

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型 産学官連携研究開発事業/共通課題解決型基盤技術開発/ 固体酸化物形燃料電池強靱化技術の開発

鷺見 裕史（産業技術総合研究所）

国立大学法人京都大学

国立大学法人東北大学

国立大学法人九州大学

国立研究開発法人産業技術総合研究所

イムラジャパン株式会社

2022年7月28日

連絡先：
産業技術総合研究所
極限機能材料研究部門
h-sumi@aist.go.jp（鷺見）

1. 期間

開始：2020年9月

終了：2022年6月

2. 目標（2022年6月）

1)開回路電圧

イットリア安定化ジルコニア電解質を用いて理論起電力と同等（約1.1V）

2)出力密度・作動温度

出力密度 1.0W/cm²、作動温度 700～750℃

3)急速起動停止特性

熱容量低減セル・スタック設計手法、急速起動に対する健全性評価手法確立

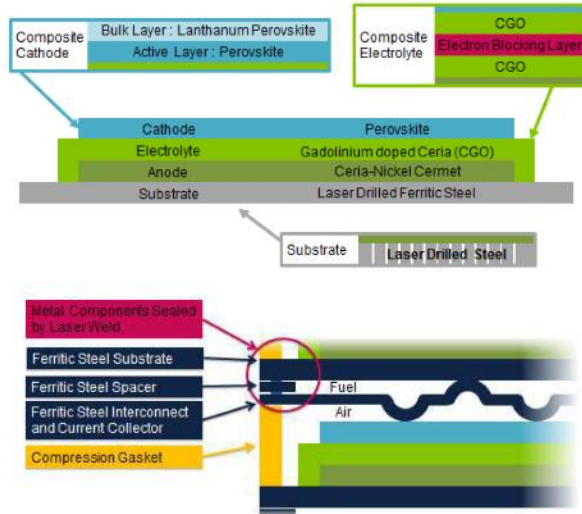
3.成果・進捗概要

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の起動時間の短縮化を実現するため、急速起動停止を含めた出力変動が容易な強靱性セルを開発した。具体的には、「開回路電圧改善」、「出力密度向上」、「低温作動化」、「急速起動停止特性向上」の各課題に取り組み、上記目標達成に向けた基礎的検討を行った。

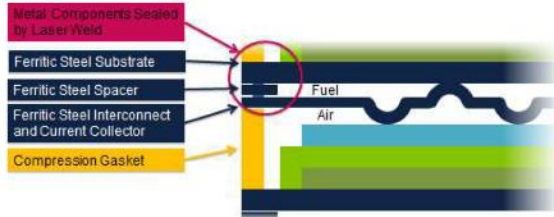
1. 事業の位置付け・必要性

Ceres Power

R. Leah et al., ECS Trans., **68(1)** (2015) 95.



a)

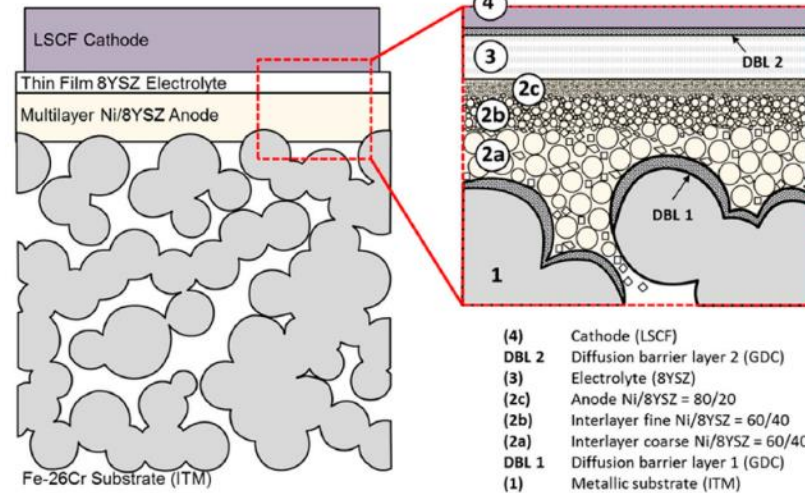


b)

レーザードリルで物理的に穴を開けた
フェライト系ステンレス基板 + 乾式成膜

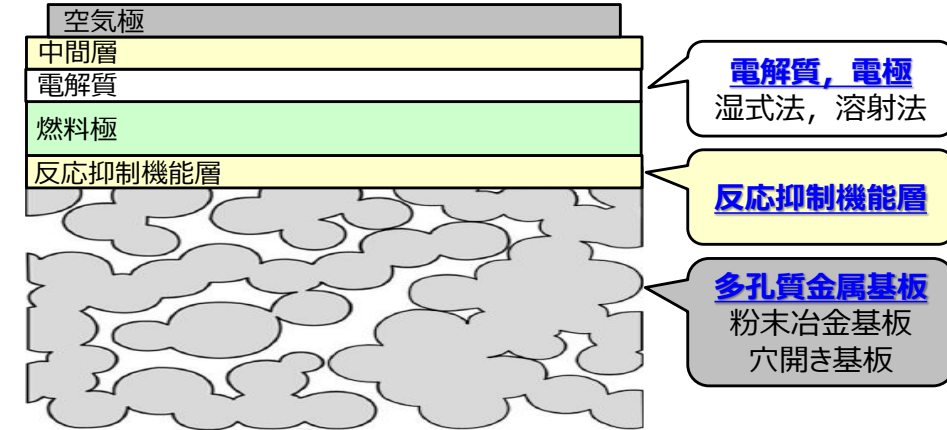
Plansee

V. A. Rojek et al., ECS Trans., **68(1)** (2015) 1297.



粉末冶金で焼結した多孔質金属基板
+ 乾式成膜

本事業



粉末冶金 or 穴開き基板
+ 湿式法, 溶射法



2. 研究開発マネジメントについて

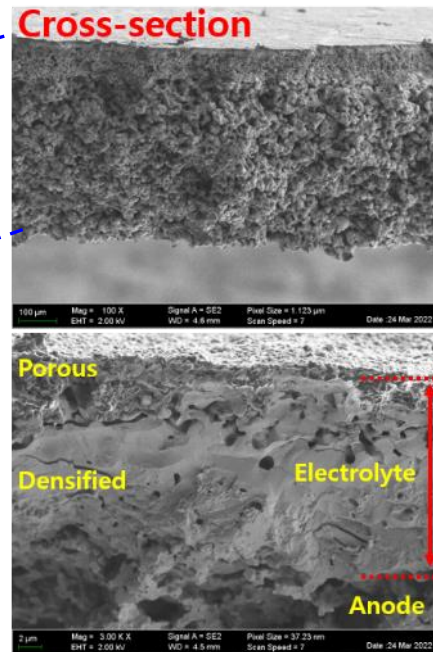
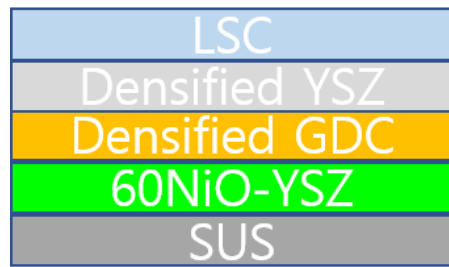
研究テーマ（実施機関）	詳細目標と目標設定の考え方	達成度
① 湿式法をベースとしたセル作製手法の検討 （京都大学）	大面積化への適用を視野に入れ、多孔質金属支持体上にテープキャスト法やスピコート法などの湿式法を適用してセルを作製する手法を検討する。なお、③と連携して開発を行う。	△
② 電極および各部材接合界面の微構造のデータベース構築および最適化の検討 （京都大学）	高温還元焼成プロセスが必要な湿式法で電極や各種界面で発現する現象・状態を正確に把握し解決策をセル作製プロセスへ還元するために、FIB-SEMなどの微構造解析技術を用いてこれらの把握にあたり、構造データベースの構築および最適化へのフィードバックを行う。また、電気化学特性と微構造の相関についても明らかにする。	○
③ 溶射法による電解質の緻密化の検討 （東北大学）	多孔質金属基板もしくは穴あけ加工を施した金属薄板上に、大気圧プラズマ溶射（APS）、サスペンションプラズマ溶射（SPS）、減圧プラズマ溶射（LPS）等の手法により、プロセス条件を振り、セルを試作する。	△→○
④ 溶射法による電極構造の最適化の検討 （東北大学）	溶射法によって作製された電極について電極反応インピーダンスの温度・分圧依存を詳細に解析し、電極反応場の詳細を明らかにし、溶射電極での性能発現の機構を解明すると共に、これにより電極のさらなる高性能化の指針を検討する。	○
⑤ 急速起動停止の検討 （東北大学）	各種の方法で試作された金属支持セルについて、運転時セル形状・温度・AE 等同時測定等の手法を適用し、その急速起動・停止時の機械的な信頼性を評価する。必要に応じてセル部材の機械的特性、物理化学的特性を測定し、急速起動停止時の信頼性に影響を及ぼす因子を抽出する。	○
⑥ 選択還元法によるNiFeアノード金属基板支持燃料電池の作製 （九州大学）	Φ100mm のセルの作製を目的として、基板上へのスクリーンプリントなどの湿式法による成膜手法の検討を行う。作製時の基板からの Fe、Niなどの拡散を明確にするとともに、緻密なYSZ膜の作製を行い、低温プロセスのレーザーアブレーション法で作製する電解質膜のセルとの性能を比較する。セルを大型化および薄板化するために、反りが無く、面積収縮の少ない基板前駆体の構造や粉体の製造方法について、検討を行う。	△→○

2. 研究開発マネジメントについて

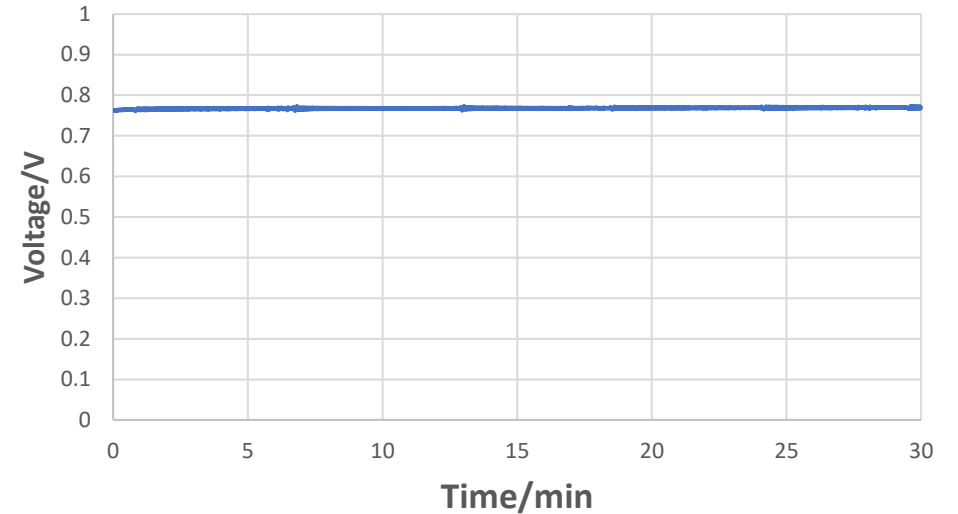
研究テーマ（実施機関）	詳細目標と目標設定の考え方	達成度
⑦ 金属基板と電解質の反応抑制と電極性能を向上させる機能界面層の開発 （九州大学）	金属基板上に湿式法で形成したグリーン状態のYSZやLaGaO ₃ などは、焼結過程において基板と反応するので、その対策としてTiやMnなどの添加物を検討し、理論起電力を発生できる界面層の探索を行う。電極活性を有する機能性界面層の導入は出力の向上に重要であるため、金属基板界面に機能性界面層を導入し、熱膨張、熱伝導性、起動性への影響を評価する。	○
⑧ 湿式法による高性能化開発 （産総研）	燃料極支持型SOFCの性能と同等以上の強靱性セルを多孔質ステンレス基板上に湿式法により開発する。FIB-SEM等の微構造解析と連携しながら改良を進める。	△→○
⑨ 焼結温度の低温化検討 （産総研）	湿式法では1250℃以上の温度で電解質の焼結を行ってきたが、多孔質ステンレス基板から鉄やクロム等の元素が拡散し、燃料極の性能低下を引き起こす可能性がある。これを抑制するため、常温化学反応等の革新的なプロセスから焼結助剤等の実用的な手法まで幅広く調査し、焼結温度を1000℃以下へ低温化するための技術開発を行う。	○
⑩ 作動温度の低温化検討 （産総研）	600℃程度まで作動温度を低温化させるため、YSZよりも低温でイオン導電率が高い新規電解質材料やLSCFよりも低温活性が高い空気極材料を探索し、実際に強靱性セルに適用した際の性能を評価する。	○
⑪ 金属支持体の開発 （イムラ・ジャパン）	現行の耐酸化性を有する金属材料や安価な金属材料に対し、前処理等の要否検討を行い、耐久性とコストを両立し得る金属支持体の開発を行う。	○
⑫ 低温焼結法の検討 （イムラ・ジャパン）	セル作製プロセスにおける焼成温度の低温化（～1000℃以下）を図るためには、材料の粒径条件や焼結助剤などの多岐にわたる検討が必要になることから、他機関と連携を図り、低温焼成手法を探索する。	△
⑬ 最適セル構造の検討（湿式法セル作製技術確立） （イムラ・ジャパン）	金属支持型セル特有のセル作製プロセスの課題を明確にしつつ、金属支持型セル特有の劣化機構解明に向けたアプローチを展開する。	○

3. 研究開発成果について

① 湿式法をベースとしたセル作製手法の検討 (京都大)

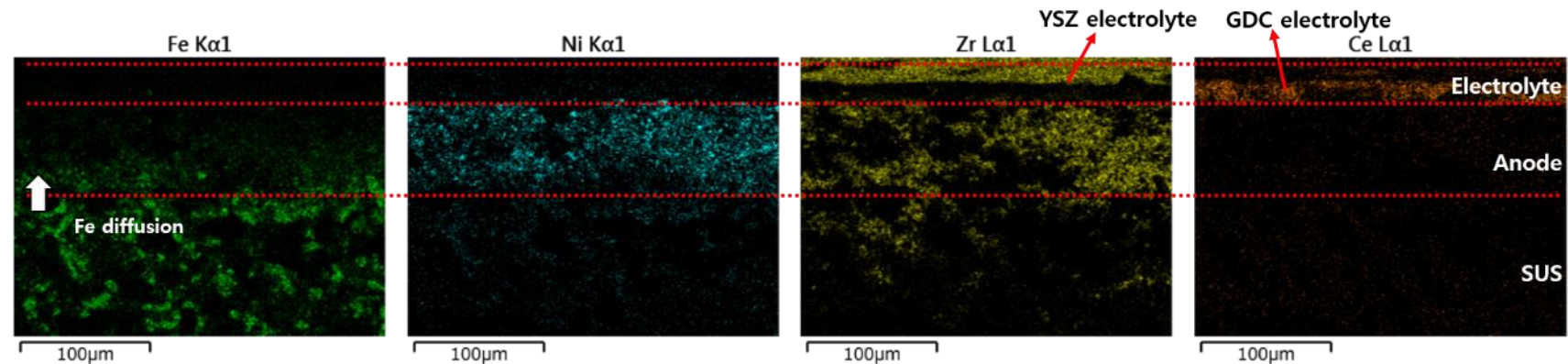


OCV test @900 °C
(Anode gas: 100 % H₂, Cathode gas: 20% O₂-N₂)



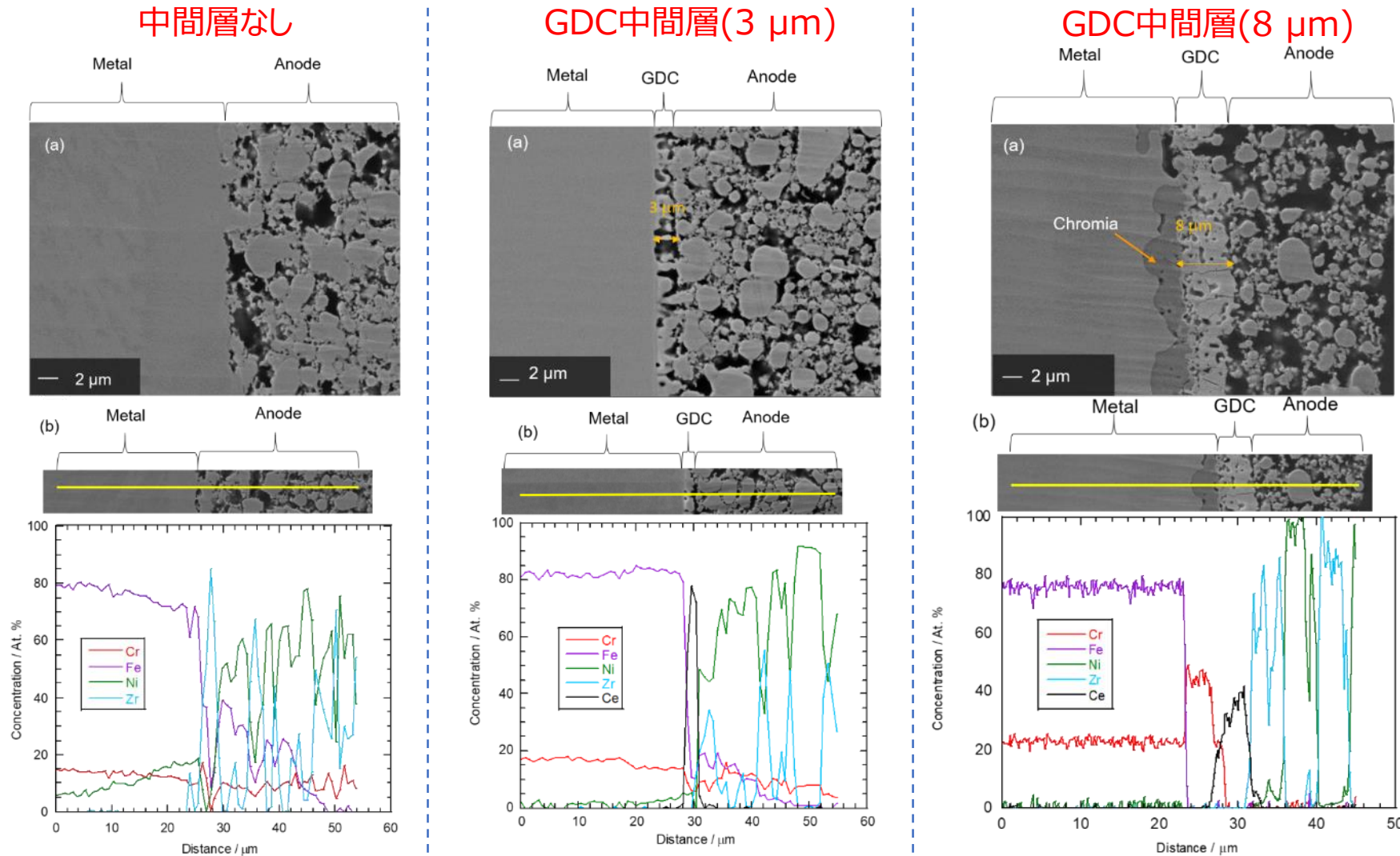
多孔質SUS基板にスラリーコートにて各層を積層し、還元雰囲気下で焼成 (LSC: 開回路試験時に塗布・焼成)

- ✓ YSZ層と比較してGDC層の方が焼結し易く、緻密電解質層を形成
- ✓ SUS基板からアノードにFe成分の拡散を確認
- ✓ 空気極焼き付け前の段階ではセル作製は成功しているように見えるが、開回路電圧測定を行うと1 V未満
- ✓ H₂-O₂供給下におけるセル変形に伴い、微小クラックが発生と推定



3. 研究開発成果について

② 電極および各部材接合界面の微構造のデータベース構築および最適化の検討（京都大）



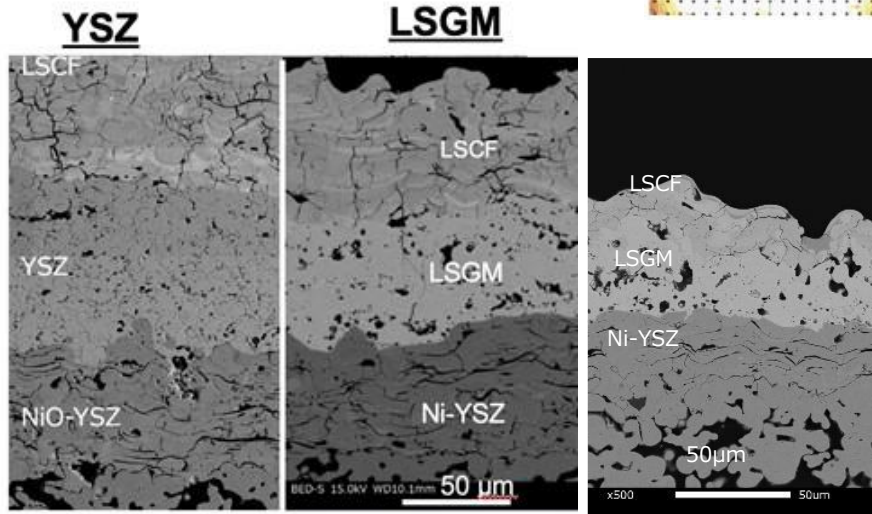
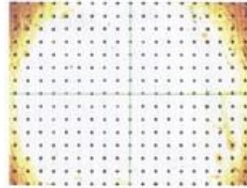
- ✓ 金属支持体／燃料極界面では、構成元素が相互拡散
- ✓ GDC中間層の挿入により、Niの金属支持体への拡散は抑制されたが、CrおよびFe成分は燃料極側に依然として拡散
- ✓ Cr成分の拡散速度は、Fe成分と比較して速い
- ✓ 金属支持体表面にクロミア層が存在すると、支持体からの元素拡散を完全に抑制
- ✓ FeとCrの燃料極への拡散量と燃料極微構造の変化量に相関
⇒ 拡散量が多いほどNi粒子が粗大化し、気孔率が減少傾向

図 逐次焼成により成膜した金属支持体/GDC中間層/Ni-YSZ燃料極における微構造画像，および対応する構成元素のEDSラインプロファイル

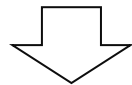
3. 研究開発成果について

③ 溶射法による電解質の緻密化の検討 (東北大)

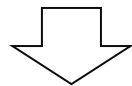
多孔質金属基板・穴あき金属基板上に大気
中プラズマ溶射 (APS) でセルの作製に成功



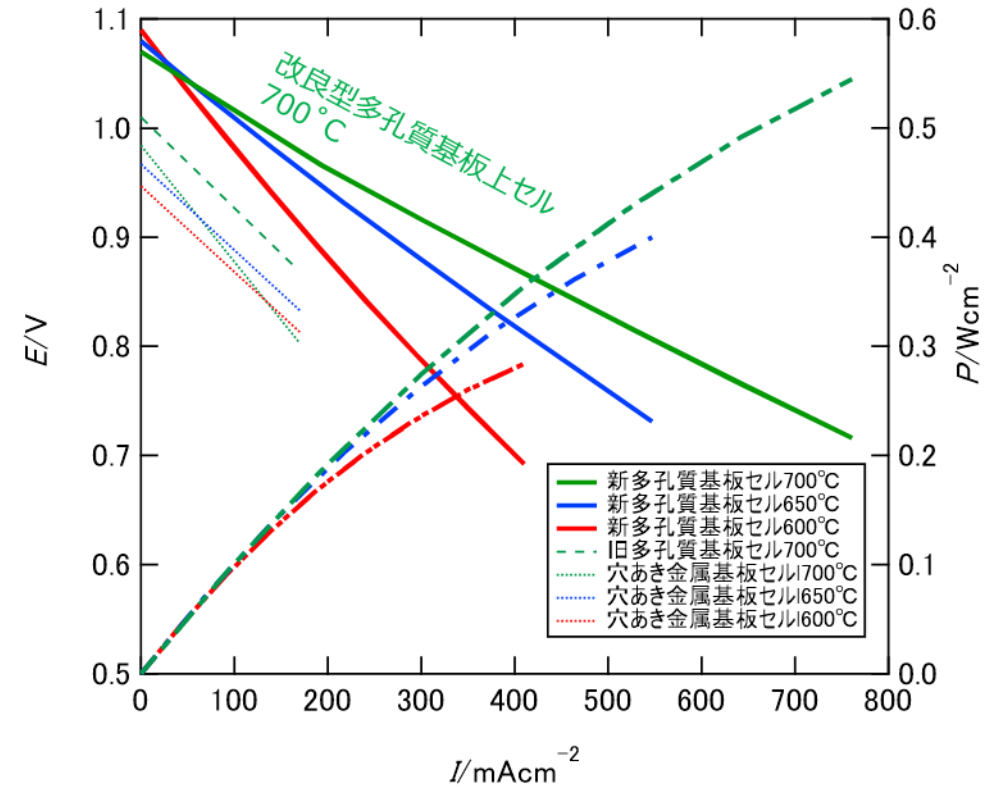
LSGM電解質では、YSZに比べ粒界が密に溶着しているが、**微細クラック**が残る



膜厚条件の最適化



開回路電圧、出力が大きく改善



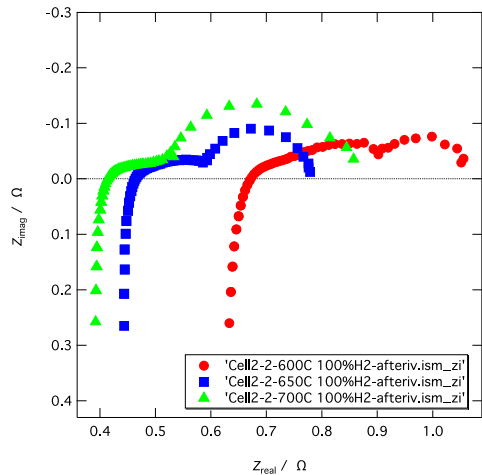
H₂-H₂O(室温加湿) / Air

開回路電圧1.07~1.09 V

700 °C 760 mA cm⁻² @ 0.72 V (0.55 Wcm⁻²)
 650 °C 547 mA cm⁻² @ 0.73 V (0.40 Wcm⁻²)
 600 °C 410 mA cm⁻² @ 0.69 V (0.28 Wcm⁻²)

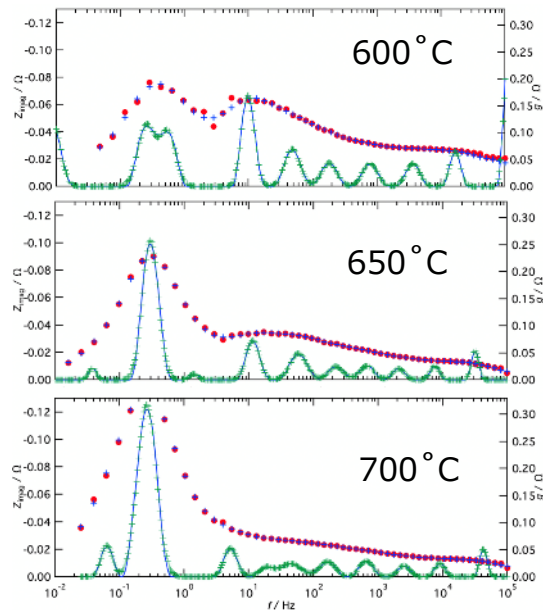
3. 研究開発成果について

④ 溶射法による電極構造の最適化の検討



インピーダンスの温度依存性

全抵抗の約半分はオーム抵抗 (電解質 + 接触)



低周波数領域に温度依存性の小さい (正の温度依存性) 抵抗成分

ガス輸送に起因する抵抗
650°C以上では電極反応抵抗の主要因

電極厚さ・気孔率の最適化

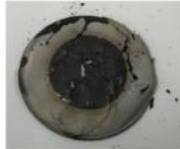
⑤ 急速起動停止の検討 (東北大)

溶射LSGMセルの繰り返し起動・停止実験で、2回目の発電時にセル特性が大幅に劣化。

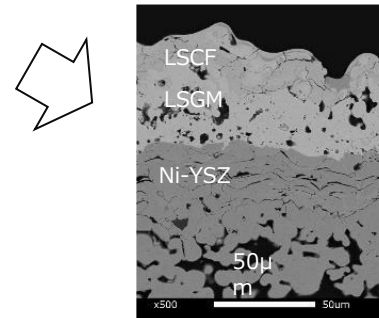
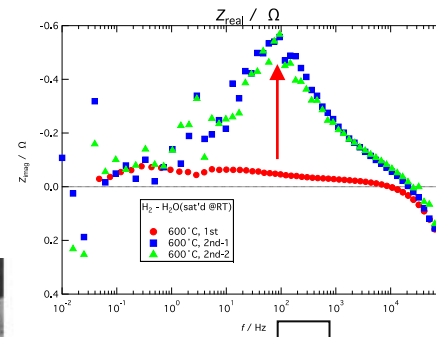
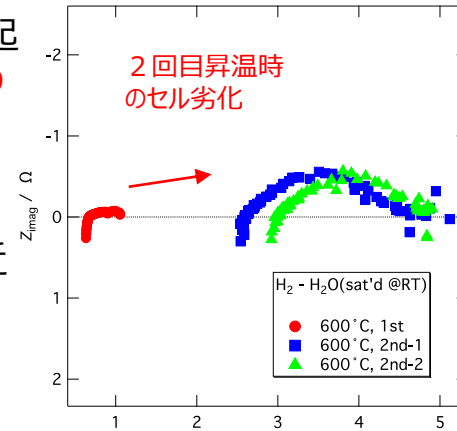
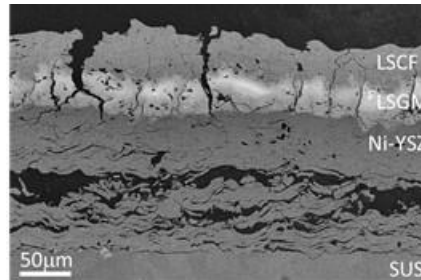
課題

インピーダンスの100Hz付近の成分 (活性化過程) が増大

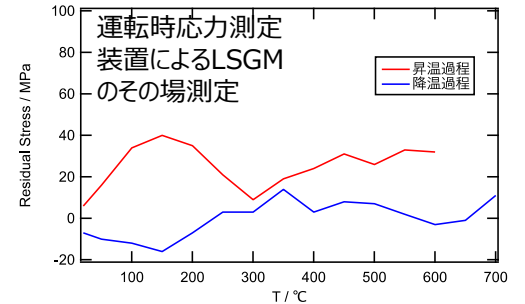
2回目測定時にセルの剥離が見られた



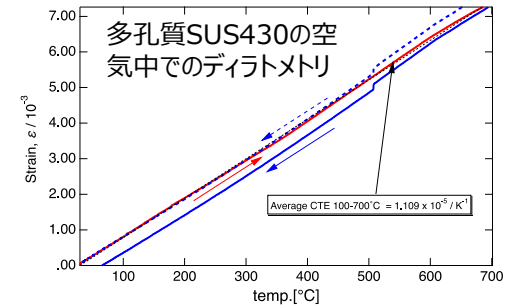
厚い電極膜が剥離要因



セル各部の最適化によりセルの剥離を回避



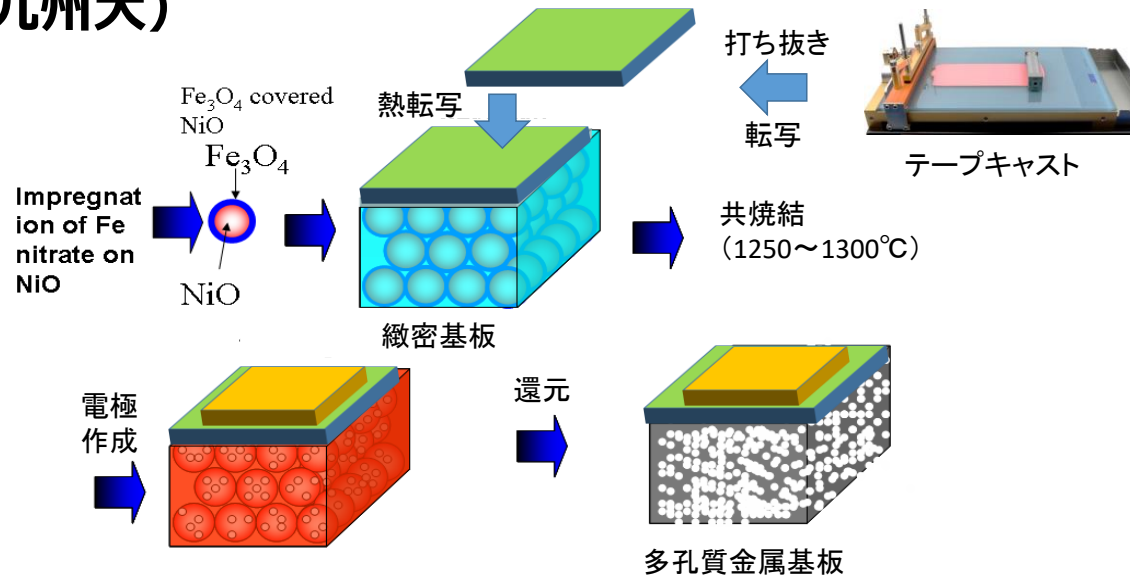
運転時の電解質中の応力のその場評価



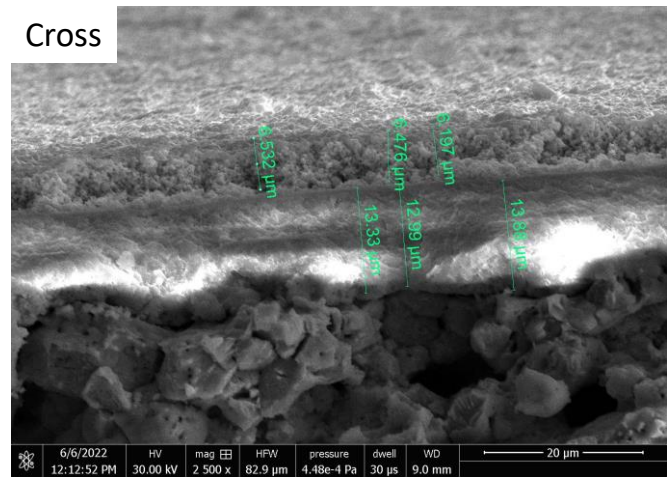
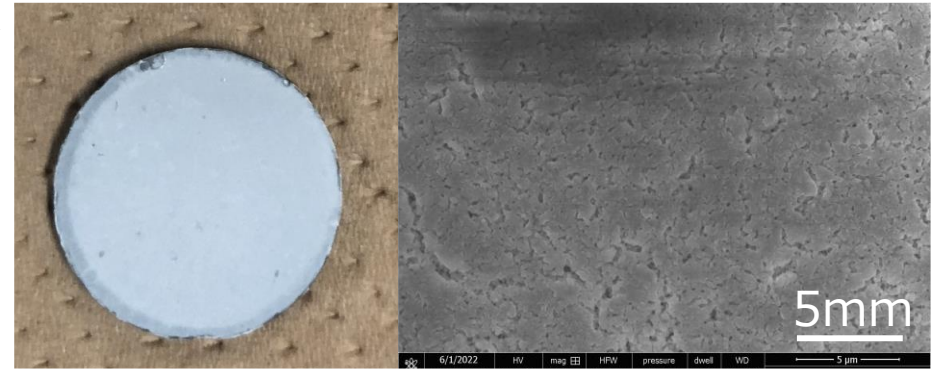
多孔質SUS基板の空気中での変形挙動把握

3. 研究開発成果について

⑥ 選択還元法によるNiFeアノード金属基板支持燃料電池の作製 (九州大)

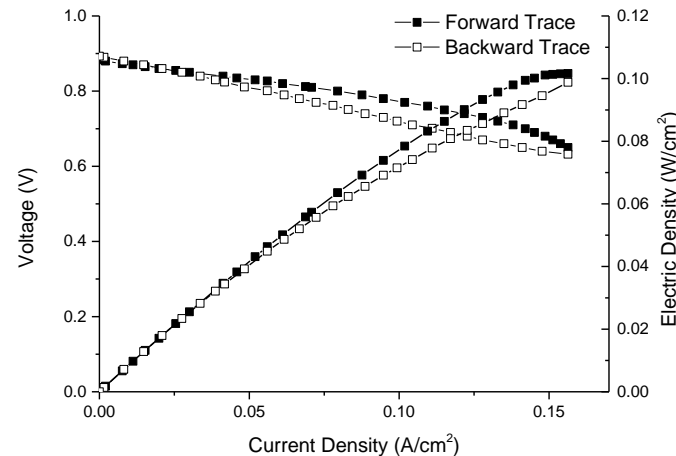
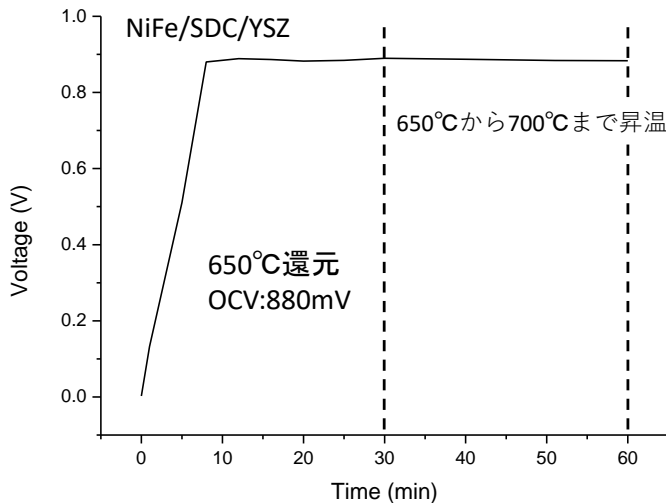


選択還元法によるYSZ成膜プロセス



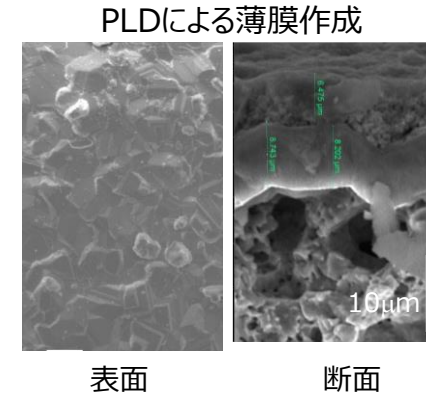
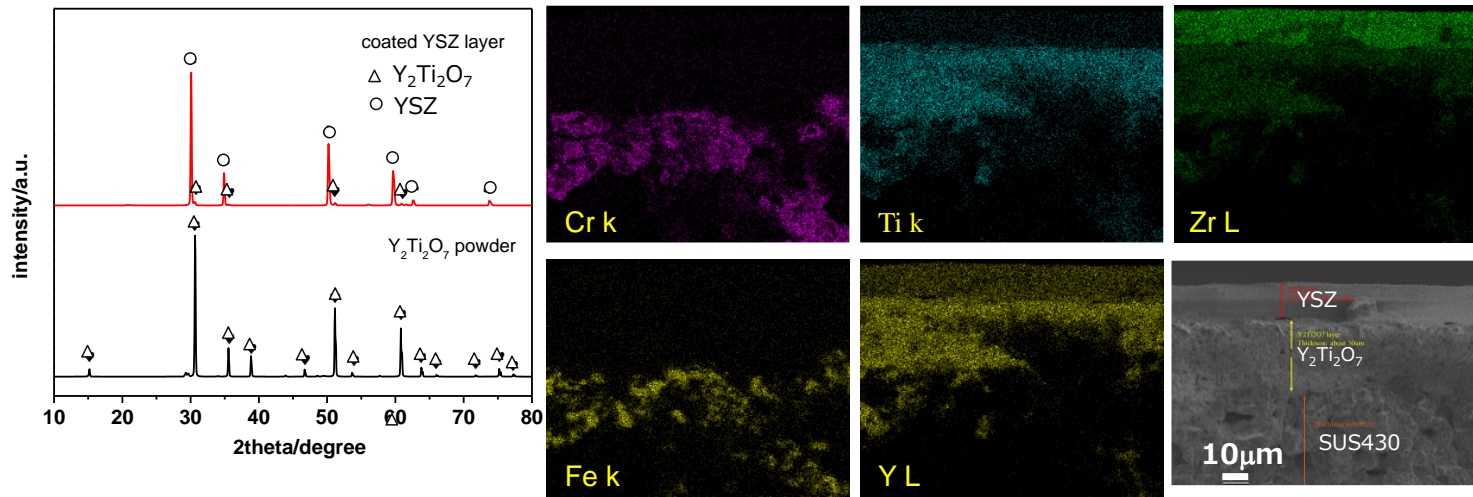
Ni-Fe前駆体基板への熱転写によるセル作製は共焼結後も膜厚13mm程度の良好なYSZ膜の作製ができた。1回の転写では膜厚が薄いこととクラックが入るので、3回の転写を行った。

還元後、0.9Vを示す金属Ni-Fe支持YSZ薄膜セルの作製を行えた。



3. 研究開発成果について

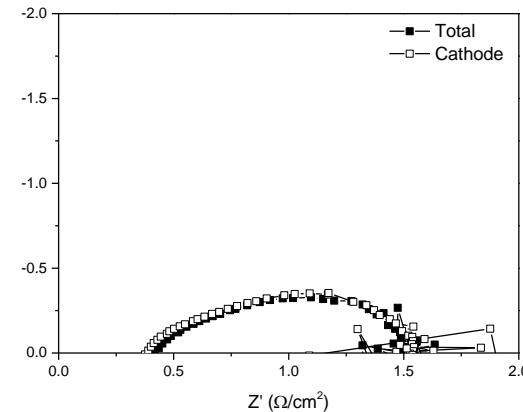
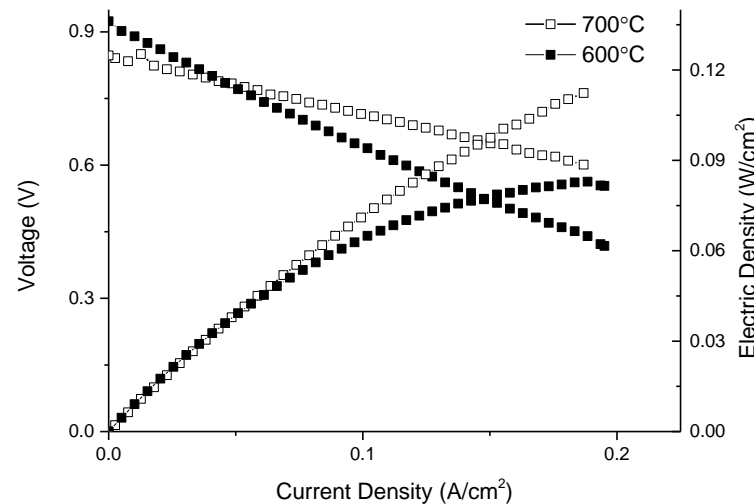
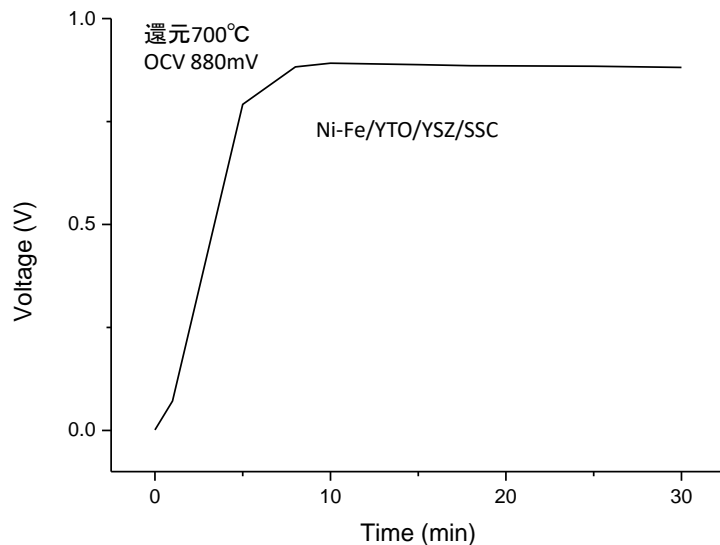
⑦ 金属基板と電解質の反応抑制と電極性能を向上させる機能界面層の開発 (九州大)



膜厚400nm程度の間層を作成
今後発電特性を詳細に検討

Ni, Fe, Zrの拡散をほぼ抑制できる

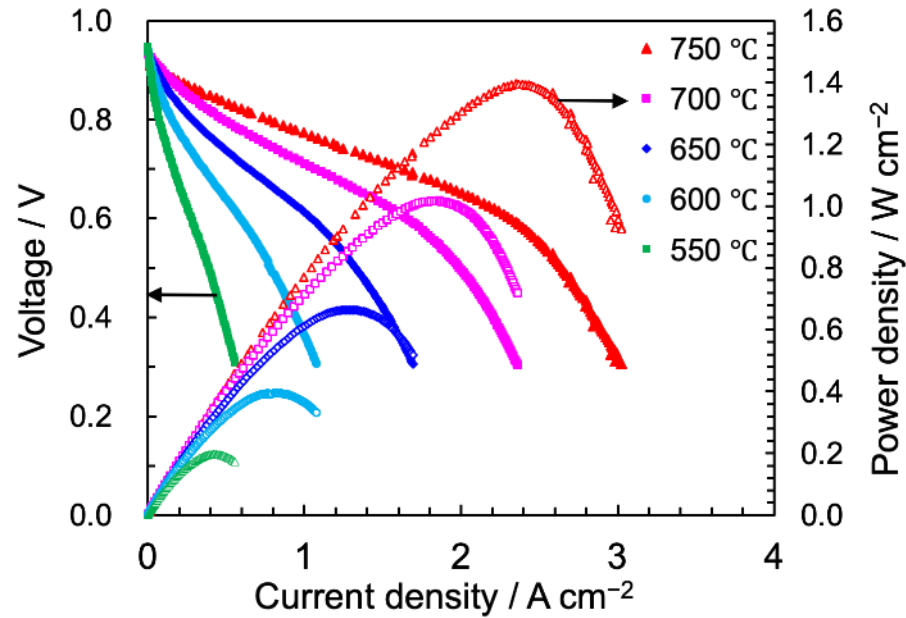
Fig. 1250°Cで熱処理後のsus-430/Y₂Ti₂O₇/YSZのXRDおよび断面のSEM-EDX分析結果 (1%H₂ in Ar中)



とくに大きな界面抵抗は観測されず、Y₂Ti₂O₇は干涉層材料として良好な性能を有することがわかる。

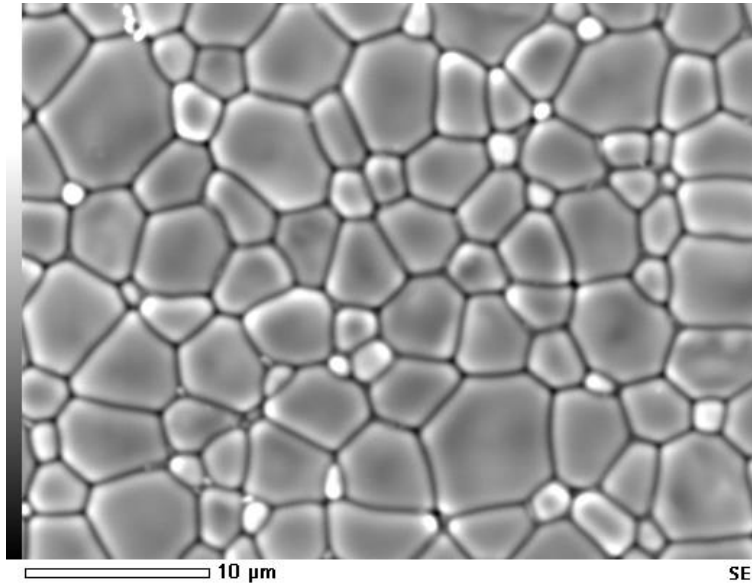
3. 研究開発成果について

⑧ 湿式法による高性能化開発 (産総研)



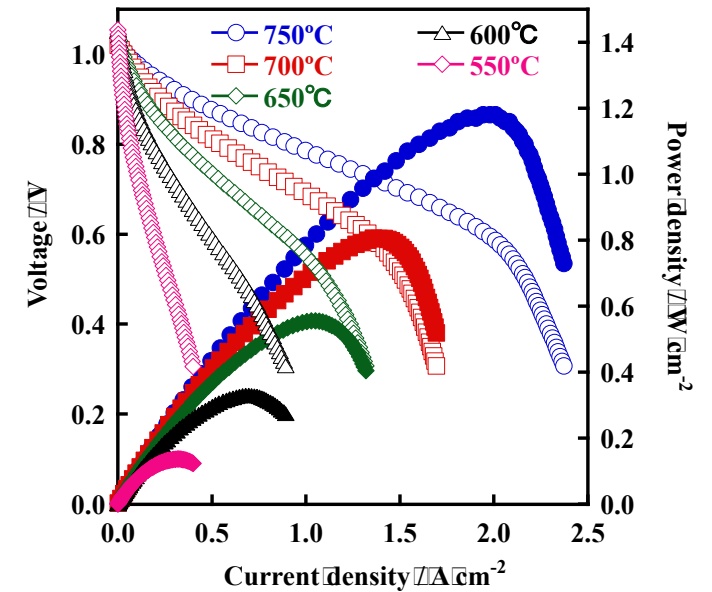
標準セルの発電試験結果

- **最大出力密度 1 Wcm⁻²@700 °C**
- OCV 0.95V@550°C



緻密な電解質を持つ金属支持型セルの製造に成功

性能とOCVの両立を検討中



改良セルの発電試験結果

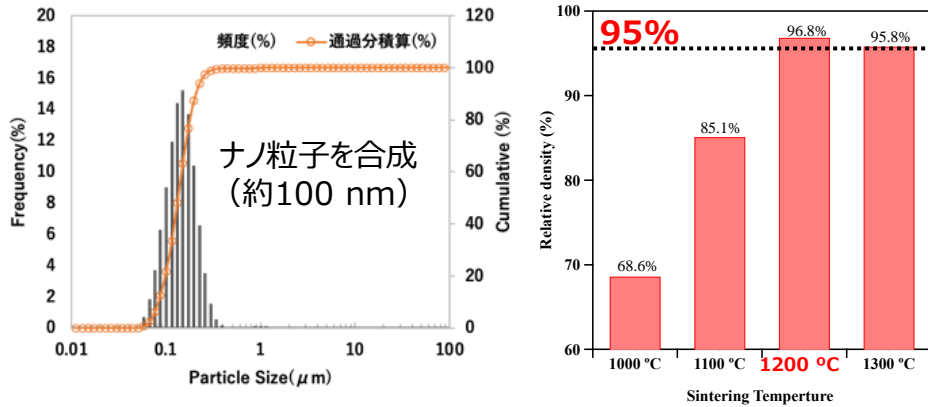
- **OCV 1.05V@550°C**
- **最大出力密度 0.8 Wcm⁻²@700°C**

- 1. パラメータの調整により還元焼成法で緻密電解質を作製可能**
- 2. 発電可能な金属支持型セルを湿式プロセスで作製することに成功**

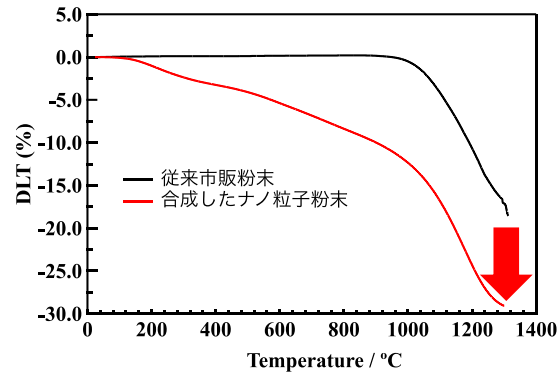
3. 研究開発成果について

⑨ 焼結温度の低温化検討

合成ナノ粒子の添加による焼結性の向上



合成したScSZ電解質ナノ粒子粉末の粒度分布と焼結後の密度



合成したScSZ電解質ナノ粒子粉末の還元雰囲気中での焼結挙動



セル外観

湿式プロセス、1200°C焼成でセル製造

⑩ 作動温度の低温化検討 (産総研)

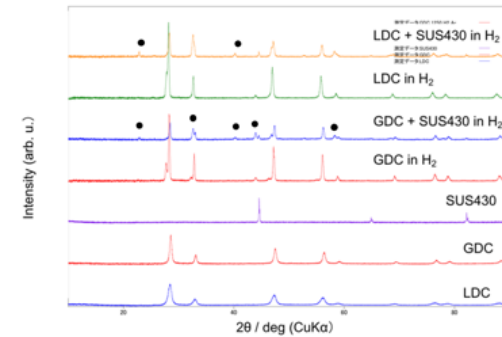
YSZ以外の電解質材料を検討

⇒ 候補: ScSZ

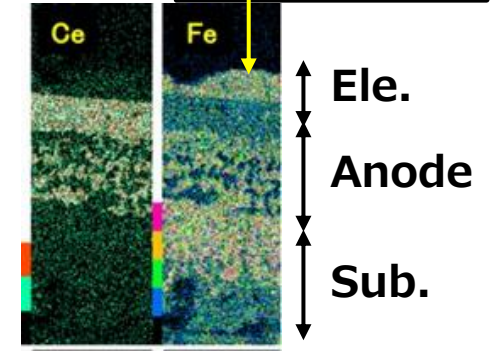
ステンレスに対する安定性

LDC > GDC (GdがSUSと反応)

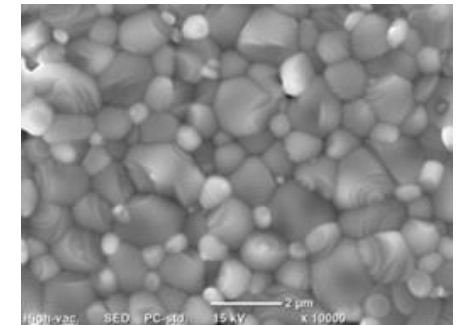
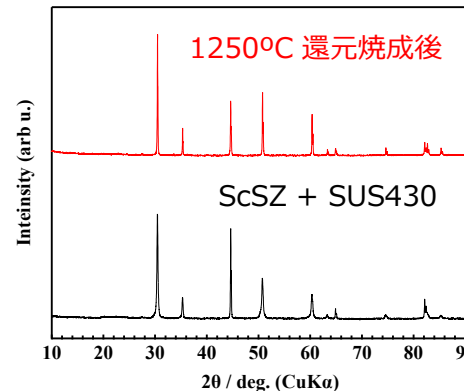
LDCを用いてもFeと反応相形成



GdCrO₃系ペロブスカイト層が析出



SUS430とScSZは反応性が低い



ScSZ電解質のSEM観察像

安定性と焼結性からScSZを選択

3. 研究開発成果について

⑪ 金属支持体の開発（イムラ・ジャパン）

<目標> 耐酸化性金属の熱耐久性とコスト両立し得る
金属支持体の開発

<課題と実施事項>

- ◆ MSFC作製時における**焼成温度の上限閾値の明確化**
⇒ 1000~1300℃の焼成条件で金属支持体／アノード極間の元素拡散の有無（熱耐久性低下に影響）を検討

<結果概要>

- ◇ MSFCの断面EDX分析によって以下の結果を得た。
 - ・ 金属支持体／アノード界面間に**クロム酸化物層が生成**
 - ・ **1100℃焼成条件**では各層間における**元素移動は殆ど無し**
 - ・ **1100℃焼成条件**では**異常酸化（Fe₂O₃）の兆候も認めず**

<成果>

- ◇ MSFC作製の**焼成条件の閾値を1100℃まで**に設定
⇒ **機能低下なしのアノード極形成（元素拡散のない）が可能で、金属支持体への元素拡散防止コートは必要なし（低コスト化）**

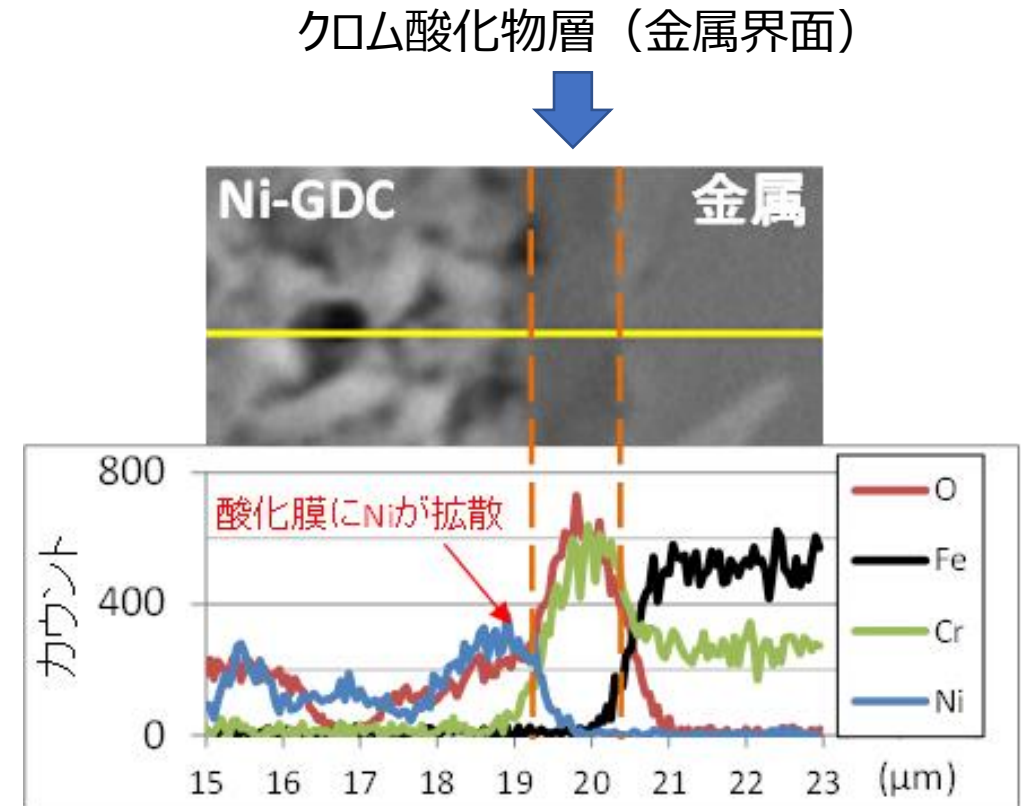


図1. 1100℃熱処理後界面元素分析

3. 研究開発成果について

⑫ 低温焼結法の検討、⑬ 最適セル構造の検討（イムラ・ジャパン）

＜目標＞ 金属支持体の耐熱温度を考慮した電解質緻密化、
開回路電圧(OCV)1.0V以上のMSFC試作

＜課題と実施事項＞

- ◆ 低温焼成条件下での**アノード支持形セル(ASC)と同等緻密性(ガスバリア性)の確保**と、**低OCV要因**の明確化
⇒ YSZナノ粒子、焼結助剤とYSZサブミクロン粒子を活用したCrofer22H上での低温緻密化検討

＜結果概要＞

- ◇ 試作したMSFC発電試験、断面SEM分析で以下結果を得た
 - ・ **GDC系(昨年度)**に比較して**YSZ電解質の緻密性向上**（図2）を確認。**ASC同程度のガスバリア性**を確保（表1）
 - ・ **緻密性改善でOCV値(0.82 V@800℃)を大幅改善**（表1）
※高抵抗で粒子間ネック構造の十分な形成までは至らず

＜成果＞

- ◇ YSZナノ粒子と焼結助剤の複合条件により**緻密性を向上**
- ◇ **0.8V超えOCVのMSFC試作**を達成
⇒抵抗の低減に向けて、更なる緻密性向上を継続する

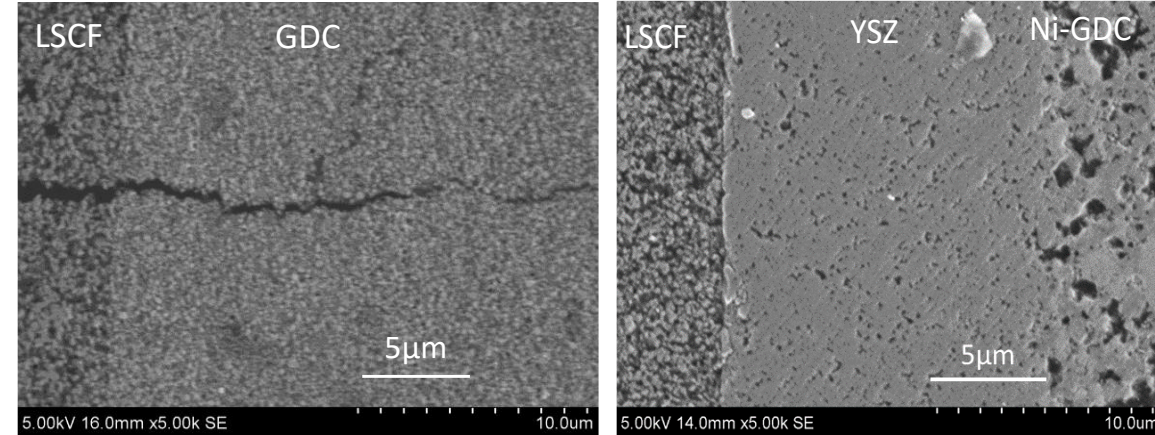


図2. 形成したGDC層（左：昨年度）YSZ層（右：今年度）の緻密状態

表1. 試作MSFCの電解質違い（GDC層とYSZ層）でのOCV値とカソード側の酸素濃度値（@800℃発電条件）

※参考：ASCケース

セル	MSFC		ASC
	GDC	YSZ	YSZ
OCV値	0.13V	0.82V	1.10V
カソード側酸素濃度	11.3%	18.5%	19.8%

4. 今後の見通しについて

