

LaGaO₃ 酸化物を電解質とするシーレス平板構造の固体酸化
物形燃料電池に関する研究

(Development of seal-less planar LaGaO₃ based solid oxide fuel cell)

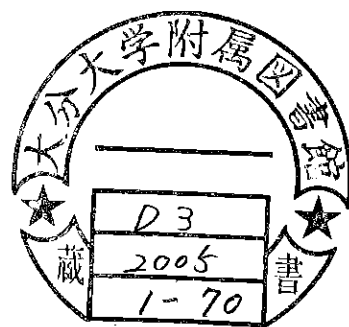
大分大学大学院工学研究科

博士後期課程

博士論文

2005年3月

細井敬



目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 燃料電池の特徴と用途	2
1.2.1 燃料電池の総括的特徴	2
1.2.2 燃料電池の主な用途	4
1.3 燃料電池の開発状況	5
1.3.1 燃料電池開発の歴史	5
1.3.2 我が国における燃料電池技術開発の推移	5
1.4 エネルギー情勢からみる燃料電池の将来	9
1.4.1 エネルギー需要の推移と将来の見通し	9
1.4.2 燃料電池の導入目標	9
1.5 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の開発課題	10
1.5.1 SOFC の作動原理	10
1.5.2 SOFC の基本構造	11
1.5.3 SOFC の特徴	12
1.5.4 SOFC の電極反応	13
1.5.5 SOFC 構成材料とその開発課題	14
1.6 本研究の目的	20
引用文献	22
第2章 LSGMC 酸化物のイオン伝導性と電子伝導性についての検討.....	25
2.1 緒言	25
2.2 実験	26
2.3 部分電子伝導性とホール伝導性の検討	27
2.4 酸素透過と電解質のエネルギー変換効率	33
2.5 本章のまとめ	35
引用文献	36

第3章 SOFCに適用する都市ガス改質技術の検討	37
3.1 緒言	37
3.2 熱力学計算からの検討	37
3.2.1 はじめに	37
3.2.2 計算方法	38
3.2.3 平衡組成	38
3.2.4 S/C と p_{H_2}/p_{H_2O} の関係	48
3.3 予備改質技術の検討	54
3.3.1 はじめに	54
3.3.2 実験方法	54
3.3.3 成分ガスの改質実験	57
3.3.4 模擬都市ガスの改質実験	69
3.4 本章のまとめ	78
引用文献	79
第4章 LSGMC 電解質を用いたシールセル平板構造 SOFC の都市ガス改質発電	80
4.1 緒言	80
4.2 単セルスタック発電試験	80
4.2.1 実験	80
4.2.2 実験結果と考察	90
4.3 1kW 級発電モジュールによる都市ガス発電試験	112
4.3.1 実験	112
4.3.2 実験結果	113
4.4 本章のまとめ	117
引用文献	118
第5章 総括	119
謝辞	121

第1章 序論

1.1 緒言

燃料電池は乾電池や蓄電池とは異なり、燃料を外部から供給することで連続的に電気を発生させることが可能な活物質供給型の化学電池に分類される。燃料の持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして直接取り出すことができるため、カルノーサイクルの制約を受ける内燃機関に比べて発電効率が高く、静粛性に優れる他、窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、浮遊粒子状物質 (Particulate Matter : 略称 PM) といった大気汚染の原因となる有害物質の排出量が極めて少ないという特徴を有しており、家庭や事務所ビルのコージェネレーション、需要地ネットワーク設置の分散型電源システム、火力発電代替の集中型電源、自動車の主動力源・補助電源、IT 機器の二次電池に代わる小型電源等、様々な用途において近い将来主流を占めると予想される技術である。

1997年に京都で開催された気候変動枠組条約第3回締約国会議 (conference of parties, session 3 : 略称 COP3) では、地球温暖化防止のための長期的・継続的な温室効果ガス排出削減の第一歩として、先進国の温室効果ガス削減を法的拘束力を持つものとして約束する京都議定書が採択され、我が国は1990年レベルから6%の削減を求められることとなった。燃料電池は水素と酸素から電気を作り出すため、その発電過程においてはゼロ・エミッションであり、化石燃料の改質により水素を作り出す場合においても内燃機関に比べてエネルギー変換効率が高い分、二酸化炭素排出量は抑えられ、またコージェネレーションにより排熱も有効利用であることから、燃料電池の実用化・普及は地球温暖化防止の課題解決に向けた有力な対策となり得る可能性が高い。

また、エネルギーの供給の大部分を海外に頼る我が国のエネルギー政策は、環境保全や効率化の要請に対応しつつ、エネルギーの安定供給を実現するという基本目標を掲げて、その同時達成を図ることを目指しており、燃料電池の燃料である水素は、改質という過程が必要となるものの、天然ガス、メタノール、ジメチルエーテル (略称 DME)、液体合成燃料 (Gas to Liquid : 略称 GTL)、ガソリン、灯油など、種々の燃料を利用できる燃料電池の実用化・普及はエネルギー安全保障の確保に資することになる。加えて、燃料電池はその技術の関連する分野が多岐にわたり、これまでにない新たな技術であることから、自動車産業、電気機器産業、素材産業等のもとより、エネルギー産業分野も含めて新業態が出てくる可能性が大きく、我が国の産業競争力強化や新規産業創出・雇用拡大効果も期待できる。

以上のようなことから、我が国において燃料電池は21世紀中葉のエネルギー・環境分野における「Key Technology」として、産学官幅広い参加の下、その実用化・普及の加速化が強く推進されている^{1), 2)}。この動向は欧米諸国においても同様であり、例えば米国エネルギー省は「2030年まで及び以降の水素経済への以降に関する国家ビジョン」(2002年2月)及び「国家水素エネルギーロードマップ」(同11月)を発表し、長期的な水素・燃料電池推進の重要性を打ち出している。また、EUでも、2003年6月に欧州委員会と産業界のトップにより「水素エネルギーと燃料電池ビジョン」がとりまとめられ、その中で2050年に至る水素・燃料電池ロードマップが提案されており、政策支援を強化する動きを見せている。

本章では、燃料電池の用途と特徴、我が国の燃料電池技術開発の推移と将来を整理するとともに、本研究で対象としている固体酸化物形燃料電池の開発課題を明確にする。

1.2 燃料電池の特徴と用途

現在、開発・実用化が進められている主な燃料電池には、りん酸形燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cells : 略称 PAFC)、熔融炭酸塩形燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cells : 略称 MCFC)、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells : 略称 SOFC)、固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cells : 略称 PEFC) がある。個々の燃料電池の開発状況は後記 1.3 に示すものとし、ここでは、燃料電池の総括的な特徴について述べる。

1.2.1 燃料電池の総括的特徴

(1) 高発電効率

各種発電システムの発電効率を図 1-1 に示す³⁾。燃料電池は、燃料の持つ化学エネルギーを燃焼過程を経ずに電気エネルギーに直接変換する発電装置であり、燃料の持つ化学エネルギーを熱エネルギー、機械エネルギー、電気エネルギーの順で変換する内燃機関に比べて高い発電効率を得られる⁴⁾。また、その発電効率は発電規模 (設備容量) の影響を受けずに、小出力でも大出力なみの発電効率を得られるとともに、図 1-2 に示すように部分負荷でも効率は高い⁵⁾。

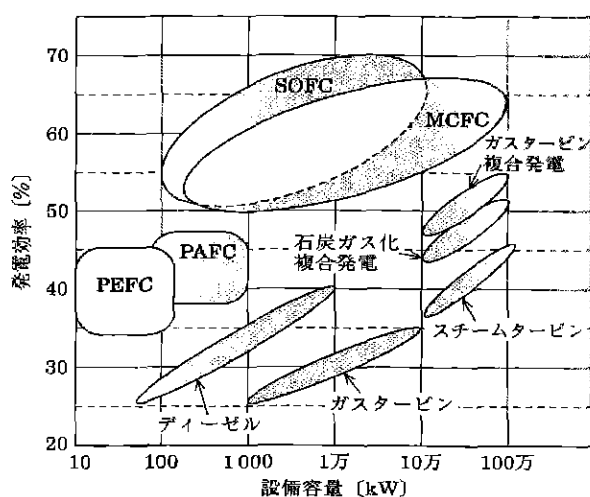
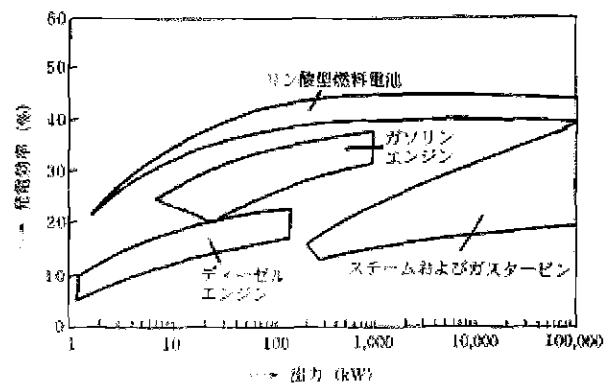
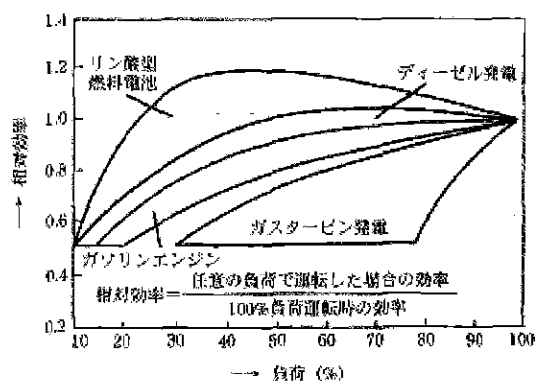


図 1-1 各種発電システムの発電効率 (LHV)



a) 種々の発電機の発電効率



b) 種々の発電機の100%負荷に対する相対効率

図 1-2 燃料電池の出力、負荷と発電効率との関係

(2) コージェネレーション利用

燃料電池発電でのエネルギー損として発生する熱を外部に取り出して有効利用することで、発電システムとしてのエネルギー変換の総合効率を向上させることができる。火力発電では、その熱を大気あるいは海水との熱交換で排出しているが、オンサイト設置の燃料電池では発生する熱の有効利用が可能である。PEFCのような低温作動の燃料電池であっても、排熱を給湯に利用することで、総合効率を発電

効率の約2倍の60～70%程度まで高めることができる。200℃作動のPAFCでは、蒸気での取り出しも可能であり、その蒸気のエネルギーを用いて冷凍機を駆動させ、冷房の機能を付加することが可能であり、総合効率を80%程度まで高めることができる。さらに作動温度の高いMCFC及びSOFCでは、その高温排ガスをガスタービンあるいは蒸気タービンに導き、燃料電池とタービンの複合発電システムを構築することも可能である。

我が国におけるコージェネレーション設備の導入実績を図1-3に示す⁶⁾。現在、我が国においては、ディーゼルエンジンやガスエンジンなどの内燃機関によるコージェネレーションシステムが普及しているが、エネルギーの有効利用と環境保全の観点から燃料電池を用いたコージェネレーションが将来的には普及すると予想されている。

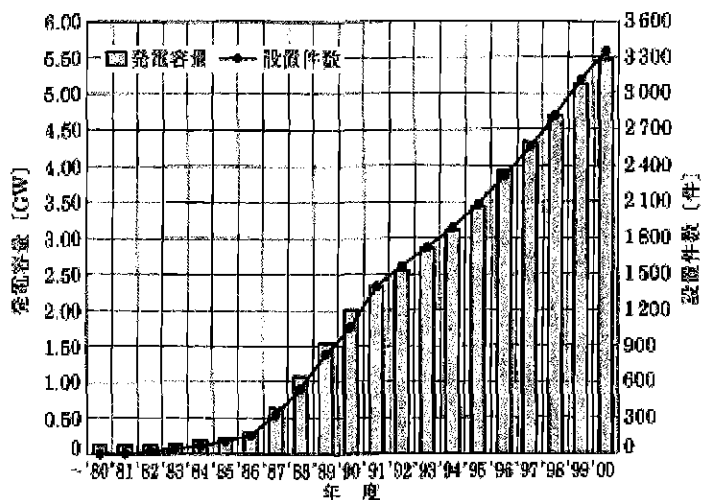


図1-3 国内のコージェネレーション導入実績

(3) 燃料の多様性

燃料電池の電池反応に寄与する最終燃料ガスは水素であるが、システムの構成の仕方によって、天然ガス、プロパン、ブタン、メタノール、石炭ガス等から生成されるDME、天然ガス等から生成されるGTL、ガソリン、灯油等、幅広い種類の燃料が利用可能であり、燃料電池の普及拡大により我が国の一次エネルギー資源の多様化を図ることができる⁷⁾。また、作動温度が高いMCFCとSOFCでは、重質油や石炭を改質した一酸化炭素が多く含まれる燃料ガスも使用可能であり、資源的な制約を受けないという利点を有する。

(4) 低環境負荷

我が国の公害問題には大気汚染と騒音がある。大気汚染物質で最も深刻なものはNO_xとPMである。NO_xは化石燃料を高温で燃焼させると発生するが、その主な発生源は工場と自動車である。環境省によりこれを抑制するための厳しい規制がかけられているが、大型道路の沿道ではこの20年間、その濃度は横這い状態であり、事態は改善されていない。PMは自然発生源とディーゼル自動車からのものがある。ディーゼル排ガスに含まれる黒煙は微細粒子のため、人体の肺に奥深くまで取り込まれて沈着し、且つ粒子自体に発癌性物質が含まれており、人間の健康に対して特に危険があるとされている。

燃料電池自動車及び燃料電池発電システムでは、水素を燃料とすればNO_xの排出量はゼロである。また、炭化水素系の燃料を用いた場合も、内燃機関に比べればNO_x排出濃度は5～10ppm以下(200kW級PAFCの場合)と格段に低い^{8), 9)}。さらに、騒音に関しても、燃料電池本体から騒音は無く、発電システムの運転上必要なファンやポンプ類から発生する音程度であり、機側10m平均値で約60dB(200kW級PAFCの場合)と静粛である⁹⁾。

1.2.2 燃料電池の主な用途

各種燃料電池の適用分野と棲み分けを図1-4に、用途の例を図1-5に示す³⁾。

燃料電池の導入形態の総括的な予想は、おおよそ5kW程度までがPEFCでポータブル電源用と家庭用に、5~50kWがPEFCで民生用コージェネレーション用と自動車用に、50~200kWがPAFCとSOFCで民生用コージェネレーション用に、200kW~1MWがPAFCとMCFCとSOFCで産業用コージェネレーション用に、1~5MWがMCFCとSOFCで分散電源用に、5MW以上がMCFCとSOFCで火力代替用となる。

なお、後述するように、近年、起動時間の短縮や断熱構造の簡略化を図った低温作動SOFCの研究開発が活発化しており、50kW以下の用途への導入も期待できる状況となっている。

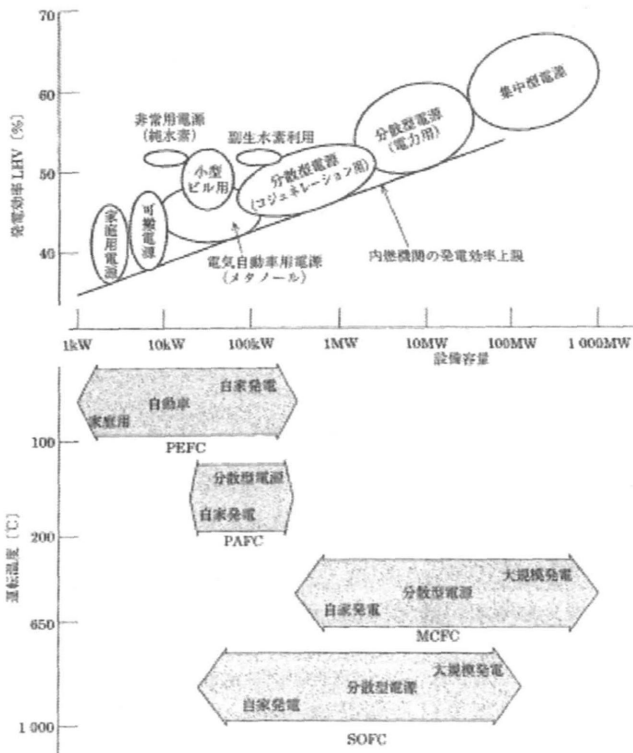


図1-4 燃料電池の適用分野

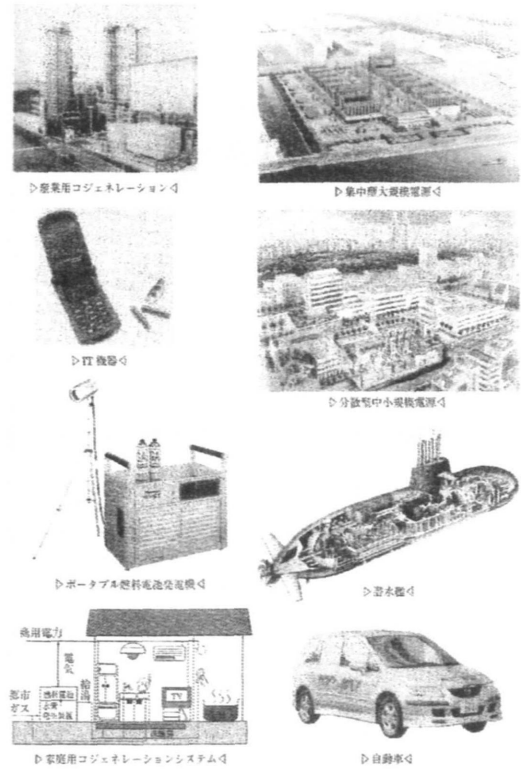


図1-5 燃料電池の用途の例

1.3 燃料電池開発の開発状況

1.3.1 燃料電池開発の歴史

燃料電池の開発の歴史は Volta の電池と同様に古い。1801 年に Davy は炭素電極を使用した燃料電池を着想した。しかし、電解液中のイオンと炭素の反応速度が遅く、可能性を示すに留まった。1839 に Grove は電解質として硝酸、電極として白金、負極活性物質として水素を用いた電池を組み立て、燃料電池の作動を立証した。これがグローブ電池と呼ばれ、最初の燃料電池と云われている。

それ以後、多くの形式の燃料電池が考案されてきたが、現在の燃料電池の基礎は、グローブ電池から 100 年以上経過した 1950 年代に宇宙開発のための電源として実用化が目指された燃料電池である。燃料電池は軽量な水素や酸素が電池の活物質に使用でき、それを電池に供給する方式を取るため、電池本体と活物質を含めて重量・体積当たりのエネルギー密度が非常に高い電池を構築できる可能性を持っている。さらに反応生成物は水のみで飲料水として利用可能であり、反応によって環境を汚染する心配がない。これらの理由から研究が進められ、1960 年に米国 General Electric (GE) 社の Grubb によってイオン交換膜を電解質に用いた PEFC が開発され、1965 年に出力 1kW の燃料電池が宇宙衛星ジェミニ 5 号に搭載された。1950 年代より Bacon は水酸化カリウムを電解質に用いたアルカリ形燃料電池の実用化を目指し、1959 年に出力 6kW の燃料電池を試作した¹⁰⁾。この燃料電池は後にアポロ計画に採用され、1969 年にアポロ宇宙船に搭載された。その後、さらに改良が加えられ、スペースシャトルの電源としては定格出力 7kW (最小出力 2kW)、作動温度 80℃、重量 81kg、寿命 2500 時間以上のものが用いられている。

GE 社の PEFC で当初使用したポリスチレン系のイオン交換膜は化学的に耐久性が乏しかったが、フランス Du Pont 社により開発されたフッ素樹脂系のイオン交換膜を適用することで耐久性の見通しが得られ、1969 年にこの膜を使用した燃料電池が生物衛星 (Biosatellite) に搭載された。その後、スペースシャトル用電源として性能改善がなされたが、アルカリ形燃料電池の効率に及ばなかったため採用されず、1984 年に GE 社は開発から撤退した。1983 年に GE 社から技術導入をしたドイツ Siemens 社は潜水艦用として、米国 UTC 社は宇宙での使用を想定した再生型燃料電池として開発を進めた。

一方、カナダ Ballard 社は、PEFC の改良によって軍用や民生用に適用可能との観点からカナダ国防省の資金を得て 1980 年代前半から開発を開始し、1987 年に Dow Chemical 社のイオン交換膜を用いて $6A/cm^2$ (at 0.4V) の高出力密度を実証した。また、米国 Los Alamos 国立研究所は、PEFC の欠点である白金担持量の低減に取り組み、従来必要とされてきた $4mg/cm^2$ から $0.45mg/cm^2$ 程度まで低減できるとの見通しを示した¹¹⁾。このような性能的・技術的ブレークスルーの可能性の提示に加え、最近の地球環境や米国の排ガス規制を背景に運輸・民生用として注目されるようになり、現在では、主に自動車用動力や定置型電源として欧米や日本で精力的に研究開発が進められている。

1.3.2 我が国における燃料電池技術開発の推移

我が国における燃料電池技術開発は、石油ショック後、石油代替エネルギー及び省エネルギーの促進を目的に高効率発電の燃料電池開発の気運が高まり、旧通産省工業技術院のムーンライト計画の一環として 1981 年に開始された。この計画において PAFC、MCFC 及び SOFC の 3 タイプの燃料電池が開発された。

1992 年の産業技術審議会のとりまとめにおいて、新エネルギー、新エネルギー及び地球環境技術開発を一体化し、総合的且つ加速的に推進する必要性が示され、これを受ける形で、1993 年よりサンシャイン計画、ムーンライト計画及び地球環境技術開発制度を一体化したニューサンシャイン計画が開始された。この計画の中で、燃料電池は総合的・加速的に推進する国家プロジェクトの一つとして、2000 年まで PAFC、MCFC、SOFC 及び PEFC の 4 タイプの燃料電池が開発された。

以下に、各燃料電池の技術開発推移の概要を示す。

(1) PAFC

PAFCは、1960年代の後半に米国で始まったターゲット計画（TARGET：Team to Advance for Gas Energy Transformation）において、定置用の燃料電池としては一番早く開発がスタートした。我が国ではムーンライト計画において1981年より基礎研究を開始し、ニューサンシャイン計画において1987年～1990年に1,000kW電気事業用加圧型発電プラント及び200kW業務用常圧システムの開発を行い、その後、50～500kW級のオンサイト用発電システムの開発を経て、フィールドテスト事業が1997年まで実施された。1990年代中期から末にかけて、メーカーから商品機がリリースされ、現在では実用設備として様々な建物・施設に導入されている。

これまで国の施策として導入事業者に対する補助金制度による導入支援が行われており、2003年3月末までの国内納入累積台数は204台を超え、発電規模約5.1万kWの導入実績がある¹²⁾。その多くは試験機であったため、試験終了と同時に撤去されてきたが、1998年以降の導入機は長期運用を期待されており、69台（11,600kW）が稼動中である。2003年3月時点で、累積運転時間4万時間を達成した装置は全世界で42台に達している。しかしながら、業務用・産業用のコージェネレーションシステムとして競合技術とのコスト優位性がないため、業界としての開発は減速しているのが実情であり、如何に量的拡大をしていくかが重要な課題となっている¹³⁾。

(2) MCFC

MCFCは、ムーンライト計画において1981年から基礎研究が開始され、1986年に10kW級電池スタックが開発された。その後、1988年に設立された熔融炭酸塩形燃料電池発電システム技術研究組合が中心となって開発は進められた。ニューサンシャイン計画において1993年までに100kW級電池スタックが開発され、1994年～1999年に中部電力川越火力発電所構内において250kW級スタック4基を有する外部改質型1,000kW電気事業用発電プラントの実証試験が行われ、加圧型MCFC発電プラントとしては世界初となる1,000kW出力の達成と約5,000時間の運転実績を挙げた。また同時期に、電池内部で燃料を改質する内部改質型200kW級モジュールの実証試験が関西電力尼崎燃料電池試験所で行われた。その後、2000年からはMCFCの早期実用化を目的として中小型分散電源用の300kW級システムの開発、将来の大規模発電プラントを実現するための750kW級モジュールの開発が行われている^{14),15)}。

米国においてはFuel Cell Energy社が250kW商品機の開発に成功しており、稼動予定のものも含めて全世界で26台の納入実績があり、我が国では2003年4月より同機がキリンビール取手工場に導入され、廃水処理設備から得られる消化ガスを燃料として稼動中である¹⁶⁾。本体価格が1台約1億5,000万円、電池スタックの3年毎の交換が必要でその価格が約2,000万円となっており、PAFCと同様に今後のコストダウンに向けての量的拡大が課題である。

(3) SOFC

我が国においてSOFCは1981年よりムーンライト計画の中で基礎研究が開始されていたが、開発研究が本格化したのは、東京ガス及び大阪ガスが米国Westinghouse社の3kWモジュールの試験運転を行った1980年後半からである。このモジュールについて性能は高いものの、製造コストが高い、出力密度が低いなどの欠点が指摘されていたため、ニューサンシャイン計画では平板形セルによる出力向上に重点が置かれ、1991年までに400W級モジュールを開発し、1992～1998年に富士電機及び三洋電機が数kW級モジュールの開発に取り組んだ¹⁷⁾。

しかしながら、開発を進めたモジュールについて燃料利用率の目標が達成できなかったこと、サーマルサイクル及び長期安定性に見通しが得られなかったことから、当初計画していた数十kW級モジュールへのステップアップを中止し、新たな体制の下で数kW級モジュールの開発を行うことになった。湿式円筒形セルを用いたモジュールの検討、一体積層形（MOLB形、Mono-block layer built）と呼ばれる平板形セルを用いた熱サイクル試験等の信頼性を中心にした検討が2000年まで行われ¹⁸⁾、現在は数kW級の熱自立モジュールの開発、耐熱衝撃性平板形セルスタック及びアドバンス円筒形セルでのSOFC適用性拡大に関する研究が行われている¹⁹⁾。

また、2004年より、経済産業省よりの資金をもとに、「固体酸化物形燃料電池システム技術開発」と題した事業が独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構により立ち上げられ、2007年度までの4年間で、10～200kW級のコージェネレーションシステム実証機、数百kW級の高効率コンパインドサイクルシステム原型機、及びシステム評価技術の開発が行われることとなっている。

(4) PEFC

PEFCについては、自動車メーカーの積極的な取組みが目を引くところであり、自動車という世界商品を巡るメガコンペティションは、新しい環境適合エンジンの開発を促し、その成否が将来の存亡の鍵となるという状況をもたらしている。また、家庭用燃料電池コージェネレーションは電機メーカーが主体となって開発してきているが、燃料電池自動車よりも家庭用コージェネレーションシステムが先に普及するという見方もあり、最近では、市場規模の拡大による低コスト化の期待から、自動車メーカーも家庭用燃料電池の開発に乗り出すとともに、家庭用電源という新たな市場を求め、住宅メーカー、石油会社、ガス会社なども積極的な開発に参入している。

我が国における国家プロジェクトによる開発としては、1992年からニューサンシャイン計画の輸送・民生用高効率エネルギーシステム技術開発において、要素技術開発（1kW級スタック）とシステム開発研究（数～数十kW級定置型）が実施された後、2000年より実用化に向けた本格的な開発事業が開始されている^{20)、21)、22)}。

(a) 固体高分子形燃料電池システム実証等研究（2002～2005年度）

PEFCシステムを使用した場合の課題抽出を行うとともに、燃料電池に対する社会受容性を高めるため、情報を広く社会に発信している。

① 燃料電池自動車実証試験

国内外の自動車メーカー8社、11台の燃料電池自動車に参加して公道走行試験を実施し、燃料電池自動車の環境・エネルギー特性等の評価、実用化に向けた課題抽出等に資するデータを取得している。また、市販された燃料電池自動車など37台からの走行データの提供を受けている。

② 燃料電池自動車用水素供給設備実証試験

石油会社やガス会社など15社が参加し、東京都及び神奈川県に10箇所の水素ステーションを設置し、燃料電池自動車の普及に向け、その燃料となる水素の供給方法について実証試験を行い、水素供給に係るエネルギー効率、水素供給に係る温度・流量等の各種データ、実用化に向けた安全性に関するデータ等を取得している。

③ 定置用燃料電池実証試験

メーカー11社の定置用PEFCシステムの提供を受け、全国31箇所で運転を行い、運転環境の影響、総合エネルギー効率、普及段階での課題等のデータを取得している。

(b) 固体高分子形燃料電池システム普及基盤整備事業（2002～2004 年度）

自動車用及び定置用等の PEFC システムの実用化・普及を図るための基盤整備のため、安全性・信頼性等の評価手法の確立と評価試験を通じたデータの収集を行うとともに、技術基準や標準原案を作成し、国内外へ提案を行っている。また、国内規制の点検では、水素供給スタンドの設置に関する安全な保安距離の実証や地下駐車場における消火設備の検討に関するデータの提供などを実施し、国際標準の提案活動を行っている。

(c) 固体高分子形燃料電池システム技術開発（2000～2004 年度）

① 固体高分子形燃料電池等要素技術開発等

電極・触媒、電解質膜、セパレータ、改質器等の構成要素について格段の性能向上あるいは低コスト化を目指した技術開発、PEFC の劣化要因に関する研究、次世代 PEFC の技術開発など、幅広い開発が進められている。

② 固体高分子形燃料電池システム化技術開発

実用化促進のための量産化技術の開発と大幅なコスト低減を目的として、PEFC のシステム化に向けた試作品の技術開発（システム化技術、スタックの技術開発、改質器・補機の技術開発等）が進められている。

(d) その他の技術開発

携帯電話や携帯情報端末等の携帯機器における消費電力量の増加に対応したエネルギー密度の高い携帯用燃料電池の実用化を目指した「携帯用燃料電池開発補助事業」、都市ガスとほぼ同数の世帯が利用している LP ガスを燃料とする PEFC を開発することを目的とした「LP ガス固体高分子形燃料電池システム開発事業」、燃料電池の燃料となる水素を安全に利用するための技術の開発を目的とした「水素安全利用等基盤技術開発」などが現在、実施されている。

1.4 エネルギー情勢からみる燃料電池の将来

1.4.1 エネルギー需要の推移と将来の見通し

我が国の一次エネルギー供給源は、図 1-6 に示すように推移しており、石炭から石油に移行し、原子力、天然ガスなどの導入が進んでいる。こうした流れは炭化水素燃料に依存しつつも、脱炭素化の流れが認められ、脱炭素化の進展に伴い、地球環境への影響はより少なくなる傾向にある。また、我が国の発電電力量で示した電源構成の推移を図 1-7 に示す。我が国の電源構成は 1960 年頃までは水主火従、その後、火力発電設備の比率が年々増加し、1975 年度末の 62% をピークに 1999 年度末には 11% まで低下、2000 年で原子力発電は 35% を占める。21 世紀中葉の 50 年先において、エネルギー需要は過密都市で現状の 1.5 倍、周辺都市で 2 倍、電力需要もシフト化で 1.6 倍に増加すると想定されている。供給形態は小売・託送が広がり、分散電源が大量に導入され、需要近傍に地域負荷の 30% の導入が想定されている。主として自然エネルギーの太陽光発電の導入であるが、燃料電池のコージェネレーションシステムも大量に導入され、効率的な運用が想定される。電力中央研究所による分散型電源の導入量予測では、2030 年で 5,000 万 kW 以上（うち太陽光発電 53%、燃料電池発電 13%）、2050 年で 7,000 万 kW 以上（うち太陽光発電 62%、燃料電池発電 12%）が想定されている。

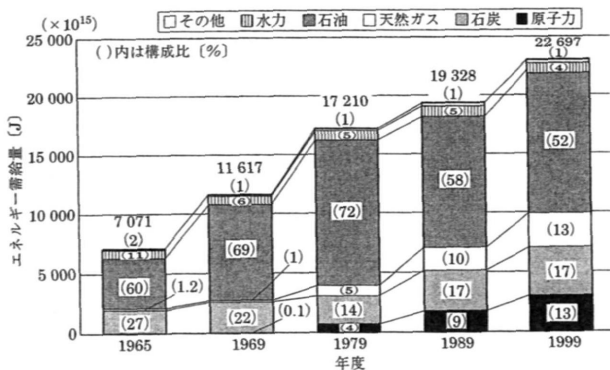


図 1-6 我が国の一次エネルギー供給源の推移

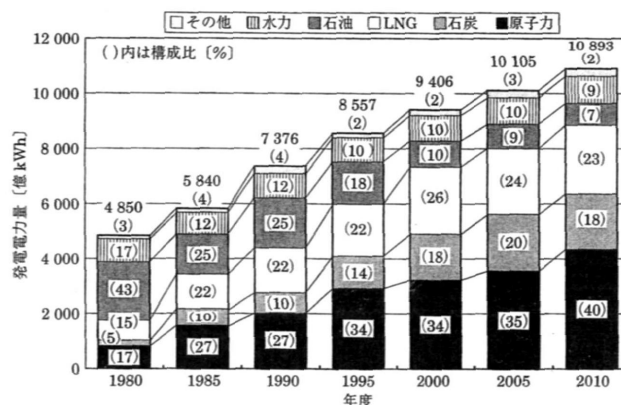


図 1-7 我が国の電源構成の推移

1.4.2 燃料電池の導入目標

我が国におけるエネルギー確保及び地球環境対策の観点から国策（1997 年「新エネルギー利用促進に関する基本方針」）として、新エネルギーの有効性と促進の重要性が示され、燃料電池は環境特性に優れ、効率向上が期待できる機器として位置付けられた。1994 年「新エネルギー導入大綱」及び 1998 年 6 月の「長期エネルギー需給見通し」において、2010 年燃料電池の導入目標 220 万 kW が示された。その後、2000 年から始まった国の検討プロジェクト「燃料電池実用化戦略研究会」でも導入目標が提示されており、その目標は 2010 年で燃料電池自動車約 5 万台、定置用燃料電池約 210 万 kW、2020 年で燃料電池自動車約 500 万台、定置用燃料電池約 1,000 万 kW となっている。この定置用燃料電池の導入目標のうち、1kW 級の家庭用燃料電池の導入目標は 2010 年で 120 万 kW（120 万台）、2020 年で 570 万 kW（570 万台）である。この家庭用燃料電池の導入目標が達成された場合の炭酸ガス排出削減量は 2010 年で 10.5 万 t-C/年、2020 年で 65.4 万 t-C/年と試算されており、2004 年 6 月の総合資源エネルギー調査会需給部会「2030 年のエネルギー需給展望」で提示された目標炭酸ガス排出削減量の 1~2%（2010 年）、7~11%（2020 年）の寄与を示すことになる。

1.5 固体酸化物形燃料電池の開発課題

本節では、本研究で対象としている SOFC の作動原理、基本構造、特徴、電極反応及び構成部材を整理し、その開発課題を明確にする。

1.5.1 SOFC の作動原理

酸化物イオン伝導性固体電解質を用いた SOFC の作動原理を図 1-8 に示す。固体電解質の両面に多孔質電極を取り付け、一方の電極(燃料極)に水素等の燃料を、他方の電極(空気極)に空気又は酸素を供給する。酸素は燃料と反応しようとして空気極側から燃料極側へ移動しようとするが、そのためには電解質中を酸素イオンの流れとなって移動しなければならない。そこで、二つの電極を外部回路を介して電気的に接続すると、空気極では酸素が電子を取り込んで酸素イオンとなり、燃料極ではこのイオンと燃料が反応して電子を放出する。その結果、この外部回路には空気極を正極として電流が流れる。

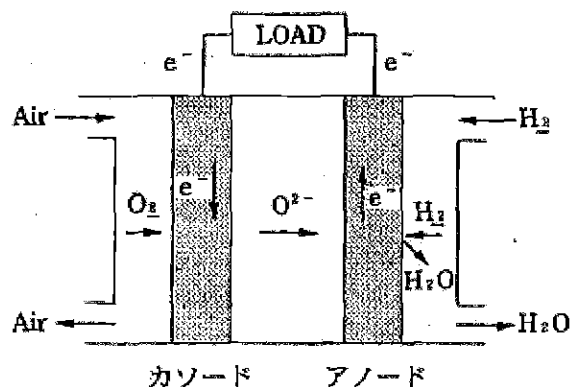
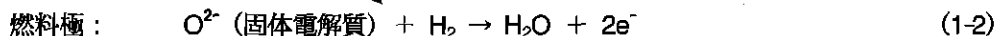
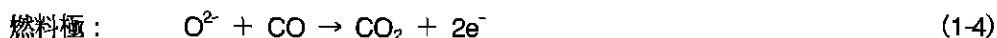


図 1-8 電解質として酸化物イオン導電体を用いた SOFC の作動原理

これを化学反応式で示すと、燃料として水素を用いた場合は、次式で表わされる。



また、燃料として一酸化炭素を用いた場合には、次式で表わされる。



これらの電池の開回路電圧 E_0 は、それぞれの燃料に対して次式で表わされる。

$$\text{水素の場合: } \quad E_0 = \frac{RT}{2F} \ln K_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1-6)$$

$$\text{一酸化炭素の場合: } \quad E_0 = \frac{RT}{2F} \ln K_2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} \quad (1-7)$$

ここで、 K_1 及び K_2 はそれぞれ式 (1-3) 及び式 (1-5) の平衡定数、 P はガス分圧、 R 、 F 及び T はそれぞれ気体定数、ファラデー定数及び絶対温度である。このような電池の起電力は、高温燃料ガス中で化学平衡状態にある僅かな酸素と、空気中の酸素との間で形成される酸素濃淡電池の起電力として理解することもできる。その理論起電力の値は、式 (1-6) 及び式 (1-7) から分かるように、温度と各ガスの分圧によって異なるが $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で 1V 程度である。

1.5.2 SOFCの基本構造

固体電解質のイオン導電率は、一般の水溶液や熔融塩などの液体電解質と比較して低いため、SOFCに適用する場合には薄膜化することでオーム抵抗を下げる必要がある。発電セルの構造形式には、大別して図1-9に示す円筒形セル^{23), 24)}と図1-10に示す平板形セルとがある。発電セルの電圧は開回路状態で1V程度であるので、実用上は多数の発電セルを直列に接続する必要がある。

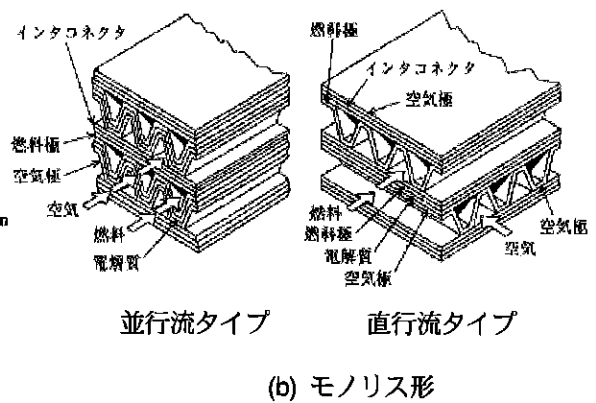
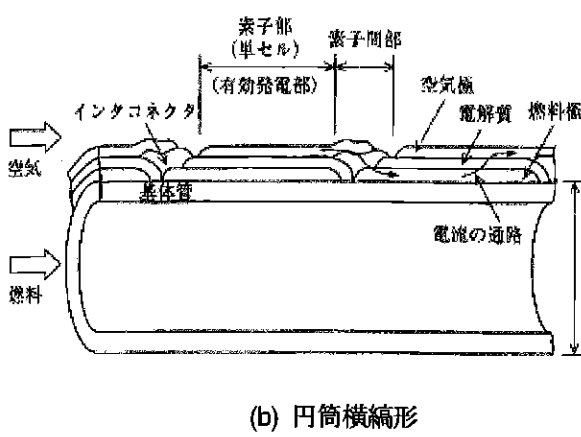
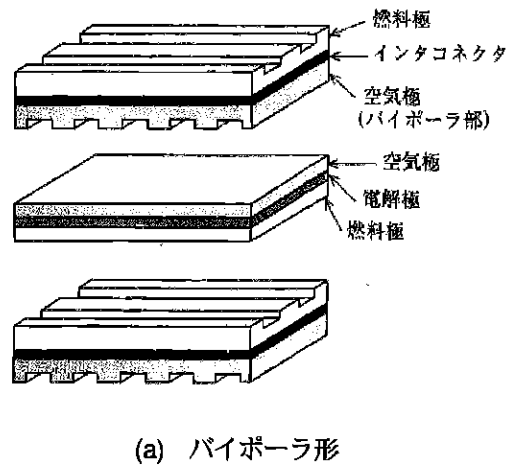
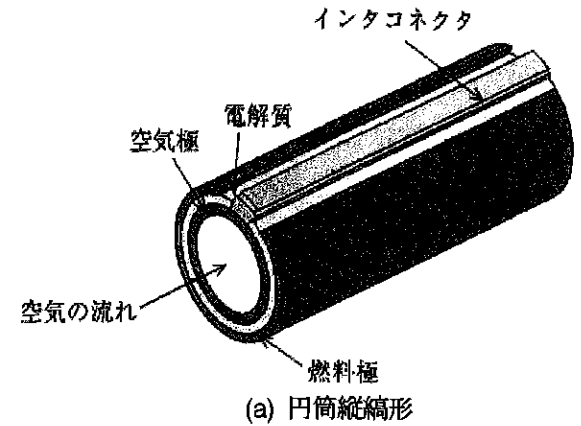


図1-9 円筒形セル

図1-10 平板形セル

多数の発電セルを直列接続する際の課題としては、電流経路の長さ起因する電気抵抗の大きさ、燃料ガス及び酸化剤ガスのガスシール、供給ガス流量の均一性である。一般的に、円筒形セルでは電流経路が長くなるが、ガスシールを必要としない構造を取り得ることが利点となり、SOFCの中では出力規模が大きく且つ長寿命のセルスタックが開発されている。一方、平板形セルでは、電流が電解質膜に対して垂直に流れるため、電流経路が短くなり高い出力密度が得られること、セルの幾何学的形状を正方形、長方形、円形、六角形等、自由に設計できる利点がある。しかし、平板形セルでは単セル面を接合・封止（ガスシール）する必要があり、このガスシールに適用する材料の選択やガスシールに伴う拘束によってセルに生ずる熱応力等が実用化に向けての大きな課題となっている。開発中のセルスタックも円筒形に比較すると小規模であり、耐久性やサーマルサイクルに対する信頼性の検証例も少ない。

円筒形セルでは機械的強度を多孔円筒管にもたせ、その上に固体電解質を数10 μ mの薄膜として取り付ける、多孔質支持管方式をとっている。近年はこの支持管自体を空気極材料で作る、空気極を兼ねるようになってきた。一方、平板形セルでは電解質自体の薄膜板（厚さ200 μ m程度）を自立膜とし、これに空気極と燃料極を焼付けたものや、図1-11に示すように電解質板に窪み（ディンプル）をつけて反応面積を

増やして出力密度を高めたもの²⁵⁾、燃料極（主としてジルコニア-ニッケルサーメット）を基板としてその上に薄い電解質膜を取り付けたもの等、種々の構造が検討されている。発電セルを直列接続するためにはインターコネクタ材が必要となるが、平板形では隣り合う発電セルの燃料極と空気極とを隔てるセパレータの役割をも果たす。セパレータは高温で燃料極側では還元雰囲気、空気極側では酸化雰囲気に曝されることになり、このように極端に異なる両雰囲気が高い電子伝導性を有する必要がある。いずれのタイプの発電セルにおいても、電極反応はイオン導電体、電子導電体、反応ガスの三相が相接する三相界面近傍で起こるので、そのような三相界面の実効面積が大きい構造とする必要がある。同時に、電極中を反応ガスが素早く拡散できる構造とする必要がある。

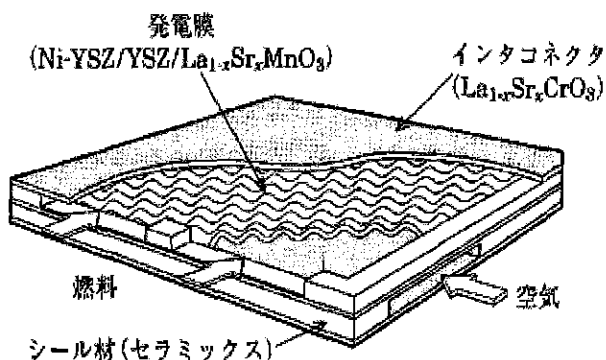


図 1-11 MOLB 構造形

1.5.3 SOFC の特徴

SOFC の主な特徴を以下に示す。

- ① 作動温度が高いため電極反応抵抗が低く、PAFC や PEFC のように白金等の貴金属触媒を用いなくとも高出力密度が得られる。
- ② 高温排ガスを利用してガスタービンや蒸気タービンとのコンバインドサイクルを構築可能であり、その場合、他の燃料電池では到達不可能な 60% 以上の高い発電効率が期待できる。
- ③ コージェネレーションへの応用面でも、PEFC では排熱を給湯や床暖房程度にしか利用できないが、SOFC の排熱は利用度の高い蒸気としても回収可能である。そのため、高い総合エネルギー効率を有したシステムを構築可能である。
- ④ 天然ガスなどの炭化水素燃料を電池内部で改質して使用可能で、多様な燃料を使用できる。
- ⑤ 炭化水素燃料の改質ガス中に含まれる一酸化炭素は、PEFC や PAFC では燃料極の性能低下を引き起こすが、SOFC ではそれが無いため改質システムを著しく簡素化することが可能である。
- ⑥ 発電セルの構成要素が全て固体であるため、取扱いが容易である。
- ⑦ 液体電解質の場合とは異なり、両極間の圧力差に耐えることができる。
- ⑧ 腐食性や分解性の液体を一切使用していないので、保守が容易である。
- ⑨ MCFC で必要となるカソードガスへの CO₂ 添加が不要である。
- ⑩ 液体電解質の場合とは異なり、電池反応生成物は必ず電解質の外側に生じる。
- ⑪ 電解質中を移動するイオン種が一種類である。
- ⑫ 電解質に電子導電性が混入する場合がある。

上記した特徴のうち、①、②、③、④、⑤は同じ高温作動の MCFC も有するが、作動温度約 600℃の MCFC よりも SOFC はさらに高温（～1000℃）で作動するため、これらの長足をより有利に活用して実用化が図れる。しかし、高温になるほど装置構成材料の選択や信頼性の確保が難しくなるので、1000℃でも使用できる材料の開発が行われるとともに、その一方で SOFC の作動温度を低減する開発が進められている。

SOFC が同じ高温作動の MCFC と比較して有利な点は⑥、⑦、⑧、⑨である。MCFC は熔融炭酸塩と

いう腐食性の液体電解質を用いるため、セルスタックを構成する金属部材との腐食反応を起こし、電解質が損失する²⁶⁾。また、電解質は蒸発や這い出しによっても電池外部に漏れ出し、電解質を消耗させる要因となる。さらに、MCFCでは空気極での反応にCO₂が必要であり、燃料極で生成したCO₂を回収して空気極側に循環させるCO₂リサイクルシステムを構築する必要がある。このCO₂は空気極材料として用いられる酸化ニッケル(NiO)と反応し、ニッケルイオン(Ni²⁺)が電解質中に溶解し、これが燃料ガス中の水素と反応して、電解質中に粒子状の金属ニッケルとして再析出し、燃料極と空気極が内部的に短絡するという、ニッケル短絡と呼ばれる電圧低下現象を引き起こす^{27), 28), 29)}。

⑩、⑪、⑫の特徴は、SOFCが固体のイオン伝導体(固体電解質)を用いることに起因したものである。⑩、⑪の特徴によって他の燃料電池よりも電池反応を単純化して取り扱い可能にしている。一方、⑫の性質は電池電圧を下げ、これが顕著であると電力への変換効率を低下させるが、このような電子伝導性は後述する混合導電体電極材と同じように、電極反応の円滑化にも寄与し得ることから、この性質を活用することも検討されている。

1.5.4 SOFCの電極反応

SOFCの電極反応は反応ガス、電解質、電極が相接する三相界面近傍で起こる。酸素イオン伝導体を電解質として用いた場合、式(1-8)に示す空気極における酸素のイオン化反応は、図1-12に示すように、下記①～⑥のステップを経て進行する。



- ① 多孔質電極材中への酸素ガスの拡散
- ② 電極上への酸素分子の吸着
- ③ 酸素分子の原子への解離
- ④ 酸素原子の三相界面への拡散
- ⑤ 酸素原子のイオン化
- ⑥ 酸素イオンの結晶格子中への組込み

1000℃付近の高温において②～⑥のステップは速く、電極反応の交換電流密度は数100mAcm⁻²以上とみなされているが、800℃以下の比較的低温域においては④のステップが律速となる場合があるとの報告がある³⁰⁾。すなわち、800℃以上の高温領域では酸素や燃料ガスの多孔質電極中への拡散を容易にさえすれば、高電流密度の発電が可能となる。

多孔質電極の複雑な電極界面を単純化して検討するために、固体電解質上に細い白金電極線などを押し当ててできる三相界面の分極を調べる点電極法(Point electrode method)が用いられ、幾何学的因子を極力除去して、電極特性が検討されている。その結果、電極反応の容易さは以下に示す順となることが報告されている³¹⁾が、実際には安定化ジルコニアに対して安定なニッケルが用いられている。

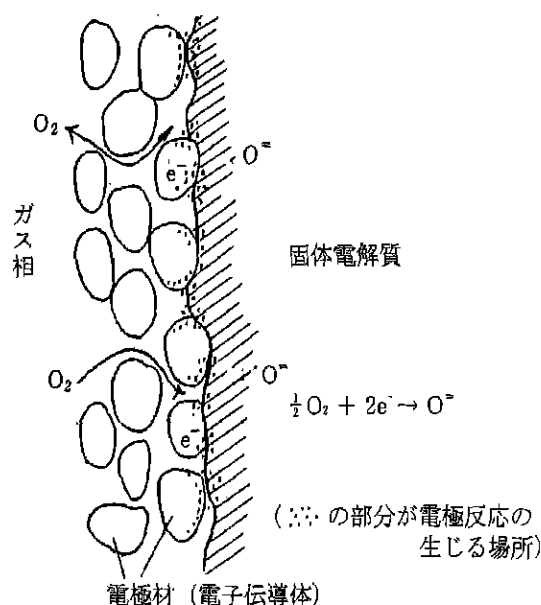


図1-12 SOFCの電極反応(空気極側)

電極材料として純粋な電子伝導体に代えて、酸素イオンと電子の両方を導電する混合伝導体を用いると、図 1-13 に示すように酸素のイオン化又は酸素イオンの放電反応が混合導電体表面でも進行する。したがって、有効反応面積が格段と大きくなり、高い電流密度まで分極が生じない³²⁾。高温燃料ガス中のような還元雰囲気でのセラ系固体電解質や高温空気中でのコバルト系ペロブスカイト型酸化物電子伝導体は混合導電体となるので、これが分極の低減に貢献していると考えられている。

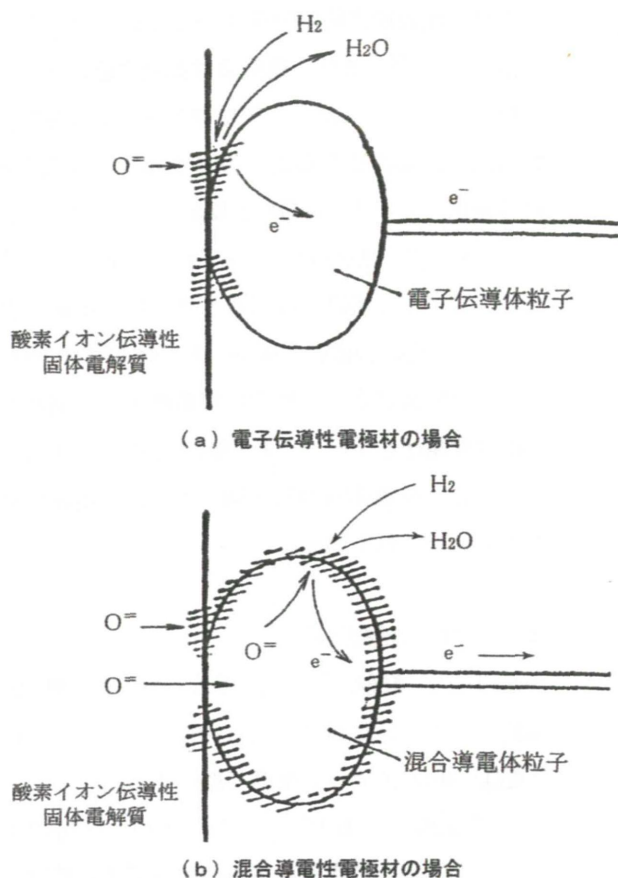


図 1-13 燃料極で電極反応が生じる領域

1.5.5 SOFC 構成材料とその開発課題

SOFC の主要な構成要素には固体電解質、燃料極、空気極、インタコネクタ（セパレータ）等がある。これらは数 100~1000℃という高温の酸化又は還元雰囲気において相互接触した状態で使用される。そのため、これらが固体間反応を起こして変質したり、熱膨張率や熱伝導率の相違に起因して割れやクラックが生じることはないように、材料選定に注意を払う必要がある。

これら主要な構成要素には導電性固体が使用される。燃料極サーメットに金属ニッケルを、セパレータとして金属材料を用いる場合以外は全て酸化物である。

SOFC に使われる導電性酸化物には、その結晶構造が蛍石型をとるものと、ペロブスカイト型をとるものがある。本研究において電解質材料として取り扱う LaGaO_3 酸化物はペロブスカイト型酸化物である。ペロブスカイト型酸化物は比較的大きなカチオン A と小さなカチオン B からなる一般式 ABO_3 で表わされる酸化物であり、図 1-14 に示す結晶構造をとる。結晶系は温度により斜方、正方、立方晶などをとるが、何れも結晶構造としての安定性が高く、 ABO_3 の A 又は B に

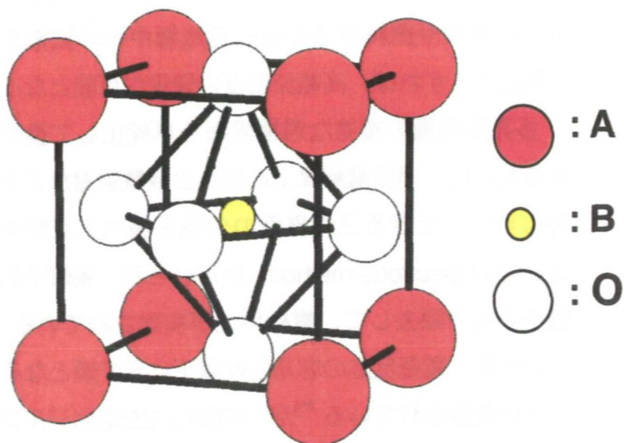


図 1-14 ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の結晶構造

多少の過不足があっても、また A 又は B の一部を価数の異なるカチオン M に置換しても結晶構造自体は崩れず、格子欠陥又は電子欠陥を生成することで結晶構造を安定に保つ。このようにして生じる欠陥に起因し、電子伝導性又はイオン伝導性を示す。

これら酸化物材料が SOFC として作動する数 100~1000℃という高温では、酸化物は雰囲気酸素分圧と平衡関係にあり、その導電性は雰囲気酸素分圧に依存する。すなわち、一般にその酸化物にとって酸素分圧が低過ぎると酸化物から酸素が抜け出し、酸素不足となって n 型電子伝導性を生じるか、元来有する n 型電子伝導性が増す。あるいは、元来 p 型半導性を示していた酸化物はその導電率が低下する。逆に、その酸化物にとって酸素分圧が高過ぎると酸素過剰となり p 型電子伝導性を生じるか、元来 n 型半導性を示していた酸化物の導電率は減少する。

一方、酸化物のイオン伝導性は一般には酸素分圧に依存しないことが多い。一般に、導電性酸化物の電子伝導とイオン伝導とを合わせた全導電率 σ は雰囲気酸素分圧の関数として次式で表わされる。

$$\sigma(P_{O_2}) = \sigma_i + \sigma_p^0 P_{O_2}^{1/n} + \sigma_n^0 P_{O_2}^{-1/n} \quad (1-9)$$

ここで、 σ_i はイオン導電率、 σ_p^0 及び σ_n^0 はそれぞれ電子ホール（正孔）及び過剰電子による導電率に関わる定数である。n は格子欠陥の種類によって決まる正の整数であり、安定化ジルコニアのような酸素空格子点を多量に持つ結晶では一般に n=4 となる。式 (1-9) の関係を導電率の対数を縦軸に、酸素分圧の対数を横軸にとって示すと図 1-15 のようになる。

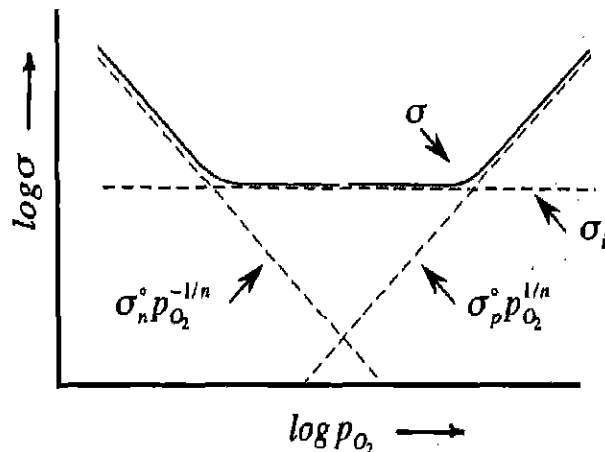


図 1-15 高温における酸化物の導電率 σ と酸素分圧

固体電解質では σ_i ができるだけ大きく、且つ低酸素分圧から高酸素分圧

まで電子伝導の混入しないものが望ましい。現存する SOFC 用の固体電解質の酸素イオン導電率は使用温度で $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 程度である。これに対して、空気極材料は空気中のような高酸素分圧下で高い電子導電率 ($10^2 \sim 10^3 \text{Scm}^{-1}$) を有する必要がある、酸素イオン伝導性も併有した混合導電体であればより望ましい。逆に燃料極材料は非常に低い酸素分圧下（還元雰囲気）で高い電子導電率を有する必要がある、且つ酸素イオン伝導性を有することが望ましい。しかし、このような条件において安定な酸化物材料が見当たらないので、一般には安定化ジルコニアとニッケルのサーメット等が用いられている。

以下に、個々の SOFC 構成材料に要求される特性と開発課題について概説する。

(1) 電解質

SOFC の固体電解質は、PAFC のりん酸水溶液や MCFC の熔融炭酸塩のような液体電解質とは性質が異なる。液体電解質では、その中に存在する全てのイオンが移動して導電にあずかるのに対し、固体電解質内を移動するイオン種は通常、一種類に限られる。また、電解質溶液の場合とは異なって、電池反応によってイオン濃度が変化せず、電池反応生成物は必ず電解質の外側に生じる。

固体電解質ではイオンによる導電に加えて、電子伝導が混入することがある。このような固体電解質を燃料電池として用いると、外部回路に電流を取り出さなくても電解質内部の電子電流によって電池反応が進み、燃料が消費されるため、その分エネルギー変換効率が低下する。

固体電解質はオーム抵抗を下げるために、可能な限り薄膜化して用いる必要がある。固体の薄膜には

微小クラックや気孔、厚さのムラ等が存在し易いために、液体電解質ほど均質な導電体とはなり得ない。また、電解質膜が緻密体でないとガスが気孔を透過して燃料と酸素が直接反応するので変換効率が低下する。さらに、このような薄層中の多結晶に存在する粒界や気孔のために、イオンの通過しやすい箇所と通過しにくい箇所ができる。導電の際にジュール熱が局所的に発生し、電解質に微細なクラックや変質が生ずる。このように、SOFC用の固体電解質はイオン導電体としての機能のほか、均質性、緻密性、安定性、機械的強度、耐熱性、耐薬品性等、セラミックスとしての良好な特性が要求される。

これまで SOFC 用の固体電解質として各種の酸素イオン伝導体の適用を試みる種々の研究開発が行われてきたが、現在、最も実用性の高いものとして適用されているのは安定化ジルコニアである。安定化ジルコニアは二酸化ジルコニウムを母体とし、これに安定化剤としてイットリアやスカンジウムなどを添加した、例えば $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($X=0.08\sim 0.10$) 組成の固溶体で、高温において比較的高い酸素イオン伝導性を示し、化学的に安定で機械的強度も高く、比較的安価である。

安定化ジルコニアの結晶構造は、酸素イオンとジルコニウムイオンが図 1-16 に示すように配列した萤石型（立方晶）をとる。実際には、4 価のジルコニウムイオンの一部を 3 価のカチオンで置換固溶してこの構造を安定化させている。この場合、図 1-16 に模式的に示すように、結晶の電気的中性条件を

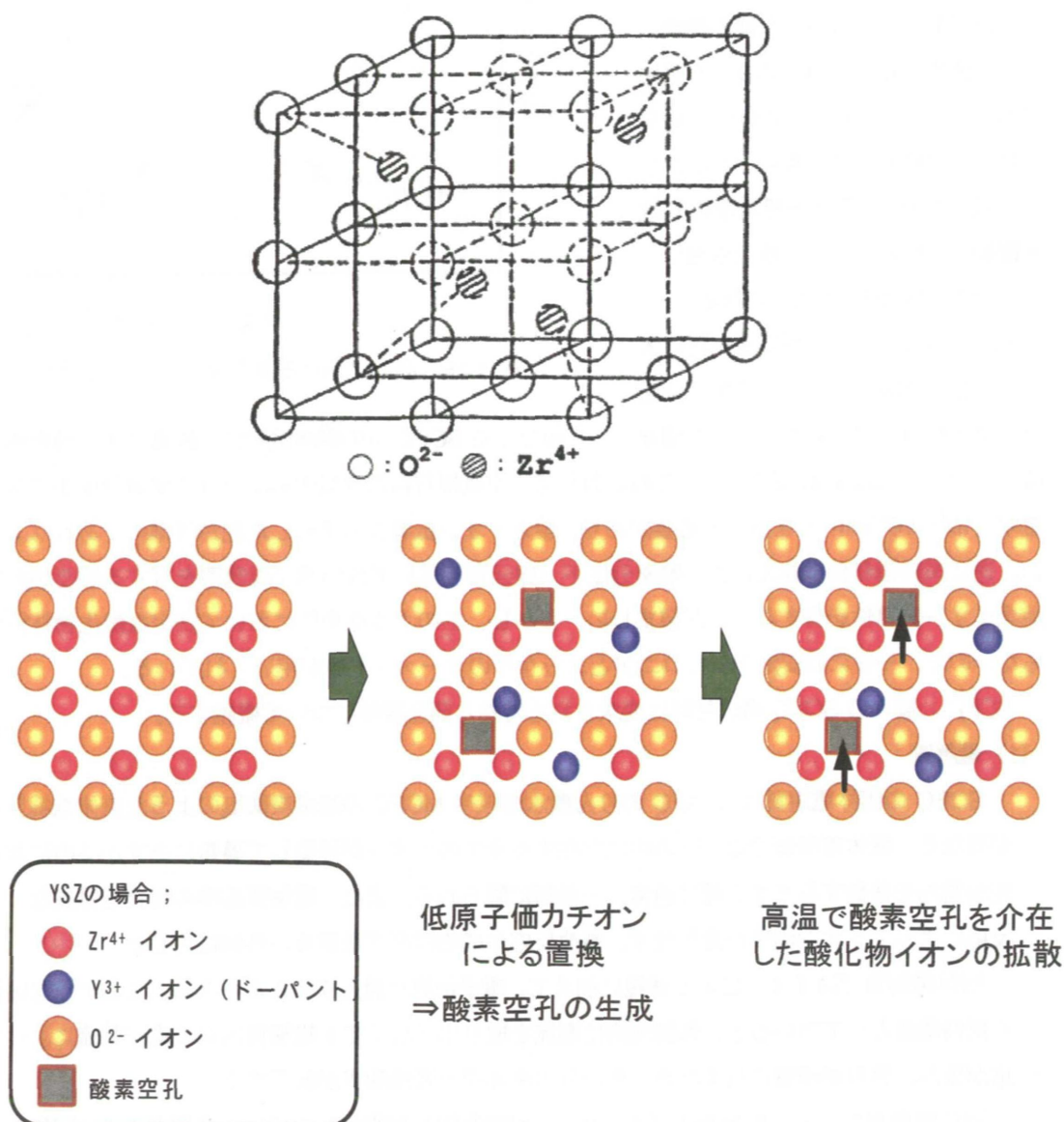


図 1-16 安定化ジルコニアの結晶構造とイオン伝導機構の模式図

保つために酸素イオンがその分だけ抜けて空格子ができる。高温では、酸素イオンはこの空格子点を介して容易に移動するので、高い導電性を示す。ジルコニアでは安定化剤を一定量以上加えたときにこの結晶構造をとり、酸素イオン導電率はこの構造をとる領域内で安定化剤の含有率が下限のところでも最大となる。それ以下の含有率のジルコニアは正方晶を含み、酸素イオン導電率は低くなるが機械的強度は向上する。このような部分安定化ジルコニアを薄膜化して電解質に用いることも検討されている。

円筒形 SOFC では、古くは従来法で作製したセラミック管を多数連結して用いることが考えられた。その後、Westinghouse 社 (現 Siemens Westinghouse Power Corporation : 略称 SWPC 社) が円筒形多孔質基体管表面の空気極の上に電気化学気相蒸着法 (EVD 法) で厚さ $40\mu\text{m}$ 程度の緻密なジルコニア膜を均一に取り付ける方法を開発し³⁹⁾、これによって SOFC 発電セルの作製技術が急速に進展した。我が国では多孔質セラミック管に溶射法でジルコニア膜を形成する技術が開発されてきた。比較的近年、ディップコーティング法により電解質粉末のスラリーを塗付し、これを焼成する方法³⁴⁾、³⁵⁾や、多孔質基体管を押し出し成型後、燃料極、電解質、空気極及びインターコネクタを順次印刷法により成膜して一体焼成する安価な製造法 (横縞型)³⁶⁾の開発が進められている。

平板形 SOFC では、ドクターブレード法 (テープキャスト法) により作製したグリーンシートをそのまま焼成する方法、電極材のグリーンシートと重ね合わせて共焼結させる方法、燃料極、電解質、空気極のグリーンシートを重ね合わせてロールした後に焼成する方法等の開発が進められている。

最近では、装置構成部材の長寿命化、信頼性向上やコストの低減を目的として、作動温度を 800°C 以下に低減させようとする低温作動 SOFC の研究が活発化している。この場合、電解質のオーム抵抗を減らすために安定化ジルコニアを数 μm まで薄膜化して使用する研究^{37)~40)}、非ジルコニア系で高い酸素イオン導電率を示す固体電解質を用いる研究が行われている。後者には、 Sc_2O_3 添加 ZrO_2 ⁴¹⁾、 Gd_2O_3 加 CeO_2 ⁴²⁾や、本研究で取り扱う石原、滝田ら⁴³⁾によって開発された LaGaO_3 を母体としたペロプスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ あり、実用化に向けた検討を進められている。

(2) 空気極

空気極には、高温の酸化雰囲気中で安定な電子導電性又は混合導電性を有した材料を用いる必要がある。当初は錫をドーブした酸化インジウムや PrCoO_3 系、 LaCoO_3 系酸化物などが検討されていたが、価格が高いこと、他の構成部材と反応を起こし易いこと等から、現在では主として LaMnO_3 系酸化物が用いられている。これらはペロプスカイト型酸化物で La の一部を Ca や Sr で置換した固溶体であり、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ が代表例である。しかし、このままの組成では高温で電解質に焼き付ける際や高温での作動中に Sr、Ca 又は La がジルコニアと固体間反応を起こし、 SrZrO_3 、 CaZrO_3 又は $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ といった導電性の低い相を生成して電池性能を低下させることが判明した⁴⁴⁾。そこで、化学量論組成よりそれらの元素の含有率を数%程度下げた組成のものが多くの場合に使用されている。

SOFC の電極反応は図 1-10 に示すように電解質、電極、反応ガスの三相界面近傍で生じる。このような三相界面へのガス供給が容易であること、反応が生じる三相界面の実効面積が大きいことが望ましい。そのためには、多孔質電極の微細組織を適切に制御する必要がある。また、空気極材料は、加熱冷却時の異相間の機械的歪みを抑制するために、電解質と熱膨張率を合わせるよう成分調整を行う必要がある。

SWPC 社の円筒形 SOFC では、以前はジルコニア系多孔質基体管の上に空気極を塗布して焼成し、その上に安定化ジルコニア膜を EVD 法で取り付けていた。しかし、その後、空気極材自体で気孔率 30~35% の多孔質基体管を作り、その上に直接ジルコニア膜を EVD で取り付けることによって電池性能

を向上させた。この SOFC の原料コストの約 90% は空気極材が占めるといわれ、これを低減するために、高価な純 La の代わりにより安価な希土類混合物を用いようとする試みもなされている。

また、前記した低温作動 SOFC 用の固体電解質 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ に適用するため、石原、滝田らは種々の空気極材料について検討を行い、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 及び $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{CoO}_3$ が優れた性能を示すことを見出した^{45), 46)}。

(3) 燃料極

燃料極には、高温の還元雰囲気において安定、且つ水素酸化の活性が高い材料を用いる必要があり、一般に金属ニッケルと酸化物イオン伝導体との混合物（サーメット）が使用されている。

種々の金属を燃料極に用いた場合の燃料極過電圧のターフェルプロットを図 1-15 に示す⁴⁷⁾。これより、ニッケルは他の金属に比べて高電流密度においても過電圧が低く、水素酸化活性が高いことが分かる。また、ニッケルは高い電子伝導性を有すること、さらに安価であることから、電子伝導パスを担う燃料極材料として専ら使用されている。

また、燃料極で使用される酸化物イオン伝導体は、作製時及び作動時においてニッケルの焼結を抑制することが最も重要な役割である。ニッケルは融点が 1455℃ と比較的低いため、ニッケル単体では 800℃ 以上に加熱すると凝集が始まる。そのため、ニッケルと酸化物イオン伝導体の割合及びその混合状態に問題があると、ニッケルの焼結により電極特性が時間経過とともに劣化する。したがって、サーメットの分散状態の制御は長期間の安定的発電の実現において重要である。また、この酸化物イオン伝導体は、電極表面まで酸化物イオンの伝導ネットワークを構築することによって、電極全体に酸化物イオンを行き渡らせ、厚さ方向も考慮した三相界面の割合を大きく改善できる。さらに酸化セリウムのような水素還元反応の電極触媒を備えた材料を使用することにより、電極性能の向上が期待されている⁴⁸⁾。

現在広く用いられている燃料極材料はニッケルとイットリア安定化ジルコニアとのサーメットであり、40vol.%Ni-60vol.%YSZ が一般的なサーメットの組成として用いられている⁴⁹⁾。また、低温でも十分高い電極性能を示すものとしてニッケルとサマリウムを固溶した酸化セリウム (SDC) とのサーメット⁵⁰⁾等が検討されている。ニッケルと SDC のサーメット燃料極については、例えば、噴霧熱分解装置を用いてニッケルと SDC の複合微粒子を作製し^{51), 52)}、ナノレベルで微細構造制御を行い、高性能化を図る試みもなされている。

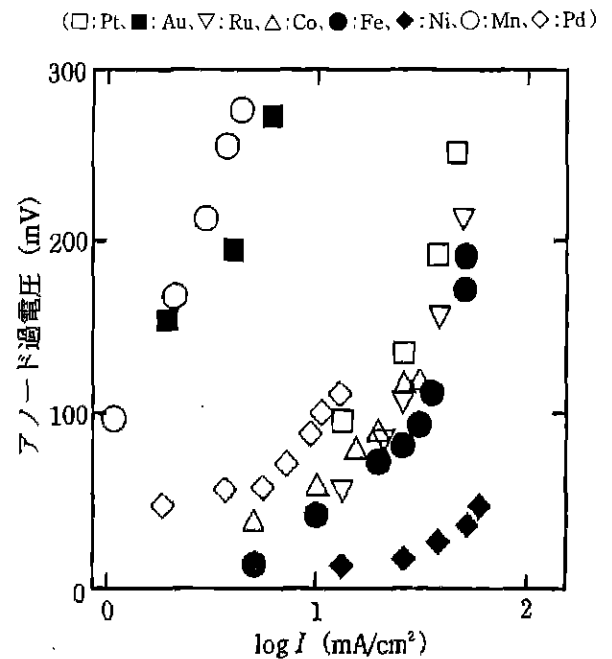


図 1-17 金属電極のアノード過電圧

(4) インタコネクタ (セパレータ)

インタコネクタは発電セル間を電氣的に直列接続するために用いるものであり、高温の燃料ガスと空気を隔てるセパレータとしての役割も担う。すなわち、この部材の片面は高温で還元雰囲気、もう片側は酸化雰囲気に曝される。両雰囲気に耐え、ガス透過性やイオン伝導性がなく、且つ電子導電率が高い必要がある。セパレータに酸素イオン伝導があると、電子伝導性がある固体電解質の場合と同様、部分な短絡現象による効率の低下が生じる。インタコネクタの熱膨張率は電極材や電解質にごく近いことが要求される。

インタコネクタ材料として主に使用されているのは、Mg 又は Ca を添加したランタンクロマイト (LaCrO_3) 系酸化物、例えば、 $\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ などである。平板形 SOFC の場合にインタコネクタは二つの単セル間のガスセパレータとしての役割も果たすが、還元雰囲気に曝された片面では、いわゆる還元膨張による機械的歪みにより材料が劣化することが懸念されている⁵³⁾。

SOFC の作動温度を 800℃程度まで下げた場合には、セパレータ材料として耐酸化性耐熱金属材料のクロム系合金の使用が試みられている。この場合、空気極側でのクロムの酸化によって生成する酸化クロムの導電率の低さが問題となり、これを改善するための方策が種々検討されている。本研究で取り扱う LaGaO_3 電解質を用いた低温作動 SOFC においては、ステンレス鋼を使用しての実用化が報告されている⁵⁴⁾。

(5) ガスシール

円筒形 SOFC ではガスシール不要の構造を採用しているケースが多いが、これまで検討されてきた平板形 SOFC では、各単セルスタック間のガスシールが不可欠であり、これが大きな技術課題となっている。通常、ガラス又はセラミックス・ガラス複合体を用いる。ガラスシールを用いると燃料ガス側でガラス中の SiO_2 が部分還元されて揮発性の SiO となり、これが周辺部材と反応してそれらの機能を劣化させるという報告もある。一部ではセラミックスのみで固めてシールをする手法も採用されている。いずれの場合も長期間の安定なガスシールが困難で、これが平板形 SOFC の燃料利用率の向上を妨げている。良好なシール技術の開発は実用化に向けて大きな課題である。本研究で取り扱う LaGaO_3 電解質を用いた低温作動 SOFC では、この課題を根本的に解決するシールレス方式の平板形セルスタック構造を採用しての実用化を試みた⁵⁵⁾。

1.6 本研究の目的

近年、SOFCの特長である炭化水素燃料の内部改質機能を維持しつつ、セルスタック部材に安価な金属材料が使用できる 800℃以下に作動温度を下げた低温作動 SOFC の研究開発が国内外で活発化している。この低温作動化は、従来の 1000℃作動の SOFC と比べて大幅な起動時間の短縮や断熱構造の簡略化も可能となり、コンパクトかつ安価な発電システムの構築ができる。そのため、大量生産が見込めて、より早期の商業化が期待できる数 kW~数百 kW 規模の小型分散電源あるいはコージェネレーション利用をターゲット市場として実用化を目指す考え方が生まれた⁵⁶⁾。さらには、現在、PEFC で実用化が取り組まれている 1kW 級の家庭用コージェネレーションや数十 kW 級の自動車用電源システムについても、SOFC での適用を目指す研究開発が開始されるに至っている^{57)~60)}。

SOFC を低温で作動させるには、低温で優れたイオン伝導性を有する電解質材料、及び低温で優れた電子導電性又は混合導電性を有する電極材料を選択する必要がある。1993 年、石原らは LaGaO₃ というペロブスカイト型酸化物が図 1-15 に示すように大きな酸素イオン伝導性を有することを見出した。この LaGaO₃ では酸素欠陥を Sr と Mg のダブルドープで得るという手法を用いて、ペロブスカイト型酸化物として初めて純酸素イオン伝導を実現した材料である。図 1-18 に示すように、この LaGaO₃ 酸化物の Ga サイトに少量の Co を添加すると、酸素イオン伝導性はさらに向上し、とくに低温側での伝導性の大きな向上が行える。

従って、この Co 添加 LaGaO₃ 酸化物(略称 LSGMC)を電解質として用いることで、性能に優れた低温作動 SOFC を開発できると考えられる。一方、石原らは、この LSGMC 電解質に組み合わせる空気極材料についても検討を行い、図 1-19 に示すように、Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 酸化物(略称 SSC)において高出力密度が得られることを見出している。

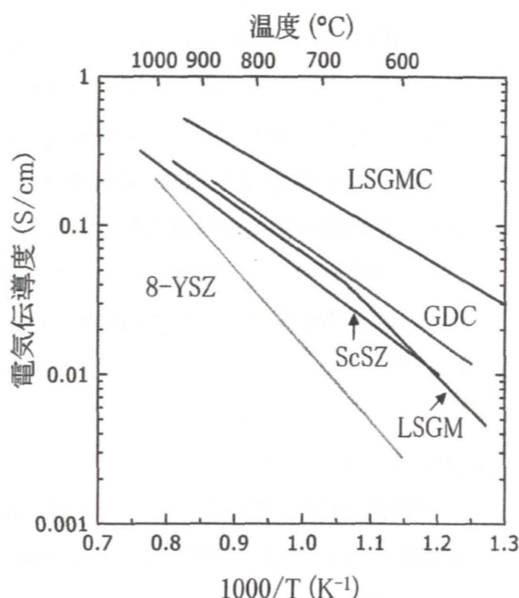


図 1-18 各種酸化物イオン導電体の電気伝導度

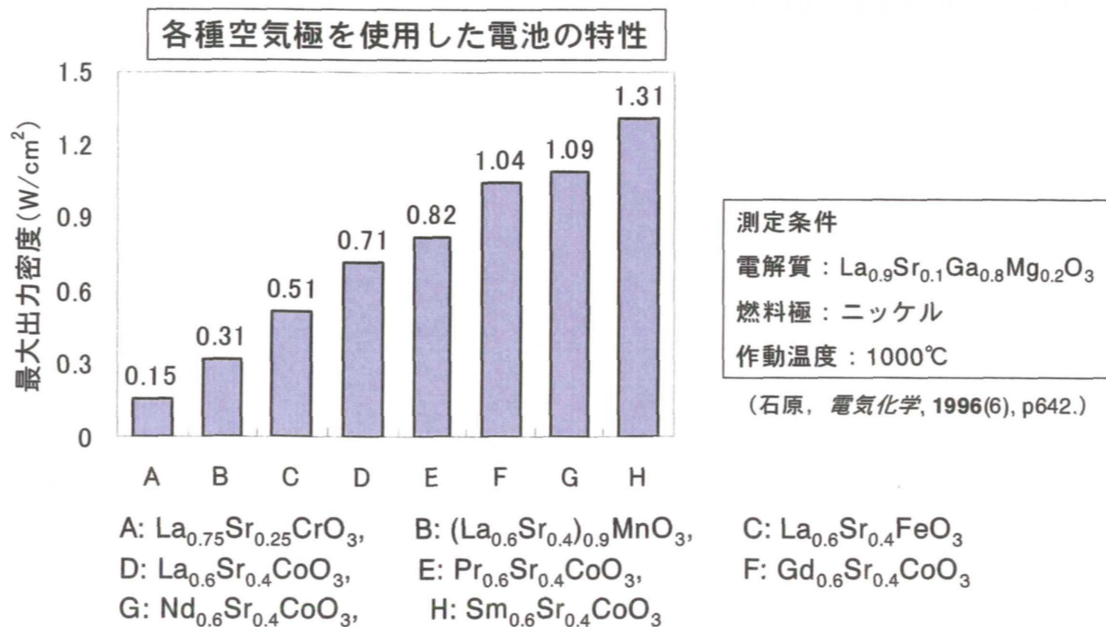


図 1-19 各種空気極材料を使用した発電セルの出力密度

本研究は、上記した LSGMC を電解質材料に、SSC を空気極材料に用いた低温作動の平板形 SOFC について、シールレス方式のセルスタック構造を適用しての実用化の見通しを得ることを目的として、以下の検討を実施したものである。

- ① 部分電子伝導性とホール伝導性に関する LaGaO_3 系酸化物への Co の添加効果を調べ、低温作動 SOFC の電解質として用いる際の適正な Co 添加量及び電解質厚さを明らかにした。
- ② 実用化段階での燃料として主流になると予想される都市ガスについて、熱力学的計算と触媒改質実験により、低温作動 SOFC に適用する改質技術を検討した。
- ③ 上記①の結果に基づき Co を適正量添加した LSGMC を電解質に、SSC を空気極に、及びニッケルと SDC のサーメットを燃料極に用いて、実用サイズの平板形発電セルを量産可能な技術により作製した。
- ④ 上記③で作製した発電セルを、シールレス方式の単セルスタックユニットに組み込み、上記②の検討結果に基づいた都市ガス改質発電実験を行い、その発電特性及び最適運転条件を明らかにした。
- ⑤ 上記④の実験により高効率発電の可能性が確認されたシールレス方式のセルスタック構造及び改質技術を適用した 1kW 級 SOFC 発電モジュールを製作し、これを用いて都市ガス燃料による改質発電実験を行い、運転温度 800℃以下での熱自立、高効率運転を実現した。

引用文献

1. 燃料電池実用化戦略研究会報告, 2001年1月22日
2. 副大臣会議・燃料電池プロジェクトチーム報告書, 2002年5月27日
3. 電気学会・燃料電池発電次世代システム技術専門委員会, “燃料電池の技術”, オーム社 (2002)
4. 日本伝熱学会, “エネルギー新技術大系”, エヌ・ティー・エス (1996)
5. 竹原善一郎, “燃料電池技術とその応用”, テクノシステム (2000)
6. 日本コージェネレーションセンターホームページ: <http://www.cgc-japan.com>
7. 平成12年度日本自転車振興会補助事業報告書, “小型燃料電池の先導的導入に関する調査研究研究開発システム研究”, 2001
8. 平成10年度NEDO委託業務成果報告書, “固体酸化物形燃料電池の研究開発システム研究(小型システムの適用分野及び最適化に関する研究)”, 1999
9. 谷仁志, 池田勇公, 燃料電池, 3-3, p4-10 (2004)
10. 榎屋治紀, “燃料電池”, 筑摩書房 (2003)
11. 平成11年度PEFC研究開発成果報告会講演要旨集, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2000)
12. 藤掛高昭, 燃料電池, 1-1, p28-31 (2001)
13. 日本コージェネレーションセンター, “コージェネレーション総合マニュアル”, 通産省資料調査会 (2000)
14. 伊藤慶之, 麦倉良啓, 燃料電池, 3-1, p4-12 (2003)
15. 燃料電池開発情報センター平成12年度調査報告書, “新エネルギー技術開発関係データ集作成調査(燃料電池)”, 2001
16. 中田武男, 水田時緒, 上松安吉, 安部成一, 燃料電池, 3-1, p27-30 (2003)
17. 横川晴美, 燃料電池, 2-3, p4-11 (2003)
18. ニューサンシャイン計画「燃料電池発電技術開発(固体電解質型燃料電池)」プレ最終報告書, 平成12年5月
19. 平成14年度「高温形燃料電池発電技術」研究開発成果報告会講演要旨集, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成15年2月19日
20. 名久井恒司, 燃料電池開発情報センター第90回講演要旨集
21. 名久井恒司, 大阪科学技術センター第139回燃料電池部会講演要旨集
22. 関口敦司, 燃料電池, 3-4, p4-7 (2004)
23. S.C.Singhal, Solid State Ionics, Vol.135, p305-313 (2000)
24. 加幡達雄, 燃料電池, 3-4, p12-15 (2003)
25. Y.Sakaki, A.Nakanishi, M.Hattori, H.Miyamoto, H.Aiki, K.Takenobu, Proceedings of the Seventh International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VII), p72-77 (2001)
26. 藤田洋二, 漆畑広明, 佐々木明, 電気学会誌B, 118, 6, p651-657 (1998)
27. 平成10年度NEDO委託業務成果報告書, “溶融炭酸塩型燃料電池の開発(トータルシステムの研究)”, 1999
28. 谷本一美, 小嶋敏勝, 柳田昌宏, 野村勝裕, 宮崎義憲, 燃料電池開発情報センター第8回燃料電池シンポジウム講演要旨集, B3-8, p300-303 (2001)

29. 松沢幸一, 山福太郎, 水崎達也, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, 燃料電池開発情報センター第8回燃料電池シンポジウム講演要旨集, B3-11, p315-318 (2001)
30. J.Sasaki, J.Mizusaki, S.Yamaguchi, K.Fueki, *Bell Chem Soc.Jpn.*54, 1688 (1981)
31. E.J.L.Scholer, H.S.Issacs, *Solid State Ionics*, 3/4, 503 (1981)
32. 高橋武彦, 岩原弘育, 伊藤勲, *電気化学* 38, 509 (1970)
33. A.D.Isenberg, *Solid State Ionics*, 3/4, 431 (1981)
34. 相川進, *燃料電池*, 3-4, p16-19 (2003)
35. M.Kuriishi, S.Furuya, K.Hiwatashi, K.Omoshiki, A.Ueno, M.Aizawa, K.Tsujimoto, Y.Uchida, H.Yoshiwaka, K.Shukuri, *Proceedings of the Seventh International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VII)*, p.88 (2001)
36. 小西金平, 入谷淳一, 鴻上亨一, 込山則雄, 加幡達雄, 久留長生, 永田勝巳, 池田浩二, 第10回 SOFC 研究発表会講演要旨集, p53-58 (2001)
37. S.C.Singhal, *Proceedings of the Seventh International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VII)*, p166-172 (2001)
38. D.Ghosh, E.Tang, M.Perry, D.Prediger, M.Pastula, R.Boersma, *Proceedings of the Seventh International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VII)*, p100-110 (2001)
39. N.Minh, *Proceedings of the Eighth International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VIII)*, p43-47 (2003)
40. Y.Baba, K.Ogasawara, H.Yakabe, Y.Matsuzaki, T.Sakurai, *Proceedings of the Eighth International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VIII)*, p119-126 (2003)
41. O.Yamamoto, Y.Arai, Y.Takeda, N.Imanishi, Y.Mizutani, M.Kawai, Y.Nakamura, *Solid State Ionics*, 79, 137-142 (1995)
42. B.C.H.Steele, *Solid State Ionics*, 129, 95-110 (2000)
43. T.Ishihara, H.Matsuda, Y.Takita, *J.Am.Chem.Soc.*116, 3801(1994)
44. O.Yamamoto, Y.Takeda, R.Kanno, M.Noda, *Solid State Ionics*, 22, 241 (1987)
45. T.Ishihara, M.Honda, T.Shibayama, H.Nishiguchi, Y.Takita, *J.Electrochem.Soc.*, 145, 3177 (1998)
46. 石原達己, 福井佐登子, 西口宏泰, 滝田祐作, 第11回 SOFC 研究発表会燃料講演要旨集, 105A, p17-20 (2002)
47. T.Inoue, K.Eguchi, T.Setoguchi, H.Arai, *Solid State Ionics*, 40/41, 407 (1990)
48. A.Atkinson, S.Barnett, R.J.Gorte, J.T.Irvine, A.J.McEvoy, S.C.Singhal, J.Vohs, *Nature Mater.*, 3, 17(2004)
49. 松島敏雄, *電学論 B*, 115-5, p532-537 (1995)
50. M.Watanabe, H.Uchida, M.Sibata, N.Mochizuki, K.Arikura, *J.Electrochem.Soc.*, 141, 342 (1994)
51. 吉田洋之, 稲垣亨, 橋野孝次, 川野光伸, 佐々木常久, 三浦和宏, 伊知地弘, 福井武久, 大原智, 細井敬, 星野孝二, 足立和則, 石原達己, 滝田祐作, 第11回 SOFC 研究発表会燃料講演要旨集, 106B, p21-24 (2002)
52. 須田聖一, *燃料電池*, 4-2, p86-88 (2004)
53. 森昌史, 第10回 SOFC 研究発表会燃料講演要旨集, 211B, p117-118 (2002)
54. 川野光伸, 吉田洋之, 橋野孝次, 佐々木常久, 西脇太, 加納二郎, 稲垣亨, 山田喬, 千歳範壽, 秋草順, 小谷尚史, 村上直也, アクベイ・タナー, 宮澤隆, 足立和則, 星野孝二, 細井敬, 駒田紀一, 石原達己, 滝田祐作, 燃料電池開発情報センター第10回燃料電池シンポジウム講演要旨集, B18, p236-243 (2003)
55. T.Yamada, N.Chitose, J.Akikusa, N.Murakami, T.Abay, T.Miyazawa, K.Adachi, A.Hasegawa, M.Yamada, K.Hoshino, K.Hosoi, N.Komada, H.Yoshida, M.Kawano, T.Sasaki, T.Inagaki, K.Miura, T.Ishihara, Y.Takita, *Proceedings of the Eighth International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VIII)*, p113-118 (2003)

56. R.George, A.Casanova, 2003 Fuel Cell Seminar Abstracts, p895-897 (2003)
57. J.Botti, Proceedings of the Eighth International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VIII), p16-30 (2003)
58. M.Williams, J.Strakey, Proceedings of the Eighth International Symposium (Solid Oxide Fuel Cell VIII), p3-8 (2003)
59. J.Zizelman, S.Shaffer, S.Mukerjee, 2003 Fuel Cell Seminar Abstracts, p888-891 (2003)
60. N.Minh, 2003 Fuel Cell Seminar Abstracts, p892-894 (2003)