を評価する。

4.4.1 横縞形セルスタックの酸化還元耐性評価方法

小型の燃料電池システムを想定した場合、酸化還元サイクルは、システム停止時や地震などによる燃料供給の緊急遮断などに想定される起動停止条件である。前者の場合には、計画的な動作であることから、システムに搭載されるスタックの燃料極が酸化しない程度の温度まで燃料を供給することや空気にセルスタックが暴露されることを防止するために、水蒸気をパージガスとして流すなど、比較的穏やかな再酸化条件を設定することが可能である。後者の場合には、SOFC の動作状態において、燃料が遮断されるため、高温の酸化雰囲気中で燃料極の再酸化が急激に発生する。燃料供給の停止だけであれば、水蒸気などの供給は別の手段で対応できるが、停電などが重なる場合にはスタックは空気に暴露される状況が生じる。

そこで、これらの条件を再現性高く模擬するために、図 4.13 で示した横縞形セルスタックの評価装置を用い、燃料供給側にも空気を供給できる評価装置とすることで、高温雰囲気下でも酸化還元サイクルが実施できる構造とした。

はじめに前述したシステムの起動停止を想定した酸化還元サイクルの試験を次の手順で実施した。室温から 300°C までは燃料ガス供給ラインに空気を導入し、300°C から 700°C までは加湿空気、700°C から 775°C までをメタン改質ガスを流し、セルスタックを還元し、*IV*測定終了後、逆の手順で降温させた。詳細な実験条件は表 4.3 に示した。なお、この起動停止サイクルは 20 回繰り返し実施し、酸化還元耐性を評価した。

次いで、高温でのシャットダウンを想定し、775°C で維持した状態でメタン改質燃料から空気に切り替え 1.5 分間暴露して再酸化させた後、再度メタン改質燃料を供給し、*IV*測定を実施した。このサイクルは 6 回繰り返した。更に空気中に燃料極を暴露する再酸化時間を 1.5 分間から 30 分間まで延ばし、同様に *IV*測定を実施した。その時の燃料、空気の流量や水の供給量などについての詳細な実験条件は表 4.4 に示した。

表 4.3 システムの起動停止を模擬した酸化還元サイクル条件

Step	T _{start} (°C)	T _{end} (°C)	Time (h)	Inlet gas composition on fuel side	Process
1. Heating	20	300	1.2	Air:0.91 cc/min	Re-oxidation
2. Heating	300	700	1.3	Air:0.91 cc/min H ₂ O:1.63 µl/min	Re-oxidation
3. Heating	700	775	0.5	CH ₄ :2.17 cc/min H ₂ O:4.00 µl/min	Reduction
4. Hold	775	775	0.4	CH ₄ :5.02 cc/min H ₂ O:9.25 µl/min	IV
5. Cooling	775	700	0.5	CH ₄ :2.17 cc/min H ₂ O:4.00 µl/min	Reduction
6. Cooling	700	300	3	Air:0.91 cc/min H ₂ O:1.63 µl/min	Re-oxidation
7. Cooling	300	20	>10	Air:0.91 cc/min	Re-oxidation

表 4.4 システムの起動停止を模擬した酸化還元サイクル条件

	Process	Time (min.)	Inlet gas composition on fuel side		
			CH ₄ (L/min.)	H ₂ O (cc/min.)	Air (L/min.)
1	1st Re-oxidation	1.5	0	1.63	0.91
	Reduction IV measurement		0.502	9.25	0
2	2nd Re-oxidation	10	0	1.63	0.91
	Reduction IV measurement		0.502	9.25	0
3	3rd Re-oxidation	15	0	1.63	0.91
	Reduction IV measurement		0.502	9.25	0
4	4th Re-oxidation	20	0	1.63	0.91
	Reduction IV measurement		0.502	9.25	0
5	5th Re-oxidation	25	0	1.63	0.91
	Reduction IV measurement		0.502	9.25	0
6	6th Re-oxidation	30	0	1.63	0.91
	Reduction IV measurement		0.502	9.25	0

4.4.2 横縞形燃料電池の酸化還元耐性評価結果および考察

先に示した実験条件で取得した横縞セルスタックの燃料ガス流量および温度、電流密度データを図 4.18 に示した。起動停止時には燃料ガスの供給を停止しており、実際のシステムの起動停止を模擬した試験環境となっていることが分かる。このグラフで示している電流掃引時前の開放端起電力と電流密度を 0.24 A/cm^2 とした状態での横縞セルスタックの作動電圧を抽出し図 4.19 に示した。開放端起電力を起動停止回数で直線近時した際の劣化率は $0.03\%/cycle$ 、セル電圧を同様に算出した劣化率は $0.08\%/cycle$ となった。この結果は、横縞形セルスタックにおいて、酸化還元サイクルを繰り返しても、燃料極支持形のように電解質にクラックが入るような挙動を示すことなく開放端起電力を維持していることを示している。また、セル電圧の低下もなく、初期性能をほぼ維持していることから、起動停止に伴う酸化還元サイクルにおいて、横縞形セルスタックは酸化還元耐性を有していることを示している。

次に高温時に還元ガスを停止し、空気を燃料側に流した試験における 3 サイクル分の結果を図 4.20 に示した。また、高温状態での燃料停止サイクル数とその状態における開放端起電力とセル電圧を抽出し、図 4.21 に示した。図 4.20 の電圧挙動から還元ガスを流している状態から還元ガスを停止し、空気を供給すると急激にセル電圧が低下する現象が確認できる。この時の開放端起電力とセル電圧の低下率はサイクルあたり、 0.03% 以下であった。この結果から、高温再酸化環境が横縞形セルスタックの性能低下へ与える影響は短時間では非常に小さいと言える。しかし、図 4.20 のセル電圧挙動から分かるように空気を燃料極側に流しても開放端起電力が 0.73 V 程度を維持していることから、燃料極が完全に再酸化し、Ni が NiO になる状況には至っていないと考えられる。

そこで、燃料極側が完全酸化される条件において、横縞形セルスタックの健全性を確認するために、高温での酸化時間を 1.5 分間から酸化時間を増加させ、その時のセル電圧 (OCV) をモニタリングし、燃料極側の酸素分圧を測定することで、燃料極側の完全再酸化を確認した。図 4.22 に示すように、酸化時間が 30 分以上経過すると、セル電圧はほぼ 0 V に到達することが分かる。このような再酸化条件において、図 4.23 に示したようにセルの開放端起電力は一定の値を維持し、セル電圧は酸化時間 1 分当たり 1 mV 程度の劣化の傾きを示したことから、横縞形セルスタックの酸化還元耐性は極めて高いと言える結果が得られた。

次に横縞形セルスタックにおいて、酸化還元耐性が高い理由について検討する。一般的に、SOFC セルスタックの燃料極は NiO と YSZ の酸化物混合物として作製され、還元状態におかれることで、Ni/YSZ サーメットになる。つまり、NiO は還元して収縮し、Ni 粒子が近接する場合には、Ni が凝集し、セルが変形する現象も生じる。ただし、YSZ が骨格となり構造を維持することが出来る場合には、還元してもセルは変形することはない。しかし、再酸化する場合に、初期状態と異なる位置に Ni が存在し、近傍に空間が存在しない場

合には、YSZ 骨格構造の一部を Ni の酸化膨張が破壊し、Ni/YSZ サーマット全体が膨張する現象が報告[55]されている。横縞形セルスタックの再酸化挙動時のセル電圧の低下傾向は一旦、約 0.76 V でセル電圧を維持する傾向にある。先にも述べたとおり、この状態は Ni の再酸化電位を示しており、1.5 分間程度の酸化であっても燃料極側には酸素が拡散しており、再酸化が進行していると予想できる。更に開放端電圧が 0 V になるまでに要する時間が 30 分程度要していることが確認できる。この現象は緩やかなスピードで還元が進んでいることを示唆している。急激な再酸化であれば、OCV は同じように急速に変化するはずである。したがって、絶縁基板が燃料極の酸化を遅延させる抑制層のように機能していると推察できる。

そこで、起動停止時にメタンガスを停止し水蒸気パージを実施した横縞形セルスタックと、高温で燃料供給を停止し再酸化させた横縞形セルスタックの SEM 画像観察で Ni の再酸化状態を確認し、絶縁基板が燃料極の再酸化へ与える影響について検討した。なお、完全酸化状態を示す比較サンプルとして、横縞形セルスタックを電気炉で 800°C、1 時間、大気雰囲気中で熱処理し、SEM にて同様の組織観察を実施した。図 4.24 に示した燃料極の SEM 像のうち、(a)、(b)の粒状の組織と(c)、(d)の組織では明らかな違いが見られる。(a)のサンプルは水蒸気パージで起動停止試験を実施した後のサンプルであり、(b)は高温再酸化試験を実施した後のサンプルである。(c)は強制的に再酸化させたサンプルである。したがって、この違いは主として NiO の存在にあると言える。つまり、起動停止試験や高温再酸化発電試験を実施した後でも、再酸化した NiO は確認し難い状況であることを示している。そこで、燃料極において丁寧に組織観察をすると、(d)のように一部の断面観察では NiO の存在を確認することができた。しかし、ほとんどの領域では(a)や(b)の SEM 画像であった。次に、同条件における絶縁基板の SEM 画像観察を図 4.25 に示した。この SEM 画像のうち(a)、(b)の中に見られる結晶粒界近傍に 1 μ m よりも小さい粒を確認することができる。これは絶縁基板が Ni をドーピングした MgO ベースの材料で合成されており、Ni が分散しているためである。つまり、この Ni 粒子を見ることができれば雰囲気としては OCV が示す酸化状態に至っていても、材料としては部分的に還元状態が確保できていることを示している。一方、(c)(d)のサンプルにおいては、NiO を観察することができず完全に酸化状態となっていると考えられる。

以上のことを考え合わせると、絶縁支持基板中に含まれる微量の Ni が燃料極の酸化を事前に防ぐような抑止層として機能していることが考えられる。その結果、発電に寄与する三相界面の酸素分圧の低下も緩慢にさせ、酸化還元耐性を向上させていると考えられる。

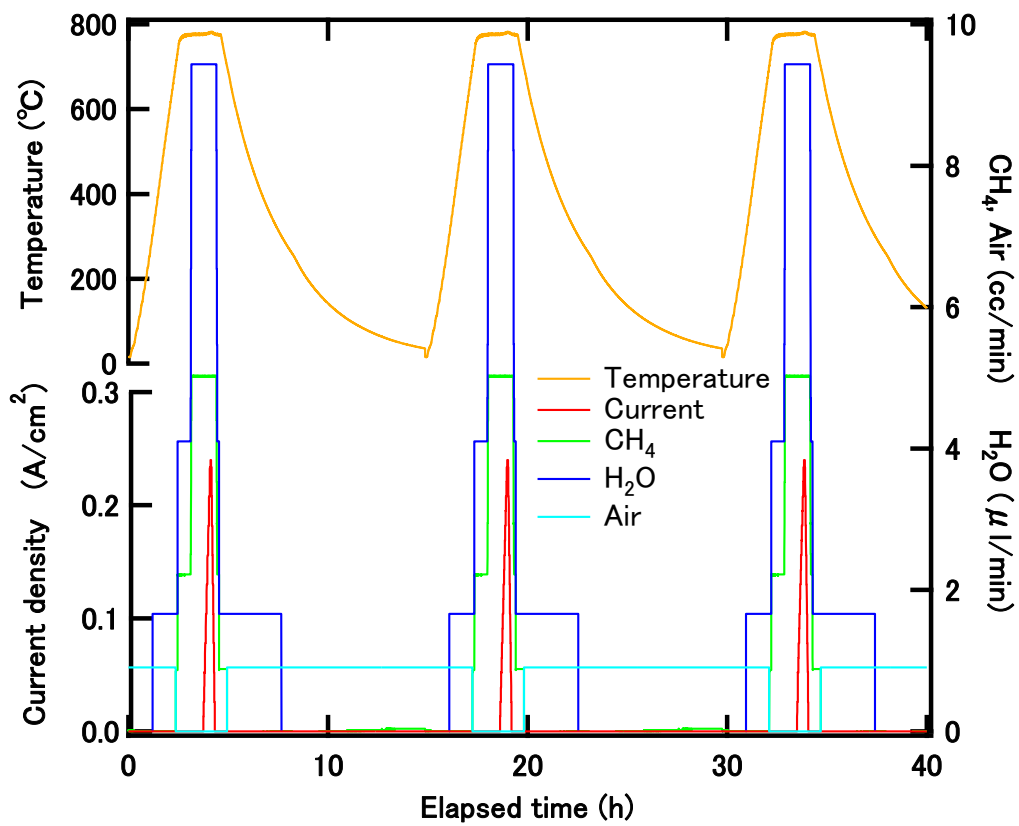


図 4.18 酸化還元サイクルの試験条件

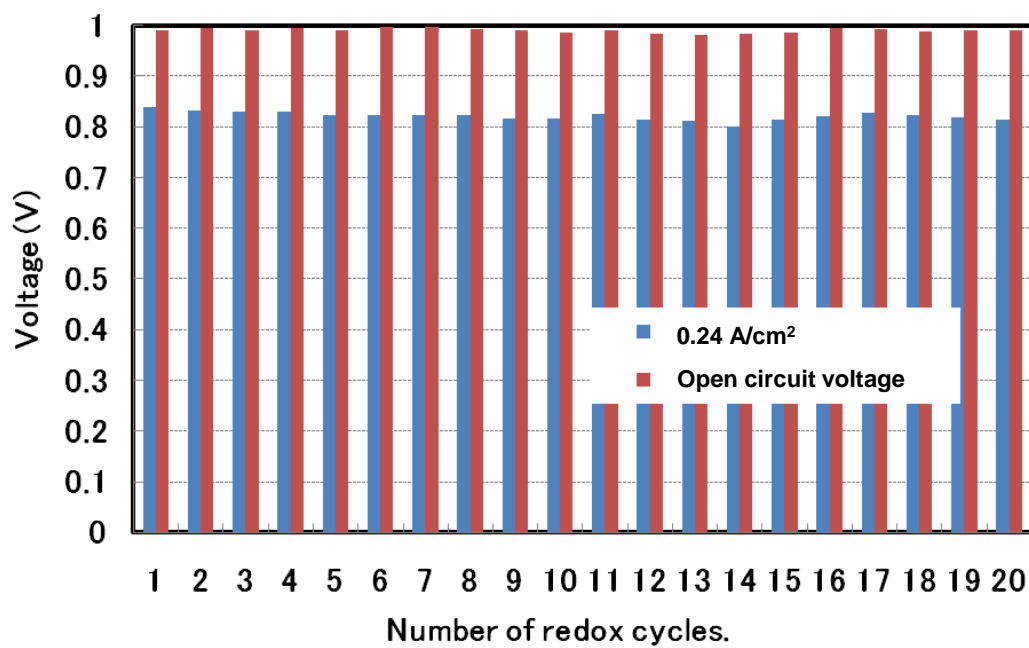


図 4.19 横縞形セルスタックの酸化還元特性

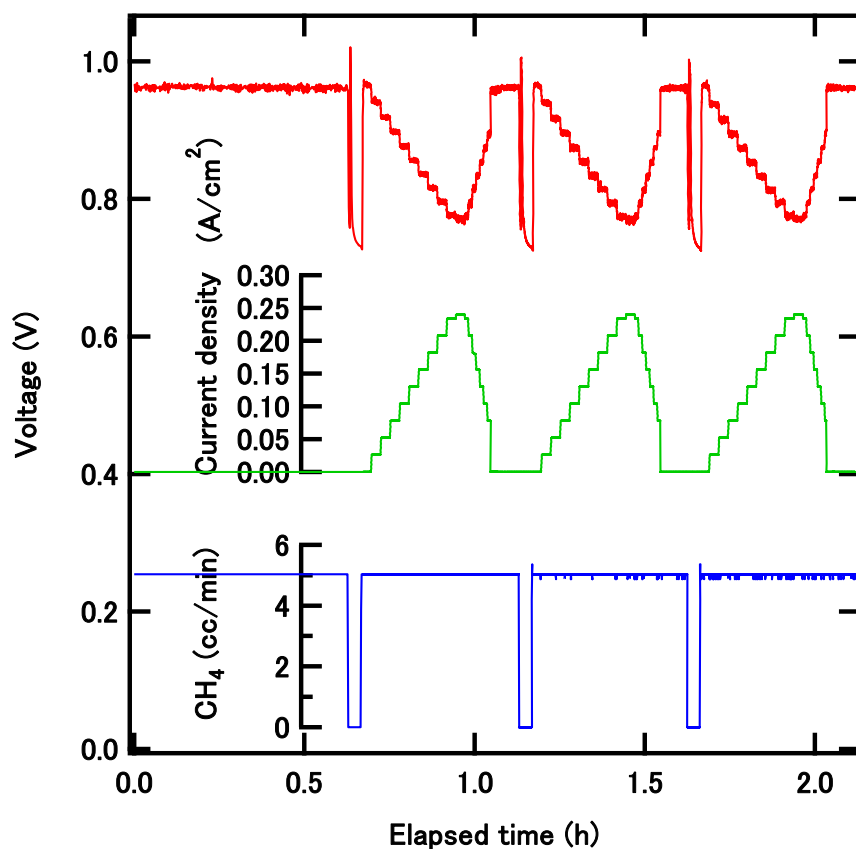


図 4.20 横縞形セルスタックの高温酸化還元サイクル時の電圧挙動

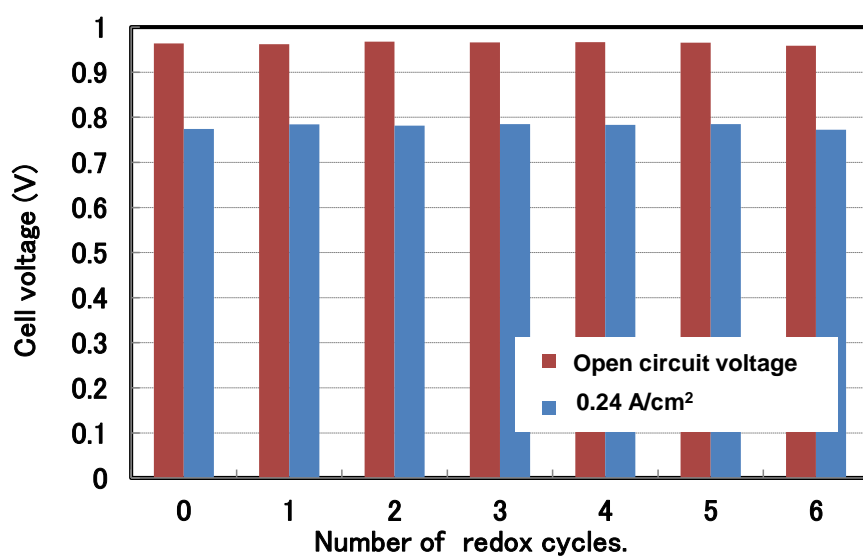


図 4.21 横縞形セルスタックの高温酸化還元サイクル時の開放端起電力とセル電圧

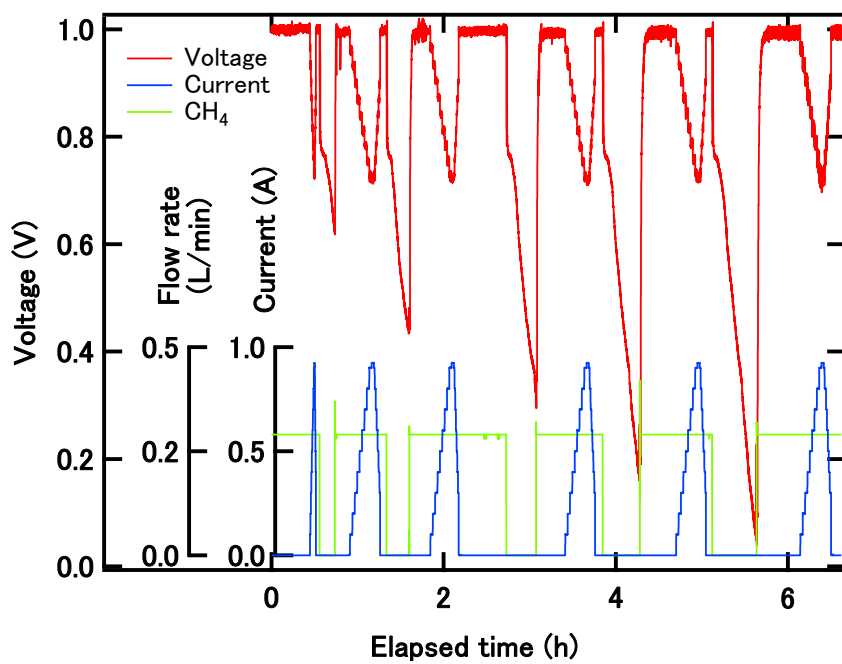


図 4.22 横縞形セルスタックの高温再酸化時間を与える開放端起電力、セル電圧の挙動

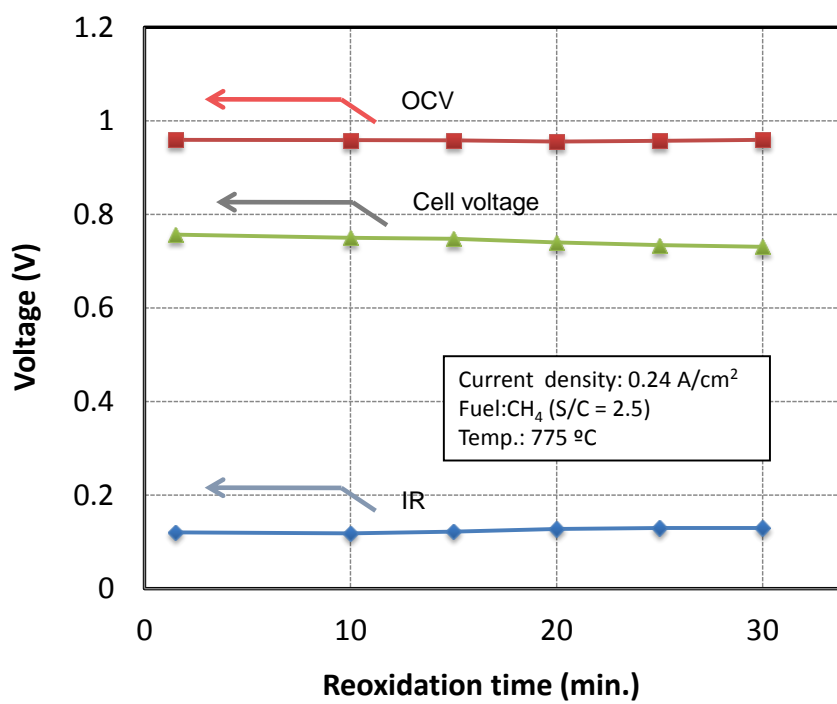


図 4.23 横縞形セルスタックの高温再酸化時間を与える開放端起電力、セル電圧の挙動

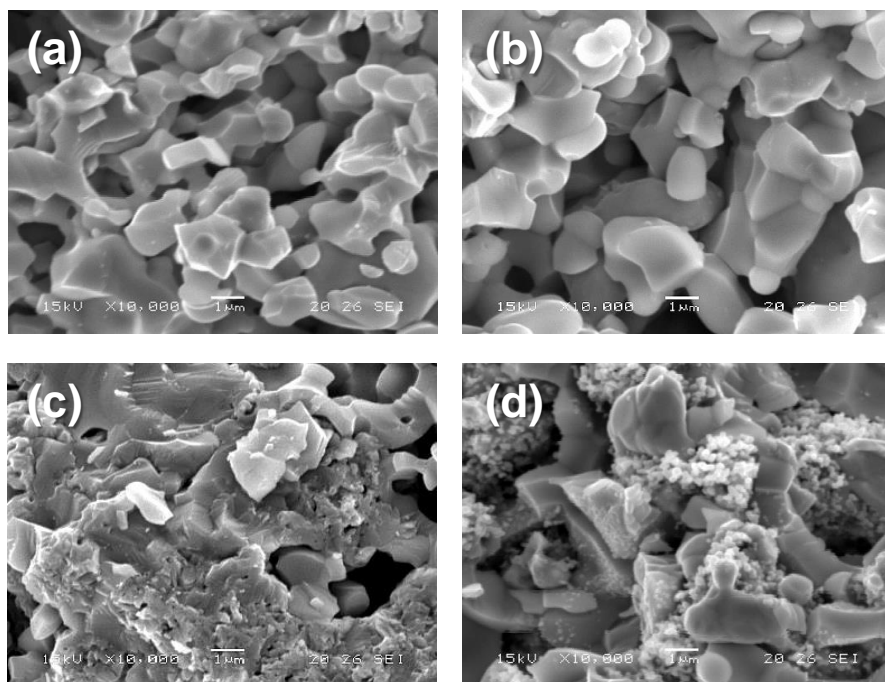


図 4.24 燃料極の SEM 画像 (a)起動停止試験後 (b)高温再酸化試験後
(c)電気炉での熱処理試験後 (d)高温再酸化試験後に部分的に観察された画像

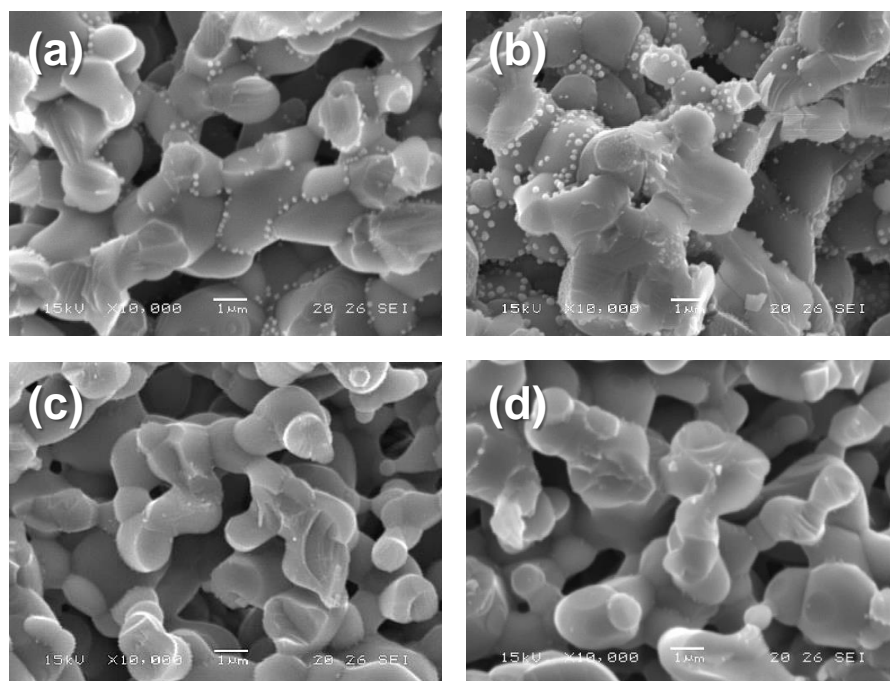


図 4.25 絶縁支持体の SEM 画像 (a)起動停止試験後 (b)高温再酸化試験後
(c)電気炉での熱処理試験後 (d)高温再酸化試験後に部分的に観察された画像

4.5 結言

ハーフセル試験によって得られたクロム被毒に対する対策と絶縁支持体構造を採用することで酸化還元耐性が向上する知見を反映できるセルスタックの形状として、横縞形セルスタックを選択し、設計・製作した上で、連続発電試験および酸化還元サイクル試験による耐久性評価を実施し、以下の結論を得た。

- (1) 横縞形セルスタックのセル長さを 10 mm 程度に設計することで、低電流密度領域であれば、平板形と同程度の効率 60%LHV を実現できることを示した。また、横縞形セルスタックを製作し、電流密度 0.24 A/cm²、燃料利用率 85.2%で効率 60%LHV を実証した。
- (2) 固体酸化物形燃料電池の測定環境において、電気伝導性を求められる部材には (La,Sr)CrO₃ コーティングを施した ZMG232、電気伝導性を必要としない部材には NCA-1 を用いることで、クロム被毒を抑制することが可能であることを示した。平板形でも一定の効果は確認できるが、横縞形セルスタックにおいては、合金使用量が絶対的に少量であることを反映して、10 年の耐久性となる 9 万時間には満たないものの、飛躍的な劣化率の改善効果が得られた。
- (3) 小型燃料電池システムを模擬した穏やかな酸化還元を伴う起動停止サイクル試験だけでなく、高温での再酸化試験を実施し、最大で 30 分程度の再酸化雰囲気燃料極を暴露しても性能を維持できることから、横縞形セルスタックが極めて酸化還元耐性が高い事を示した。この酸化還元耐性が高い理由として、絶縁支持体が燃料極の酸化を抑制するバリア層として機能している可能性を示した。

第五章 横縞形セルスタックを搭載した燃料電池システムによる耐久性実証

5.1 緒言

第四章において、横縞形セルスタックを設計・製作し、理想的な作業環境となる電気炉内において初期性能を確認後、連続運転や酸化還元サイクルを評価し、高い耐久性を有することを示した。そこで、次に横縞形セルスタックを搭載した実際のシステムを製作し、実際の使用環境下における耐久性の実証を目的として、連続運転評価や酸化還元を伴う起動停止試験を実施した内容を示す。

本章では、はじめにシステムの構成について述べ、システムの初期性能を示す。その後、システム環境内における横縞形セルスタックの連続発電試験結果、通常の起動停止や緊急停止時動作試験における耐久性の検証結果を述べる。

5.2 燃料電池システムの構成と発電効率

横縞形セルスタック 1 本に積層するセル数と幅によって異なるものの図 4.1 に示したサイズであると約 10 W 程度の出力しか得られない。したがって、実際にシステムに搭載するために、図 5.1 に示したように 36 本のセルスタックを束ね、一つの合金マニフォールド上にガラスシールで固定したバンドルを作製した。このバンドルを 2 台搭載し、DC ホットモジュールを作製した。このホットモジュールに各種補機を組み込み、貯湯槽と連携させることで小型の家庭用燃料電池コージェネレーションシステムを作製した。

次に燃料電池コージェネレーションシステムの構成について述べる。図 5.2 に示すようにシステムには空気、都市ガス、水がユーティリティとして必要となる。都市ガスを燃料とした場合には、都市ガス中に含まれる硫黄成分を除去する脱硫剤を通過した後、熱交換器で予め余熱される。水についても同じく排ガスと熱交換させ水蒸気としておき、都市ガスと混合させた後に水蒸気改質で燃料を予め改質した後、燃料電池セルスタックへ供給する。空気についても、余熱させておき燃料電池セルスタックに供給することで、セルスタックの作動温度を保持するとともに、熱衝撃によるセル破壊や熱膨張率差による熱応力破壊などを抑制するようにしている。セルスタックでは電気を外部に取り出すことで、燃料のうち 70～80% を消費するが、残りの消費されない 20～30% の燃料は排ガスとしてセルスタックの外で空気と混合することで燃焼する。この時生じた燃焼熱もセルスタックの作動温度を保持する熱として利用されるとともに、先に述べた水蒸気改質や水の気化熱に利用され、最終的には貯湯槽の水と熱交換されて、外部へ排出される。その他のシステム構成機器として、セルスタックが直流電流を出力するため、AC へ変換するパワーコンディショナや取り出した電流に応じて燃料供給量を制御する燃料コントローラなどから構成される。した

がって、燃料電池システムの AC 発電効率は、式(1.8)に示した燃料電池セルスタックの発電効率に対して、補機効率 η_{aux} とインバーター効率 η_{inv} を用いて、次式で示すことができる。

$$\eta_{AC} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \times \frac{V_{out}}{E_0} \times U_f \times \eta_{aux} \times \eta_{inv} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (5.1)$$

燃料電池システムの発電効率を向上させるには、先に述べた電圧効率や電流効率を高めるのはもちろん、補機効率や DC-AC の変換効率を高めることも重要となる。

一方、SOFC システムは高い効率が期待できる一方で、高温で発電することから、各種変換で発生する熱をどのように回収し、SOFC スタックの高温維持をするかといった熱収支に対する考え方が、固体酸化物形燃料電池システムを作製するにあたり、重要な点となる。先に述べたよう高効率システムを実現するには、インプットした燃料のうち、SOFC で電気に変換した際のジュール熱や、残燃料で SOFC の作動温度となる約 750°C を保持するとともに、都市ガスの改質、水の気化、余熱を実施する必要がある。このためには、熱交換器の設計とともに高温部となるホットモジュールをコンパクトに製作し、放熱損失を小さくする必要がある。今回のシステムの発電モジュールのサイズは、幅 650×奥行き 350×高さ 1040 mm とし、図 5.1 に示すように上部にホットモジュールを設置する構造をとっている。また、需要電力量に応じて負荷追従をするため、出力が小さい際には、セルスタックのジュール熱損失が少ないことから、作動温度を保持するために、燃料利用率を低下させて、発熱量を確保する仕様となっている。[66,67]

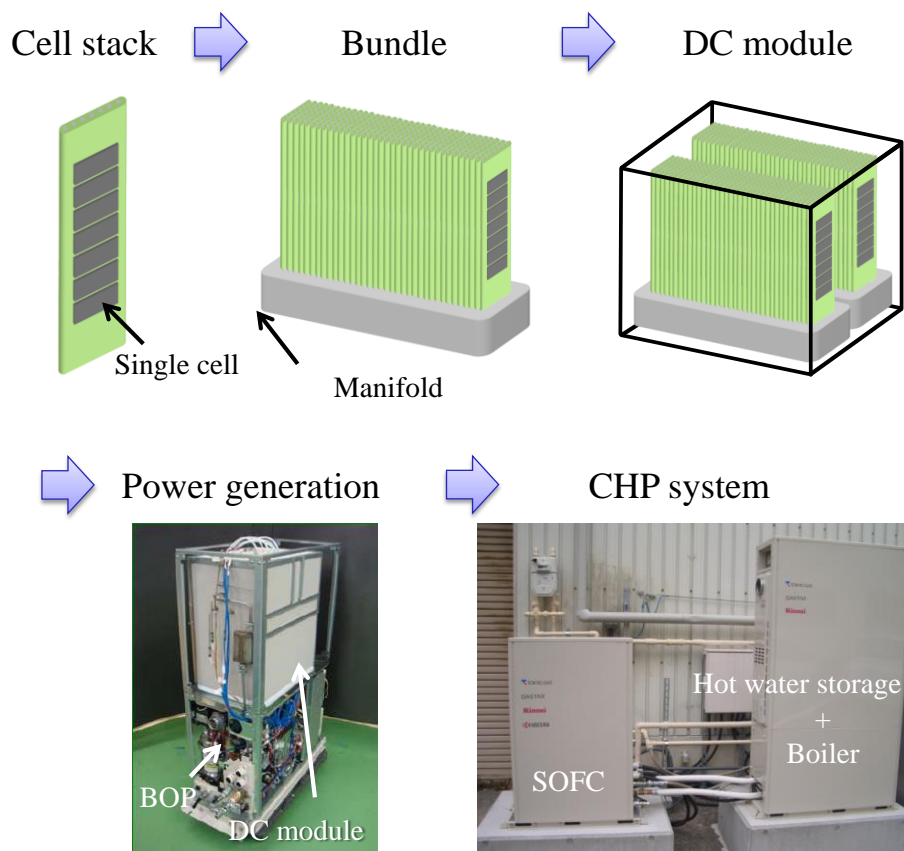


図 5.1 横縞形セルスタックを搭載した家庭用コージェネレーションシステムの構成

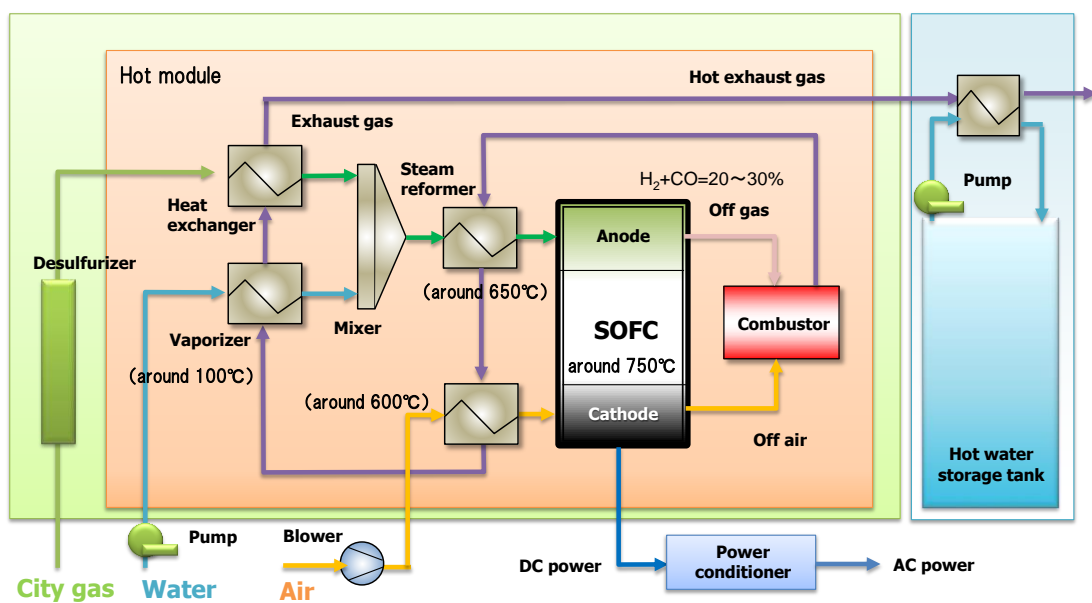


図 5.2 家庭用コージェネレーションシステムの内部構成イメージ

5.3 燃料電池システムの初期特性評価試験

前項で述べたように燃料ガスや空気は、セルスタックと同程度の温度に余熱してから横縞形セルスタックへ供給する必要がある。したがって、その周辺の高温となる配管、熱交換器や改質装置、セルスタックを囲む耐熱合金はアルミナの不動態膜が形成される NCA-1 合金を用いてホットモジュールを製作した。このホットモジュールに横縞形燃料電池セルスタックを 2 台搭載し、システム化した燃料電池コージェネレーションシステムの発電効率特性を図 5.3 に示した。このグラフに示す通り、システム温度約 800°C、燃料利用率 70% の状態で、システム AC 出力として 663 W、AC 変換効率 40%LHV を達成した。出力が小さい領域では、発電にともなうジュール熱の発生が小さくなるため、燃料利用率を低下させて、作動温度を保持するように動作させているため、効率が低下する傾向を示している。電気炉での効率が 60%LHV 程度得られている一方で、システムでは 40%LHV 程度に留まっている理由としては、式(5.1)で示したように、補機損失や DC-AC 変換効率が、それぞれ 10%程度あること、さらに燃料利用率が 70%程度である点にある。これらを更に高めるための開発は今後の課題である。

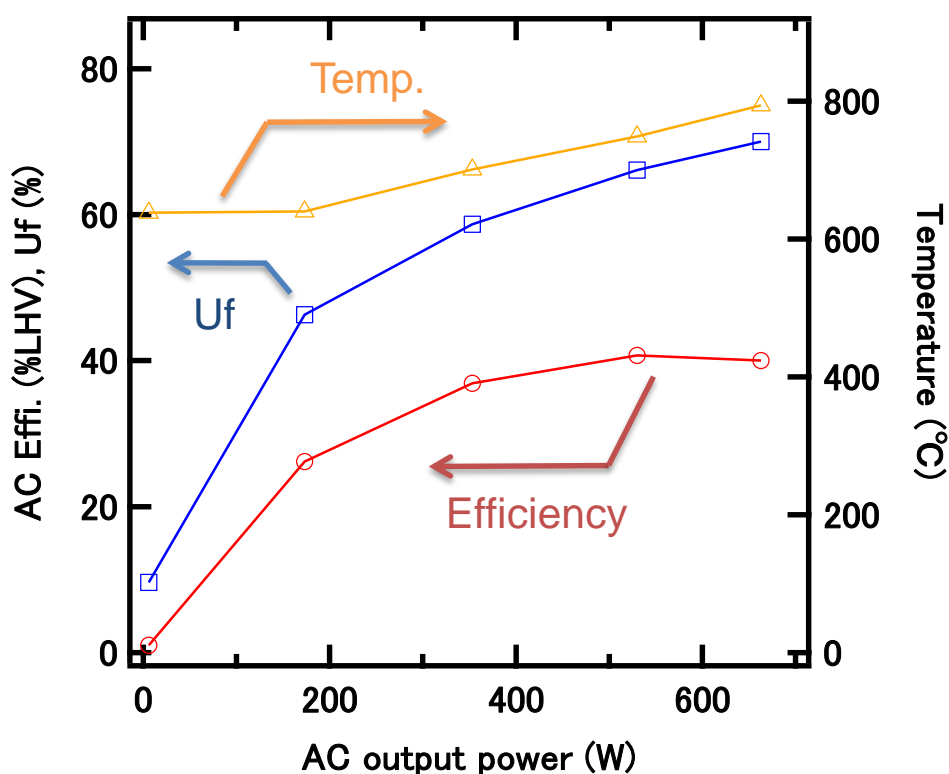


図 5.3 横縞形燃料電池セルスタックを搭載したシステムの発電効率特性

5.4 燃料電池システムにおける耐久性評価試験結果

システムの耐久試験では模擬負荷を使用し、連続発電試験の際には負荷変動をさせず、一定負荷条件での耐久性を確認した。また、温水回収に関しては、75°C 回収として貯湯槽に熱を回収するが、経路にラジエターを設け、貯湯槽が満蓄となっても熱量を回収できる実験系としている。この熱量の回収効率と発電出力の和を総合エネルギー効率として算出した。

5.4.1 システムにおける横縞形セルスタックの連続発電試験実証

システムの AC 出力、AC 発電効率、排熱回収効率、総合効率、システムの横縞セルスタック近傍の温度の経時変化を図 5.4 に示した。発電初期の出力は約 663 W、発電効率は 40.2%LHV、排熱回収効率は 36.3%LHV 程度であり、総合エネルギー効率としては、76.5%LHV であった。約 4000 時間を越える発電試験を実施し、安定的な出力を得ることが出来たが、AC 出力は僅かに低下しており、劣化率に換算すると 1000 時間あたり 0.75% の劣化に相当する性能低下であった。電気炉における横縞形セルスタックの 4000 時間の連続発電試験で得られた劣化率は 0.62%/kh であることから、システムにおいても、ほぼ同等の耐久性を示す結果が得られたと言える。

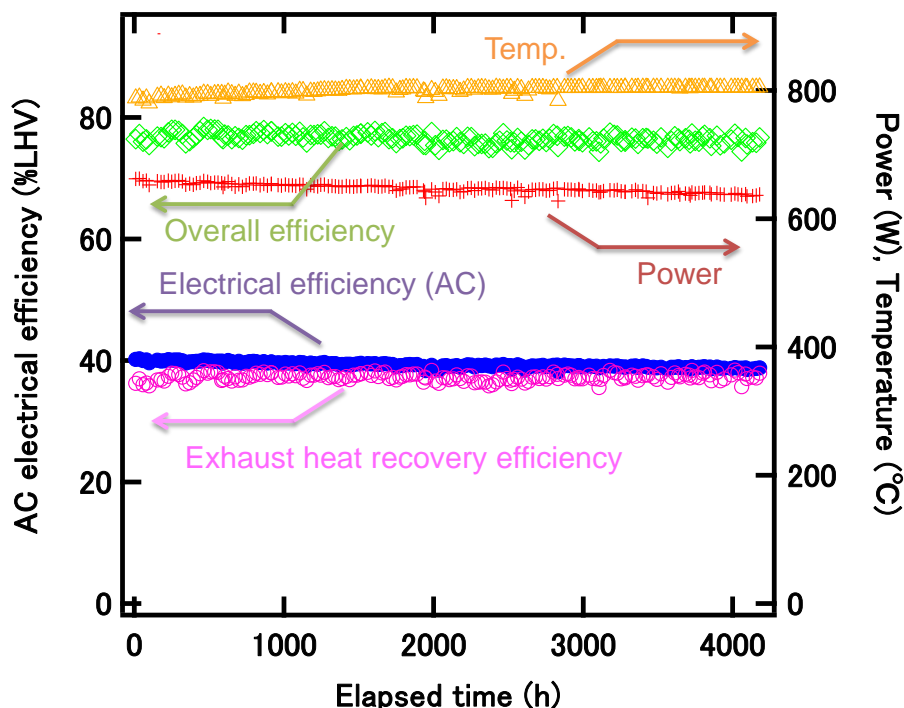


図 5.4 横縞形燃料電池セルスタックを搭載したシステムの発電効率特性

5.4.2 システムにおける横縞形セルスタックの起動停止試験実証

図 5.5 にシステムが発電状態から通常停止モードへ移行した際の AC 出力、発電効率、温度、燃料流量の挙動を示した。このシステムの通常停止時は水蒸気パージをしながら 300°C 付近まで継続した後、完全停止させている。この後、システムを再起動し、発電を実施しても、性能劣化などは無く、所定の発電出力を示した。

次に、図 5.6 にシステムが緊急遮断した際のデータをグラフ化したものを示した。緊急遮断であることから、ガス供給と電気供給がともに停止されるため、システムの AC 出力が 0 W となり、その後、燃料ラインは水蒸気パージする事も無く停止される。この時、温度がプロットされていないのは、停電状態となりシステムの内部データである温度計測も停止したためである。完全停止後、通常通りシステムを再起動したが、顕著な性能低下は発生していない結果が得られた。

いずれのグラフからも再発電後の出力が停止時の出力よりも僅かに小さいが、これはシステムの起動初期の状態であり、横縞形セルスタック近傍の温度が停止時の定格温度に達していないためであると考えられる。

これらのように横縞形セルスタックを搭載した家庭用コジェネレーションにおいて、還元ガスを用いることなく、緊急停止を模擬した停止を含む、起動停止を実証した。

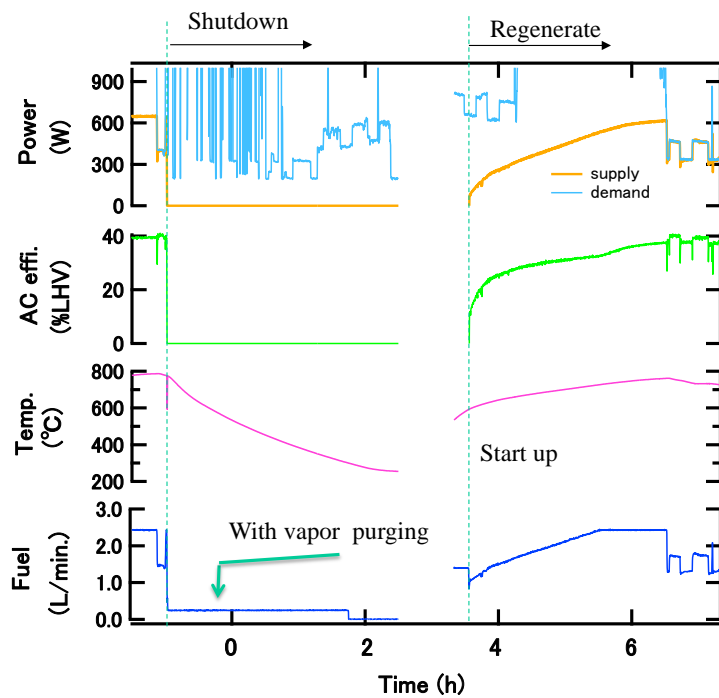


図 5.5 横縞形燃料電池セルスタックを搭載したシステムの起動停止の挙動

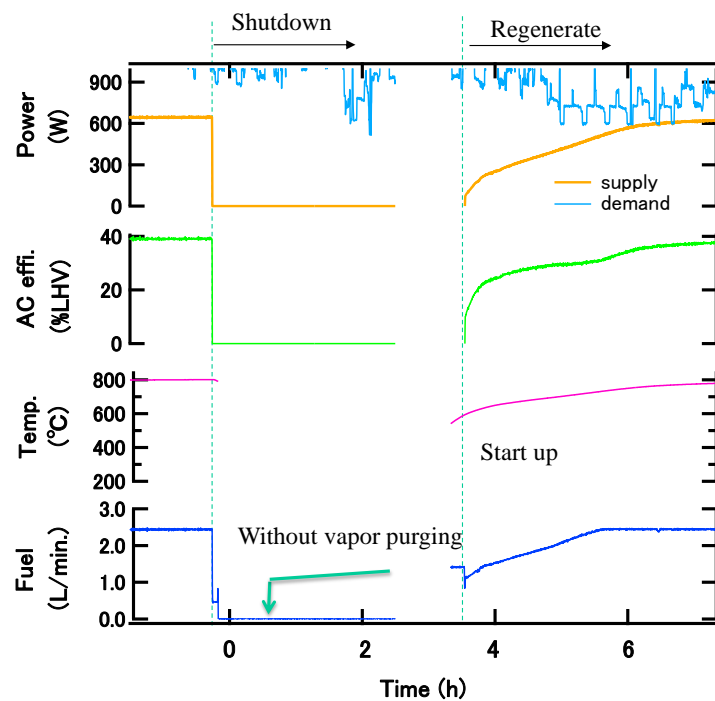


図 5.6 横縞形燃料電池セルスタックを搭載したシステムの緊急停止時の挙動

5.5 結言

絶縁支持体と電解質により燃料極をサンドイッチすることにより酸化還元耐性を高め、電流取り出しやガス供給配管にクロム被毒対策を実施した横縞形セルスタックをシステムに搭載し、システム環境下における連続発電試験および酸化還元を伴う実証試験を実施し、以下の結論を得た。

- (1) システム環境下における連続発電試験を実施し、電気炉内における連続発電試験での電圧低下率 $0.62\%/kh$ とほぼ同程度の $0.75\%/kh$ の電圧低下率を実証した。実用レベルとして 10 年の耐久性が求められているため、劣化率としては十分では無いが、電気炉内での性能とシステムでの性能がほぼ一致する結果を得ることが出来た。つまり、今後は電気炉での連続運転試験で耐久性の向上を実施することで、システムでも同程度の改善が期待できることから、研究開発スピードを加速することが可能である。
- (2) システム環境下における酸化還元を伴う起動停止や、高温状態からの緊急停止動作による停止動作を実施し、再発電後も所定の出力が得られることを確認した。これにより、横縞形セルスタックは、酸化還元耐性に強く、実システム環境下においても、安定的に動作する優れたセルスタック構造であることが示された。また、燃料電池システムとしては、横縞形セルスタックを搭載することで、パージガスを使用することなく安全で信頼性の高いシステムを構築できることを実証した。

第六章 総括

固体酸化物形燃料電池の実用化に向けた 2 つの課題であるクロム被毒耐性、酸化還元耐性について平板形セルスタックをベースに検討し、横縞形セルスタックにおいてクロム被毒抑制による耐久性向上、絶縁支持構造による酸化還元耐性強化を検討した。

はじめに、固体酸化物形燃料電池の耐久性に重要な影響を及ぼす因子であるクロム被毒に関し、ハーフセルによる各種セパレータの影響を把握し、アルミナ皮膜が生成される NCA-1 といった金属種を用いることでクロム被毒を抑制することが可能となること、電流の取出しやセパレータなど電気伝導性が必要な場合には、ZMG232 や SUS430 などの材料に $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ コーティングして用いることで、クロム被毒の影響を減少させることができる知見を得た。このように、クロム含有合金に対して酸化物コーティングによるクロム被毒抑制や、SOFC セルスタックの構成や使用環境を考え、適切な合金材料を目的に応じて使用することで、クロム被毒による空気極の劣化を抑制することが出来ることを示した。

次に酸化還元耐性に関する実験を実施し、燃料極の酸化還元に伴う膨張や収縮をドーピングやサーメットの骨格構造などを変えることなく、燃料極を電解質と同等の膨張係数を有する絶縁支持体でサンドイッチすることで、酸化還元サイクル耐性を向上させることが可能であることを示した。特に、大気中の高温雰囲気下で完全に燃料極を酸化させる状況でも電解質にクラックが入るなど致命的な破壊に至らず、酸化前の性能とほぼ同程度の性能を維持できることを実証した。また、電解質の内部応力に着目し、酸化還元サイクルに伴う応力変化を観察することで、長期的に酸化還元耐性が高いことを示した。

これらのハーフセル試験によって得られた各種クロム被毒に対する対策、絶縁支持体構造を採用することで酸化還元耐性が向上する知見を反映できるセルスタックの形状として、横縞形セルスタックを選択し、設計・製作した。この横縞形セルスタックの諸特性を評価した上で、連続発電試験および酸化還元サイクル試験による耐久性評価を実施した。その結果、 0.24 A/cm^2 、燃料利用率 85.2%での電流密度にて、平板形とほぼ同程度の効率 60%LHV を実現できることを示した。更に、電気伝導性を求められる部材に $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ コーティングを施した ZMG232、電気伝導性を必要としない部材には NCA-1 を用いることで、4000 時間を超える耐久試験を実施し、電圧低下率 $0.62\%/kh$ を実証した。加えて、小型燃料電池システムを模擬した穏やかな酸化還元を伴う起動停止サイクル試験、高温での再酸化試験を電気炉内で実施し、横縞形セルスタックが極めて酸化還元耐性が高いことを実証した。

最終的には、システム環境下における連続発電試験を実施し、電気炉内における連続発

電試験とほぼ同程度の $0.75\%/kh$ の電圧低下率を実証した。実用レベルとして 10 年の耐久性が求められているため、劣化率としては十分とは言えないが、電気炉内での性能とシステムでの性能がほぼ一致する結果が得られたことから、今後は電気炉での連続運転試験で耐久性の向上を実施することで、システムでも同程度の改善が期待できることから、研究開発スピードを加速することが可能であると考ええる。また、システム環境下における酸化還元を伴う起動停止や、高温状態からの緊急停止動作による停止動作を実施し、再発電後も所定の出力が得られることを確認した。これにより横縞形セルスタックを搭載することで、パージガスを使用することなく安全で信頼性の高いシステムを構築できることを実証した。

このように横縞形セルスタックを用いることでクロム被毒や酸化還元耐性を大幅に向上させることが可能となり、耐久性の高い小型分散化形燃料電池セルスタックが実現可能であることを示した。しかし、現状では連続運転試験による電圧低下率に課題を残すことから、更なる被毒抑制技術やその他の被毒元素の影響や劣化メカニズムなどを検討する必要がある。

家庭用燃料電池コージェネレーションシステムとしては、以上に述べたとおりであるが、冒頭の燃料電池への期待で述べたように、燃料電池は家庭用だけでなく業務用や産業用分野への導入も期待されている。一般的な平板形セルスタックの場合には、セル面積の大型化開発や、セルスタックの段数を増す開発が必用となるが、横縞形セルスタックの魅力は大型化に関しても他の構造のスタックよりも実現が比較的容易である特徴を有する。平板形の場合に面積が大きくなると、部在間の電氣的接続の面積が大きくなり接触抵抗が課題となる場合や、燃料の流配の影響により面積を大きくしても十分な性能が確保できない場合、更にはガラスシール部の面積も大きくなり、異種部材間のシールが困難になるなど様々な課題を生じる。このような平板形と比較して、横縞形セルスタックは幅を広げる開発や、長手方向に基板を伸ばし、セル数を増加させるだけで大型化が可能であり、平板形よりも電氣的な接続や燃料流配の影響が小さいと考えられる。したがって、今後の業務・産業用分野への展開を考えた場合にも横縞形セルスタックは魅力があるセルスタック構造であると考えられる。

更に視野を横縞形セルスタックから、SOFC の将来を考えるとまだまだ魅力ある研究課題が残されている。SOFC スタックを多段化し、途中で燃料中に含まれる CO_2 や H_2O を除去することで、燃料利用率を 90%まで高め、システム効率 65%を目指した研究開発[68,69]や電解質をプロトン導電体として多段化することで発電効率を 80%まで理論的には引き上げる研究[70]や、発電するだけに留まらず、昨今の再生可能エネルギー導入にしたがって顕在化してきた余剰電力を用いて、水を水素と酸素に電気分解する研究開発[71,72]など、今後もエネルギー問題、地球環境問題と密接な関係のある SOFC の研究開発は重要性が増す

と考えられる。このような研究領域においても、過去に得られた先人の知恵を活用し、優れた性能や耐久性を有するセルスタックの実現を目指して、多様な視点から研究を推進することが必用であるとする。

謝 辞

このたび著者が、このような研究成果を学位論文としてとりまとめることができましたのは、筑波大学大学院 石田政義教授の多大なるご指導、ご鞭撻のおかげであります。本論文の論点や全体構成の検討に際しては、有益かつ的確なご助言を賜りました。ここに心より感謝を申し上げます。また、本論文の副査を務めて頂いた独立産業法人産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 燃料電池材料グループ 主任研究員 岸本治夫氏、筑波大学大学院 西岡牧人教授、羽田野祐子教授、花田信子助教には、本論文の執筆にあたり様々な観点からのアドバイスやご助言をくださり、丁寧にご指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。

また、著者が東京ガスへ入社して以来、基礎的な実験方法から、研究者としての姿勢や資質を教えて下さるとともに、SOFC の研究開発を始める機会を下さった東京ガス株式会社 燃料電池事業推進部 矢加部久孝氏に深く御礼を申し上げます。特に X 線による応力解析手法や横縞形燃料電池のシステム設計については貴重なご助言とご指導を賜りました。さらに、東京ガス株式会社 基盤技術部 松崎良雄氏には SOFC の基礎から解析手法に至るまで、数多くの専門知識、特に、ハーフセルによる被毒評価試験、横縞形 SOFC の設計において、丁寧なご指導と的確なアドバイスを頂くとともに、SOFC の素晴らしさをご教授下さいました。深く感謝申し上げます。

平板形 SOFC の開発にあたっては、東京ガス 基盤技術部 小笠原慶氏、馬場好孝氏にはスタックの組み上げ方から測定方法に至るまで、様々なサポートを頂きました。横縞形 SOFC の開発にあたっては、東京ガス イノベーションプロジェクト部 堀内賢治氏、基盤技術部 染川貴亮氏、波多江徹氏に、合成方法から評価方法に至るまで、様々な内容を議論させて頂きました。また、システムの開発においては、東京ガス 燃料電池事業推進部 天羽伸二氏、吉田英樹氏の多大なご協力を頂きました。この場を借りて心より御礼申し上げます。

横縞形 SOFC の研究開発においては、京セラ株式会社 吉田真氏、小梶彰氏、山下祥二氏、西田雅人氏、重久高志氏、小野孝氏、大嶋仁英氏、兒井真氏には様々な観点からの議論をさせて頂き、充実した時を過ごさせて頂きました。あらためて御礼申し上げます。

システム開発においては、リンナイ株式会社の祖父江務氏、株式会社ガスターの勢山雄広氏には精力的にシステム構築にご尽力を下さいましたことに感謝の意を表します。

末筆ながら、ここには記載しきれませんが、本研究に関わって下さった皆様、そして、私の研究を支えて下さった皆様の幸せを心より祈り、感謝の気持ちとさせて頂きます。

そして、著者の充実した研究生生活を支えてくれている家族である妻の香苗、長男の悠暉、長女の紗衣には心から感謝しております。ありがとう。

2016 年 1 月

藤田 顕二郎

参考文献

- [1] 経済産業省編,「平成 26 年度エネルギーに関する年次報告」(エネルギー白書 2015),
<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2015pdf/>, (参照 2015-12-13) .
- [2] 株式会社日本経済新聞社,「COP21,パリ協定採択 196 カ国・地域が参加」,『日本経済新聞』,2015 年 12 月 13 日, http://www.nikkei.com/article/DGXLASGG12H37_S5A211C1000000/, (参照 2015-12-13).
- [3] 経済産業省編,「エネルギー基本計画」, <http://www.meti.go.jp/press/2014/04/20140411001/20140411001.html>, (参照 2015-12-13) .
- [4] パナソニック株式会社,「戸建て住宅向け家庭用燃料電池の仕様について (2015 年モデル)」, http://panasonic.co.jp/ap/FC/doc03_00.html#AP01, (参照 2015-12-13) .
- [5] アイシン精機株式会社,「ENE・FARM」, <http://www.aisin.co.jp/cogene/enefarm.html>, (参照 2015-12-13) .
- [6] 環境省編,「2014 年度 温室効果ガス排出量」, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/>, (参照 2015-12-13) .
- [7] 経済産業省編,「長期エネルギー需要見通し」, <http://www.meti.go.jp/press/2015/07/20150716004/20150716004.html>, (参照 2015-12-13) .
- [8] 経済産業省編,「再生可能エネルギー導入拡大に伴う技術的課題と対応策について」,
http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/shoene_shinene/shin_ene/pdf/002_04_00.pdf, (参照 2015-12-13).
- [9] 高木喜久雄,「災害に強い電力供給インフラを実現するスマートグリッド技術」, 東芝レビュー, 66, 8(2011).
- [10] 土井雄介, 朴大欽, 石田政義, 藤澤彰利, 三浦真一,「純水素利用型燃料電池に関する負荷変動追従性の評価」, 電気学会論文誌 B (電力・エネルギー部門誌), 131(12), 927-935 (2011).
- [11] 石田政義,「水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの純水素精製による燃料電池負荷変動対策」, 電気学会論文誌 B, 電力・エネルギー部門誌, 121, 8, 1036-1043 (2001).
- [12] Y. Kobayashi, Y. Ando, T. Kabata, M Nishiura, “Extremely high-efficiency thermal power system-solid oxide fuel cell (SOFC) Triple combined-cycle system”, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 48, 3 (2011).
- [13] K. Horiuchi, “Current status of national SOFC projects in Japan”, ECS Transactions, 57, 1, 3-10 (2013).
- [14] Y. Kobayashi, Y. Ando, H. Kishizawa, K. Tomida, N. Mataka, “Recent progress of SOFC-GT combined system with tubular type cell stack at MHI”, ECS Transactions, 51(1), 79-86 (2013).
- [15] J. H. Choi, J. H. Ahn, T. S. Kim, “Performance of a triple power generation cycle

- combining gas/steam turbine combined cycle and solid oxide fuel cell and the influence of carbon capture”, *Applied Thermal Engineering*, 71, 301-309 (2014).
- [16] R. Anahara, “A perspective on PAFC commercialization by Fuji Electric”, *Journal of power sources*, 37(1), 119-131 (1992).
- [17] K. Kuroda, T. Kiyota, T. Oka, H. Yoshioka, “The Current Status and Future Prospects of PAFC Power System at Fuji Electric Group”, *Challenges of Power Engineering and Environment*, Springer Berlin Heidelberg, 967-971 (2007).
- [18] 富士電機株式会社, 「りん酸形燃料電池の仕様」, <http://www.fujielectric.co.jp/products/fuelcell/pafc/spec.html>, (参照 2015-12-13).
- [19] 日本ガス協会, 「家庭用燃料電池「エネファーム」累積 10 万台突破について」, <http://www.gas.or.jp/newsrelease/notice20140929.pdf>, (参照 2015-12-13).
- [20] M. Bischoff, G. uppmann, “Operating experience with a 250 kW el molten carbonate fuel cell (MCFC) power plant”, *Journal of Power Sources*, 105(2) 216-221 (2002).
- [21] M. Bischoff, “Molten carbonate fuel cells: a high temperature fuel cell on the edge to commercialization”, *Journal of Power Sources*, 160(2), 842-845 (2006).
- [22] J X 日鉱日石エネルギー株式会社, 「J X エネルギーが市販機としては世界で初めて SOFC 型「エネファーム」を発売、積水ハウスの環境配慮型住宅「グリーンファースト」へ 1 号機を設置」, http://www.noex-jx-group.co.jp/newsrelease/2011/20111018_01_0960492.html, (参照 2015-12-13).
- [23] 東邦ガス株式会社, 「商品紹介 仕様表」, <http://www.tohogas.co.jp/enefarm/introduction/product.html>, (参照 2015-12-13).
- [24] 国立研究法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 「業務用燃料電池システムの新たな実用化開発 2 テーマに着手」, http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100496.html, (参照 2015-12-13).
- [25] 資源エネルギー庁, 「業務・産業用燃料電池について」, http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/suiso_nenryodenchi_wg/pdf/002_02_00.pdf, (参照 2015-12-13).
- [26] Fuel Cell Today, 「FuelCell Energy and Fraunhofer IKTS to Jointly Market MCFC in Europe」, <http://www.fuelcelltoday.com/news-archive/2012/february/fuelcell-energy-and-fraunhofer-ikts-to-jointly-market-mcfc-in-europe>, (参照 2015-12-13).
- [27] Y. Kobayashi, K. Tomida, M. Nishiura, K. Hiwatashi, H. Kishizawa, K. Takenobu, “Development of Next-Generation Large-Scale SOFC toward Realization of a Hydrogen Society”, *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 52, 2 (2015).
- [28] 財団法人新エネルギー財団, 「平成 22 年度成果報告会 予稿集」, <http://www.nef.or.jp/sofc/share/pdf/h22y.pdf>, (参照 2015-12-13).

- [29] Acumentrics Corporation, 「Tubular SOFC, Solid Oxide Fuel Cell Technology」, <http://www.acumentrics.com/sofc-products-fuel-cell-technology.htm>, (参照 2015-12-13).
- [30] 三菱日立パワーシステムズ株式会社, 「固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の円筒セルスタックで業務提携価格競争力のある量産体制の構築を目指す」, <https://www.mhps.com/news/20140620.html>, (参照 2015-12-13).
- [31] 藤田顕二郎, 松崎良雄, 矢加部久孝, 山下敏, 山下祥二, 祖父江務, 勢山雄広, 「中温作動フラットチューブ横縞形 SOFC の開発」, 第 16 回 SOFC 研究発表会講演予稿集, SOFC 研究会, (2007).
- [32] T. Ono, I. Miyachi, M. Suzuki, K. Higaki, "Development of Residential SOFC Cogeneration System", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 18, 13, 132007 (2011).
- [33] 日本ガイシ株式会社, 「エネルギー」, <http://www.ngk.co.jp/invest/energy.html>, (参照 2015-12-13).
- [34] U.S. Department of energy, 「Solid State Energy Conversion Alliance (SECA)」, <http://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/fuel-cells/seca/industry-team>, (参照 2015-12-13).
- [35] 松崎良雄, 馬場好孝, 藤田顕二郎, 亀田治邦, 小笠原慶, 矢加部久孝, 櫻井輝浩, 「東京ガスにおける平板型支持膜式 SOFC の開発」, 第 12 回 SOFC 研究発表会, SOFC 研究会, (2003).
- [36] 日本特殊陶業株式会社, 「<http://www.ngkntk.co.jp/employ/challenge/>」, <http://www.ngkntk.co.jp/employ/business/products.html>, (参照 2016-1-3).
- [37] 伊波通明, 中居秀朗, 森直哉, 横倉修, 植田喜樹, 高田和英, 原田淳, 鷹木洋, 坂部行雄, 「村田製作所における SOFC の開発状況」, 燃料電池, 燃料電池開発情報センター8, 1, 55-58 (2008).
- [38] Gotgreentechology, 「The Bloom Box - Energy server」, <http://gotgreentechology.blogspot.jp/2012/01/bloom-box-energy-server.html>, (参照 2016-1-3).
- [39] B. S. Prakash, S. S. Kumar, S. T. Aruna, "Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36, 149-179 (2014).
- [40] S. P. Jiang, S. H. Chan, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells", Journal of Materials Science, 39, 14, 4405-4439 (2004).
- [41] M. S. Khan, S. B. Lee, R. H. Song, J. W. Lee, T. H. Lim, S. J. Park, "Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel-yttria stabilized zirconia (Ni-YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review", Ceramics International, 42, 1, 35-48 (2016).

- [42] M. S. Khan, W. Wahyudi, S. B. Lee, R. H. Song, J. W. Lee, T. H. Lim, S. J. Park, “Effect of various sintering inhibitors on the long term performance of Ni-YSZ anodes used for SOFCs”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 35, 11968-11975 (2015).
- [43] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M. E. Brito, T. P. Xiong, H. Kishimoto, “Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes”, *Solid State Ionics*, 177, 35, 3193-3198 (2006).
- [44] K. Fujita, K. Ogasawara, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, “Prevention of SOFC cathode degradation in contact with Cr-containing alloy”, *Journal of power sources*, 131, 1, 261-269 (2004).
- [45] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, “Electrochemical properties of a SOFC cathode in contact with a chromium-containing alloy separator”, *Solid State Ionics*, 132, 3, 271-278 (2000).
- [46] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, “Dependence of SOFC cathode degradation by chromium-containing alloy on compositions of electrodes and electrolytes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 2, A126-A131 (2001).
- [47] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, T. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, “Degradation phenomena in the cathode of a solid oxide fuel cell with an alloy separator”, *Journal of power sources*, 55, 1, 73-79 (1995).
- [48] S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J. P. Zhang, “Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 99, 3, 297-310 (1997).
- [49] A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser, D. Dubois, A. Brisse, S. Modena, “Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell”, *Journal of Power sources*, 193, 1, 55-64 (2009).
- [50] J. Malzbender, E. Wessel, R. W. Steinbrech, “Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 176, 29, 2201-2203 (2005).
- [51] J. Laurencin, G. Delette, O. Sicardy, S. Rosini, F. Lefebvre-Joud, “Impact of ‘redox’cycles on performances of solid oxide fuel cells: Case of the electrolyte supported cells”, *Journal of Power Sources*, 195(9), 2747-2753 (2010).
- [52] D. Sarantaridis, A. Atkinson, “Redox Cycling of Ni - Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review”, *Fuel Cells*, 7, 3, 246-258 (2007).
- [53] 自由民主党, 「資源・エネルギー戦略調査会・水素社会推進小委員会」, https://www.jimin.jp/policy/policy_topics/energy/123910.html, (参照 2016-1-3).
- [54] T. Klemensø, C. C. Appel, M. Mogensen, “In situ observations of microstructural changes in SOFC anodes during redox cycling”, *Electrochemical and solid-state*

- letters, 9, 9, A403-A407 (2006).
- [55] M. Pihlatie, T. Ramos, A. Kaiser, "Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 193, 1, 322-330 (2009).
 - [56] T. Klemensø, C. Chung, P. H. Larsen, M. Mogensen, "The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs", *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 11, A2186-A2192 (2005).
 - [57] P. S. Prevey, "X-ray diffraction residual stress techniques", *ASM International, ASM Handbook*, 10, 380-392 (1986).
 - [58] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, Y. Yoshitaka, "Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs", *Journal of Power Sources*, 135, 1, 9-16 (2004).
 - [59] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, M. Satoh, I. Hirosawa, Y. Yoda, "Evaluation of residual stresses in a SOFC stack", *Journal of power sources*, 131, 1, 278-284 (2004).
 - [60] J. Malzbender, W. Fischer, R. W. Steinbrech, "Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 182(2), 594-598 (2008).
 - [61] T. Zhang, Q. Zhu, W. L. Huang, Z. Xie, X. Xin, "Stress field and failure probability analysis for the single cell of planar solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 182(2), 540-545 (2008).
 - [62] A. Atkinson, B. Sun, "Residual stress and thermal cycling of planar solid oxide fuel cells", *Materials Science and Technology*, 23(10), 1135-1143 (2007).
 - [63] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, "Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, 76, 3, 259-271 (1995).
 - [64] A. Petric, P. Huang, F. Tietz, "Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes", *Solid State Ionics*, 135, 1, 719-725 (2000).
 - [65] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Santarelli, P. Leone, G. A. Ortigoza-Villalba, A. Lanzini, M. Ferraris, "Performance of a glass-ceramic sealant in a SOFC short stack", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1, 588-596 (2013).
 - [66] S. Amaha, T. Sobue, T. Seyama, "Development of Several kW SOFC System using Segmented-cells", *ECS Transactions*, 12, 1, 401-406 (2008).
 - [67] T. Ishikawa, "SOFC DEVELOPMENT by Tokyo Gas, Kyocera, Rinnai and Gastar", 23rd World Gas Conference, Amsterdam (2006).
 - [68] 藤田顕二郎, 櫛拓人, 池田陽一, 久米高生, 中村和郎, 矢加部久孝, 「排ガス再生技術を利用したSOFC高効率発電システムの検討」, 第23回SOFC研究発表会, SOFC研究会 (2014).
 - [69] S. Taku, K. Nakamura, T. Somekawa, T. Ide, T. Kume, Y. Ikeda, T. Kushi, T.

- Nakajima, M. Shirai, H. Yakabe, K. Ogasawara, K. Fujita, “Development of High-Efficiency Solid Oxide Fuel Cell System with Exhaust Regeneration”, Fuel Cell Seminar & Energy Exposition, Los Angeles, California, USA, Nov. (2015).
- [70] Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki, “Effect of proton-conduction in electrolyte on electric efficiency of multi-stage solid oxide fuel cells”, Scientific reports, 5 (2015).
- [71] G. Schiller, A. Ansar, M. Lang, O. Patz, “High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC)”, Journal of Applied Electrochemistry, 39(2), 293-301 (2009).
- [72] X. Zhang, J. E. O'Brien, R. C. O'Brien, J. J. Hartvigsen, G. Tao, G. K. Housley, “Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis”, International Journal of Hydrogen Energy, 38(1), 20-28 (2013).

公表論文リスト

査読付き学術誌論文

- (1) K. Fujita, K. Ogasawara, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, "Prevention of SOFC cathode degradation in contact with Cr-containing alloy", Journal of power sources 131 (1), 261-269 (2004).
- (2) K. Fujita, T. Hashimoto, K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, "Relationship between electrochemical properties of SOFC cathode and composition of oxide layer formed on metallic interconnects", Journal of power sources 131 (1), 270-277 (2004).
- (3) K. Fujita, T. Somekawa, K. Horiuchi, Y. Matsuzaki, "Evaluation of the redox stability of segmented-in-series solid oxide fuel cell stacks", Journal of Power Sources 193 (1), 130-135 (2009).
- (4) K. Fujita, T. Somekawa, T. Hatae, Y. Matsuzaki, "Residual stress and redox cycling of segmented-in-series solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources 196 (21), 9022-9026 (2011).
- (5) K. Fujita, T. Seyama, T. Sobue, Y. Matsuzaki, "Development of segmented-in-series-type solid oxide fuel cells for residential applications", Energy Procedia 28, 153-161 (2012).
- (6) T. Kushi, H. Sato, K. Fujita, S. Amaha, "Feasibility of CO₂ Reforming SOFC System", ECS Transactions, 65(1), 25-31 (2015).
- (7) T. Kushi, K. Fujita, "X-ray Computed Tomography Investigation of Mechanical Behavior of Anode-Supported SOFCs during the Redox Cycle Using X-ray CT Method", ECS Transactions, 57(1), 709-716 (2013).
- (8) M. Ueda, K. Fujita, Y. Matsuzaki, T. Maruyama, "Direct Heating for Analysing Reforming Reaction on Alloy Surface in Low S/C Environment", ECS Transactions, 25(25), 89-99 (2010).
- (9) 藤田顕二郎, 中村和郎, 「単結晶を利用した Na_xCoO₂ 配向セラミックスの熱電特性」, 粉体および粉末冶金, 49(5), 400-405 (2002).
- (10) 板原浩, 藤田顕二郎, 杉山純, 中村和郎, 谷俊彦, 「Na_xCoO_{2-δ} 単結晶を用いたテンプレート粒成長法及び反応性テンプレート粒成長法により合成した高配向 Na_xCoO_{2-δ}」, 日本セラミックス協会学術論文誌, 111(1292), 227-231(2003).

査読の無い発表論文

- (1) 矢加部久孝, 藤田顕二郎, 本道正樹, 「東京ガス (株) における水素・燃料電池に関する取り組み」, 日本エネルギー学会誌, 92(11), 1071-1077 (2013).
- (2) 中村和郎, 染川貴亮, 藤田顕二郎, 松崎良雄, 山下敏, 「東京ガスにおける SOFC の開発状況 (特集 SOFC の開発状況)」, 燃料電池, 12(1), 46-50. (2012).
- (3) 古山通久, 石倉威文, 藤田顕二郎, 「9. エンジンシステム 9.2 各種エンジン 9.2.9 燃料電池」, 機械工学年鑑特集号, 日本機械学会誌, 117(1149), 533 (2014).
- (4) 藤田顕二郎, 「Fuel Cells Science & Technology 2008 報告」、一般社団法人 燃料電池開発情報センター「燃料電池」, 8, 3,138-157 (2009).
- (5) 藤田顕二郎, 「Fuel Cells Science & Technology 2010 報告」、一般社団法人 燃料電池開発情報センター「燃料電池」, 10, 3,138-157 (2011).

口頭発表

- (1) K. Fujita, K. Ogasawara, Y. Baba, H. Kameda, H. Yakabe, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, “Development of Anode-Supported SOFC with Metallic Interconnectors at Reduced Temperature”, Fuel Cell Seminar, San Antonio, Texas, USA, Nov. (2004).
- (2) K. Fujita, Y. Matsuzaki, H. Yakabe, S. Yamashita, K. Ogasawara, “Development of segmented-in-series SOFC stacks using numerical models and parametric study”, 4th international ASME Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Irvine, California, USA, Jun. (2006).
- (3) 藤田顕二郎, 松崎良雄, 矢加部久孝, 山下敏, 山下祥二, 祖父江務, 勢山雄広, 「中温作動フラットチューブ横縞形 SOFC の開発」, 第 16 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2007 年 12 月.
- (4) 藤田顕二郎, 櫛拓人, 池田陽一, 久米高生, 中村和郎, 矢加部久孝, 「排ガス再生技術を利用した SOFC 高効率発電システムの検討」, 第 23 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2014 年 12 月.
- (5) 松崎良雄, 馬場好孝, 藤田顕二郎, 亀田治邦, 小笠原慶, 矢加部久孝, 櫻井輝浩, 「東京ガスにおける平板型支持膜式 SOFC の開発」, 第 12 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2003 年 12 月.
- (6) 矢加部久孝, 藤田顕二郎, 櫻井輝浩, 「SOFC システムにおける燃料利用率同定法」, 第 14 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2005 年 12 月.
- (7) 吉田英樹, 藤田顕二郎, 矢加部久孝, 山下祥二, 祖父江務, 勢山雄広, 「SOFC システムにおける課題」, 第 15 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2006 年 12 月.
- (8) K. Ogasawara, Y. Baba, K. Fujita, H. Kameda, H. Yakabe, Y. Matsuzaki, T. Sakurai,

- “Development of anode supported planar SOFC with metallic interconnectors operated at reduced temperature”, Proceedings of Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 1, 394-400 (2004).
- (9) T. Somekawa, K. Fujita, Y. Matsuzaki, “Residual stress change with time of a segmented-in-series solid oxide fuel cell using an in situ X-ray stress measuring method”, Journal of Power Sources, 221, 64-69 (2013).
 - (10) H. Yakabe, K. Fujita, T. Sakurai, “Numerical Calculation for Fuel Depletion State of SOFCs”, ECS Transactions, 1(16), 1-16 (2006).
 - (11) Y. Matsuzaki, K. Nakamura, T. Somekawa, K. Fujita, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa, “Multimodal Assessment of Durability and Reliability of Flattened Tubular SIS Stacks”, ECS Transactions, 57(1), 325-333 (2013).
 - (12) K. Ogasawara, Y. Baba, K. Fujita, H. Kameda, H. Yakabe, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, “Development of kW-class planar SOFC stacks operable under fast thermal cycles.” Proceedings of the ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells IX (SOFC-IX), Quebec City, Canada, 396 (2005).
 - (13) 中村和郎, 染川貴亮, 伊東卓也, 藤田顕二郎, 堀内賢治, 松崎良雄, 「固体酸化物形燃料電池の電解質ピンホールの影響と数値解析 (SOFC 構成材料の信頼性 (1))」, 一般社団法人日本機械学会 年次大会講演論文集, 2009, 1, 219-220, 岩手, 2009 年 9 月.
 - (14) 松崎良雄, 中村和郎, 染川貴亮, 藤田顕二郎, 山下敏, 横川晴美, 堀田照久, 山地克彦, 岸本治夫, 吉川将洋, 山本融, 麦倉良啓, 鹿園直毅, 江口浩一, 松井敏明, 渡辺智, 佐藤一永, 橋田俊之, 川田達也, 佐々木一成, 谷口俊輔, 「中温作動筒状横縞形 SOFC スタックの耐久性・信頼性評価に関する集学的取り組み」. セラミックス, 48(3), 185-190 (2013).
 - (15) T. Ito, K. Fujita, Y. Matsuzaki, M. Ueda, T. Maruyama, “Investigation of carbon deposition behavior on ferritic alloys in low S/C ratio using direct heating method”, Advances in Solid Oxide Fuel Cells X: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 35, (3), 33 (2014).
 - (16) M. Ueda, K. Fujita, Y. Matsuzaki, T. Maruyama, “Direct Heating for Analysing Reforming Reaction on Alloy Surface in Low S/C Environment”, ECS Transactions, 25(25), 89-99 (2010).
 - (17) S. Taku, K. Nakamura, T. Somekawa, T. Ide, T. Kume, Y. Ikeda, T. Kushi, T. Nakajima, M. Shirai, H. Yakabe, K. Ogasawara, K. Fujita, “Development of High-Efficiency Solid Oxide Fuel Cell System with Exhaust Regeneration”, Fuel Cell Seminar & Energy Exposition, Los Angeles, California, USA, Nov. (2015).
 - (18) 伊東卓也, 藤田顕二郎, 松崎良雄, 上田光敏, 丸山俊夫, 「1173K, 低 S/C 雰囲気下におけるフェライト系合金表面への炭素析出挙動」, 第 22 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2013

年 12 月.

- (19) 波多江徹, 藤田顕二郎, 松崎良雄, 山下敏, 「イオン電流によるアノード支持膜式平板 SOFC のアノード再酸化の研究 (4)」, 公益社団法人電気化学会, 2011 年電気化学秋季大会, 新潟, 2011 年 9 月.
- (20) 染川貴亮, 藤田顕二郎, 矢加部久孝, 松崎良雄, 「X 線応力測定法による Redox 時の横縞形 SOFC 電解質応力測定」, 公益社団法人電気化学会, 2011 年電気化学秋季大会, 新潟, 2011 年 9 月.
- (21) 櫛 拓人, 藤田 顕二郎, 天羽 伸二, 「ドライリフォーミングの SOFC システムへの適用検討」公益社団法人電気化学会, 2015 年電気化学秋季大会, 埼玉工業大学, 2015 年 9 月.
- (22) 藤田顕二郎, 「燃料電池・水素の普及に向けた取り組み」, 高度海洋技術者専門コース集中特別講義, 国立大学法人東京海洋大学, 2015 年 8 月.
- (23) 藤田顕二郎, 「東京ガスの水素に関する取り組み」, グローバル水素エネルギーコンソーシアム発足記念シンポジウム, 国立大学法人東京工業大学, 2015 年 11 月.
- (24) 藤田顕二郎, 塚田龍也, 板原浩, 杉山純, 谷俊彦, 「テープキャスト法により作製した $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ 配向セラミックスの熱電特性」, 粉体粉末冶金協会講演概要, 平成 14 年度秋季大会, 京都工芸繊維大学, 2002 年 11 月.
- (25) 多久俊平, 藤田顕二郎, 中村和郎, 井出卓宏, 染川貴亮, 久米高生, 池田陽一, 櫛拓人, 中島達哉, 白井麻理恵, 矢加部久孝, 「SOFC の高効率化に向けたシステム技術開発」, 日本ガス協会, 都市ガスシンポジウム 2015, イイノホール, 2015 年 6 月.
- (26) 池田陽一, 藤田顕二郎, 井関孝弥, 中村和郎, 久米高生, 「排ガス再生技術を利用した超高効率 SOFC システムの熱収支について」, 日本ガス協会, 都市ガスシンポジウム 2015, イイノホール, 2015 年 6 月.
- (27) 藤田顕二郎, 中村和郎, 「 Na_xCoO_2 単結晶及びその焼結体の熱電特性」, 粉体粉末冶金協会講演概要, 平成 13 年度秋季大会, 大同工業大学, 2001 年 10 月.
- (28) 藤田顕二郎, 中村和郎, 「 Na_xCoO_2 単結晶の熱伝導率及びその熱電特性」, 第 62 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 愛知工業大学, 2001 年 9 月.
- (29) K. Fujita, K. Nakamura, S. Yamashita, “Thermoelectric properties of oxide device: $(\text{Na}_{0.95}\text{Ag}_{0.05})_x\text{CoO}_{2-\delta}/(\text{Nd}_{0.99}\text{Zr}_{0.01})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ “, Proc. of the Eighteenth International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, USA, Aug. (1999).
- (30) 藤田顕二郎, 小林敏博, 武藤準一郎, 「マグネシウムフタロシアニンの蒸着、酸化還元の評価」, 日本材料科学学会主催 平成 7 年度 学術講演大会, 東京, 1995 年 5 月.
- (31) 藤田顕二郎, 武藤準一郎, 「蒸着マグネシウムフタロシアニン膜の熱処理効果」, 日本材料科学学会主催 平成 8 年度 学術講演大会, 東京, 1996 年 5 月.