

発表No.A1-8

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／
水素利用等高度化先端技術開発／

高効率・高耐久・可逆作動SOFCの研究開発

内田 裕之

国立大学法人山梨大学

(共同実施 (株)ノリタケカンパニーリミテド)

連絡先：
山梨大学 内田 裕之
h-Uchida@yamanashi.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始 : 2020年7月
終了（予定） : 2025年3月

2. 最終目標

- アドバンス型セルの各種運転モード（電流変動、高電流密度、交互運転等）での劣化機構を解明する。劣化機構解明に基づき、可逆作動SOFCの高耐久化運転指針を確立する。
- ガスシール材料および高性能水素電極材料の開発を行い、可逆作動SOFCで実用的に使用可能な材料を創出する。電極材料およびガスシール材料について可逆SOFCモードで評価し、初期1000時間の劣化率1%以下の見通しを得る。

3. 成果・進捗概要

- 共同実施者のリタケから供給された新規水素極材料とLSCF-SDC酸素極を用いたアドバンス型ボタンセルにより可逆SOFC運転し、SOECモードの電流密度 0.5 A cm^{-2} で初期電圧効率99%の見通しが得られた。
- SOEC/SOFC可逆交互運転では、従来の含浸法水素極に匹敵する耐久性が確認できた。
- 開発したガラスシール材D-1（中間目標のガスリーク率クリア済み）の熱膨張係数が 800°C , 1000時間で0.9%の劣化率であり、最終目標達成を見通せた。
- 可逆SOFC環境模擬試験で、ガラスD-1シートの接合強度が 700°C , 200 hまで低下しないことを確認できた。

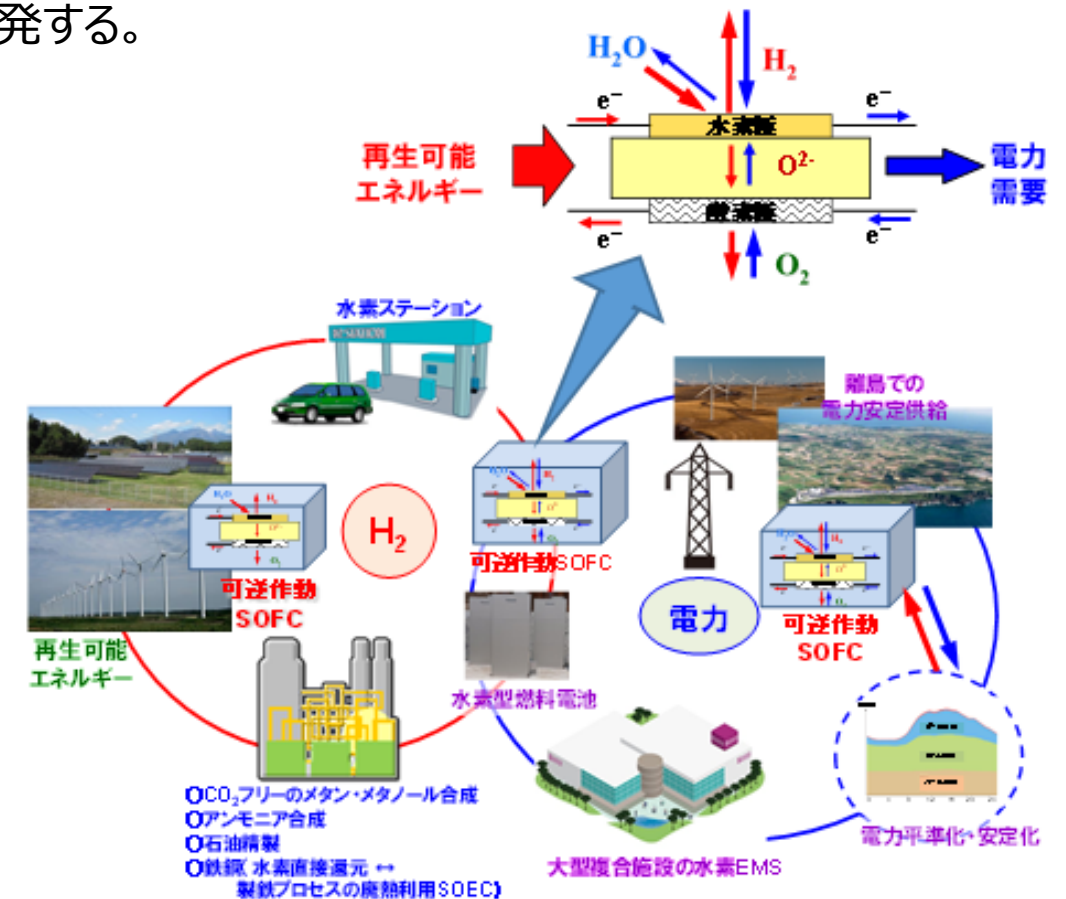
1. 事業の位置付け・必要性

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

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

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

本研究成果はSOFCシステムの市場拡大による低コスト化への貢献が期待できる。さらに、開発ガスシール材料は通常型SOFCにも適用可能であり、燃料利用率向上による発電効率の向上への波及効果が期待できる。



2. 研究開発マネジメント： 研究開発の目標

研究開発テーマ	中間目標（2023年度）	最終目標（2024年度）
可逆作動SOFC電極の高性能・高耐久化 (山梨大学)	・ノリタケから供給される新規水素極材料とLSCF-SDC酸素極を用いたアドバンス型ボタンセルにより可逆SOFC運転し、SOECモードの電流密度0.5 A cm^{-2}で初期電圧効率98%以上の見通しを得る。 ・各種運転モード（電流変動、高電流密度、交互運転等）でのアドバンス型ボタンセルの耐久性を明らかにし、フィードバックする。	・アドバンス型セルの各種運転モード（電流変動、高電流密度、交互運転等）での劣化機構を解明する。劣化機構解明に基づき、可逆作動SOFCの高耐久化運転指針を確立する。
水素電極材料およびガスシール材料の研究開発 (共同実施・ノリタケカンパニーリミテド)	・ナノ材料制御による電極材料の高性能化により、可逆作動SOFCモードで初期1000時間の材料劣化率3%以下の見通しを得る。また、得られた成果を国際学会等で報告し、国内外に技術アピールを行う。関連特許1件の出願を目標とする。	・ガスシール材料および高性能水素電極材料の開発を行い、可逆作動SOFCで実用的に使用可能な材料を創出する。電極材料およびガスシール材料について可逆SOFCモードで評価し、初期1000時間の劣化率1%以下の見通しを得る。

2. 研究開発マネジメント： 研究開発のスケジュール

	2020年度			2021年度				2022年度				2023年度				2024年度			
	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期
(全体) 技術協議連絡会		△	△			△				△						△		△	
(全体) 研究の連携 (九州大・産総研)			▲			▲				▲					▲				
A.可逆作動SOFC電極の高性能高耐久化 (山梨大学)																			
A1)水素極安定化機構の解析																			
A2)従来型セルの課題抽出																			
A3-1)アドバンス型セルの開発																			
A3-2)アドバンス型セルの性能と耐久性の評価																			
B.水素電極材料およびガスシール材料の研究開発 (共同実施：ハリタケカンパニーリミテド)																			
B1)水素極材料の開発																			
B2)ガスシール材料の開発																			
B3)水素極材料の高性能化および量産性の向上																			
B4)ガスシール材料の耐久性の評価および量産性の向上																			

中間目標：安定化現象の定量的解析・材料開発指針の明確化達成予定

中間目標：課題解決指針提示予定

23年度目標
ボタンセルで電圧効率98%以上
@0.5 A cm⁻²

22年度目標
水素極の調製条件を明確化

23年度目標
初期劣化率3%/kh以下の見通し

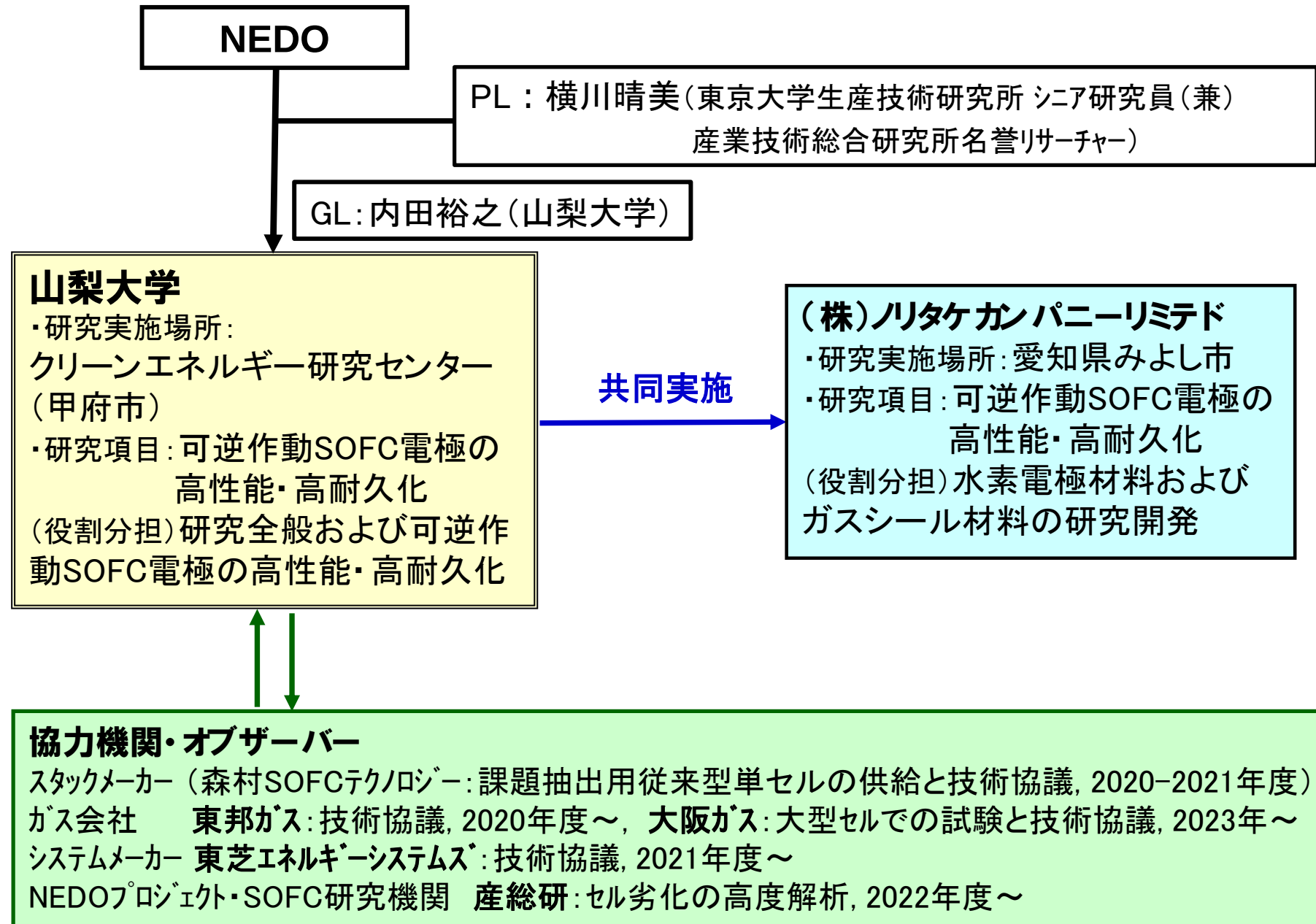
22年度目標
可逆SOFC運転条件での耐久性明確化

最終目標：各種運転モードでの劣化機構の解明：可逆SOFCの高耐久化運転指針の確立

最終目標：可逆SOFCで電極材料・ガスシール材を評価：初期劣化率1%/kh以下

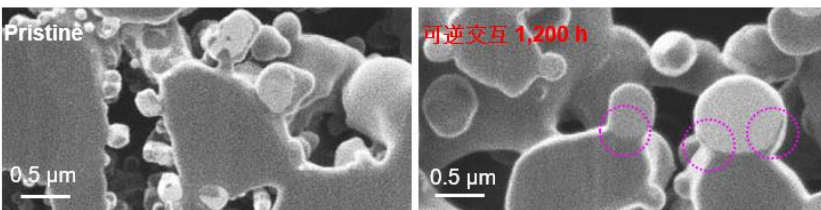
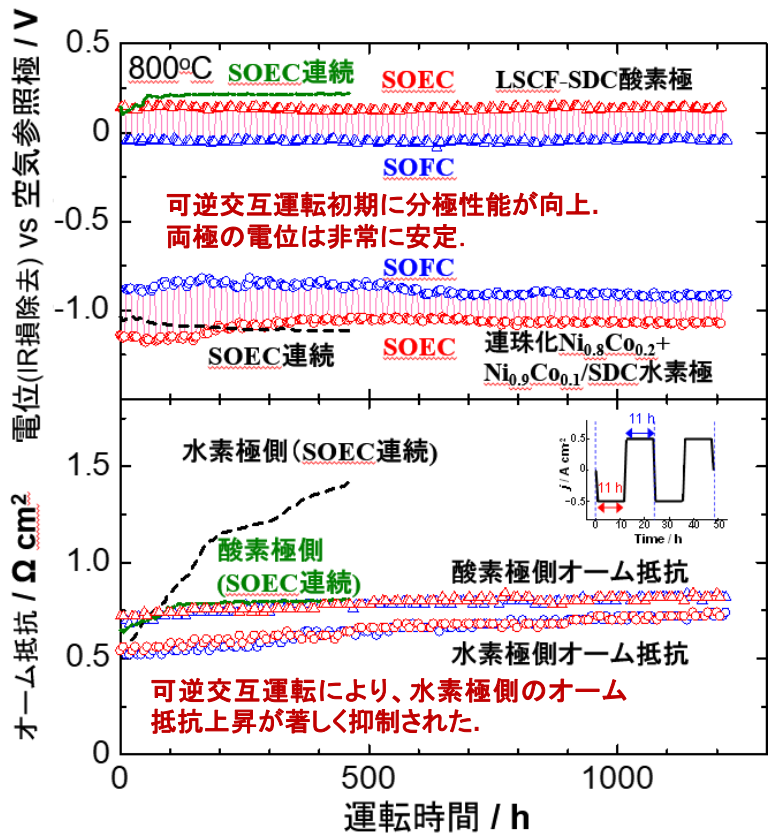
フィードバック

2. 研究開発マネジメント：実施体制



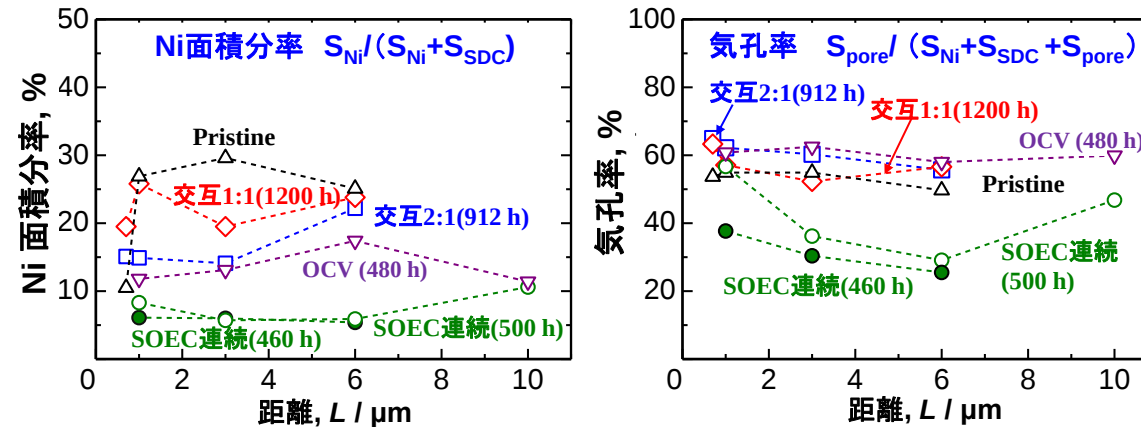
3. 研究開発成果

【SOFC/SOEC可逆交互運転によるNi-Co高分散SDC水素極安定化機構の解析】 のまとめ

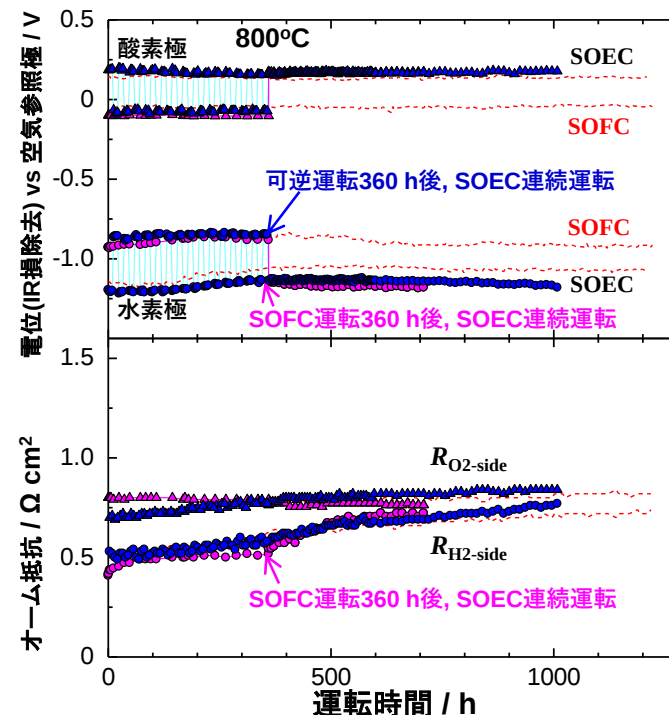


▪ Ni-Coナノ粒子下部がSDC薄膜によって被覆・アンカーされて凝集が抑制されることを初めて明らかにした。

水素極断面方向のNi面積分率と気孔率の解析



- SOEC 連続 運転 では $L=1 \sim 10 \mu\text{m}$ で Ni が初期値の1/4以下に減少。
- 可逆交互運転により Ni の残留率が顕著に向上。気孔率も維持。



水素極安定化機構

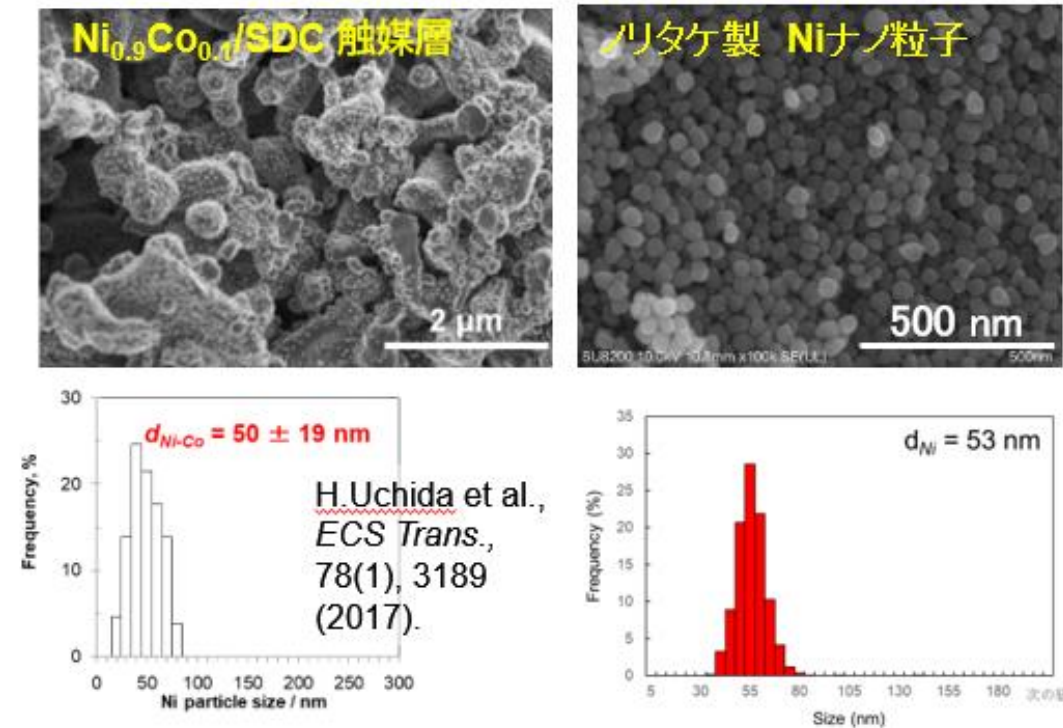
➢ Ni-CoとSDCの強い相互作用によって凝集が抑制され、有効反応面積が確保されることを定量的に明らかにした。

➢ セルのコンディショニングとして、初期に可逆交互運転またはSOFC運転することにより微細構造が安定化され、その後のSOEC運転時の劣化を抑制できる（柔軟な運転が可能）。

水素極の設計に重要な指針

3. 研究開発成果

【微粉体NiとSDCを用いた実用的製法によるアドバンスト型Ni-SDC水素極の開発】

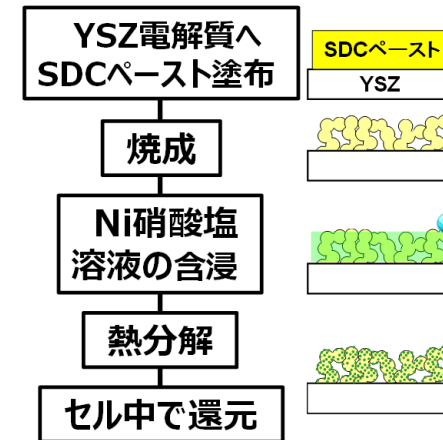


従来法：SDC多孔体骨格をYSZ上に形成、含浸法にてNi（NiCo）ナノ粒子を分散。

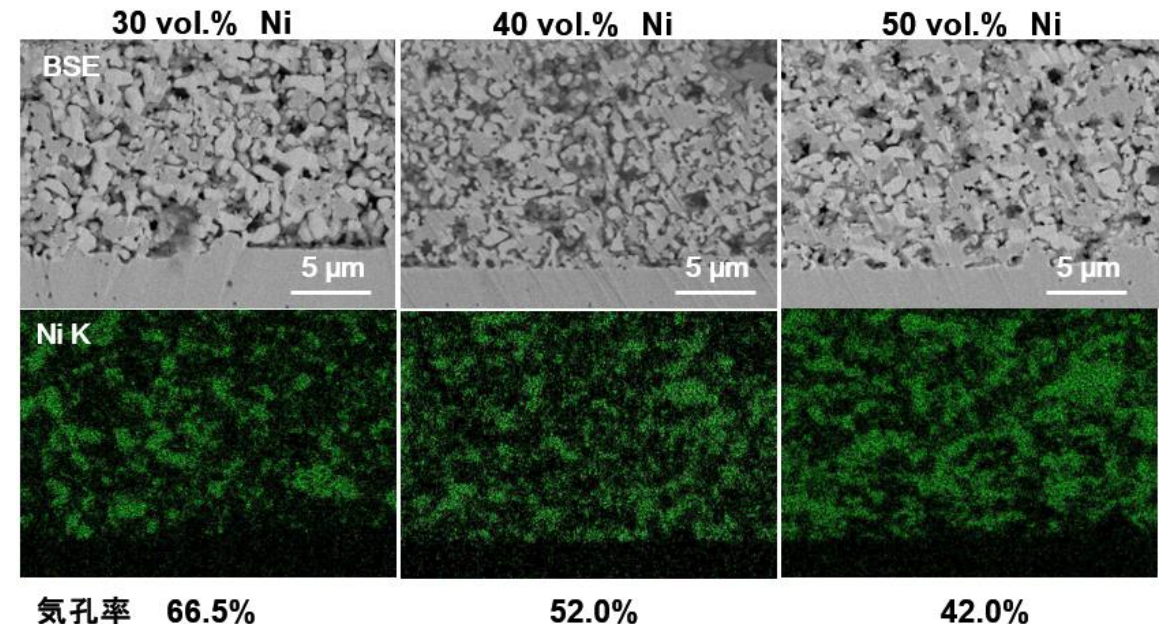
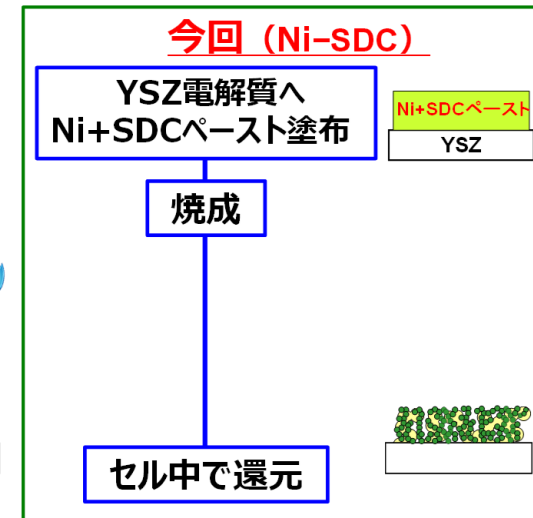
- ◎平均粒径50 nmのNi or Ni-CoとSDC間の強い相互作用で高性能と高耐久性。
- スケールアップが必ずしも容易ではない。

今回：粒径の揃った平均粒径53 nmのNiナノ粒子をSDCに混合して電極形成

従来法（Ni高分散SDC）

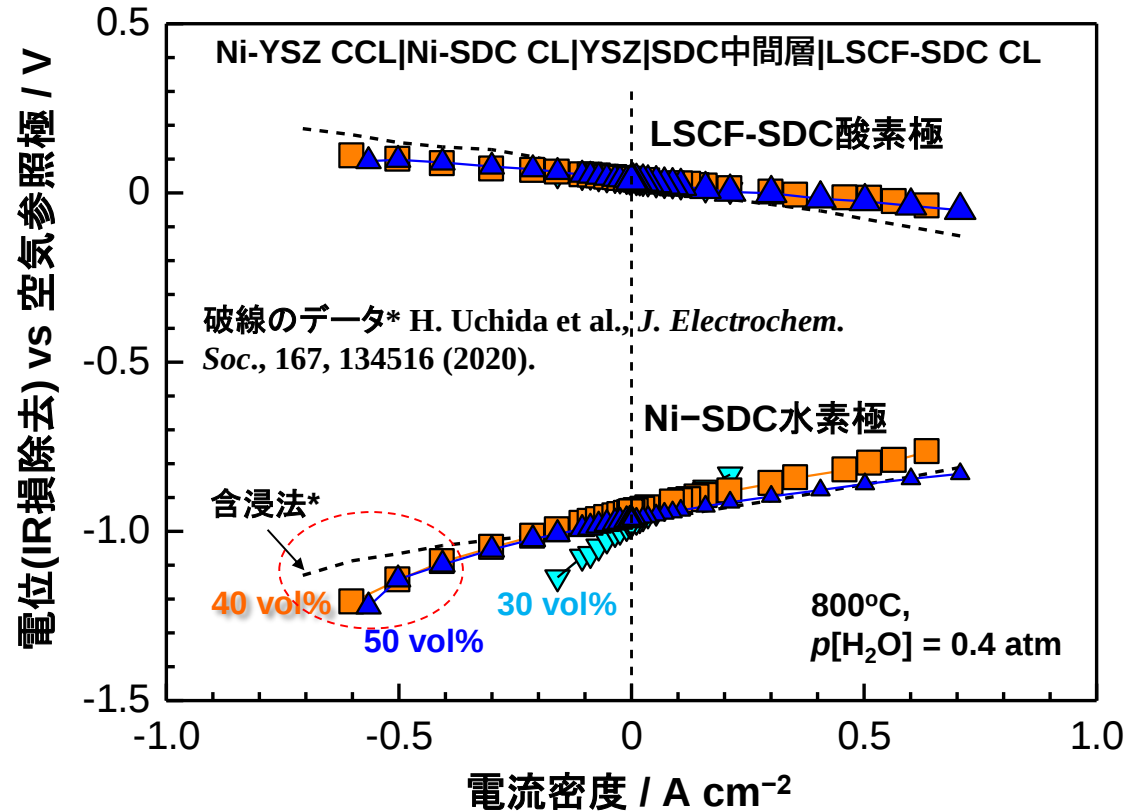


今回（Ni-SDC）



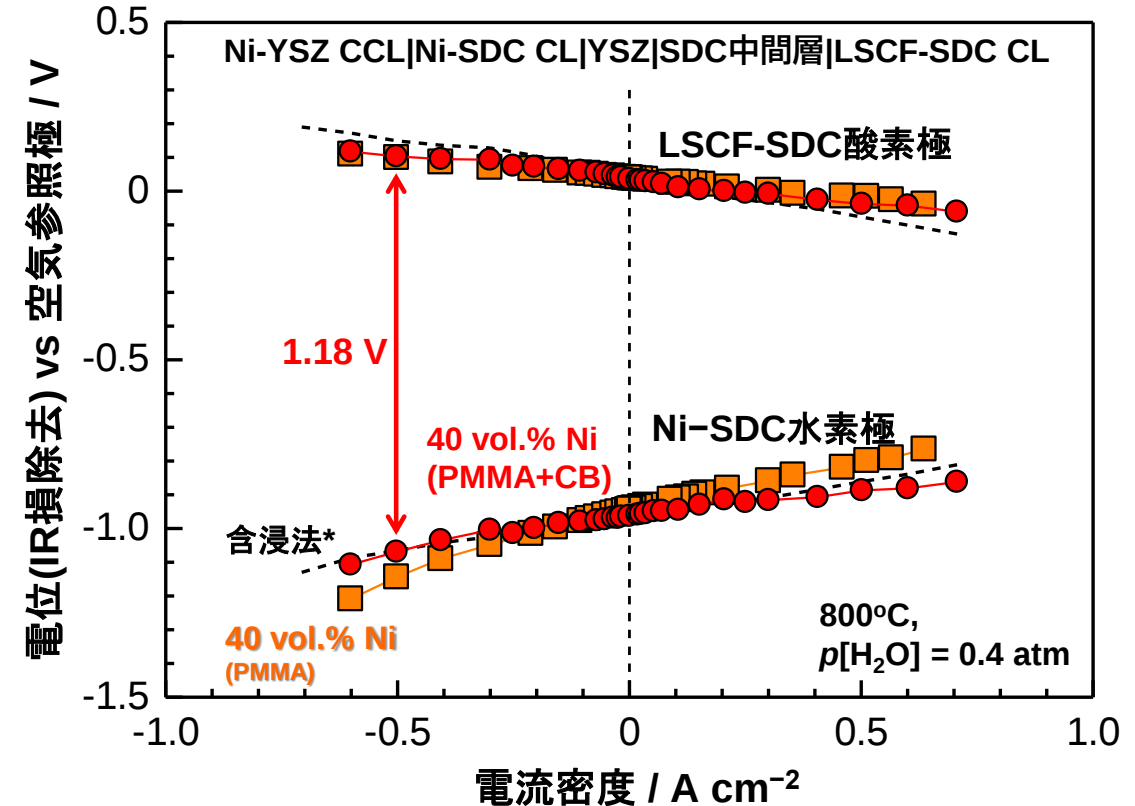
3. 研究開発成果

【Ni-SDC水素極を用いたボタンセルの初期特性】

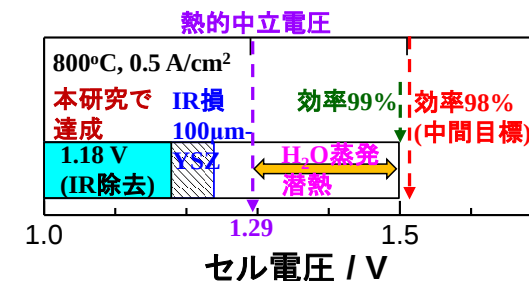


- LSCF-SDC酸素極の性能は既報と同等以上。
- 40～50 vol% Ni 水素極： 水素酸化(SOFC)と0.2 A/cm²までの水素発生(SOEC)特性は含浸法電極(破線)とほぼ同等。
- 高電流密度域のガス拡散性の向上が必要
➡ 増孔材PMMAにCB(凝集体構造)を混合**。

** P. Puengjinda et al., *J. Electrochem. Soc.*, 164, F889 (2017).

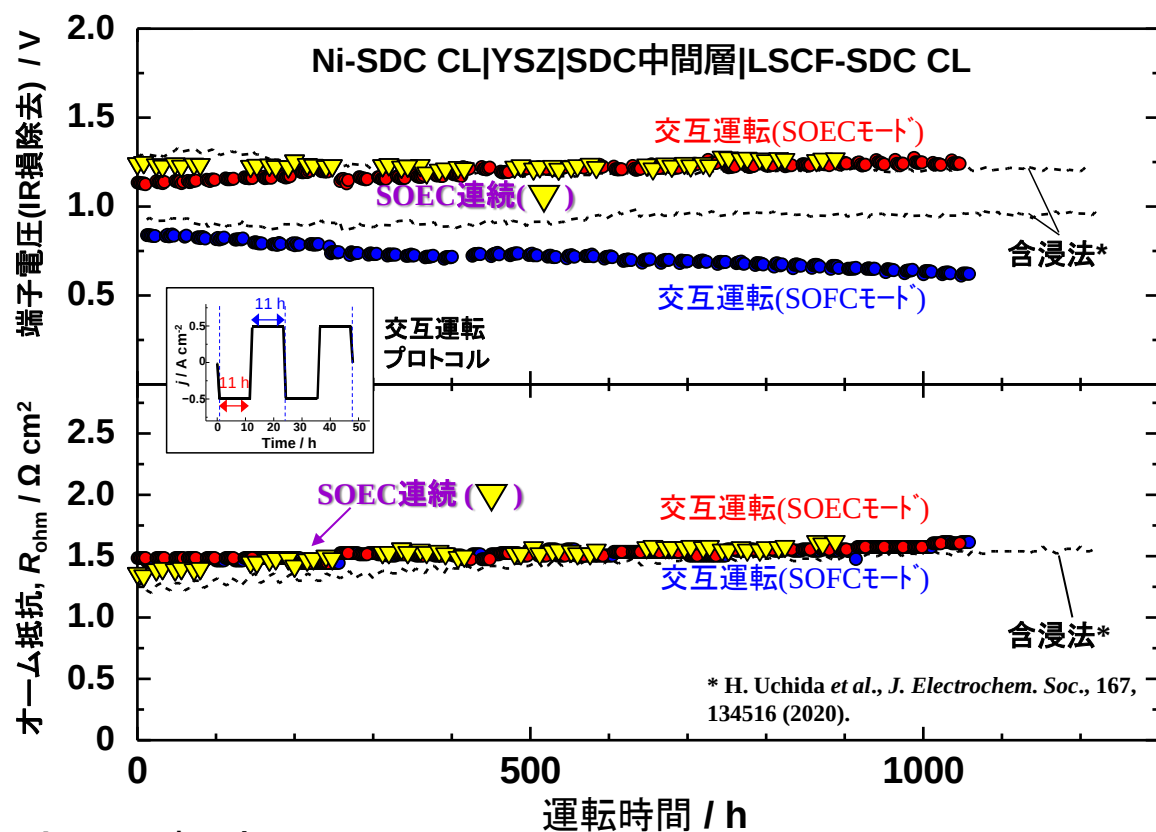


- CB添加により水素極性能は従来法電極とほぼ同等まで向上。

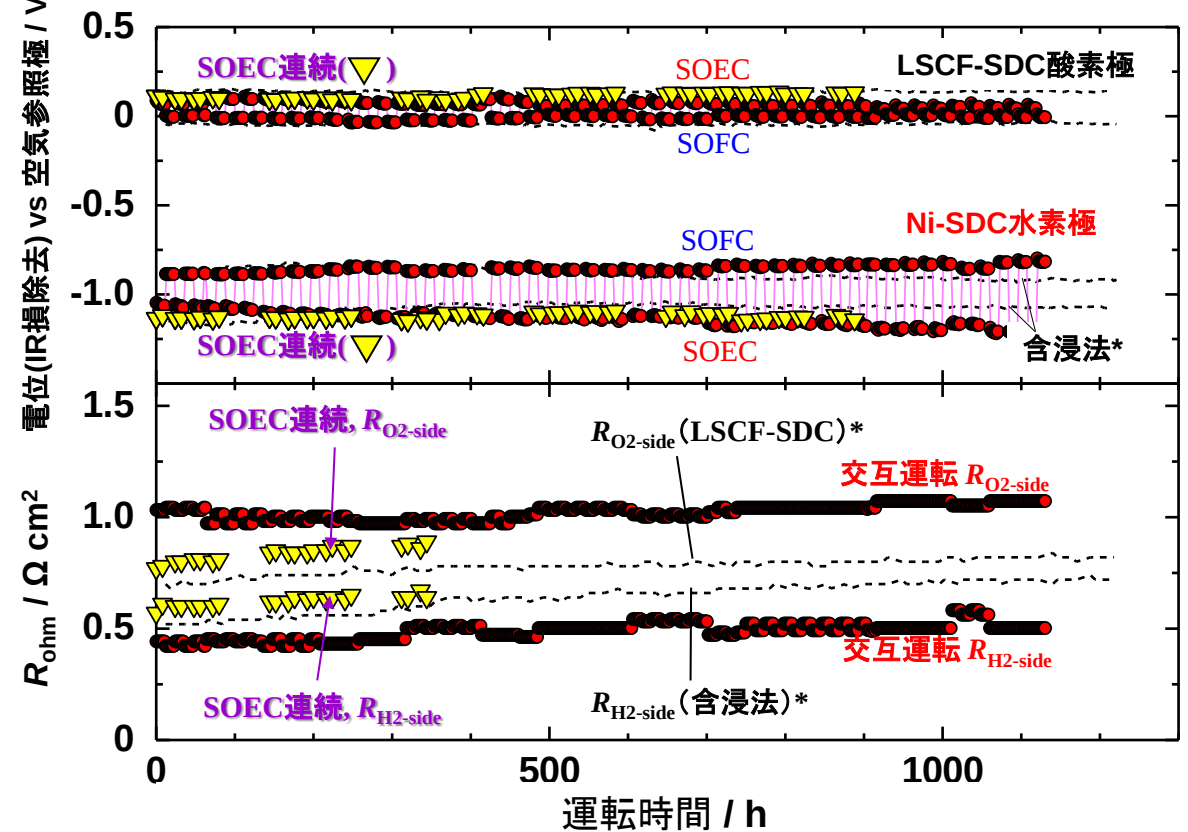


3. 研究開発成果

【Ni-SDC水素極を用いたボタンセルの種々の運転モードでの耐久性】



- 交互運転時:
SOECモードの1000時間後の端子電圧は、既報の含浸法水素極セルと同等。SOFCモードでの劣化がやや大きい。両モードともにオーム抵抗の変化は小さい。
- 同バッチのセルをSOEC連続運転:
端子電圧と R_{ohm} は非常に安定。交互運転SOECモードの変化とほぼ同じ。



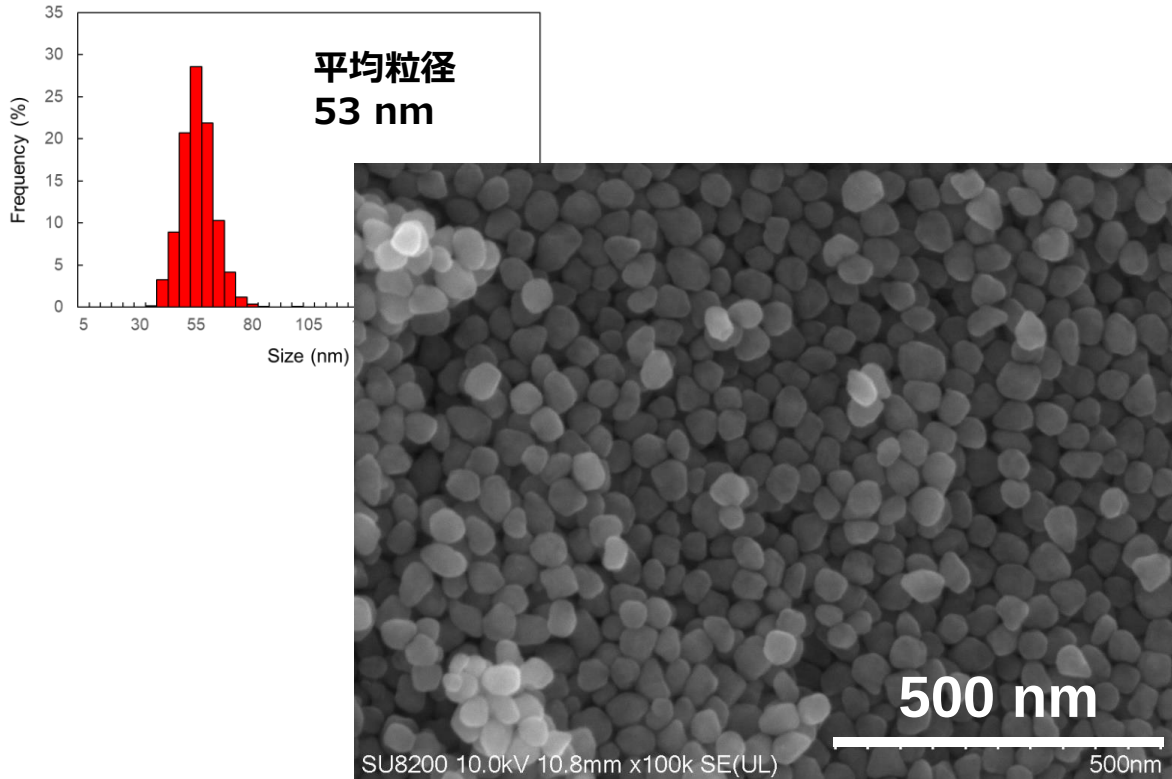
- 交互運転時:
水素極側の R_{ohm} 0.45 $\rightarrow$ 0.50 $\Omega \text{ cm}^2$ 。電位が劣化方向にシフト。微細構造変化を解析中。
- 同バッチのセルをSOEC連続運転:
両極のと R_{ohm} は非常に安定。
(360 h以降は、空気参照極不調のため正確に測定できず)

3. 研究開発成果

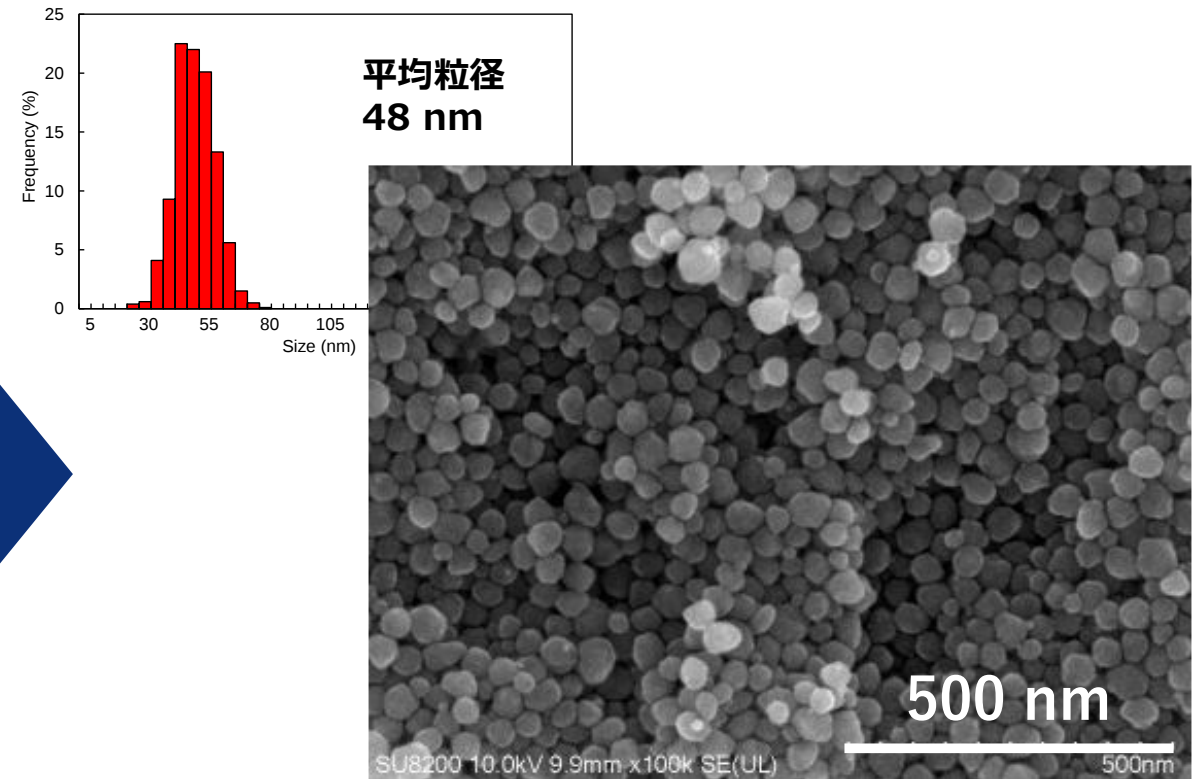
【水素電極材料の開発：スケールアップの取り組み】

◆実機サイズセルへの適用、実用化に向け、水素電極材料のスケールアップが必須

ラボレベル試作品



中量試作品



- ・ラボ（数十g/ロット）→中量（数百g/ロット）で粒子形状と粒度分布の同等品が得られることを確認できた
- ・スケールアップ安定性をN増し試験により検証中

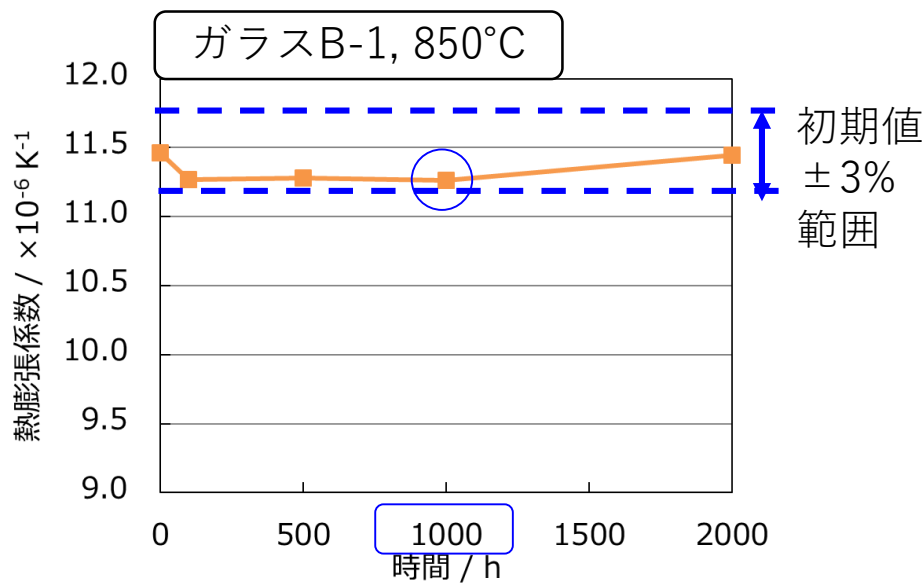
3. 研究開発成果

【ガスシール材料の開発： 耐熱性（空气中）の評価】

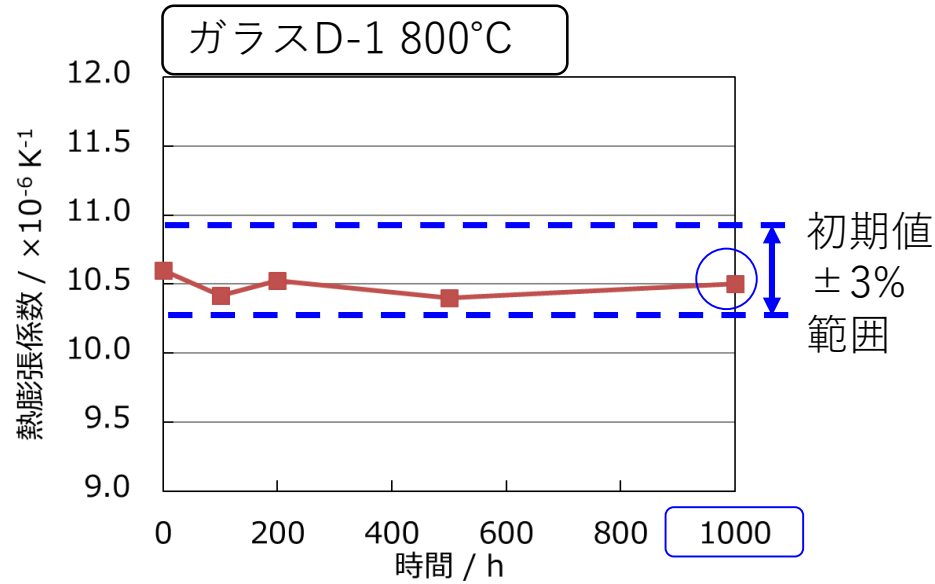
◆耐熱性評価による材料劣化確認：所定温度で材料を曝露、各時間の熱膨張係数*を評価

ガラスシール材	シール温度	特長	耐熱性
B-1 (従来品)	800~ 900℃	無アルカリ 高結晶性	MAX850℃, 2000時間まで確認
D-1 (開発品)	700~ 800℃	無アルカリ 低結晶性	MAX800℃, 1000時間まで確認

* 熱膨張係数測定について：高温耐久時に熱膨張係数が変化し、シール破綻に繋がる可能性があるため、各材料の耐熱ポテンシャルを把握しておくことはSOFC/SOEC環境で使用する上で基盤となる最重要事項。



1000時間劣化率**1.7%**



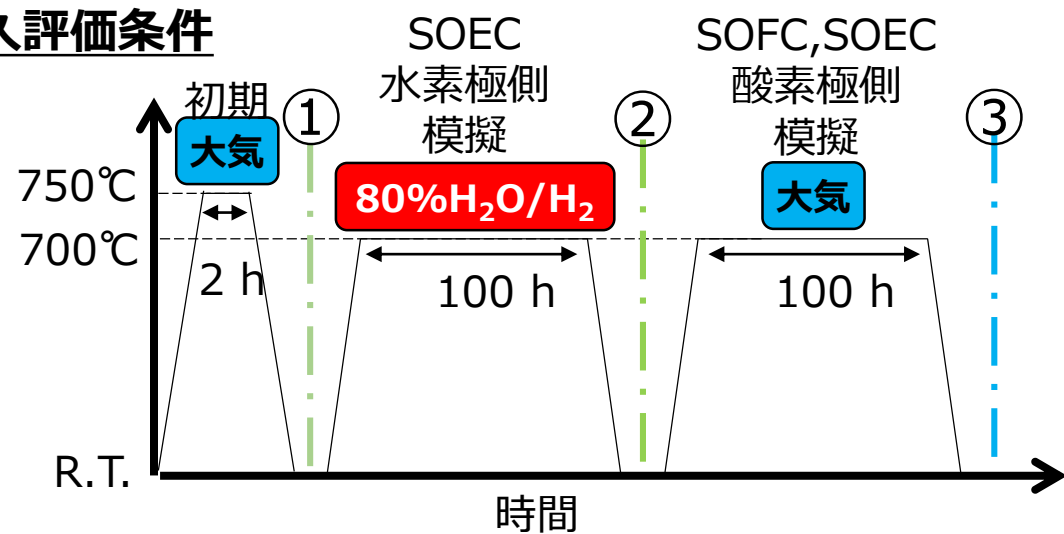
1000時間劣化率**0.9%**

- ・ガラスB-1、D-1ともに材料劣化率3%/kh以内（中間目標）を確認
- ・特にD-1は0.9%以内、最終目標を見通せた

3. 研究開発成果

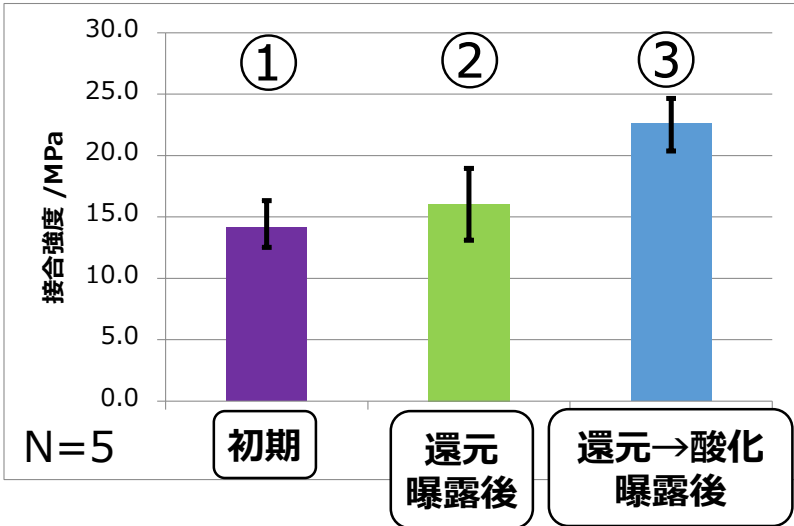
【ガスシール材料の耐久性の評価：金属等との接合強度（可逆SOFC環境模擬）】

耐久評価条件

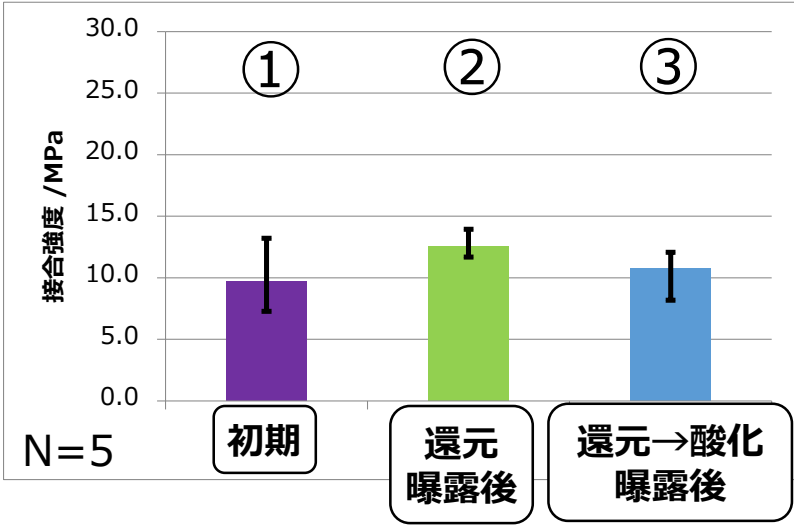


可逆SOFC雰囲気模擬(還元、酸化の極端な雰囲気スイング)で曝露した時の接合性を評価

ガラスD-1シート×SUS430



ガラスD-1シート×アルミナ被膜耐熱鋼材



➤ 水素極側模擬（80% H₂O/ H₂, 100 h）、酸素極側模擬（大気, 100 h）ともに、接合強度が低下しないことが確認できた：中間目標（劣化率3%以下）を達成できた

最大値
● 平均値
最小値

3. 研究開発成果

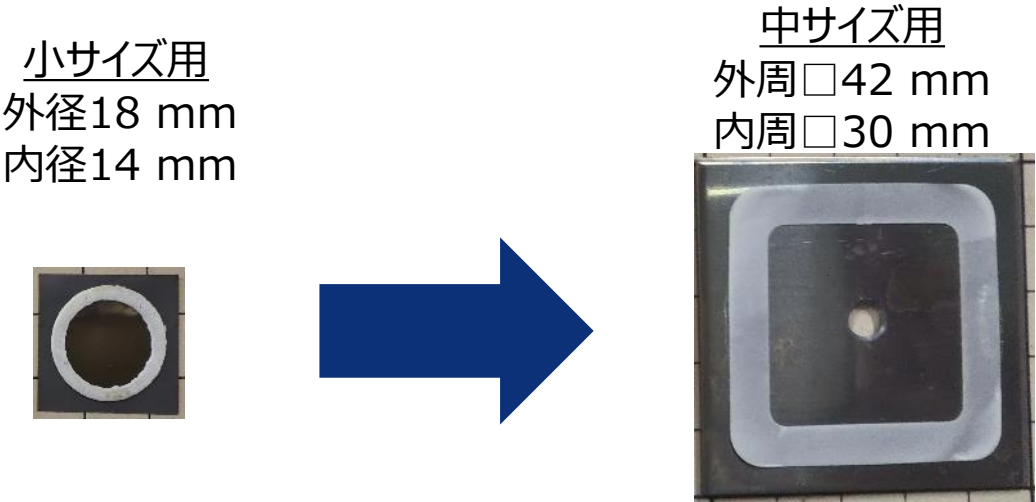
【ガスシール材料の開発：スケールアップ性の検証】

◆実用化に向け、ガラス材料のスケールアップを検討
ガラスD-1のスケールアップ 数kg→100kg級

評価項目	ラボ特性	中量特性1st (2022年度)	中量特性2nd (2023年度①)	中量特性3rd (2023年度②)
熱膨張係数 / $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	10.6	10.2	10.4	10.9
軟化点 / $^{\circ}\text{C}$	645	628	652	652

- ・2022年度：課題の明確化（軟化点の整合）
- ・2023年度：製造条件調整によりラボと同等の特性を得られることを確認。スケールアップ安定性をN増し試験により検証中

◆実機サイズセル、スタックへの適用に向け、シール寸法のサイズアップを検討



- ・シール寸法のサイズアップ
- ・シール形状 丸⇒四角
- 評価用四角セル想定寸法への適合ポテンシャルを確認
- ・更なる大サイズ化（□100 mmレベル）を検証中

3. 研究開発成果： 特許、論文、学会発表等（開始時～2024年3月まで）

特許：国内出願3件

出願日	出願番号	発明の名称	出願人
2023/3/30	特願2023-058526	焼成用または乾燥用の治具、該治具を構成する支持部材、および該支持部材を構成するユニット部材	リタケカンパニーリミテド
2023/3/30	特願2023-056527	ガラス接着剤および該ガラス接着剤の焼成物である接合部を有する焼成用または乾燥用の治具	リタケカンパニーリミテド
2024/3/29	特願2024-055140	ガラス接合材およびその利用	リタケカンパニーリミテド

論文等： 査読付き英語論文 3報、和文解説 1件

1. “Remarkably Improved Durability of Ni–Co Dispersed Samaria-Doped Ceria Hydrogen Electrodes by Reversible Cycling Operation of Solid Oxide Cells”, H. Uchida, H. Nishino, P. Puengjinda, and K. Kakinuma, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 134516 (2020).
2. “Depth-Direction Analysis of Nickel Depletion in a Ni–Gadolinia-Doped Ceria Hydrogen Electrode after Steam Electrolysis Operation”, H. Uchida, M. E. Brito, and H. Nishino, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **129**, 111-117 (2021).
3. “Changes in Microstructure of Ni–Co Dispersed Samaria-Doped Ceria Hydrogen Electrodes for the Improved Durability via Reversible Cycling Operation of Solid Oxide Cells”, E. H. Da’as, H. Nishino, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 034507 (2023).
4. “高効率・高耐久・可逆作動固体酸化物形セル用の電極開発”, セラミックス, **58**, 75-78 (2023).

学会発表： 国内学会6件（うち招待3件）、国際学会3件（うち招待1件）

4. 今後の見通し： 実用化に向けた取り組み

- ・本PJには、材料メーカーのリタケカンパニーリミテドが共同実施で参画している。2020～2021年度にはスタックメーカー（森村SOFC）が協力機関として参画し、森村SOFCが提供した従来型SOFCボタンセルを用いて、可逆運転した場合の課題を抽出できた。
- ・可逆作動SOFCやSOECのユーザー企業に想定されるガス会社（東邦ガス）は、2020年度から現在まで協力機関として参画しており、プロジェクトの進捗に貴重な意見を頂いている。
- ・2022年から、システムメーカーの東芝エネルギーシステムズが協力機関に参画し、実際の運転条件に即した劣化試験法等について意見を頂いている。
- ・SOECを用いたグリーンメタン合成の大型プロジェクトを推進している大阪ガスが、本研究の新型水素極、高耐久酸素極に興味を示し、2023年12月から協力機関として参画した。これら開発電極を大型セルで試験することを計画している。
- ・本PJで定期的に行う技術協議連絡会には、山梨大学と共同実施のリタケカンパニーリミテド、NEDOの担当主査に加え、上記協力企業からの登録委員等が参加し、活発に意見交換している（NDA締結済み）。
- ・可逆SOFC運転での劣化解析について、NEDOプロジェクトでSOFC劣化解析のノウハウを集積している産総研と連携している（2022年～）。