

総論—固体酸化物形燃料電池の開発

江口 浩一

京都大学工学研究科

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

Perspective view on the development of solid oxide fuel cells

Koichi Eguchi

Graduate School OF Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510 Japan

Solid oxide fuel cells (SOFCs) have been regarded as efficient generation, combined heat and power (CHP), and hybrid systems. SOFC CHP systems for household application with an output of 700 W have been recently commercialized in Japan. The development of small household SOFC systems and generation units with a few 100 kW are also close to commercialization in the United States and Europe. An SOFC-gas turbine combined system has been successfully operated with high generation efficiency in Japan. For variety of commercial applications of SOFC in the future, durability and reliability of the SOFC stacks should be further assured. Development of SOFC units for mobile and portable applications has been carried out based on their excellent fuel flexibility and efficiency. In this overview, current status and future prospect of SOFC have been summarized.

Key words, solid oxide fuel cells, SOFC

1. 現状の概観

東日本大震災とそれにとまなう福島原発事故から、将来のエネルギー体系をもう一度考え直す必要が再認識される。再生可能エネルギーの積極的導入も必要であるが、安定かつ大量のエネルギーを確保するためには、化石燃料に基づく高効率なエネルギー変換システムを整備する必要がある。そのような社会的背景の中、固体酸化物形燃料電池 (solid oxide fuel cell : SOFC) は小型でも高効率な発電方法として普及も視野に入った段階にあり、分散電源、高効率発電としての近い将来の位置及び開発の指針を明確にしていく段階となった。

SOFC は高温作動を特徴とする燃料電池で、化石燃料を用いる各種発電方法の中でも最も高い発電効率が達成できると期待されている。これまでに熱機関に代わる発電や家庭用など分散型電源への応用に向けて活発な研究がなされている。本誌、水素エネ

ルギーシステムは水素社会の基盤技術を主として取り扱っているが、SOFC はその燃料適応の多様性が優れており、水素以外の燃料に対して使用するとき最もその有効性を発揮できる。国内における家庭用小型コジェネレーションの開発では、NEDO の実証研究を経て、JX 日鉱日石エネルギーにより 700W のシステムが新型エネファームとして、昨年実用化され、順調に稼働している[1]。給湯器と発電ユニットを組み合わせたものであるが、従来からある固体高分子形燃料電池を使用したものに比べて、発電効率が 45%LHV と高いのが特徴で、そのため電力負荷に追従する方式で運転されている。本年大阪ガス、京セラ、トヨタ、アイシンの共同開発によるシステムも追従する形で販売され[2]、いよいよ小型の SOFC は普及へ向かって舵を切って進むことになる。

海外でもいくつかのベンチャーが小型 SOFC 機

の実用化に迫っており、オーストラリアの Ceramic Fuel Cell Ltd. (CFCL)社が 1.5 kW の小型システムにおいて 60%を超える驚くべき高い効率を達成するなど、近年中にこのクラスのシステムが世界的に大幅に進展することは間違いない[3]。このように小型の家庭用 SOFC コージェネレーション機は国内外で相次いで市場投入される。

家庭用より大きな発電ユニットについても従来から国内でも検討されてきたが、数十 kW 級以上のコージェネレーションを目指してきた開発は、十分な成果に結びついていないのが現状である。これについても家庭用小型機から、集合住宅への適応や大型化へと発展し、より高効率なシステムとして開発されることが期待される。一方、米国 Bloom Energy 社は NASA での電気化学セルの開発技術に基づいて、SOFC の開発、実用化を急速に押し進めている[4]。これまで投資マネーを活動資金として、水面下で活動していたが次第にその実績が明らかにされつつあり、100kW あるいは 200kW を単位とする Energy Server と呼ばれる発電ユニットを複数組み合わせる形で数 100kW～数 MW 級のシステムの導入実績および予定が多数報告されている。天然ガスやバイオガスを使用する発電ユニットの販売のほか、SOFC 発電で得られた電力供給システムを用意している。米国では長期にわたって SOFC 開発を進めていたが、そのような古参の企業にとって代わり急速に実績を挙げている点が注目される。

ガスタービン発電と組み合わせるコンバインドシステムは SOFC で発生した高温、高圧の不完全燃焼排ガスをガスタービン発電に利用するもので、化石燃料による発電で最も高い効率が達成できる。当初 SOFC はこのように火力代替が主目的とされ、国内外数社で開発が進められたが、開発途中で断念に至ったプロジェクトが多い。そのような中、国内では三菱重工業が NEDO プロジェクトにおいて 200kW 級システムで 52%LHV という注目される効率及び 3000h の運転目標が達成されている[5]。

このように SOFC の開発の歴史は古いがここ数年で実用化あるいはそれに迫る動きが顕著になってきている。冒頭に述べた高効率な分散電源の必要性の社会的背景から、加速度的に現実のものとなっていくと考えられる。また車載電装用電源や携帯用電

源としての開発が進められるなど、SOFC の優れた燃料適応性を生かした新たな用途への使用も検討されている[6]。

2. SOFC の構成材料とセル構造

SOFC は高温で作動し、複数のセラミック部材からなる発電デバイスという位置づけで、類似の技術開発が乏しい領域である。高温作動のため、燃料極、空気極とも貴金属触媒は不適である点も、低温作動燃料電池にない SOFC の利点であるとされる。これまで構成材料について多くの検討がなされてきた歴史があり、耐久性など材料面での課題は残るものの、定置用目的の構成材料の組み合わせは収斂する傾向にある。

熱機関とのコンバインド発電用の目的からは 900°C 程度の SOFC の運転温度が設定されている。SOFC で発生した熱をボトムングの熱機関で利用するため、高耐熱性の材料の組み合わせとなる。高温では空気極としては高温作動用としてペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) 燃料極としては Ni-YSZ サーマット、セラミックインターコネクターが一般的に使用される。昇降温にともなう熱応力を緩和するため構成部材は熱膨張係数を揃える必要があり、 LaMnO_3 系ペロブスカイトが選択されるのは、熱膨張係数がジルコニアに近いことも理由のひとつである。

一方、家庭用燃料電池では 600～750°C の動作条件が設定され、金属部材など周辺材料の選択が容易となり、セル間を金属で電気的接続するなど、材料選択の幅を持たせてある。低温作動化の大きな動きとともに $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_3$ (LSCF) 系ペロブスカイト型酸化物が空気極として一般的に使用されている。Co を含有するペロブスカイトは熱膨張係数が大きく、剥離・亀裂が生じやすい、固相反応の活性が高く電解質と反応しやすい、などの欠点があるが電極活性が高く、電気伝導性も Mn 系より優れる。熱膨張の差があらわにならないよう、できるだけ低温で動作させることによって、上述の欠点が表面化しないような努力が払われている。また金属部材から蒸発した酸化 Cr による被毒も受けにくい。材料選択の容易なもので Ni-YSZ 燃料極、YSZ 電解質、セリ

ア中間層、LSCF カソードの組み合わせはこの温度領域で動作するセルの標準的な材料組み合わせとなりつつある。ここまで温度が低下してきたためセルの電氣的接続には金属材料を用いることも標準となりつつある。

SOFC 以外の燃料電池の基本繰り返し単位の形状はすべて平板型である。SOFC については国内では平板型の開発よりも、円筒横縞、円筒平板、小型円筒など特殊な形状が目立っている。これは熱応力の回避や性能向上の重点の置き方が異なるためであり、長期安定性に対して成功に結びついていると考えられる。一方、海外では Bloom Energy や CFCL の電池は平板型であり、また、海外ベンチャー企業が平板型セルの供給を行うなど、電池形状に関しては国内よりは共通性がある。しかし、いずれも標準的に使用されるセルとして各開発者で統一仕様がなっていないのが現状であり、今後もセル仕様等は収束には至らないと考えられる。

また、比抵抗の異なるセラミック部材をどのように接合して、かつ十分なセル強度を持たせるかによって、電解質に強度を持たせる電解質自己支持型、多孔質電極を構造材とするアノード、またはカソード支持型の他に、絶縁性の多孔質を支持体とするものや、多孔質金属を支持体とするものなどセルの基本設計に大きな多様性がある。このような開発方針の多様性は他の燃料電池とは大きく異なっており、カソード、アノード、電解質、セパレータのそれぞれを別の研究者、企業で分担して開発できる PEFC とは大きく異なる。形状や構成材料によって負荷がかかる部分が異なるため性能向上に結び付く開発事項や劣化が進行しやすい部分が各形状で異なっているため、すべての部材を開発者がすべて検討する必要がある。基盤技術の共有化の難しい点であるが、上述のように最近材料の選択の点では淘汰されつつあるため、劣化要因などは共通化できることも多いことが明らかになってきている。

3. 更なる低温作動化と新しい応用分野

650-750℃の低温運転が一般的となるにつれ、さらなる低温作動化を目指す動きも始まっている。また、金属製の構成材料や容器の使用、シール材の耐熱

性、材料間の固相反応、焼結による電極微構造の劣化の観点からはスタックの低温作動化によって、材料の選択の幅を拡大でき、加熱劣化の問題解決に大きく貢献する。特に海外では自動車の補助電源 (Auxiliary Power Unit: APU) としての開発も行われているが、衝撃に強い構造、低温から起動停止できる材料の選択など課題が多い[7]。国内では移動体用の利用としては電気自動車の航続距離の伸長のための充電用に SOFC が利用される、Range Extender として利用する試みがなされている[8]。車のような急速起動、負荷追従が苦手とされる SOFC にとって、二次電池と組み合わせ、平準化された負荷での発電運転が可能であり、将来性を検討すべき課題である。

SOFC の低温作動化には 1.電解質を極めて薄い膜とする、2. 高性能電極により過電圧を低減する 3. 高イオン伝導性の材料を開発する、などの手法がとられるが、YSZ 以外の新規な電解質は強度、酸化還元耐性、価格などに問題があり、十分な成功を見ていない。

SOFC の低温作動化を可能にする電解質として、スカンジウム(Sc_2O_3)安定化ジルコニア (ScSZ) の検討例がある。ランタンガレート (LaGaO_3) 系電解質は強度的にはジルコニアよりもかなり劣るが、大幅な低温作動化が可能な電解質として、家庭用燃料電池で TOTO が採用している[9]。セリア系電解質も欧州では Ceres Power など電解質としての使用が試みられているが[10]、国内では反応防止、微構造安定化、活性向上などの目的からペロブスカイト空気極と YSZ 電解質の間に挿入されるなど多くのセルの構成要素として採用されているものの、電解質本体としての使用は少ない。

また低温作動化や移動体応用としては金属部材を大幅に導入し、温度の平準化、熱衝撃の緩和、衝撃耐性などの向上を図るべきである。電池の接続に使用される金属構成材料についても鉄基合金の使用が多くを占めるようになったが、酸化状態での安定性と導電性を確保するため、その組成や構成成分については更なる向上が望まれる。酸化状態での合金成分の Cr 蒸発とカソード触媒能の被毒についても Cr 含有部材の排除、低温作動化、カソード材料の選択などにより対策は立てられているが、許容値の明

確化と解決が必要である。また Ag など金属集電部材の導入や Ceres Power で導入されている金属支持セルの開発など金属部材のより積極的な使用についても、熱安定性や熱膨張ミスマッチの克服など課題は解決される必要があるが、更なる低温作動には必要な技術であろう。

4. 劣化要因の抽出と材料評価技術の結集による信頼性の向上

現行の NEDO プロジェクトでは信頼性の向上が最重要課題として取り上げられ、企業と大学、研究所の強力な協力体制が効果的に推進されている。固体材料の評価技術は近年、大幅に発展しており、最先端の固体材料評価技術が SOFC の劣化診断にも適用されている。二次イオン質量分析 (SIMS)、走査透過電子顕微鏡 (STEM)、集束イオンビーム-走査電子顕微鏡 (FIB-SEM) などを組み合わせて解析する手法が注目されている[6]。この特集でも多く取り上げられるとおりである。セルの劣化はこれら顕微鏡レベルで観察される、不純物堆積、微構造変化、相変化、欠陥生成、などに起因することが突き止められており、長期運転に伴うこれらの変化から、劣化要因を明確化させ、劣化対策に結びつけようとする試みが進行中である。

FIB-SEM は固体試料にイオンビームによるエッチングと SEM 観察を交互に組み合わせ 3 次元的な微構造情報を収集する手法である。このほかにも米国においては X 線 CT を用いた 3 次元構造解析も試みられており、3 次元実微構造を観察して画像解析やシミュレーションと組み合わせて、劣化の原因解析および対策に威力を発揮しつつある。マイクロラマンは炭素析出の解析や動作中の相変化の解析に用いられる。SIMS は従来、酸素拡散などの材料解析に使用されてきたが、実条件下で運転後のセルの微量不純物分析に威力を発揮している。STEM も相界面に析出した不純物の検出や、欠陥構造の生成・消滅の観察には不可欠である。現在、このような微小領域の固体材料の評価技術を結集して、セラミック分野での材料評価技術の飛躍的向上につながる可能性がある。

5. 燃料適応性の追求

SOFC はその優れた燃料適応性により、多様な燃料供給下での安定した動作が期待される。室温近傍で動作する燃料電池と異なり、改質ガス中の CO も燃料として利用できる。天然ガスの主成分である CH₄ は、水蒸気存在下 700℃程度の温度で水蒸気改質反応により水素が製造できる。SOFC の動作温度はこの反応温度よりも高いので、発電スタックの近くに設置された改質器で、水素製造を進行させることができる。この内部改質型燃料電池は天然ガスなど炭化水素燃料を高温の電池室内で改質するもので、燃料電池の発熱が、有効に吸熱の改質反応に利用できる (CH₄ + H₂O → CO + 3H₂)。燃料極 Ni も改質触媒能があるため、一部電極上でもメタンは変換できる。C₂以上の炭化水素が混入すると炭素析出に結びつくために、プレ改質器ではこの C₂以上の成分を転化させておく必要がある。このように燃料に対する適応性は固体高分子形燃料電池よりもはるかに優れており、改質器の負担も軽減される。

燃料の適応性がどこまで拡大できるかは SOFC の将来の利用範囲に大きく影響する。現在、改質器と組み合わせることによって LPG まで対応がなされている。ガソリンや灯油など液体燃料を適応する技術が体系化された場合は用途の拡大が可能である。特に車載用など航続距離が必要な場合には、オンボードで液体燃料から改質して、燃料電池に供給できる技術が期待される。またこのように炭素鎖長が長くなると炭素析出の問題や H₂S など原料中に含まれる硫黄分の影響が如何ほどであるか明確にしておく必要がある。現在でも H₂S の影響について 1ppm 程度であれば許容できそうであるが明確な結果は出していない。

燃料適応性としての可能性で最も重要であるのは石炭ガス化ガス燃料電池発電への展開である。将来石炭のクリーンな利用として SOFC をガスタービン、スチームタービンと組み合わせたトリプルコンバインド発電は豊富な石炭資源を効率よく利用する究極の効果的な発電であるといえる。これには天然ガスによる SOFC-ガスタービンコンバインド、石炭ガス化技術の信頼性の確立が基盤技術となる。特に石炭に含有される微量不純物に対して SOFC が

どの程度ダメージを受けるか許容値とその対策を明確にすることから始める必要がある。

6. おわりに

国内ではこれまで小型定置式に集中的な研究開発がなされて、世界的にも進んだ技術が達成され商用化が始まった。小型機としての SOFC の有用性を証明するだけでなく、SOFC の将来の可能性について、見極める必要があるとともに、将来のエネルギー体系における可能性、開発の方向と計画など明確にし、多様な可能性を探る段階へと展開されるよう期待する。国内ではより大型のコージェネレーション機の開発へ進む道筋が必要である。SOFC-ガスタービンコンバインドについても、三菱重工業のみが開発しているものの、諸外国に比べ先行した状態にある。しかし、数 100kW の中型コージェネレーション機の開発は不十分な領域であり、戦略的な技術開発の推進が必要である。小型 SOFC が起動停止を含めて信頼性を十分獲得し、その燃料適応性を証明できれば、このような展開と外国に比較して移動用や携帯用の開発へもつながり加速される。

諸外国では SOFC の逆動作の電解セル Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC)の研究が最近活発となってきた。これは SOFC の可逆動作の容易さや高温で理論分解電圧が低いことを利用した提案である。SOFC-SOEC の可逆動作を可能にすることにより、夜間など余剰電力から燃料を製造して貯蔵する目的は従来から考えられてきた。さらに CO₂、H₂O の混合気体を電解して合成ガス CO+H₂ にして炭化水素合成などに使用することも提案されるなど、エネルギー体系の中で SOFC とその周辺技術の役割は十分検討する必要がある[6]。

本来 SOFC は分散電源としての適性に優れており、最初に述べたように震災などへの対応も課題である。現在の家庭用 SOFC は外部からの電力供給なしの自立運転が可能な設計でなく、地震など被災時に起動、運転を継続することはできない。一方、燃焼により系を加熱し、昇温後自立運転を維持するような仕様は設計可能と考えられ、非常用電源としての機能を持たせることも検討に値する。価格面での革新的な技術向上も図られるべきである。

SOFC は効率面や燃料適応性などその大きな優位性の実証されている。しかし、実用化に至る以前に低温作動化や、高出力化、安定性、信頼性などにおいて、材料面での課題は残されており、これらを解決するための強力な研究開発の実施が望まれている。

参考文献

- 1) 南條、第 207 回燃料電池部会 (2012.2) 京都
- 2) 大阪ガス <http://www.osakagas.co.jp>
- 3) R. Payne, J. Love, M. Kah, ECS Trans., 35 (1) 81-85 (2011).
- 4) Bloom Energy Homepage, <http://www.bloomenergy.com/>
- 5) S. Yoshida, T. Kabata, M. Nishiura, S. Koga, K. Tomida, K. Miyamoto, Y. Teramoto, N. Mataka, H. Tsukuda, S. Suemori, Y. Ando, and Y. Kobayashi, ECS Trans., 35 (1) 105-111 (2011).
- 6) ECS Transactions, 35, Solid Oxide Fuel Cells 12 (SOFC XII)
- 7) S. Mukerjee, K. Haltiner, R. Kerr, J. Y. Kim, V. Sprenkle, ECS Trans., 35 (1) 139-146 (2011)
- 8) 生駒、星野、岩切、上条、和泉、三輪、第 20 回 SOFC 研究発表会、p10 (2010.12)
- 9) 上野晃、燃料電池、Vol.10, 37 (2010.7)
- 10) R. Leah, A. Bone, A. Selcuk, D. Corcoran, M. Lankin, Z. Dehaney-Steven M. Selby and P. Whalen, ECS Trans., 35 (1) 351-367 (2011)