

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

# 「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」

## 事業原簿

【公開】

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

## - 目 次 -

### 概要

#### プロジェクト用語集

#### I. 事業の位置付け・必要性について

- 1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性…………… I- 1
  - 1.1 NEDO が関与することの意義…………… I- 1
  - 1.2 実施の効果…………… I- 6
- 2. 事業の背景・目的・位置づけ…………… I- 8
  - 2.1 事業立案時点における背景…………… I- 8
  - 2.2 SOFC 普及に向けた技術開発課題…………… I-11
  - 2.3 海外における SOFC 開発動向…………… I-14
  - 2.4 標準・規格・基準に係る状況…………… I-17
  - 2.5 事業の目的・位置付け…………… I-18

#### II. 研究開発マネジメントについて

- 1. 事業の目標…………… II- 1
- 2. 事業の計画内容…………… II- 2
  - 2.1 研究開発の内容…………… II- 2
  - 2.2 研究開発の実施体制…………… II- 8
  - 2.3 研究の運営管理…………… II- 9
  - 2.4 研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性…………… II-12
- 3. 情勢変化への対応等…………… II-12

#### III. 研究開発成果について

- 1. 基礎的・共通課題的のための研究開発…………… III- 1
  - 1.1 耐久性・信頼性向上のための基礎開発…………… III- 1
  - 1.2 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発…………… III-30
    - 1.2.1 耐久性を改良した低コスト金属インターコネクタ材料の開発…………… III-30
    - 1.2.2 セルスタック材料の低コスト化技術開発…………… III-34

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| 2. 実用性向上のための技術開発               | III-48 |
| 2.1 運用性向上のための起動停止技術            | III-48 |
| 2.1.1 運用性向上のための起動停止技術（高温円筒縦縞型） | III-48 |
| 2.1.2 運用性向上のための起動停止技術（中温円形平板型） | III-57 |
| 2.2 超高効率運転のための高圧運転技術           | III-65 |

#### IV. 実用化、事業化の見通しについて

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

（添付資料）

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

# 概要

|                    |  | 最終更新日    | 22年8月19日 |
|--------------------|--|----------|----------|
| プログラム（又は施策）名       | エネルギーイノベーションプログラム  |          |          |
| プロジェクト名            | 固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発   | プロジェクト番号 | P08004   |
| 担当推進部/担当者          | 新エネルギー部<br>担当者氏名 細井敬、中原貢 伊藤正紀、深江守（平成22年8月現在）<br>燃料電池・水素技術開発部<br>担当者氏名 高橋（康）、小林（晋）、横本（平成20年7月～21年3月）<br>担当者氏名 横本（平成20年7月～20年10月）  |          |          |
| 0. 事業の概要           | 固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、他の発電システムに比べて発電効率が大きく、また天然ガス・石炭ガス化ガス等多様な燃料に対応が可能であり、小規模分散型から大規模火力代替システムまで広い適応性を有している。本事業は、SOFCシステムを早期に市場導入するために必要な基礎研究と要素技術開発を実施して、その基盤技術を確立することを目的とする。そのため、実用化・普及に必要な耐久性・信頼性向上、低コスト化等の課題を解決するための基礎的・課題に関する研究開発、および SOFC システムの実用性を向上させる要素技術（運用性向上のための起動停止技術、超高効率発電のための高圧運転技術）の開発を行う。  |          |          |
| I. 事業の位置付け・必要性について | <p><b>(1) 政策上の位置付け</b><br/>我が国が持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及により世界に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組むことが不可欠であるが、エネルギー技術開発には長期期間と大規模投資を必要とするとともに将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的に取り組むことは容易ではない。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方が方向性を共有することで、長期にわたり軸のぶれない取組の実施を可能にすることを目指し、「エネルギーイノベーションプログラム」が制定されている。本事業は、この「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施する。</p> <p><b>(2) NEDO が関与する意義</b><br/>NEDO が本事業と並行実施している「固体酸化物形燃料電池実証研究」（2007～2010 年度）では SOFC システムを一般家庭等の実負荷環境下に設置し、普及に向けた技術課題を抽出している。また、「水素社会構築共通基盤整備事業」（2005～2009 年度）では日本電機工業会（JEMA）「燃料電池国際標準化委員会」の下に「試験法調査 WG」を設立し、SOFC の安全試験法および性能試験法の国際標準化に向けた検討を行っている。このように、SOFC の普及には技術開発・実証・制度整備・標準化を一体的に実施する必要があり、民間企業の活動のみでは十分な研究開発が見込まれないことから、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントする NEDO の関与が不可欠である</p> <p><b>(3) 実施の効果</b><br/>2009 年に㈱富士経済が実施した国内市場規模の予測によると、2025 年の市場規模は家庭用 SOFC が 2,340 億円（導入台数 60 万台）、業務・産業用 SOFC が 123 億円（導入台数 2,100 台）となっている。<br/>平均的な電力需要の一般家庭に SOFC システムを設置した際の CO<sub>2</sub> 削減量は約 1.3 トン/月となる。これに上記した 2025 年の家庭用 SOFC の市場規模を当てはめると、年間 78 万トンの CO<sub>2</sub> 削減効果が期待できる。また、電力事業用 SOFC であれば、高効率天然ガス火力発電としての FC/GT ハイブリッド発電および高効率石炭火力発電としての IGFC で約 30% の CO<sub>2</sub> 削減効果が期待できる。</p> |          |          |
| II. 研究開発マネジメントについて | <p>SOFC システムを早期に市場導入するために必要な基礎研究と要素技術開発を実施して、その基盤技術を確立することを目指す。</p> <p>研究開発項目・テーマとその最終目標（平成 24 年度末）を以下に示す。</p> <p>研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」</p> <p>(a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究<br/>4 万時間および起動停止 250 回の耐久性の見通し。加速劣化試験法の確立。</p> <p>(b) 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発<br/>普及期のセルスタック製造コストとして 5 万円/kW 程度の見通し。</p> <p>研究開発項目②「実用性向上のための技術の確立」</p> <p>(a) 運用性向上のための起動停止技術<br/>4 万時間および起動停止 250 回の耐久性の見通し。</p> <p>(b) 超高効率運転のための高圧運転技術<br/>4 万時間の耐久性の見通し。超高効率運転のための高圧運転技術の確立。</p>   |          |          |
| 事業の目標              | <p>SOFC システムを早期に市場導入するために必要な基礎研究と要素技術開発を実施して、その基盤技術を確立することを目指す。</p> <p>研究開発項目・テーマとその最終目標（平成 24 年度末）を以下に示す。</p> <p>研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」</p> <p>(a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究<br/>4 万時間および起動停止 250 回の耐久性の見通し。加速劣化試験法の確立。</p> <p>(b) 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発<br/>普及期のセルスタック製造コストとして 5 万円/kW 程度の見通し。</p> <p>研究開発項目②「実用性向上のための技術の確立」</p> <p>(a) 運用性向上のための起動停止技術<br/>4 万時間および起動停止 250 回の耐久性の見通し。</p> <p>(b) 超高効率運転のための高圧運転技術<br/>4 万時間の耐久性の見通し。超高効率運転のための高圧運転技術の確立。</p>   |          |          |

| 事業の計画内容                                 | 主な実施事項                                 | H20fy  | H21fy | H22fy | H23fy | H24fy | 総額(百万円) |
|---|--|--|-------|-------|-------|-------|---------|
|   | 耐久性・信頼性向上のための基礎研究                      | 1,014  | 960   | 417   |       |       | 2,392   |
|   | 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発     | 181  | 171   | 122   |       |       | 473     |
|   | 運用性向上のための起動停止技術                        | 59   | 69    | 27    |       |       | 155     |
|   | 超高効率運転のための高圧運転技術開発                     | 114  | 125   | 194   |       |       | 433     |
| 開発予算<br>(会計・勘定別に事業費の実績額を記載)<br>(単位：百万円) | 会計・勘定                                  | H20fy  | H21fy | H22fy | H23fy | H24fy | 総額      |
|   | 一般会計                                   |  |       |       |       |       |         |
|   | 特別会計(需給)                               | 1,293  | 1,140 | 760   |       |       | 3,193   |
|   | 加速予算(加速(補正))                           | 75   | 185   |       |       |       | 260     |
|   | 総予算額                                   | 1,368  | 1,325 | 760   |       |       | 3,453   |
|   | (委託)                                   | 1,195  | 1,131 | 539   |       |       | 2,500   |
|   | (助成)<br>: 助成率△/□<br>(共同研究)<br>: 負担率1/2 | 173  | 388   | 221   |       |       | 1,906   |
| 開発体制                                    | 経産省担当原課                                | 省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギー対策課 燃料電池推進室   |       |       |       |       |         |
|   | プロジェクトリーダー                             | (独) 産業技術総合研究所 横川晴美 招聘研究員   |       |       |       |       |         |
|   | 委託先                                    | 独立行政法人産業技術総合研究所<br>財団法人電力中央研究所<br>TOTO 株式会社<br>三菱マテリアル株式会社<br>関西電力株式会社<br>三菱重工業株式会社<br>国立大学法人 東北大学<br>国立大学法人 東京大学<br>国立大学法人 名古屋大学<br>国立大学法人 岐阜大学<br>国立大学法人 京都大学<br>国立大学法人 九州大学<br>日立金属株式会社<br>共立マテリアル株式会社<br>AGC セイミケミカル株式会社 |       |       |       |       |         |
| 情勢変化への対応                                | 特になし                                   |  |       |       |       |       |         |
| 評価に関する事項                                | 事前評価                                   | 20年度実施 担当部 燃料電池・水素技術開発部  |       |       |       |       |         |
|   | 中間評価                                   | 22年度 中間評価実施  |       |       |       |       |         |
|   | 事後評価                                   | 25年度 事後評価実施予定  |       |       |       |       |         |

### 研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」

#### (1) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

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

具体的には、不純物蓄積濃度、界面元素移動量などを2次イオン質量分析計(SIMS)で測定して、反応速度論データの取得と相平衡計算、実験により劣化基礎データを集積した。また、SO<sub>2</sub> 被毒、CrO<sub>3</sub> 被毒を空気極に対して検討し、これらの供給量が加速劣化試験法のパラメータ指標として適用できることを解明した。

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

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

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

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

##### (a) 金属インターコネクター材料の開発

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

##### 1) 合金組成の改良(耐酸化性の向上)

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

##### 2) 表面処理適用による改良(Cr 蒸発の抑制)

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

##### 3) 発電試験評価

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

##### 4) 通電効果メカニズム

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

##### (b) セルスタック材料の低コスト化技術開発

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

##### 1) 低コスト化への取組方針の決定

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

##### 2) 低コスト化材料の開発

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

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

##### 3) スタックメーカーによる材料評価、材料共通仕様化の検討

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

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

### III. 研究開発成果について

|                     |  |                            |      |      |    |           |          |                             |
|---------------------|--|----------------------------|------|------|----|-----------|----------|-----------------------------|
|                     | <p><b>研究開発項目②「実用性向上のための技術開発」</b></p> <p>(1) <b>運用性向上のための起動停止技術</b></p> <p>(a) <b>高温円筒縦縞形燃料電池システムの起動停止技術</b></p> <p>10KW 級の SOFC システムの性能及び運用性を確保するために、システムへの熱サイクル負荷が大きい起動停止の発電試験及び実証試験を通じて以下の成果が得られた。</p> <p>1) <b>運転要因</b></p> <p>起動停止条件でのシミュレーションを行い、起動停止時の部材間温度差によるスタック集電部材の剥離現象の可能性を確認した。また、CSS スタック試験により、起動停止時の加熱冷却量とスタックの性能低下の相関を検証するとともに、起動時および停止時のガス温度・流量を段階的に増減させることで、集電部材の剥離応力低減の可能を見出した。</p> <p>2) <b>構造要因</b></p> <p>フレームで固定したスタック構造により、スタック集電部材の密着が向上し、熱サイクルによる性能低下を大幅に低減することができた。また、モジュールの構成要素である燃料分散構造・空気分散構造・ロッド気密構造・ロッド絶縁構造の要素試験からは、熱サイクルによる性能への劣化影響は少ないことを確認した。</p> <p>上記の運転要因および構造要因の評価結果から CSS 条件での目標達成の見通しを得た。</p> <p>(b) <b>中温円形平板形燃料電池システムの起動停止技術</b></p> <p>起動停止に伴う電圧低下の要因を抽出し、それらの対策を実施した。各対策の効果は確認できたものの、起動停止試験ではセルの劣化・破損が発生するなど解決すべき課題がある。</p> <p>1) <b>電圧低下の要因を抽出</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・放熱板等の電気抵抗の増加</li> <li>・放熱板上下セルの電圧低下</li> <li>・スタック内温度差拡大等</li> </ul> <p>2) <b>電圧低下対策を実施し、効果を確認</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・空気供給系の不具合があり、起動停止による電圧低下率は 8.5%/25 回 (目標値：1.0%/25 回)</li> </ul> <p>3) <b>緊急停止方法として、都市ガスや水素窒素などを用いずに、電圧低下を抑えて、装置を停止する方法を確立。</b></p> <p>(2) <b>超高効率運転のための高圧運転技術</b></p> <p>1) <b>セルスタック要素技術開発</b></p> <p>燃料極高酸素分圧暴露時のセルスタック損傷防止のため、インターコネクタ高密度化等の改良を行ったセルスタックを試作、発電試験を実施した。燃料側還元性ガスが停止しても 900°C で 6 時間以上は亀裂発生に至らず、実運用条件ではそれまでに冷却すればよい。</p> <p>2) <b>モジュール要素技術開発</b></p> <p>高圧運転対応・コンパクト化のために密充填構造のモジュールを計画し、最小単位のカートリッジ発電試験を実施した。発電特性・伝熱特性とも計画通りで、発電室温度を 850~950°C としたとき、端部の金属製燃料ヘッダの温度を 600°C 以下にできることを確認した。</p> <p>3) <b>複合発電システム要素技術開発</b></p> <p>継続研究で使用した SOFC モジュールとトヨタ自動車製マイクロガスタービン(MGT)を連携したシステム試験として、起動・定常運転・緊急停止を実施した。保護動作は正常に働き、SOFC・MGT を損傷することなく安全に運転停止可能であることを確認した。</p> <table border="1" data-bbox="384 1485 1436 1608"> <tr> <td>投稿論文</td> <td>97 件</td> </tr> <tr> <td>特許</td> <td>「出願済」20 件</td> </tr> <tr> <td>その他の外部発表</td> <td>「研究発表、講演」346 件、「展示会への出展」9 件</td> </tr> </table> |                            | 投稿論文 | 97 件 | 特許 | 「出願済」20 件 | その他の外部発表 | 「研究発表、講演」346 件、「展示会への出展」9 件 |
| 投稿論文                | 97 件   |                            |      |      |    |           |          |                             |
| 特許                  | 「出願済」20 件  |                            |      |      |    |           |          |                             |
| その他の外部発表            | 「研究発表、講演」346 件、「展示会への出展」9 件  |                            |      |      |    |           |          |                             |
| IV. 実用化、事業化の見通しについて | <p>本事業及び「固体酸化物形燃料電池実証研究」の研究成果により、SOFC システムの技術的信頼性が向上し、2015 年頃に家庭用 SOFC コージェネレーションシステムが初期導入時期を迎えることと予想される。</p>  |                            |      |      |    |           |          |                             |
| V. 基本計画に関する事項       | 作成時期   | 平成 20 年 3 月 作成             |      |      |    |           |          |                             |
|                     | 変更履歴   | 平成 21 年 3 月 改訂 (研究項目名称の変更) |      |      |    |           |          |                             |

## プロジェクト用語集

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



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

# I. 事業の位置付け・必要性について

## 1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

### 1. 1 NEDO が関与することの意義

#### (1) エネルギー政策上の位置付け

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

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO<sub>2</sub>)・交通量の多い都市部等における地域環境問題(NO<sub>x</sub>、PM等)の解決のためには、国全体として省エネルギーを推進するとともに、新エネルギー技術の開発、コスト削減及び利便性・性能の向上に積極的に取り組むことが極めて重要である。燃料電池は、上記の目的達成に向けたキーテクノロジーとして、その実用化への期待が高い。

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

「Cool Earth - エネルギー革新技術計画」(経済産業省、2008年3月)では、世界全体の温室効果ガス排出量を2050年までに半減するという目標の下、CO<sub>2</sub>排出量の大幅削減を可能とする21の革新技術が選定されているが、図1.1-1に示すように民生部門で定置用燃料電池が、運輸部門で燃料電池自動車を選定されている。また、発電・送電部門においても、高効率天然ガス火力発電としての燃料電池・ガスタービンハイブリッド発電(FC/GTハイブリッド発電)、高効率石炭火力発電としての石炭ガス化燃料電池複合発電(IGFC)によるCO<sub>2</sub>削減が記載されている。

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

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

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

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

このように、「燃料電池」は継続して政策上の重要な技術分野となっている。



出典：経済産業省「Cool Earthーエネルギー革新技術計画」

図 1.1-1 重点的に取り組むべきエネルギー革新技術

## (2) 研究開発政策上の位置付け

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

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

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

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

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

### (3) NEDO の関与の必要性

燃料電池の普及には技術開発だけでなく、技術実証、制度の整備（規制見直し）および標準化が必要であり、図 1.1-2 に示すように、NEDO はこれらを一体的に実施している。SOFC に関しては、表 1.1-1 に示すように、本事業と並行して「固体酸化物形燃料電池実証研究」（2008～2010 年度）および「水素社会構築共通基盤整備事業」（2005～2009 年度）を推進してきている。

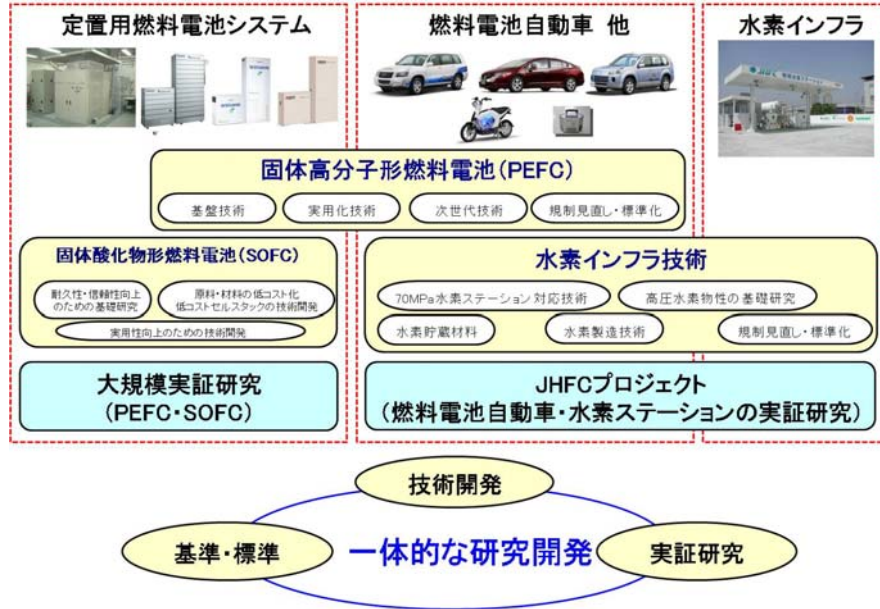
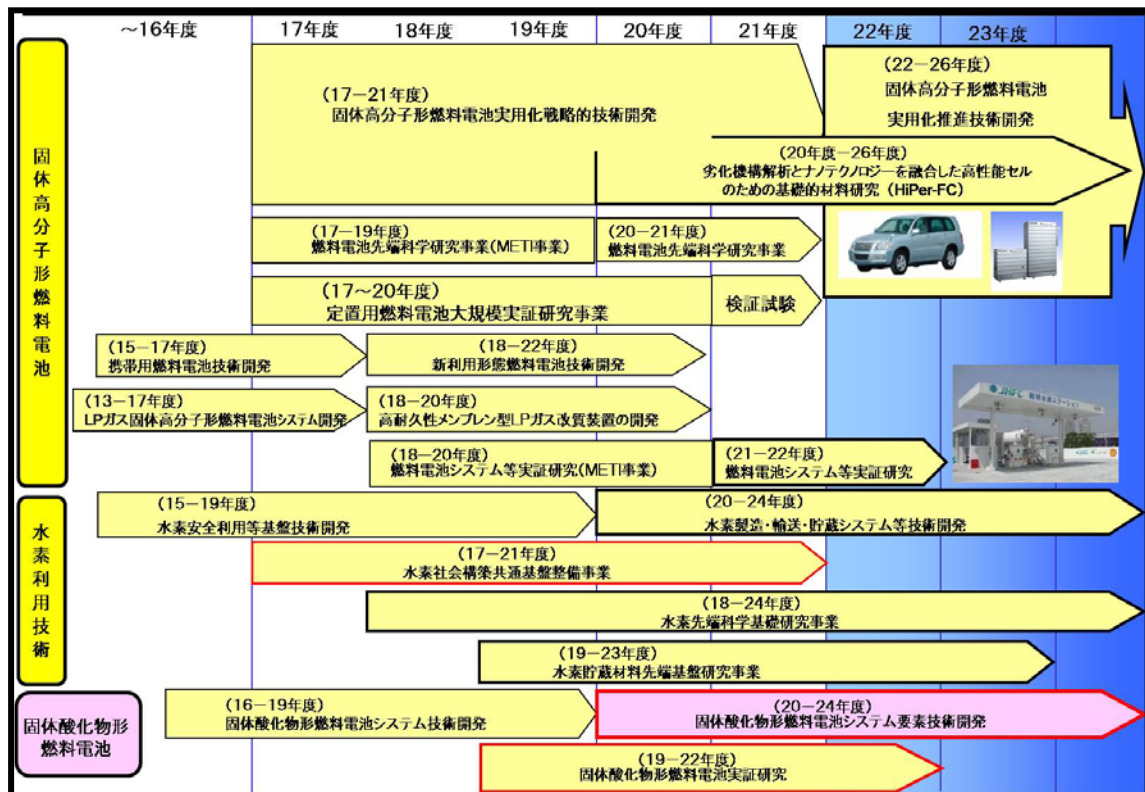


図 1.1-2 NEDO における燃料電池・水素技術開発の概要

表 1.1-1 NEDO 燃料電池・水素技術開発プロジェクトの年度展開



「固体酸化物形燃料電池実証研究」では、図 1.1-3 に示す研究体制スキームで SOFC システムを一般家庭等の実負荷環境下に設置し、取得された各種運転データについて評価・分析を行い、普及に向けた技術課題を抽出している。本実証研究では過去 3 年間（2007～2009 年度）で 0.7kW～8kW 級のシステム 132 台が運転されており、2010 年度は 0.7kW 級システム 101 台が設置される予定である。本実証研究において抽出された技術課題のうち、セルスタックの耐久性に係る課題については本事業にフィードバックされ、早期解決に導いていく取り組みが為されている。

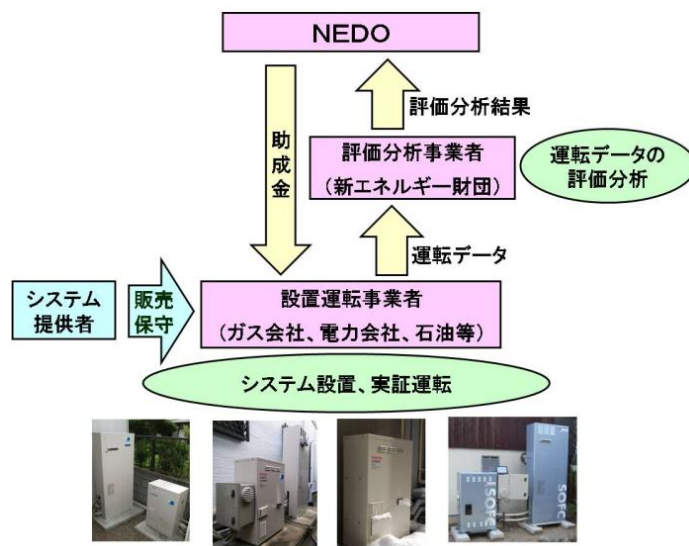


図 1.1-3 「固体酸化物形燃料電池実証研究」の研究体制スキーム

一方、「水素社会構築共通基盤整備事業」では、定置用燃料電池システム（PEFC、SOFC）に係る規制の再点検に必要な技術開発、データ収集・提供等を行ってきた。これらの成果に基づいて SOFC システムに関しては以下に示す 6 項目の規制が見直しされている。

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

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

以上のように、燃料電池の普及には複数の関係する研究開発を連携・整合して進める必要があり、民間企業の活動のみでは十分な研究開発が見込まれないことから、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントする NEDO の関与が不可欠である。

## 1. 2 実施の効果

### (1) 経済効果

2009年に(株)富士経済が実施した国内市場規模の予測を家庭用 SOFC について図 1.2-1 に、業務・産業用 SOFC について図 1.2-2 に示す。市場は 2015 年頃から立ち上がり、2020～2025 年に普及が拡大すると予測されている。2025 年の市場規模は家庭用 SOFC が 2,340 億円（導入台数 60 万台）、業務・産業用 SOFC が 123 億円（導入台数 2,100 台）と予測されている。

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

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

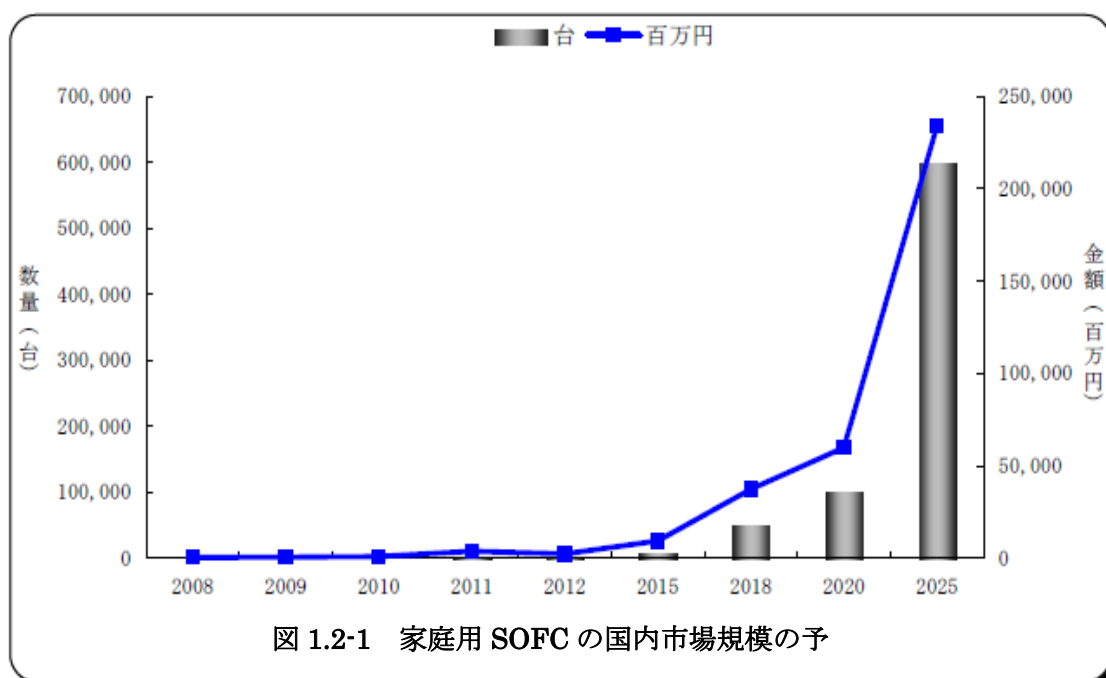
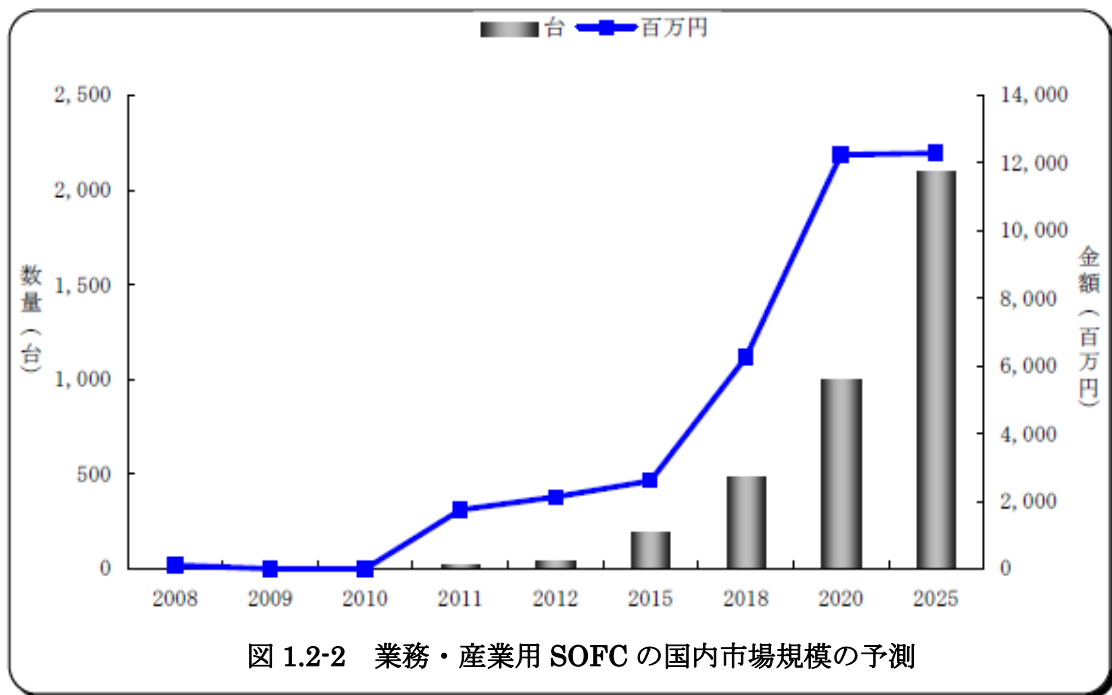


図 1.2-1 家庭用 SOFC の国内市場規模の予

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



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

## (2) CO<sub>2</sub>削減効果

前記した「固体酸化物形燃料電池実証研究」で取得された運転データを用いて試算すると、平均的な電力需要約 500kWh/月前後の一般家庭に SOFC システムを設置した際の CO<sub>2</sub>削減量は約 1.3 トン-CO<sub>2</sub>/月となる。これに前記した 2025 年の家庭用 SOFC の市場規模 (導入台数 60 万台) を当てはめると、年間 78 万トンの CO<sub>2</sub>削減効果が期待できる。

また、電力事業用 SOFC であれば、高効率天然ガス火力発電としての FC/GT ハイブリッド発電および高効率石炭火力発電としての IGFC で約 30%の CO<sub>2</sub>削減効果が期待できる。さらに技術的には、これらを CO<sub>2</sub>回収・貯留 (CCS) と組み合わせることによって約 9 割～ゼロまで削減可能することができる。



## 2. 事業の背景・目的・位置付け

### 2.1 事業立案時点における背景

従前、我が国におけるSOFCの開発においてはスタック製造に開発努力が集中されてきたが、システム開発の重要性が認識され、平成16年度よりNEDO 事業として「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」が開始され、コジェネレーションシステム開発およびハイブリッドシステムの基盤的検討が行われて平成19年度に終了した。また、京セラなどは自社努力で家庭用システムの開発を平成13年頃より開始し、平成17年には大阪ガスのNEXT21において実住環境下での運転検証を行い、42～48%LHVという高いシステム効率を達成した。これらの成果を受け、NEDOは平成19年度より「固体酸化物形燃料電池実証研究」を開始した。

この実証研究においては、表2.1-1に示すように、過去3年間で0.7kW～8kW級のシステム132台が運転されており、今年度は0.7kW級システム101台が追加される予定である。システム提供者としては京セラ、トヨタ自動車・アイシン精機、新日本石油、TOTO、ガスター・リンナイ、日本特殊陶業の8社（6グループ）が参画している。これらの実証運転からSOFCは従来想定されていたよりもはるかに小さい容量でも高効率なシステムを実現でき、燃料改質系とセルスタックとの連結が簡便であるため負荷変動に対し即応性が強く、夜間の低負荷時にも良好な効率を維持し得るなど運用面での利点も明らかになりつつある。また、耐久性に関しても約2万時間の連続運転を超えるものも出てきている。しかしながら、本事業の立案段階にあった平成19年度においては、多数のシステムで性能劣化が顕著であり、中には数千時間と短時間で寿命となったものもあり、市場導入に求められる耐久性の確立に向けた総合的な劣化対策の検討を進める必要があると判断された。

| 設置運転事業者 | システム提供者   | 設置台数 |     |     |         | 燃料   | 定格出力  |
|---------|-----------|------|-----|-----|---------|------|-------|
|         |           | H19  | H20 | H21 | H22(予定) |      |       |
| 大阪ガス    | 京セラ       | 20   | 25  | 12  | 0       | 都市ガス | 0.7kW |
|         | トヨタ・アイシン  | 0    | 0   | 23  | 41      |      |       |
|         | TOTO      | 0    | 0   | 0   | 2       |      |       |
| 東京ガス    | 京セラ       | 3    | 2   | 12  | 0       | 都市ガス | 0.7kW |
|         | ガスター・リンナイ | 0    | 0   | 2   | 0       |      |       |
|         | トヨタ・アイシン  | 0    | 0   | 4   | 11      |      |       |
|         | TOTO      | 0    | 0   | 0   | 1       |      |       |
| 北海道ガス   | 京セラ       | 1    | 1   | 0   | 0       | 都市ガス | 0.7kW |
|         | トヨタ・アイシン  | 0    | 0   | 1   | 2       |      |       |
| 西部ガス    | 京セラ       | 1    | 1   | 0   | 0       | 都市ガス | 0.7kW |
|         | トヨタ・アイシン  | 0    | 0   | 1   | 2       |      |       |
| 東京電力    | 京セラ       | 0    | 1   | 1   | 0       | 都市ガス | 0.7kW |
| 東北電力    | 京セラ       | 0    | 0   | 1   | 0       | 都市ガス | 0.7kW |
| 新日本石油   | 新日本石油     | 1    | 2   | 14  | 27      | LPG  | 0.7kW |
|         |           | 1    | 1   | 1   | 1       | 灯油   |       |
| 東邦ガス    | トヨタ・アイシン  | 0    | 0   | 1   | 2       | 都市ガス | 0.7kW |
|         | 日本特殊陶業    | 0    | 0   | 0   | 2       |      |       |
| TOTO    | TOTO      | 0    | 2   | 6   | 10      | 都市ガス | 0.7kW |
|         |           | 2    | 0   | 0   | 0       |      | 2kW   |
|         |           | 0    | 1   | 0   | 0       |      | 8kW   |
| 合計      |           | 29   | 36  | 67  | 101     |      |       |

他方、平成15年にNEDOのSOFC開発技術委員会がまとめた「SOFCの将来構想に関する提言」においては小容量システムの実用化を促進するのに必要な技術課題が整理され、導入期に最も重要な課題は信頼性の確立であることが明示された。

この提言に沿って、産業技術総合研究所、電力中央研究所およびSOFCのスタックメーカーが連携して、セルスタックレベルでの性能劣化現象の把握、劣化機構の解明、未だ劣化としては現れて来ない現象の把握を目的として、平成17年～19年度にNEDO事業「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」の研究テーマの一つとして「信頼性向上に関する研究開発」を行った。目標は、4万時間の耐久性を見通すのに必要な劣化率0.25%/1,000時間を達成すること、達成できない時にはその改善策を示すことであった。5,000～1万時間の連続運転における各スタックの劣化率（1,000時間当たり）は、表2.1-2に示すように、三菱重工工業製円筒横縞形が0.65～0.88%、TOTO製円筒縦縞形が1.6%、京セラ製筒状平板形が0.9～1.5%、三菱マテリアル製円形平板形が0.54～0.81%であり、いずれも0.25%の目標を達することができなかったものの、劣化に及ぼす諸因子の分析、今後の課題が抽出された。特に長時間運転後の各スタック部材を詳細に2次イオン質量分析計（SIMS）で解析した結果、従来ではスタックレベルでどのように現出するか不明であったクロム被毒が1万時間の長期間にわたって徐々に現れること、気相経由での不純物の混入が徐々に進行するため更なる長期間運転での耐久性との関連を明確化する必要があること等が明らかになった。

表2.1-2 「信頼性向上に関する研究開発」（H17～19）での5,000時間耐久性試験結果

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

このような劣化挙動・信頼性向上課題における成果と課題の抽出を受け、NEDOにおいて平成19年度に「SOFC技術の現状と課題」編集委員会が組織され、国内外における劣化問題への取り組みの体制、連携関係、方法、進捗状況などを調査すると共に課題抽出が行われた。この委員会では、上記「信頼性向上に関する研究開発」では取り扱えなかった性能変化と物質移動過程をつなぐ電気化学的現象・モデルの重要性が確認されると共に、従来あまり考慮されてこなかった物質移動過程が生じた後の機械的性質の変化も重要であり、SOFCの耐久性・信頼性向上には異なる分野の知見を集学的に劣化問題に注入した総合的取り組みが必要であるとの指摘がなされた。

また、SOFCの用途として、都市ガスを用いたコジェネレーションシステムとハイブリッドシステム、石炭ガス化ガスを用いた高効率コンバインドシステムが想定されるが、「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」において、表2.1-3に示すように、10kW級システム2基、20kW級システム1基、200kW級システム1基の合計4基を開発し、3,000時間の耐久試験を実施した。その結果、発電効率などの性能面での目標は達成されたものの、耐久性に関して更なる向上が必要であることが確認された。また、業務用等の中小システムは運用性を向上させる起動停止技術の開発が必要であること、電気事業用の大型システムはガスタービンとの複合システム構築のための高圧運転対応技術の開発が必要であること等が確認された。さらに、既に欧米で検討が開始されて

いた石炭ガス化ガス中の不純物のSOFCへの被毒効果については、日本国内でも早急な対応をすることが重要であるとの認識が示された。

以上のような背景から、本事業は立案され、実施されることとなっている。

表2.1-3 「SOFCシステム技術開発」(H16~19)での3,000時間耐久試験結果

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

## 2.2 SOFC 普及に向けた技術開発課題

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

本年6月改定の「燃料電池・水素技術開発ロードマップ2010」に記載されたSOFCのロードマップを図2.2-1に示す。

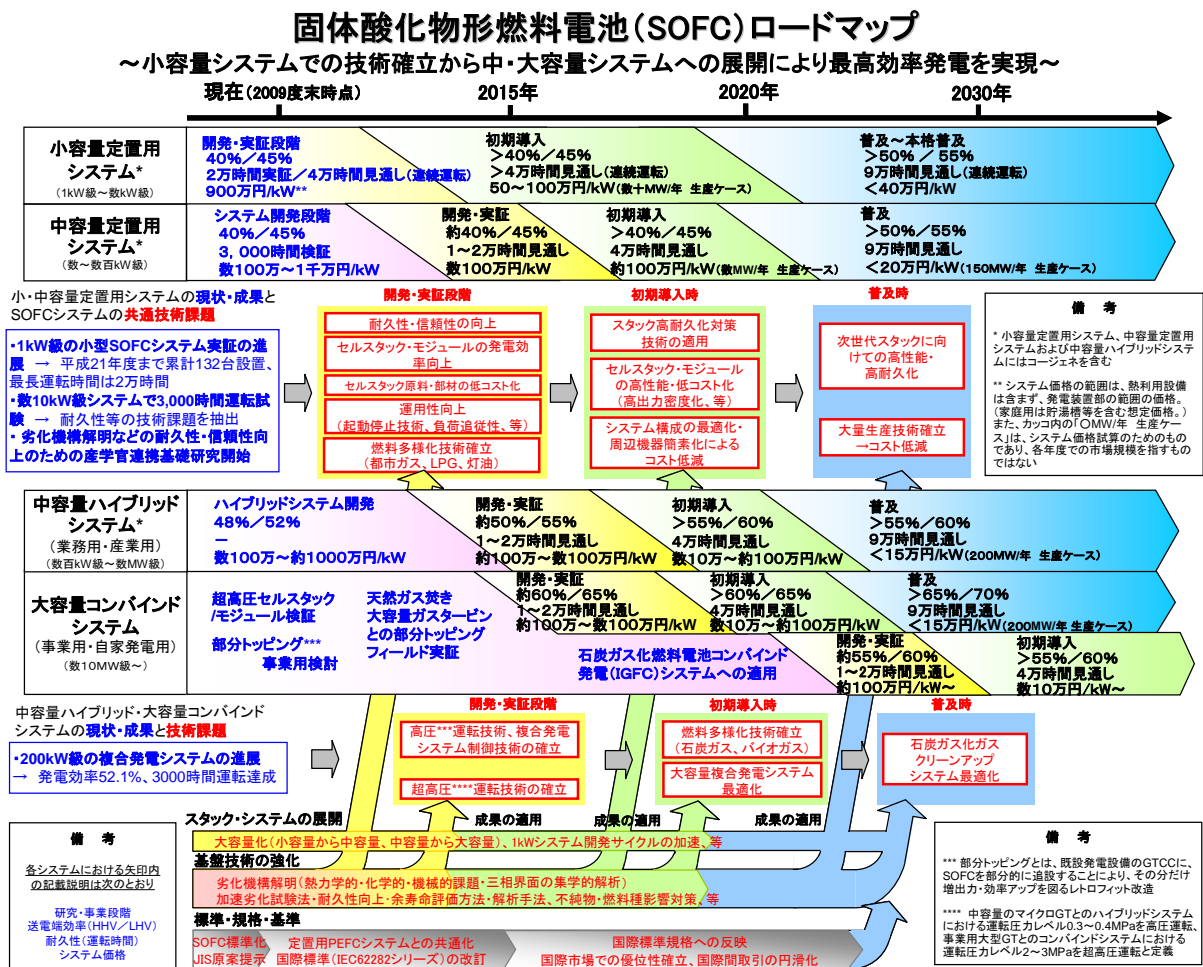


図 2.2-1 SOFC 技術開発ロードマップ

出典：「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ2010」

図 2.2-1 に示すように、SOFC の実用化対象（用途）は小容量定置用システム、中容量定置用システム、中容量ハイブリッドシステム、大容量コンバインドシステムの4つに分類し、各システムに対応させたロードマップが策定されている。このロードマップの策定において考慮された各システムの初期導入期と普及期における開発目標仕様を表 2.2-1 に示す。

表 2.2-1 SOFC システムの開発目標仕様

＜小容量定置用システム＞

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

＜中容量定置用システム＞

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

＜中容量ハイブリッドシステム＞

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

＜大容量コンバインドシステム＞

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

表 2.2-1 に示した開発目標仕様に対して、各システム共に発電効率などの基本的な性能は現在ほぼ達成され、また SOFC は PEFC のように貴金属を用いず、製造プロセスも大量生産が可能な湿式法の適用に成功していることから、コストダウン実現の可能性は高い。よって、現状において最も重要度の高い課題は耐久性・信頼性の確保と実証であることが、ステークホルダー間の共通認識となっている。次いで重要度が高い課題として、本格普及に向けたコストダウン、効率向上、利便性の向上が挙げられている。なお、耐久性とコスト、効率、利便性はトレードオフの関係にあり、これらの課題解決のためには、反応・劣化・輸送機構の解明などの基盤技術開発、熱管理や燃料供給排出の最適化などシステム関連技術の開発、さらに、これらの取組みと同時に、利便性・運用性向上のための取組みが必要である。

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

(1) 耐久性・信頼性の向上

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

SOFC の劣化については、金属インターコネクタ、シール材、新規材料(セリア系等)の材料起因、湿式法採用などによる製造方法起因、燃焼ガスへの空気混入、熱サイクル、負荷追従運転などのスタック運転状況起因、気相に存在する微量な不純物や原材料内の不純物起因など、様々な要因が存在する。これらに対して実システムの実証試験によって劣化に関するデータを蓄積するとともに、熱力学的・化学的・機械的解析、三相界面の微細構造変化の解析などの基礎研究を平行して行う必要がある。基礎的研究では劣化因子を系統的に測定した上で、各因子が劣化に与える影響を定量的に評価し、劣化機構を明らかにする必要がある。さらに劣化対策を立案し、システム開発と連携してその効果の検証を行うとともに、劣化の加速試験方法を確立することが重要となる。

## (2) コストダウン

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

## (3) 高効率化・出力密度の向上

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

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

## (4) 燃料多様性、利便性・運用性の向上

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

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

## 2. 3 海外における SOFC 開発動向

### (1) 米国の動向

米国においては2001年よりエネルギー省 (DOE) 等の政府機関、民間企業、国立研究所・大学等が参加したプログラム「SECA (Solid State Energy Conversion Alliance)」においてSOFCの技術開発が進められてきた。SECAプログラムの第1期「低コスト化プロジェクト」(第1フェーズ～2005年まで)では、参画企業(GE、Delphi、Fuel Cell Energy、Acumentrics、Siemens、Cummins)による各スタックの実証と、それらに共通する性能・信頼性向上とコストダウンを目的とした基盤技術開発が進められた。その結果として、大量生産時コストで800ドル/kW以下、発電効率35%LHV以上、電池性能の低下率4%/1,000hrの中間目標が達成されている。第2期の「石炭ベースシステムプロジェクト」(第1フェーズ 2004～2008年、第2フェーズ2009～2010年)では、システム開発者がFuel Cell Energy、Siemens、DelphiおよびRolls Royce に絞られ、ガソリンや灯油とは全く性状の違う石炭ガス化ガスに対応した燃料極の研究、大容量コンバインドサイクルに対応したIGFCシステム研究、高圧が発電性能に及ぼす影響の研究等が進められている。この場合の開発目標は発電効率が50%HHV以上、コストが700ドル/kW以下となっている。

企業独自の開発としては、2001年設立のベンチャー企業Bloom Energyが100kW級のSOFCシステム(名称: ES-5000 Energy Server)の商品化に成功したことを2010年2月に発表している。技術の詳細は公開されていないが、動作温度800℃の25kW出力の発電モジュール4つで構成され、発電効率は50%LHV以上、販売価格は70～90万ドルとなっている。現在、Google、FedEx、Wal-Mart、eBayといった大手企業の構内で試験運転中であり、Bank of America、Coca-cola、Cox Enterprises (メディア大手)、Staples (オフィスサプライチェーン)等の施設への採用が決定しているとのことである。

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

また、SOFC 関連の基礎研究としては、電極反応の素過程である電極表面での酸素の解離・脱吸着反応の情報を得るために、高次調和項を考慮した複素インピーダンス解析(ワシントン大)などの高度解析手法が研究されている。また、電極反応が主に起こる三相界面の分布を、イオンビームによる切削(FIB)と高分解能走査顕微鏡(SEM)を使って3次的にデータを取得し、それをコンピュータ上で復元する試みがArgonne 国立研究所およびノースウェスタン大学で行われている。

## (2) 欧州の動向

欧州において燃料電池・水素分野の技術開発は、欧州連合（EU）における科学分野の技術開発に関する財政的支援制度「Framework Programme for Research and Technological Development」の下で推進されている。このプログラムの予算推移を表 2.3-1 に示す。

また、このプログラムで取り扱われている SOFC 関係の技術開発プロジェクトを表 2.3-2 に示す。

表 2.3-1 Framework Programme for Research and Technological Development の予算推移

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

表 2.3-2 EU における SOFC 関係の技術開発プロジェクト

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

表 2.3-2 に示すように、SOFC に関して様々な技術開発プロジェクトが推進されてきている。

例えば、SOFC の耐久性向上を目的とした「Real-SOFC」プロジェクトでは、劣化率の目標として 1.0%/1,000 時間が設定され、Hexis、Rolls Royce Fuel Cell、Juelich 研究所などのスタックが 10,000 時間の長期にわたって耐久性を評価された。その結果、Juelich 研究所のスタックが連続運転で 15,000hr 以上の耐久性を有することが確認された。しかしながら、100 回以上の熱サイクル試験では 20%以上劣化することも確認されており、電極構造と組成の組合せを適正化して劣化を低減することも検討されている。また、2007 年より開始した「SOFC600」



プロジェクトでは、移動体用補助電源（APU）を主なターゲットとした動作温度 600°C以下の金属支持 SOFC（Metal supported solid oxide fuel cell : MS-SOFC）の開発を進めている。現状は、電極面積 100cm<sup>2</sup>程度の MS-SOFC において動作温度 800°Cで出力密度 609mW/cm<sup>2</sup>、劣化率は 1%/1,000h 時間（2,000 時間の発電）が得られている。

企業の取り組みに注目すると、平板型 SOFC の開発が主流となっており、動作温度の低温化と金属サポートセルの開発が活発である。Ceramic Fuel Cells Limited（オーストラリアの企業であるが量産工場をドイツに保有。）は、70mm×70mm のセル 4 枚を 2×2 アレイに組み込んで大面積化を図った 2kW 級システム（名称：BlueGen）を開発しており、1.5kW 出力時の発電効率として 60%LHV を達成している。ドイツ、日本、イギリス、フランス、オランダ等においてフィールド試験による耐久性の検証を進めており、10,000 時間運転をクリアしたものも出てきているが、劣化率は 0.3%/1,000 時間と報告されてはいるが、実績値としては 1-2%/1000 時間と表明されている。また、Wärtsilä（フィンランド）は Topsoe Fuel Cells Ltd（デンマーク）より平板型スタックの提供を受け、天然ガス、バイオガス、埋立地ガス、メタノールを燃料に使用する定置用・船舶用の 20kW 級および 50kW 級システムを開発しており、前記した EU の開発プロジェクトに参加し、実証運転を行っている。発電効率は 20kW 級システムで 41～43%LHV（メタノール）、50kW 級システムで 47%LHV（天然ガス）が得られている。さらに、Staxera は電気出力が 1.1kW と 1.4kW の 2 タイプのシステムを商品化している。発電効率は 30%と低めではあるが、1.1kW システムで 5,000 時間、1.4kW システムで 1,000 時間を保証している。150 回のサーマルサイクルの検証も済んでおり、劣化率は 0.5%/1000 時間とのことである。Hexis は、円形平板型のセルを採用した 1kW 級システムを開発しており、セルの電気出力密度は 212mW/cm<sup>2</sup>（@0.7V、燃料利用率 82%）、発電効率は 30%、劣化率は 0.4%/1,000 時間となっている。各社のスタックいずれも今後更に耐久性を向上させる必要があるが、保証の設定や生産ラインを充実する会社も出てきており、普及に向けて着実に前進しているとの印象を受ける。

基盤技術に対する取り組みに関しては、Julich 研究所（ドイツ）と EMPA（スイス連邦素材研究所）が劣化観測手段の高度化について積極的に展開している。Julich 研究所においてはコンピュータ断層撮影（CT）、赤外カメラによるイメージング（短絡有無の検証）、X 線回折（残留応力、FIB 法による応力解析）、In situ 観測とアコースティックエミッション（熱サイクル、Redox）、SEM/TEMなどに注力している。EMPA においてはUSAXS（超小角X 線散乱法）、XANE（X 線吸収端構造法）、FIB によるナノCT、中性子によるスタックのCT スキャンなど、高額・大型機器を用いた研究が進められている。

## 2. 4 標準・規格・基準に係る状況

燃料電池の国際標準化活動は、1998年にIEC (International Electrotechnical Commission : 国際電気標準会議) の中に設置されたTC105 (Technical Committee 105 : 第105専門委員会) で進められており、これまでに8件のIEC規格 (IEC62282シリーズ、燃料電池用語、燃料電池モジュール、定置用燃料電池システムー安全要件・性能試験法・設置要件、ポータブル燃料電池システムー安全要件、マイクロ燃料電池ー性能試験法) が発行されている。これらの規格は、TC105の中に設置された11の作業会 (WG) の中で検討が行われており、4つのWGで日本からコンビナを出しており、TC105の議長が日本人であることも合わせて、この分野で中心的な役割を果たしている。また、国内の標準規格であるJIS規格の制定は、2008年7月に安全基準など8件のJIS規格が発行され、一通り規格体系として整備された。現在は、国際認証制度なども念頭に入れながら、より詳細な内容を盛り込んだ技術内容を国際標準化していくことが重要となっており、2008年12月には小形PEFC性能試験法のJIS規格の内容をIECに新規提案した。今後は、定置用PEFCシステムの普及期において国際市場での優位性確立、国際間取引の円滑化を図るために、IEC62282シリーズの改訂作業の実施、国際標準化 (IEC/TC105への新規提案) 等に資する基準案の作成に取り組むことになっている。

一方、SOFCについても規格整備が必要となっており、10kW未満の小容量SOFCのJIS規格開発および関連JIS規格の見直し (7件) を行う目的で日本電機工業会 (JEMA) 「定置用燃料電池標準化委員会」の下に「SOFC標準化分科会」が設置され、SOFC標準化に向けた活動が開始され、2010年度末までに規格審議が終了する予定となっている。また、国際競争力を確保する観点から、NEDO事業「水素社会構築共通基盤整備事業」 (2005～2009年度) において、JEMA「燃料電池国際標準化委員会」の下に「試験法調査WG」が設立され、標準化で先行する小形PEFCの標準化を参考に、SOFCの安全試験法および性能試験法の国際標準化に向けた検討が行われ、2009年度末に国際標準との整合化原案がとりまとめられている。今後は、国際標準化に向けた取り組みを定置用PEFCシステムと共通化し、小容量SOFCの国際市場での優位性確立、国際間取引の円滑化が図られる予定である。

## 2. 5 事業の目的・位置付け

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

研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」

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

研究開発項目②「実用性向上のための技術の確立」

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

上記の各研究テーマは、その何れもが SOFC の市場導入において重要度の高い耐久性・信頼性の向上あるいは低コスト化の技術課題を取り扱うものであり、前記 2.1～2.4 で示した事業の背景、普及に向けた課題、海外動向、標準化・規格化の状況等に照らし合わせて見て妥当であると判断される。特に、耐久性・信頼性を向上させるため、別途進めている「固体酸化物形燃料電池実証研究」とも連携を取りながら、図 2.5-1 に示すような熱力学的・化学的・機械的解析および三相界面の微細構造解析による劣化機構の解明と加速劣化因子の抽出、劣化対策の立案・検証、余寿命評価式の確立等を産学が協調して進める本事業の取り組みは効果的であり、かつ新規性、先進性を有しているものと考えられる。

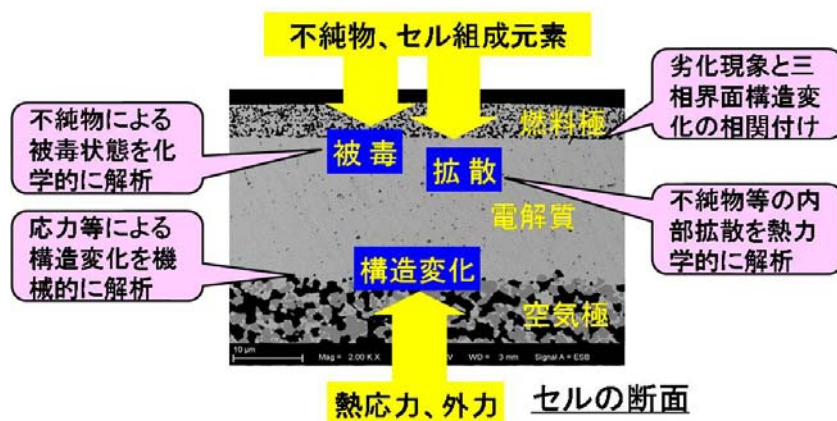


図 2.5-1 SOFC 耐久性・信頼性向上のための集学的取り組み

## II. 研究開発マネジメントについて

### 1. 事業の目標

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

本事業における研究項目・研究テーマとその最終目標（平成 24 年度末）を以下に示す。

#### 研究開発項目①「基礎的・共通的課題のための研究開発」

##### (a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

4 万時間および起動停止 250 回の耐久性の見通し。加速劣化試験法の確立。

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

普及期のセルスタック製造コストとして 5 万円/kW 程度の見通し。

#### 研究開発項目②「実用性向上のための技術の確立」

##### (a) 運用性向上のための起動停止技術

4 万時間および起動停止 250 回の耐久性の見通し。

##### (b) 超高効率運転のための高圧運転技術

4 万時間の耐久性の見通し。超高効率運転のための高圧運転技術の確立。

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

## 2. 事業の計画内容

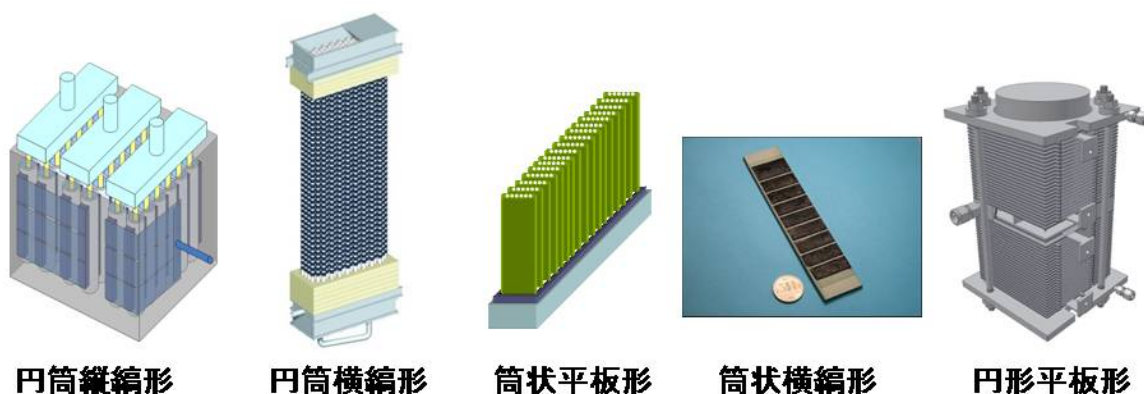
### 2. 1 研究開発の内容

#### (1) 「基礎的・共通的課題のための研究開発」の内容

##### (a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

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

検討対象のセルスタックは、図Ⅱ-2.1-1 に示すように、円筒縦縞形 (TOTO)、円筒横縞形 (三菱重工業)、円形平板形 (三菱マテリアル・関西電力)、筒状平板形 (京セラ)、筒状横縞形 (東京ガス) の 5 タイプである。これらセルスタックについて、各セルスタックメーカーと大学・研究機関が協力して、長期連続運転および起動停止運転を行い、性能低下を観測すると共に、運転後の解体調査し、劣化現象の把握と劣化機構の解明を行い、改良点などの抽出を行う。なお、「固体酸化物形燃料電池実証研究」に供されたセルスタックも解体調査の対象とする。



図Ⅱ-2.1-1 検討対象のセルスタック

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

○ 最終目標 :

4 万時間と起動停止 250 回の耐久性の見通し、および加速劣化試験法の確立。

○ 中間目標 :

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

また、大学・研究機関を中心とした集学的な取り組みの概要を以下に示す。

① 熱力学的解析（産業技術総合研究所）

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

② 化学的解析（九州大学）

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

③ 機械的解析（東北大学）

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

④ 三相界面劣化現象と微細構造変化の相関付け（京都大学、東京大学）

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

⑤ 耐久性評価手法（電力中央研究所）

5,000～10,000 時間の耐久性試験の実施や耐久性試験データの解析を通じ、劣化要因の特定を行うと共に、種々の複合劣化要因を統合したセルスタックの余寿命評価式を検討する。

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

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

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

金属インターコネクタ材料および電極材料を対象として（表Ⅱ-2.1-1）、複数のセルスタックメーカー（TOTO、三菱マテリアル、三菱重工業）と原材料・部材メーカー（日立金属、AGCセイミケミカル、共立マテリアル）が連携し、セルスタックの低コスト化を図る技術開発を行う。

表Ⅱ-2.1-1 低コスト化対象の原材料・部材

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

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

○ 最終目標：

普及期のセルスタック製造コストとして 5 万円/kW 程度の見通しを得る。

なお、普及時の生産規模としては以下を想定する。

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

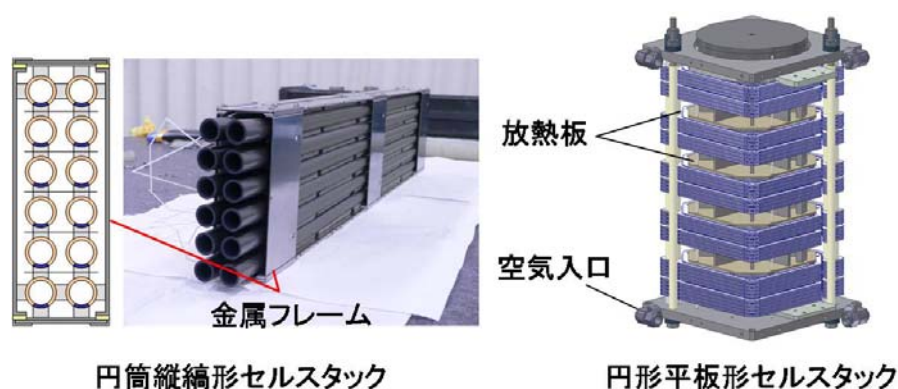
○ 中間目標：

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

## (2) 「実用性向上のための研究開発」の内容

### (a) 運用性向上のための起動停止技術開発

中小容量の SOFC を業務用システムとして市場導入するには、DSS(Daily Start and Stop)、WSS(Weekly Start and Stop)、暖起動停止（ホットスタンバイ）、部分負荷運転等が可能であることが望ましい。そのための起動停止技術の開発を円筒縦縞形セルについて TOTO が、円形平板形セルについて三菱マテリアル・関西電力が担当し、安全かつ信頼性を有した起動停止方法の開発、セルスタック・発電モジュール構造の開発等を行う。開発対象のセルスタックを図Ⅱ-2.1-2 に示す。



図Ⅱ-2.1-2 検討対象のセルスタック構造

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

○ 最終目標：

5～10kW 級システムあるいは熱自立モジュールにおいて 4 万時間および起動停止 250 回の耐久性の見通し。

○ 中間目標：

起動停止による熱サイクルの影響を評価し、熱衝撃緩和セルスタック・モジュール構造を確立する。



## (b) 超高効率運転のための高圧運転技術開発

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

具体的には、高圧運転対応・コンパクト化を図った密充填構造カートリッジ(スタック集合体)を発電試験に供し、その構造健全性や耐圧性等を確認すると共に、図 II-2.1-3 に示すような複合発電システムとしての起動・定常運転・緊急停止時の保護インターロックの検証等を行う。

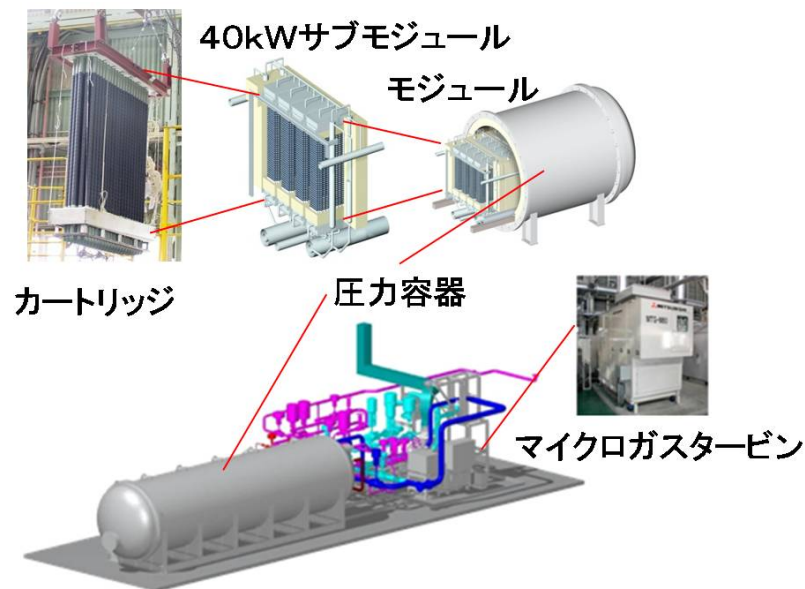


図 II-2.1-3 検討対象の SOFC-ガスタービン複合発電システム

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

○ 最終目標：

4 万時間の耐久性の見通しおよび超高効率運転のための高圧運転技術の確立。

○ 中間目標：

ガスタービンとの組合せに適う圧力範囲で、起動停止や緊急時の安全停止を可能とすること等、高圧運転のためのシステム技術の確立。

### (3) 研究開発スケジュール

本事業の研究開発スケジュールを表Ⅱ-2.1-2に示す。

表Ⅱ-2.1-2 研究開発スケジュール

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

### (4) 研究開発予算の推移

本事業の研究開発予算（NEDO 負担額）の推移を表Ⅲ-2.1-3に示す。

表Ⅲ-2.1-3 研究開発予算（NEDO 負担額）の推移

| 研究開発項目                                 | 委託先  | 2008年度 | 2009年度 | 2010年度 | 合計    |
|--|--|--------|--------|--------|-------|
| ①基礎的・共通的課題(委託)                         |  |        |        |        |       |
| (a) 耐久性・信頼性向上のための基礎研究                  | 産業技術総合研究所、電力中央研究所、TOTO、三菱マテリアル、関西電力、三菱重工業、東北大学、東京大学、名古屋大学、岐阜大学、京都大学、九州大学 | 1,015  | 960    | 417    | 2,392 |
| (b) 原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発 | 日立金属、TOTO、三菱マテリアル、三菱重工業、AGCセイミケミカル、共立マテリアル                               | 180    | 171    | 122    | 473   |
| ②実用性向上(1/2共同研究)                        |  |        |        |        |       |
| (a) 運用性向上のための起動停止技術                    | TOTO、三菱マテリアル、関西電力  | 59     | 69     | 27     | 155   |
| (b) 超高効率運転のための高圧運転技術                   | 三菱重工業  | 114    | 125    | 194    | 433   |
| 合計                                     |  | 1,368  | 1,325  | 760    | 3,453 |

## 2. 2 研究開発の実施体制

図 II-2.2-1 に本事業の実施体制を示す。

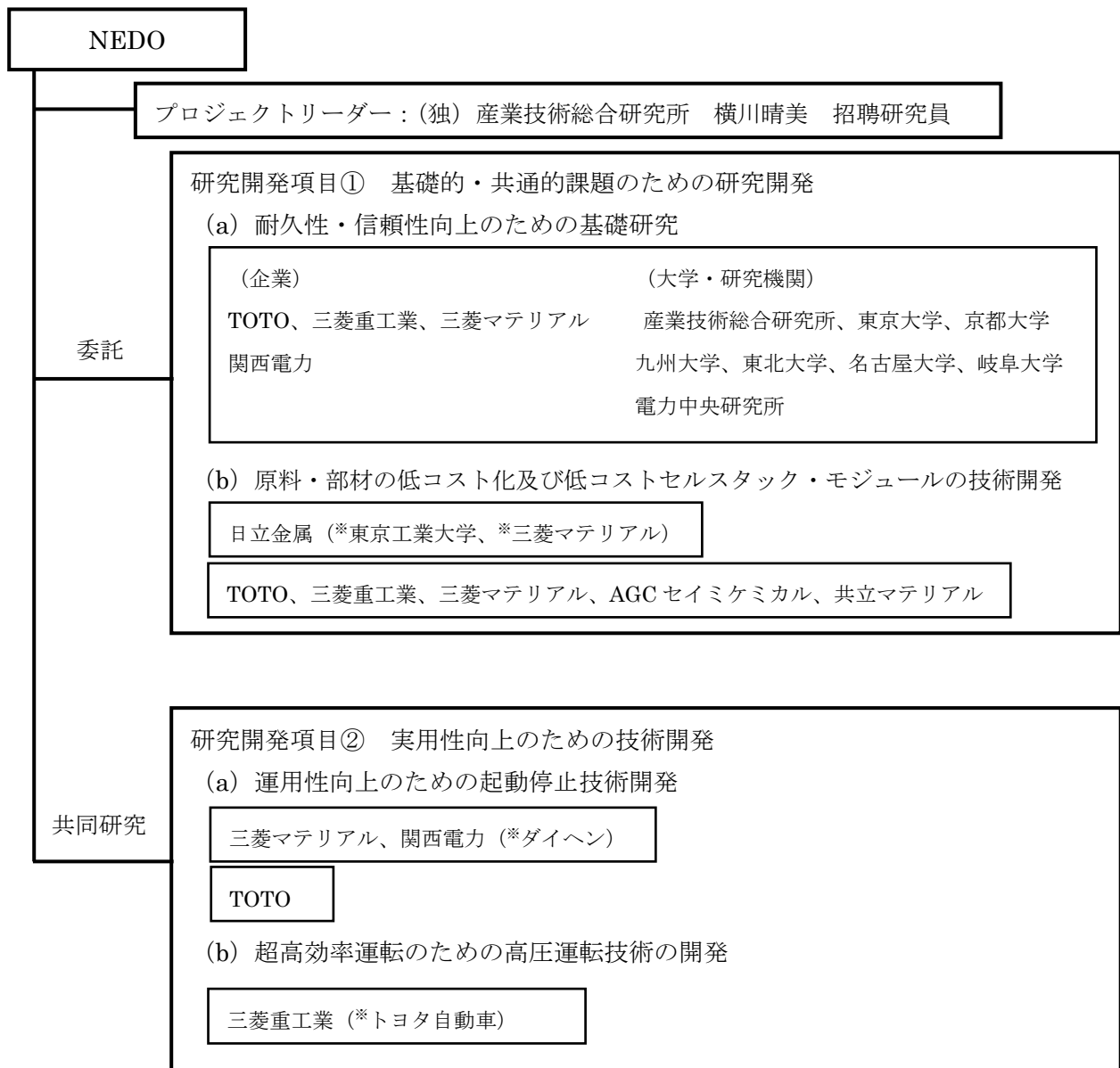


図 II-2.2-1 実施体制図

※再委託

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

## 2. 3 研究開発の運営管理

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

### (1) NEDO が運営する委員会

本事業のアドバイザーボードとして、表Ⅱ-2.3-1 に示す外部有識者委員で構成される「SOFC 推進助言委員会」を NEDO が運営している。表Ⅱ-2.3-1 に示すように、この委員会は年 2 回（半期に 1 回）の頻度でこれまで 4 回開催されている。この委員会には本事業の全委託先が参加すると共に、政策上の意向も反映するために経済産業省もオブザーバとして参加している。

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

表Ⅱ-2.3-1 「SOFC 推進助言委員会」の外部有識者委員

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

表Ⅱ-2.3-2 「SOFC 推進助言委員会」の開催実績

|       | 開催日              | 場所      | 議題                |
|-------|------------------|---------|-------------------|
| 第 1 回 | 2008 年 12 月 1 日  | NEDO 川崎 | 全体計画について          |
| 第 2 回 | 2009 年 4 月 7 日   | NEDO 川崎 | 2008 年度の成果について    |
| 第 3 回 | 2009 年 10 月 20 日 | NEDO 川崎 | 2009 年度上半期の成果について |
| 第 4 回 | 2010 年 4 月 23 日  | NEDO 川崎 | 2009 年度の成果について    |

## (2) 委託先が運営する委員会等

### (a) 基盤コンソーシアム会議

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

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

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

### (b) スタック高耐久化技術 WG

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

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

### (c) 金属インターコネクタ材料開発推進会議

「原料・部材の低コスト化及び低コストセルスタック・モジュールの技術開発」のうち、金属インターコネクタの開発を担当している日立金属によって外部有識者で構成される「金属インターコネクタ材料開発推進会議」が運営されている。この会議の外部有識者委員を表 II-2.3-3 に示す。この会議は年 2 回（半年に 1 回）の頻度で開催されており、日立金属、再委託先（東京工業大学、三菱マテリアル）、産総研、スタックメーカー数社および NEDO が出席している。日立金属より金属インターコネクタ材料の開発状況が報告されると共に、日立金属より提供された開発合金の評価結果等がスタックメーカーより報告されている。

表 II-2.3-3 「金属インターコネクタ材料開発推進会議」の外部有識者委員

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

**(d) 低コスト化共通会議**

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

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

**(e) 実用性向上 WG**

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

上記（1）および（2）に示した各種委員会等の開催実績をまとめて表 II-2.3-4 に示す。

**表 II-2.3-4 各種委員会等の開催実績**

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

## 2. 4 研究開発成果の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性

### (1) 実用化、事業化に向けたマネジメント

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

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

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

### (2) 知財マネジメント

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

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

## 3. 情勢変化への対応等

特になし。

### Ⅲ. 研究開発成果について

#### 1. 基礎的・共通的課題のための研究開発

##### 1. 1 耐久性・信頼性向上のための基礎研究

###### (1) 事業概要

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

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

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

###### (2) 事業目標（設定の理由も含め）

###### a. 目標

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

###### (a) スタック長期運転並びに起動停止時の信頼性評価

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



## (b) 劣化機構の解明、加速試験方法の確立

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

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

## (c) 統括とまとめ

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

## b. 目標設定の経緯

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

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

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

他方、SOFC の劣化現象には次のような特徴が認められる。

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

本プロジェクトでの目標は、従って次のような構成になっている。

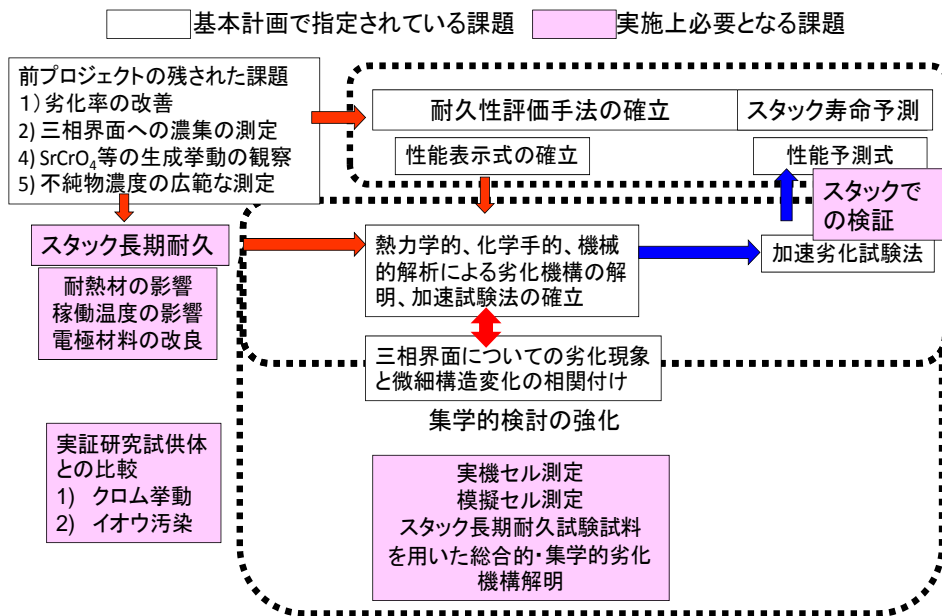
- ① 劣化機構解明から、加速試験法の立案と適用とをセットにした課題。「熱力学的解析」「化学的解析」、「機械的解析」のいずれも同種の目標となっている。異なる側面から劣化を検討することになるが、いずれの課題でも、パラメータとして変化させるべき物理量を基準にして加速試験を行うことを想定している。

- ② 三相界面における電極微構造と劣化とを関連づける課題では、加速劣化試験は想定はされていない。この課題では、電気化学的劣化現象に対してより総合的・集学的に対処することを想定しているためである。他の「熱力学的解析」「化学的解析」「機械的解析」も相互に三相界面グループと連携を図り、全体として統一のとれた発展をなされることを期待している。
- ③ 劣化機構解明の成果は、スタックに反映されなければならない。従って、そのためにはスタックの性能評価と微視的な性能評価との相関付けを明確にして置くとともに、性能の経時変化より劣化部位を明らかにすること、また劣化機構解明の成果を性能表示式に取り込むことによって寿命予測へ結びつけていくことが重要となる。

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

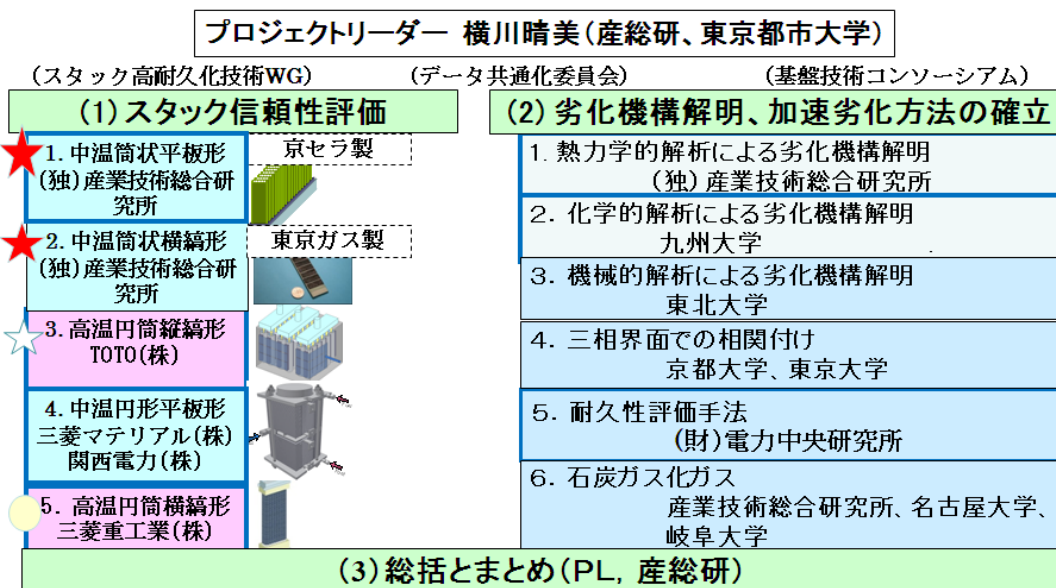
### c. 研究体制と研究スケジュール

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



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

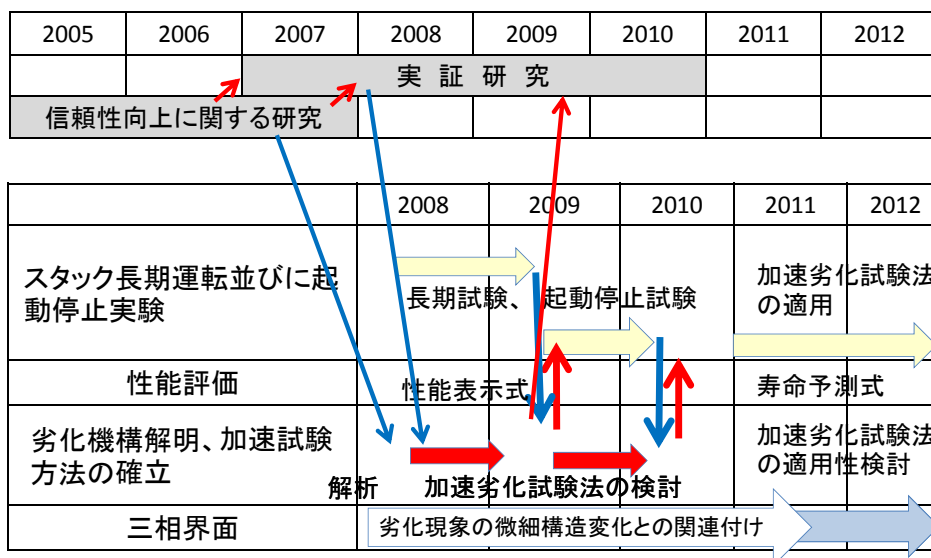
次に研究体制図を図Ⅲ-1.1-2に示す。上述したスタックに関連するものとしてスタック信頼性評価として5スタックが参画する。



図Ⅲ-1.1-2 研究体制図

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

スタック改善と基盤技術開発の相互連携の模式図



図Ⅲ-1.1-3 研究スケジュールと連携関係

### (3) 事業成果

#### a. 事業成果、達成度

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

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

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

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

(a) スタック長期運転並びに起動停止時の信頼性評価

最初に、スタック劣化挙動解析と耐久性・信頼性の現状と課題を表III-1.1-2に示す。

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

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

以下では個別スタック毎の進捗状況を表で表す。

i. 中温筒状平板形耐久性の評価

表III-1.1-3 中温筒状平板形の進捗状況と展望

|      | プロジェクト開始時       |                      |                       | 現状          | 目標達成までの展望   |
|------|-----------------|----------------------|-----------------------|-------------|---|
|      | 劣化率<br>2,000h以降 | 劣化要因                 | 対策・改善                 |             |   |
| 単セル  | 0.55%/1000h     | 空気極/電解質界面でのSr拡散      | ・中間層組織改善<br>・中間層厚み均一化 | 0.08%/1000h | ・熱加速により4万時間後のSrの影響予測。<br>・影響少ない。  |
| スタック | 1.5%/1000h      | セル接続金属における酸化皮膜増大と抵抗増 | ・金属のコーティング改善中         | 0.7%/1000h  | ・コーティング法の検討。コーティング剤の最適化。<br>・電流密度低減によるジュール熱低下。<br>・上記改良により4万時間耐久(105)達成の見込み |

ii. 中温筒状横縞形耐久性の評価

表III-1.1-4 中温筒状横縞形の進捗状況と展望

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

iii. 高温円筒縦縞形耐久性の評価

表III-1.1-5 高温円筒縦縞形の進捗状況と展望

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

iv. 中温円形平板形耐久性の評価

表III-1.1-6 中温円形平板形の進捗状況と展望

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

v. 高温円筒横縞形耐久性の評価

表III-1.1-7 高温円筒横縞形の進捗状況と展望

| 劣化現象            | 抽出された劣化要因  | 推定原因   | 耐久性への影響度 | 対策  | 目標達成のための展望   |
|-----------------|--|--|----------|---|--|
| 空気極過電圧と IR 損が増加 | 空気極/電解質界面での経時的な Cr の濃集   | 空気供給/排出用の金属管 (スタック試験装置固有) からの Cr 蒸発  | 大        | ・セラミックス管へ変更   | Cr 堆積量の低減を確認   |
|                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・LSM-YSZ 中間層の減肉</li> <li>・LSM-YSZ 界面 (中間層/電解質、中間層内) において、ポアが経時的に生成し増加</li> <li>・LSM-YSZ 中間層において Ca、Mn、Y の移動および Y 消失 <math>ZrO_2</math> 層 (m 相)、<math>(Ca, Sr)ZrO_3</math>、<math>(Zr, Mn, Ca, Y)O_2</math> 層、<math>(La, Sr, Ca, Y)MnO_3</math> 層の生成</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>・空気極導電層/中間層材料組成</li> <li>・製造条件 (焼成温度、膜厚等)</li> <li>・緻密な中間層</li> </ul> | 大        | <ul style="list-style-type: none"> <li>・中間層材料 (LSM-YSZ から SDC へ) と製造条件を変更</li> <li>・中間層の多孔質化</li> </ul> | SDC 中間層の耐久性検証および劣化要因の抽出<br>→耐久性は改善されたが、中間層および中間層/導電層界面に緻密層形成、活性点にポイド生成 |
|                 | 電解質ラップ部インターコネクタの緻密度不足 (初期組織)   | インターコネクタの焼結不足  | 小        | 焼結性向上により密度向上  | 対策済  |
|                 | 空気極寄りのインターコネクタにポイドが経時的に生成し増加   | 製造時にインターコネクタ粒界に拡散した Ca が移動   | 中        | 空気極組成、製造条件適正化   | 要素技術検討   |

## (b) 劣化機構の解明、加速試験方法の確立

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

### i. 熱力学的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

5つの異なるSOFCスタックにおける不純物蓄積濃度、界面元素移動量などを二次イオン質量分析計(SIMS)で測定し、劣化との相関を明らかにした。反応速度論データの取得と相平衡計算、実験により劣化基礎データを集積した。加速劣化試験法として、SO<sub>2</sub>被毒、CrO<sub>3</sub>被毒を空気極に対して検討し、供給量が指標として適用できることを解明した。

表III-1.1-8 熱力学的解析の中間目標、進捗および成果

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



## ii. 化学的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

一般不純物を一種類ずつ電池セルに供給して、1,000 時間前後の長時間耐久性を実測することで化学劣化メカニズムを分類体系化することができた (国際賞受賞)。並行して世界でも例のない、スタックメーカー5 社の実セルの被毒耐久試験を本格開始するとともに、長時間試験後の企業セルの電子顕微鏡 (STEM) 観察によって拡散を伴う化学劣化機構を明確化した。

表III-1.1-9 化学的解析の中間目標、進捗および成果

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

### iii. 機械的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立

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

表III-1.1-10 機械的解析の中間目標、進捗および成果

| 研究開発項目      | 中間目標   | 中間評価までの進捗、成果   |
|-------------|--|--|
| ①セル・スタック評価  | 機械的損傷が関与する劣化現象の特徴を抽出。負荷因子を把握し、劣化現象との対応関係を解明。                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>・機械的損傷の特徴をセルスタックの対称性に着目して整理した。実スタックでの損傷発生をアコースティックエミッション (AE) 法で検出する手法を開発した。</li> <li>・実スタックでの、<u>負荷因子と劣化現象の対応関係を調査</u>し、①強拘束スタックでの熱・化学膨張による応力発生とセルの破壊、②弱拘束スタックでの非対称セルの変形とセル間接合の劣化③薄膜電解質の初期欠陥周囲のガスリークと亀裂の伸展、を共通性の高い課題として抽出した。</li> </ul>  |
| ②模擬セルによる検証  | 機械的劣化現象の特徴を抽象化して再現する模擬セルと、負荷印加試験装置を試作。劣化因子の影響を定量評価する過負荷試験法を確立。         | <ul style="list-style-type: none"> <li>・<u>強拘束平板模擬セルへの応力発生</u>をその場ラマン分光により評価した。また苛酷試験時の亀裂伸展を、位置分解 AE 法で明らかにした。基礎データと微細構造に基づく均質化応力計算により、これらの現象を半定量的に説明する結果を得た。より精密な計算にはクリープ変形の取扱が必要であることが分かった。</li> <li>・<u>弱拘束非対称模擬セルの形状変化</u>をレーザー変位計によるその場測定で定量化した。熱膨張と還元膨張による変形が異なる時定数で影響することがわかった。急速昇降温時のスタックの AE 測定を行い、初期変形時以降には接合が安定化することを確認した。</li> <li>・ピンホールを有する薄膜電解質の欠陥周辺部のラマン分光測定を行い、酸化還元とともに周辺の電解質の残留応力を測定し得ることを確認した。</li> </ul>   |
| ③基礎データ取得・整備 | セルを構成する主要材料の物性データ、機械的特性データを整備・取得し、データベース化。必要な実験手法およびシミュレーション手法を開発・高度化。 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・<math>(La,Sr)(Co,Fe)O_3</math>、<math>(La,Sr)(Ga,Mg,Co)O_3</math>について酸素の不定比性および格子定数の測定を行い、欠陥平衡モデルに基づいて定式化した。</li> <li>・YSZ、ScSZ、<math>CeO_2-Gd_2O_3</math>、<math>CeO_2-Sm_2O_3</math>、<math>(La,Sr)(Ga,Mg,Co)O_3</math>について、共振法、スモールパンチ試験または4点曲げ試験を制御雰囲気下で実施し、弾性率と破壊強度を取得した。</li> <li>・Niサーメットの高温曲げ特性を測定し、高温還元雰囲気中で延性が生じることを見いだした。</li> <li>・構成材料の酸素不定比性、混合導電性、高温機械特性を考慮して酸素ポテンシャル勾配の形成と応力の発生を計算するコードを開発した。</li> <li>・電極の微細構造の影響を均質化法に基づいて取り入れる応力解析手法を開発した。</li> <li>・第一原理計算による Ni-YSZ 界面エネルギーの計算と、これに基づく粒子凝集の計算に着手した。</li> </ul> |

iv. 三相界面についての劣化現象と微細構造変化の相関付け

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

表Ⅲ-1.1-11 三相界面の中間目標、進捗および成果

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

## v. 耐久性評価手法の確立

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

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

表Ⅲ-1.1-12 耐久性評価手法進捗状況

| セルメーカー                       | 性能表示式の形式と<br>耐久性試験<br>$Ra = a_0 \times (P_{H_2})^\alpha \times (P_{H_2O})^\gamma$<br>$Rc = c_0 \times (P_{O_2})^\beta$ | 耐久性評価(性能評価データより)<br>電圧低下率(%/1000hr) |                     |                      |             | 備考  |
|------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------|----------------------|-------------|---|
|                              |  | Anode<br>$\eta_a$                   | Cathode<br>$\eta_c$ | Ohmic<br>$\eta_{ir}$ | Output<br>V |   |
| 中温筒状平板形<br>(京セラ)             | $\alpha = -0.5, \beta = -0.5, \gamma = 0$  |                                     |                     |                      |             | ・800℃、750℃共に内部抵抗増加が劣化主要因                                    |
|                              | 800℃試験(19K-2),8kh  | 0.07                                | 0.08                | 0.84                 | 0.98        |   |
|                              | 750℃試験(20K-3),8kh  | 0.06                                | 0.04                | 0.25                 | 0.27        |   |
|                              | 700℃試験(21K-2),1kh経過  | -                                   | -                   | -                    | -           |   |
| 中温筒状横縞形<br>(東京ガス)            | $\alpha = -0.5, \beta = -0.5, \gamma = 1.0$ (検討中)  |                                     |                     |                      |             | ・性能表示式開発  |
|                              | 775℃試験(21T-2),2kh  | -                                   | -                   | -                    | -           |   |
| 高温円筒縦縞形<br>(TOTO)            | $\alpha = -1.0, \beta = -1.0, \gamma = 0$ (暫定)<br>TOTO社内試験,2.5kh   | ○                                   | -                   | ○                    |             | ・取得データ精度が悪く、定性的評価を実施  |
| 中温円形平板形<br>(三菱マテリアル<br>関西電力) | $\alpha = -0.5, \beta = 0, \gamma = 1.0$   |                                     |                     |                      |             | ・性能表示式開発<br>・改良セル2は長期安定性、改良セル3はレドックス耐性向上                    |
|                              | 改良セル2(21M-3),6kh経過   | -0.19                               | 0.04                | 1.05                 | 0.79        |   |
|                              | 改良セル3(21M-4),6kh経過   | 0.50                                | 0.00                | 0.78                 | 1.31        |   |
| 円筒横縞形<br>(三菱重工業)             | $\alpha = -1.0, \beta = -0.5, \gamma = 0$  |                                     |                     |                      |             | ・4号機は空気導管にSUS管使用<br>・6号機は空気導管にセラミックス管使用<br>・7号機は空気極中間層にセリア系 |
|                              | Cr被毒対策なし(4号機),10kh   | -0.07                               | 0.6                 | 0.36                 | 0.89        |   |
|                              | Cr被毒対策試験1(6号機),5kh   | -0.15                               | 0.84                | 0.07                 | 0.76        |   |
|                              | Cr被毒対策試験2(7号機),5kh経過   | 0.00                                | -0.05               | 0.00                 | -0.11       |   |

## vi. 石炭ガス化ガス中の微量成分の影響に関する調査研究

Factsage 等の熱力学平衡計算ソフトを活用して石炭固有の微量重金属成分と SOFC セル（アノード、電解質等）構成材料の間の反応挙動に関する予測（微量成分の個々の成分が単独存在している場合や複数成分が共存する場合）を行った。また、褐炭やバイオマスなどに含まれるアルカリ金属蒸気の還元雰囲気下での揮発挙動や Si との反応による固化反応に関する検討を行った。

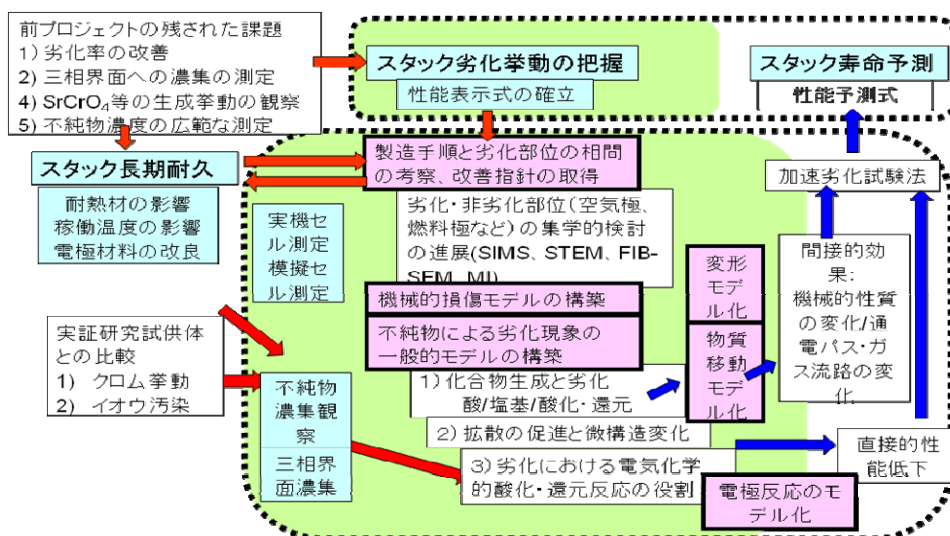
石炭ガス化ガス模擬ガスに種々の方法で微量重金属成分等をドープし、不純物曝露・発電試験を実施した。その結果、石炭中には Ni の溶融を促す成分や、Ni と反応し二次生成物を形成するものが存在することを明らかにした。

表Ⅲ-1.1-13 石炭ガス化ガスの中間目標、進捗および成果

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

(c) 総括とまとめ

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



図Ⅲ-1.1-4 劣化機構解明進捗状況のまとめ

### a. 製造過程と劣化部位の相関

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

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

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

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

表III-1.1-14 製造工程と劣化部位の相関

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

電解質と同時に成膜される部位

●:解決に取り組んでいる課題;◎解決策が見えてきた課題;

○:解決が必要な課題;△:注視している課題

### b. 局所平衡近似の適用と一般化された劣化モデルの構築

電極の劣化を取り扱う際に、水崎らが提唱し、横川らが空気極と電解質の化学的安定性解析に用いてきた局所平衡近似を全面的に取り上げた。電極物質に関連した成分と気相種との反応による化合物生成、吸着などによる拡散の促進、電気化学的活性点の直撃のほか、酸化・還元にともなう体積変化に起因する機械的不安定性も同じ近似で取り扱えるため、三相界面近傍の現象からより高次な現象まで取り扱える。また、近年米国エネルギー省 (DOE) の SECA (Solid State Energy Conversion Alliance) プログラムの中で精力的に行われている

石炭ガス化ガス中の不純物の影響も、このモデルを用いれば、石炭ガス固有の問題がより一般化されたモデルの中で他の現象と同じ手法で取り扱えるようになった。

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

## c. 成果の意義

### (a) 集学的取り組みにおける方法論の確立

#### i. 電解質・電極微構造の検討

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

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

#### ii. 機械的安定性に対する方法論の確立

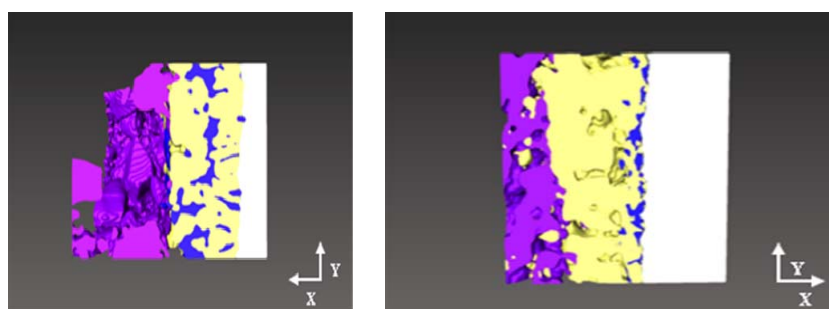
機械的な安定性がどのように運転中あるいは起動停止時に変化するかは、熱膨張に起因する体積変化とともに酸化・還元起因する体積変化をも考慮する必要がある。また、電極等の微細構造は応力分布の形成に重要なファクターとなるため、基礎物性データの集積とともに、FIB-SEM で得られた電極微構造データも必要となってくる。また、長期耐久後の信頼性の評価のためには、運転中に局所組成が変動する効果を取り入れる手法が有効であり、これには拡散データと反応性の情報とを用いることができる。このような基礎データと電極材料・電解質材料・インターコネクタ材料の欠陥の科学による理解を元にしたシミュレーションによって機械的安定性を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

## (b) 共通課題の取り組み

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

### i. 中温筒状平板形空気極の改良と改良前後の解析

前プロジェクトにおいて中温筒状平板形の空気極構造の検討を行い、空気極と YSZ 電解質との反応防止用に挿入する希土類添加セリア層の中を Sr が拡散し、生成した SrZrO<sub>3</sub> が空気極劣化の一因となるのでは無いかとの課題抽出を行い、改善が施された。このセルでは、初期劣化はあるものの 1,000~2,000 時間以降では劣化しないことが確認された。中間層中の Sr の拡散と SrZrO<sub>3</sub> 相生成挙動を明確にするために、京大・東大グループが本プロジェクトの中で立ち上げた FIB-SEM を用いて中間層を含む空気極周辺の SEM 像を解析し、YSZ 電解質・Gd ドープセリアから SrZrO<sub>3</sub> を識別・分離することにより、SrZrO<sub>3</sub> 生成域を可視化しその三次元像を明らかにすることができた。FIB-SEM による電極構造に関する解析は数多く行われているが、このように劣化に直結する工学的に重要な反応生成物の可視化は世界的にも初めてであり、今後のさらなる適用のための基盤が構築された。



図Ⅲ-1.1-5 FIB-SEM を用いた SrZrO<sub>3</sub> 生成域の可視化。

(改良前後の中間層を長時間稼働後に、比較したもので、左赤：空気極、中央黄：セリア；右白：電解質、紺：反応物)

この手法を中間層の改良前後の長時間耐久後試料に適用することによって、上図のような違いを明らかにすることができた。更に特定された生成域近傍での元素分析を行うことによって、成膜直後の状態と稼働中における SrZrO<sub>3</sub> 生成挙動との比較が可能となり、製造過程にフィードバックが出来るようになってきた。

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

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

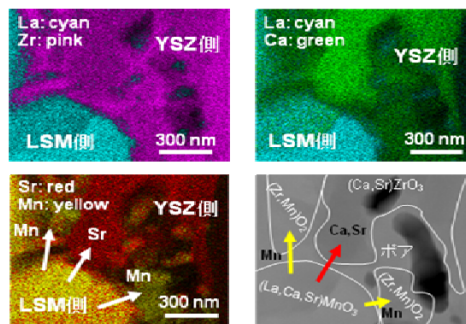


特に、中間層の形成、空気極の成膜はセル製造段階の最後で行われるため、比較的取り得る手段が多く、その良否を判定する材料が重要であるところに、このような SrZrO<sub>3</sub> 生成に直接関与する特徴を三次元的に明らかに出来るようになったことは、今後の中間層の改良のスピードアップに貢献するものと期待される。

## ii. 高温円筒横縞形空気極の劣化部位の解析

高温円筒横縞形の劣化挙動については前プロジェクトにおいて詳細に検討され、空気極の劣化は三相界面に濃集したクロムによる被毒では無いかと示唆された。本プロジェクトでは、さらに集学的に検討を行った。東大・京大グループによる FIB-SEM による空気極・YSZ 電解質界面での三次元像の解析においては、空気極を構成する LSM と YSZ とのコンポジット電極を個別に認識することはできなかったものの、空気極・電解質界面近傍に生成したマイクロポアを発見し、その三次元像化に成功した。東北大学におけるマイクロインデンテーションの実験ではこのように生成したマイクロポア周辺での微視的機械強度を測定し、ポア生成と機械的強度には相関が無いことを明らかにした。また、九州大学では STEM による空気極・電解質近傍での詳細な観察を行い、前プロジェクトで電中研が明らかにしていた中間層（活性層）の薄肉化、Ca の空気極から中間層の流入がどのような微視的過程で進行したのかを調べた。Ca 成分が流入してきたことにより (Ca,Sr)ZrO<sub>3</sub> 生成とともに Y 成分の LSM への移動、Mn 固溶 ZrO<sub>2</sub> の単離、ポアの生成が複合した現象であることを明らかにした。

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



図III-1.1-6 円筒横縞形空気極・電解質界面（5,000h 運転後）の詳細解析

## iii. ポア形成とその物理化学的理解

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

#### iv. ジルコニア系電解質の相変態的安定性の検討

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

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

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

#### v. 燃料極 I (高温処理済み)

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

#### vi. 燃料極における予想外の Ni 凝集の観測と解析

他方、燃料極をセル製造工程の最後にするスタックでは今回大きなニッケルの凝集が認められた。図 III-1.1-7 に示した試料は、前プロジェクトで 3,000 時間運転した後に更に 3,500 時間自主運転したスタックにおける燃料極の解析結果を示す。

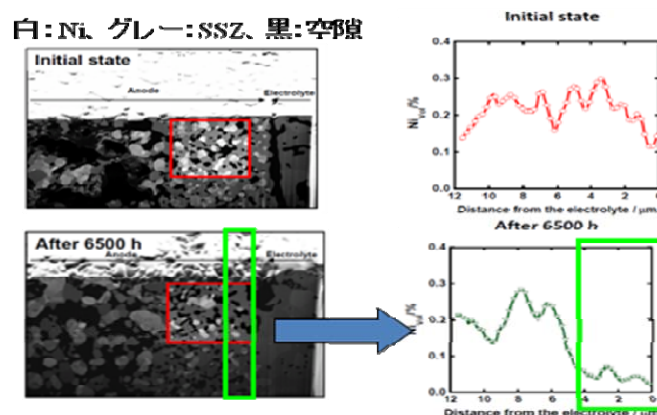


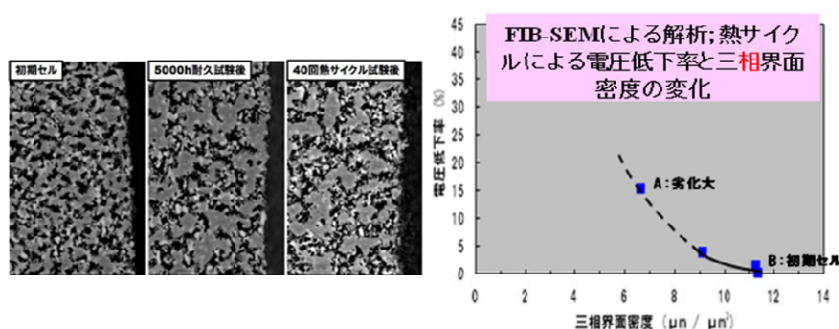
図 III-1.1-7 円筒縦縞形 6,500 時間運転後試料のニッケル凝集の FIB-SEM による解析

FIB-SEM の解析では、電解質と燃料極との界面が同じ視野に入るように調整したのち測定が行われ、ニッケルが存在する部分を分離しその分布を燃料極・電解質界面からの距

離で示すと上図のようにニッケルの凝集とともに、電解質界面からの後退が認められる。この駆動力は明らかに表面エネルギーであり、表面エネルギーが変化したかあるいは拡散が促進されたためと思われる。

更に、円形平板形においてもニッケルの凝集が顕著に観察された。

このスタックにおけるニッケルの凝集は、長期耐久試験後に観察されたばかりでなく、熱サイクル試験後に顕著なニッケルの凝集を示したことによる。上図で示したのは、顕著にニッケルが凝集している箇所を比較したものであるが、5,000時間の耐久と40回の熱サイクルとではほぼ同程度のニッケルの凝集を起こしていることが容易に見て取れる。ニッケルの凝集の駆動力は表面エネルギー、界面エネルギーなどの静的なエネルギー差であると想定されるものの、稼働温度以下への熱サイクルで凝集が加速されることは、単なるバルク拡散・表面拡散などの物質移動過程の他にその原因を求めるべきであろう。



図Ⅲ-1.1-8 円形平板形において観察されたニッケルの凝集  
(同一スタック内でも性能劣化に差が認められるが、ニッケルの形態変化と強い相関を示した。)

図の右側に示したものは、同一スタック内にあるものの性能劣化率が異なるものを抽出して FIB-SEM 解析を行ったものであるが、性能低下とニッケルの微構造変化（図では三相界面密度を使用）が強い相関を示していることが明らかになった。このことはニッケル凝集を促す速度論的要因・平衡論的要因が同一スタック内であっても場所の依存性が強いことを示唆している。産総研が測定した不純物の観点からみると、このスタックは S,P などの燃料極への堆積が他のスタックよりも平均していつも多いことが指摘できる。Ni-S 系、Ni-P 系における共融点の低下による影響などが強く示唆される。

#### vii. ニッケル凝集の今後の集学的取り扱い

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

ニッケルが凝集する機構を解明するに当たって、最も有力な考えは局所平衡モデルに基づいた考察であろう。今回取り上げた現象ばかりでなく、京大・東大グループで観察している水蒸気による凝集についてもその視野に入れる必要がある。特に、ニッケルの表面エネルギー、ニッケルと酸化物との界面エネルギーについての知見は乏しく、集学的に取

り組む必要が大いにある。表面・界面エネルギーの計算、硫黄などの効果などについては東北大学、九州大学現在検討を進めている。産総研においては、二元系相平衡で現れる共融現象が、実際の燃料電池雰囲気下でどのような温度、酸素分圧、燃料組成（化学ポテンシャル）の関数として現れるかを化学ポテンシャル図の構築を行って検討している。

更に、ニッケルの凝集による効果の全体像を把握するために、実機セルのようなファイブに調整された状態から、完全に焼結凝集してしまうまでの全プロセスを把握すべく、凝集モデルの構築に着手すべきものと考えている。産総研では、三次元的なサーメット電極では観察するのに多くの労力を必要とすることから、二次元化された条件下での形態観察を試みている。また、東北大学・九州大学では三次元における凝集モデルの構築に着手した。

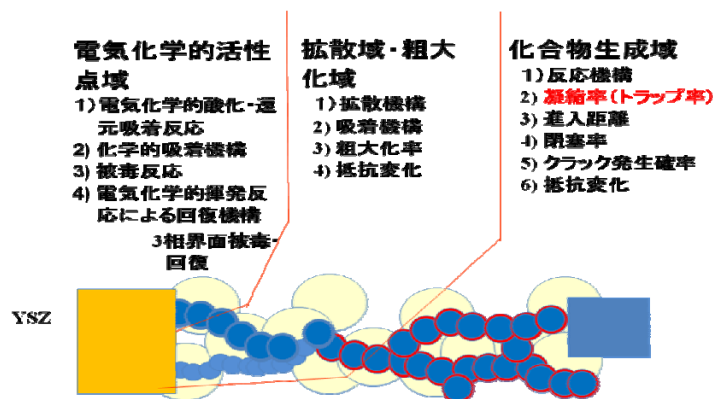
このような検討の中で、現在想定されている表面エネルギーが不純物あるいは水蒸気によってどの程度変化するのも含めて行うことができれば、適用範囲の広いモデルが構築出来るのではないかと考えられる。

### viii. 加速劣化試験法の準備

#### (i) 一般化されたモデルの構築

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

更に、近年米国 DOE の SECA プロジェクトにおいて、石炭ガス化ガスの利用が全面に押し出された結果、石炭ガス中に含まれる不純物のニッケル燃料極に与える影響が組織的に行われ、その結果が入手可能となったことを踏まえ、空気極で硬質したモデルを燃料極も含めた一般的な物理化学的モデルとして再構築した。電極と不純物との相互作用（水蒸気などの主成分との相互作用も含む）は次の 3 領域に分離することが出来る。



図III-1.1-9 一般化された不純物による性能劣化モデル

電極と不純物との相互作用（水蒸気等の主成分との相互作用含む）は、化合物の生成と関連する現象、拡散等による微構造変化及び電気化学的活性点への攻撃の 3 領域に分離できる。

### ① 化合物生成域

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

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

### ② 拡散・焼結領域

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

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

### ③ 電気化学活性点域

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

## (ii) 加速試験を想定した取り扱い

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

### ① 電気化学的活性点直撃形

1,000ppm 以下の微量成分の測定が不可欠であり、現在のところ産総研が駆使している二次イオン質量分析計 (SIMS 分析) 以外での測定では有効な情報が得にくい。前プロジェクトでクロム被毒による性能低下の疑いが濃厚となった円筒横縞形空気極・電解質界面での九大での STEM による詳細な観測においてもクロムは見いだされていない。

直撃形の例として空気極ではランタンマンガンナイト系のクロム被毒、燃料極では硫黄被毒を挙げることができる。どちらも凝集物・吸着物が電気化学過程を阻害しているものの、その原因物質を検出するもには多くの困難を伴っている。相違点としては、

硫黄被毒は回復過程が頻出するということが挙げられる。クロム被毒の場合はまれである。この違いの原因として電気化学的な回復過程（揮発反応）があるかどうかを指摘できる。硫黄の場合吸着した硫黄が電気化学的に酸化されてSO<sub>2</sub>として揮発することが出来る。

② 微構造変化

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

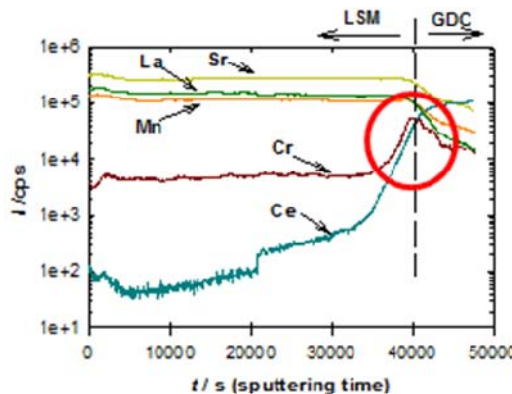
③ 化合物生成

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

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

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

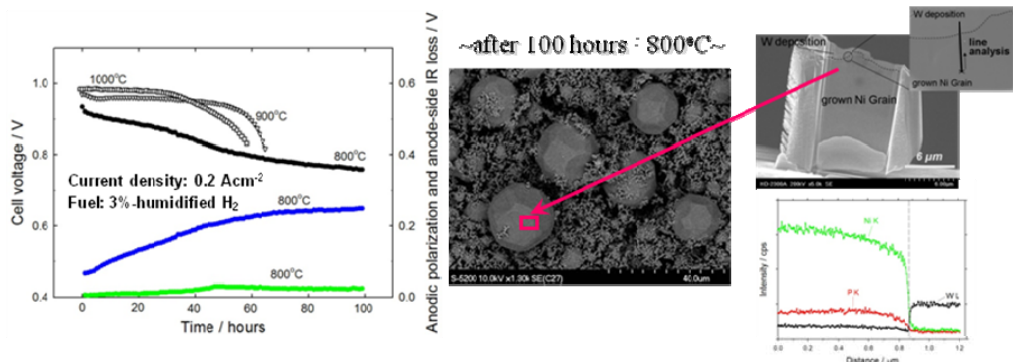
実機セル（円筒横縞形）を用いた評価では0.8%/1,000h程度の性能劣化を及ぼす時、三相界面に堆積したクロムの量は1万時間後に堆積層の厚さとして4nm程度であり、三相界面近傍の測定濃度とすると1,000ppm以下であった。従って、4万時間の耐久性を議論する場合には、この程度の堆積量を制御する必要がある。他の微構造の変化による性能低下も想定されるので、更に実機を用いて堆積量と性能低下との関係を明らかにするとともに、ボタンセルを用いて、加速（クロム供給量として）条件化での堆積挙動を明確にしているところである。



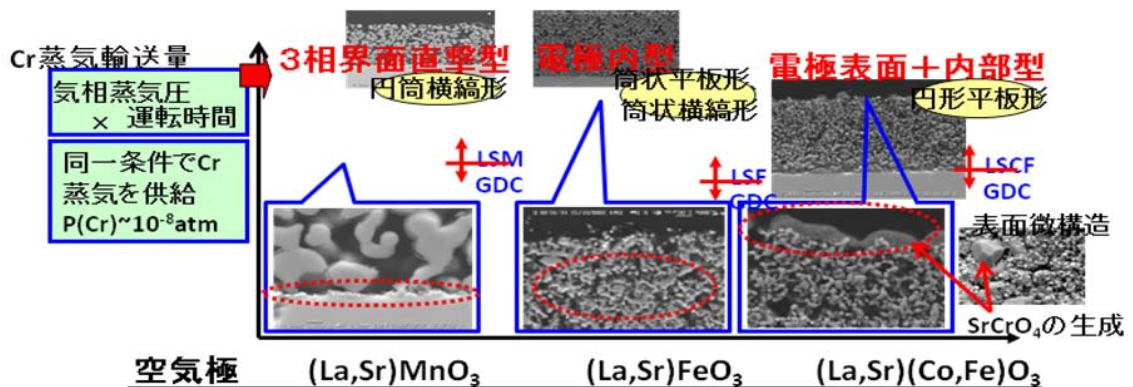
図Ⅲ-1.1-10 ボタンセルを用いたクロム堆積試験結果

(導入したクロムの14-15%が空気極中に堆積し、その半分程度は三相界面に堆積した。)

- ② 硫黄被毒については、局所平衡モデルからは燃料利用率が上がると思われ、固溶量が増加することが期待され、産総研による実機セルでの硫黄分析では燃料下流の利用率高い方が硫黄濃度が高いこともあることが認められている。このため、九州大学で行われている異なる実機セルを用いた硫黄の被毒実験においても燃料利用率の高い領域も検討対象としてその効果を明らかにする。
- ③ クロムに比し、活性点直撃形であるにも関わらず、硫黄の三相界面での濃集はSIMSによっても通常観測されない。電気化学的に酸化され二酸化硫黄として揮発するものと思われる。このような電気化学的副反応としての回復過程は工学的には重要であるので、今後もこの観点を踏まえ他の種々の不純物でのこの効果を検討する必要がある。
- ④ 化合物生成が直接影響するケースでは、共通して観測される事実として温度が低いほど性能低下が早期に現出することが指摘できる。九大で観測されたニッケル燃料極のリンによる影響ならびに産総研で行われた(Sm,Sr)CoO<sub>3</sub>電極のSO<sub>2</sub>による影響など同じ傾向を示している。



図III-1.1-11 リンによる被毒試験（九大）STEMによるNi:P=3:1であることを確認。



図III-1.1-12 異なる空気極におけるクロム堆積状況の確認。

- ⑤ 活性点まで到達する場合には多くの場合、電極全領域で同様な現象が起きていることが想定されるので、トラップ効果が大きい領域、三相界面での選択的凝縮、並びに電極全体で生じる凝縮・吸着現象をそれぞれモデル化して、加速劣化試験に備える必要が出てきた。

- ⑥ また、トラップ領域が現出する不純物に対しては、電気化学的に作用している電極内でのトラップに限らず、ガス導入経路上にある同種材料によってトラップし除去することも可能となるため、当該材料と不純物との化学的反応過程の知見が重要となる。また、このようなトラップ域がスタック構造の中に設定されているかは実用的には極めて重要であるとの知見を得るに至った。

#### ix. 石炭ガス化ガスの影響調査

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

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



## x. 模擬セルを用いた加速試験法

機械的な評価においては、加速要因を単一し、単セルレベルで行うことが難しいことから、加速試験として模擬セルを用いて実機セルに近い形で評価することを行った。

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

① 個々の材料レベルでの基礎データの取得と

局所平衡近似による記述を行うこと

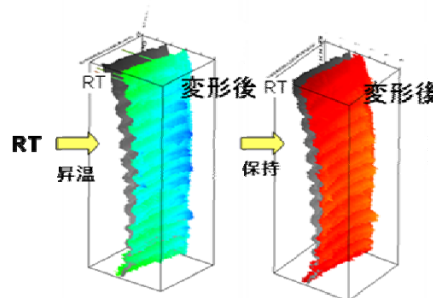
② 微構造データなどの形状データを本プロ

ジェクト内において共有することにより、

複雑形態の変形挙動を解析すること

③ スタックメーカーと緊密に連携し、十分に機械

的解析に耐える模擬セルを構築し、その検証実験を介して評価手法を確立すること



図III-1.1-13 熱膨張と還元膨張による変形をレーザー変位計で測定し解析する。

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

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

## c. 実証研究との連携

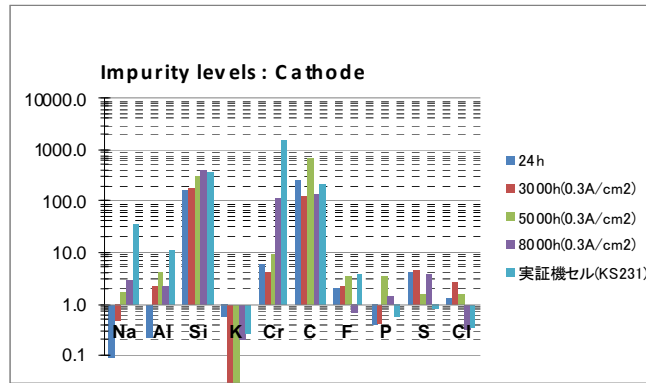
### (a) 劣化解析結果の取り込み

前プロジェクトからの経緯から言えば、「信頼性向上に関する研究開発」において実証研究に供されている筒状平板形の劣化挙動の解析が行われ、空気極中間層および接続金属関連の改善の必要性が認識された。その最初の改良機が、平成19年度実証機に対応する。劣化率が未だ1.5%/1,000H程度であった。その後も前プロジェクト並びに本プロジェクトの成果を取り入れて、改良が施され、実証機レベルでの耐久性の改善とともに性能の向上が図られた。

### (b) 実証研究試料の分析

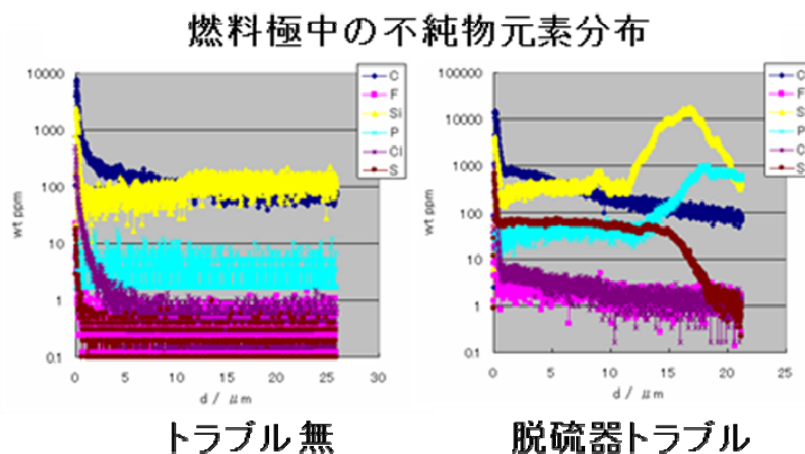
実証研究に供された機器は耐久性・信頼性の観点からみると貴重な資料を提供している。筒状平板形では、前プロジェクトおよび本プロジェクトでは水素を燃料としスタックを対象としているので、実証研究試料の分析によって、都市ガスの燃料処理系も含めたシステム由来の特徴を掴むことが出来る。最も顕著な特徴は空気極におけるクロム蓄積量が増えていることにある。クロム源としては、システムの用いている金属材料の酸化物スケールの他に、酸化物インターコネクタ中のクロムがシリカと反応して揮発した可能性も指摘できる。酸化物イオンターコネクタ上のシリコンの堆積量は他の測定値よりも大きかったた

め、後者が汚染源である可能性が高い。但し、空気極としては中温形活性空気極を用いているため、トラップ率が高く空気極の性能劣化としては現出していない模様である。



図Ⅲ-1.1-14 実証機セル空気極における不純物量と従来測定結果（スタック対象）との比較

円筒縦縞形の実証研究においては、たまたま脱硫機のトラブルが発生し、硫黄が混入した燃料が改質器に入り、改質触媒がダメージをうけた結果、通常とは異なる低改質率の燃料組成でセルの中に入った。燃料導入部においては燃料が剥離していたが、未だ剥離していない燃料極・電解質部分を SIMS で解析し図Ⅲ-1.1-15 のような結果を得た。硫黄濃度は通常であれば 1ppm 程度あるが、燃料極全体に 100ppm まで均一に分布していた。燃料極・電解質界面で硫黄濃度が低いのは、性能低下のために酸化物イオンと吸着硫黄が反応し、二酸化硫黄として揮発したためと思われる。硫黄濃度が減少している領域で、シリコンとリンの濃集が認められた。両元素とも燃料極全体に数倍から 10 倍程度通常の濃度よりも高くなっているのに加え、界面領域で更にその濃度の一桁以上濃集している。選択的に界面に濃集するとともに、硫黄のような揮発機構があまり作用していないことが推測される。いずれも、改質率が低いため、高濃度の水蒸気あるいは還元性の強い炭化水素成分によって発生源における気相濃度が上昇したためにセル内まで運ばれる量が増えたためと思われる。



図Ⅲ-1.1-15 円筒縦縞形実証研究中の脱硫機トラブルに起因する不純物の解析

## 4. まとめ及び課題、最終目標の達成見込み

### 4. 1 まとめ

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

### 4. 2 今後の開発課題

共通課題としての劣化挙動の理解が深化したので、各スタックに固有な現象についての改善策を立案・検討していく。

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

### 4. 3 最終目標達成見込み

#### (1) スタック耐久性

- ① 電解質において劣化要因を抱えているスタックについては、まだ検討の余地が多く、最終目標となっている4万時間耐久および250回の起動停止を同時に満足する改善策は未だ得られていない。
- ② 電解質緻密化プロセスの後に行われる（特にセルについての）製造過程に起因する劣化現象については、最適化の検討が十分に行われていなかったためと思われる、今回の劣化部位の特定、物質移動過程の詳細な検討により、改善の方向が明確に見いだされている場合が多い。特に筒状平板形においては、前プロジェクト「信頼性向上に関する研究開発」より詳細な検討と改善の試みが進んでいるため、成熟度がこの数年で

かなり上がってきたものと判断される。更に本プロジェクトで得た結果から精緻な改善を行う基盤が得られた。

- ③ スタック構造に起因する劣化が最後まで残る劣化部位とすることができる。従って、加速劣化試験法もスタック構造にあった方法を採用する必要があるのではないかと推測される。また、基盤担当機関が提案する加速劣化試験法をスタック段階で行いその妥当性を検討することは実施可能であろう。

## (2) 劣化機構解明と加速試験法の確立

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

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

### 1. 2. 1 耐久性を改良した低コスト金属インターコネクタ材料の開発

#### (1) 研究開発概要

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

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

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

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

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

#### (2) 研究開発目標

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

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

### (3) 研究開発成果

#### a. 研究開発成果、達成度

##### (a) 耐久性の目標に対して

###### i. 合金組成の改良・・・接触抵抗の低減

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

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

SOFCカソード環境において、ZMG232Lは酸化皮膜を形成し、その構造は、表面から(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/合金となる。ここで、(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層は、接触抵抗の低下、Cr蒸発の抑制に寄与する一方で酸化速度が速いために、耐酸化性を低下させる。また、異常酸化は、酸化の進行による合金内部のCr量の低下に伴う現象であることを自社研究にて見出していたため、Mn添加量の減少、Fe-22Cr系からFe-24Cr系への変更、Crの拡散に何らかの影響を及ぼすW添加を実施した合金を改良材として検討した。この結果、薄板での大幅な耐酸化性の向上が見られ、金属インターコネクタの寿命を3倍まで向上させることができた。

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

###### ii. 表面処理適用による改良・・・Cr蒸発の抑制

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

###### iii. 簡易耐久性評価技術

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

###### iv. 発電試験評価・・・一部、再委託

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

になった。3社の共通事項は次の2点である。

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

#### v. 通電効果メカニズム…再委託

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

#### (b) コスト目標に対して

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

### b. 成果の意義

#### (a) 合金組成の改良…接触抵抗増加率低減

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

#### (b) 表面処理適用による改良…Cr 蒸発の抑制

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

#### (c) 簡易耐久性評価技術

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

#### (d) 発電試験評価…一部、再委託

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

#### (e) 通電効果メカニズム…再委託

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

### c. 成果の最終目標の達成可能性

#### (a) 耐久性改良

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

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

#### (b) 低コスト化

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

### (4) まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

#### a. まとめ及び課題

##### (a) 成果

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

##### (b) 課題

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

#### b. 事業化までのシナリオ

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

##### ① 事業化の対象製品・サービス等

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

##### ② 事業化の分野・事業内容

SOFC 用金属インターコネクタ、金属集電体等の金属部材の製造、販売。

##### ③ 事業化を想定する市場

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



## 1. 2. 2セルスタック材料の低コスト化技術開発

### (1) 研究開発概要

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

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

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

### (2) 研究開発目標（設定の理由も含め）

#### a. 中間目標（平成 22 年度）

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

#### b. 最終目標（平成 24 年度）

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

小容量（数 kW 未満）：生産数 5 万 kW/年レベル

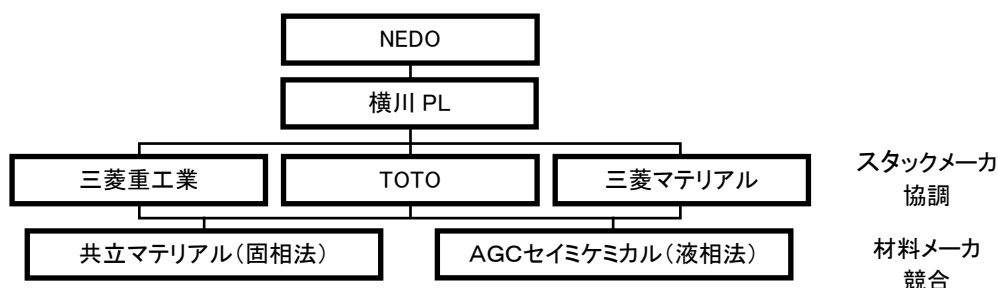
中容量（数十 kW～数百 kW）：生産数 15 万 kW/年レベル

### c. 目標設定の根拠

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

### d. 体制とスケジュール

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



図Ⅲ-1.2.2-1 開発体制

表Ⅲ-1.2.2-1 研究開発スケジュール

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

## (3) 研究開発成果

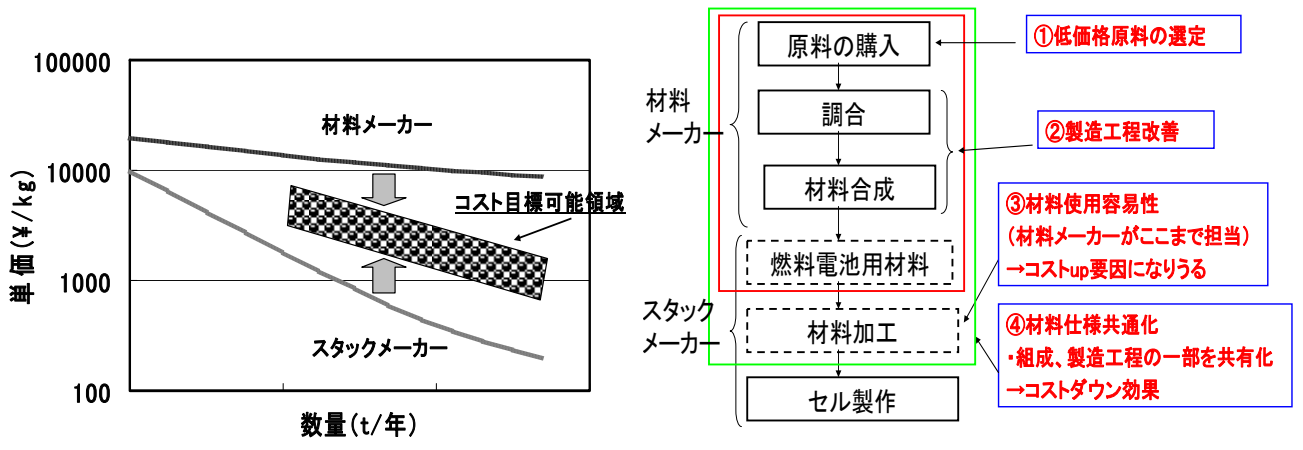
### a. コスト分析、目標コストの決定

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

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

表Ⅲ-1.2.2-2 スタックメーカーのセル構成材料

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



図III-1.2.2-3 目標コストを実現するための方法

図III-1.2.2-2 材料の製造量とコストの関係

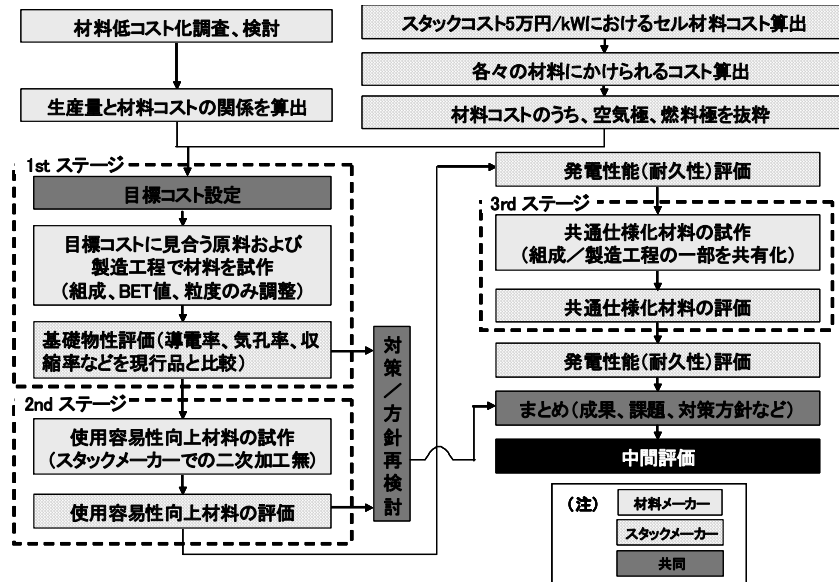
その結果、図III-1.2.2-2の実線に示されるように、いずれの材料においても材料メーカーとスタックメーカーが示した価格に接点が認められなかった。そこで、目標コストを実現するために、まず材料メーカーでは、低価格出発原料の使用、製造工程改善（図III-1.2.2-3参照）および出発原料の共通仕様化による購入量増加などの原料購入方法見直しを図った。一方、スタックメーカーはセル高出力化、歩留まり向上および工数低減を検討した。従来はスタックメーカーでセル作製前に混合や粒度分布調整などを行っていたが、材料メーカーが加工を行なって材料使用容易性を向上することにより、セル加工費が低減することも見込んだ。こ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

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

表III-1.2.2-3 開発する低コスト材料一覧

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

◎：スタックメーカー採用組成 ○：評価対象の組成



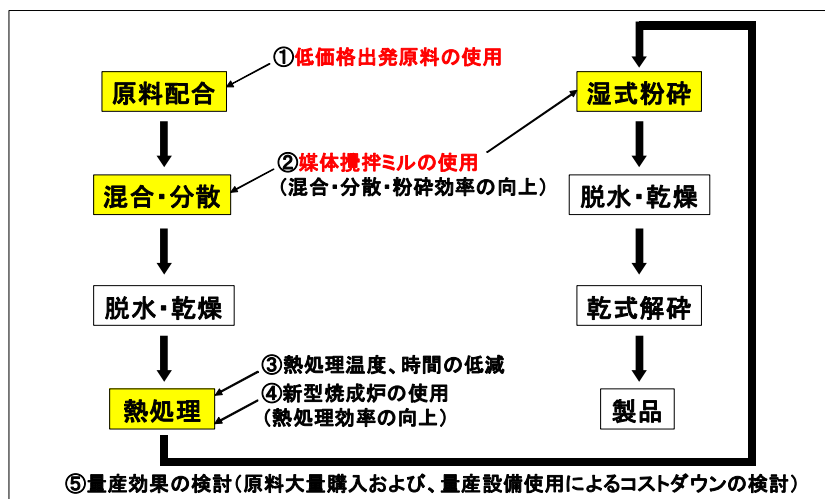
図Ⅲ-1.2.2-4 低コスト材料の開発方針

b. 低コスト化材料の開発

(a) 固相法による低コスト化技術開発

i. 固相法による低コスト化の取り組み

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



図Ⅲ-1.2.2-5 固相法工程フローおよび工程改善のポイント

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

## ii. 材料の開発状況

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

表Ⅲ-1.2.2-4 各材料の開発状況（固相法）

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

### ① LSM、LSCM

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

### ② LSCF

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

### ③ SSC

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

### ④ Ni-YSZ

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

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

⑤ Ni-セリア

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

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

(b) 液相法による低コスト化技術開発

i. 液相法による低コスト化の取り組み

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

ii. 材料の開発状況

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

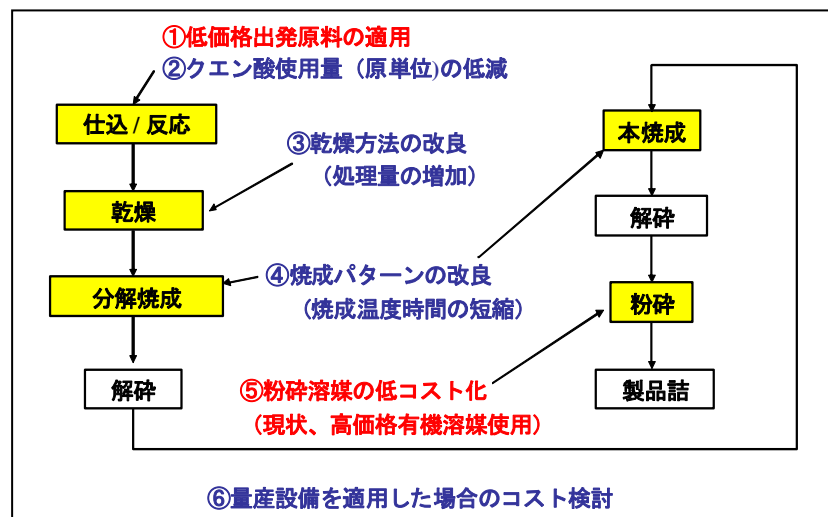


図 III-1.2.2-6 液相法工程フローおよび工程改善のポイント

① LSM、LSCM

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

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

表 III-1. 2. 2-5 各材料の開発状況（液相法）

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

## ② LSCF

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

## ③ SSC

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

## ④ Ni-YSZ

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

## ⑤ Ni-セリア

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

(c) 材料メーカーの開発における成果と課題

i. 成果

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

ii. 課題

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

c. スタックメーカーによる材料評価、材料共通仕様化の検討

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

表Ⅲ-1.2.2-6 スタックメーカーによる材料評価の進捗状況

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

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



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

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

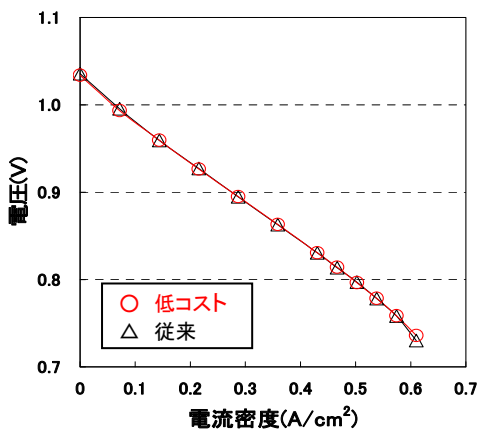
各々の材料ごとの詳細を以下で説明する。

## (a) 空気極材料

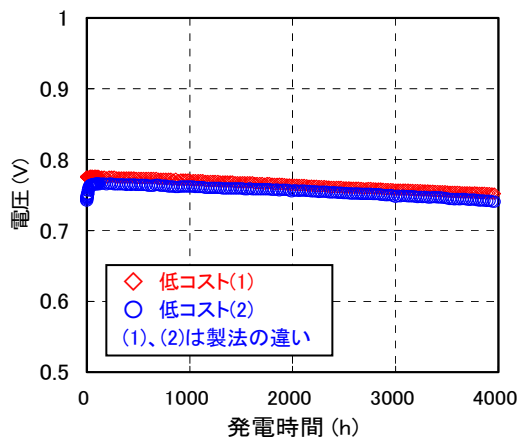
### i. SSC

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

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



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



図III-1.2.2-8 低コスト SSC 使用セルの耐久性試験経過

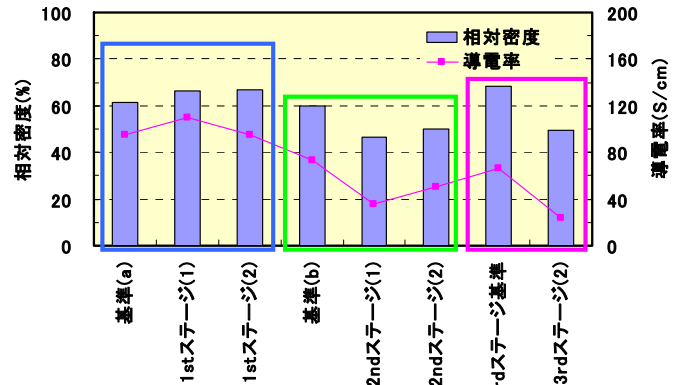
### ii. LSM、LSCM

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

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

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

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

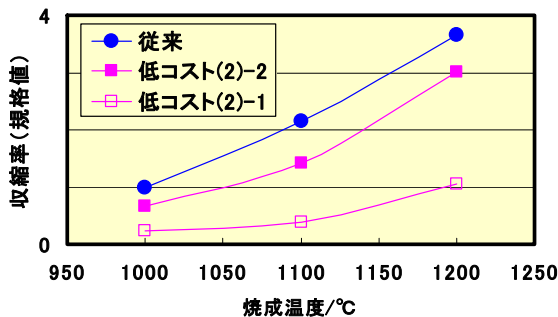


基準(a),(b)：標準粒径+粒度分布調整粉ともに従来材料  
 1stステージ：低コスト標準粒径+従来の粒度分布調整粉  
 2ndステージ：標準粒径+粒度分布調整粉ともに低コスト材料  
 3rdステージ基準：高純度LSM  
 3rdステージ(2)：製法(2)の低コストLSM  
 焼成温度：基準(a)>基準(b) = 3rdステージ基準

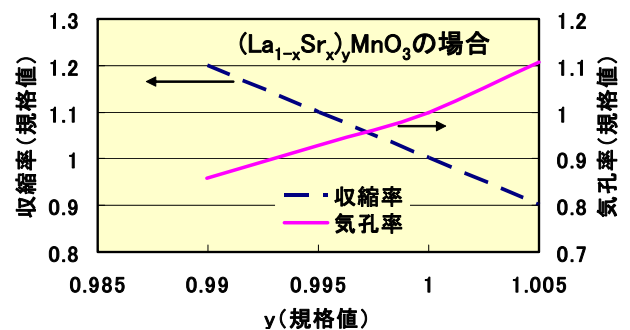
図Ⅲ-1.2.2-9 LSCM と LSM のセル形状の膜での導電率計測結果

### iii. LSCF

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



図Ⅲ-1.2.2-10 LSCF 材料の焼結特性比較



図Ⅲ-1.2.2-11 LSM (y 値) と焼結特性

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

表Ⅲ-1.2.2-7 LSCF の微量成

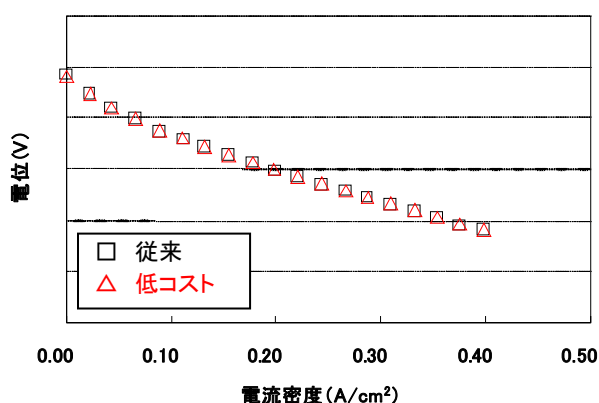
|           | Ce   | Ba    | S    | Ca   | Si  |
|-----------|------|-------|------|------|-----|
| LSCF低コスト品 | 3000 | 6000  | 600  | 700  | 100 |
| LSCF従来品   | -    | -     | 500  | -    | -   |
| 低価格La出発原料 | 9500 | -     | -    | 1400 | -   |
| 低価格Sr出発原料 | -    | 30000 | 900  | 700  | -   |
| 低価格Co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

(b) 燃料極材料

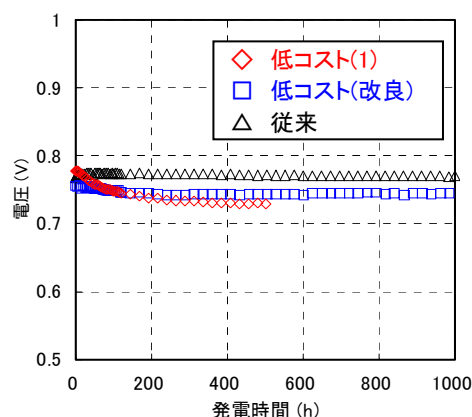
i. Ni-セリア

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

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



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

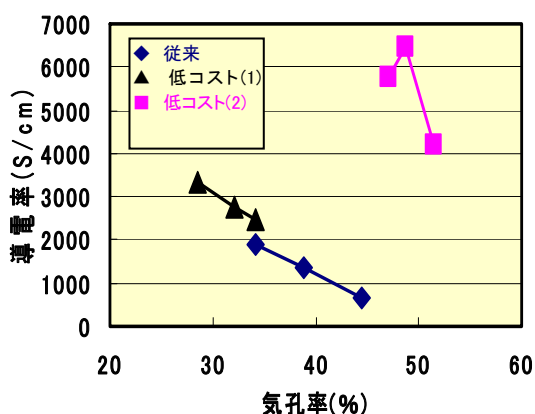


図Ⅲ-1.2.2-13 低コスト Ni-セリア-2 使用セルの耐久性試験経過

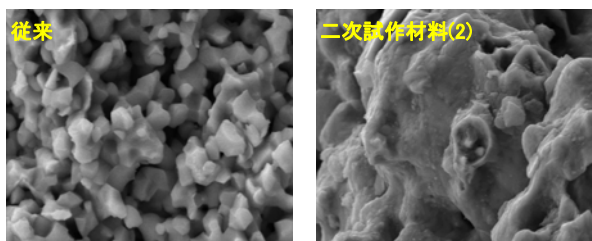
に示すように改善の傾向が見られている。

## ii. Ni-YSZ

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



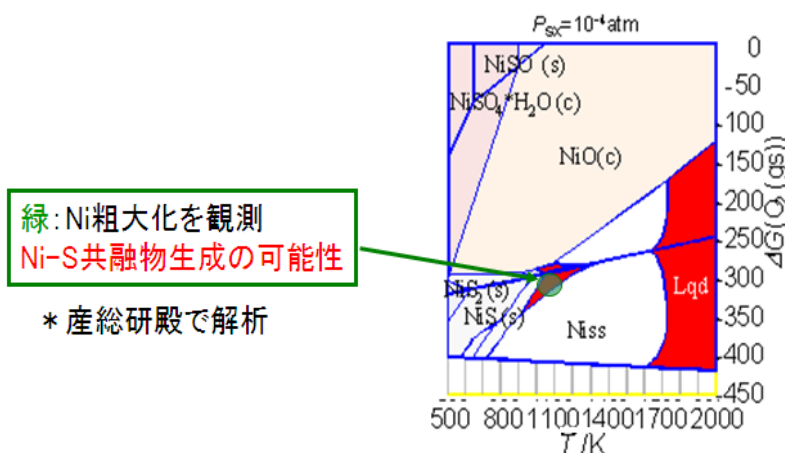
図Ⅲ-1.2.2-14 Ni-YSZ 導電率特性



図Ⅲ-1.2.2-15 Ni-YSZ の還元後微構造

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

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



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

### (c) スタックメーカーにおける成果と課題

#### i. 空気極材料の成果

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

#### ii. 燃料極材料の成果

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

#### iii. 課題と対策

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

### (4) 目標の達成度と成果の意義

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

表Ⅲ-1.2.2-9 成果のまとめ、目標に対する達成度と今後の課題

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

◎：大幅達成、○：達成、△：一部達成

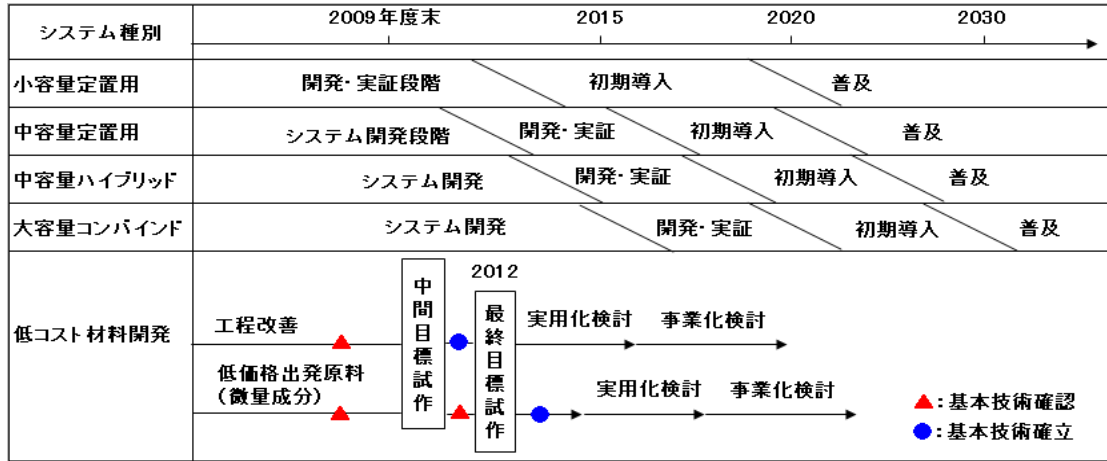
得られた成果の意義を以下に示す。

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

### (5) 成果の最終目標の達成可能性

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

(6) まとめ及び課題、事業化までのシナリオ



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

## 2. 実用性向上のための技術開発

### 2. 1 運用性向上のための起動停止技術開発

#### 2. 1. 1 運用性向上のための起動停止技術開発（高温円筒縦縞型）

##### (1) 事業概要

SOFC は高い発電効率に加えシンプルな発電システムを構築することができ、高効率な分散型電源として期待されている。

これまで SOFC は、起動に大きなエネルギーが必要であることから起動停止や大きな負荷変動を伴わないベースロード負荷に対する運転に好適とされ、定負荷連続運転における性能評価を中心に開発を行ってきた。前事業において、発電効率 49%(HHV)、連続運転 5000 時間で電位低下率 1%/1000H 程度の耐久性能を実証した。実用化に際しては、夜間や週毎の定休日の低負荷運転やメンテナンスに伴う計画停止があり、耐起動停止特性が必要である。前事業で起動停止予備試験を行ったが、劣化が大きいことが確認され、起動停止特性の改善が必要と考えられた。

前事業での課題を解決するべく、本事業では実用上発生する起動停止モードとして冷起動停止（Cold Start-up and Stop ⇒CSS）および暖起動停止（Hot Stand-by and Start-up ⇒HSS）における熱サイクルの影響を評価し、熱衝撃の影響を受けにくい起動停止条件を確立する。同時に起動停止に伴う性能低下要因の検証・定量化を行い効率的かつ効果的な改良を行い、熱衝撃の影響を受けにくいスタック・モジュール構造を開発する。

##### (2) 目標

<中間目標>

CSS、HSS を含めた起動停止を合計 50 回程度実施し、起動停止 250 回でスタックの電位低下率が 10%以下を見通せるモジュール構造を開発する。

電位低下率が 10%以上と推定された場合、モジュールにおける技術課題を明確化し、最終目標を達成させるための対策を立案する。

<最終目標>

5~10kW 熱自立モジュールにおいて、3000H~10000H の運転を行い、起動停止回数 250 回の見通しを得るとともに耐久性 4 万時間（電圧低下率 0.25%/1000H）の見通しを得る。

##### (3) 事業成果

###### a. 開発の進め方

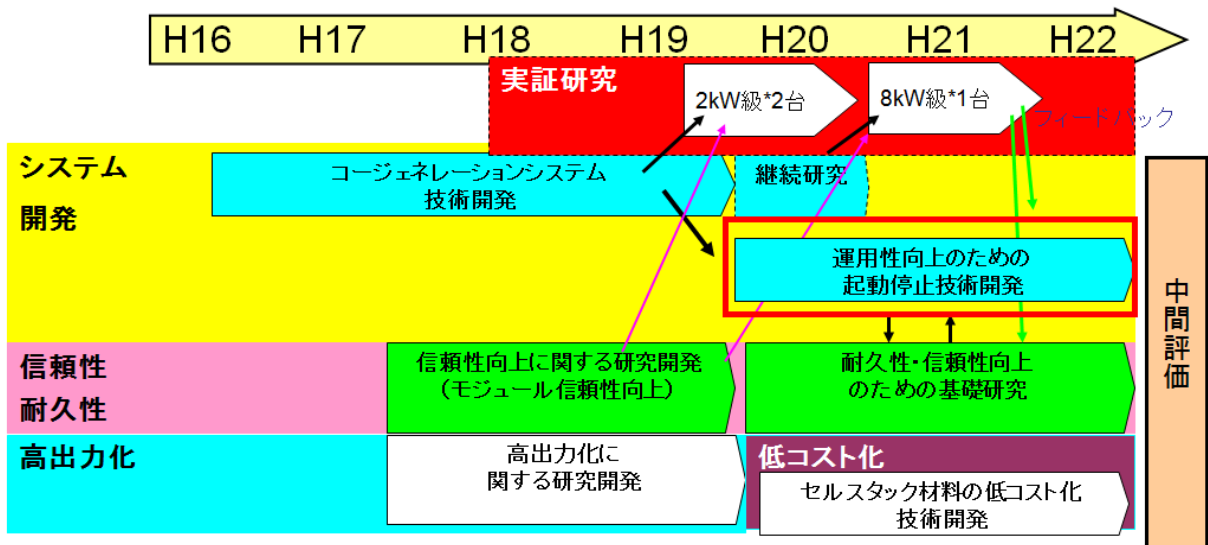
###### (a) 研究体制

本事業は、横川教授の下、NEDO から TOTO に委託された事業である。

###### (b) 委託事業の位置づけ

図Ⅲ-2.1.1-1 に委託事業の位置付けを示す。前事業（～H19 年）では、コージェネレーションシステム開発、信頼性・耐久性開発、高出力化に取り組み、H20 年からは前事業で明確になった技術課題に着手してきた。本事業は、システム開発で主要技術課題となった起動停止に関する技術開発を実施していく。また、前事業の成果を盛り込み、実証研究を通じてシ

システムの実証を H19、H20 年に行い、ここで得られた重要技術課題をフィードバックし、本事業の中で着手し、効率良い開発体制の中で実用化にむけた開発を推進した。



図Ⅲ-2.1.1-1 委託事業の位置づけ

### (c) 本事業の進め方

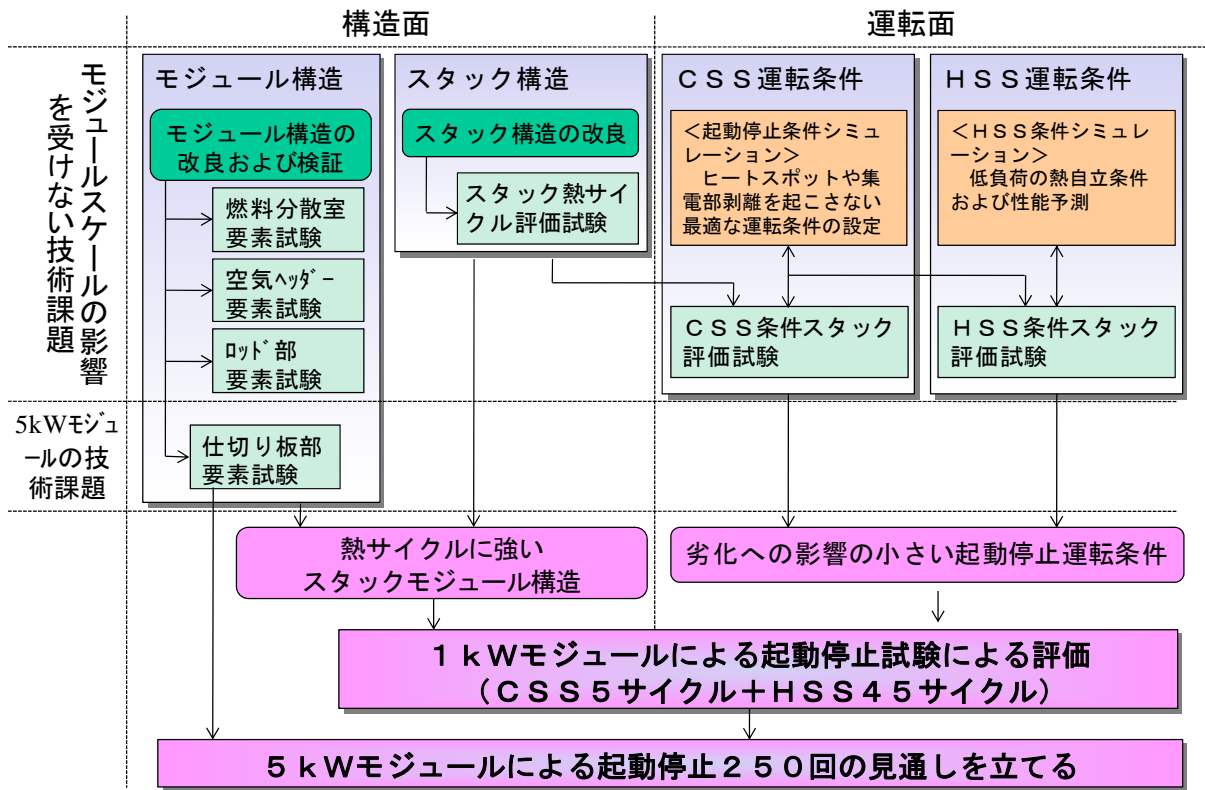
図Ⅲ-2.1.1-2 に前事業を受けての開発の進め方を示す。セル、スタック、モジュールに分けて劣化要因の推定、切り分けを行った。その結果、長時間連続運転に伴う劣化の主要因はセル、起動停止に伴う劣化の主要因はスタック、モジュールであることが判明した。そこで、本事業では、スタック、モジュールの開発を推進することとした。なお、セル改善は耐久性・信頼性向上のための基礎研究で推進し、図Ⅲ-2.1.1-1 に示すように事業ごとに連携し効果的な開発を実施した。

図Ⅲ-2.1.1-3 に本事業での課題解決の手順を示す。まず、基本構成単位となるスタック構造の改良を行い、改良したスタックを用いて CSS・HSS 運転条件の設定を行う。運転条件の設定にはシミュレーションを併用し最適な条件設定を行うこととする。また平行してモジュールの構成する各部位に対して、要素試験を実施し改善を図り、熱サイクルに強いモジュール構造を開発する。仕切り板部に関してはモジュールスケールの影響を受けやすい要素であるため、5kWスケールで検証を行う。これらのスタック・モジュール構造により 1kWモジュール(3スタックモジュール)を製作し、設定した最適な運転条件で CSS5 回+HSS45 回の起動停止試験により性能評価を行う。この結果と仕切り板の 5kWスケールの要素試験の結果から 5kWモジュールによる起動停止 250 回の見通しを立てる。本事業における中間評価までの研究スケジュールは図Ⅲ-2.1.1-4 に示すとおりである。予定に対して、概ね計画通りの実績となっている。

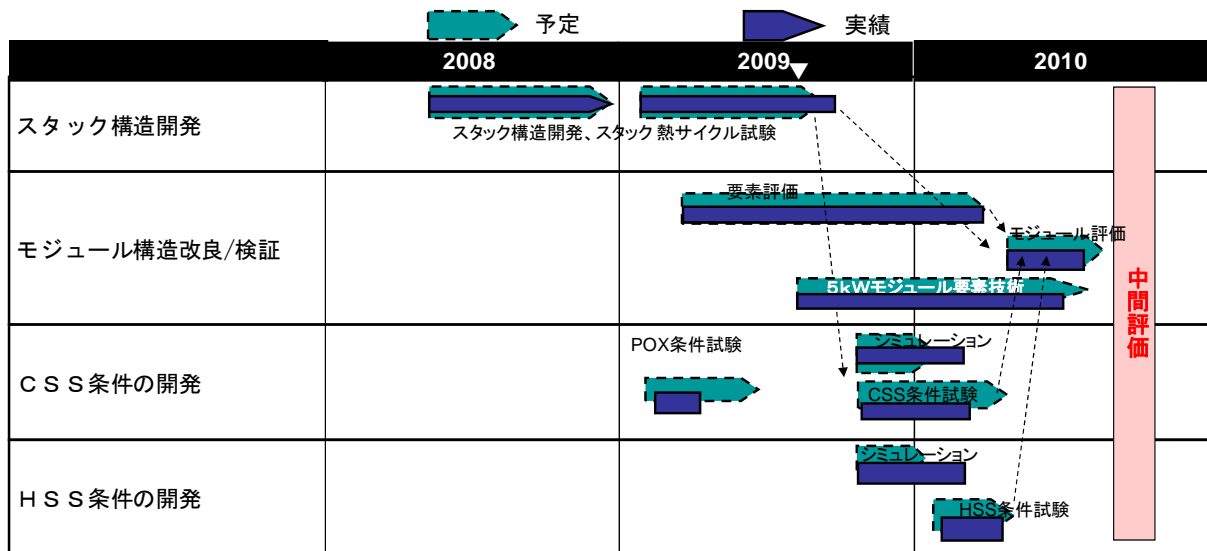




図Ⅲ-2.1.1-2 前事業を受けての開発の進め方



図Ⅲ-2.1.1-3 課題解決のアプローチ

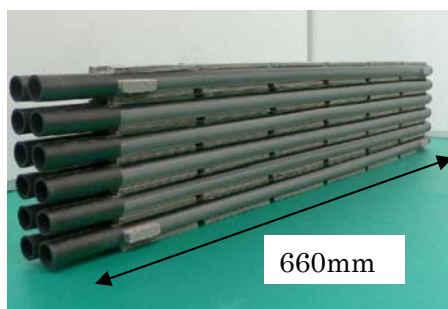


図Ⅲ-2.1.1-4 研究スケジュール

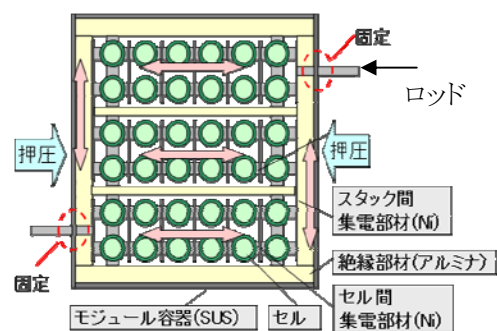
## b. スタック構造の開発

### (a) 従来のスタック構造の課題

図Ⅲ-2.1.1-5 に従来のスタック構造を示す。1スタックは全長 660mm のセルが 12 本で 2 並列\*6 直列で構成され、セルは熱衝撃性に優れた円筒縦縞型デザインを採用している。複数のセルを集電部材で予め焼き付け接続し、このスタックをモジュール容器内に収納し、スタック間には集電材（主として Ni 板）を運転時の熱と押圧で焼き付け接続している。同構造では、起動停止に伴う熱サイクルにより部材間の熱膨張係数の違いにより、起動～運転～停止の過程でスタックの集電部材の接合部に引張り or せん断応力が発生し、焼き付けされた接合部分の強度を超えた場合集電不良による性能低下に至る（図Ⅲ-2.1.1-6）。さらに出力UPのためスタック数を増加させると部材間の熱膨張係数の違いによる変位量が大きくなり、スタックに加わる応力が増大し、スタック間またはセル間の接合部のダメージがより顕著となる。



図Ⅲ-2.1.1-5 従来のスタック構造



図Ⅲ-2.1.1-6 モジュール内の集電部材に発生する応力

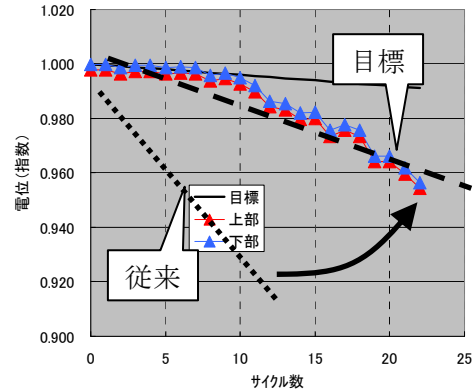
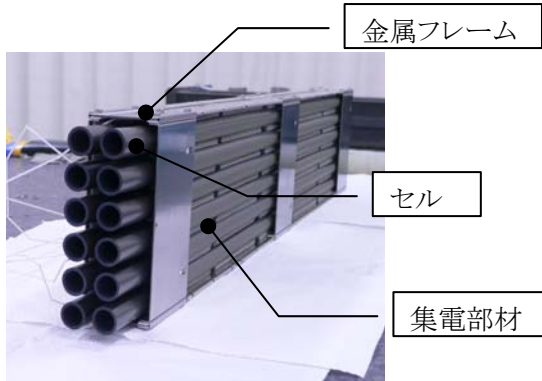
### (b) スタック構造の開発

従来のスタック構造の集電部の課題を解決するために、セルおよび集電部材を金属フレームで囲み固定化させたフレーム固定スタック構造を考案した。同構造では、以下のような機能を発揮する。

- ① 2 並列 6 直列の小規模範囲で集電に必要な応力を完結させるので、集電部材に発生

する応力を小さくかつ安定させることができる。

- ② ロッドやスタック間集電部材からスタックに伝わる応力を金属フレームで支持するため、出力アップのためモジュール内のスタック数を増加させても集電部材に伝わる応力は変わらない。また、セル集電部材の接合部に粘着Niペーストを使用することで、セルと集電部材間の接合強度を改善し、密着性を改善させた。



図III-2.1.1-7 フレーム固定スタック

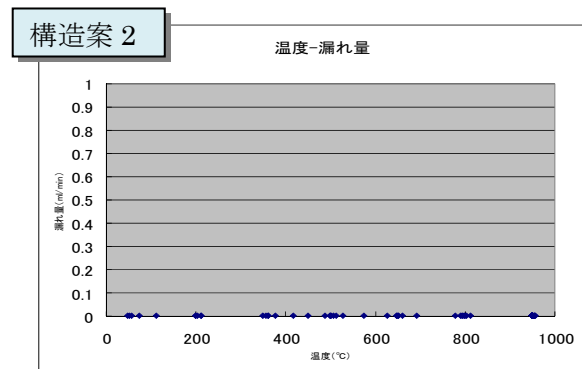
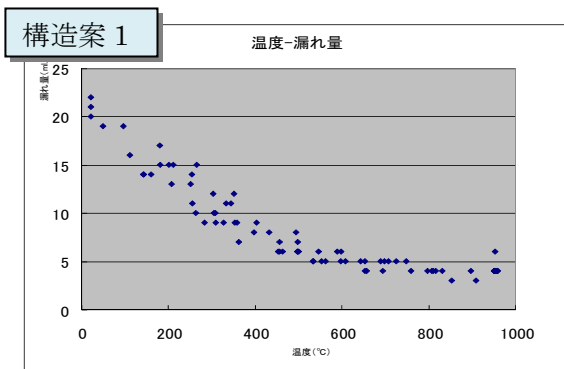
図III-2.1.1-8 フレーム固定スタック 熱サイクル試験結果

(c) スタック熱サイクル評価

フレーム固定スタックを電気炉で20サイクルの発電試験を行った。定格条件における電位の推移を図III-2.1.1-8に示す。従来のスタック構造と比較して、熱サイクルに伴う電位の低下は大幅に改善され、CSS目標の0.2%/cycleを達成する見通しが立った。

c. モジュール構造の開発

モジュールを構成する各部位について熱サイクル要素試験を行い、構造案1と構造案2を定量的に比較評価し、目標とする熱サイクル性能の見通しを立てることとした。3サイクル試験を行い、漏れ量をチェックした。図III-2.1.1-9、図III-2.1.1-10に示すように、構造案2とすることで漏れ量を大幅に低減させることができた。構造案1の漏れ量を算出したが性能への影響が出ないレベルのものであることが確認された。構造案2では絶縁耐久性、部品点数増に伴うコストアップの課題があったため、今回の1kWモジュール試験では、構造案1で試験を実施することとした。



図III-2.1.1-9 構造案1 温度と漏れ量の関係

図III-2.1.1-10 構造案2 温度と漏れ量の関係

#### (a) 仕切り板構造の開発 (5kW モジュール技術開発)

5kW サイズのモジュールを用いて 2008 年度に実証試験を行った。その結果、出力増加途中でセル損傷による性能低下が発生した。その原因を調査した結果、仕切り板の熱サイクルにおけるシール性能向上が、5kW サイズでの重要技術課題であることが明らかになった。そこで、仕切り板構造検討を 5kW サイズの模擬モジュール試験で行った。試験は、従来構造の仕切り板、改良構造 1、改良構造 2 および 1kW サイズの従来構造の 4 つを実施した。5kW モジュールおよび 1kW モジュールの同寸容器に SUS 管で構成した模擬セルスタックおよび仕切り板をセットし、電気炉内で室温⇄920℃の熱サイクルを与えた。燃料側に H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> を供給し、仕切り板上面の温度変化および発電室内の圧力変化を観測して仕切り板の劣化を評価した。その結果、改良構造 2 および 1kW サイズの従来構造では圧力および温度変化の観点で問題ないことを確認した。ただし、改良構造 2 は、複雑な構造のため、施工不良による機能低下が生じる可能性があることが示唆され、今後解決すべき課題があることも判明した。

#### d. CSS 運転条件の確立

本事業で開発したフレーム固定スタックを用いて、CSS 運転条件と性能低下の関連を評価した。評価は 1 スタックを用いて行った。実際のモジュールを模擬するべく、モジュールと同一構造を採用し、後述する 1kW モジュール試験と同等の温度分布や昇温速度が再現できるように試みた。

##### (a) アノードガス条件

アノード側は、都市ガス、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> の混合ガスを用いて、改質器で POX ガス（部分酸化ガス）を模擬したガスを生成した。

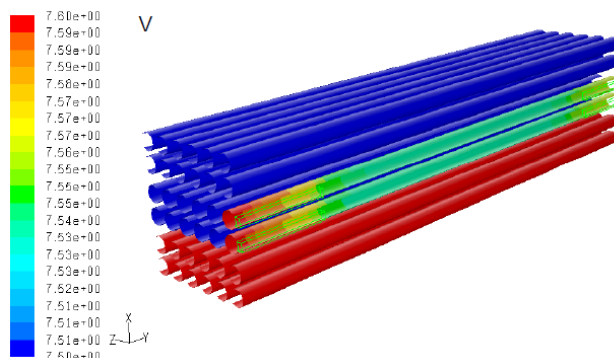
##### (b) CSS 試験条件および結果

フレーム固定スタックを搭載した 1 スタックモジュールにより、起動/停止における加熱/冷却の熱量を変化させ、目標を達成する条件の見極めを行った。起動条件、停止条件ともに 3 条件ずつ実施し、各条件とも 3 サイクル試験を行い、その平均電位低下率で評価した。その結果、起動/停止ともに加熱/冷却の熱量を増加させることで劣化速度が速まる傾向が見られたが、起動条件では一番条件の甘いもの、停止条件では 3 条件すべてで CSS 目標を達成できる見込みがあることがわかった。

##### (c) 性能低下の要因分析

起動条件試験では、厳しい条件の 2 つが性能低下していた。解体の結果、スタック端部の集電部材で剥離（全面積の 30%程度）が認められ、集電抵抗を高めていることが示唆された。そこで、スタック端部の 1/3 が集電不良した状況をシミュレーションした（図Ⅲ-2.1.1-11）。その結果、性能低下率とほぼ一致する結果が得られ、起動条件試験でのスタック性能低下は端部の集電抵抗増によるものと推測された。さらに、起動停止の際に集電部材の接触不良が発生するメカニズムを明らかにするために、起動および停止時のモジュールの昇温・降温過程をシミュレーションで評価した。その結果、スタックを構成する部材間で 100~130℃程度の温度差が生じ、高温強度を考慮した応力の値からセルと集電剤で剥離が生じる可能性があることがわかった。そこで、応力の発生を抑えるような運転条件を設定し再度シミュレーションで算出した。その結果、問題ないレベルの条件を設定することができ、本条件を CSS

運転条件に採用することとした。

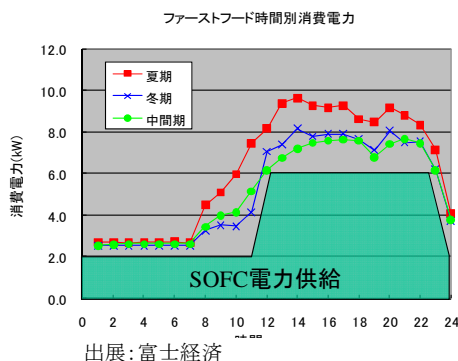


図III-2.1.1-11  
スタック端部 1/3 接触不良時の電位分布

### e. HSS 運転条件の確立

#### (a) 経済的な運転条件の設定

HSS の条件を設定するために、小規模店舗などの業務用途で夜間および休日における電力需要を調査した。図III-2.1.1-12 にファーストフード店における 1 日の時間別消費電力を示す。季節による差を考慮して昼間の需要のベース電力と夜間のベース電力を比較すると夜間は約 1/3 の電力需要となる。次に 1/3 負荷と 0 負荷のときの発電効率を算出した。定格でのシステムの発電効率 AC HHV40%として年間に CSS5 回、HSS45 回行われた場合、HSS で 1/3 負荷 (AC HHV35%) で運転と AC 0kW で運転したケースの年間平均発電効率を比較した。その結果、1/3 負荷運転の方が 2%程度経済的であることがわかり、本試験での HSS 運転条件を 1/3 負荷に設定することとした。



図III-2.1.1-12  
ファーストフード時間別消費電力

#### (b) HSS 試験結果

設定した HSS (1/3 負荷) に至る運転条件が性能に及ぼす影響を、1 スタックモジュールにより評価した。試験の結果、負荷上昇時において、燃料を先に多く流すパターンでの負荷変動試験が望ましいと判断した。

### f. スタックモジュール試験

前記試験で設定した CSS、HSS 条件で 1 スタックモジュールでの起動停止試験を行った。CSS および HSS 試験結果を図III-2.1.1-13、図III-2.1.1-14 に示す。

#### ① CSS 運転

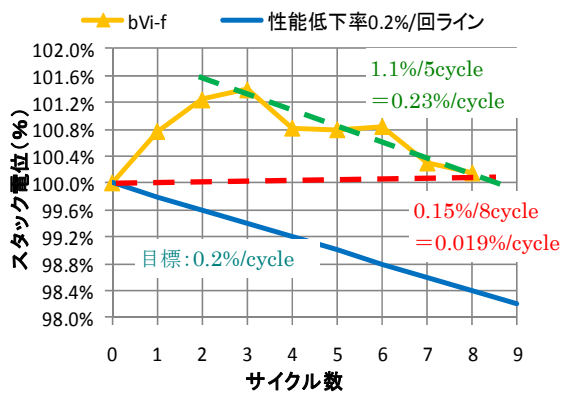
8cycle 実施し、初期に対して電位低下は認められなかった。3cycle 目で電位がピー

クとなっており、3cycle~8cycle で算出すると 0.23%/cycle であり、ほぼ目安としている目標どおりの結果であった。

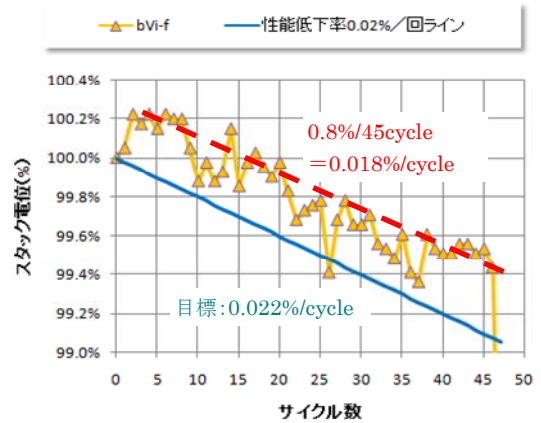
## ② HSS 運転

45cycle=416H での連続運転による性能低下:0.5% (1.3%/1000H) を差し引くと、HSS による性能低下は、0.3%/45cycle =  $\triangle 0.007\%/cycle$  であり、目標値 0.02%/cycle を上回る結果が得られた。

以上のように1スタック試験で、設定した CSS、HSS 運転での電位低下の目標を達成できたので、1kW (3スタック) モジュールで検証することとした。



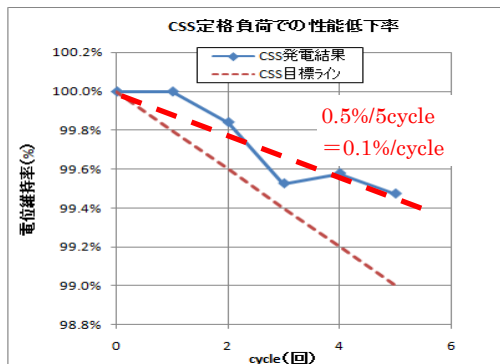
図Ⅲ-2.1.1-13 CSS 定格時の性能低下率



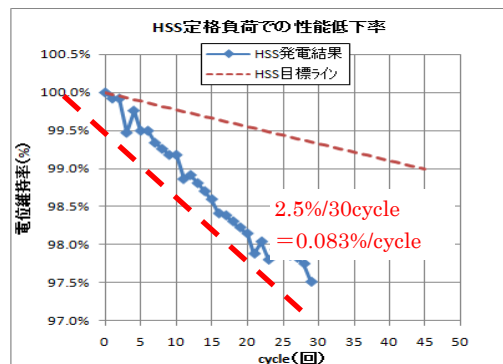
図Ⅲ-2.1.1-14 HSS 定格時の性能低下率

## g. 1kW モジュール試験

前述した改良スタックで3スタックを直列に並べ、上述した開発を施した1kWモジュールを製作した。前記、1スタックモジュール試験と同様の昇降温条件でCSS5回、HSS45回の試験を行った。図Ⅲ-2.1.1-15にCSS、図Ⅲ-2.1.1-16にHSSでの電位低下率を示す。CSS5cycleでは、電位低下率が0.1%/cycleであり、目標の性能低下率を達成した。一方、HSSでは、電位低下率が0.083%/cycleであり、目標とする低下率0.02%/cycleを下回る結果が得られた。現在、解体し原因究明中である。



図Ⅲ-2.1.1-15 CSS 定格時の性能低下率



図Ⅲ-2.1.1-16 HSS 定格時の性能低下率

## h. 研究成果まとめと達成度

表Ⅲ-2.1.1-1に研究成果のまとめと達成度を示す。スタックおよびモジュール構造の開発、CSSおよびHSS運転条件を設定し1スタックモジュール試験では目標達成できたが、1kWモジュールで一部目標達成できていない状況である。総合評価を△としている。

表Ⅲ-2.1.1-1 研究成果のまとめと達成度

| 項目              | 成果のまとめ   | 達成度 |
|-----------------|--|-----|
| スタック構造の開発       | フレーム固定スタックを考案し、CSS 0.2%/cycle の見通しを得た。   | ○   |
| モジュール構造の開発      | モジュールの各構成要素の耐熱衝撃性を評価・改良し目標達成の見通しを得た。   | ○   |
| 5kW モジュール要素技術開発 | 熱サイクル下でもセル周りの気密を維持する仕切り板構造を検証した。   | ○   |
| CSS 条件の設定       | シミュレーションを併用し集電部の接触不良を回避する運転条件を設定した。  | ○   |
| HSS 条件の設定       | 経済性の高い HSS 条件を設定し、0.022%/cycle の見通しを得た。  | ○   |
| 1 スタックモジュール評価   | 上記構造・運転条件において、CSS 9cycle+HSS 45cycle を実施。目標達成。   | ○   |
| 1kW モジュール評価     | 上記構造・運転条件において、CSS 5cycle の目標は達成したが、HSS 45cycle において目標を下回り、低負荷運転時の課題を抽出した。                | △   |
| 総合評価            | 1 スタックモジュール試験で CSS・HSS を含めた起動停止 50 回を行い、電位低下率 10%以下の達成見通しを得た。1kW モジュールにおいて HSS における課題抽出。 | △   |

◎：大幅達成、○：達成、△：一部未達、×：未達

#### (4) 成果のまとめおよび意義

成果のまとめと意義は以下のとおりである。

- ① 定格の 1/3 負荷の HSS 状態においても発電効率 40%HHV の高効率を達成できる見通しが立ち、かつ性能低下率が低いことを示せた。この成果は、起動停止を伴う業務用途の施設において年間平均発電効率で競合技術に対して十分な優位性を確保することができる。
- ② 業務用タイプの SOFC では、従来、一定負荷のベースロードへの適用を想定していたが、今回の成果により、システムを昼夜・休日で大きく負荷が変動する市場への拡張が可能となった。
- ③ 熱サイクルの影響を小さくする運転技術は、SOFC 起動停止における共通的課題であり、今回の成果は汎用性がある。

#### (5) 最終目標の達成までの課題と対策の方向性

最終目標を達成するための課題とその対策の方向性を以下に示す。最終目標は、5～10kW 熱自立モジュールにおいて、3,000～10,000 時間の運転を行い、起動停止回数 250 回の見通しを立てるとともに耐久性 4 万時間の見通しを得ることである。主要課題の電解質粉末化(耐久性、信頼性基礎で示した課題) 以外は現状の対策方向性で十分に達成できる見込みがあると考えている。

## 2. 1. 2 運用性向上のための起動停止技術開発（中温円形平板型）

### （1）研究開発概要

発電部門における省エネルギーおよび石油代替を促進するため、天然ガス、石炭ガス等を燃料とすることが可能であり、小規模分散型から大規模火力代替システムまで広い適用性を持つ、発電効率の高い固体酸化物形燃料電池（以下、SOFC という）は有効である。その SOFC を小・中規模分散型電源市場に投入できる SOFC コジュネレーションシステム（以下、システムという）として実用化するためには、これまでのプロジェクトにおいて実施してきた出力一定運転による耐久性の確認に加え、ホットスタンバイを含めた実用的な起動停止技術の向上が求められる。そのため、本研究では起動停止性能に優れたセルスタック、モジュール、システムの開発（設計・製作）及び緊急時の安全停止のための制御方法の開発を行う。

具体的にはスタックの構成を変えた数種の数 kW 級シングルスタックの発電試験を実施し、起動停止性能に優れたシングルスタックの仕様・構造を検討する。得られたシングルスタック構造を基に、マルチスタック発電モジュールの開発を行い、起動停止性能を確認する評価試験を実施する。更に、マルチスタック発電モジュールをシステムに組み込み、運用性の検証を実施する。

### （2）研究開発目標

#### a. 平成 22 年度中間目標

起動停止による熱サイクルの影響を評価し、熱衝撃緩和セルスタック構造を確立する。具体的にはシングルスタックモジュールでの起動停止試験を実施し、以下の見通しを得る。

電圧低下率 : 10%/250 回

また、成果の得られたセルスタック構造を基に、マルチスタックモジュールを設計、製作する。更に窒素水素レス運転における安全且つ安定した起動停止（昇温及び降温）方法を立案する。

#### b. 平成 24 年度達成目標

マルチスタック発電モジュールをシステムに組み込み、起動停止試験を実施し、以下の見通しを得る。なお、起動停止回数を決定するにあたり、週 1 回の待機運転（ホットスタンバイ運転または低負荷運転 40 回/年）、メンテナンスのための停止（1 回/2000 時間）、計画停電（3 回/年）、想定外停止（3 回/年）を想定し、4 万時間（約 5 年）で 250 回の起動停止回数を設定した。

耐久性 : 4 万時間（電圧低下率 0.25%/1000 時間）

起動停止回数 : 250 回（ホットスタンバイ運転を含む）

#### c. 開発体制及びスケジュール

図 III-2.1.2-1 に開発体制を、表

III-2.1.2-1 に開発スケジュールを示す。最終目標を達成するにあたり、スタック、モジュール、システムと段階を経て、開発を進める方針を取った。

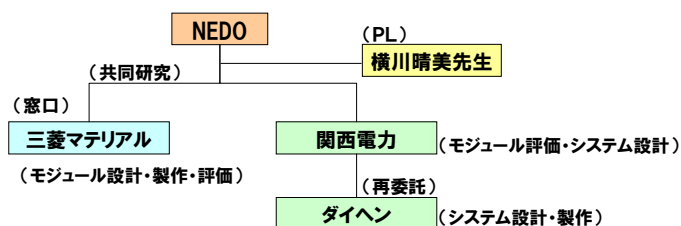


図 III-2.1.2-1 開発体制



表Ⅲ-2.1.2-1 開発スケジュール

| 開発項目                  | H20年度 | H21年度 | H22年度 | H23年度 | H24年度 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| シングルスタックの設計・製作及び評価試験※ | ▶     |       |       |       |       |
| マルチスタック発電モジュール設計・製作   |       | ▶     |       |       |       |
| マルチスタック発電モジュールの評価試験   |       |       |       | ▶     |       |
| システムの設計・製作            |       |       |       | ▶     |       |
| システムの運用性検証試験          |       |       |       |       | ▶     |

※：φ120mmセル（従来セル）・φ170mmセル（高出力セル）を用いたスタックにて開発を実施。

(2) 研究開発成果

a. 研究開発成果

(a) φ120mmセルを用いたスタック開発

耐久性・信頼性向上に関する基礎研究プロジェクトにおいて開発された「改良セル2」を用いたスタックにて起動停止試験及び出力変動試験を実施した。

改良セル2及びスタックの仕様を表Ⅲ-2.1.2-2に、試験結果を表Ⅲ-2.1.2-3及び表Ⅲ-2.1.2-4に示す。また、起動停止試験及び出力変動試験の運転条件を図Ⅲ-2.1.2-2及び図Ⅲ-2.1.2-3に示す。

40回の起動停止試験より求められる起動停止50回あたりの電圧低下率は5.0%と見込まれる。そのため、起動停止50回及び出力変動200回の電圧低下率は7.3%と見込まれ、中間目標に掲げている10%/250回を達成する見通しを得た。

なお、スタック構造に由来する電圧低下の要因としては、マニホールド部（シール部）の破損、錘直下や放熱板上下セルの電圧低下、セルの損傷、スタック構成部品内の電気抵抗の増大、スタック構成部品とセパレータ間の接触抵抗の増大などが分かった。

表Ⅲ-2.1.2-2 セル及びスタック仕様

| セル種   | セル外径   | 電流密度                 | セル積層枚数   | 出力      |
|-------|--------|----------------------|----------|---------|
| 改良セル2 | φ120mm | 0.3A/cm <sup>2</sup> | 46枚/スタック | DC1.2kW |

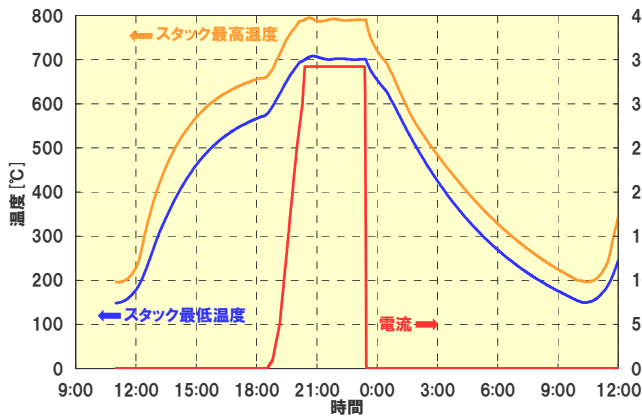
表Ⅲ-2.1.2-3 起動停止試験結果

| 電流密度                 | 燃料利用率 | スタック最高温度 | 電圧低下率    | セル損傷枚数 |
|----------------------|-------|----------|----------|--------|
| 0.3A/cm <sup>2</sup> | 75%   | 780℃     | 4.0%/40回 | 0枚/46枚 |

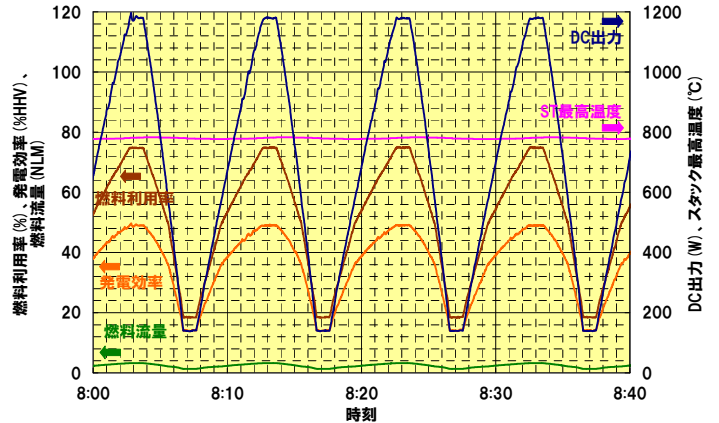
表Ⅲ-2.1.2-4 出力変動試験結果

| 電流密度※                | 燃料利用率 | スタック最高温度 | 電圧低下率     | セル損傷枚数 |
|----------------------|-------|----------|-----------|--------|
| 0.3A/cm <sup>2</sup> | 75%   | 780℃     | 2.3%/200回 | 2枚/46枚 |

※：定格条件（100%電流時）における電流密度を示す。



図III-2.1.2-2 起動停止試験の運転条件  
(1日1サイクル)



図III-2.1.2-3 出力変動試験の運転条件  
(10分1サイクル)

(b) 水素窒素レスでの起動停止方法

前プロジェクトまでは水素窒素を用いてモジュールの起動停止を実施してきたが、実用化を考慮した際、水素窒素が不要とするのは必要不可欠な技術であると考えられる。そのため、単セル試験にて、供給ガス流量（都市ガス、水、空気）、セル温度、改質器温度をパラメータに水素窒素レスで起動停止できる条件を抽出した。なお、(c) viii. 項に記載の起動停止及び出力変動試験は水素窒素レスにて試験を実施している。本起動停止による問題は発生しなかった。

また、緊急停止時の停止方法についても検討し、何れの事象においても水素窒素レスで停止する方法を立案した。想定するトラブルとその停止方法（供給ガス）の一例を表III-2.1.2-5に示す。なお、(c) 項に記載の φ170mm セルスタックの起動停止試験は全て水素窒素レスにて起動停止を実施している。

表III-2.1.2-5 想定トラブルと停止方法

| 想定する主なトラブル    | 燃料極側   | 空気極側    | 結果  |
|---------------|--------|---------|---|
| インバータ異常       | 改質ガス   | 空気      | ○ (現行システムで対応可能)                                     |
| 都市ガスブロワ異常     | 水 (常時) | 空気 (常時) | ○ (現行システムで対応可能)                                     |
| 都市ガス及び純粋ポンプ異常 | 水 (一時) | 空気 (常時) | ○ (現行システムで対応可能)                                     |
|               | 水 (一時) | 空気 (一時) | ○ (現行システムで対応可能)                                     |
| 都市ガス及び空気ブロワ異常 | 水 (常時) | 無       | △<br>空気停止は不可のため、最小の流量及び供給時間を抽出。供給方法についてはシステム設計時に検討。 |
| 停電            | 水 (一時) | 無       |   |

(c) φ170mm セルを用いたスタック開発

(a) 項に示す通り、φ120mm セルを用いたスタックにおいて中間目標の見通しを得たが、SOFC ロードマップ 2008 に挙げられている普及期のコスト目標を見通すためには、セルの高出力化を図り、モジュールの部品点数を削減することが必須である。そのため、将来のコストダウンを目的に、セルの大口径化及び高出力密度化を図ったスタックの開発を実施した。

具体的にはセルの外径を  $\phi 120\text{mm}$  から  $\phi 170\text{mm}$  に大きくし、セル一枚あたりの出力を約 4 倍に高めたセルを用いたスタック開発を実施した。セル及びスタックの仕様を表 III-2.1.2-6 に示す。

スタック設計は、これまで  $\phi 120\text{mm}$  セルスタックで上がっていた問題点及び  $\phi 170\text{mm}$  セルスタックで起動停止試験を実施し発現した問題点についての対策を行った。

表 III-2.1.2-6 セル及びスタック仕様

| セル種    | セル外径                | 電流密度                       | セル積層枚数    | 出力      |
|--------|---------------------|----------------------------|-----------|---------|
| 改良セル 2 | $\phi 170\text{mm}$ | $0.58\text{A}/\text{cm}^2$ | 32 枚/スタック | DC3.2kW |

### i. マニホールド部（シール部）の破損

起動停止を行うことでマニホールド部のシールが破損する可能性があることが前プロジェクトにて分かっている。そのため、マニホールド部の構造の見直しを実施した。マニホールド部にはシールのためのコーティングを行っているが、そのコーティング厚さにバラつきが生じていることが判明した。このバラつきがシールの破損に影響している可能性があるため、専用の治具を用い、厚さのバラつきを 1/10 程度まで低減した。また、セパレータの製作工程において、セパレータのアーム部及びマニホールド部を変形させてしまう可能性のある工程が確認された。その工程自体は除外できないので、変形を防止するセパレータ構造に変更した。更にはマニホールド部の傾きを防止するために、マニホールド部を締め付けるボルトの配置についても見直しを行った。この結果、マニホールド部からのリークは発生しなくなった。

### ii. 錘直下セルの電圧低下

起動停止や連続運転を実施することで錘直下のセルの電圧低下を大きいことが分かっている。また、要素試験によりスタック上部セル電圧が低下する要因として、加重不足が判明した。そのため、単セル試験にて必要な加重条件を見出し、スタックの錘重量を決定した。この結果、スタック上部セルにおいても他のセルと遜色ないセル電圧となった。

### iii. スタック内の温度差

平板形セルを積層したスタック構造の場合、スタックの中段部ほど温度が高く、スタック内の高さ方向に温度差が生じる。この温度差は高出力化セルを用いるとより顕著になる。そのため、スタックの高さ方向の温度差を低減させるために、スタック内に放熱板を複数枚設置することとした。温度低減効果の高い放熱板形状、設置位置について、スタック内の高さ方向の温度分布を均一化するように、シミュレーションにて決定した。スタック

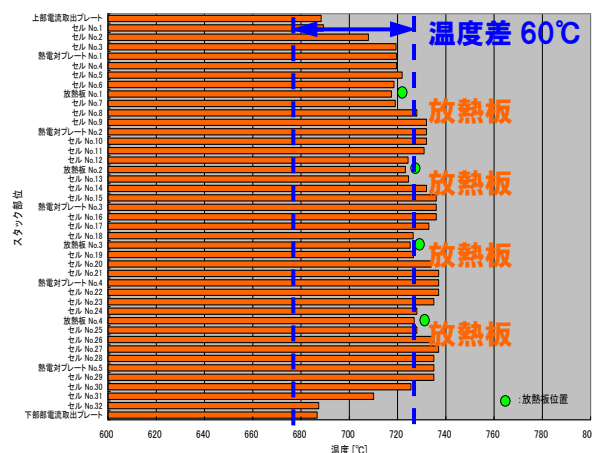
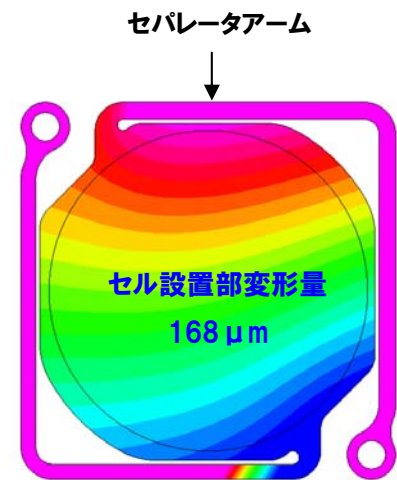


図 III-2.1.2-4 スタックの温度解析結果

クの温度解析結果を図Ⅲ-2.1.2-4に示す。この結果、スタック内の温度差は目標としていた60℃差（φ170mmセルにて仕様としている出力、効率を得るために必要な温度範囲）以内に収めた。

#### iv. セパレータ形状の見直し

セルの損傷や放熱板上下セル等の電圧低下の要因は、セパレータのセル設置部の不均一な変形が影響しているものと考えられ、当該部の変形量を小さくする（セパレータアームの剛性を小さくする）セパレータを開発することでφ120mmセルを用いたスタックでは一定の効果を得てきた。そのため、φ170mmセルを用いる本スタックにおいても、セパレータのセル設置部の変形量を小さくすることに主眼をおいて、セパレータの設計を行った。セパレータの変形解析結果の一例を図Ⅲ-2.1.2-5に示す。



図Ⅲ-2.1.2-5 セパレータの変形解析

しかしながら、現時点ではセルの損傷防止、放熱板上下セル等の電圧低下の防止に至っていない。

#### v. セルの損傷

iv. 項に記載のセパレータの形状変更に加え、セルの強度向上のために電解質スラリーの均質化や焼成条件の見直し、セルの欠陥をなくすための製造工程の改良やセルの全数検査等を実施した。それぞれに効果は確認できたものの、セルの損傷防止には至っていない。セル損傷の原因調査のために、セルの外径、電解質厚さ、電解質組成などをパラメータにして、東北大学殿にセルの応力解析を実施頂いた。結果、燃料極/電解質/空気極の還元膨張及び熱膨張の差がセルに大きな応力を与えていることが分かった。また、セル面内の温度分布もそれを強調する材料になっていることも分かった。今後は単セルでの予察試験を実施し、セル損傷を防止するスタック構成を検討する。

#### vi. スタック構成部品の電気抵抗の増加

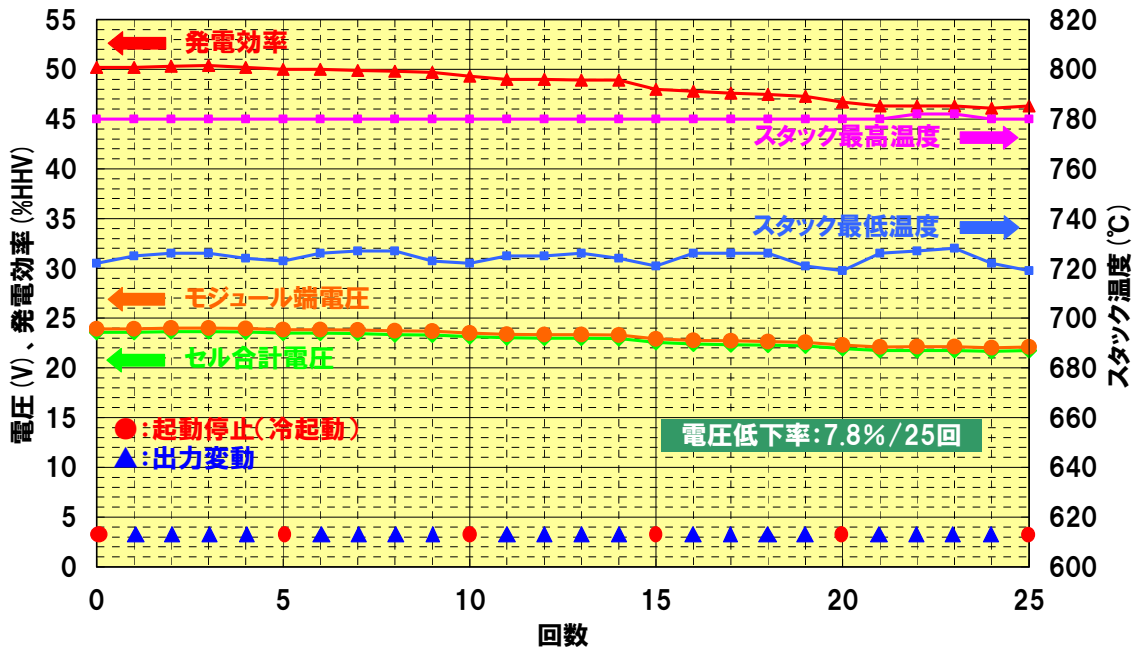
起動停止を実施することで、スタック構成部品内部及びスタック構成部品とセパレータ間の電気抵抗が増加することが分かった。そのため、スタック構成部品については可能な限り溶接を行わない構造を採用し、溶接構造を取らざる得ない部品については溶接脚長を増した。また、スタック構成部品とセパレータはスタック組立前に熱圧着し、密着性を高めた。結果、当該部の電気抵抗は大きく低減した。

#### vii. スタック内の温度差拡大

起動停止を実施することで、スタックの高さ方向の温度差が拡大することが分かった。これはスタックの低温部であるスタックの上下から空気を供給していることが原因と判明したため、空気の供給をスタックの高温部であるスタック中段部から供給する対策を行った。結果、温度差の拡大を防止した。

### viii. 起動停止及び出力変動試験結果

i～vii項に示す対策を施した  $\phi 170\text{mm}$  セルスタックにて起動停止 5 回と出力変動 20 回を組み合わせさせた試験を実施した。試験結果を図III-2.1.2-6 及び表III-2.1.2-7 に示す。起動停止 50 回及び出力変動 200 回の電圧低下率は 78%と見込まれた。中間目標を見通すためには、セル損傷や放熱板上下セルの電圧低下を改善する必要がある。また、本試験よりセル/集電体/セパレータ間の接触抵抗の増加も電圧低下の一要因と推測され、原因はスタック内に配置している放熱板とセパレータの変形能の不一致が問題と考えている。



図III-2.1.2-6 起動停止・出力変動試験結果

表III-2.1.2-7 起動停止及び出力変動試験結果

| 電流密度                  | 燃料利用率 | スタック最高温度 | 電圧低下率     | セル損傷枚数     |
|-----------------------|-------|----------|-----------|------------|
| 0.58A/cm <sup>2</sup> | 78%   | 780°C    | 7.8%/25 回 | 2～6 枚/32 枚 |

#### (d) マルチスタックモジュールの設計・製作

(b) 項にて水素窒素レスで起動停止する条件を見出したが、その条件にはスタック温度と改質器温度の差を 100°C以内に保つことが含まれている。そのため、その温度条件を満たすことができるスタック及びモジュール内機器の配置を見出すために熱流体解析を実施し、マルチスタックモジュールを設計し、製作を実施した。

#### b. 達成度

$\phi 120\text{mm}$  セルを用いたスタックにおいて、中間目標である電圧低下率 10%/250 回の見通しを得た。 $\phi 170\text{mm}$  セルを用いたスタックにおいては、中間目標である電圧低下率 10%/250 回の見通しを得るための問題点を抽出した。水素窒素レスで起動停止する方法を見出し、実モジュールでの試験も実施した。水素窒素レスでの起動停止が可能なマルチスタックモジュールの設計を熱流体解析コードを用いて行い、製作を実施した。達成度の一覧を表III-2.1.2-8

に示す。

表Ⅲ-2.1.2-8 達成度一覧

| 項目                            | 状況  | 達成度 |
|-------------------------------|---|-----|
| 起動停止試験を実施し電圧低下率 10%/250 回を見通す | φ 120mm セルスタック : 7.3%/250 回                   | ○   |
|                               | φ 170mm セルスタック : 7.8%/25 回<br>電圧低下の問題点の抽出を行った | △   |
| 水素窒素レスでの起動停止                  | 方法の立案及び実モジュールでの試験実施                           | ○   |
| マルチスタックモジュールの設計・製作            | 水素窒素レス起動が可能なモジュール設計・製作を実施                     | ○   |

### (3) 成果の意義

- ① 水素窒素レスでの起動停止（緊急停止を含む）が可能となり、簡素化及び低コスト化を図った SOFC システムを市場に供給が可能となった。
- ② 小・中規模の SOFC では、一定負荷のベースロードへの適用を想定していたが、今回の成果により、SOFC システムを大きく負荷が変動する市場への可能性が見出された。
- ③ 実際の運転において重要となる冷起動・熱サイクルにおける影響・課題の抽出を行うことができた。これらは、高温で作動する SOFC の実用化のための共通の課題として位置づけられる。

### (4) 成果の最終目標の達成可能性

φ 120mm セルを用いたスタックにおいては、起動停止 250 回での電圧低下率 10%以下の見通しを得ている。そのため、φ 120mm セルを用いた場合、最終目標は達成可能と考えている。

しかしながら、φ 120mm セルを用いた開発では、燃料電池・水素技術開発ロードマップ（2008）に記載のセルスタック化コストは 5 万円/kW（普及期）の見通しは困難である。このコスト目標を見通すためには、φ 170mm セルを用いたスタック開発が必須と考えられ、φ 170mm セルを用いたスタック開発を実施した。

現時点までに φ 170mm セルを用いたスタック構造における問題点として、セル損傷、放熱板上下セルの電圧低下、セパレータ/集電体/セル間の接触抵抗の増大が分かっている。セル損傷についてはセルの応力解析より、燃料極/電解質/空気極の熱膨張及び還元膨張の差が影響していると考えられる。またセル面内の温度差は、その影響を強調する材料となっている。また、放熱板上下セルの電圧低下や接触抵抗の増大はスタック内に配置している放熱板とセパレータの変形能の不一致が問題と考えている。そのため、これらの対策を検討し、要素試験にてその効果を検証する予定である。検証結果をスタック構造に反映することで、φ 170mm セルを用いたスタックにおいても起動停止による電圧低下率を 10%/250 回以下を見通すことが可能と考えている。

### (5) まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

#### a. まとめ

φ 120mm セルを用いたスタックにおいて、起動停止及び出力変動 250 回において、中間

目標である電圧低下率 10%以下の見通しを得た。

φ170mm セルを用いたスタックにおいては、起動停止及び出力変動 250 回において、電圧低下率 10%以下の見通しを得るための課題を把握した。

水素窒素レスでの起動停止方法を立案し、実モジュールでの試験を実施した。また、緊急停止方法についても検討し、何れのケースにおいても通常の停止時と同様に水素窒素レスで停止する方法を立案した。

水素窒素レスで起動停止が可能なマルチスタックモジュールの設計・製作を実施した。

## b. 課題

φ170mm セルスタックにおいて、起動停止及び出力変動での電圧低下率 10%/250 回を見通すためには、セル損傷の防止、放熱板上下セルの電圧低下防止、接触抵抗の低減が課題として挙げられる。セル損傷の防止は燃料極/電解質/空気極の熱膨張及び還元膨張の差が影響していると考えられ、更にはセル面内の温度差がその影響を強調する材料となっていることが分かった。放熱板上下セルの電圧低下防止、接触抵抗の低減は放熱板とセパレータの変形能の不一致が問題と捉えている。

## c. 事業化までのシナリオ

φ120mm セルを用いたスタックの技術面においては SOFC ロードマップ 2008 に沿った開発が可能であるが、コスト面においてはさらにコスト低減を図る必要がある。

その手段として、φ170mm セル（高出力セル）を用いたスタックの開発は有効であるものの、本スタックにおいて技術的な課題（セル損傷、接触抵抗増大等）が判明している。

これらの課題を対策検討し、要素試験等にてその効果を検証することにより耐久性向上を見通し、併せてコスト低減との両立を図り、実用化・事業化を SOFC ロードマップ 2008 に沿った形で推進していく予定である。

## 2. 2 超高効率運転のための高圧運転技術

### (1) 事業概要

固体酸化物形燃料電池(SOFC)はガスタービン複合発電と組み合わせることにより、極めて高い効率を実現することができる。数百 MW 級の火力発電用の天然ガス焼きガスタービン複合発電システムとの複合発電システムとして発電効率 70%(LHV)以上、数百から数千 kW 級の中小規模の SOFC-マイクロガスタービンハイブリッドシステムとして発電効率 55%(LHV)以上の発電システムが構成できる。当社では、平成 16～19 年度の委託研究「円筒形 SOFC コンバインドサイクルシステムの開発」にて、200kW 級の SOFC-マイクロガスタービンコンバインドサイクルの検証運転を実施し、200kW 以上にて発電効率 52%(LHV、送電端)を確認し、その後継続研究にて 3,000 時間の複合発電運転を実施し経時電圧低下がないことを確認したが、実用化に向けた信頼性向上等の課題も明らかになった。

本事業では、これまでの研究開発で明らかになった課題を解決し、更に高効率の SOFC 複合発電システムを実用化することを目的として、円筒形 SOFC セルスタック・モジュール・発電システムを対象とした、信頼性向上、高効率化・コンパクト化・簡素化及び高圧運転対応技術のための要素技術開発を実施する。

### (2) 目標

「中間目標」(平成 22 年度)

- ① マイクロガスタービンと組み合わせるための圧力範囲で、起動停止、緊急時の安全停止を可能とすることなどの高圧下での運転のためのシステム技術を確立する。

「最終目標」(平成 24 年度)

- ① 耐久性 4 万時間(電圧低下率 0.25%/1000 時間)の見通しを得る。
- ② 高効率運転のための高圧運転技術を確立する。

上記の目標を達成するために、下記の項目を実施する。

#### a. セルスタック要素技術開発

- ① 高圧運転環境下で想定される燃料-空気間高差圧運転状態・酸化還元サイクルに対して耐性の高いセルスタックを開発する。具体的には燃料極保護のための還元性ガスがシステム異常等により停止しても、セルスタックの損傷を回避できるように改良する。
- ② 改良したセルスタックの発電特性を、高圧状態も含めて、試験・評価する。
- ③ 長時間耐久性については、「耐久性・信頼性向上のための基礎研究」に参画し、研究機関との連携で得られた成果を改善仕様に織り込み、最終目標を目指した電圧低下率の低減を図る。

#### b. モジュール要素技術開発

- ① 高圧運転状態での熱交換を考慮し、コンパクト化を図った密充填構造のカートリッジ(スタック集合体)の計画・設計・製作・試験を実施し、構造健全性、発電特性、伝熱・冷却特性、耐差圧性等の改良を確認し、実用的なモジュール(カートリッジ集合体)の設計を行う。



- ② 平成 23 年度以降に改良セルスタックを使用した密充填構造のモジュールを製作し、複合発電システムでの運転検証を実施する。

### c. 複合発電システム要素技術開発

- ① 起動停止や緊急時の安全停止等の過渡状態を含めたセルスタック・モジュール・マイクロガスタービン(MGT)保護のための制御・インターロックシステムを前プロジェクトの試験機から改良し、さらに一部に損傷が発生した場合の損傷拡大を抑制するシステムを構築する。
- ② その検証のため、平成 22 年度までに SOFC と MGT を組み合わせた状態でシステム要素試験を実施し、中間目標達成を確認する。
- ③ 密充填構造のモジュールを適用し、信頼性を確保した上でシステム全体のコンパクト化・簡素化を図った複合発電システムを平成 22 年度までに計画する。
- ④ 平成 23 年度以降に改良セルスタックを使用した密充填構造のモジュールにて複合発電システムを製作し、実用に向けた運転検証を実施する。

## (3) 事業成果

### a. 事業成果

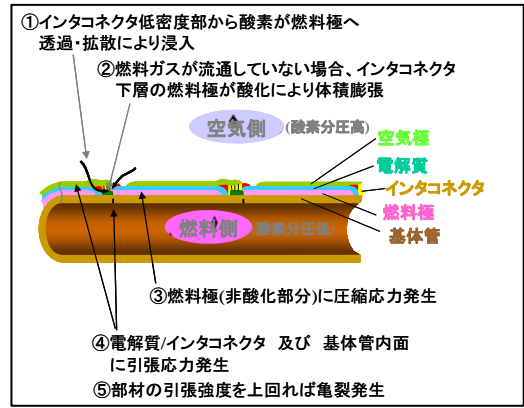
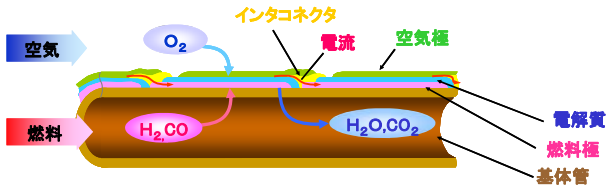
#### (a) セルスタック要素技術開発

##### i. セルスタック酸化還元サイクル耐性向上

円筒横縞形セルスタックを図Ⅲ-2.2-1 に、断面構造を図Ⅲ-2.2-2 に示す。円筒横縞形セルスタックでは、燃料を管内側、空気を管外側に流し、両者は緻密質の電解質膜とインタコネクタ膜で隔離している。円筒横縞形セルスタックでは、燃料極中のニッケルが酸素分圧によって金属ニッケル(Ni)と酸化ニッケル(NiO)との間で可逆変化し、体積が変化するため、発電に供して以降は、燃料側の酸素分圧を抑えて燃料極を金属ニッケルの状態に保つようにしている。燃料側の酸素分圧は、空気側からの酸素拡散浸入によって上昇する。発電運転中は燃料極側から絶え間なく燃料ガスが供給され浸入してきた酸素が即座に消費されるので燃料極は酸化されない。起動・停止操作中など発電していない状態でも、燃料極保護のために燃料系に還元性成分を含む置換ガスを流通できていれば燃料極は酸化されない。しかし、システム上の異常等により燃料ガスも置換ガスも供給できなくなった場合は、インタコネクタ膜端部の相対的に緻密度の低い部分から、燃料極側への酸素が浸入し、セルスタックの損傷が発生するおそれがある。損傷発生プロセスを図Ⅲ-2.2-3 に示す。



図Ⅲ-2.2-1 円筒横縞形セルスタ

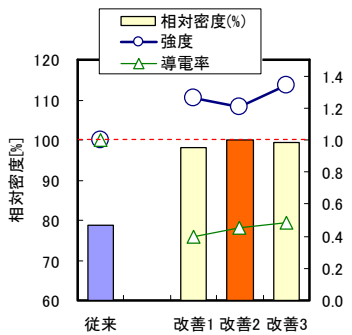


図Ⅲ-2.2-2 円筒横縞形セルスタック断面図

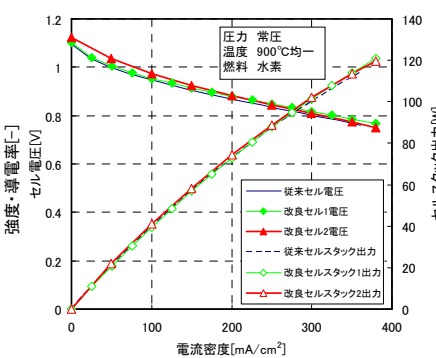
図Ⅲ-2.2-3 燃料極還元性ガス停止時のセルスタック損傷プロセス

そのような異常状態でもセルスタックが損傷しないようにするために、インタコネクタ膜の強度・緻密度の改良を実施した。インタコネクタの焼成条件を調整し、緻密度(相対密度)、強度及び導電率を単膜サンプルで計測した結果を図Ⅲ-2.2-4に示す。「改善2」では、相対密度は99%以上に向上し、強度も20%向上するものが得られた。導電率は従来品より低くなっているが、セルスタック全体の電気抵抗に対する影響が小さく、試作したセルスタックでの発電特性(図Ⅲ-2.2-5)は、従来品使用のものと同様であった。

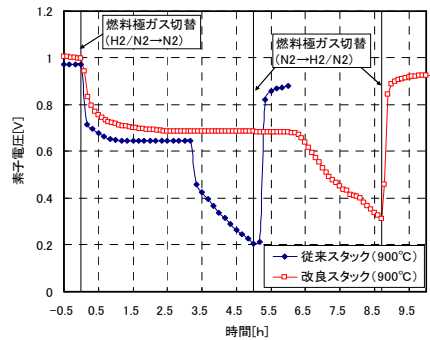
セルスタックの燃料側に窒素を通気して、亀裂発生までの時間を計測した結果を図Ⅲ-2.2-6に示す。「従来品」のセルスタックでは窒素通気開始3.2時間後に、「改良品」のセルスタックでは窒素通気開始6.2時間後に著しい電圧低下を検出し、その後燃料ガスを置換ガスに戻しても、もとの電位に復さなかったことから、その時点でインタコネクタに亀裂が発生したと考えられる。



図Ⅲ-2.2-4 インタコネクタ材の改善

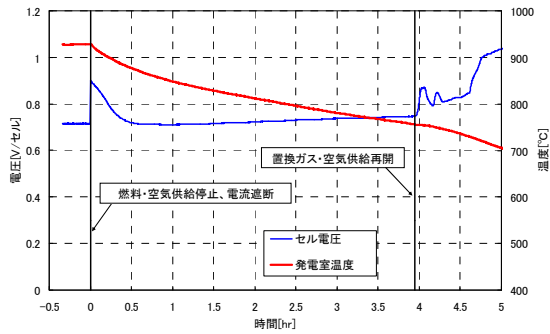


図Ⅲ-2.2-5 セルスタック発電特

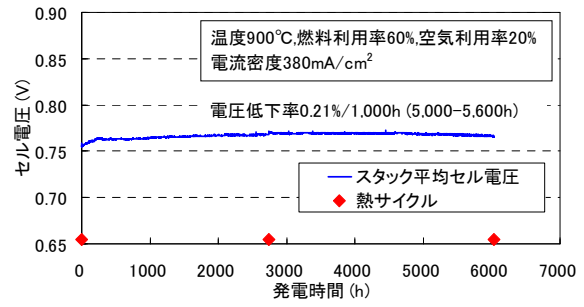


図Ⅲ-2.2-6 窒素通気試験

拡散リークによる酸素浸入は温度低下とともに急激に減少し、酸素浸入速度は600°C以下では無視できる程度となる。システム異常により還元性ガスが供給されなくなった場合は、6.2時間以内に安全な温度域まで降温することによりセルスタックの損傷を回避することができる。その検証のために、改良セルスタックを使用したカートリッジ(スタック48本の集合体)で、還元性ガス供給を停止する試験(図Ⅲ-2.2-7)を実施した。還元性ガス供給停止後4時間で、発電室温度は750°C程度まで低下し、電圧挙動からセルスタックの損傷は発生しなかったことが確認された。



図Ⅲ-2.2-7  
カートリッジガス停止試験



図Ⅲ-2.2-8 改善セルスタック電圧

## ii. セルスタック高圧発電・伝熱特性予測

高圧下でのセルスタック発電・伝熱特性について検討計算を実施している。火力発電用ガスタービンとの複合発電では、SOFCの運転圧力は1~2MPa-aとなるが、その運転圧力でも、必要な発電特性・伝熱特性、発電に支障の無い温度分布が確保できる計算結果が得られている。今後、セルスタックの高圧発電試験を実施し検証していく。

## iii. セルスタックの経時電圧低下率の改善

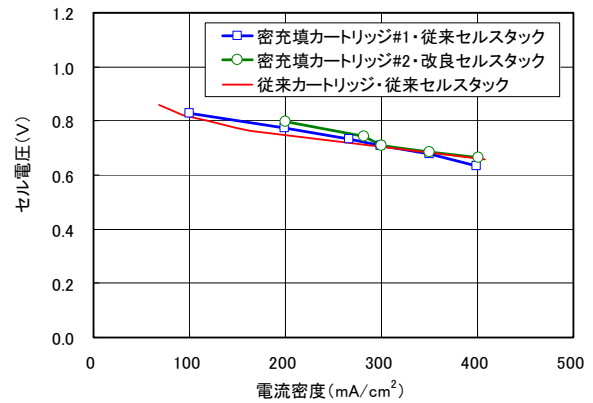
この項目は「基礎的・要素的技術開発」で取り組んでいる。前プロジェクトの経時セルサンプルを、プロジェクト参加研究機関にて分析・考察した結果を反映し、空気極中間層部での陽イオン移動の抑制を図ったセルスタックを試作し、約5,000時間の発電試験を実施した。平成21年度までに、経時電圧低下率0.21%/1,000時間(最終目標0.25%/1,000時間以下)のものが得られている。(図Ⅲ-2.2-8) 今後、改善されたセルスタックをカートリッジに適用して、長時間運転検証を進めていく計画である。

## (b) モジュール要素技術開発

高圧運転対応及びコンパクト化のため、セルスタック装填密度を1.7倍に増やした密充填形カートリッジを、設計・試作し、供試体2種類で発電試験を実施した。

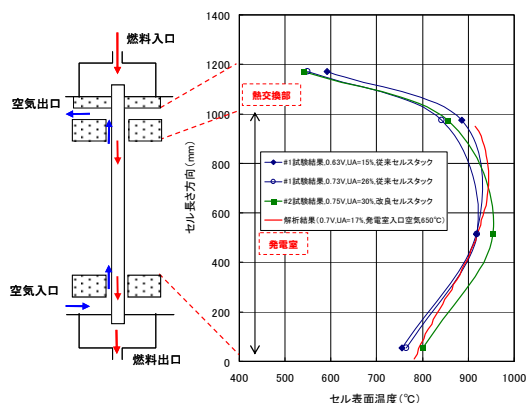
設計過程では、燃料ヘッダの金属製管板の応力解析を実施し、600℃で4万時間以上の寿命を持つ設計としている。また、高圧下でのカートリッジ熱交換部伝熱特性、発電室内温度分布の予測計算を実施した。

設計に基づきカートリッジを試作し発電試験を実施した。#1 供試体では、従来セルスタックを48本集合して製作し、カートリッジ自体の伝熱・発電特性を計測した。#2 供試体では、酸化還元耐性を改善したセルスタックを使用し、#1 供試体の試験項目に加えて、システム異常による保護ガス流通停止時にセルスタックの損傷を回避できることを確認した。カートリッジの発電特性を図Ⅲ-2.2-9に示す。#1、#2とも従来カートリッジと同等の発電特性が得られることを確認した。各試験での発電室内温度分布を図Ⅲ-2.2-10に示す。計画運転条



図Ⅲ-2.2-9 カートリッジ発電特性

件では、発電室温度は 780～950℃の範囲、燃料ヘッダ温度は 500℃以下に維持できている。燃料ヘッダ温度が 600℃以下なので、4 万時間以上の寿命は確保されている。



図III-2.2-10 発電室内温度分布

(c) 複合発電システム要素技術開発

i. 複合発電システムの信頼性向上

SOFC-MGT 複合発電システムの系統を図III-2.2-11 に示す。定常運転時は、燃料系・空気系ともに SOFC とマイクロガスタービン(MGT)がつながって運転する。本プロジェクトでは、前プロジェクト及びその継続研究で得られた知見に基づき、システム信頼性向上のための保護動検討及び試験運転を実施した。

試験運転に先立ち、SOFC 及び MGT の保護要件を検討し、保護動作ロジックに展開した。SOFC 側の主な保護要件は、①直流電路短絡の防止、②燃料-空気間の過大差圧印加の回避、③燃料欠乏状態の回避、④酸素欠乏運転の回避、MGT 側の主な保護要件は、⑤燃焼器失火防止及び過大入熱回避、⑥MGT 過回転の防止、⑦圧縮機サージングの回避 が挙げられ、異常発生時にも保護要件が維持できるように保護動作ロジックを制作した。

その保護動作を適用し、前プロジェクト及びその継続研究で製作・使用した従来構造の SOFC サブモジュール(図III-2.2-12)とトヨタ自動車製の MGT(図III-2.2-13)を使用した試験装置で、複合発電システム試験運転を実施した。経過を図III-2.2-14 に示す。最初に MGT を都市ガスでの単独運転状態で起動・併入した。その後、MGT 圧縮機からの空気を SOFC に通気して、SOFC の昇温を開始した。SOFC 発電室温度が約 600℃に達した時点で SOFC を併入した。発電時間 65 時間のときに偶発的に緊急停止が発生したが、保護インターロックは正常に動作し、安全に停止した。

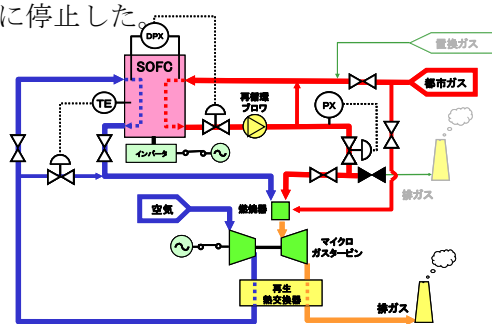


図 III-2.2-11 SOFC-MGT複合発電システム主系統



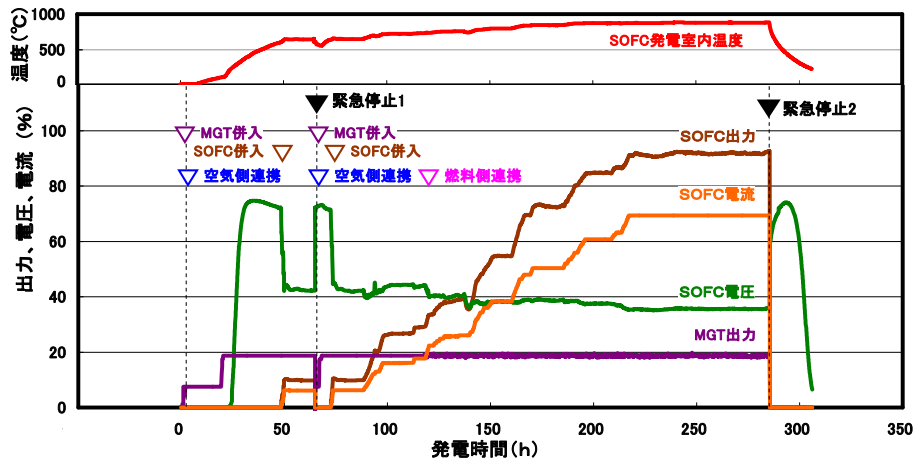
図Ⅲ-2.2-12  
SOFCサブモジュール(従来構造)



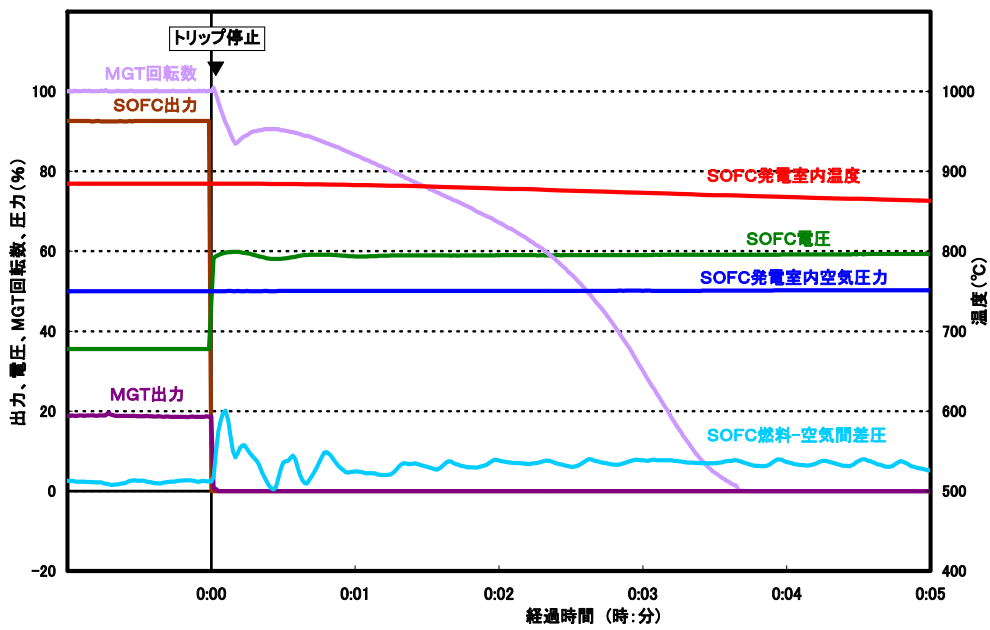
図Ⅲ-2.2-13  
マイクロガスタービン

その後、再度 MGT を起動・併入、空気側連携、SOFC 併入と進み、燃料側も連携して、複合発電運転モードに移行した。起動の過程及び定常運転状態で SOFC・MGT の状態に異常はなく、問題なく起動・定常運転ができることを確認した。なお、この試験に使用した SOFC セルスタック・モジュールは、前プロジェクト・継続研究から引き続き使用しているもので、累積運転時間 3,500 時間、停止再起動 6 回の履歴を持つが、性能低下は観測されていない。

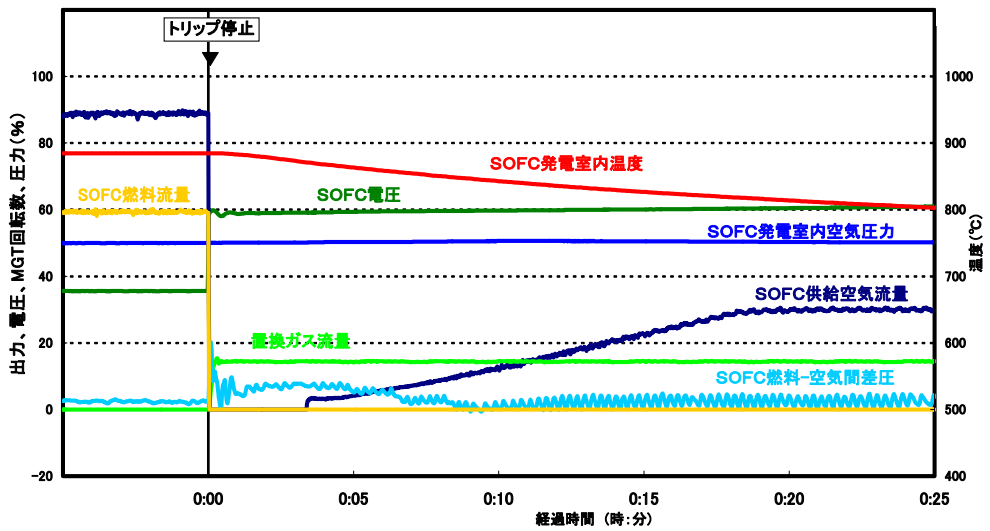
発電時間 285 時間にて、システムに意図的に緊急停止信号を入力した。保護インターロックは正常に動作し、SOFC モジュール・MGT を損傷することなく安全に停止した。緊急停止試験時の経過を図Ⅲ-2.2-15 及び図Ⅲ-2.2-16 に示す。緊急停止信号入力後直ちに、SOFC 出力と MGT 出力は遮断された。MGT 回転数は、負荷遮断 1 秒後に約 1%増速したが、その後降圧操作が働いて減速・停止した。SOFC 電圧は、負荷遮断 10 秒後には開回路電圧になった。SOFC 燃料は緊急停止信号入力と同時に供給が停止され、直ちに置換ガスが燃料系に供給された。SOFC への供給空気は、通常運転中は MGT 圧縮機から供給されていたが、緊急停止信号入力後直ちに MGT から SOFC への供給側、SOFC から MGT への排出側の遮断弁を閉にして、その圧力で空気が封じ込められた。緊急停止時には、燃料系のガス種切り替え、空気側の流通停止が自動で行われる。その状態でも燃料-空気間差圧は、一時的な変動はあるが規定値内であり、1 分程度で定常な制御状態に復した。差圧静定後、SOFC 空気側の酸欠状態を避けるために補助空気(計装空気)系から、空気を投入し始めた。この状態に移行しても、発電室内空気圧力は変化せず、燃料-空気間差圧も規定値内に制御され続けることを確認した。SOFC 発電室内温度について、負荷遮断・発電停止と同時に発熱が止まり、その後は置換ガス及び補助空気により冷却される状況が確認された。試験運転後、SOFC、MGT の損傷は観測されなかった。



図III-2.2-14 SOFC-MGT複合発電システム試験運転経過



図III-2.2-15 緊急停止試験時の経過(その1)



図III-2.2-16 緊急停止試験時の経過(その2)

この試験にて、起動・定常運転・緊急停止の状態、SOFC、MGT を損傷することなく安全に運転停止可能であることを確認し、中間目標を達成した。

## ii. 複合発電システムのコンパクト化・簡素化

実用を目指して、信頼性を維持した上でコンパクト化・簡素化を進めた、SOFC-MGT 複合発電システムの基本計画を実施中である。トヨタ自動車製の 50kW 級マイクロガスタービン及びコンパクト化した SOFC カートリッジを使用したモジュールを適用して配置計画を検討すると、前プロジェクトで製作した 200kW 級 SOFC-MGT コンバインドサイクルシステムと比べて、投影面積は約 1/2 になる見通しである。

平成 22 年度までの信頼性向上・高圧運転技術開発の成果に基づき、平成 23 年度以降に、実用を目指した 250kW 級 SOFC-MGT 複合発電実証機を設計・製作・運転を実施する計画である。

## b. 成果の意義

前プロジェクトでは、200kW 級 SOFC-MGT 試験機を製作・運転し、発電効率 52% (LHV 送電端)以上、最大出力 229kW-AC(発電端)と目標を超える成果を得た。その後、3,000 時間の運転を実施し、経時耐久性・熱サイクル耐性が目標値以上であることを確認した。

SOFC 複合発電については、米国 DOE プロジェクトで Siemens-WestingHouse 社(当時)が実施した例があるものの、前プロジェクト成果は効率・出力規模とも世界最高レベルである。

現プロジェクトでは、実用を目指して信頼性向上・高圧運転技術開発に取り組み、セルスタック・モジュールの信頼性向上・高圧運転技術開発に関する要素的成果を得るとともに、複合発電システム要素試験では、中間目標「起動停止・緊急時の安全停止を可能とする」ことを平成 21 年度までに実験的に確認し、中間目標を達成した。

現プロジェクト前半のこれらの成果を活用し、プロジェクト後半の H23~24 年度に計画している実証機検証を経て、数百 kW 級 SOFC-MGT 複合発電を実用に供することを目指している。

プロジェクト終了後の H25 年度から、SOFC-MGT 複合発電システムをユーザに提供する計画である。実用化により、数百 kW 級発電装置市場に極めて高効率で CO<sub>2</sub> 排出量の少ない新機種が投入され、ユーザにとって新たな選択肢が創造されるとともに、国内の原材料メーカを含めた雇用の拡大が促進されることが期待される。

## (4) まとめ及び課題

### a. これまでの成果

SOFC-ガスタービン複合発電システムの信頼性向上による高圧運転技術確立のため、SOFC 特有の要素であるセルスタック・モジュール、複合発電システムとしての要素試験を実施した。セルスタックでは、インタコネクタ高密度化等の改良により、実運用で想定される酸化還元サイクルを受けても損傷しないセルスタックを開発した。モジュールでは、高圧運転(ガス流速低下)対応のための密充填形モジュール・カートリッジを設計・製作し、これまでに 2 基 4 回の発電試験を実施して、健全性・発電特性・伝熱特性を評価した。システム要素試験では、3,000 時間以上発電した SOFC モジュールとトヨタ自動車製 MGT を連携し

たシステム試験として、起動・定常運転・緊急停止を実施した。保護動作は正常に働き、SOFC・MGTを損傷することなく安全に運転停止可能であることを確認し、中間目標を達成した。

#### b. 今後の課題

セルスタックについては、酸化還元耐性を改善したセルスタックのモジュールへの実装検証を進めるとともに、「基礎的・要素的技術開発」での経時電圧低下現象の解明の成果を受けて改善仕様に反映し、要素検証を経て実機適用を進めていく。

モジュールについては、実機での使用環境(運転圧力、起動停止頻度等)を想定してその状態での特性を把握するとともに、過酷試験・破壊試験を実施して限界を把握し、実機設計・運用方針に反映する。

信頼性・耐久性を高めたセルスタック・モジュールの運用限界に基づき、複合発電システム全体でのフェールセーフシステム構築し、SOFC-MGT複合発電システムを設計・製作し、平成23～24年度に計画している実証運転にて、発電効率及びシステムの健全性を検証する。

最終目標「高圧運転技術確立」に向けては、今後セルスタック・モジュールでの実圧試験を実施して、高圧性能・健全性を確認し火力発電用高圧ガスタービンとの連携の準備を整える。

最終目標「4万時間運転の見通し」に向けては、現プロジェクト「基礎的・共通的課題のための研究開発」の平成22年度までの成果を、セルスタック改善仕様に展開し、要素的検証を経て、順次実機に反映していくこととしたい。



## IV. 実用化、事業化の見通しについて

### 1. 実用化、事業化の見通し

本事業では、平成16～20年度に実施した「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」において明らかになった実用化に向けた課題である「耐久性・信頼性向上」、「低コスト化」、「実用性の向上」を中心に研究開発を推進してきている。また、本事業と並行実施している「固体酸化物形燃料電池実証研究」において実証運転されているSOFCシステムの耐久性に係る課題についても本事業にフィードバックされ、早期解決に導いていく取り組みが為されている。

「耐久性・信頼性向上のための基礎研究」では、製造手順と劣化部位との相関を明らかにした上で、劣化部位を集学的に解析することにより、改善指針を得ることができた。また、不純物による劣化の一般的モデルを構築して、加速試験のベースとなる知見を得ることができた。さらに、化学的及び機械的相互作用として熱膨張や還元膨張を解析できた。

また、「原料・部材の低コスト及び低コストセルスタック・モジュールの開発」では、金属インターコネクタの耐久性を大幅に向上することができ、合金設計の方針を確立することができた。また、セルスタックの低コスト化を実現し得る材料の開発方針を決定することができた。

さらに、「運用性向上のための起動停止技術開発」では起動停止250回の耐久性達成の見通しが得られつつあり、「超高効率運転のための高圧運転技術」では起動停止や緊急時における安全停止動作を確認することができた。

家庭用SOFCシステムに関しては、本事業で得られた知見、例えば、空気極／電解質界面の中間層を改良することにより単セル耐久性が向上することや耐久性に対して電流密度依存性が強いこと等がフィードバックされ、その効果は「固体酸化物形燃料電池実証研究」において検証中であり、ここ数年のうちに初期導入時期を迎えるものと予想される。ただし、本格普及には量産化技術の構築やセル発電出力密度の向上、集電金属部の改良等が必要である。

また、小・中容量定置用SOFCシステムに関しては、本事業において起動停止における熱サイクルに強いモジュール構造が確認されつつある。ただし、実用化を実現するためには、低コストでこのモジュール構造を製作できることが必要であるとともに、セル発電出力密度向上とセルスタックの量産技術が重要である。

中容量定置用SOFC／GTハイブリッドシステムに関しては、本事業において平成23年あるいは平成24年にかけて実証機検証が計画されており、プロジェクト終了となる平成25年度からユーザーに提供する予定となっている。

以上のように、SOFCシステムの実用化にはいくつかの課題が残されているものの、残り2年間で本事業の最終目標が達成することにより、実用化・普及に向け大きく前進するものとする。

## 2. 波及効果

本事業は、SOFCについて熱力学的・化学的・機械的解析および三相界面の微細構造解析による劣化機構の解明と加速劣化因子の抽出、劣化対策の立案・検証、余寿命評価式の確立等を産学が協調して進めており、燃料電池、電気化学、材料科学・技術の進歩に大きく貢献するものである。その波及効果として以下の①～④が挙げられる。

### ① 低温形電気化学デバイスへの応用

局所抵抗近似に準拠したモデルの適用性は広く、他の高温デバイスあるいは低温形の電気化学デバイスにも応用が可能である。シミュレーション技術においては、通常の高温システムに必要な要素に加え、電気化学的反応と機械的安定性の評価が不可欠である。このような複雑なシステムのシミュレーション技術は、低温形電気デバイスなどにも適用できる。

### ② 電極微構造の解析技術

本事業で確立した電極微構造の三次元像の構築と利用あるいはSIMSによる局所的な濃集の観察は、どの工学的な分野にも応用できるものである。

### ③ 高温不純物解析技術

従来、不純物濃度は0.1%程度のものしか議論されてこなかった。本事業で取り扱ったように1ppmレベルで解析すると、大きな視野が開かれる。

### ④ プロジェクトマネジメントの他分野への適用

燃料電池のように競合技術が存在し、その技術に対向して導入メリットを勝ちとって行くためには、コスト低減とシステムの開発を同時並行的に行わなければ成らない。本事業では、本格的な産学の連携によって、先進的基盤技術を固めることで、このような技術の発展を促すことができている、他分野のプロジェクトにも応用できる。