

特集

燃料電池

固体電解質型燃料電池の開発状況

Current Status of the Research and Development on Solid Oxide Fuel Cell

土器屋 正之*・恩田 和夫**

Masayuki Dokiya Kazuo Onda

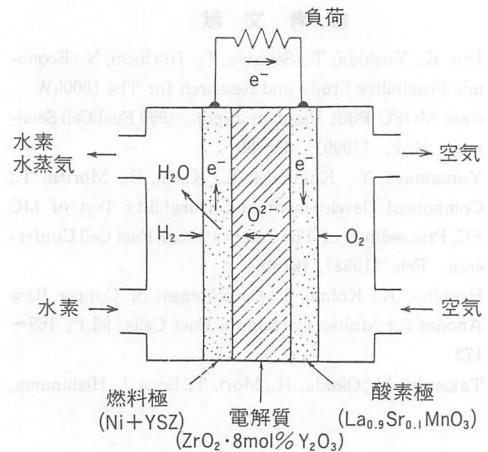
1. はじめに

リン酸型燃料電池 (PAFC) が長い研究開発の末に今、実用化へと離陸しようとしている。その後更に高効率で大型発電設備に適した熔融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) が精力的に研究開発されている。米国ウェスティングハウス社 (WH) が円筒縦筒形の固体電解質型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) のフィールド試験に成功して以来、更に発電効率が大きく、排熱の利用価値が高いSOFCの開発気運が一段と高まった。本稿では最近のSOFCの開発状況を概説する。なお本誌も含めてSOFCは多方面で解説されているので、それらも参照されたい^{1)~4)}。以下第2章ではSOFCの特徴と基礎について述べ、第3章では構成とその製法について、第4章では材料開発と発電特性について述べ、第5章のまとめを導びいた。

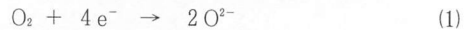
2. 固体電解質型燃料電池 (SOFC) の特徴

2.1 SOFCとは

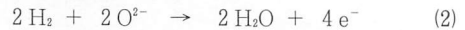
固体電解質の中でも Y_2O_3 を固溶した安定化 ZrO_2 (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) は高いイオン導電率をもち、電子導電率が低く、酸化・還元性の雰囲気にも安定であり、電極材料などとの適合性にも優れるので、燃料電池の電解質として使える。 ZrO_2 に Y_2O_3 のような 2~3 価の金属酸化物を固溶させると、 $(Y_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$ で表される蛍石型の安定な結晶を形成し、 Y^{3+} イオンは Zr^{4+} イオンの格子位置に入り、固容体は電気的中性を保つため、 O^{2-} イオンは空格子点を形成するようになる。つまりこの多数の空格子によって O^{2-} イオンは高温で容易に動き、高いイオン導電性を示す⁵⁾。この酸素イオンを通すYSZなどを固体

図-1 SOFCの原理³⁾

電解質とする燃料電池を固体電解質型燃料電池と呼んでいる。正極 (空気極) では図-1に示すように



負極 (燃料極) では



電池全体では



の反応が起る。電池の理論起電力 E_{th} は(3)式のギブスの自由エネルギー変化を ΔG とすれば、 F をファラデー定数として

$$E_{th} = -\Delta G / (4F) \quad (4)$$

で与えられる。このようにSOFCは酸素イオン導電性の電解質を用いるため、燃料としてMCFCのように H_2 の他にCOを含む石炭ガスも使える。ただし酸素イオン導電性であるためMCFCのように CO_2 を循環する必要はない。

YSZの充分なイオン導電率 ($\sim 10S/m$) を得るには、SOFCを $1000^\circ C$ 程度の温度で運転する必要がある。このためSOFCの電極やインターコネクターにセラミックスが使われる場合が多い。現在のところ、燃料極

* 化学技術研究所材料化学部エネルギー材料課長

〒305 つくば市東1-1

** 電子技術総合研究所エネルギー部高温エネルギー研究室長

〒305 つくば市梅園1-1-4

としてNi・ZrO₂のサーメットが、空気極としてSrドープLaMnO₃系の導電性ペロブスカイト形酸化物が、インターコネクターとしてLaCrO₃系のペロブスカイト形酸化物が使われることが多い。このようにSOFCは脆弱で割れ易いセラミックスを多く使用するため、製法も含めてPAFCやMCFCとは異なる独特の技術を開発する必要がある。首尾よく実用化に成功した暁には、排熱温度が高いので利用価値が高く燃料の改質にも使え、高温電極は活性が高く電極性能も向上するので高効率、高出力密度の燃料電池が期待できる。

2.2 SOFC開発の現状

米国WH社は1950年代からSOFCの研究開発を進め、1980年代前半に電気化学蒸着法（Electrochemical Vapor Deposition, EVD法）とスラリコート法を用いて、円筒縦縞型のシールレス構造を特徴とするモジュール方式のSOFCを完成させ⁶⁾、電気出力3kWのフィールド試験機を東京ガスと大阪ガスがそれぞれ約4000時間運転し⁷⁾、発電効率約40%を得て世間の大きな関心を集めた。その後この計画は25kWの天然ガス内部改質型SOFCへと進み、現在、製作、試運転を完了し関西電力六甲アイランドで共同プロジェクトとして試験が行われている。このWH社の円筒縦縞形SOFCは完成度が高く、他の形式のSOFCを大幅に離している。

電子技術総合研究所においてもサンシャイン計画の一環としてSOFCの研究開発が開始され、プラズマ溶射法により円筒横縞型のセルが製作され、1986年最大1.2kWの発電に成功している⁸⁾。この製法は三菱重工・電源開発・東京電力の共同研究に踏襲され、1kWで1000時間の試験がなされ、引続き長時間試験が予定されている⁹⁾。

PAFCやMCFCでは平板状の燃料極／電解質／空気極／インターコネクターの電池素子群を直列に多数接続するが、上述のSOFCは円筒の支持管の上に電解質、電極やインターコネクターが製膜される。これはセラミックスで構成されるSOFCの特徴で、大きくて強度のあるセラミックス板が容易に製作できないため、現在のところ構造的に強いセラミックス支持管の上に熱膨張率を極力あわせて電極、電解質などを製膜している。この構造では電流は膜電極を円周方向に流れるので抵抗損失が大きく、セル間の直列接続の仕方も工夫を必要とする。PAFCやMCFCのように平板形のSOFCが製作できれば、発電性能や出力密度は大幅に

改善される。

最近諸外国も含めてこの平板形SOFCが精力的に研究開発されている。通産省工技院のムーンライト計画の中でも、0.7V×300mA/cm²で100cm²程度の単セル、200W級のスタックが開発され¹⁰⁾、引続き数十kW級のSOFCが開発されようとしている¹¹⁾。三菱重工・中部電力もコルゲート状の電極を特徴とする1kW級の平板形SOFCを開発している¹²⁾。この外、日本のガス会社や電力会社、米国のCeramtec Inc, Z-tek Corp, Allied-Signal, 欧州のDornier, Asea Brown Boveri, Siemensなどでも盛んに開発している。Allied-Signalの一体共焼結形¹³⁾はセラミックスによるSOFCの究極の理想像とされている。性能、出力密度の点で優れる平板形SOFCの開発テンポは早いですが、平板形で重要な開発課題である大面積化、強度向上、シール性能の向上などで見通しが立ったと云う訳ではない。

円筒形および平板形SOFCの構成については第3章に、材料については第4章で詳述する。

2.3 発電システムと排熱利用

SOFC発電・熱併給システムの一例を図-2に示す。燃料電池は一般に低電圧大電流電源であるため、極力電流リードによる抵抗損失を抑え、出力電圧を高くするようセル・スタックを直列接続し、商用周波数に合せて直交変換される。燃料は、電極で電池反応が進み易く、炭化水素燃料から炭素が析出しないよう水蒸気を添加し、主にH₂、CO₂（残りはCO等）に改質してセルに導く。CH₄を改質するためには800℃程度の温度を必要とするため、動作温度1000℃のSOFCは直接セル内部で改質が可能で、動作温度650℃のMCFCや180℃のPAFCにはない特徴を持つ。燃料電池は発電時に電解質と電極の抵抗や電極反応などにより発熱する。この発熱は電池を一定動作温度に維持するため除熱する必要がある。この除熱源としてSOFCではCH₄の内部改質反応を利用することができる。先のWH社

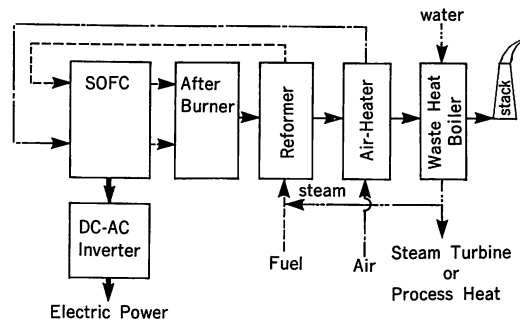


図-2 SOFC発電・熱併給システム

の25kWの試験機では予備改質と共にこの内部改質が行われている。

燃料電池では燃料を100%反応させることは電極反応の有限性ほどから難しい。電流密度の低下防止などの点からも燃料利用率は80%前後の値で運転される。燃料利用率を向上させるため、燃料を再循環させることは他の燃料電池と同様検討されている。空気極側の酸素利用率は燃料の利用率程発電効率に利かないため、空気は余分に流れ空気利用率は低い。反応しなかった燃料はこの過剰空気と燃焼し、熱として燃料改質や空気加熱に利用される。更に残った熱はボイラで回収し蒸気タービンを廻したり、吸収冷凍機、プロセスヒートや改質蒸気として利用する。更に性能を向上させるためSOFCが加圧運転されれば、ガスタービンで動力を回収する。

SOFCの動作温度は1000℃と高いため、その排熱は上述したように多方面で有効利用できる。中でも燃料改質は、燃料の一部を焼して燃料を改質することがないので、その分だけ発電効率が改善される。

SOFCはPAFCやMCFC程開発が進んでいる訳ではない。PAFCやMCFC以上の性能が出る実用的なSOFCを開発することに現在は努力が集中している。当座は数十～数百kWの熱併給用あるいは分散型SOFCの実用化を目指し、充分な見通しが得られてから電気事業用の大出力SOFCが開発されるのであろう。

3. SOFCの構成とその製法

3.1 円筒形SOFC

WH社が開発した円筒縦縞形SOFC¹⁰の構成を図-3に示す。CaO安定化ZrO₂ (Calcium Stabilized Zirconia, CSZ)製の支持管にSrドープLaMnO₃の空気極をスラリーコートして焼き付け、マスキングにより短冊状に残された部分にEVD法によりMgドープLaCrO₃をインターコネクターとして製膜する。次にインターコネクター部をマスキングして残りの部分に同じEVD法によりYSZ電解質を製膜する。今度はインターコネクター部を残して電解質の上にNi粉末をスラリーコートしEVD法によりNi・YSZサーメットを燃料極として製膜する。

EVD法(電気化学蒸着法)は次のような過程により緻密膜を形成する。電極のような多孔体の両側に、図-4のようにそれぞれZrCl₄やYCl₃の塩化物とH₂OやO₂の酸化ガスを約1200℃の状態ですると、塩化物と酸化ガスが出合う所で第1段階目として化学蒸着(Chemical Vapor Deposition, CVD)によりZrO₂やY₂O₃の酸化物膜が形成され、気孔が封孔される。化学蒸着によりできたYSZ膜は酸素イオン導電性であるため、膜の両側に存在する酸素濃度差を駆動力に酸素イオンが流れようとする。YSZはイオン導電体とは云え

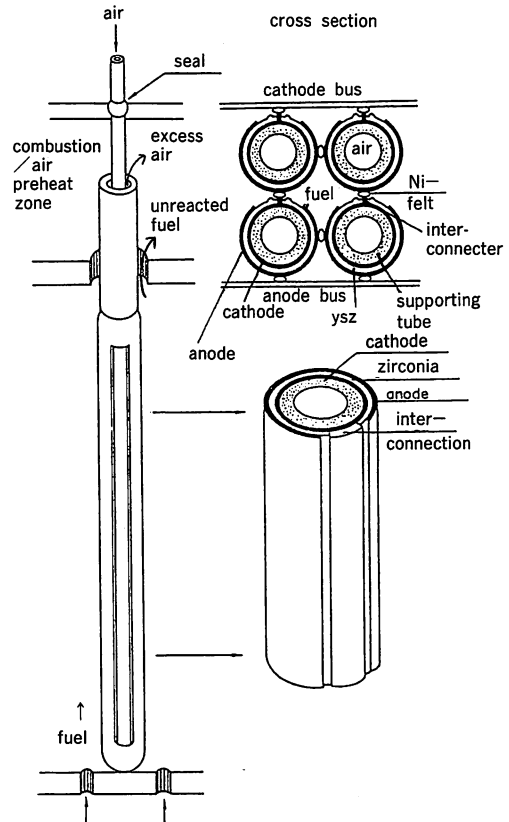
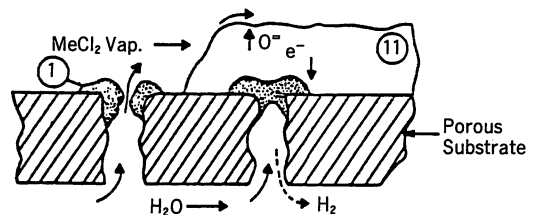


図-3 円筒縦縞形SOFC¹⁰

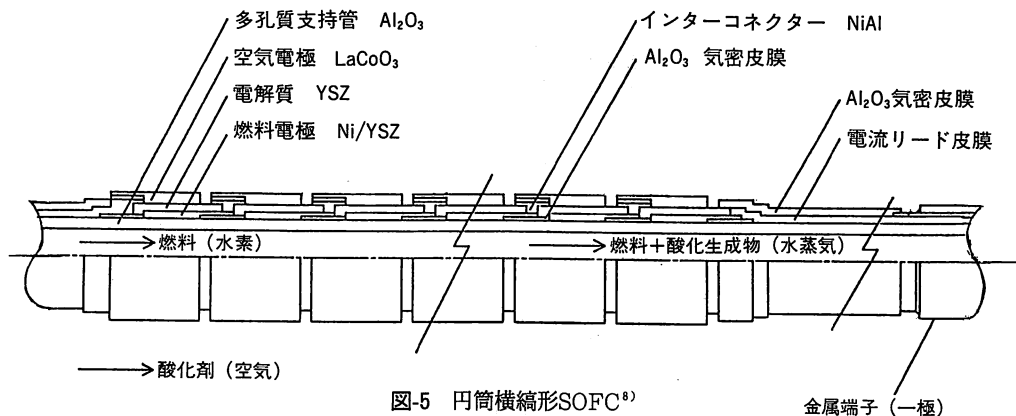


Phase I — Pore Closure by CVD
 $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeO} + 2\text{HCl}$

Phase II — Scale Growth by EVD
 $\text{MeCl}_2 + \text{O} \rightarrow \text{MeO} + \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
 $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^-$

図-4 EVD(電気化学蒸着法)の原理

mical Vapor Deposition, CVD)によりZrO₂やY₂O₃の酸化物膜が形成され、気孔が封孔される。化学蒸着によりできたYSZ膜は酸素イオン導電性であるため、膜の両側に存在する酸素濃度差を駆動力に酸素イオンが流れようとする。YSZはイオン導電体とは云え

図-5 円筒横縞形SOFC⁸⁾

わずかに電子導電性があるため、酸素イオンは流れ内部短絡による電子でイオンは中和される。薄い所は抵抗が小さいため酸素イオンは流れ易く、第2段階目として一様で緻密なYSZ膜が形成される。

図-3の円筒はその内側に空気導入管を底近くまで挿入され、空気はCSZ管内側を上方向に流れる。燃料は下側から供給され管の外側を電池反応をしながら流れ、残った燃料は未反応の空気と図-3の上部混合室で燃焼し、セルへ供給される空気を予熱する。空気導入管は上から吊るされ、SOFCの発電セラミックス管は下の端板に置かれ、熱膨張による力を避けている。このようなSOFC発電素子をセルと呼び、インターコネクターは図-3に示すようにNiフェルトを通して次のセルの燃料極に直列接続され、隣り同志のセルの燃料極はNiフェルトを介して並列接続される。3セル並列×6セル直列に接続された集りをバンドルと呼び、電気出力に合せて必要なバンドル数が直並列に接続される。セル1本の有効発電長さは3kW発電機では36cmであったが、最近の25kW発電機では50cmに伸び、長くすることにより単セルの発電出力を向上させている。また最近、発電性能向上のためCSZ支持管はLa(Sr)MnO₃の空気極管で置き換えられる予定である。25kW発電機では18セル×32スタック(セル数576本)が使用されている。単セルの長時間耐久性は20,000時間程度行われ、現在の性能劣化率は約1%/1000時間である。現在、WH社はパイロット生産設備の開発をして価格低減へ向けて技術の見直しに力を注いでいる。

上述したWH社の円筒縦縞形のSOFCは現在他形式のSOFCより一歩も二歩もリードしている。脆弱なセラミックス膜を強度に優れた支持管の上に作製したこと、気密性を必要とする電解質、インターコネクターの製膜法としてEVD法を開発したこと、円筒セルの

直並列接続にNiフェルトを用いたり、アフターバーニングにより空気を予熱するなどセラミックスセルを巧みに配列し発電装置を組上げていることなどが特徴で、完成度が高い。

プラズマ溶射やフレーム溶射でも図-5のような円筒横縞形のSOFCセルが製作されている。この場合は支持管の上に横縞状にマスキングをして順次、燃料極、電解質、インターコネクター、空気極などをリング状に製膜している。1本の支持管上に複数のSOFCセルを直列に製作しているため、縦縞形よりは高い電圧で出力が取り出せる。電流リードは管軸方向に取り出し、必要に応じてこのスタック管を直並列に接続する。図-5では各セルを流れる電流は一定となるので、燃料および酸素濃度が高い入口部で電流密度が高く、出口部で低いと云う円筒縦縞形セルの欠点は改善される。

溶射による製膜法ではセラミックスなどの数 μm ～数十 μm の粒子を、熔融温度、酸化・還元雰囲気などの違いにより、アークプラズマあるいはC₂H₂/O₂火炎などを使いわけて加熱し、その高温噴流中で粒子全体あるいは一部を溶かし、支持管などの上に推積させる。大気溶射、減圧溶射、RF/DCハイブリッド溶射等が開発されているが、EVD程緻密なYSZ膜は得られていない。製法により使用できる材料、構成法、作られた膜の性質は異なるが、溶射法による現状のSOFCの性能、耐久性は未だ充分とは云えない。溶射法の適用範囲を広げ、その限界を更に明確にする必要がある。

3.2 平板型SOFC

平板型、共焼結型、ハニカム型、モノリス型等用語に混乱が生じているが、これらは全て形態的には平板型である。本報では共焼結型SOFCとは、一括して一回の焼成工程で一体に焼き上げると云う条件を満たす

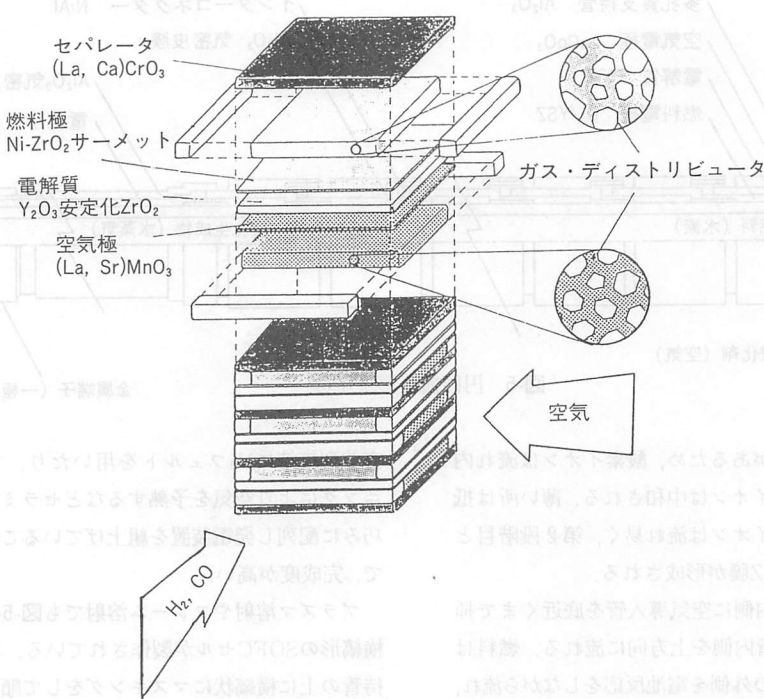


図-6 平板型SOFCの概念図

ものと定義する。

(1) セル構成

平板型の構成を図-6に示す。セパレータ（インターコネクター）はランタンクロマイト、 $(La, Ca \text{ or } Sr)CrO_3$ が多く、Ni合金の場合もある。電解質はイットリア安定化ジルコニア（YSZ）の完全安定化（FSZ）が主で、部分安定化（PSZ）が使われることもある。燃料極はNi・ジルコニアサーメット、空気極はランタンマンガンナイト、 $(La, Sr)MnO_3$ を用い、ジルコニアと反応し熱膨張係数が大幅に違うランタンコバルタイト、 $LaCoO_3$ は円筒横筒型とは違い使われない。ディストリビュータはガスの分配と電氣的接続を行う部分である。溝付き板、波板、発泡体板等が用いられる。導電度を良くするため電極と同じ材料を用いるが、他材料との両立性や強度のためにジルコニアもしくはランタンクロマイトの上にオーバーコートあるいは混合されることもある。基本的な構成はすべて同じであるが、積層してセルスタック化するに当たり、スタックを接合一体化する第3.3節の共焼結型か、スライドできるシール部を設けるかの技術的違いは重要である。

(2) 製膜法

ジルコニアの製膜法は湿式のテープキャスト法か、

プラズマ溶射やEVD等の乾式法を用いる。ジルコニア膜を自立膜、支持膜、複合膜のいずれとするかで製作が異なる。電極と電解質のみを共焼結する場合を三層一体化膜とか三層共焼結膜と呼び、ジルコニア単独膜の場合と合わせて自立膜法と総称し、製法は共に湿式法である。支持膜法では、ディストリビュータを湿式スリップキャスト法等で製作焼成後、乾式溶射法等でジルコニアをその上に製膜するか、スラリー含浸、焼成を繰り返す湿式法で製膜する。複合膜では、ディストリビュータ、セパレータ、電極、電解質を適宜組み合わせて、（部分、多段、二段）共焼結する。この場合、組み合わせに選択肢が多い。

(3) スタック構成法

自立膜の場合、単セルはジルコニアの両面に電極がついた膜であり、ディストリビュータを挟んでセパレータと交互に積層する。ランタンクロマイトセパレータは接合助材を用いて一体化焼結するか、スライドシールを施す。一体化焼結シールでは接合されるものと同じ材料を用いることが望ましく、気密に焼結できるか、残留応力はどうか等の問題を解決しなければならない。合金セパレータの場合、熱膨張率の違いから接合することはできないので、セルの端をスライドシールする事になる。スライドシール材は動作温度約 $1000^{\circ}C$ で軟

化するガラスが候補となる。しかしガラスの問題点は、Si成分からSiO₂ガスが発生し他の材料と反応する可能性があること、更に動作温度では柔らかくても降温時に硬化し、熱膨張係数の違い等から接合部を破壊する可能性があることである。一体化する場合も含め自立膜が脆弱であるため、押し当てて電氣的に接触させると壊れ易い。

支持膜及び複合膜でも自立膜と同様に積層する。強度があるので自立膜より大型セルが可能であり、電氣的接触も得易いと考えられるが、シール問題は一体化結合するか、スライドシールすることになろう。しかし後者では微視的には接触点が動くことによりひび割れが生じ易く、問題はさほど容易にならない。接触位置を気密性の電解質膜とセパレータ膜から離す等の工夫が必要であろう。スライドシールでは全面的に柔らかいものあるいは溶融物で接触させることが考えられるが、難点は他の材料と両立できる材料がないことである。

(4) スタックからモジュールへ

SOFCは動作温度が高いので、熱交換が効率上重要な技術となる。高温熱交換器は高価であるため、効率的にモジュール内で熱交換を行うスタック構造・配置を設計する必要がある。また、改質反応は吸熱反応であり、ヒートポンプの役割を果たすので、SOFCでは内部改質が強く要請される。技術的には改質触媒と燃料極の組み合わせ方、燃料のセル内への供給分配方式が課題となろう。

3.3 共焼結型SOFC

セルスタックを1回の焼成工程で焼き上げる方法はコスト的に非常に魅力的な製法である。同じ湿式法の複合膜共焼結法は、通常ジルコニアあるいはランタンクロマイトを別々に焼結することを前提としているため、焼結挙動の一致は特に要求されない。しかし、セルスタックをまとめて共焼結しようとする、焼結挙動の一致と異種材料間の反応に課題が生じる。

ランタンクロマイトは難焼結性セラミックスである。ジルコニアとの反応を防ぎ、焼結挙動を一致させるため、約1300°C以下で低温焼結性を付与したい。このため、(La, Ca_{excess})CrO₃か¹⁵⁾(La, Ca)(Cr, Co)O₃を用いる。低温焼結性クロマイトを用いても焼結挙動を一致させるためには、粉末製造に高度の経験が必要とする。ランタンクロマイトからカルシウム、コバルト、クロム等が固相拡散、液滴飛散等でジルコニア中に移動し、ランタンクロマイトの焼結性が失われる

こともある。のみならず、焼結後にも応力歪が残り破損し易い。この様なことから、全セル一括共焼結法によりスタックの製造に成功した開発グループはまだ存在しないようである。

4. 材料開発と発電特性の改善

4.1 材料の開発状況

(1) 電解質

低温用あるいはプロトン電導を特色とするペロブスカイト電解質も研究されているが、実用的にはまだYSZ以外に対象となるものはない。高イオン導電性で、相変化による破壊を防ぐためにはFSZがよい。YSZよりスカンジウム(Sc)ドープの方がイオン導電率は高いがコストの点で難点がある。強度の関係でPSZも用いられるが、昇降温の間に相変化をおこしひび割れを生じる可能性が強い。PSZのイオン導電率の長期安定性には疑問が残っており、イオン導電率を犠牲にしてもY₂O₃約10モル%のFSZがよいとの意見もある。強度的な観点からアルミナを混合することも行われている。欠点はイオン導電率の低下である。

製膜法としては湿式ではドクターブレード法、乾式法ではEVD法がほとんど完成している。後者はマスク・ディマスク工程を必要とし、低価格連続生産に疑問を残している。プラズマ溶射法ではこれまでのところ緻密な膜が得られていない。原料粉末の歩留まり、使用エネルギーなど工業技術としての見通しを明確にする必要もある。スラリーコート繰り返し焼成法は湿式法が困難な円筒型では検討に値するが、テープキャストが容易な平板型では意義は少ないと思われる。

(2) 電極材料

空気極材料としてはランタンマンガンナイト以外にランタンコバルタイトも使用されているが、1000°Cではジルコニアと速やかに反応する上に、熱膨張係数も大幅に違い円筒横筒型で用いられている程度である。マンガンナイトもジルコニアと反応し、絶縁性化合物を作る場合と、ジルコニアにマンガンが固溶する場合がある。

燃料極材料は電極性能に加え改質触媒性能、耐硫黄性も持つことが望まれ、ニッケルが使用される。ニッケルの凝集が問題になるのでルテニウムを使うという提案もある。電子導電性のあるセリアを混合するとか、助触媒、耐熱性の向上、膨張係数の調整等でマグネシアの添加も検討されている。

(3) セパレータ(インターコネクター)材料

セパレータ材料は水素と酸素に対して耐久性を必要とする。イオン導電性があると逆に発電するので、高い電子導電性のみを持つ必要があり、ランタンクロマイト以外に現時点では知られていない¹⁶⁾。問題はクロム酸化物の蒸気圧が高く、大気中では焼結しにくいことである¹⁷⁾。還元性雰囲気中でホットプレスを行う、クロミア容器中で焼結するなどの工夫がなされている。カルシウムドープの時、カルシウムが定比よりやや過剰であれば大気中でも焼結する事が見いだされ、テープキャストは容易になった¹⁸⁾。耐久性についてはまだ完全にわかっていない。なお、Srドープは粉末製造が困難とか、EVD法では導電率の低いMgドープLaCrO₃にしか適用できないなどの問題もある。

金属ではニッケルベース合金にペロブスカイト酸化物を被覆して耐酸化性を持たせることが検討され、かなり有望である。しかし、ジルコニアと熱膨張率が全く違い、シールが難しく、傾斜機能も検討されているが成功していない。円筒型ではNi・Al合金も行われているが耐久性に疑問がある。

(4) シール材料

シール材料はシール箇所によって異なる。一般的に問題となるのはセル・スタックとガスマニフォールドの接合シールであろう。この部分は電気的短絡を防ぐために絶縁材料でなければならない。平板型の場合セル端部もシールしなければならず、シールレス、スライドシール、焼き付け一体化の三通りが考えられる。シール技術は現在の大きな関心事の一つである。

4.2 発電特性の改善

完成度の高いWH社の円筒型セル¹⁹⁾では水素燃料利用率85%、単セル電圧0.67V、電流密度300mA/cm²、発電効率45% (LHV基準)での全抵抗、内部抵抗、拡散抵抗、カソード分極、アノード分極は、それぞれ、0.54, 0.23, 0.18, 0.08, 0.05Ωと見積られている。円筒型の内部抵抗は、電流がセルの円周方向に流れるため、YSZではなく空気極の抵抗が主となる²⁰⁾。現在、支持管をCSZから空気極のランタンマンガンナイトに変更しているので、内部抵抗と拡散抵抗はさらに減少するものと思われる。

平板型は原理的に円筒型より低抵抗となり得るが²⁰⁾、スタックとしてまだ未熟であるので、信頼できる予測はできない。内部抵抗はYSZが大勢を占めると仮定できるから、かりに200μmとするとWH社と同等の電極性能を仮定し、全抵抗~0.35Ω, 0.73V, 49% (LHV基準)となる。YSZの厚みをWH社と同じ50μmま

で薄くすると全抵抗~0.2Ωになる。電池性能は燃料利用率、電流密度で変わるから以上の考察はおおよその見当にすぎず、むしろ平板型では高い発電性能が潜在的に期待できるから、電解質を薄くすること、電極性能を向上させることに開発努力を集中するべきであろう。

4.3 長時間耐久性

現在WH社のセル劣化率は約1%/1000時間であり、固体のみで構成されるSOFCとしては不本意ながら非常に悪い。劣化の原因究明は進行中で、ほとんど公表されていない。材料科学的に考えられる原因としてYSZのイオン導電性の低下、異種材料界面での反応²¹⁾、電極粒子(特にニッケルの凝集等)の形態変化等があげられる。微細なひび割れは熱応力によっていたるところに生じている可能性があり、これも原因になる。あまり問題にされていないが、クロマイトは還元側で酸素欠損を生じるため、燃料側と空気側で熱膨張率が少し変わり²²⁾、これもひび割れの原因になり得る。

5. まとめ

SOFCは形態、製法が多様であり、これまでの開発で標的を絞りにくかった。第二回SOFC国際シンポジウム(1991—アテネ)、国際燃料電池コンファレンス(1992—幕張)の報告などを通観すると、セル形態と製法に関して開発対象をかなり絞り込むべき時期にきていると思われる。ゴールが遠い形態・製法は基礎研究にまわし、比較的確実にセル・スタックの製作が出来る形態・製法を中心に開発努力を集中する方が費用効率が高くなりそうである。内部改質や熱交換器を組み込んだモジュール構想も視野に入れる時期と思われる。

SOFCではセル・スタック構成と材料開発が車の両輪であることはこれまでの解説でご理解頂けたと思う。材料では耐久性とシール材が焦点となりつつある。ペロブスカイトの結晶格子の欠損構造と反応性等の問題が示唆するように、固体科学的な解明とセラミックスの微細組織の構造制御という基礎技術が確立できなければ、信頼性のある高性能SOFCの完成は困難と思われる。

参考文献

- 1) 高橋武彦; エネルギー・資源, 10巻, 6号 (1989), 495
- 2) 児玉皓雄; エネルギー・資源, 8巻, 4号 (1987), 349
- 3) 田川博章; 日本機械学会誌, 94巻866号 (1991), 81

- 4) 水崎純一郎; 電気学会論文誌A110巻4号 (1991), 221
- 5) 近藤繁雄; エネルギー・資源, 8巻, 6号 (1987), 509
- 6) Dallard, W. J. & Brown, J. T.; Fuel Cell Seminar (1986), 28
- 7) Dallard, W. J.; Int. Symp. on SOFC, Nagoya (1989), 1
- 8) 永田進, 他5名; 電気学会論文誌B, 110巻2号 (1990), 111
- 9) Iwanaga, A. et al; Int Fuel Cell Conf. (1992-Makuhari), 321
- 10) 例えば Iwata, T. et al; ibid, 289
- 11) Hirose, K; ibid, 11
- 12) Hattori, M. et al; ibid, 325
- 13) Minh, N. Q.; 電気学会雑誌, 109巻10号 (1989), 826
- 14) Dollard, W. J.; Int. Fuel Cell Conf. (1992-Makuhari), 313
- 15) Mori, M. et al., 電気化学, 59 (1991), 314
- 16) Yokokawa, H. et al., Int. Symp. SOFC (1989-Nagoya), 118
- 17) Yokokawa, H. et al., J. Electrochem. Soc., 138(1991) 1018
- 18) Sakai, N. et al., J. Mater. Sci., 25 (1990), 4531
- 19) Maskalick, N. J.; Ist Int. Symp. SOFC(1989-Miami), 279
- 20) Fee, D. C.; Proc Conf High Temp. Solid Oxide Electrolyte Vol 1 (1983), 29
- 21) Yokokawa, H. et al; J. Electrochem. Soc. Vol 38 (1991), 2719
- 22) Schaefer, W. et al; High Tech. Ceramics (1987), Elsevier

協賛行事ごあんない

第11回「光がかかわる触媒化学シンポジウム」 — 光合成から環境化学まで — 開催ごあんない

- (主 催) 理化学研究所, 触媒学会
 (協 賛) 日本化学会, エネルギー・資源学会他
 (日 時) 平成4年6月5日 9:00~18:00
 (場 所) 理化学研究所・レーザー棟会議室
 (埼玉県和光市広沢2-1)
 (依頼講演) (9:00~)
- A. 人工光合成モデル…… (理研) 金子 正夫
 - B. 錯体光触媒による合成反応
 …… (化技研) 田中 正人
 - C. 半導体の電子構造と光励起
 …… (東大工) 藤嶋 昭
 - D. 半導体触媒による水の光分解
 …… (長岡技大) 井上 泰宣
 - E. 固相における光触媒作用
 …… (阪府大工) 安保 正一

F. 大気環境と光触媒

- …… (資源環境総研) 指宿 堯嗣
 ※他に一般講演15件, 並びに18時から懇親会があります。
 (参加費) 無料 (但し講演要旨集2000円)
 懇親会は当日受付で, 2000円

■ 連絡先

〒351-01 和光市広沢2-1
 理化学研究所 反応物理化学研究室
 金子 正夫
 TEL 0484-62-1111, Ext 3652

◎理化学研究所裏門は, 工事中の為, 川越バイパス
 沿いの入口より入構して下さい。