

# 固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発/ 固体酸化物形燃料電池の耐久性迅速評価方法に関する 基礎研究

発表者： 堀田照久(PL, 産業技術総合研究所)

委託先： (国研)産業技術総合研究所、(一財)電力中央研究所、  
九州大学、京都大学、東京大学、東北大学

共同実施：大阪ガス(株)、東京ガス(株)、東邦ガス(株)、  
京セラ(株)、日本特殊陶業(株)、日本ガイシ(株)、(株)デンソー

2019年7月19日

連絡先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門

E-mail: [t.horita@aist.go.jp](mailto:t.horita@aist.go.jp)

TEL: 029-861-9362

## 事業概要

### 1. 期間

開始 : 平成25年(2013年)年6月

終了(予定) : 令和 2年(2020年)年2月

### 2. 最終目標(平成31年度(2019年度))

発電効率65%LHV以上の業務用固体酸化物セルスタックのコンセプト創出を行う

中間目標(平成29年度(2017年度))

9万時間以上の耐久性を見通すことができる固体酸化物形セルスタックの耐久性迅速評価方法を確立する

### 3. 成果・進捗状況

#### 1)スタック耐久性評価:

燃料利用率を80%以上に高め、負荷変動も追加した過酷試験を4つのスタックに対して実施し、スタック性能評価を適用して通常条件との比較をした。試験範囲時間5000時間以内では、過酷試験での劣化率は通常試験と同等であった。また、高効率運転での劣化モードや課題抽出をおこなった。

#### 2)劣化機構解明:

高燃料利用率運転下で予想される劣化モードをボタンセルなどで検証するとともに、スタック過酷試験で供されたスタック解体分析により高燃料利用率運転での劣化メカニズムを解明し、寿命予測をおこなった。高効率運転による微構造変化を観測し、性能劣化との相関を考察した。

#### 3)耐久性迅速評価方法の開発:

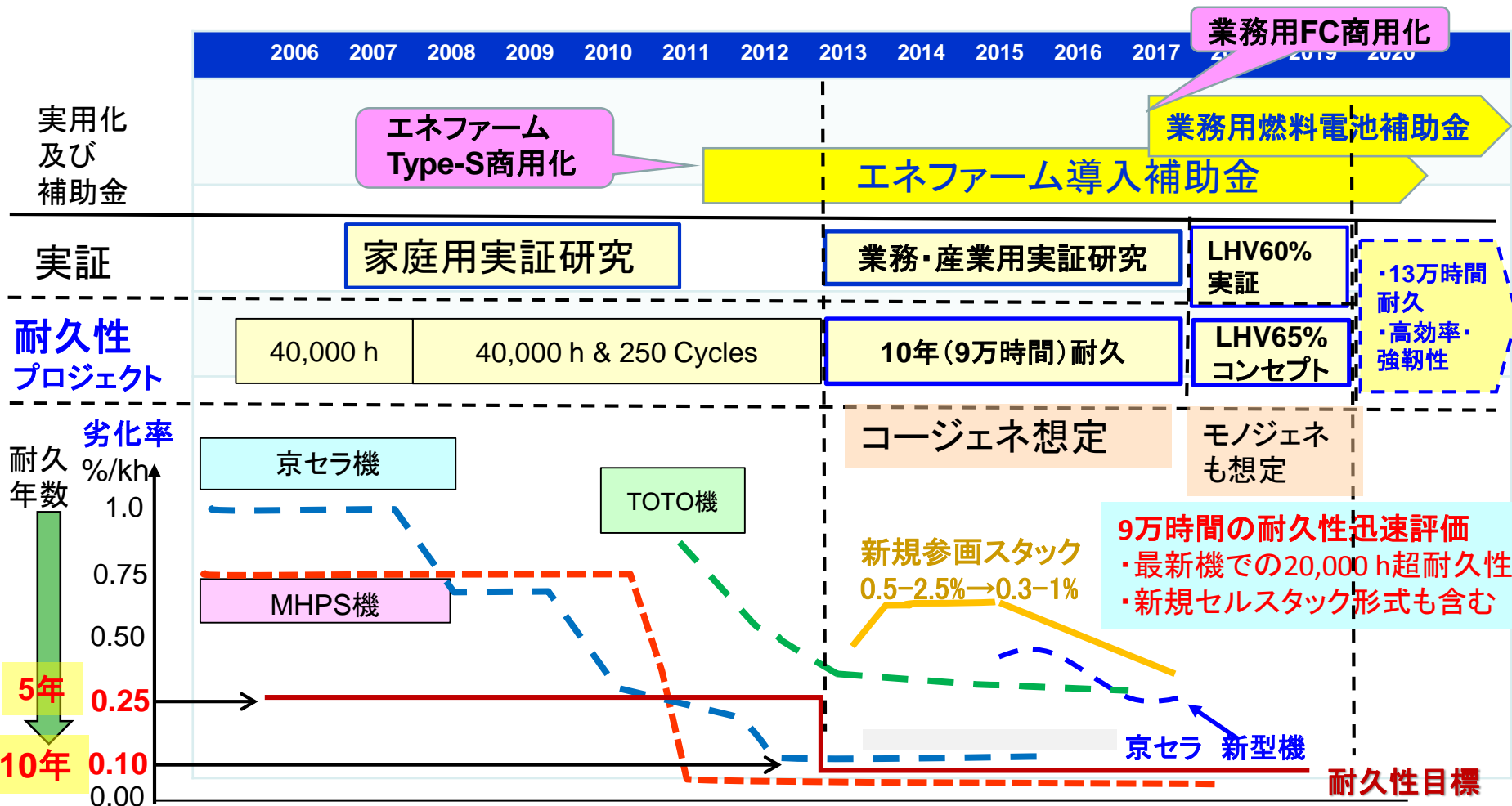
高燃料利用率におけるシミュレーションを行うための基礎データを取得し、高効率運転での材料劣化シミュレーションを可能とした。

# 目次

1. 研究開発の背景、目的と目標：
  - 1-1 研究開発の背景
  - 1-2 2019年度までの目標
2. 研究体制
3. 研究開発成果(2018年度から現在):
  - 3-1 スタック耐久性評価:過酷試験(高効率・負荷変動)
  - 3-2 劣化機構解明:高効率運転下での劣化機構
  - 3-3 シミュレーション技術の開発
  - 3-4 強靱性セルへの検討
4. まとめと今後の進め方

# 1-1. 研究開発の背景：経緯と耐久性目標設定

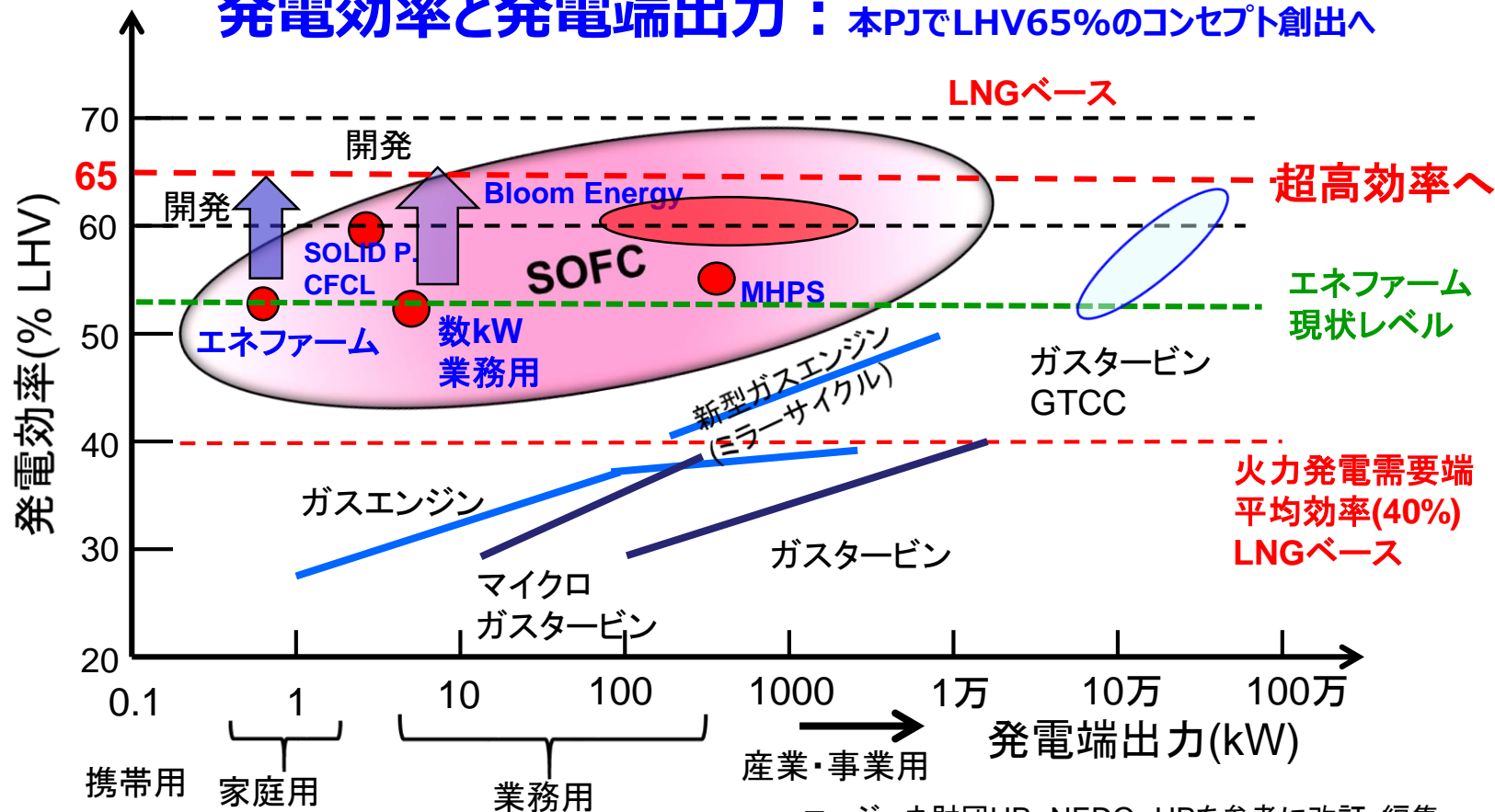
- 5年耐久の見通し成果を基に耐久性迅速評価方法開発、スタック9万時間耐久性見通し(世界一)
- 実証研究で供されたセルスタックも分析対象とし、劣化メカニズムを解明し耐久性向上(初めての取り組み)
- 2017年12月「水素基本戦略」で燃料電池高効率化の必要性を提唱：本PJ延長



# 1-1. 背景：SOFCの普及に向けて;高効率化へ

- ◆ SOFCの特長は、小型で高い発電効率： 他の機器では達成できない
- ◆ 現状は電気効率53%LHV、海外製で60%LHVも達成(ただし耐久性は不明)
- ◆ 2025年以降の超高効率65%以上達成を目指し、技術開発が必要
- ◆ 2017年12月政府の「水素基本戦略」で燃料電池の高効率化への記載→本延長プロジェクト開始
- ◆ 2019年 水素燃料電池戦略ロードマップ改訂 → 高効率・高性能への技術開発、適用性拡大へ

## 発電効率と発電端出力：本PJでLHV65%のコンセプト創出へ



コージェネ財団HP、NEDO HPを参考に改訂・編集

## 1-2. 研究開発目標：「耐久性迅速評価方法に関する基礎研究」（2018－2019年度）

### 2019年度の達成目標(最終目標)

- ・高効率LHV65%を達成するため、その達成コンセプトを各セルスタックに対して立案するとともに、共通的な方策・考え方を示す
- ・強靱化に関し、高速負荷変動時における技術的課題を抽出するとともに、それを克服し強靱化を実現するためのコンセプトを提案する

### 各項目の目標

#### 1. スタック耐久性評価（過酷試験）：

- スタック開発企業・電中研： 高燃料利用率試験及び負荷変動試験での課題抽出・対策案（従来の長期耐久と高Uf・負荷変動運転時との比較）
- 産総研・東北大： 高燃料利用率スタック運転で起こる劣化要因抽出と一般課題化

#### 2. 劣化機構解明：

- 大学・産総研： 高燃料利用率・高負荷変動試験で起こる、特有な劣化要因、劣化メカニズム解明をこれまで培った迅速劣化評価法で評価する

#### 3. シミュレーション：

- 大学： 高燃料率運転時の材料劣化、するスタック劣化をシミュレーションする

# 1-2. 研究開発目標：SOFCセルスタックの高効率化

本プロジェクトでは、セルスタックの高効率化を検討する

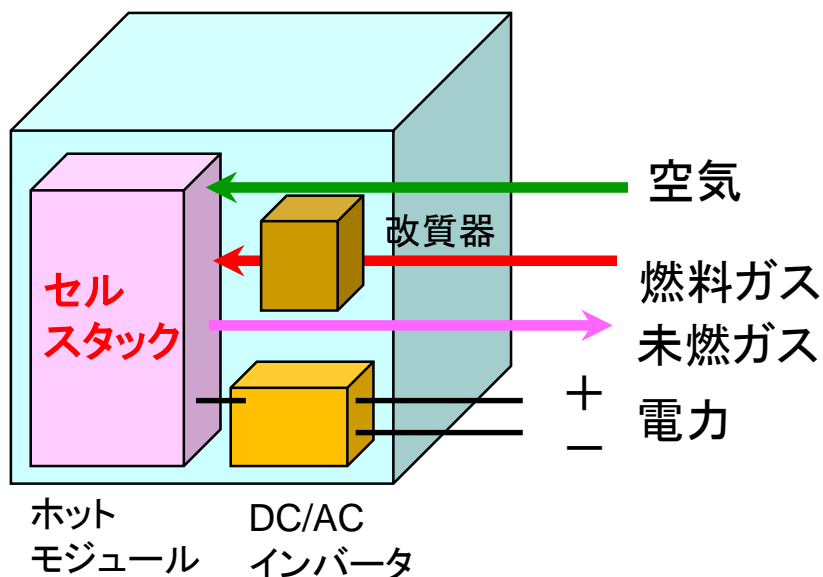
システム発電効率  $\eta = -nF/\Delta H \times V \times Uf \times \eta_{AUX} \times \eta_{inv}$

スタック発電効率  $\eta' = -nF/\Delta H \times V \times Uf$

$n$ : 反応電子数、 $F$ : ファラデー定数、 $\Delta H$ : 使用燃料の発熱量、

$V$ : SOFCの作動電圧、 $Uf$ : 燃料利用率、 $\eta_{AUX}$ : 補器の効率、 $\eta_{inv}$ : インバータ効率

## SOFCシステム



高効率セルスタックのための作動電圧、燃料利用率制御:

$Uf=80\%$ 以上での挙動解明( $Uf=80,85\%$ で検討)

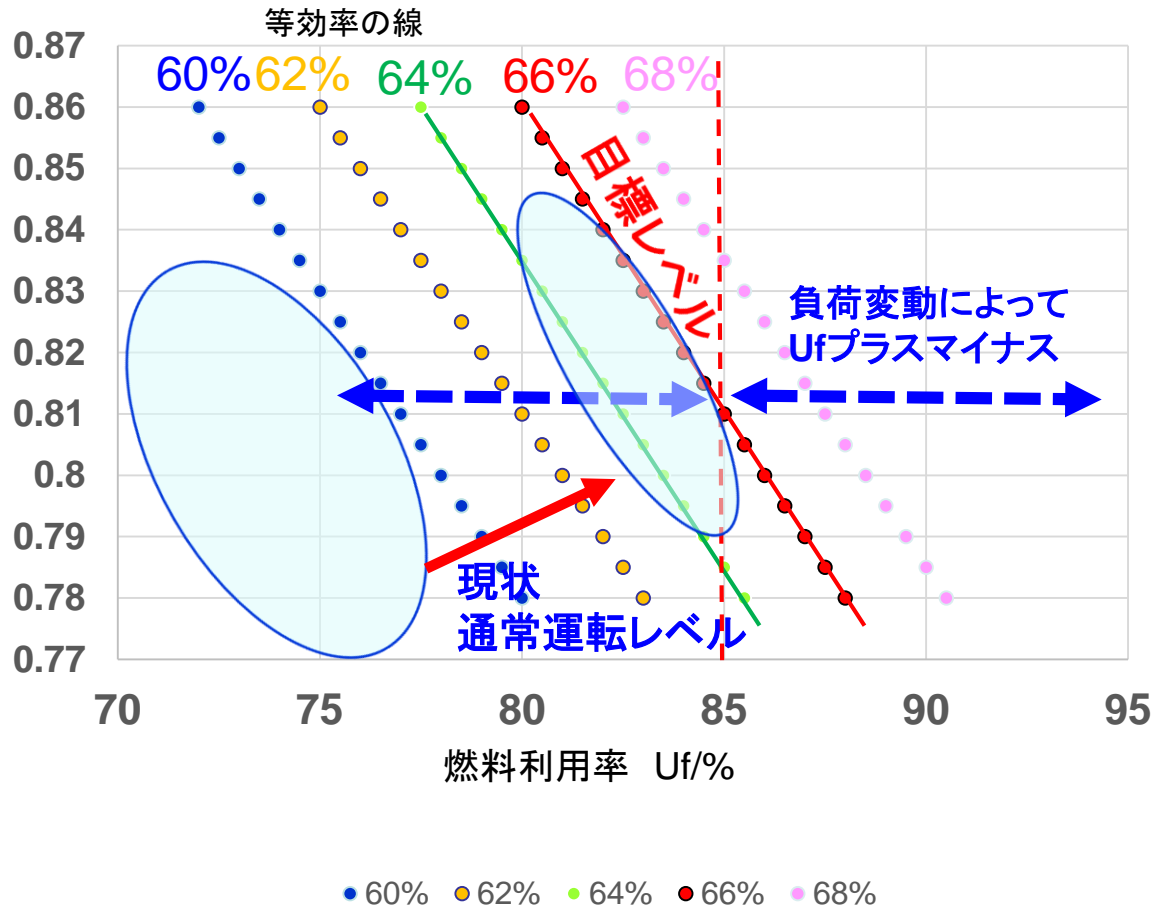
2017年度までの成果を活用し、セルスタックの物理化学的、機械的挙動を迅速評価

各セルスタックの高効率化への課題を明確化し設計指針提示(コンセプト創出)

SOFC高効率システム設計がしやすくなり、その適用幅拡大が期待でき、普及拡大に寄与

# 1-2. 目標：SOFCセルスタック高効率化へのイメージ

電圧/V 仮想スタック電圧、燃料利用率と効率



今回の設定電圧や電流密度は、スタックによって異なる

効率65%以上のスタック性能達成のコンセプト創出に向けて:

1. 電中研試験で $U_f=85\%$ まで:  
高 $U_f$ 時・負荷変動試験
2. 高効率運転時の劣化:  
電氣的な劣化現象が現出していなくても、劣化の兆候を検出
3. 高負荷変動・高効率運転の特徴把握とシミュレーション:  
劣化がある場合は、要因・原因を究明し、その対策、改善策の検討を提示  
・基盤機関での先回り研究開発 (NiO生成や微構造変化などの材料的検討、電流分布、温度分布、応力分布などの影響とシミュレーション)



## 2. 研究開発体制

- 高効率・強靱化への開発サイクルを回す：課題、設計指針提示
- 強靱性セル検討(2018年度より)、プロトン導電デバイス検討（2019年度より）を追加

### スタック高耐久化技術WG

プロジェクトリーダー：堀田照久（産総研）

### 基盤技術コンソーシアム

#### (1) スタック耐久性評価

##### 1)-1 スタック過酷試験

(一財)電力中央研究所

(国研)産業技術総合研究所

共同実施先：京セラ(株)、日本特殊陶業(株)

日本ガイシ(株)、(株)デンソー、東邦ガス(株)、東京ガス(株)

##### 1)-2 高効率発電システム用スタック過酷試験

(国研)産業技術総合研究所、

共同実施先：大阪ガス(株)

##### 1)-3 強靱性セルの試作と可能性検討

京都大学、東北大学、九州大学、

(国研)産業技術総合研究所

別検討会議

##### 1)-4 プロトン導電デバイスの検討

(国研)産業技術総合研究所、東北大

共同実施先：パナソニック(株)、ほか

別検討会議

##### 1)-5 ポスト解体分析

東北大学、(国研)産業技術総合研究所



#### (2) 劣化機構解明

2)-1 セル内不均一性に関する物理化学的解析  
(国研)産業技術総合研究所

2)-2 セル内不均一性に関する機械的解析  
東北大学

2)-3 電極のマクロ・ミクロ構造に関する解析  
京都大学・東京大学

2)-4 反応場の局所構造に関する解析  
九州大学

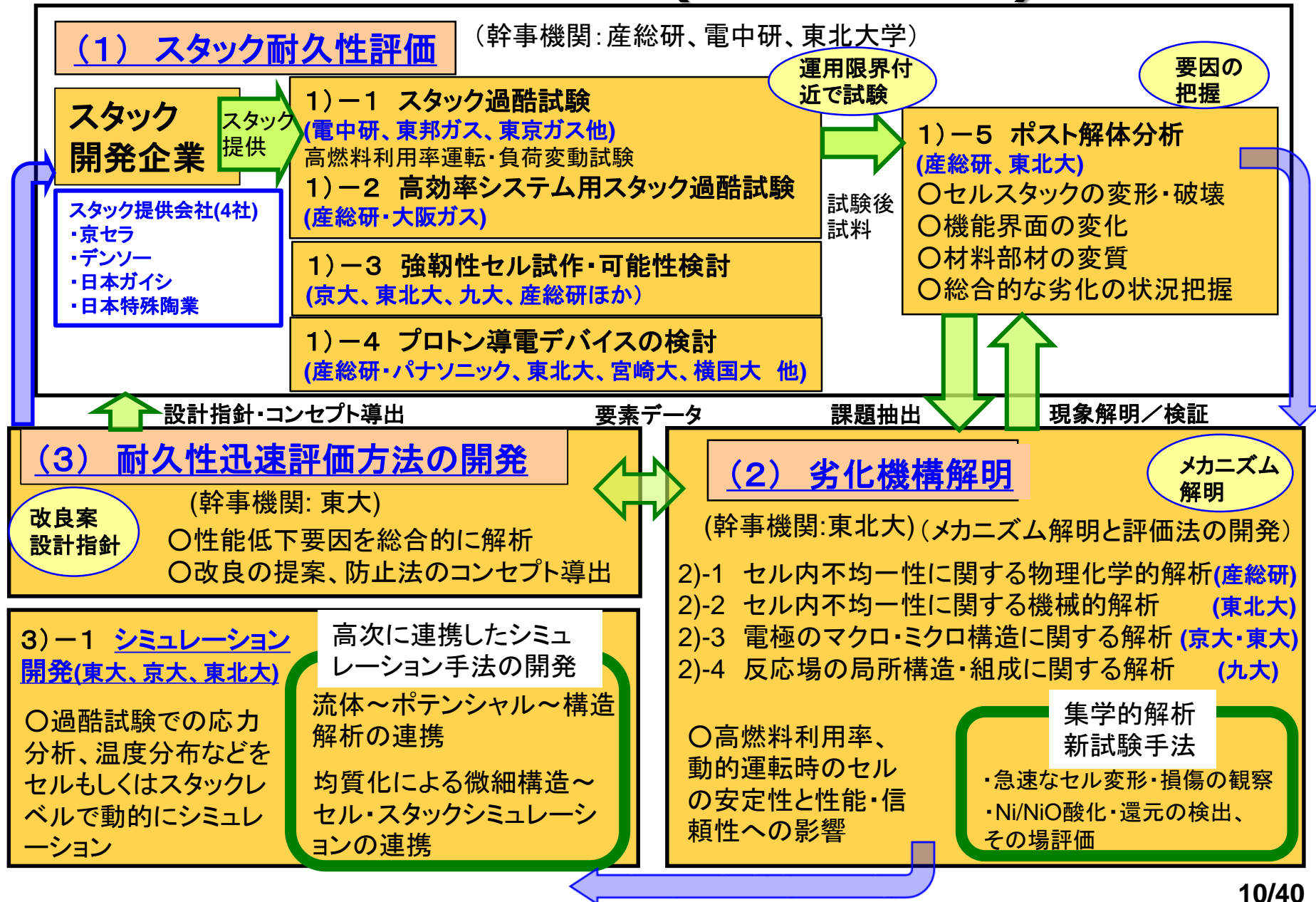
#### シミュレーション技術適用性検討グループ

#### (3) 耐久性迅速評価方法の開発

3)-1 シミュレーション技術の開発  
東京大学、京都大学、東北大学

#### (4) 総括とまとめ(産総研、東北大学、東京大学)

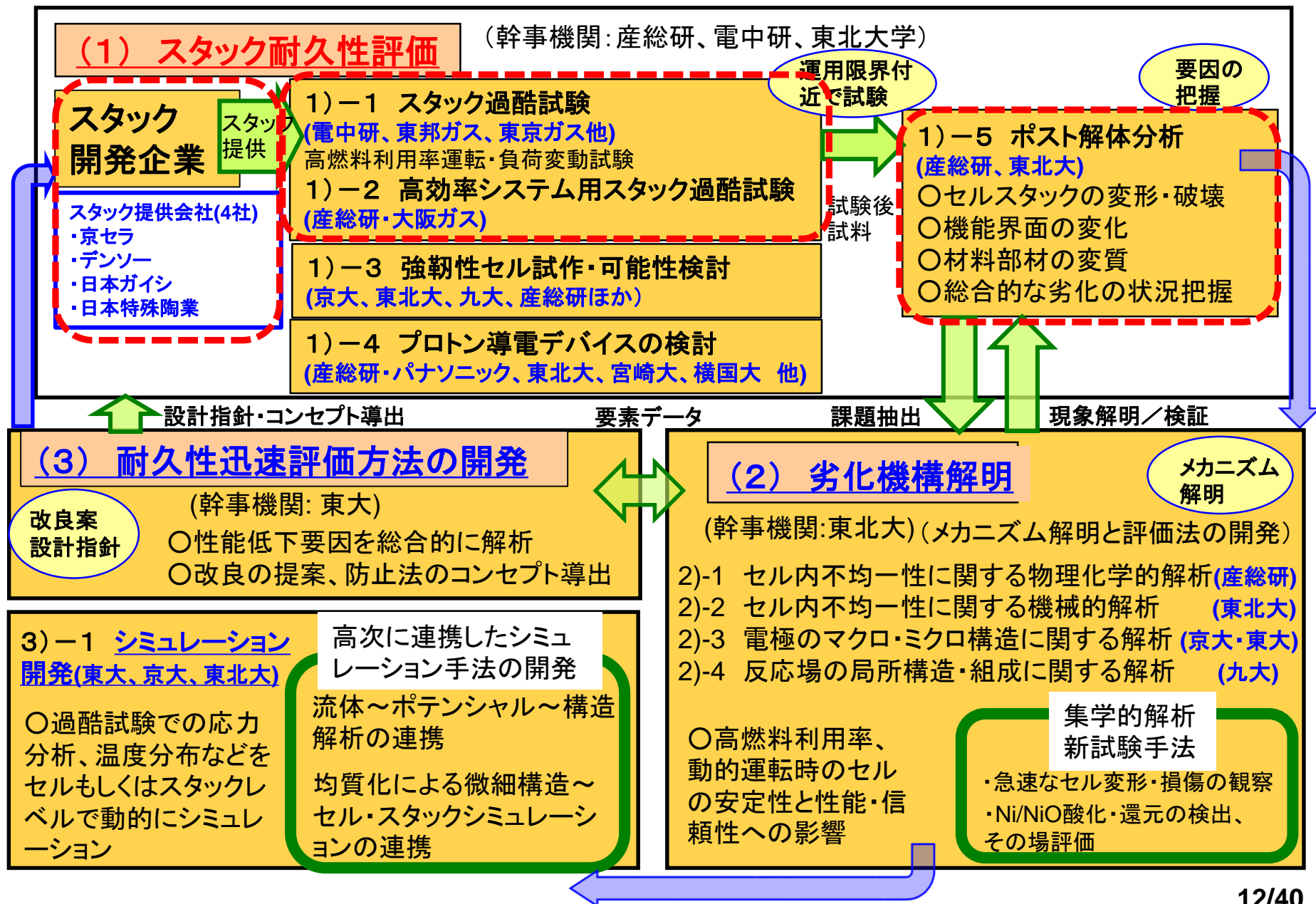
## 2. 研究体制図(実施計画書版)



### 3. 研究開発成果

2018年度の成果を中心に、現在(2019年6月まで)  
までの最新成果も含め報告

# 3-1. 成果：スタック耐久性評価



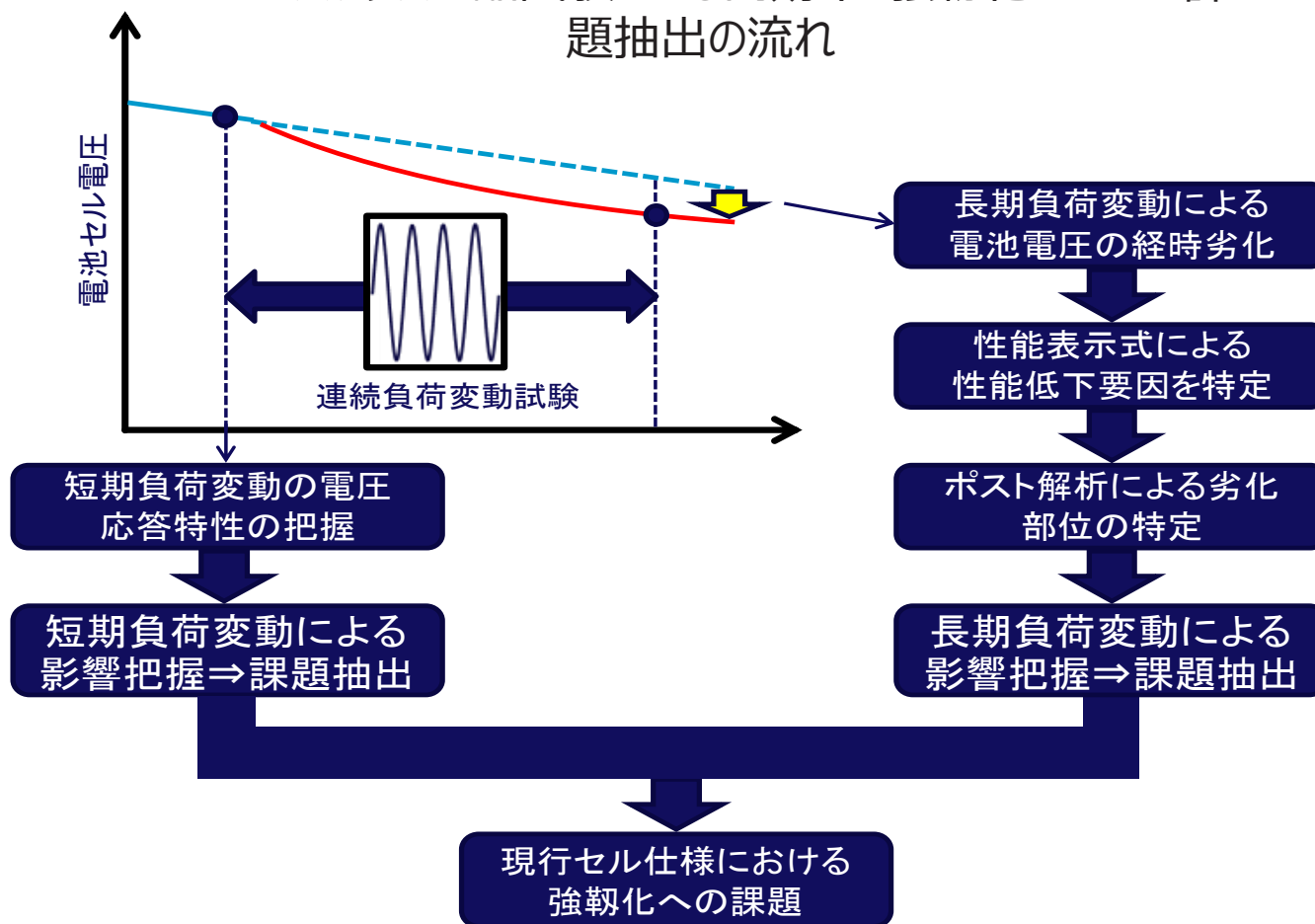
## 3-1. スタック耐久性評価(過酷試験)の概要

- 高燃料利用率、高速負荷変動応答性を評価するために過酷試験プロトコルを立案
- 検討負荷変動周期(0.02~20秒) で1時間程度の試験では著しい出力低下はなく、高効率・負荷変動運転でのセルスタック耐久性を示唆

電力中央研究所  
にて実施

京セラ、日本特殊  
陶業、デンソー、  
日本ガイシ  
からのスタック提  
供を受け試験

SOFCスタック過酷試験による高効率・強靱化のための課  
題抽出の流れ



# 3-1. スタック耐久性評価： 過酷試験に供した4社セルスタック仕様と外観

筒状平板形 Kyocera	中温筒状横縞形 NGK	中温平板形 NTK	業務用平板形 DENSO
2018年度仕様 6セルスタック	2018年度仕様	2014年改2仕様 6セルスタック	2018年度仕様 5セルスタック
京セラ(株)	日本ガイシ(株)	日本特殊陶業(株)	(株)デンソー
			

# 3-1. スタック耐久性評価：高効率・負荷変動試験

## 4つのスタック過酷試験総括（電中研で実施）

スタック形式	筒状平板形 (京セラ)	中温筒状横縞形 (日本ガイシ)	中温平板形 (日本特殊陶業)	業務用平板形 (デンソー)
通常負荷変動 ( $U_f=80\%$ 基準 $\pm 15\%$ 変動, $\Delta t=10$ 秒, 2,000時間)	実施済	実施済	実施済	実施済 <sup>*1</sup>
平均セル電圧変化率	-0.28%/1kh	-2.10%/1kh	-0.61%/1kh	-2.49%/1kh
負荷変動による電圧変化分 <sup>*2</sup>	-0.02%/1kh (-0.26%/1kh) <sup>*3</sup>	-1.23%/1kh (-0.87%/1kh) <sup>*3</sup>	-0.16%/1kh (-0.45%/1kh) <sup>*3</sup>	-1.55%/1kh (-0.94%/1kh) <sup>*3</sup>
負荷変動による性能低下要因	影響なし	IR損、カソード過電圧	影響なし	IR損
高効率負荷変動 ( $U_f=85\%$ 基準 $\pm 15\%$ 変動)	実施済 <sup>*4</sup>	2019年度実施予定 <sup>*4</sup>	実施済 <sup>*4</sup>	2019年度実施予定 <sup>*4</sup>
備考	2018 model	2018 model	2014 model adv.2	2018 model

\*1：業務用平板形では、通常負荷変動( $U_f=75\%$ 基準 $\pm 15\%$ ,  $\Delta t=2$ 秒, 2,000時間)を行った

2019年2月28日時点

\*2：負荷変動による電圧低下分を(負荷変動による平均セル電圧変化率) - (一定負荷による平均セル電圧変化率)と定義

\*3：( )内は、一定負荷において、負荷変動開始時と始点を合わせた場合の負荷変動と同じ区間のセル電圧変化率を示す

\*4：一定負荷との比較は次年度検討予定

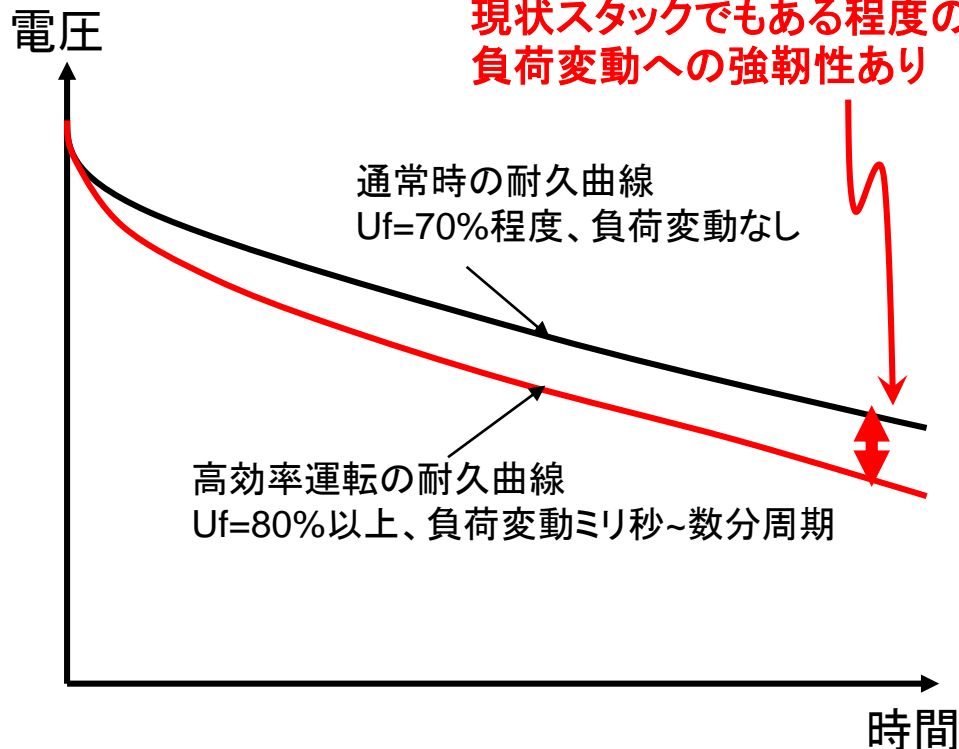


## 3-1. スタック耐久性評価：過酷試験概要

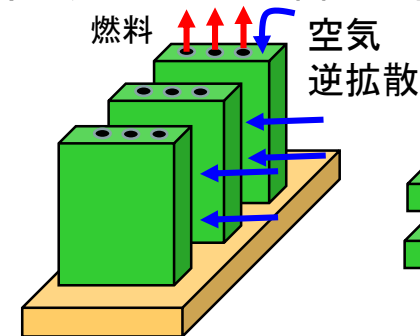
- 通常耐久運転に比べ、電圧劣化類似：高燃料利用率、負荷変動運転の影響少
- 検討範囲の高燃料利用率・負荷変動運転でのセルスタックの耐久・強靱性を確認
- 一部のセルスタックでは、微構造変化を観測：高燃料利用率による未検出劣化の特定

定電流・Uf制御 スタック耐久試験のイメージ図

劣化率の差異は小さい：  
現状スタックでもある程度の  
負荷変動への強靱性あり



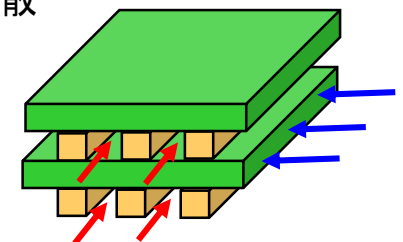
下記4種類のセルスタックを対象：  
高効率化への課題・開発指針を検討中



### 筒状形

筒状平板形：京セラ

円筒横縞形：日本ガイシ



### 平板形

平板形：日本特殊陶業

業務用平板形：デンソー

(例)高効率運転時の微構造 筒状平板形：

(観察結果) ガス出口付近での微構造変化

(それらに伴う課題と対策)

・空気の燃料ガス出口への拡散・侵入によるNiO

生成と微構造変化

・電解質への応力集中など

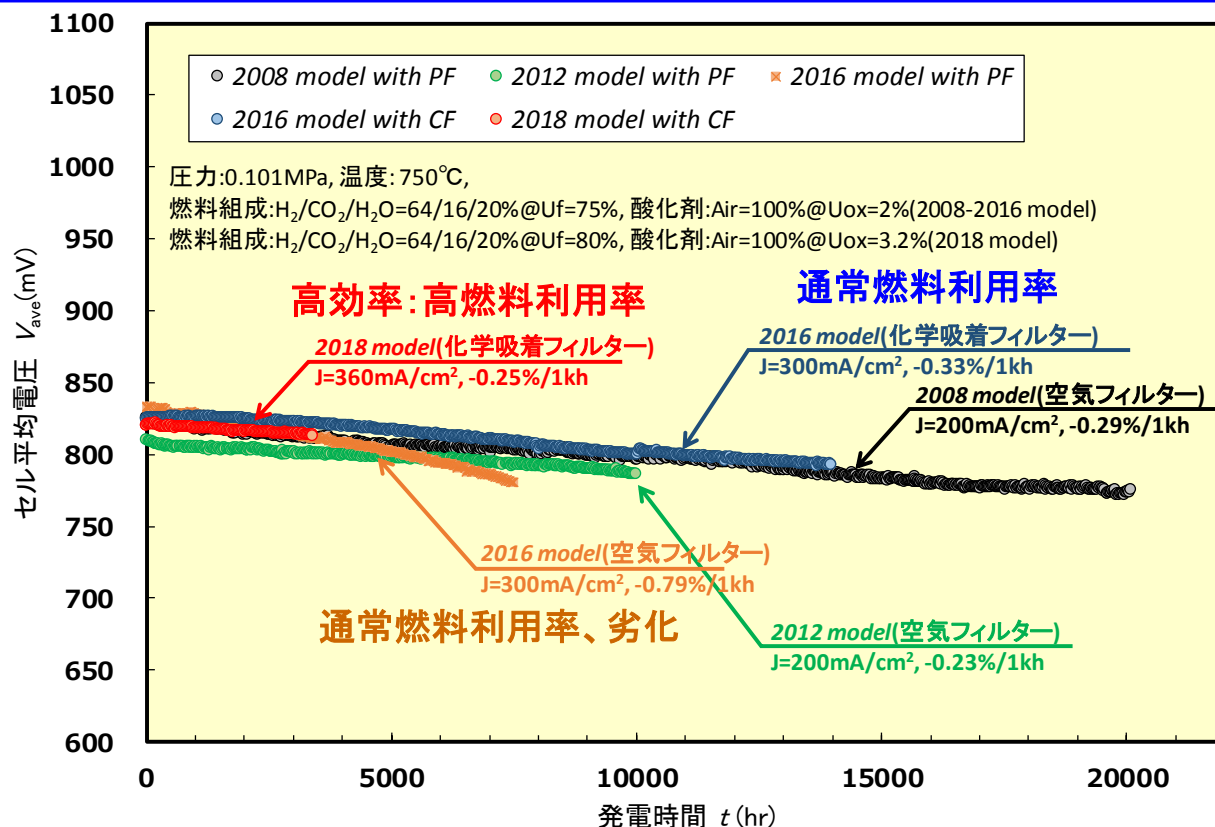
・燃料出口付近の耐酸化、ガス制御



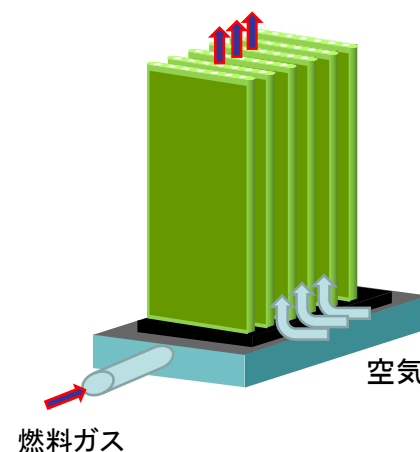
# 3-1. スタック耐久評価・解析の例

## 筒状平板形SOFCの連続過酷試験(30K-2)

- 2万時間以上の耐久性評価で抵抗成分分離成功：評価法確立・9万時間見通し(2017成果)
- 高効率を指向し燃料利用率を高めた最新機での連続一定負荷試験、負荷変動試験実施
- 2016年度仕様に対し、高燃料利用率かつ電流密度1.2倍となっても、ほぼ同程度の出力
- 高効率運転でもある程度の耐久性を確認、微構造での課題も発見：今後の改良へ



筒状平板形セルスタック  
 ク概念図



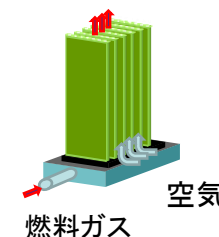
© CRIEPI 2018

■ 連続過酷試験(通常一定負荷(リファレンス):  $U_f=80\%$ 、3,528時間経過、2/28時点)

【出典】平成30年度「耐久性迅速評価方法に関する基礎研究 中間年報」

# 3-1. スタック耐久性評価 過酷試験

## 筒状平板形SOFCの連続過酷試験(30K-1)



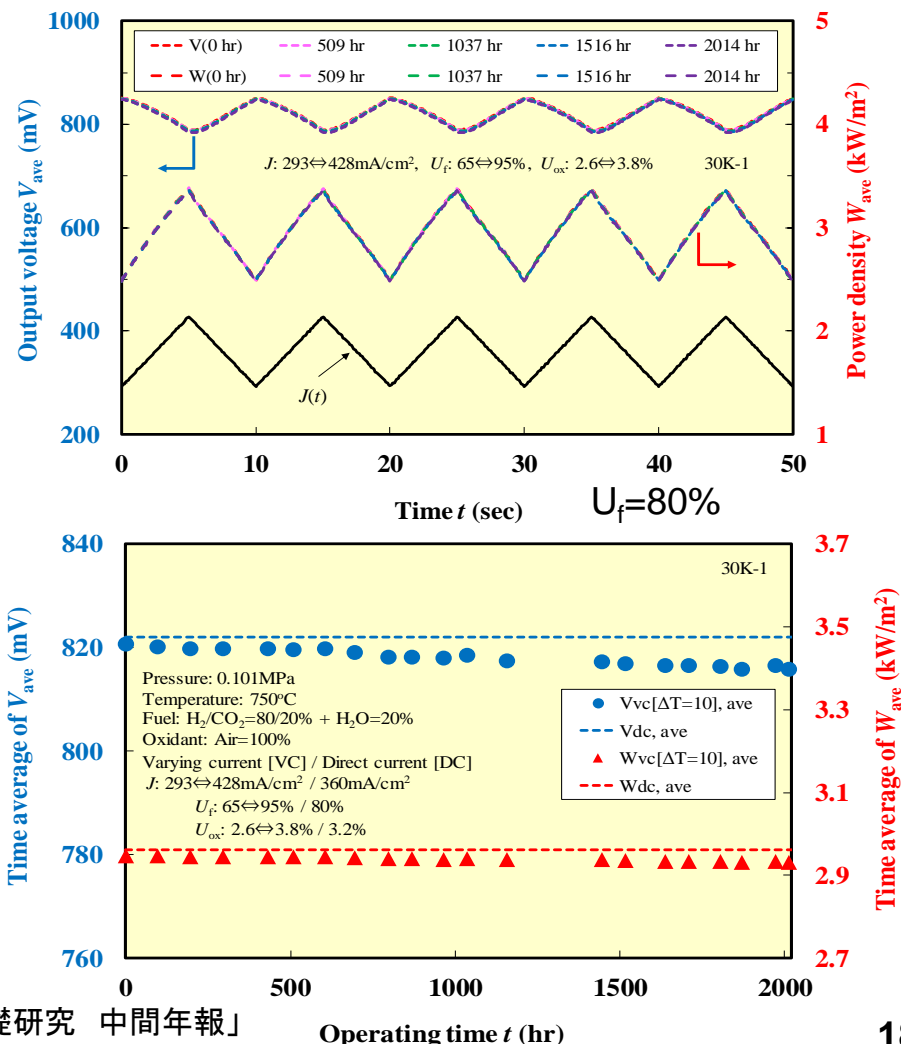
◆ 連続過酷試験(通常負荷変動:  $U_f=80\%$ 、 $\Delta T=10s$ 、 $\sim 2,014hrs$ 、約73万サイクル)

- ✓ 定格運転状態のガス組成・流量を変えることなく、負荷電流値をプログラム制御することで、 $U_f$ 値を変化させる。
- ✓ 右図のような三角波で負荷電流を制御。

燃料利用率:  $65\% < U_f=80\% < 95\%$   
 周期: 10s  
 期間:  $\sim 2,014$ 時間(終了)

結果:

- ✓ 負荷変動による異常な電圧低下も観察されず、予定通り2,000時間試験して終了。



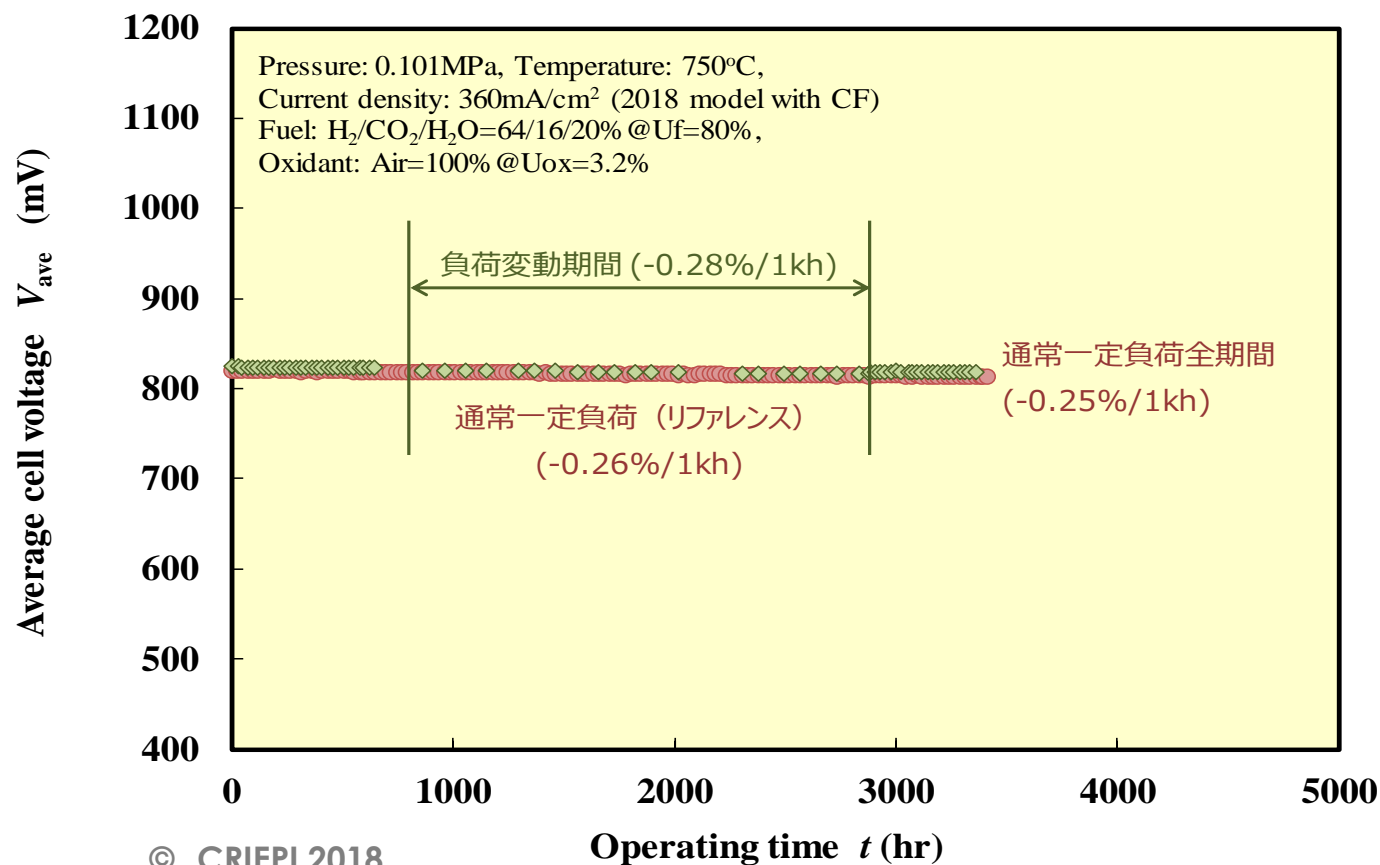
© CRIEPI 2018

# 3-1. スタック耐久性評価 過酷試験

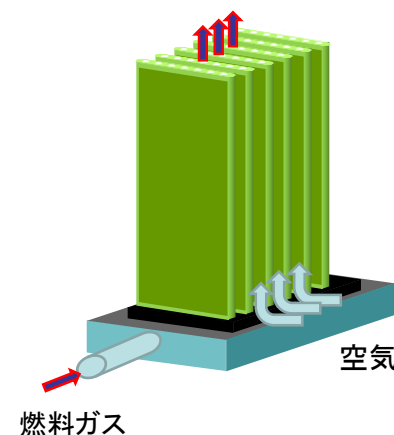
## 筒状平板形SOFCの連続過酷試験(30K-1)

- $U_f=80\%$ で $\pm 15\%$ 負荷変動しても、一定負荷での劣化率と同等
- 高効率で負荷変動しても一定の耐久性を示すことが判明

- ✓ 連続過酷試験(通常負荷変動運転:  $U_f=80\%$ 、864時間～ 2,880時間)
- ✓ 連続過酷試験(通常一定負荷運転(リファレンス):  $U_f=80\%$ 、3,411時間経過(2月末時点))



筒状平板形セルスタック  
概念図



# 3-1. スタック耐久性評価 過酷試験

## 中温平板形SOFCの過酷試験(30NT-1)



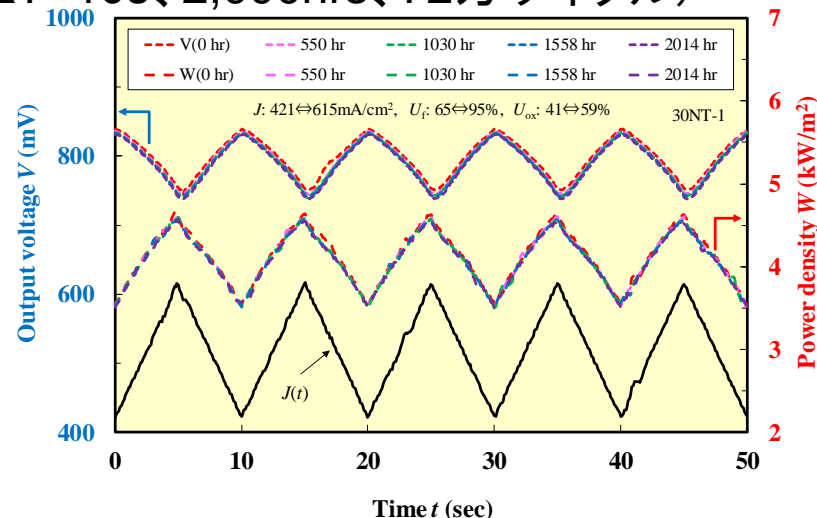
◆ 連続過酷試験(通常負荷変動:  $U_f=80\%$ 、 $\Delta T=10s$ 、2,000hrs、72万サイクル)

- ✓ 定格運転状態のガス組成・流量を変えることなく、負荷電流値をプログラム制御することで、 $U_f$ 値を変化させた。
- ✓ 右図のような三角波で負荷電流を制御。

燃料利用率:  $65\% < U_f=80\% < 95\%$

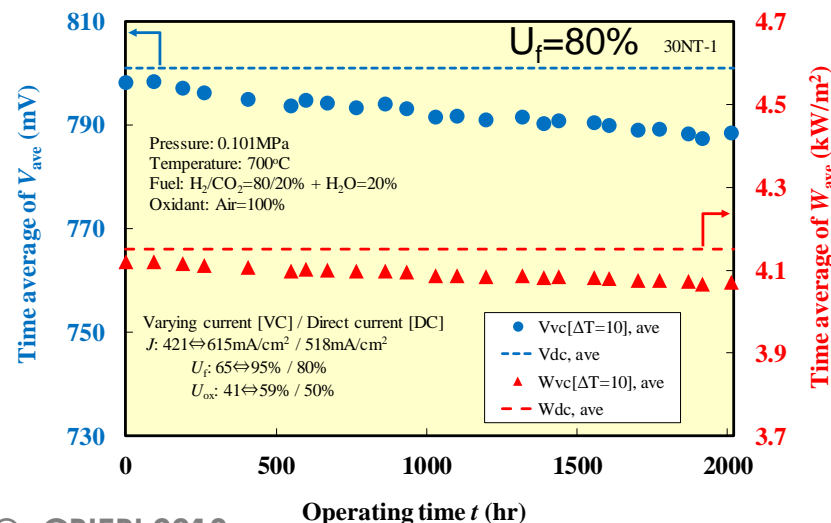
周期: 10s

期間: 2,014時間(終了)



結果:

- ✓ 負荷変動による異常な電圧低下も観察されず、予定通り2,000時間試験して終了。



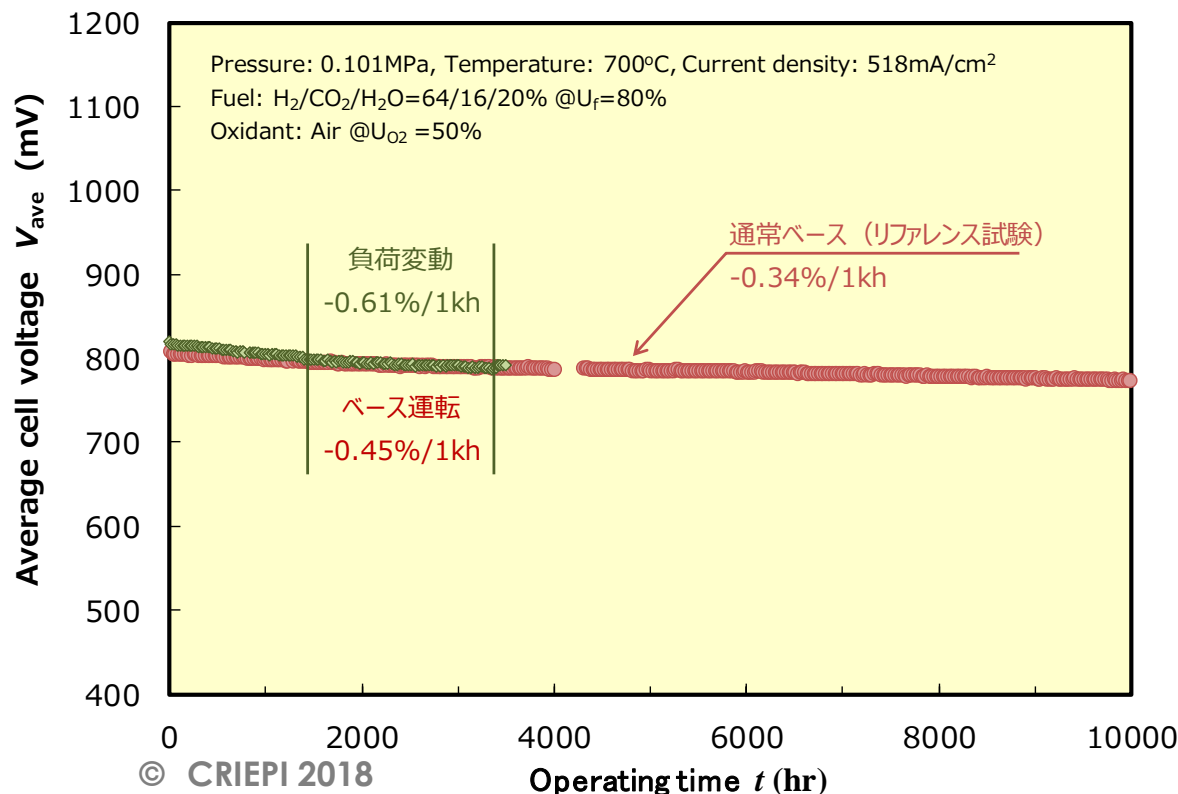
# 3-1. スタック耐久性評価 過酷試験

## 中温平板形SOFCの過酷試験

### -連続過酷試験(通常負荷変動運転、30NT-1)-

- $U_f=80\%$ で $\pm 15\%$ 負荷変動しても、一定負荷での劣化率と同等 (初期劣化の影響あり)
- 平板形でも高効率・負荷変動での一定のセルスタック安定性を確認

- ✓ 連続過酷試験(通常負荷変動運転(2,014時間終了))
- ✓ 連続過酷試験(通常一定負荷運転(リファレンス)、 $U_f=80\%$ 、10,879時間経過2/28時点)



中温平板形セルスタック  
概念図



# 3-1. スタック耐久性評価：ポスト解体分析・劣化機構解明（筒状平板形）

- 高燃料利用率・高負荷運転の電池性能は耐久性健全、ただしセル外観変化あり
- セル燃料出口でのNiO生成と微構造変化を観測：将来のスタック性能に影響あり

## 外観検査

上部先端部  
(燃料出口側)



下部先端部  
(燃料入口側)

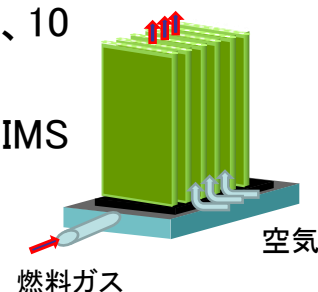


- ・ 下部先端部(燃料入口側)から発電部全域においては、通常の試験時と外観に変化なし。
- ・ 上部先端部、特にエッジ部で支持体が緑色化。
- ・ 緑色化部の支持体表面の電解膜にクラック、剥離がみられる。

分析機：電中研で通常負荷変動試験の  
事前テスト機(連続試験：Uf=85±15%、10  
秒周期、1779時間含む)

産総研：断面SEM/EDS-WDS分析、SIMS  
不純物分析

東北大：セルの残留応力測定



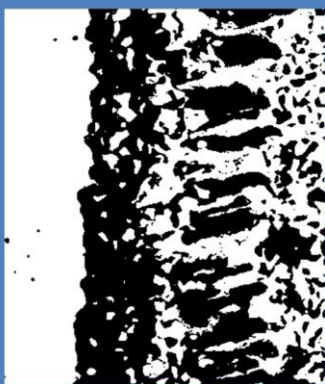
## SEM/EDS分析

(燃料出口側、端部流路の空気極端の燃料極)

観察箇所



- ・ 空気極の端部(燃料出口側、端部流路の空気極端の燃料極、上図の部位)で、電解質にクラック生成、燃料極が激しく損傷
- ・ 端部近傍のみ、少し離れた部位では健全な状態を維持。

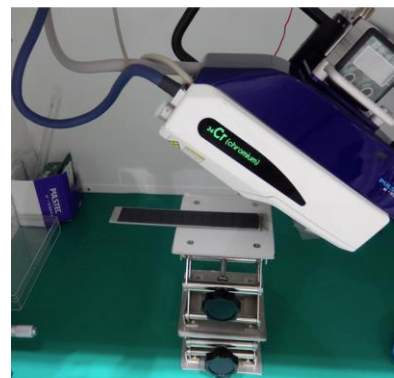


電解質 燃料極

## セルの残留応力測定



試験片セッティング

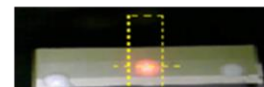


試験後セル

セルの残留応力測定(還元前)



-428 MPa

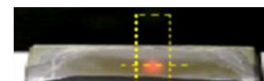


-518 MPa

セルの残留応力測定(試験後)



-229 MPa



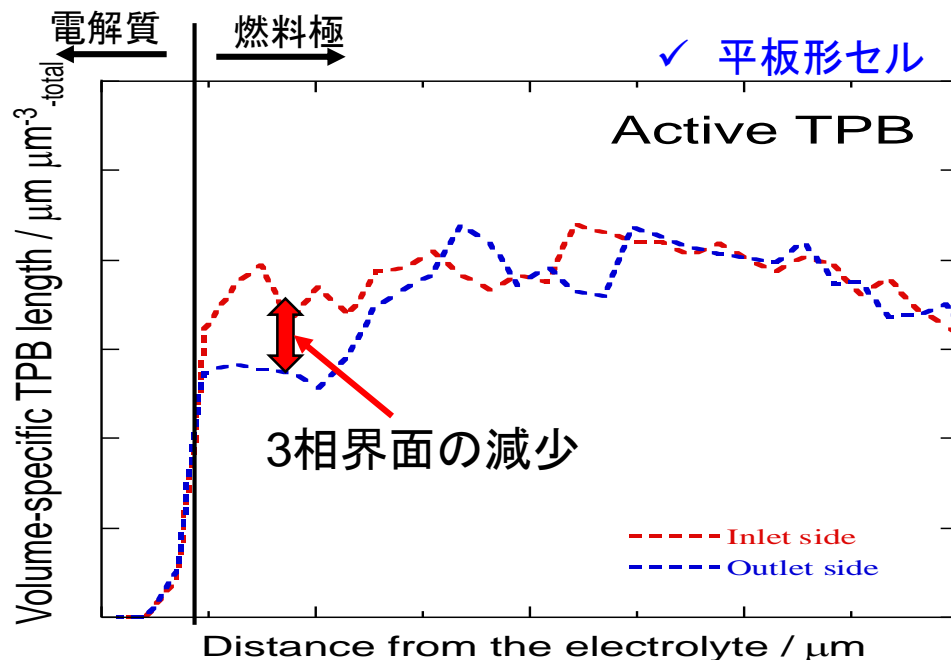
-179 MPa



## 3-1. スタック耐久性評価：ポスト解体分析・劣化機構解明（中温平板形）

- 高燃料利用率・高負荷運転の電池性能は耐久性健全
- 3次元構造解析から、燃料極中の3相界面長の減少、Ni孤立層の増大を観測。セルスタック性能評価で現出していない劣化要因・メカニズムを発見。今後さらに機構解明を進める

過酷試験に供したセルスタック試験体の燃料極：FIB-SEMによる3次元構造解析を行い、三相界面近傍のパラメータを収集し定量解析を実施。



中温平板形セルスタック  
概念図



- ✓ 燃料ガス出口側の電極／電解質界面近傍において、Ni体積の減少およびNi孤立相の増加により活性な三相界面長さが減少。
- ✓ 可能性：不純物の影響によるNiの拡散、移動促進

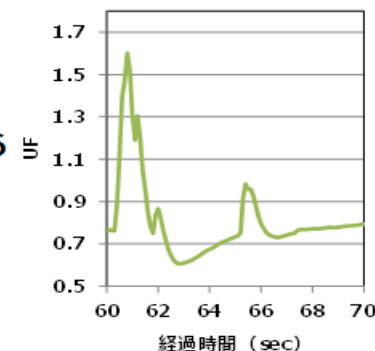
# 3-1. スタック耐久性評価： 高効率システム用スタック過酷試験（産総研・大阪ガス）

- 高効率システムを構築するための基礎データの提供：燃料変動の影響を評価
- 高出力変動時に適用できるかのシステムの検討：5分以内の変動は対応可能、10秒以内の変動も熱的なストレスに耐えられれば対応可能

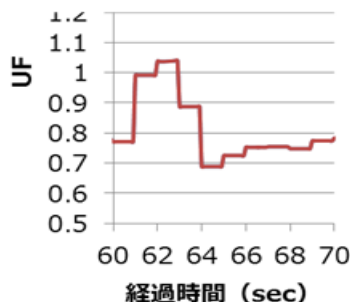
## 燃料変動の影響

ミニ突沸が起こると、瞬時に燃料利用率100%を超えるが、セルへのダメージは小さい

瞬間流量と電流から単純にUF計算

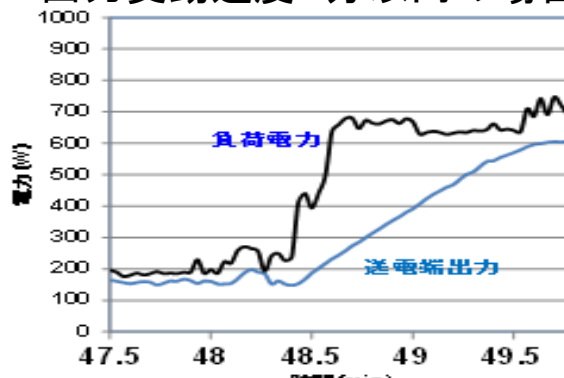


セル燃料出口の組成を計算し、UF相当を求めた

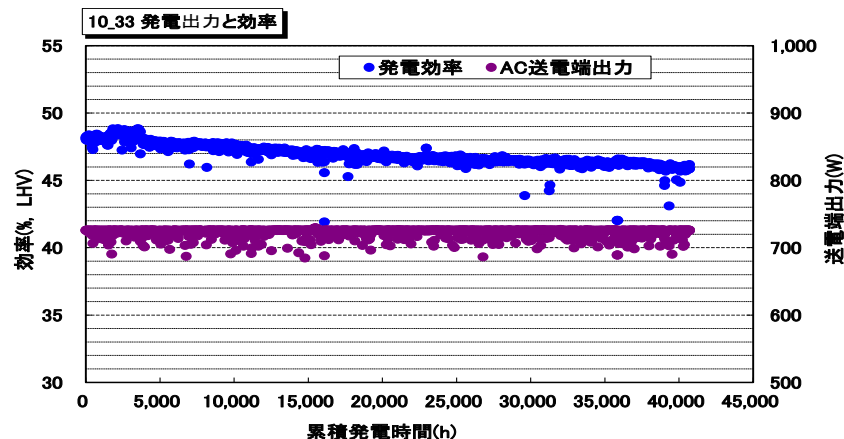


## 高出力変動への対応

出力変動速度5分以内の場合

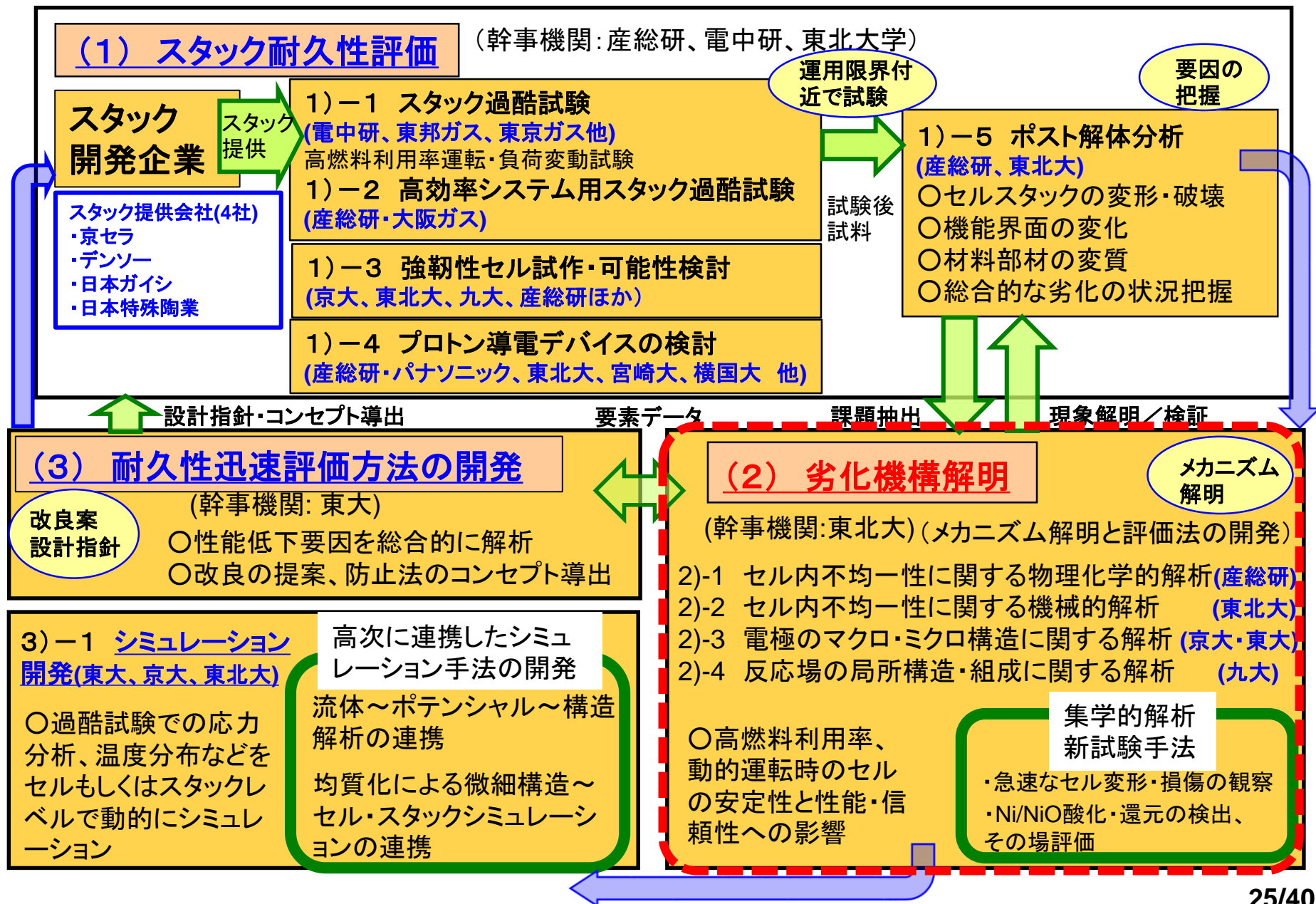


5分以内の変動対応であれば、0.7kW程度のシステムでは対応可能





## 3-2. 成果：劣化機構解明



# 3-2. 劣化機構解明：基盤機関の先進的取り組み

高効率・強靱化  
スタックへのコンセプト

高燃料率下での先進解析技術：迅速劣化評価、改良フィードバック

過酷試験 スタックレベル

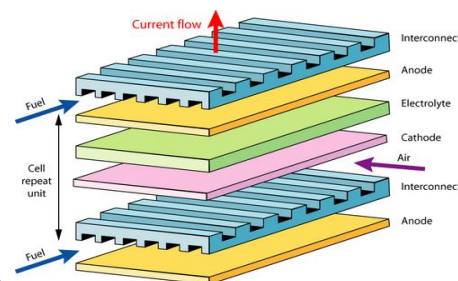
セルレベル

ミクロンレベル

ナノレベル

電中研、スタックメーカー

ホットモジュールで  
効率LHV60%以上  
局所的な燃料利用率80%以上

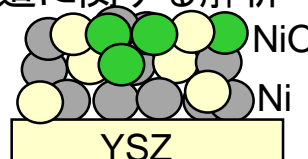


項目2)-1, 2)-2  
セル内不均一性  
に関する解析



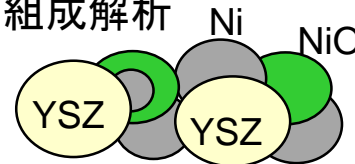
セル内での燃料・空気出入口  
電流・温度分布とそれに伴う  
物理化学的、機械的影響

項目2)-3  
電極のマクロ・ミクロ  
構造に関する解析



・電極の微構造と電池性能  
との相関明確化  
・電極微構造設計への指針

項目2)-4  
反応場の局所構造・  
組成解析



・過酷試験条件下の電極  
反応場の局所構造・組成  
の変化  
・STEMの評価技術高度化

(ポスト解体分析：  
産総研、東北大)

実セルスタックの解  
体分析で変化要因  
を抽出

SEM/EDS  
SIMS  
変形  
変化要因抽出

(物理化学的な解析：産総研)

・過酷試験セルの微構造、不純物分析、  
・セル内の温度分布、電流密度分布に起因  
する劣化現象解明(燃料極レドックス、高水  
蒸気分圧下の燃料極性能変化)

SIMSほか

(機械的な解析：東北大)

・高燃料利用率・出力変動運転時の挙動  
・セル内不均一性発生の検出と評価(セル  
形状：レーザー変位計、温度分布、アコース  
ティックエミッション)  
・新評価法：テラヘルツ波  
内部損傷検出、電流分布他

変形、AE

(電極のマクロ・ミクロ構造に  
関する解析：京大・東大)

過酷試験セルのFIB-SEM3次元  
解析：単セル等で高燃料利用率  
運転環境模擬試験：微構造変化  
に関するデータベースを構築  
ニッケルパターン電極による過  
酷試験でNiの移動挙動解明

FIB-SEM  
3D再構築

(反応場の局所構造・組成に  
関する解析：九大)

・過酷試験セルのSTEM分析  
・高分解能STEM/EDS/EELS  
、TEM等で電極反応場の局所  
構造組成の分析

STEM  
微構造観察

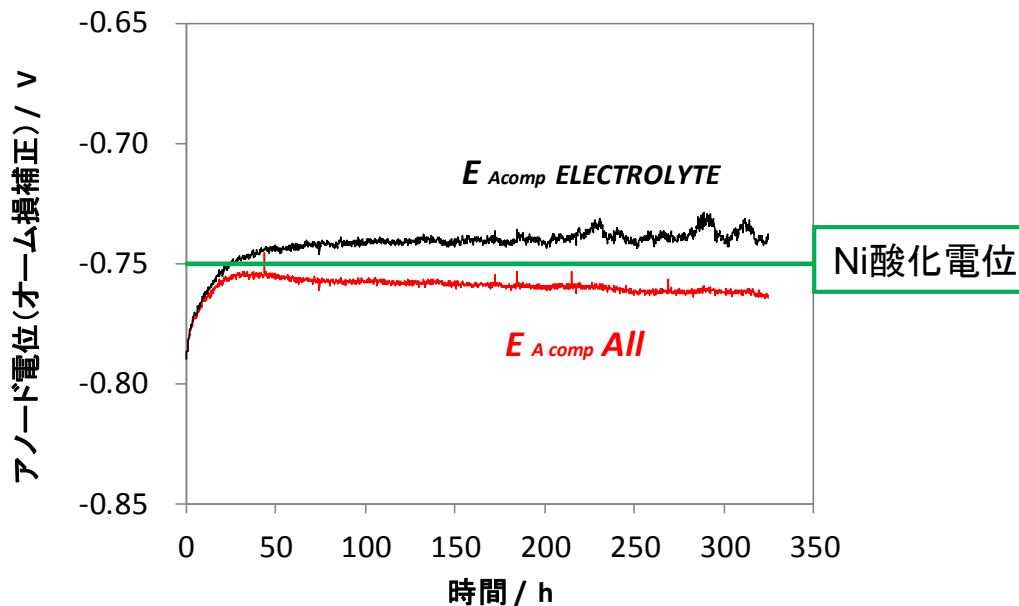
企業セル本格分析の課題の先取り：  
ボタンセルでI-V-Uf曲面の作成、微構造分析  
→課題抽出、メカニズム解明

## 3-2. 劣化機構解明

### 2)-4 反応場の局所構造・組成に関する解析(九州大学)

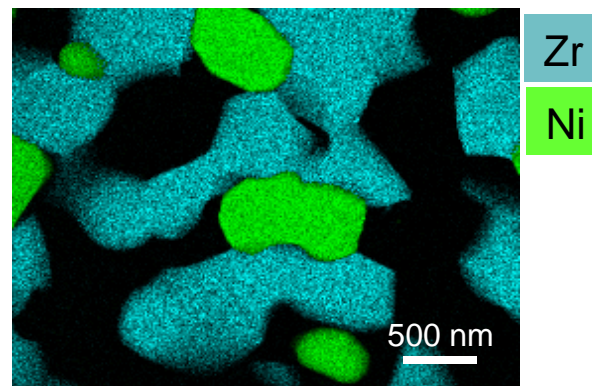
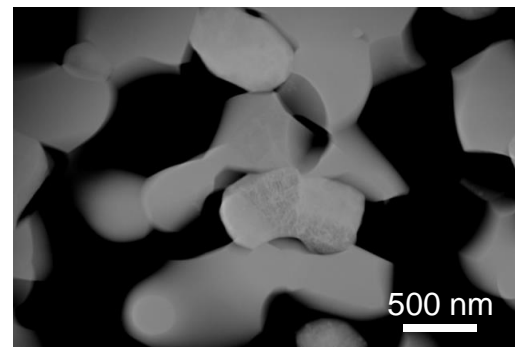
- 電解質支持型ボタンセルで高燃料利用率運転においてアノードの過酷条件を模擬
- 燃料極内Niパス切断により発生するオーム損でNiを酸化させる方向に作用、耐久性向上にはNi粒子のつながりを強固に維持する必要を解明

セル温度: 700°C  
 ガス条件:  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 5/95/100$  [mL/min]  
 作動条件:  $0.220 \text{ A cm}^{-2}$  (一定), セル電圧 0.4 V (初期値)



高燃料利用率運転における過酷条件を模擬し  
 アノード電位をNi酸化電位近傍に設定したセル試験

Ni粒子の孤立: NiO生成と電子パスの切断を観測



電極反応場近傍のSTEM-EDS分析  
 (比較用、室温加湿水素、OCV保持後)

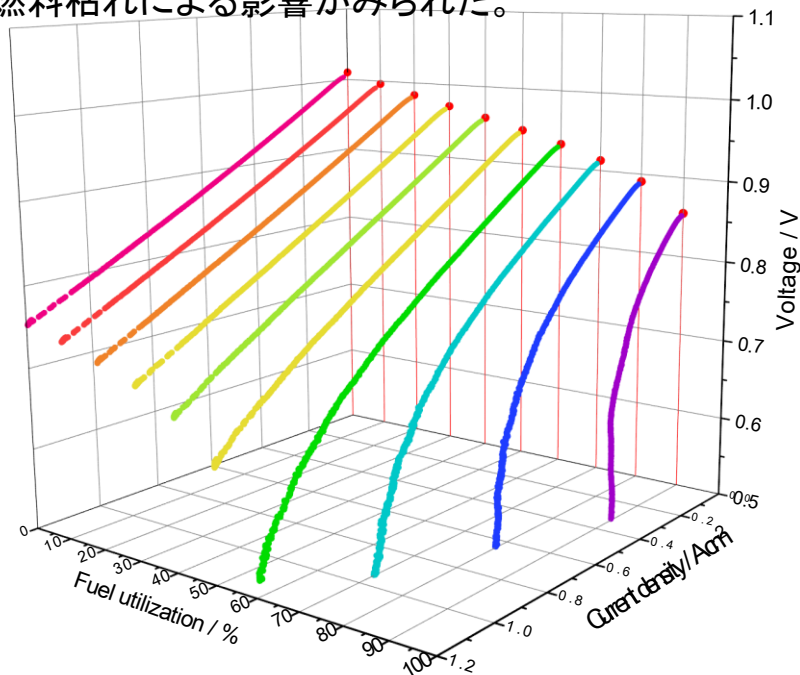
## 3-2. 劣化機構解明

### 2)-3 電極のマクロ・ミクロ構造に関する解析（京都大学・東京大学）

- ボタンセルで局所的な高燃料利用率を再現：電極特性評価で燃料枯れ確認
- 実スタックで起こる  $U_f$ - $T$ - $I$ - $V$  のパラメータを微分的に解析し、総合理解へ

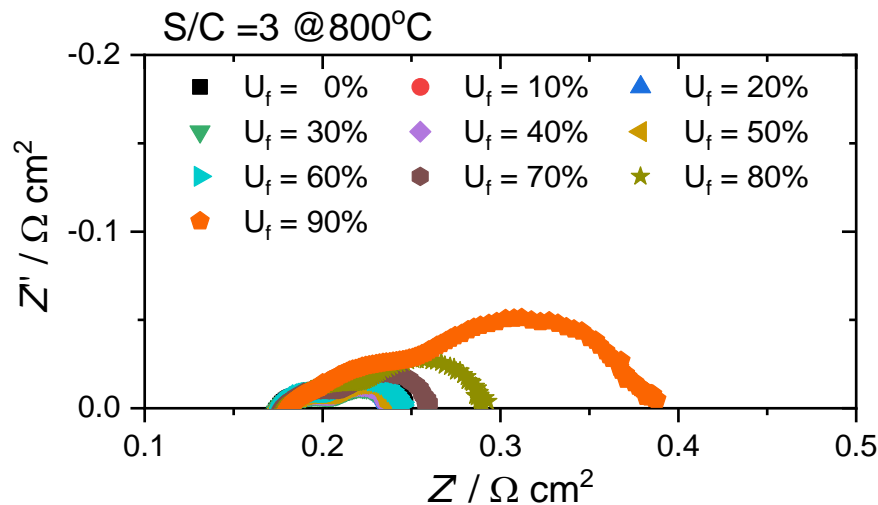
✓ 単セル(Ni-YSZ|YSZ|GDC|LSC)を用いた高燃料利用率環境模擬発電試験

- ✓ すべての  $U_f$  条件においてOCVは理論値と同等の値
- ✓  $U_f = 50\%$  よりも上の領域で、 $I$ - $V$  曲線の形状が変化し、燃料枯れによる影響がみられた。



800 °Cにおける単セルの電流－電圧特性( $U_f = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ )。燃料ガス：メタン水蒸気改質ガス(S/C=3の条件)、空気極ガス： $O_2$ 。

- ✓  $U_f$  の上昇に伴って低周波数側の円弧が大きくなり、燃料枯れによる拡散の影響が顕著に表れた。



右図測定時に同時に取得した開回路状態における単セルのインピーダンススペクトル。



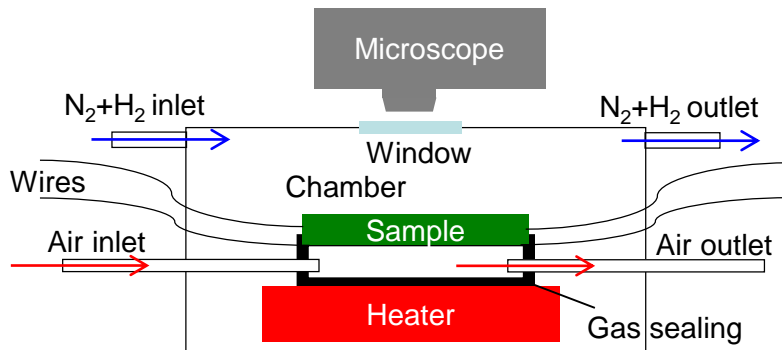
## 3-2. 劣化機構解明

### 2)-3 電極のマクロ・ミクロ構造に関する解析（京都大学・東京大学）

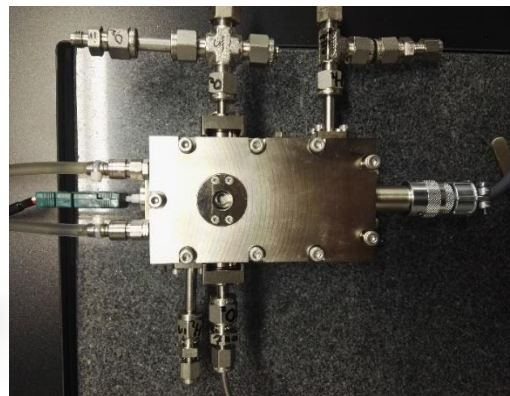
- Niパターン電極を用いて分極下の三相界面のin-operando観察に成功
- 雰囲気、電流密度によってNi濡れ性、三相界面の移動量変化を評価

- レーザー顕微鏡で観察可能な2次元Niパターン電極採用
- 高温チャンバー（約850℃）内で発電中のNi変化を実運転下観察

#### In-operando(実運転条件下)観察実験



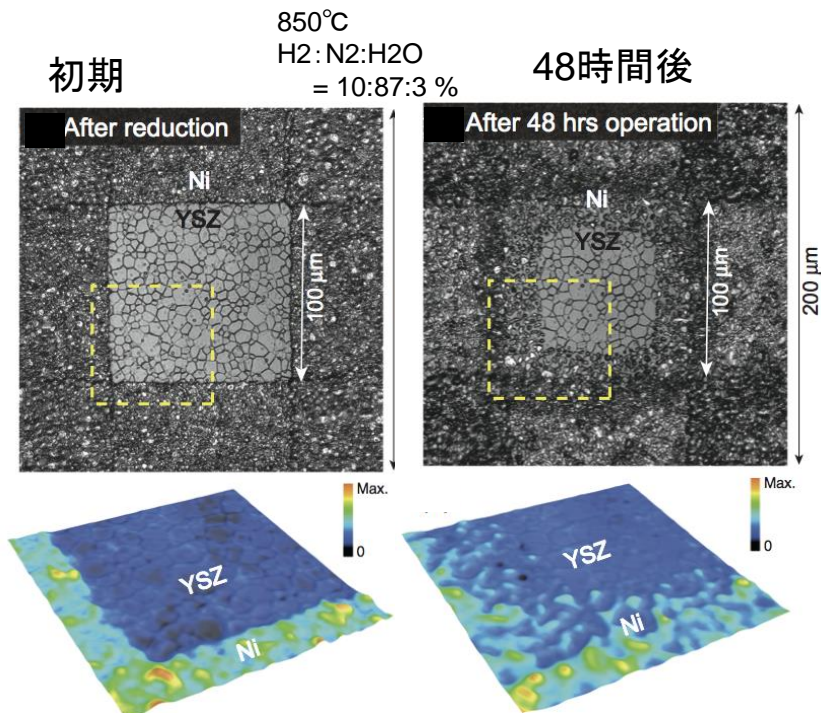
レーザー顕微鏡  
VK-X1000, KEYENCE



高温チャンバー

#### Niパターン電極の観測結果

- 開回路状態では、Ni移動せず
- 分極状態では、NiがYSZ基板上を48時間で数10μmの距離を移動
- 分極条件下のNi濡れ性をモデル化予定

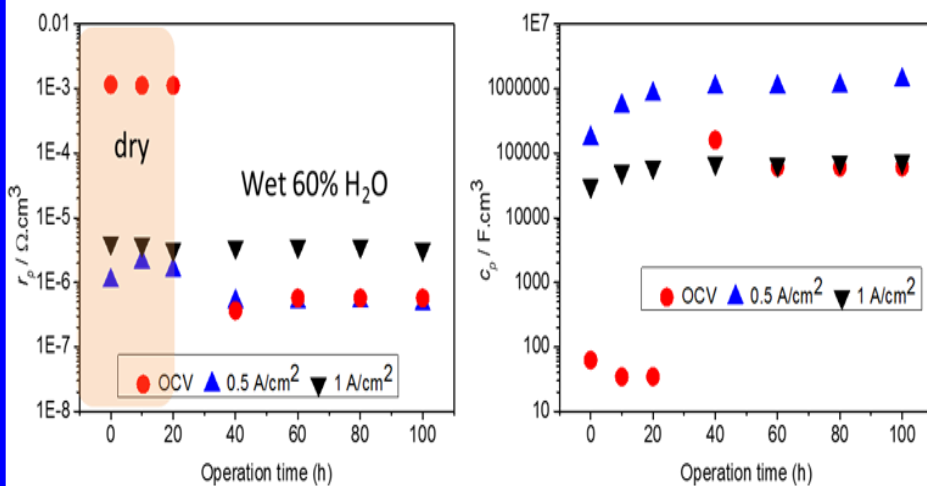


## 3-2. 劣化機構解明

### 2)-1 セル内不均一性に関する物理化学的解析(産総研)

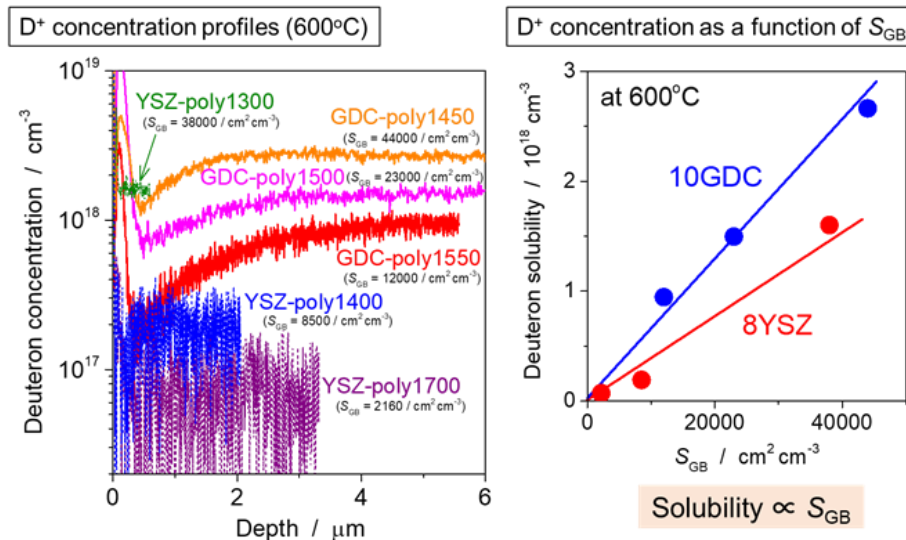
- 高水蒸気で燃料極反応抵抗減、容量成分増大、Niの凝集促進: Ni/YSZ界面変化
- 高水蒸気雰囲気での電解質材料中へのプロトン溶解量の評価: 粒界による溶解を解明

#### 高水蒸気雰囲気でのセル性能変化



高加湿(60%)雰囲気下で性能の大きな低下なし。  
乾燥水素から加湿水素に燃料を切り替えることで  
・OCV下、燃料極側の反応抵抗( $r_p$ )が大きく減少  
する一方、容量成分( $c_p$ )が4桁程度増加  
・発電時は $r_p, c_p$ ともにほぼ変化しない。

#### 電解質材料へのプロトン溶解評価



電解質中へのプロトン溶解量評価、粒界への溶解量評価から、プロトン透過による影響を定量的に

高水蒸気分圧運転時のNi/YSZ界面での凝集、接触、濡れ性などの影響を解明

## 3-2. 劣化機構解明

### 2)-2 セル内不均一性に関する機械的解析(東北大)

● 高効率運転時の変形、応力解析、非破壊検査法などの開発に成功：簡素検査への基礎データ

#### セル・スタックの動的挙動の解析

～運転時変形等その場測定手法を確立～

#### 動作時セル変形解析



#### 試験後残留応力測定

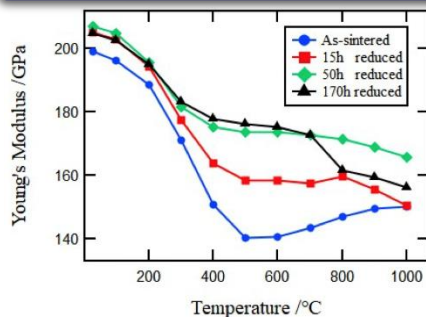


歪みゲージによる検証

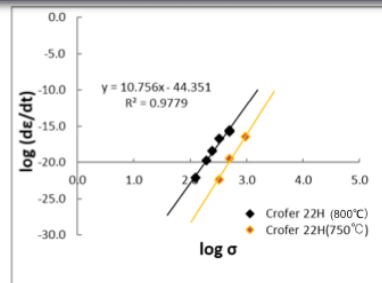
スタック開発各社との共同研究により各種セルに適用

#### 基礎データの拡充

#### Ni固溶YSZのヤング率



#### 合金の長時間クリープ



Ni還元析出に伴う正方晶化で中温域の特性が変化

代表的な合金材料について長期測定・定式化

#### セル・スタック評価法の開発

～製造時ならびに運転後の迅速測定手法の開発と検証～  
将来寿命予測へのフィードバックを目指して

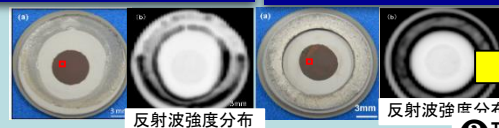
#### テラヘルツ波を利用した非破壊検査の適用法開発

① THzの反射波測定を実施。

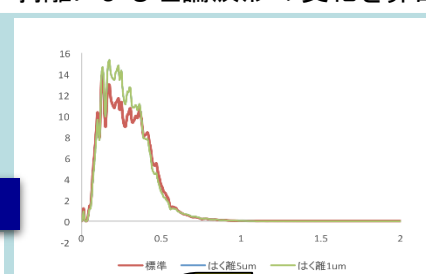


性能維持セル

性能低下セル



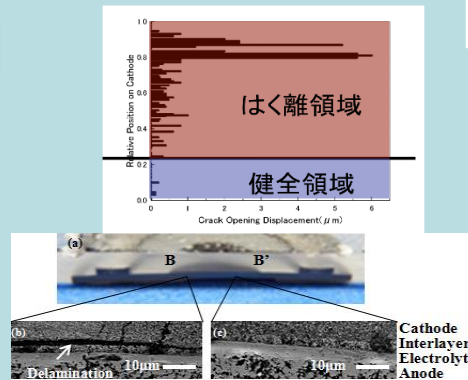
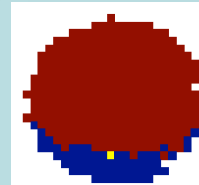
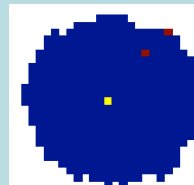
② 剥離による理論波形の変化を算出。



③ 理論波形が大きく異なる周波数領域を中心に階層型クラスタリング

性能維持セル  
(はく離なし)

性能低下セル  
(はく離あり)



SEMIによる断面観察とTHz&機械学習による可視化結果が一致

■ : LSCFが中間層と固着。  
■ : LSCFが中間層からはく離。



# 3-3. シミュレーション技術の開発

## (1) スタック耐久性評価

(幹事機関: 産総研、電中研、東北大学)

スタック  
開発企業

スタック  
提供

スタック提供会社(4社)

- ・京セラ
- ・デンソー
- ・日本ガイシ
- ・日本特殊陶業

1)-1 スタック過酷試験

(電中研、東邦ガス、東京ガス他)

高燃料利用率運転・負荷変動試験

1)-2 高効率システム用スタック過酷試験

(産総研・大阪ガス)

1)-3 強靱性セル試作・可能性検討

(京大、東北大、九大、産総研ほか)

1)-4 プロトン導電デバイスの検討

(産総研・パナソニック、東北大、宮崎大、横国大 他)

運用限界付  
近で試験

要因の  
把握

1)-5 ポスト解体分析

(産総研、東北大)

- セルスタックの変形・破壊
- 機能界面の変化
- 材料部材の変質
- 総合的な劣化の状況把握

試験後  
試料

設計指針・コンセプト導出

要素データ

課題抽出

現象説明／検証

## (3) 耐久性迅速評価方法の開発

(幹事機関: 東大)

改良案  
設計指針

- 性能低下要因を総合的に解析
- 改良の提案、防止法のコンセプト導出

### 3)-1 シミュレーション 開発(東大、京大、東北大)

- 過酷試験での応力分析、温度分布などをセルもしくはスタックレベルで動的にシミュレーション

高次に連携したシミュレーション手法の開発

流体～ポテンシャル～構造解析の連携

均質化による微細構造～セル・スタックシミュレーションの連携

## (2) 劣化機構解明

(幹事機関: 東北大) (メカニズム解明と評価法の開発)

メカニズム  
解明

- 2)-1 セル内不均一性に関する物理化学的解析(産総研)
- 2)-2 セル内不均一性に関する機械的解析(東北大)
- 2)-3 電極のマクロ・ミクロ構造に関する解析(京大・東大)
- 2)-4 反応場の局所構造・組成に関する解析(九大)

- 高燃料利用率、動的運転時のセルの安定性と性能・信頼性への影響

集学的解析  
新試験手法

- ・急速なセル変形・損傷の観察
- ・Ni/NiO酸化・還元を検出、その場評価

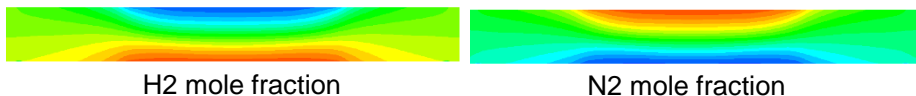
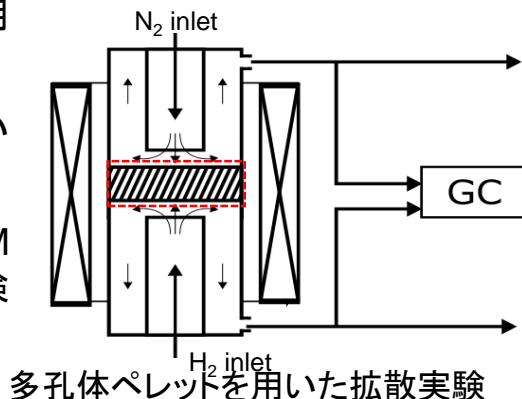


# 3-3. シミュレーション技術の開発 (京都大学、東京大学)

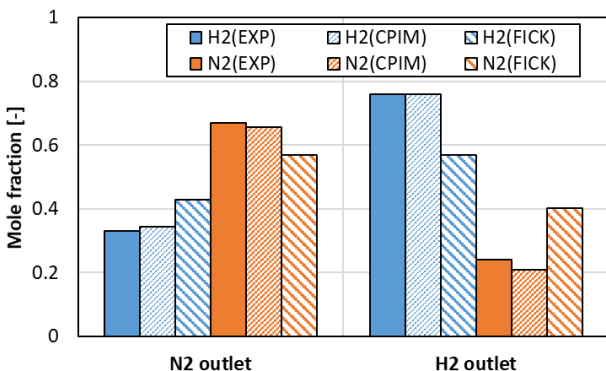
- 電極多孔体の気体拡散抵抗の評価とFLUENTへの気体拡散モデルの実装に成功
- 高性能電極を目指し、随伴解析による電極・電解質界面の最適化モデル形成

## 電極多孔体中の高Kn気体拡散モデル評価

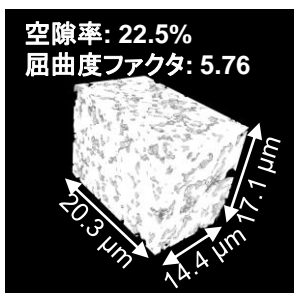
- ・高クヌッセン数に適用可能なモデル検証
- ・多孔体ペレットを用いた検証実験
- ・FLUENTへのCPIMモデル組込および検証



FLUENTを用いた予測



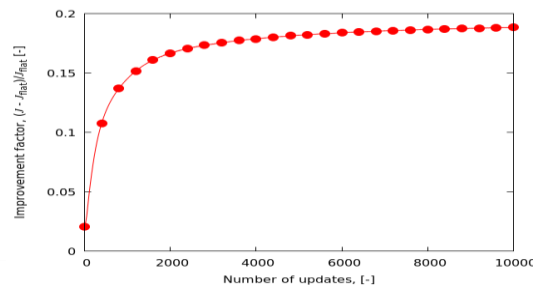
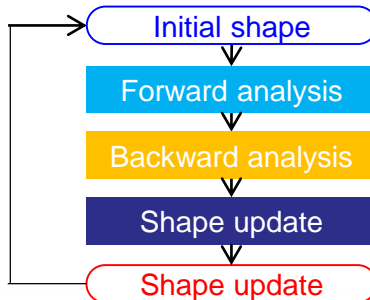
実験によるモデル検証



FIB-SEMによる  
構造パラメータ取得

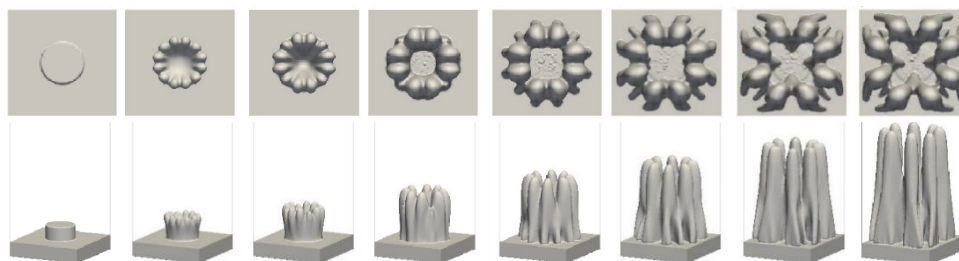
## 随伴解析による電極-電解質界面形状最適化

- ・電解質が電極内に入り込むことで、イオン伝導フィンとして機能し、有効イオン伝導率を向上
- ・随伴解析 (Lagrange 未定乗数法) により、電極-電解質界面形状を最適化
- ・界面位置を定義する Level set 関数が最適化パラメータ (超多自由度の最適化を実現)
- ・今後、多孔体電極構造の最適化へ展開予定



随伴解析最適化フロー

総反応電流の推移



最適化過程における電極-電解質界面形状の変化

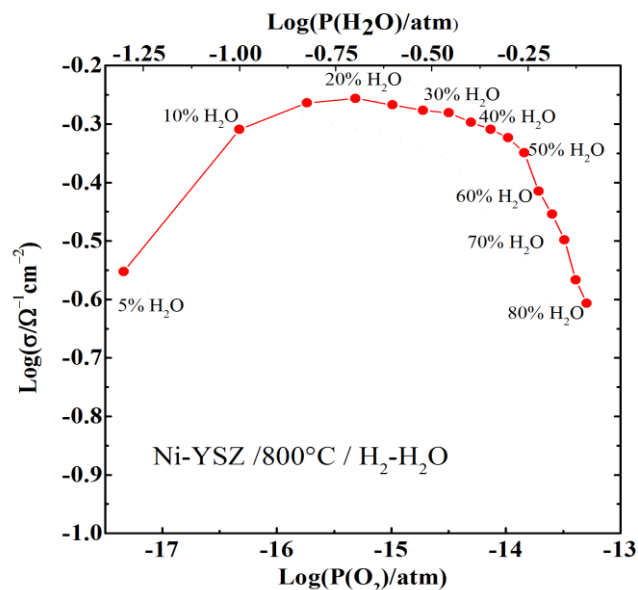
# 3-3. シミュレーション技術の開発 (京都大学、東京大学)

- 高燃料利用率下でのNi-YSZ燃料極の交換電流密度測定とモデルの精密度化に成功
- 非定常セルスタック解析により、より高精度なシミュレーション解析を可能に

## 1. Ni-YSZ燃料極における高Uf条件での交換電流密度モデルの構築

電解質支持型対称セルのEIS計測

- Ni-YSZ燃料極 Ni : YSZ = 50 : 50 vol%
- 加湿水素  $H_2 : H_2O = (100-x) : x$   
( $x=5\sim80$ )
- 温度 800°C
- 等価回路フィッティングにより界面伝導度を推定



等価界面伝導率が  
加湿率20%程度で  
最大

→ モデルへの  
反映

図 800°CにおけるNi-YSZ燃料極界面伝導率  
対称セル, 加湿水素(加湿率 5~80%)

## 2. 擬3次元非定常セル・スタック解析 1次元電極解析モデルの非定常化

電子・イオン

$$c_{dl} \frac{\partial}{\partial t} (\phi_{el} - \phi_{io}) - \nabla \cdot (\sigma_{el}^{eff} \nabla \phi_{el}) = -i_{ct}$$

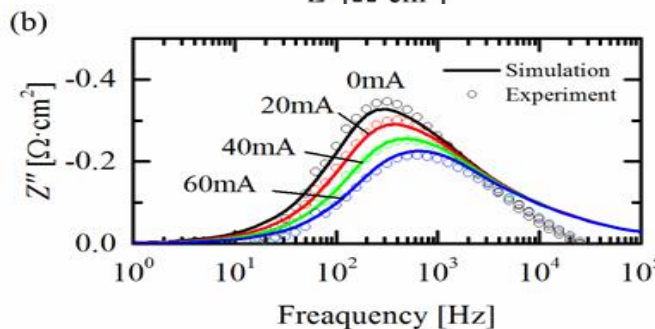
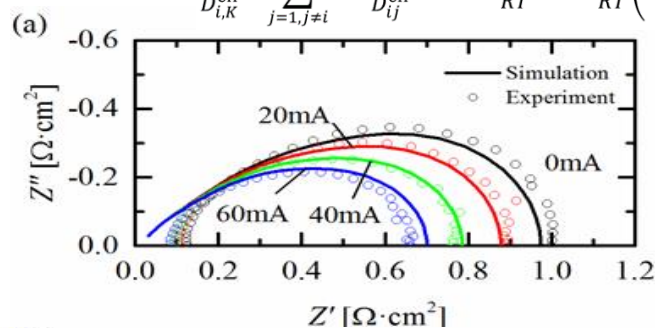
$$-c_{dl} \frac{\partial}{\partial t} (\phi_{el} - \phi_{io}) - \nabla \cdot (\sigma_{io}^{eff} \nabla \phi_{io}) = i_{ct}$$

仮定: 電気二重層容量はNi-YSZ  
接触面積密度に比例

ガス種

$$\frac{V_{pore}}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = \dot{s}_i$$

$$\frac{N_i}{D_{i,K}^{eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{X_j N_i - X_i N_j}{D_{ij}^{eff}} = -\frac{P_t}{RT} \nabla X_i - \frac{X_i}{RT} \left( 1 + \frac{K P_t}{\mu D_{i,K}^{eff}} \right) \nabla P_t$$



OCV条件でキャ  
リブレーション後,  
発電状態のイン  
ピーダンスを周  
波数特性も含め  
て再現.

図 数値予測したインピーダンスと実験値との比較

# 3-3. シミュレーション技術の開発 (東北大学)

- 非定常解析をおこなうシミュレーションツールを汎用化することに成功
- 酸素ポテンシャルや流体解析との連携が可能に

シミュレーションツールの汎用化 ～ 汎用流体・構造解析ソフト (ANSYS Workbench) と連携する **酸素ポテンシャルシミュレータ** への拡張～

## SIMUDELの特徴

## 混合導電性・酸素不定比性を考慮した非定常解析

$$\begin{aligned} \text{酸素イオン: } & -\frac{c}{2F}(\dot{\eta}_{O_2} - 2\dot{\eta}_e) = -\nabla \cdot \left( \frac{\sigma_{O_2}}{2F} \nabla \eta_{O_2} \right) + j_{O_2} \\ \text{電子: } & -\frac{c}{2F}(2\dot{\eta}_e - \dot{\eta}_{O_2}) = -\nabla \cdot \left( \frac{\sigma_e}{2F} \nabla 2\eta_e \right) + j_e \end{aligned}$$

3相界面で湧き出し  
局所平衡の式:  
( $\mu_o = \eta_{O_2} - 2\eta_e$ )

- ① 任意形状メッシュに対応可能な解析プログラム
- ② 物性ライブラリ(温度・ポテンシャル依存)読み込み機能
- ③ AbaqusCAE, MENTAT, ANSYSのインターフェースとの連携
- ④ 変形シミュレーションのカスタマイズ

材料ライブラリを用いた物性値の呼び出し

温度、酸素分圧を独立変数としたチャート

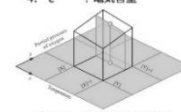
Log(酸素分圧 [atm])		温度 (°C)	
-50	-49	-48	...
0	$\delta_{L,1}$	$\delta_{L,2}$	...
1	$\delta_{L,1}$	$\delta_{L,2}$	...
2	$\delta_{L,1}$	$\delta_{L,2}$	...
...	...	...	...
998	$\delta_{H,1}$	$\delta_{H,2}$	...
999	$\delta_{H,1}$	$\delta_{H,2}$	...
1000	$\delta_{H,1}$	$\delta_{H,2}$	...

求める条件に近い値を使い、2変数の線形補完から物性値を算定。

物性値リストの読み込み機能  
算定した物性値の読み込み機能

新たな材料のポテンシャル分布を計算する際はこれらのリスト(CSVファイル)を用意する。  
例: srzro など。

1.  $\delta$  : 空孔濃度
2.  $\sigma_{O_2}$  : 酸化陽イオン導電率
3.  $\sigma_e$  : 電子導電率
4.  $c$  : 電気容量

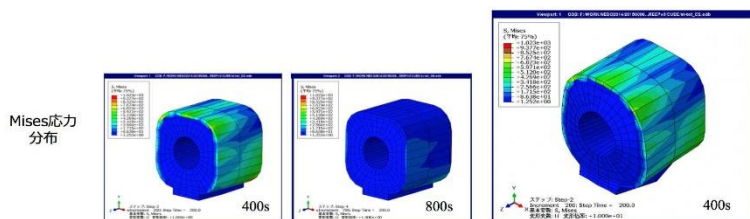
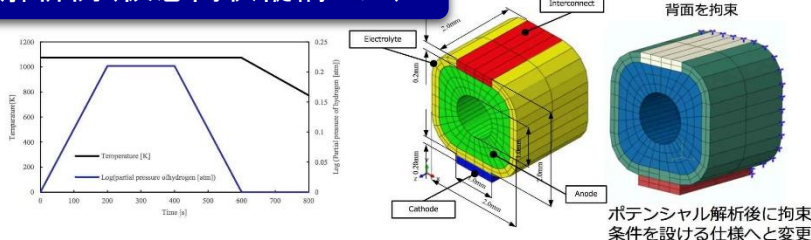


- ① 温度、酸素分圧が決まる。
- ② 周りを囲む4点を検索する。
- ③ 各点での物性値を参照する。
- ④ 線形補完して物性値を求める。

\* 交換電流密度、伝導電流密度は気相の空気に依存するためButler-Volmer関数を用い、材料ごとにパラメータを設定する。

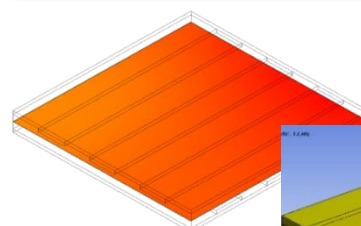
$$j_{O_2} = C_1 \exp(-C_2 / (RT)) \exp(-C_3 / (RT)) \exp(-C_4 / (RT)) \exp(-C_5 / (RT))$$

## 解析例(仮想筒状縦縞セル)



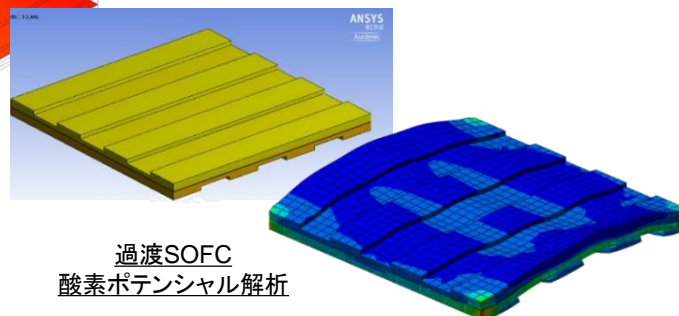
変形倍率10倍  
応力解析例

## ANSYS SOFCモジュールによる 流体解析との連携 (平板型セル)



過渡伝熱解析

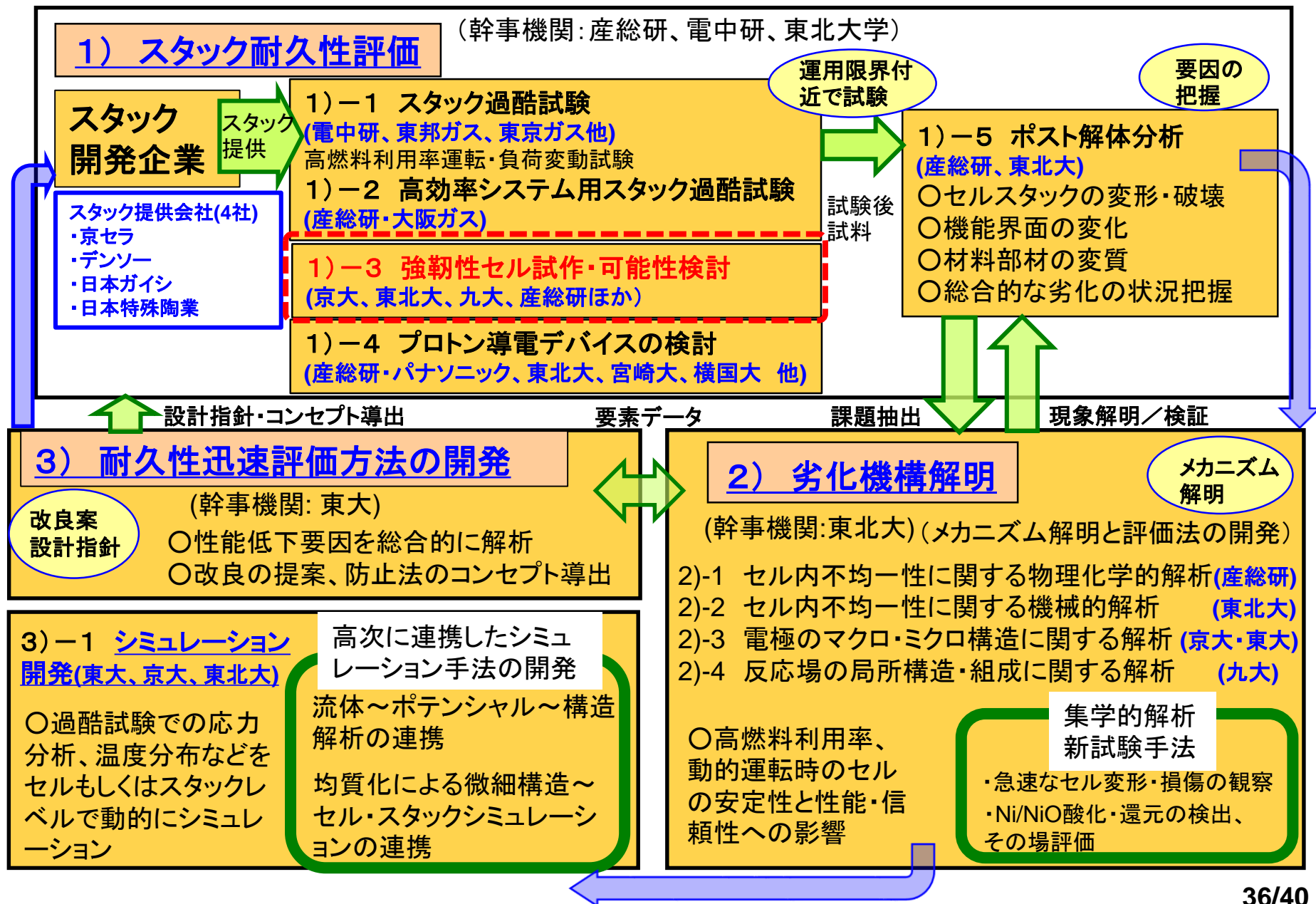
Fluentと連携して、燃料分布・温度分布の変化に対応した酸素ポテンシャル解析=>構造解析ツールを構築した。



過渡SOFC  
酸素ポテンシャル解析

過渡応力・構造解析

## 3-4. 強靱性セルの試作と可能性検討





# 3-4. 強靱性セルの可能性検討 (産総研、九大、東北大、京大)

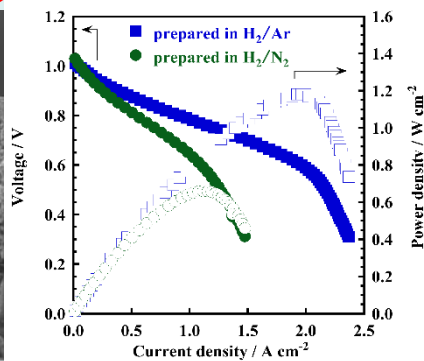
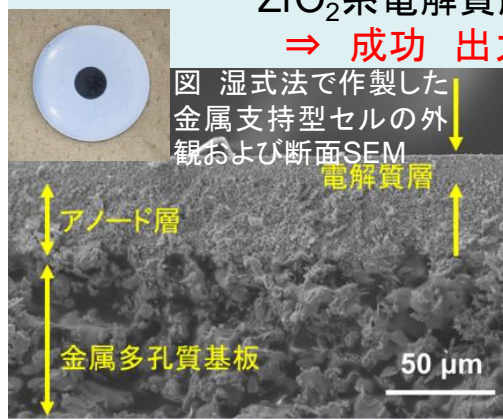
●ボタンセルサイズの金属支持型セル試作に成功: 安定性、耐久性などを今後検討

## ➤強靱性セルの構成材料・製造プロセスの検討及び試作(産総研・九州大)

✓フェライト系ステンレス多孔質基板上への湿式および乾式成膜法を用いた、金属支持型セルの開発を実施

ZrO<sub>2</sub>系電解質膜 湿式成膜法

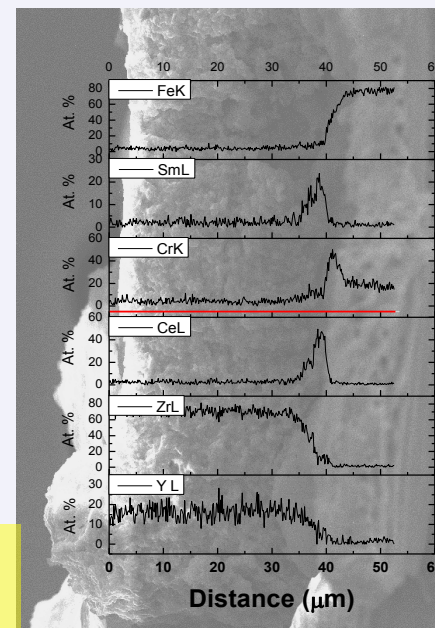
⇒ 成功 出力 1.2 W cm<sup>-2</sup> @ 750°C



✓金属基板へのYSZ薄膜の作成のための反応抑止層について検討

Sm添加CeO<sub>2</sub>は比較的優れた反応抑止が可能

- FeおよびCrの拡散を完全に抑止.
- Ce自身の拡散も無し
- YおよびZrのSm添加CeO<sub>2</sub>層内への拡散を確認したが、顕著ではない

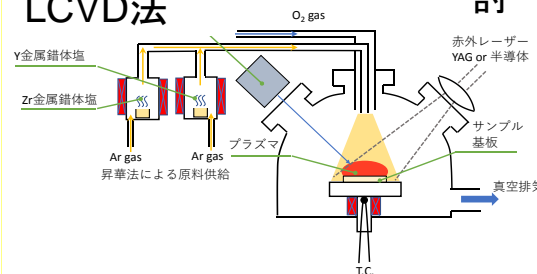


YSZ/SDC/SUS430  
(1250°C Ar-H<sub>2</sub>, 6h)

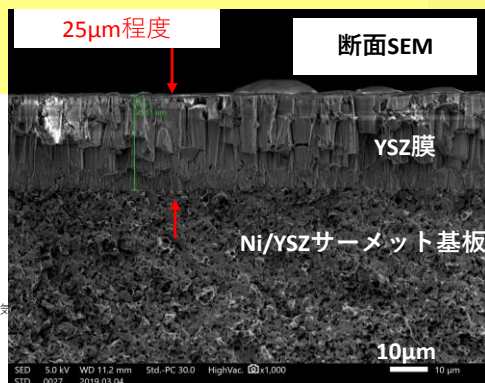
✓Ni/YSZ基板上へのCVD法による電解質薄膜作製法の検討

LCVD法

討



1000°C未満の低温で大面積に高速成膜可能



有機物錯体塩を原料に用いたLCVD法により、YSZ緻密膜の低温での高速成膜に成功 (約 1 μm/min).

図 堆積したYSZ薄膜の断面図

# 3-4. 強靱性セルの可能性検討 (産総研、九大、東北大、京大)

●新規電解質成膜法への挑戦、金属基板の最適化などを検討中

▶強靱性セルの構成材料・製造プロセスの検討及び試作(東北大・京大)

- ✓ 多孔質金属基材の上への溶射によってアノード、電解質、カソード各層を順次形成する方法を検討

溶射法によって作製したセルの初期特性

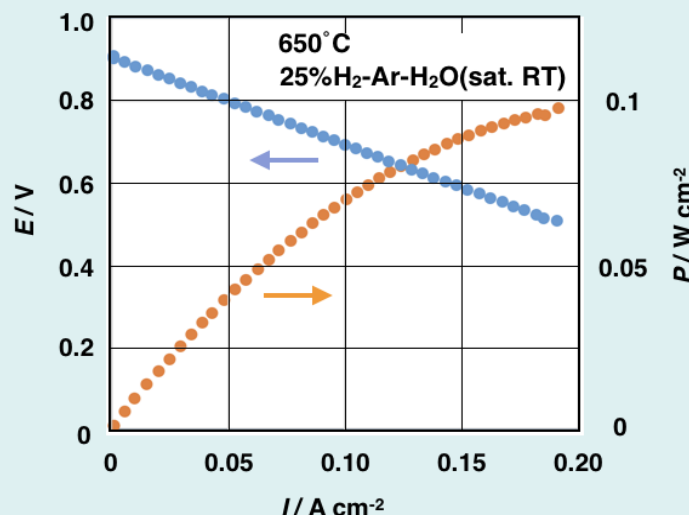
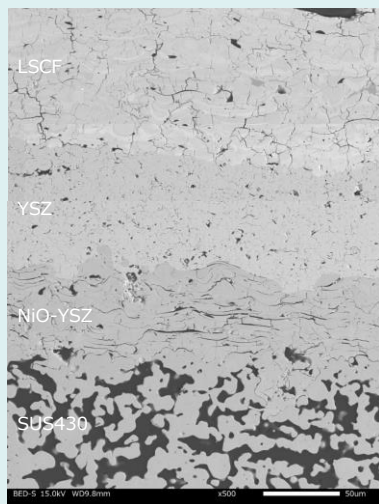
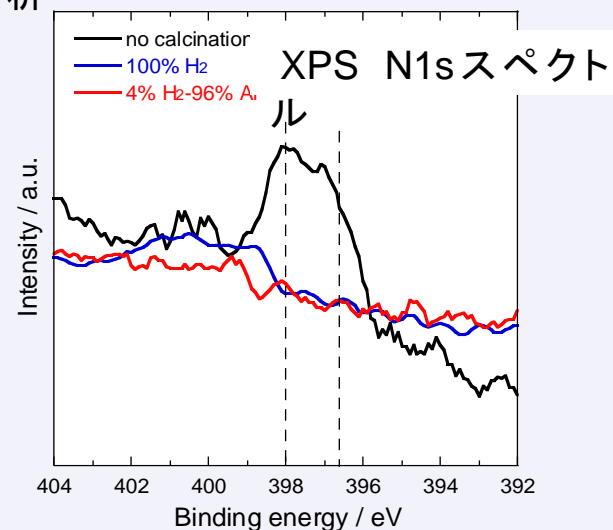


図 大気圧プラズマ溶射によって多孔質SUS430基板上に作製した単セル

電圧ロスの主な要因は電解質のオーム損によると考えられる。

⇒ 微細構造の改善によってさらなる性能向上が期待される。

- ✓ SUS430相当多孔質支持体の表面分析



多孔質金属支持体作製時、H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス雰囲気下で熱処理  
⇒ 窒化クロムや窒化鉄が生成。

水素雰囲気下での再加熱処理により、窒素成分は消失したが、金属表面にCr成分が濃集。⇒ セル作製過程の焼成雰囲気や温度などの因子が影響

## 4. まとめ

### 1. スタック耐久性評価:

- ・過酷試験として、高効率・強靱化運転(燃料利用率80%、燃料利用率負荷変動 $\pm 15\%$ )を各スタックに対しておこない、通常長期運転での電池性能と比較
- ・数千時間までの過酷試験を実施、一部のセルスタックで、通常効率運転と比較して顕著な性能劣化は観測されず、高効率・強靱性あり

### 2. 劣化機構解明:

- ・高効率運転後のセルスタック微構造観察: NiO生成による粗粒化やNi移動あり、電池性能試験には現れない劣化が進行
- ・高燃料利用率下での燃料極微構造、性能解析、変形・応力解析などをおこない、特有の現象を解明、実セルスタックの劣化要因解明に寄与

### 3. 耐久性迅速評価方法の開発:

- ・高燃料利用率下での電極反応シミュレーションに成功
- ・非定常解析シミュレーションツールの汎用化をおこない、過渡状態での様々な現象解明に成功

### 4. 強靱性セルの試作と可能性検討:

強靱で適用性拡大が期待される金属支持型セルの開発を推進

# SOFC技術の更なる進展へ

2017年度までの迅速評価方法を適用：  
長期耐久劣化挙動と異なる点を抽出、高効率化へ

1. セルスタック開発企業：  
高効率・強靱化へのコンセプト提案

2. 電中研：  
過酷試験（高Uf、高負荷変動試験）を通じて、SOFCセルスタックの限界運転を評価

3. 大学・産総研：  
1) 高効率運転時の課題を抽出  
2) 企業セルの解体分析  
・セルスタックの高燃料利用率、  
高負荷変動運転時の課題解明  
・これまでの評価・解析法の高度化

調査研究：再エネ大量導入時のSOFCの価値  
(需給市場での価値ある運転方法と技術課題へのフィードバック)

高効率・強靱化への方策

高Uf、高変動時運転課題

高Uf、高変動での  
新現象解明、  
新評価技術

高効率・強靱化セルスタック  
必要性能の整理

2020年2月まで

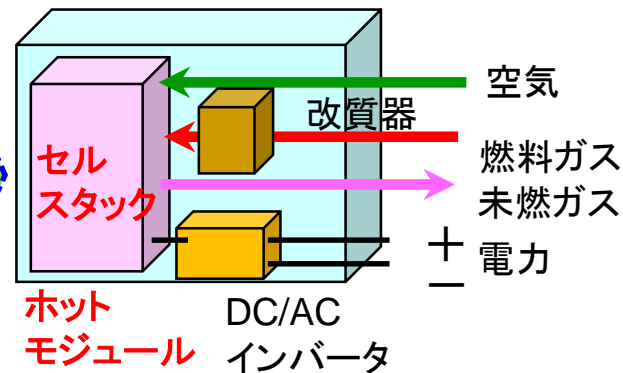
高効率セルスタック  
コンセプト創出：  
LHV65%以上  
負荷変動対応

コンセプト提案  
次世代・高効率SOFCセルスタックへ

2020年度以降の検討

技術開発・実証：  
・13万時間耐久  
・SOFCシステムで  
LHV65%以上  
・負荷変動対応 ほか

SOFCシステムの  
長寿命、高効率、強靱性へ



開発項目・課題：

- 1) 13万時間耐久
- 2) 超高効率、負荷変動、
- 3) 燃料多様化、リバーシブル

目標・成果の適用：  
業務用燃料電池の普及拡大