

固体酸化物燃料電池の開発状況に関する調査

野村雅宣*、熊倉孝尚*、波江貞弘*、
汐崎浩毅*、川越陽一*

Survey on the Development of the Solid Oxide Fuel Cell
by
Masanobu NOMURA*, Takanao KUMAKURA*,
Sadahiro NAMIE*, Koki SHIOZAKI*,
Youichi KAWAGOE*

Abstract

The objective of the report is to describe the technological aspects and problems involved in the development of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). The authors studied mainly on the current status of research and development of SOFCs through the extensive survey of the proceedings published on and after the international conference of fuel cells held in 1985. Further, the authors examined the publications, such as journals of electrochemistry, technical papers of official institutions and private enterprises, separate volumes of fuel cells, and so on.

The main part of the report is Chapter 4, in which the status of R&D is widely investigated. In order to help readers' good understandings, the principle of fuel cells is presented only briefly in Chapter 2. Further in Chapter 3, the tendency of R&D of SOFCs is described from the cross-sectional point of view. Finally, the future subject of R&D is expressed in Chapter 5.

目次

1. 概要
2. 燃料電池の作動原理、特徴および種類
 - 2.1 作動原理
 - 2.2 電池効率
 - 2.3 特徴
 - 2.4 種類
3. SOFCの構造、材料・製造法、作動特性ならびに関

連技術

- 3.1 SOFCの構造
- 3.2 発電素子の材料および製造法
- 3.3 作動特性
- 3.4 重量・寸法等
- 3.5 作動特性のシミュレーション手法
- 3.6 燃料改質法
- 3.7 SOFCの利用形態と環境調和性
4. SOFCの開発状況
 - 4.1 国内の開発状況
 - 4.1.1 ムーンライト計画関係
 - (1) 電子技術総合研究所

* 機関動力部

原稿受付 平成4年10月19日

- (2) 化学技術研究所
- (3) 富士電機
- (4) 三洋電機
- (5) 藤倉電線
- (6) 日本鋼管
- 4.1.2 三菱重工業関係
 - (1) 東京電力共同
 - (2) 中部電力共同
 - (3) 名古屋大学共同
- 4.1.3 三菱電機
- 4.1.4 ガス会社関係
 - (1) 東京ガス
 - (2) 大阪ガス
- 4.1.5 東燃
- 4.1.6 三井造船
- 4.1.7 大学関係 (材料)
 - (1) 横浜国立大学
 - (2) 都立大学
 - (3) 三重大学
 - (4) 名古屋大学
 - (5) 東京大学
- 4.1.8 大学関係 (製造法)
 - (1) 九州大学
 - (2) 東京工業大学
 - (3) 京都大学
 - (4) 東京大学
- 4.1.9 船舶技術研究所
- 4.2 海外の開発状況
 - 4.2.1 Westinghouse社 (米国)
 - 4.2.2 ANL関係 (米国)
 - (1) Argonne国立研究所
 - (2) Allied-Signal Aerospace社
 - (3) Cleveland大学 (米国)
 - 4.2.3 Ztek社 (米国)
 - 4.2.4 Ceramatec社 (米国)
 - 4.2.5 Eltron R.I.、Gas R.I. (米国)
 - 4.2.6 欧州共同体関係
 - (1) Siemens社 (ドイツ)
 - (2) ABB社 (ドイツ)
 - (3) Dornier社 (ドイツ)
 - (4) ECN (オランダ)
 - (5) Delft大学 (オランダ)
 - (6) Imperial大学 (英国)
 - (7) ICI (英国)

(8) RISO国立研究所 (デンマーク)

4.2.7 その他の機関・国々

- (1) Aberdeen大学 (英国)
- (2) Max-Planck Inst. (ドイツ)
- (3) 旧ソ連
- (4) その他

5. まとめ

6. 謝辞

参考文献

1. 概要

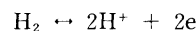
この報告書は、固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell、以下SOFCと略記する)の技術的問題点と開発課題の抽出を目的として実施した最近の開発状況の調査結果を纏めたものである。調査は、主として1985年以降に行われた国際会議の講演論文集を対象に実施した。そのほか、全体の傾向を掴むために、公的機関や企業の技術報告書、諸学会誌に掲載されたSOFC関係論文、国内のSOFC研究会で入手した技術論文及び資料、当研究所が直接依頼又は現地調査で得た技術論文及び資料等についても追加調査した。更に、必要に応じて、単行本の内容も参考にした。

報告書の構成は、第4章の開発状況が中心であるが、燃料電池の理解を助けるため、第2章において若干の基礎事項を説明した。また、SOFC研究開発の全体の傾向が把握できるように、第3章で開発内容に関する事項を横断的に記述した。最後に第5章において、今後の開発課題として現時点で考えられる事項について整理した。なお、本文末尾に記載した参考文献は、利用の際に便利なように、各研究機関等のグループ毎に区分して列記している。

2. 燃料電池の作動原理、特徴および種類^{(1),(2),(3)}

2.1 作動原理

燃料電池は、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して発電する装置である。図-2.1.1に燃料電池の作動原理を示す。電池本体はイオン伝導体である電解質の層およびそれを挟む電極 (アノード極、カソード極) から成る。アノード側には燃料、カソード側には酸化剤を供給する。例えば燃料を水素、酸化剤を酸素とした場合、電極に外部回路を接続しない状態では、各電極はそれぞれ以下の平衡状態にある。アノード極：



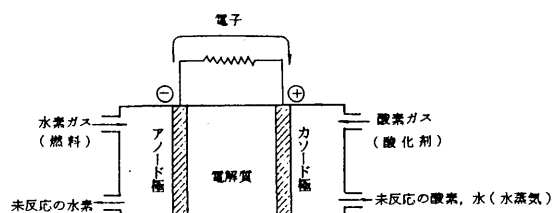
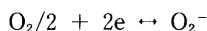


図-2.1.1 燃料電池の作動原理²⁾

(平衡電位0V：標準状態) (1)

カソード極：



(平衡電位1.23V：標準状態) (2)

e は電子を示す。このときの両極の電位差を可逆電位 E と呼ぶ。上記の電位は標準状態(25°C)での値である。温度が変われば E は変化する。

ここで両極に負荷回路を接続すると、両極の電位差によって負荷回路に電流が流れる。アノード極では、電子を負荷回路に供給するため、(1)式の e が減少し、平衡は式の右方向に移動する。このため H_2 が減少し、濃度勾配による拡散で H_2 が電極に供給される。同時に H^+ が増加し、電解質が陽イオン伝導体の場合には、拡散によって H^+ がカソード側へ輸送される。一方、カソード極では、電子を負荷回路から受け取るため、(2)式の e が増加し、平衡は式の右方向に移動する。このため O_2 が減少し、拡散で O_2 が電極に供給される。同時に O_2^- が増加し、アノード側から輸送された H^+ と結び付いて水となる。電解質が陰イオン伝導体の場合は、増加した O_2^- が拡散により逆にアノード側に輸送され、 H^+ と結び付いて水となる。 O_2^- の輸送は、 CO_2 と結び付いた CO_3^{2-} の形で、あるいは H_2O と結び付いて OH^- の形でなされる場合もある。

電極における反応物質・生成物質の活量と電極電位の関係は、次のネルンスト式に従う。

$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln(a_0/a_R) \quad (3)$$

ここで、 E_0 は標準状態での平衡電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 n は物質1分子あたりの反応に関わる電子数、 F はファラデー定数である。また、 a_0 、 a_R は、理想系ではそれぞれ酸化種、還元種のモル分率である。実際の系の場合は、理想系とのずれが生じるため、 a_0 、 a_R には、モル分率に実際的な補正を加えた値を用いる。これを活量と呼ぶ。(1)式のアノード極反応については、次式のようになる。

$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln(a(\text{H}^+)^2/a(\text{H}_2)) \quad (4)$$

負荷回路に電流が流れない平衡状態では、 $a(\text{H}^+)^2/a(\text{H}_2) = 1$ であり、右辺の第2項は0となって、電極電位 $E = E_0 = 0\text{V}$ となる。電流が流れて H_2 が減少、 H^+ が増加すると、 E は E_0 より高い電位となる。一方、(2)式のカソード極反応については、次式のようになる。

$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln(a(\text{O}_2)/a(\text{O}_2^-)^2) \quad (5)$$

この場合も同様に、電流が流れない状態では $E = E_0 = 1.23\text{V}$ であるが、電流が流れて O_2 が減少し、 O_2^- が増加すると、 E は E_0 よりも低い電位となる。すなわち、電流が流れることによって、両極間の電位差は小さくなる。

2.2 電池効率

反応に関わる物質の、反応前後での総エンタルピー変化を ΔH とする。一方、燃料電池の反応で取り出しうる電気エネルギーの最大値は、ギブスの自由エネルギーの変化 ΔG である。両者は次式の関係にある。

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

ただし T は反応の絶対温度、 ΔS は反応物質のエントロピー変化である。したがって、燃料電池の理想効率(最大効率)は次式のように表される。

$$\eta_r = \Delta G / \Delta H \quad (7)$$

一般に反応は発熱反応であり、 $\Delta S > 0$ 、 $\eta_r < 1$ であるが、吸熱反応で $\eta_r > 1$ となることもある。

可逆電位 E と ΔG との関係は次式のようになる。

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot E \quad (8)$$

電流を流した場合、電極間電位は E より低下する。この電圧損失を過電圧と呼ぶ。過電圧には、以下の三種類がある。

(1) 活性化過電圧(Activation Overpotential)：電極に近づいた反応物質が、電極との間で電子をやり取りできる状態になるには、一定の活性化エネルギーを必要とする。これに相当する電圧が活性化過電圧である。活性化過電圧を小さくするには、触媒を用いたり、温度を高めるなどの方法がある。

(2) 濃度過電圧(Concentration Overpotential)：電極表面への反応物質の供給や生成物質の除去は拡散によるが、電流が大きくなって反応量が増えると、反応物の供給や生成物の除去が追いつかなくなる。これに相当する電圧が濃度過電圧である。濃度過電圧を小さくするには、電極の多孔度を適切にする、気体圧力を増す、電極を薄くするなどの方法がある。

(3) 抵抗過電圧(Ohmic Overpotential)：電解質など

の抵抗によって生じる電圧降下を抵抗過電圧と呼ぶ。抵抗過電圧を小さくするには、高い導電率を持つ電解質や電極を用いる、電解質を薄くするなどの方法がある。

これらの過電圧によって低下した実際の電極間電位を V とすると、電圧効率 η_v が下式のように定義される。

$$\eta_v = V / E \quad (9)$$

一方、電池に供給される燃料は、全てが利用されて電気エネルギーに変換されるわけではない。実際に利用される割合を燃料利用率とよぶ。燃料利用率 100% を仮定した場合の電流を i_F 、実際の電流を i とすると、電流効率 η_i が次のように定義される。

$$\eta_i = i / i_F \quad (10)$$

η は、燃料利用率に等しい。

これら三種類の効率の積として、燃料電池の総合効率 η_c が以下のように算出される。

$$\eta_c = \eta_r \cdot \eta_v \cdot \eta_i \quad (11)$$

なお、電池反応に寄与しない成分を含む燃料の総エンタルピー ΔH を基準として議論する場合には、当然のことながら上式右辺にさらに熱量効率が掛かる。

2.3 特徴

燃料電池には、一般的につきのような特徴がある。

- (1) 発電効率が高い： 燃料電池では、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するために、従来の熱機関による発電のようにカルノー効率の制限を受けず、高い熱効率が期待できる。
- (2) 振動・騒音が少ない： 静止装置による直接発電であるため、補機の一部を除けば回転機械がなく、振動・騒音が少ない。
- (3) 大気汚染物質の排出が少ない： 燃料電池の反応過程での最高温度は熱機関に比べて低く、 NO_x 量は低減される。また、燃料の硫黄分は一般に前処理段階で処理され、 SO_x の排出も少ない。
- (4) 部分負荷でも効率が高い： 燃料電池内部の損失は電流が小さいほど少ないため、一般の熱機関と異なり出力を下げても効率は低下しない。

2.4 種類

燃料電池は、一般に電解質の種類によって分類される。代表的なものとして以下の五種類がある。

- (1) アルカリ電解質型 (Alkaline Fuel Cell: AFC)
電解質に KOH を用いるもので、出力密度が高く、作動温度が低温であるため起動性に優れている。燃料が

スや酸化剤ガスに CO_2 が含まれていると電解質が劣化するので、純水素及び純酸素を用いる必要がある。アポロ宇宙船やスペースシャトルの電源として使用され、特殊用途では実用域に達している。潜水艇や電気自動車にも応用されている。

- (2) 固体高分子電解質型 (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell: SPEFC)

電解質に陽イオン交換樹脂を用いたもので、出力密度が高く、かつ長寿命である。燃料の水素ガスに CO_2 が含まれていても利用できる。ただし、 CO の含有は許容されない。1965年に打ち上げられたアメリカの有人宇宙船ジェミニ3号に登載され、以降、特殊用途では実用化されている。民生用携帯電源や、メタノールを燃料とする電気自動車の動力源としても研究が進められている。

- (3) リン酸電解質型 (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC)

電解質として濃厚リン酸液を用いるもので、第一世代燃料電池と呼ばれ、現在最も大出力化が進んでいる燃料電池である。燃料に CO_2 が含まれていてもよく、ナフサ、天然ガス、メタノールなどの化石燃料の改質ガスが使用できる。ただし、 CO の含有は許容されない。出力密度は低く、触媒として高価な白金が必要である。現在最も出力の大きいものは、東京電力五井発電所で試験中の11MW発電プラントである。オンサイト発電用、電気自動車電源用などへの応用も進められている。

- (4) 溶融炭酸塩電解質型 (Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC)

電解質に溶融アルカリ炭酸塩を用いるもので、第二世代燃料電池と呼ばれる。リン酸型に比べ、作動温度が高く、熱効率高い。 CO_2 、 CO が含まれる石炭ガスなどの燃料も利用可能である。高温のため触媒は不要であり、かつ燃料を内部改質することが可能である。また、高温排熱を利用するシステムを付加することにより高い総合効率が期待できる。現在100kW級の発電プラントの開発が行われつつある段階であり、将来の火力発電代替電源として有望視されている。

- (5) 固体電解質型 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)

電解質に固体酸化物 (主にイットリア安定化ジルコニア) を用いるもので、第三世代燃料電池と呼ばれる。溶融炭酸塩型に比べてさらに作動温度が高く、高効率が期待できる。燃料、触媒、排熱利用などに関する利点は溶融炭酸塩型と同様である。現在、25kW級の装置

表-2.4.1 各種燃料電池の構成と特徴²⁾

		アルカリ電解質型 (AFC)	固体高分子電解質型 (SPEFC)	リン酸型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体電解質型 (SOFC)	
電 解 質 部	電解質	水酸化カリウム (KOH)	陽イオン交換(Nafion等)	濃厚リン酸(H ₃ PO ₄)水溶液	炭酸リチウム(Li ₂ CO ₃) 炭酸カリウム(K ₂ CO ₃)	安定化ZrO ₂ (ZrO ₂ +Y ₂ O ₃)	
	イオン導電種	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	
	作動温度	50 ~ 150 °C	~ 120 °C	190 ~ 220 °C	600 ~ 700 °C	~ 1000 °C	
	使用法	アスベスト、チタン酸カリウムなどのマトリクスに含浸	薄膜のまま使用	SiCなどのマトリクスなどに含浸	LiAlO ₂ などの微粉末に混合	薄膜状	
電 極 部	触媒	ニッケル、銀系	白金系	白金系	不要	不要	
	電極基材	アノード	金・銀スクリーン、ニッケル多孔板、多孔質炭素板	ニオブスクリーン	多孔質炭素板	多孔性Ni-Cr焼結体	Ni-ZrO ₂ サーマット
		カソード	同上	同上	同上	多孔性酸化ニッケル板	La _{1-x} Sr _x MnO ₃ 等
	防水処理	カソードにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)被膜	カソード側に黒鉛・PTFE層	カソードにPTFE被膜	不要	不要	
	アノード反応	H ₂ +2OH ⁻ → 2H ₂ O+2e	H ₂ → 2H ⁺ +2e	H ₂ → 2H ⁺ +2e	H ₂ +CO ₃ ²⁻ → H ₂ O+CO ₂ +2e	H ₂ +O ²⁻ → H ₂ O+2e	
	カソード反応	$\frac{1}{2}$ O ₂ +H ₂ O+2e → 2OH ⁻	$\frac{1}{2}$ O ₂ +2H ⁺ +2e → H ₂ O	$\frac{1}{2}$ O ₂ +2H ⁺ +2e → H ₂ O	$\frac{1}{2}$ O ₂ +CO ₂ +2e → CO ₃ ²⁻	$\frac{1}{2}$ O ₂ +2e → O ²⁻	
	全反応	H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → H ₂ O	H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → H ₂ O	H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → H ₂ O	H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → H ₂ O	H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → H ₂ O	
燃料 (アノードガス)	純水素	水素(炭酸ガス含有可、 一酸化炭素含有不可)	水素(炭酸ガス含有可、 一酸化炭素含有不可)	水素・一酸化炭素 (炭酸ガス含有可)	水素・一酸化炭素 (炭酸ガス含有可)		
酸化剤	酸素・空気(炭酸ガス含有不可)	酸素・空気	空気	空気	空気		
燃料の原料	電解工業の副生水素 水の分解(熱化学法、電解)	天然ガス、ナフサまでの軽質油、メタノール	天然ガス、ナフサまでの軽質油、メタノール	天然ガス、石油、石炭、メタノール	天然ガス、石油、石炭、メタノール		
内部改質	不可	不可	不可	可	可		
単位出力密度 mA/cm ² ×V	水素/酸素	400×0.9	600×0.8	-	-	-	
	改質水素/空気	150×0.8(水素/空気)	400×0.7	200×0.7	150×0.8	300×0.7	
システム発電効率(高位発熱量ベース)	~ 60 %	~ 50 %	35 ~ 45 %	45 ~ 60 %	50 %以上		
開発段階	~10kW 特殊用途実用化	~10kW 特殊用途実用化	4.5kWフィールドテスト実施 11kWフィールドテスト実施中 1995年頃までに実用化	25kW級スタック試験実施 100kW級スタック試験実施中 1990年代末までに実用化	3kW級スタック試験実施 25kW級フィールドテスト実施中 21世紀初頭実用化		
用途	スペースシャトル電源 海中作業船電源 潜水艦電源	宇宙開発用電源 海中作業船電源 電気自動車用電源	オンサイト発電プラント 分散設置型発電プラント 集中発電所	オンサイト発電プラント 分散設置型発電プラント 集中発電所	オンサイト発電プラント 分散設置型発電プラント 集中発電所		

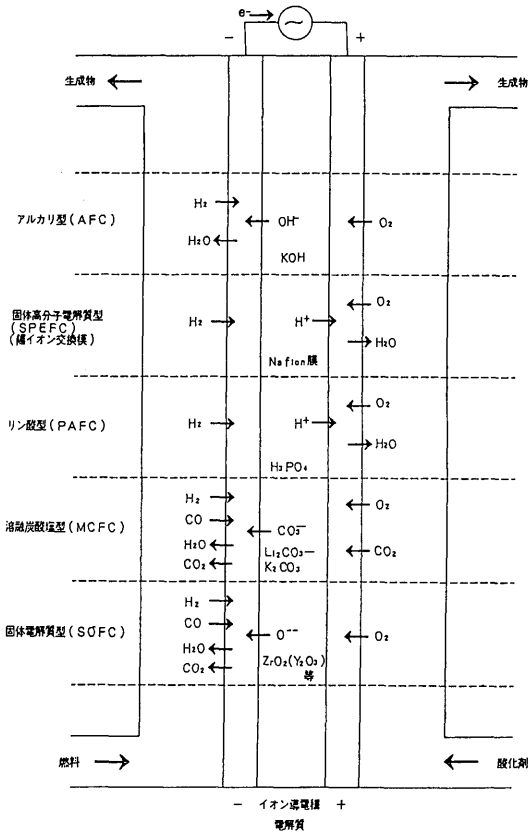


図-2.4.1 各種燃料電池内の物質反応²⁾

が試験運転されている段階にある。

これら五種類の燃料電池の構成、特徴の詳細を表-2.4.1に、また各燃料電池における物質反応の様子を図-2.4.1に示す。以下の章では、最後に述べた固体酸化物燃料電池(SOFC)に限定して記述する。

3. SOFCの構造、材料、および作動特性

3.1 SOFCの構造

固体酸化物燃料電池において、直接発電を行うセル部は、図-3.1.1に示す様にイオン伝導体である電解質と、電解質を挟み込むように配置されたアノード（燃料）極、カソード（酸素）極の両電極から構成される。これらの単セル複数個を直列・並列に集積させ、スタックあるいはモジュールを構成する際は、燃料と酸化剤の区分ならびに電気的接続を目的とするセパレータあるいはインターコネクタを配置する。

SOFCは上記の部材の配置形状によって、以下の型

(92)

式に分類される。

(1) 円筒型： つぎの2種類がある。

① ウェスティングハウス(WH)型； 図-3.1.2 に示すように、機械的強度を持った多孔質支持管の外側に酸素（空気）極、電解質、燃料極が電気化学蒸着法によって層状に形成されている。空気が支持管内に供給され、燃料は外側に供給される方式である。酸素極がイ

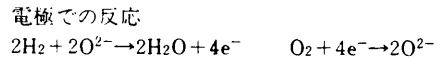
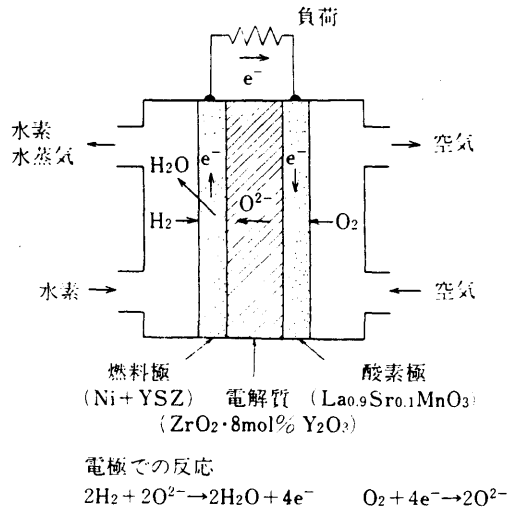
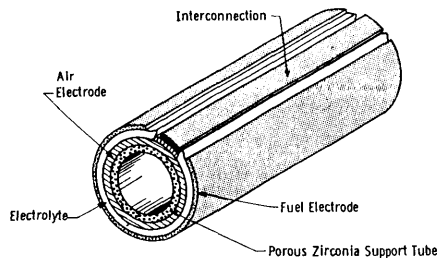


図-3.1.1 SOFCのセル構成⁴⁾



Component	Material	Thickness	Fabrication Process
Support Tube	ZrO ₂ (CaO)	1.2 mm	Extrusion-sintering
Air Electrode	La(Sr)MnO ₃	1.4 mm	Slurry coat-sintering
Electrolyte	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	40 μm	Electrochemical vapor deposition
Interconnection	LaCr(Mg)O ₃	40 μm	Electrochemical vapor deposition
Fuel Electrode	Ni-ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	100 μm	Slurry coat-electrochemical vapor deposition

図-3.1.2 WH型のセル構造、材質、寸法及び製法⁹⁾

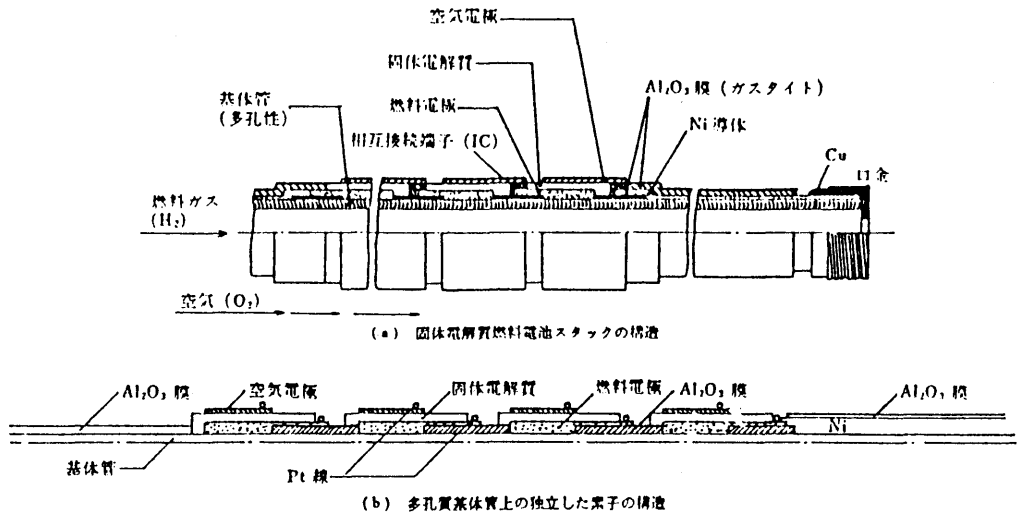


図-3.1.3 電線研型のセル構造⁶⁾

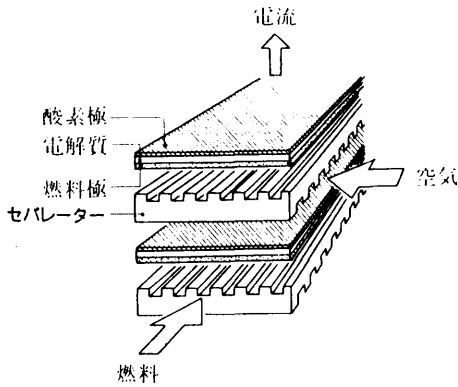


図-3.1.4 平板型セルの構造⁴⁾

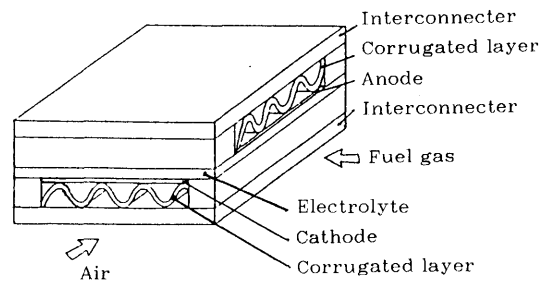


図-3.1.6 三菱MOLB型の構造⁴²⁾

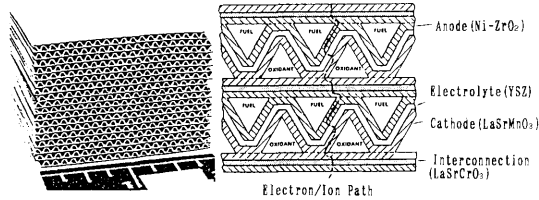


図-3.1.5 並行流モノリシック型(ANL型)の構造¹⁰⁰⁾

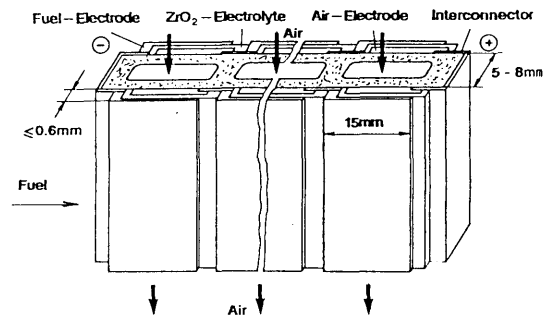


図-3.1.7 ABB社CFP型の構造¹¹⁸⁾

インターコネクタを介し軸方向に沿って外部に露出し、隣合うセルと電氣的に接続される。このため、本型式は縦縞型と称される。セルの外径は1/2 インチが基準

で、有効長さは30、36、50 cm の三種類が製作されており、78cm、1 m及び2 mのものも検討中である。

② 電線研型(ETL型); 図-3.1.3に基本構造を示す。基

体管の表面に沿って軸方向に複数のセルを横縞状に設け、インターコネクタ（図中の接続端子）で燃料極、空気極を電氣的に接続させる方式を採用している。管内に燃料を、外部に空気を供給するが、原理的にはこの逆も可能である。セルはプラズマ溶射法で製作されている。

(2) 平板型： 図-3.1.4に構造を示す。

平板型のセルは電解質の両面に燃料極、空気極をそれぞれ接合して構成されている。円筒型の場合と異なり、平板型ではセパレータを用いて燃料と空気とを分離する必要がある。

(3) モノリシック型： 一体型とも呼ばれる。比較的高電流が得られやすく、燃料や空気をセル面に対し一様に分布でき、軽量、コンパクトにできる等の特徴がある。以下の二種類がある。

① アルゴンヌ研究所(ANL)型；図-3.1.5のようにセルが波形に加工され、その両面にインターコネクタを接合させた構造になっている。流路高さは1~2 mm、波形セルの膜厚さは25~50 μm であり、テープキャストと称される方法で製作する。

② 三菱MOLB型；形状はほぼANL型と同様であるが、図-3.1.6に示すように、セルを波形ではなく平板形に加工し、燃料と空気の流路を波形にしてある点(Mono-block Layer Built型)が異なる。

(4) ABB社CFP型 上記の主要な三つの型式の他に、ドイツのABB社で提案されたCeramic Flat Plate型がある。図-3.1.7に示すように基本的には平板型であるが、2枚一組で矩形の流路を作り、さらにそれらをインターコネクタで連結して、各流路の内側に空気、外側に燃料を供給するものである。

3.2 発電素子の材料と製造法

3.2.1 発電素子材料

SOFCは、近年のセラミックスの材料開発と加工技術の向上によって、開発が急速に進められつつある。しかしながら、他の燃料電池と比較すればまだ開発の初期段階にあり、発電素子の材料選定ならびに製造技術の確立が極めて重要である。これらは発電装置の寿命ならびに製作価格とも密接に関連している。発電素子は前節で述べたように、固体電解質、空気電極、燃料電極、セパレータ（あるいはインターコネクタ）および支持体で構成されている。各々の材料成分は以下のとおりである。

まず、電解質は反応に必要な酸素を、 O^{2-} の形で空

気（カソード）極から燃料（アノード）極へ運ぶ作用をするとともに、中性ガスに対しては遮断壁となる。このため O^{2-} イオン導電性のあるイットリア安定化ジルコニア $[(\text{ZrO}_2)_{1-x} \cdot (1/2\text{Y}_2\text{O}_3)_x]$ が主として用いら

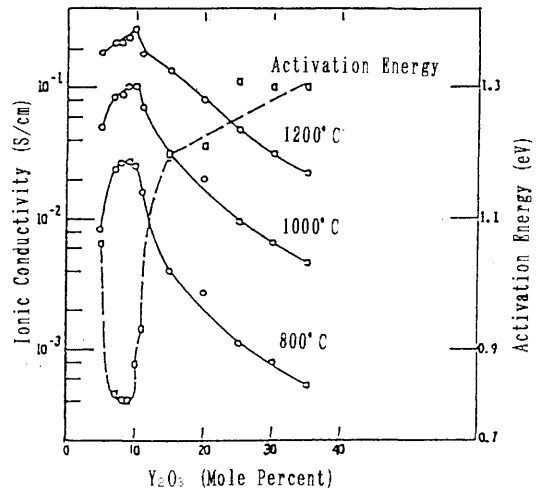


図-3.2.1 安定化ジルコニアのイオン導電率⁹⁾

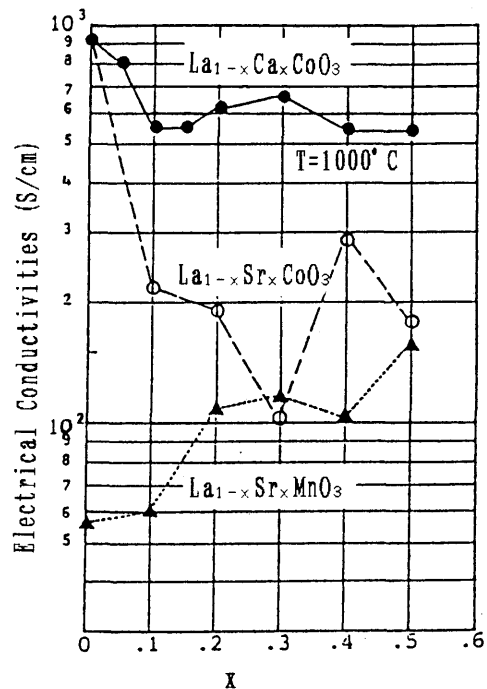


図-3.2.2 ランタン系複合酸化物の電子導電率⁹⁾

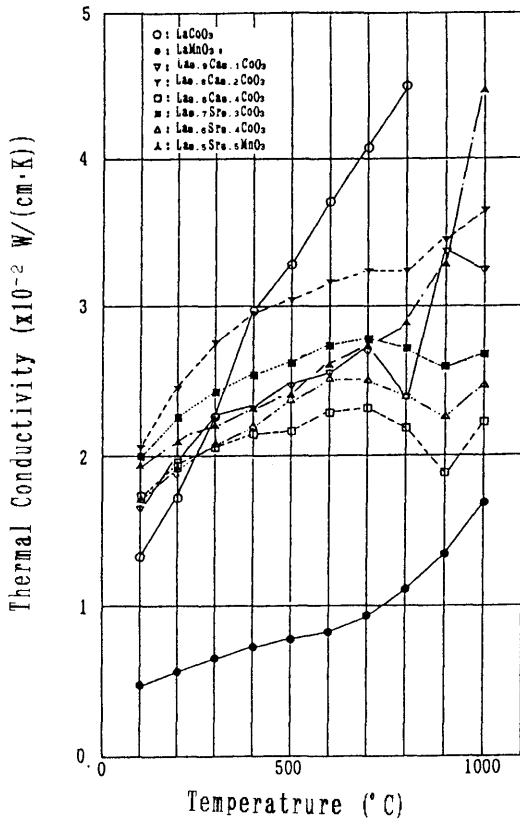


図-3.2.3 ランタン系複合酸化物の熱伝導率⁹⁾

れる。イットリアの含有率 x としては、図-3.2.1に示すように、イオン導電率が高くなる8モル%が多く用いられる。一方、 H^+ イオン導電型の電解質としては、 CeO_2 系のペロブスカイト型酸化物が注目されているが^{67),130),132)}、前者に比べイオン導電率が低いため、その薄膜化が課題となっている。

空気電極は酸素と電子を電解質に供給しなければならないため、ガス透過係数が高く、同時に電子導電性も大きくなければならない。また、高温の酸化雰囲気中で化学的に安定であり、電解質と熱膨張係数の近い物質がよい。現在、ランタン系ペロブスカイト型複合酸化物 $[La_{1-x}(Sr, Ca)_x(Mn, Co)O_3; 0 < x < 0.6]$ が使われている。図-3.2.2、-3.2.3に示すように、 $LaCoO_3$ は、電子導電率、熱伝導率が大きく、電子供給ならびに素子内の温度分布の均一化の面から優れている。しかしながら、図-3.2.4に示すように熱膨張係数が電解質の2倍強と大きく、両者を組合せた際の熱応力が大

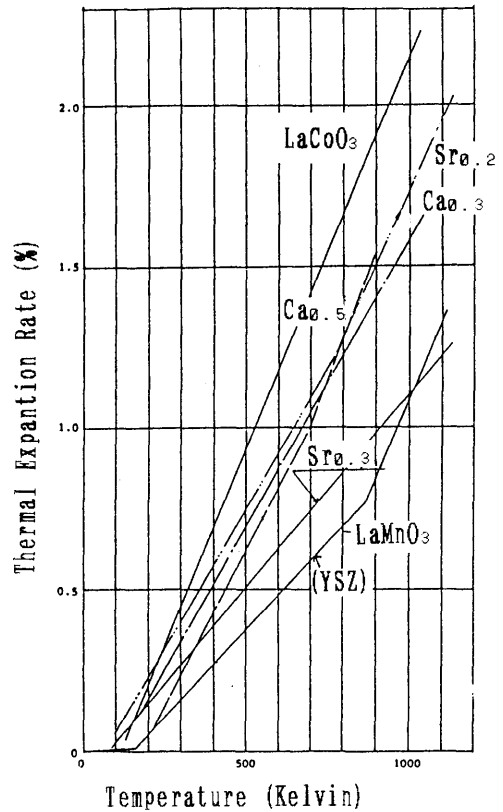


図-3.2.4 ランタン系複合酸化物の熱膨張係数⁹⁾

きくなる。一方、 $LaMnO_3$ の熱膨張率は電解質とほぼ同じであるが、電子導電率が多少低い。これらの欠点を改良するため、 Sr や Ca を添加したものが使用されている。

燃料電極は Ni が通常使われるが、作動中に焼結が進行し、ガス透過孔がつぶれるのを阻止するため、電解質との熱膨張係数を近づけるために、 $Ni-ZrO_2$ サーマットが使用される。また、高融点性、高水蒸気改質性を考慮して、 Ru の使用も提案されている⁵²⁾。

発電素子が円筒型の場合のインターコネクタ、あるいは平板型の場合のセパレータは、複数の素子を電気的に接続するものであるが、同時に燃焼ガスと空気の直接混合を阻止する機能を有する。したがって、導電性が高く気密性があるとともに、化学的に極めて安定でなければならない。現在は、 $LaCrO_3$ あるいはそれに Mg や Ca を添加したものが多く用いられている。また、耐熱合金^{5),115)}、 $Ni-Al$ サーメットなどを用いる例もあ

る。

3.2.2 製造法

発電素子が必要とする構造条件は、電解質、インターコネクタ等に関しては緻密層でガス透過がないこと、空気電極はガス透過がよく、電解質と界面でよく密着していること、燃料電極はガス透過性、密着性のほか、燃料と酸素の反応ならびに生成ガスの排除を促進するよう十分な気孔を有することなどである。また、一般的条件として、材料利用率が高く、低コストであること、一貫生産が可能なことなどが必要である。これらの条件ならびに電池形状との適合性を考慮して、現在までに、(1) 焼成法、(2) 蒸着法、(3) プラズマ溶射法、が主として用いられている。

焼成法としては、テープキャスト法、スラリーコーティング（ドクターブレード）法、スプレー熱分解法、スリップキャスト法などがある。焼成法は従来より用いられてきた方法で、比較的安価な製造法である。

蒸着法としては、化学蒸着(CVD)法、電気化学蒸着(EVD)法、物理蒸着(PVD)法がある。蒸着法によれば、品質のよいSOFCを製作できるが、一般に高価で製造に時間がかかる。

そこで、短時間に電極や電解質を効率よく製作する方法として考えられたものに溶射法がある。溶射法としては、大気圧DCプラズマ溶射(APS)法、減圧溶射(LPPS)法、高周波プラズマ溶射(RFPS)法がある。APSはその代表的なものであるが、緻密性や粒子間結合力が充分でない場合がある。図-3.2.5はAPSで製造した各要素材料のガス透過係数を例示したものである。APSの欠点を補うために開発されたLPPSは、溶射粒子の高速化を目的としているが、伝熱量が小さく、熱伝導率の小さなセラミックスの溶射には困難を伴う、粒度の制御が難しいといった問題がある。これらの問題を解決するためRFPSが提案されている⁷⁹⁾。

表-3.2.1は、国内の各研究機関が採用している発電素子の材料成分、厚み、ならびに製法等を整理したものである。各データの出典は、表中の文献欄に示している。

各々の研究内容の詳細は4.1節に記述しているので、ここではその特徴を述べると、電子技術総合研究所では、プラズマ溶射で円筒型素子を作成する技術を確立させ、複数の素子要素を連続的に重ねて溶射することを可能とした。また、CO₂レーザーを用いた溶射技術の研究も行っている¹³⁾。さらに、これらの方法で作成

した素子材料膜の評価指標としてガス透過係数を提案している(図-3.2.5)。化学技術研究所は湿式製法を主体とし、柔軟なグリーン膜の段階で各要素を積層し一体焼結する方法を提案しており、特にガス流路に目の粗いディストリビュータを組み込む点が特徴的である。また、空気極LaMnO₃とセパレータLaCrO₃にCaを添加することによって、それぞれ劣化と焼結性が改善されることを示している。また、大阪工業試験所においてもSOFCの材料製法の研究が開始されている。

NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)では各製造技術について、電池大型化を目標とする研究開発(平成元年度より3年計画)を実施した⁵⁾。このなかで、富士電機は焼成・プラズマ溶射法による支持膜方式の発電素子ならびにセパレータの構造材料選定を担当している。日本鋼管は、合金セパレータとして各種耐熱合金材料の高温性状、CO₂レーザープラズマ溶射によるNi/YSZサーメット電極、電解質の薄膜製造技術を検討している。村田製作所は各要素の一体焼成を前提とした開発を担当している。空気極(La_{0.7}Sr_{0.3})

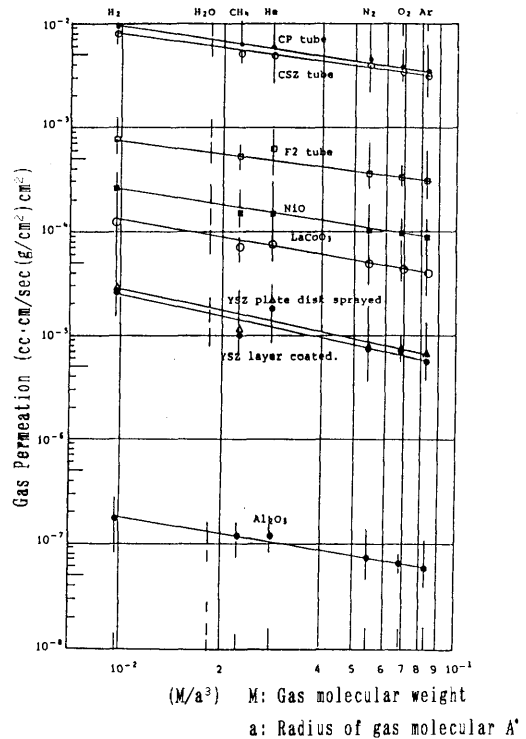


図-3.2.5 燃料電池要素材のガス透過係数⁹⁾

表-3.2.1 発電素子の材料成分と製造法

-混合比率の明示がない場合、YSZ等と略記-

	電解質	空気極	燃料極	インターコネクタ ・セパレータ	支持体	文献
電総研	(ZrO ₂)8%(Y ₂ O ₃) 200μm プラズマ溶射	LaCoO ₃ 150-200μm アセチレン炎溶射	Ni/ZrO ₂ サーメット 100-150μm	Ni 100μm	α-アルミナ 2-3mm	8)
	アセチレン炎溶射, 円筒型					
化技研	YSZ	(La _x %Ca)MnO ₃	Ni/YSZサーメット	(La _x %Ca)CrO ₃	-	14)
	平板型, テープキャスト法主体, 一体焼成, x変化					
東京ガス (WH)	(ZrO ₂)8%(Y ₂ O ₃) 50μm	(La10%Sr)MnO ₃ 1mm	Ni/ZrO ₂ サーメット 150μm	(La10%Mg)CrO ₃ 30μm	CSZ 約2mm	47)
	CVD, EVD法およびテープキャスト法, 円筒型/平板型					
大阪ガス	10%YSZ 10μm	(LaSr)MnO ₃ 16 × 3mm ¹ × 300mm	Ru/YSZ	LaMnO ₃ (LaCa)CrO ₃	空気極	49) ~ 51)
	円筒型, CVD-EVD法			真空焼成		
東京電力 三菱長崎	YSZ 110-150μm	LaCoO ₃ 150-200μm	Ni/ZrO ₂ サーメット 80-110μm	Ni-Alサーメット 200-250μm	-	35)
	円筒型はプラズマ溶射主体, 平板型はテープキャスト法で一体焼成					
中部電力 三菱神戸	YSZ	(LaSr)MnO ₃	Ni/YSZ	La(MgCr)O ₃	-	42)
	MOLB型, 一体焼成					
東燃	(ZrO ₂)7.9%(Y ₂ O ₃) (0-30)%α-アルミナ添加	(LaSr)MnO ₃	Ni/ZrO ₂ サーメット	金属orセラミックス	-	57)
	平板型, テープキャスト法					
富士電機	(ZrO ₂)8%(Y ₂ O ₃)	LaMnO ₃	Ni/ZrO ₂ サーメット	LaCrO ₃ +LaMnO ₃	-	17)
	平板型, プラズマ溶射, スラリーコーディング法					

三洋電機	YSZ, ZrO ₂	(La10%Sr)MnO ₃	Ni/ZrO ₂ サーメット	-	-	20)
	平板型, ファイバー添加				SiO ₂ B ₂ O ₃ シール材	
日本鋼管	(ZrO ₂)8%(Y ₂ O ₃) レーザPVD, プラズマ溶射等	(LaSr)MnO ₃ アセチレン炎溶射	Ni/YSZサーメット プラズマ溶射	(金属)	多孔質 アルミナ	28)
三菱電機	YSZ	-	-	-	-	45)
	低圧プラズマ, 大気圧プラズマの比較					
九州大①	YSZ, CSZ	(La40%Sr)MnO ₃	Ni/YSZサーメット	-	-	70)
	プラズマ溶射, スプレー熱分解, イオン蒸着, キャスティング, コーディング等					
②	(ZrO ₂)15%(Y ₂ O ₃), (ZrO ₂)15%(CaO)	(La40%Sr)MnO ₃	Ni/YSZサーメット	-	多孔質 YSZ	71)
	スラリコーディング, スプレー熱分解法, 自己支持型空気電極					
横国大	YSZ	(La40%Ca)MnO ₃	-	-	-	62)
	三相界面抵抗モデル					
東京大①	12%YSZ	-	-	-	-	80)
	ハイブリッドプラズマ溶射法					
②	ペロブスカイト型複合酸化物の生成判定エキスパートシステム					69)
東工大	YSZ 12μm スパッタリング法	Pt	Pt	-	アルミナ	76)
名古屋大	SrCeO ₃ , BaCeO ₃ 5%Yb, 10%Nd添加 水素イオン導電型	(La ₆ Ba ₄)MnO ₃ Pt	Ni Pt	-	-	67)
三重大	YSZ アルミナ添加	(LaSr)MnO ₃ 性能劣化要因	-	-	-	64)

MnO₃のMnの1部をCrで置換して難焼結化を達成し、また、インターコネクタLaCrO₃のLa、Crの一部をCa、Srで置換して導電率を50S/cmと大幅に改善している。三洋電機では複合電極を検討しており、燃料極にZrO₂ファイバーを用いることによって劣化防止に効果があることを示している。藤倉電線は溶射法等による加工技術を検討しており、空気電極、Ni/YSZサーメット燃料電極をプラズマ溶射、電解質はYSZを低圧プラズマ溶射し素子を作成した。なお、NEDOでは

平成4年度から新たなプロジェクトが開始されている。

このほかの民間企業では、東京ガス、大阪ガスが、それぞれ独自に、CVD/EVD法とテープキャスト法による平板型、CVD/EVD法による円筒型の開発を行っている。三菱重工（長崎）は東京電力と共同で、プラズマ溶射を主体として円筒型を開発している。また、三菱重工（神戸）は中部電力と共同で焼成法により一体平板（MOLB）型を開発している。三菱電機はプラズマ溶射による素子のガス透過性を検討している。

東燃はテープキャスト法による平板型であるが、電解質YSZ に α -アルミナを最大30%添加して、強度を増大させている。

大学では、九州大学で、5種類の製造法によるセル性能の比較研究、および多孔性YSZ 中に空気電極を組み込んだ自己支持電極の検討などがなされている。東京大学では、高周波プラズマあるいはハイブリッド型の溶射法を提案しており、東京工業大学では、高周波スパッタリング法を採用し極薄膜の製造を試みている。一方、材料に関して、横浜国大では、空気極の焼結温度と界面導電率の関係、界面抵抗支配による物質輸送モデルが検討されている。三重大学では素子材料の劣化要因、電解質の強度改善が検討されている。名古屋大学では、水素イオン導電型電解質の研究、東京大学ではペロブスカイト型酸化物の生成判定エキスパートシステムの構築が行われている。

3.3 作動特性

3.3.1 発電性能

(1) 電圧・電流特性

セル端子電圧V は、図-3.3.1に示すように、外部に取り出す電流i の増加に伴い低下する。この電圧低下

は、2.2 節で述べたように電池内で発生する活性化過電圧、抵抗過電圧および濃度過電圧によって生じる。なお、電流は、単位発電面積当りの値（電流密度）で表わすことが多い。

SOFCでは、実用範囲での電圧損失の大部分は抵抗過電圧であり、セルの開発に当たっては内部抵抗をいかに小さくできるかが、セルの発電性能を向上させる重要課題となっている。更に、セルを積層してスタッ

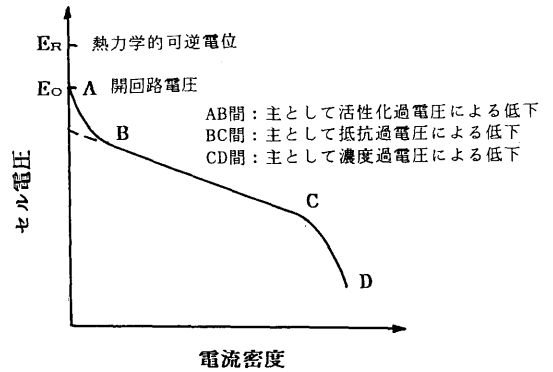
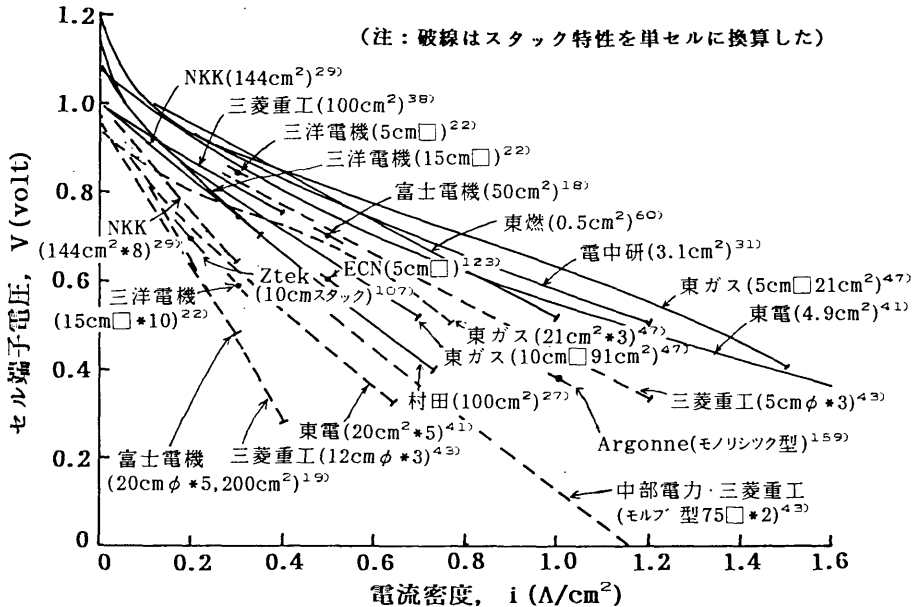


図-3.3.1 セル電圧の構成



(a)平板型

図-3.3.2 電圧特性の例

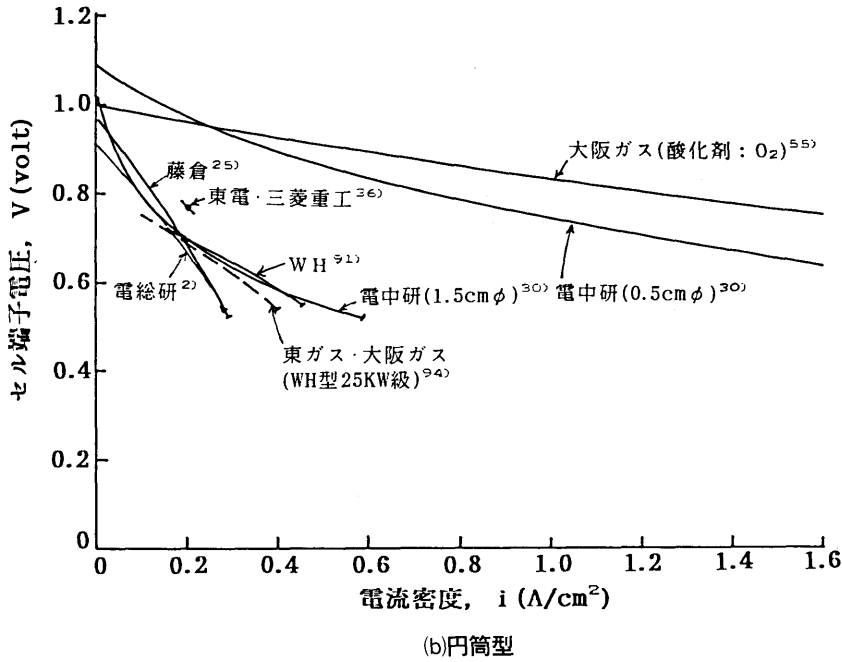


図-3.3.2 電圧特性の例

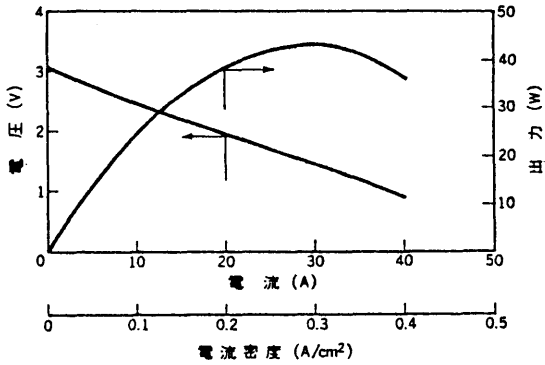


図-3.3.3 スタックの出力特性例(三菱重工社)⁴³⁾

クにする場合に、各セルをインターコネクタあるいはセパレータで電気的に接続して集電する。これらの材質および接続法も全電気抵抗を小さくする上で重要である。また、セル内でのガス流の設計も発電性能に影響を及ぼす。

セルの発電性能は、開発初期に比べ最近一段と向上している。現在開発されている(a)平板型、および(b)円筒型セルの電圧・電流特性の代表例を図-3.3.2に示す。

スタックの場合は電圧を単セルに換算して表示している。平板型では面形状が角形と円盤型があるが、発電特性にはセルの発電面積の影響がみられ、セルを大形化すると電圧の低下が大きくなる傾向が見られる。またスタックにすると、図中破線で示したように発電特性の低下が大きくなっている。なお、NEDOではセル性能の開発目標を、電極面積100cm²以上のセルで電流密度0.3 A/cm²のときに電圧0.7V以上としている⁵⁾。

(2) 出力特性

出力 $P = V \cdot i$ は、図-3.3.3に例示されるように、セルの電流密度が大きい領域に最大値が現われる。最大出力についてみると、平板型単セルでは東京ガスが開発初期に 0.2W/cm²程度であったものが 0.65W/cm² まで改善している⁴⁷⁾。三菱重工は東京電力との共同開発で 0.6W/cm² を得ているが、スタックにした場合出力密度は単セルに比べて低く、5cmφセルx 3段スタックで 0.23W/cm²、12cmφセルx 3段スタックで 0.14W/cm²である⁴¹⁾。また円筒型では大阪ガスが開発したもので、酸化剤を酸素にした場合最大1.55 W/cm² が得られている⁵⁵⁾。

3.3.2 電池の寿命

SOFCは構造材がすべて固体であるため他の燃料電

池に比べて電解質の補給等の点で有利とされているが、作動温度が 1000°C と高く、セル材料や製造法によっては長時間運転に対し熱的变化が生じ、耐久性および発電性能への影響が考えられる。

寿命に関して長時間累積運転を行なったものには、東京ガスの円筒型モジュール3kW機による4,882時間試験がある。また、東京電力・三菱重工長崎グループは、1989年に円筒横縞型セル試験により5,000時間、1991年には電源開発との共同により1kWモジュールで1,000時間の耐久試験をそれぞれ実施した。大阪ガスは、3kW機で約2,800時間の長時間運転を行なっている。WH社は系統的な耐久試験によって、セル寿命の逐次改善を図っている。その例を図-3.3.4に示す。1988年型セルは2万時間の耐久試験後、劣化原因の調査に供された。1986/7年型に比べて89年型のセル性能は格段に向上していることがわかる。しかし、改良点につ

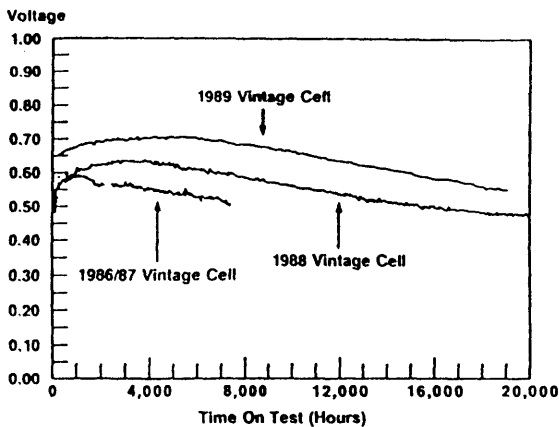


図-3.3.4 電圧経時変化の改善例(WH社)⁸³⁾

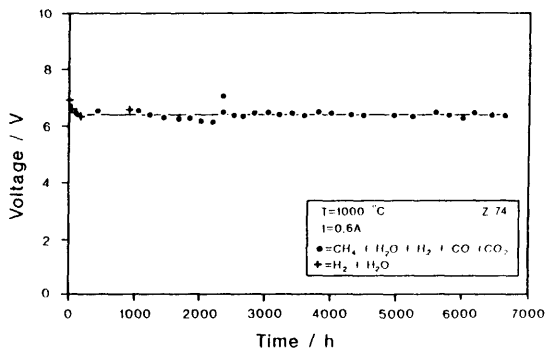


図-3.3.5 電圧経時変化特性(Dornier社)¹¹⁹⁾

いては一切明らかにされていない。1992年現在、寿命試験は約3万時間に達し、なお継続中と言われている。Dornier社では平板型2kWのモジュール機で1991年現在3,000時間以上、円筒型スタックで7,000時間近くに達している。Dornier社の例を図-3.3.5に示す。

これらの長時間試験による発電性能の経時劣化をみると、東京電力・三菱重工長崎グループの試験では、1,000時間当たり約3%、20熱サイクル当たり約6.8%の出力低下を示すデータを得ている。東京ガスの3kW機では、1,000時間当たり約1.7%の出力低下、WH社では、1.4%の性能低下と報告されている。

平板型については三菱重工の単セルによる1,500時間試験で初期安定後の電圧低下率は8%であった。

3.3.3 過渡特性

SOFCの発電試験を行うときに、電流をステップ状に変化させて保持すると電圧はいったん減少(または増加)した後、時間経過とともに一定値に漸近するような特性を示す場合がある。野村らの研究³³⁾によれば、電流を $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ から最大出力となる $1.1\text{A}/\text{cm}^2$ までステップ状に変化させたとき、電圧は 0.752V から 0.145V までいったん減少した後、時間経過とともに上昇し、60分後に 0.235V となった。このような電圧の過渡応答特性は通電効果によって減少するが、上記の実験では完全に除去できなかった。

SOFCにこのような現象が現われると、負荷追従性が損なわれる。この現象は、電流密度が高いほど大きい、空気極側だけに観測されるという報告¹⁵⁷⁾、燃料極の影響とする説¹⁵⁸⁾などもあり、原因の解明と改善が今後の課題である。

3.3.4 排ガス温度

SOFCは、セルの作動温度が $900\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ と、燃料電池の中では最も高温で運転される。したがって、排熱の有効利用を考慮したコンバインドサイクルシステムやコジェネシステムが考えられている。

3.4 寸法・重量および配置

SOFCについて、システムとして組み立てられた例はまだ少なく、寸法重量等の比較検討を行うにはデータ数が充分でない。東京ガス3kW機⁸⁹⁾の寸法は、幅 2.4m ×奥行き 0.8m 、高さ 2.1m で、重量は 1.3ton である。発電部本体は電池スタック部、燃焼部、空気分配部で構成され、寸法は幅 0.67m 、奥行き 0.67m 、高さ 1.5

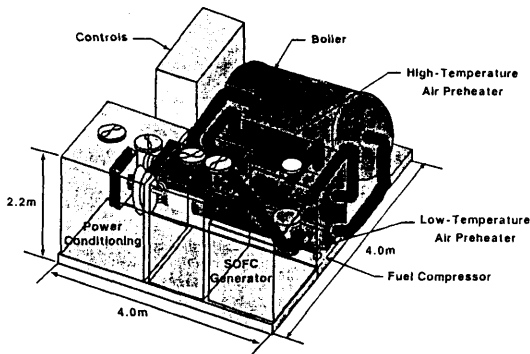


図-3.4.1 200kW級熱供給型SOFCの概念図⁸³⁾

mである。WH社で計画中の200kW コージェネシステムの寸法は、幅4.0m、奥行き4.0m、高さ2.2mで、重量は9.3tonである。図-3.4.1にこの場合の計画配置例を示す。これらによると、東京ガス社の燃料電池システムの出力kW当りの重量、体積は約430kg/1.3m³/kW（試験機）であり、WH社のコージェネ機は本体が約12kg/18x10⁻³m³/kW、システム全体では47kg/18x10⁻²m³/kW（ともに計画値）である。このほか、東燃で1.7m³/kW（試験機）⁶⁰⁾、米国のANLで0.125kg/0.25x10⁻³m³/kW（理論値）¹⁰⁰⁾などの数値が報告されている。

3.5 作動特性のシミュレーション手法

SOFCの作動特性を解析して設計や性能予測に役立てるためには、SOFC本体的なモデル化を行う必要がある。SOFCのモデリングについてレビューが行われているので^{82),135)}、その結果を参考にシミュレーション手法を概説する。

3.5.1 モデリングの段階

(1) 分子対象モデル： SOFCのイオン導電率又は添加した電極材の拡散特性などを予測するモデル。

(2) 電極モデル： 局所的な過電圧を電流の関数として予測するモデル。固体とガスの界面における拡散過程や電子移動反応に関係する。

上述の二つは、電極反応のメカニズムを実験データから予測する場合に、特に重要なモデルである。内部と電極界面近傍を抵抗と容量で構成した直列または並列の電気的等価回路モデルで表わし、交流インピーダンス測定から化学種の拡散係数、電解質の導電率、過電圧等を予測する。測定に際しては、サイクリックボルタンメトリー法を併用し、酸化還元反応に関与する

(102)

有力な多くの情報を得ることができる^{3),16),38),75),112),133),136)}。

(3) セルモデル： 単セルあるいはモジュールの性能を予測するモデルで、電極や電解質の寸法と物性値は一定として取り扱う。与えられたガスの組成、温度におけるセルのV-I 曲線等を求める場合に使用する。化学量論式、ネルンストの平衡ポテンシャル方程式、電極での質量バランス、セルのポテンシャルバランス、ガスの流れ及び固体層におけるエネルギーバランスを考慮する。最も簡単なセルモデルは温度一定条件下での微分形式を採る^{44),48),54),105),106)}。

(4) スタックモデル： スタックの場合には、ガスの組成と温度は三次元的に変化するから、スタックを構成するセル又はモジュールの性能も場所によって変わる。スタックモデルはこのような性能の局所の変化を考慮しつつ、ガスの流入量と燃料利用率に対してスタック全体のアウトプット（電流、電圧、出口ガス温度、熱損失）を予測するモデルで、解析を行う場合には、予め、スタックの寸法、構造、ガスの流動形式（並行流、直交流、対向流、U-パターン）、熱管理法（冷却方式、断熱・加熱方式、輻射シールド）等を決めておく。

(5) システムモデル： 燃料の前処理装置、排出燃料用燃焼器、ボトミングサイクルなどを含める。SOFCスタックを反応器及び熱、物質、運動量の交換器からなる相互依存系の一要素と考える。ガスの入口温度、圧力、燃料利用率は固定して考える。スタックの作動特性を実験値で求めておくか計算で仮定する。このモデルでは系の総合効率、キャピタルコスト、エネルギーコストの予測が可能になる^{32),34),102)}。

(6) 特種なモデル： セル部材の熱応力分布計算を行うときに扱うモデルで、二次元の取り扱いを行う場合には電極レベルのモデルを基礎に、熱弾性方程式を当て嵌める。電極と電解質の界面における接触抵抗を求める場合には、セルモデルを基礎にインピーダンスを解析する。インピーダンスの測定は必ずセル全体に関係するから、セルレベルに拡張して考える必要がある。オーム抵抗を考える場合には三次元のスタックレベルで考えたモデルを使用する。

3.5.2 集電ネットワーク

SOFCの最小基本単位は二つの電極とそれらに挟まれた電解質からなる三層構造の平板型SOFCであるが、集電を検討する場合には、反応ガス、イオン及び電流の流れる方向が問題となるので、SOFC全体の形状、すなわち、平板型、円筒型、モノリシック型等の別を考

慮しなければならない。集電ネットワークに関するモデリングの基礎方程式はポテンシャルに関するラプラスの方程式である。この方程式を解いて電極とインターコネクタ内のポテンシャル分布を求める。電流（密度）を求めるときは、ラプラス方程式の代わりにオームの抵抗則を使用する。いずれも方程式は形式的には単純であるが、境界条件は電気化学反応に関係するので複雑になる。電極と電解質の境界におけるポテンシャルは不連続となる。

3.5.3 簡易スタックモデル

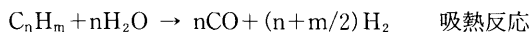
セル又はスタック全体についてのガス組成、電流、ポテンシャル分布等を求めるときに使用するモデルで、セルそのものは非常に薄いリアクターとして扱う。等温セルを条件にセル表面での反応ガス、電流、ポテンシャル分布を解析したり、等温かつ平均電流密度の条件下でポテンシャル分布を解析する場合に用いるモデルである。無次元パラメータを用いることができるので価値がある。

現在までに試みられたSOFCのシミュレーションに関するモデル化の方法について概説したが、PAFCやMCFCと異なって、SOFCに関するシミュレーション技術は緒についたばかりである。今後の発展に期待されるところが多い。

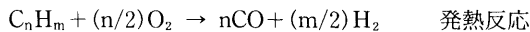
3.6 燃料改質法^{1),56)}

第2章で示したように、SOFCは電解質中を空気極から燃料極へ拡散するイオン導電種が酸化物イオン O^{2-} であることから、酸素と反応するCO並びに H_2 を燃料として使用できる。COと H_2 は原料ガスである炭化水素の改質によって生成する。改質法には以下に示す水蒸気改質法と部分酸化法の二つがある：

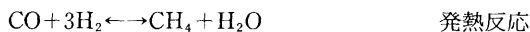
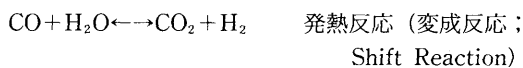
水蒸気改質法：



部分酸化法：



これらは主反応で、いずれも発生したCOガスの一部が次の平衡反応を保って進行する：



一般に蒸気改質法が多く用いられている。反応生成物の組成は与えられた温度と圧力で定まる平衡反応によって一義的に決定され、選択の余地はなく、反応速度

は殆ど問題にならない。改質用触媒としてはRu、Ni、Fe、Co、Pt等があり、Ruが最も触媒能に秀れるが高価である。触媒能はRu、Ni、Fe等の降順で並ぶ。蒸気改質法は高度に成熟した技術であって、燃料電池用として新たな触媒開発は困難と考えられている。

触媒の失活原因となるものには物理的被毒、化学的被毒、シンタリング、金属ガス間の相互干渉等がある。
(1) 物理的被毒：燃料電池用改質器には外部改質型と内部改質型の二種類がある。SOFCの燃料極材質としては通常NiOサーメットを使用しているの、改質器を新たに設けなくとも、電極が直接内部改質器の役割を果たす。しかし、改質時の問題点は 600°C 以上になると燃料ガスが熱分解して C_2 以上の炭素が析出する傾向を示す。SOFCの場合、燃料電池本体の作動温度は電解質の性能をできるだけ高く保持するため、現在、約 1000°C 付近にあるから、このような高温の雰囲気中にいきなり原料ガスを供給すると無触媒でも炭素が電極に沈積する。したがって、熱分解を防止するには、プレリホーマを使い、図-3.6.1に示す水蒸気・炭素比を考慮しつつ、低温から徐々に改質する必要がある。CO変成反応はCu-Zn系触媒の場合 $160\sim 200^\circ\text{C}$ で進行する。Fe-Cr系及びCo-Mo-S系触媒ではそれぞれ約 350°C 及び 250°C で行う。

(2) 化学的被毒：燃料中に硫黄分があると、活性金属に選択吸着して反応性を低下させる。特に、硫黄は図-3.6.2に示すように炭素析出の触媒的役割を果たすから、

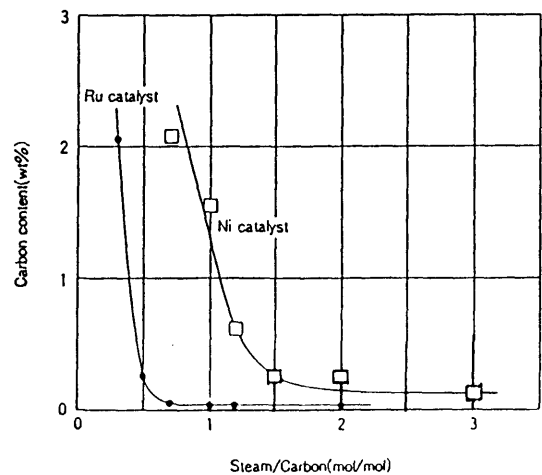


図-3.6.1 水蒸気/炭素比と炭素析出量の関係⁵⁶⁾

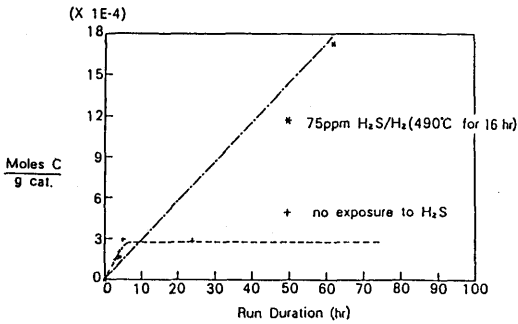


図-3.6.2 ナフサ改質時の炭素堆積量に及ぼす硫黄の影響⁵⁶⁾

水添脱流 (0.1~0.01ppm)、さらには、超高次脱流 (1 ppb以下) をする必要がある。

(3) シンタリング：ここでは活性触媒の粒径が成長し、多孔度や表面積が変化したり、結晶構造が変わったりする影響のことを言う。耐シンタリング性の良い触媒としては、既にSOFCの燃料極に使われている50~80wt%のNiOサーメットがある。Ruは2~3年でシンタリングが目立ってくる。

SOFCの燃料極における直接内部改質の問題点は以上で触れた脱硫、熱分解の他に、蒸気改質反応が吸熱反応であることから温度分布を発生し、セルが割れる恐れのあることである。更に、燃料から分解したCとNiがシンタリングでNiCに変わる問題がある。

3.7 SOFCの利用形態と環境調和性

近年、地球環境保全、特に温暖化に対する関心の高まりにつれ、化石燃料を利用する際発生する二酸化炭素(CO₂)の大気への排出抑制の必要性が指摘されている。これに対する第一の対策として、エネルギー利用効率の向上が重要な技術課題となっている。SOFCは、それ自体高いエネルギー変換効率が期待できる発電装置であり、また、1000°C程度の比較的高温度で作動する燃料電池であるため、他の熱機関との複合サイクルシステムや熱供給(コージェネレーション)システムとして利用することにより、さらにエネルギー総合利用効率の向上が可能である。

まず、現在すでに開発されているSOFC装置の効率について述べる。東京ガスが米国WH社から導入した3kW機の定格運転結果を表-3.7.1に、効率を図-3.7.1、図-3.7.2に示す。東京ガス3kW機では低位発熱量基準で約38%以上の効率を得ている^{88),98)}。東京電

力・三菱重工業長崎³⁵⁾では、200mA/cm²の時の効率が58%である。WH本社では本体効率が50%以上、コージェネ用の総合効率は85%としている。なお、燃料利用率は東京ガス機では83-84%であり、東燃⁵⁸⁾では30%である。

一方、SOFCを主体とする複合発電システムについては、いくつかの概念設計が報告されている。国内では、三菱重工業長崎^{35),40)}および神戸⁴²⁾があり、それぞれ、オンサイトコージェネ用ならびに大規模発電用を想

表-3.7.1 東京ガス3kW機の定格運転結果⁸⁸⁾

出力	3.1~3.2kW	
電池部温度	約1030°C	
電流	115A(284mA/cm ²)	
電圧	約28V	
燃料	He	2.8Nm ³ /hr
	利用率	83~84%
酸化剤	空気	33.4Nm ³ /hr
	量論比	0.0
排気	温度	515~540°C
	流量	34.8Nm ³ /hr
発電効率	約38%(LHV)	

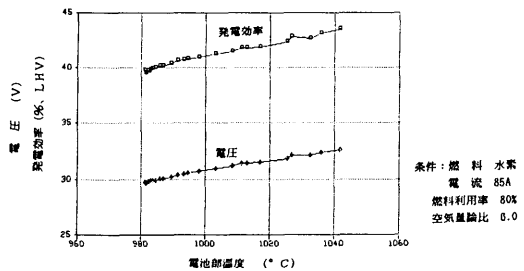


図-3.7.1 東京ガス3kW機の温度と発電効率⁸⁸⁾

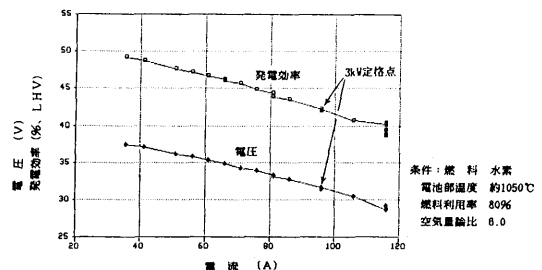


図-3.7.2 東京ガス3kW機のV-I特性と発電効率^{88),98)}

定した概念設計を行っている。図-3.7.3 はLNGを燃料とする300MW級発電システムの例を示したものであり、燃料電池出口において、燃料極側の未燃ガスを空気極側の残留酸素と混合して燃焼させ、そのガス熱

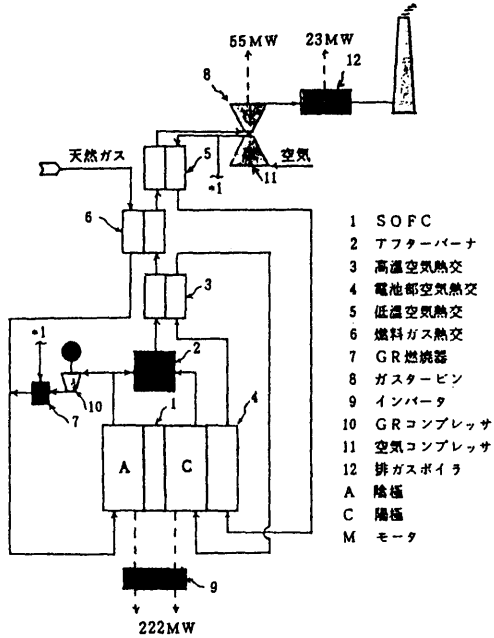
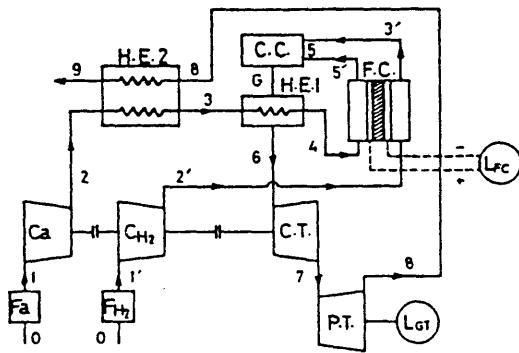


図-3.7.3 LNG燃料300MW級SOFC発電システムの例⁴²⁾



F_A, F_{H₂}: フィルタ C_A, C_{H₂}: 圧縮機
 CT: 圧縮機用タービン PT: 出力タービン
 CC: 燃焼器 FC: 燃料電池
 HE1, HE2: 熱交換器 L_{FC}: 燃料電池出力
 L_{GT}: ガスタービン出力

図-3.7.4 船舶技研の水素燃料SOFCシステム³²⁾

量を排ガスタービン、再生熱交換機、排熱ボイラで回収している。例えば、燃料利用率85%、水蒸気炭素比1.5、系圧力1.013MPaの内部改質型で、定格出力0.8Vx200mA/cm²の場合、総合効率62%としている⁴⁰⁾。図-3.7.4は船舶技術研究所のシステム例であり、水素を燃料とした場合について発電性能、効率に及ぼす温度、圧力、燃料利用率等の影響について検討している。図-3.7.5は大阪ガスが提案したシステム例であり、空

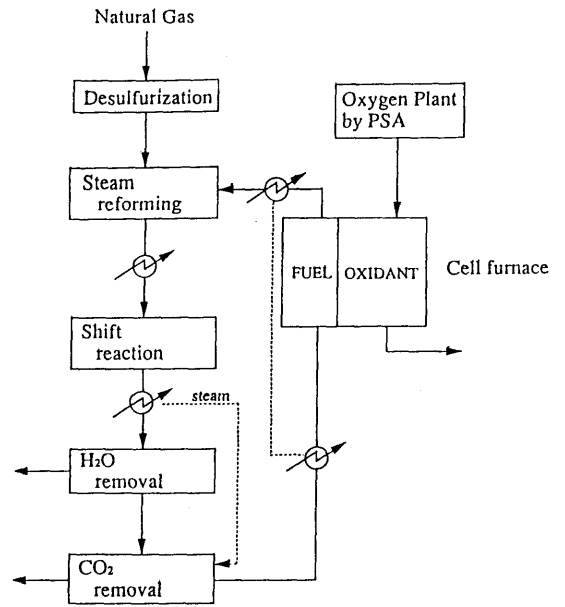


図-3.7.5 大阪ガスのSOFCシステム⁴⁸⁾

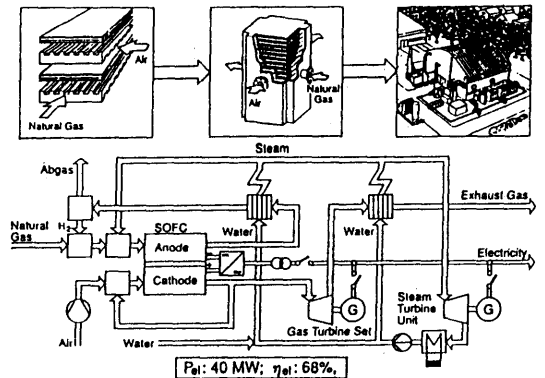
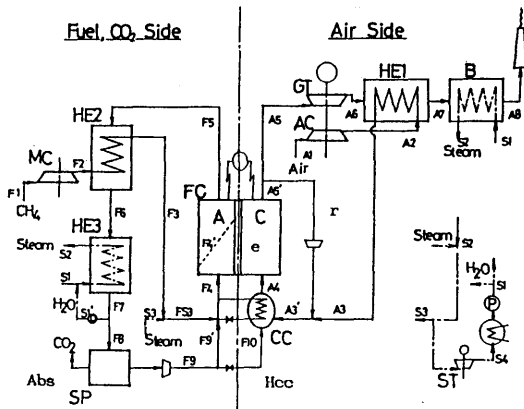


図-3.7.6 SiemensのLNG燃料40MW級SOFC発電システム¹¹⁷⁾



Symbols
 AC; Air Compressor, MC; Methane Compressor,
 HE1; Air Preheater, HE2; Methane Preheater,
 HE3; Gas Cooler(Recovery Boiler, Condenser),
 FC; Fuel Cell, A; Anode, |; Electrolyte,
 C; Cathode, CC; Auxil. Combustor, B; Boiler,
 GT; Gas Turbine, ST; Steam Turbine,
 SP; CO₂ Separator

図-3.7.7 船舶技研のCO₂分離型SOFCシステム³⁴⁾

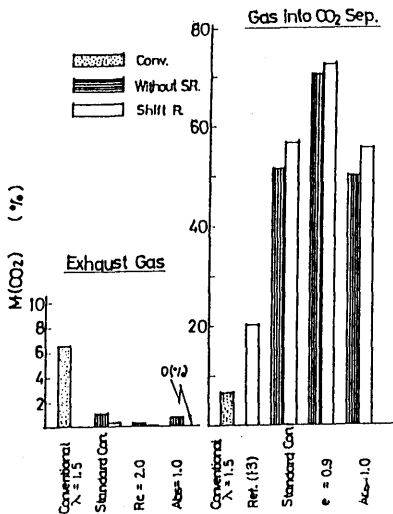


図-3.7.8 CO₂分離・濃縮効果³⁴⁾

気極側に酸素過剰空気を流すこと、燃料極側流体を循環させることが特徴的である。

海外においても、Siemens社¹¹⁷⁾がメタン燃焼の1.5 MW級コージェネ用、40MW級発電用システムを提案している。図-3.7.6は後者の例であり、やはり燃料極側の流体を循環させている。水蒸気炭素比2.5、系圧力8

MPa の内部改質型で、総合効率は68%と報告している。

上記のエネルギー利用効率の向上技術のほかに、大気への二酸化炭素の直接的排出抑制策として、CO₂ 分離・回収・貯留、あるいは炭素固定化などが将来技術として考えられる。SOFCはこのような目的にも利用可能である。すなわち、固体酸化物電解質の特性を利用し、燃料系と空気系を基本的に分離する。これによって、燃料極への窒素、空気極への炭素成分の混入を避け、大気排出ガス中のCO₂ 濃度を極力零に近づけることができる。このような考えに基づき、船舶技術研究所で提案したシステム例を図-3.7.7に示す³⁴⁾。CO₂ の濃度低減割合を図-3.7.8左側に示しているが、在来熱機関の場合と比較して1/10程度となっている。また、同図右側のデータはこのシステム中のCO₂ 分離装置入口での濃度を示しており、在来熱機関の場合の3-10倍になっている。このことは、プラント単位出力当りの処理ガス量が1/3-1/10に減少することによる処理装置の小型化、処理費用の低減を意味し、実用上極めて有利となる。このシステムの総合効率は、設計条件によっても変化するが60% 以上としている。

環境問題に関しては、二酸化炭素以外にも大気汚染物質であるNO_xやSO_x、騒音、振動などがある。しかしながら、SOFCの場合、燃料中の硫黄分は通常除去されており、作動温度が1000°C程度であることからNO_x の生成もわずかである。さらに、騒音、振動も熱機関に比べてかなり低く、環境調和性に優れている。たとえば、東京ガス3kw機⁸⁸⁾では、NO_x は2ppm以下(酸素濃度18.4%、FC温度1015°C、燃焼部温度859°C)であり、騒音は本体から4mの位置で60dB以下とされている。

4. SOFCの開発状況

4.1 国内の開発状況

4.1.1 ムーンライト計画関係

(1) 電子技術総合研究所

電総研はサンシャイン計画及びムーンライト計画の下で、SOFC関連の基礎的研究から実用化に向けての技術開発まで、幅広い研究を実施してきているが、一貫して円筒横溝型SOFCの開発を対象にしている。その構造を図-3.1.3に示した。押出し成形法で制作されたαアルミナ製の多孔質支持管(気孔率28%)の外側に、燃料極 NiO/Ni、電解質8mol%YSZ、空気極 LaCoO₃の順で半径方向に積層し、1個のセル(肉厚

表-4.1.1 電総研型スタックの構成要素⁶⁾

	材 料	膜 厚 (μm)	導 電 率 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	熱膨張係数 (deg^{-1}) $\times 10^{-6}$	融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	密 度 (g/cm^3)	粒 度	製 法	備 考
基 体 管	α -アルミナ	肉厚 2mm	—	8	—	3.9	—	成型・焼結	気孔率 30~33%
陽 極 (燃料電極)	NiO	100	(Ni) ¹¹¹¹ 2.0×10^4 (1,000 $^{\circ}\text{C}$)	—	1,455	—	-170 mesh +15 μm	F・S	—
固体電解質	(Y ₂ O ₃) ₈ · (ZrO ₂) ₇₂	200	6.2×10^{-1} (1,000 $^{\circ}\text{C}$)	10	約 2,700	5.88(6.09)	-200 mesh	P・S	—
陰 極 (空気電極)	LaCoO ₃	200	2.6×10^4 (1,000 $^{\circ}\text{C}$)	23.7	~1,400	—(7.02)	-200 mesh	F・S	—
接 続 端子 (IC)	Ni	100~200	2.0×10^4 (1,000 $^{\circ}\text{C}$)	—	1,455	—	-170 mesh	P・S	—

F・S: アセチレン炎溶射, P・S: 直流アークプラズマ溶射, ()内は粒体のとき

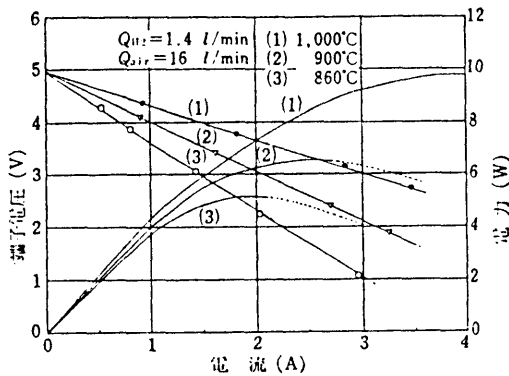


図-4.1.1 温度変化に対する動作特性⁶⁾

0.5~0.6mm)を構成している。このセルを軸方向へ複数個並べて一本のスタックを形成する。セルの電氣的接続端子(インタコネクタ)としては厚さ0.1mmのニッケル膜を使用している。スタック構成要素を表-4.1.1に示す。燃料極材料Niの融点は1455 $^{\circ}\text{C}$ 、空気極材料LaCoO₃の融点は1400 $^{\circ}\text{C}$ であることを考慮して、両電極の製作にはアセチレン炎溶射(2000 $^{\circ}\text{C}$)を採用し、電解質ZrO₂の融点は2370 $^{\circ}\text{C}$ であるため、その製作はDCプラズマ溶射(6000 $^{\circ}\text{C}$)で行っている。燃料ガスは支持管内を、空気は管外を流れる。6セル構成のスタックで図-4.1.1の性能を得ている。このときの出力密度は0.29W/cm²である。3枚のセルについて製作誤差をV-I特性で比較した結果によると、ほとんど差は出ていない。長さ890mm、外径24mm、内径15mmの支持管に15セルを着けた48スタックからなる500Wモジュールで最大1.2kWの出力を得ている^{6)~9)}。

最近では実証試験の途上で残された問題点として、金属有機物質を使用したCVDによる気密性の高いYSZ薄膜製法の研究、CVD/EVD併用によるYSZの簡易

製法の研究¹⁰⁾、CP管、CSZ管、LaCoO₃、NiOなど、多孔質支持管や電極におけるガスの透過性の研究¹¹⁾を実施しているほか、円筒型SOFCの電流分布に及ぼすガス拡散の影響も調べている¹²⁾。

(2) 化学技術研究所

平板一体型SOFCを想定し、その基礎研究としてセパレータ材料のランタンクロマイトの焼結性、および空気極のランタンマンガンナイトとYSZ電解質との界面における相互拡散について検討している^{14),15)}。前者に関しては、ランタンクロマイトにCoOを添加し、わずかなCrの欠陥を生じさせると焼結性が著しく改善することを指摘し、その理由について熱力学的検討を行っている。後者に関して、ランタンマンガンナイトは界面においてZrO₂と部分的に反応してLa₂ZrO₇またはSrZrO₃が生じることが判っているが、その熱力学的考察を行っている。La₂ZrO₇などは導電率が低いため、セル性能の劣化の原因となるが、これに対してはCaを添加した場合の効果調べている¹⁴⁾。このほか、LaCoO₃、LaNiO₃などのペロブスカイトとYSZとの界面反応についても検討している¹⁵⁾。

(3) 富士電機

富士電機では、ムーンライト計画の一環としてNEDOのもとで平板型セルの開発を進めている。平板型セルの構造としては、図-4.1.2に示すように、セルの出力密度は自立膜方式に劣るもののセルの大型化の可能性の大きい支持膜方式(Substrate structure)を採用した。このセル構造は、厚さ3mmのNiO-YSZサーメット燃料極がセルの支持体で、これに薄いYSZ電解質とLa(Sr)MnO₃空気極がそれぞれプラズマ溶射およびスラリーコーティング法で接着されている。50cm²の単セル試験で0.7V、0.3A/cm²、また200cm²

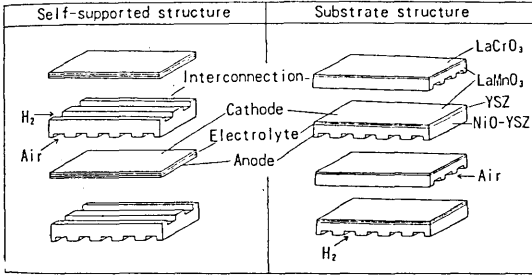


図-4.1.2 富士電機の平板型セル構造¹⁷⁾

の単セル試験で0.4V, 0.3A/cm², 4セルスタックで最大48Wの出力が得られている¹⁸⁾。

(4) 三洋電機^{20),21),22)}

三洋電機では、燃料電極にZrO₂繊維を付加することにより、電解質との接触抵抗の減少、収縮の防止、反応領域の拡大を図っている。図-4.1.3はセル電圧の経時変化を示すが、同じZrO₂を添加する場合でも、粉体

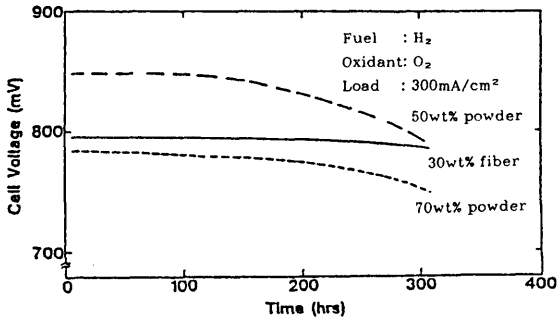


図-4.1.3 セル電圧の経時変化²⁰⁾

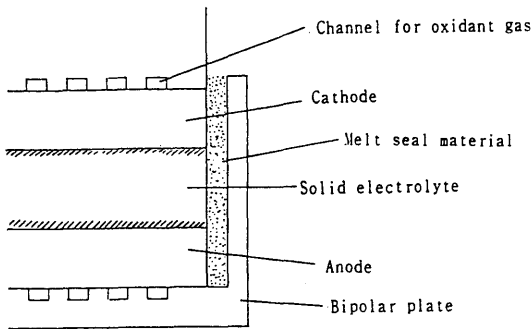


図-4.1.4 ガラスシール構造²⁰⁾

より繊維とした方がよりよい性能が得られている。これは繊維が三次元構造をつくり、その支えで収縮が抑えられ、電極-電解質界面にギャップが生じなくなるためであるとしている。また、同社ではガラス(SiO₂+B₂O₃)を用いたシール材の開発も行っている。図-4.1.4にシールの様子を示す。1000°Cにおいてガラスは半熔融状態となり、良好なシール性能が得られる。

さらに、これらの技術を総合して、平板型セルを製作しており、150mm 角×10セルのスタックで、200Wを越える出力を得ている。

(5) 藤倉電線^{23),24),25)}

藤倉電線では、経済性を高めるため、DCアークプラズマ溶射法によるセルの製作を行っている。アノード、カソード両電極については、おのおのの構成材料の成分比を調節することにより、熱膨張率を電解質と一致させ、かつ高い導電率を持つよう工夫している。また、材料の粒径およびプラズマ溶射条件を調節することにより、高い気体浸透性を持つ電極を製作している。たとえば、空気電極 (La_{1-x}Sr_x)MnO₃ のSr量を20%として、導電率78S/cm、膨張係数 11.8×10⁻⁶/K、ガス透過係数5.3×10⁻⁴cc・cm/sec(g/cm²)・cm²を得ている。電解質については、低圧プラズマ溶射によって、高密度の薄膜を得ている。これらの基礎研究をもとに、円筒型セルによるモジュールの開発を進めている。

(6) 日本鋼管

日本鋼管では、炭酸ガスレーザによる蒸着法(PVD)を用いたYSZ薄膜の成形を行っている。レーザPVD法は他の溶射技術と比較し、緻密でガス透過性が低い薄膜を製造する技術として適している²⁸⁾。

4.1.2 三菱重工関係

(1) 東京電力共同^{35),36),37),38),39)}

三菱重工および東京電力では、プラズマ溶射による円筒形セルの開発を行っている。セル構造を図-4.1.5に示す。電解質には低圧プラズマ溶射技術を用いて、気密性の高い薄膜を得ている。一本の円筒に15セルを

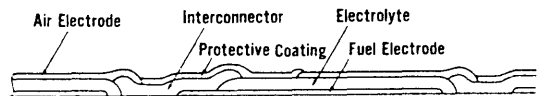


図-4.1.5 三菱重工の円筒型セル構造³⁷⁾

直列に重ね、これを48本まとめて1kW モジュールを試作しており、'92年にはさらに10kWクラスモジュールの製作を予定している。発電効率は38%に達している。

両社では、これと並行して平板型セルの開発も進めている。セル製作においては、原料セラミックス粉体の粒径を調節し、燃料極、電解質、空気極の焼結時の収縮率を一致させるようにし、三層を一体焼結している。現在、120mmφのセルを三段積層したものが試作されており、出力43Wが得られている。この性能を図-3.3.3に示した。さらにkW級モジュールを製作予定である。また、セルの劣化に関する研究も行っており、空気極-電解質界面での活性化過電圧については、空気極にLaCoO₃を用いた場合の方が、LaSrMnO₃を用いた場合より経時的な増加幅が大きいことを示している。

(2) 中部電力共同^{42),43)}

三菱重工および中部電力では、量産に適し、高い出

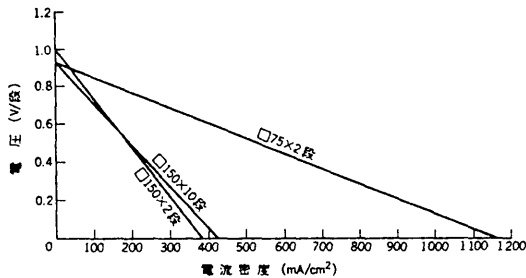
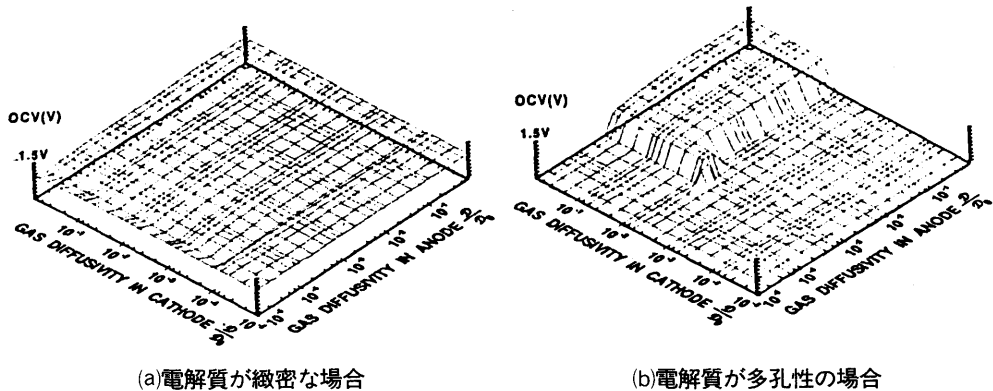


図-4.1.6 スタックの電流電圧特性⁴³⁾



(a)電解質が緻密な場合

(b)電解質が多孔性の場合

図-4.1.7 ガス拡散率と開回路電圧⁴⁴⁾

力密度を持つ新しいタイプのSOFCであるMOLB型の開発を行っている。図-3.1.6にその構造を示した。また、75mm角、150mm角の積層セルについての性能データを図-4.1.6に示す。150mm角では、40段スタックとしたものが試作されており、最高出力406Wが得られている。

さらに、このMOLBを用いた10kWクラスのモジュール、および300MWクラスの発電プラントについても概念設計を進めている。

(3) 名古屋大学共同⁴⁴⁾

三菱重工および名古屋大学では、酸水素SOFCに関するモデル計算を行っている。図-4.1.7は、電解質中の気孔からのガス漏れによってセル性能が変化する様子を調べたものである。アノード側、カソード側のガス拡散率をパラメータとして、開回路電圧(OCV)の変化を示しており、(a)の緻密な電解質の場合は、ガス拡散率によらず理論値に近いOCVが得られているのに対し、(b)の気孔が存在する電解質の場合は、ガス拡散率が小さい領域ではほとんど起電力が得られなくなっている。

また、図4.1.8は、セルの電流-過電圧特性について、酸化剤として酸素を用いた場合と、空気を用いた場合の違いを、実験及びモデル計算で示したものである。酸素(実線)、空気(破線)の違いによって、特にアノード側の分極が大きく変わる様子が現れている。

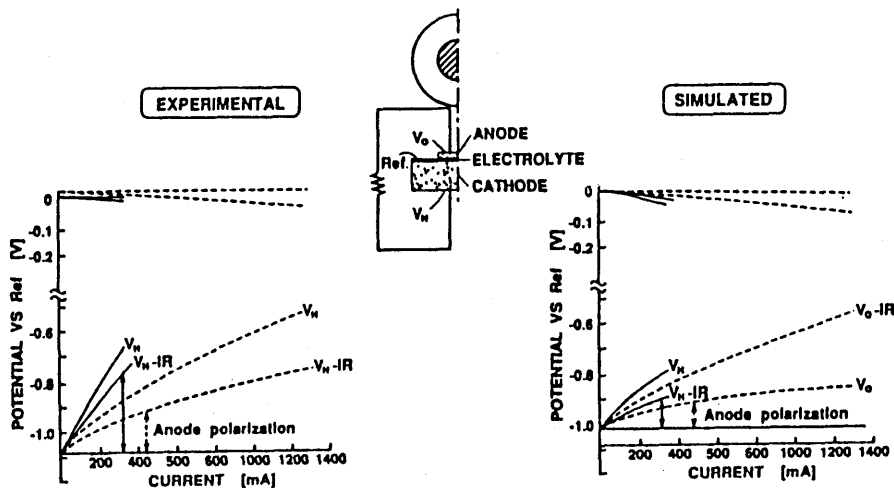


図-4.1.8 電流・過電圧特性に及ぼす酸化剤の影響⁴⁴⁾

4.1.3 三菱電機

三菱電機では、He-プロパン浸透法によってSOFC層でのガス拡散の特徴を検討している⁴⁵⁾。図-4.1.9に示されるように、低圧プラズマ溶射されたYSZ膜(LPC)の浸透率は、大気圧下で行われたもの(ATM)に比べ桁ほど小さいという結果を得ている。これは

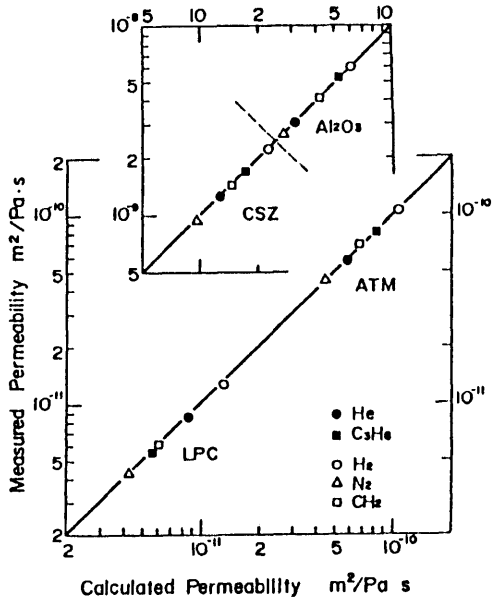


図-4.1.9 浸透率の計算値と測定値の比較⁴⁵⁾

多孔質径が小さいことによると推測されている。また支持管のアノード側とカソード側について濃度分極の計算を行ない、 H_2 と O_2 の拡散速度の差のためと思われる明確な違いが得られた。

4.1.4 ガス会社関係

(1) 東京ガス

WH社との共同研究についてはWH社の技術開発の項で触れることとして、ここでは現在自社開発している平板型SOFC開発について概説する。東京ガスは平板型SOFCの製作技法に関する基礎研究を行っている。扱っているセルには自己支持型とCVDによる薄膜型の2種類がある。材料とセル製作法を表-4.1.2に示す。自己支持型のセル性能は年々向上しているが、初期の性能が低い原因は主としてアノードと電解質界面の電圧損失にあったとして、アノードの結晶構造の適性化と電極材NiO/YSZ サーメットの加工法の改善を行い性能向上に繋げている。インターコネクター材料として電気抵抗が小さく熱力学的に安定なCaを添加したランタンクロマイト系材料の研究も行っている⁴⁶⁾。10cm角のセルも試作し、電流密度 $1A/cm^2$ で最大出力密度 $0.44W/cm^2$ を得ている(図-4.1.10)⁴⁷⁾。最近、世界最大の20cm角型セルを製作し、電流密度 $0.2A/cm^2$ で6時間の出力試験に成功したと言われている。

表-4.1.2 東京ガスのセル材料及び製法⁴⁷⁾

Elements	Materials	Fabrication Techniques
Electrolyte	Yttria-stabilized Zirconia (YSZ)	Tape casting for plates CVD/EVD for thin film
Fuel Electrode	Ni/YSZ cermet	Screen-printing
Air Electrode	Sr-doped lanthanum manganite	Screen-printing
Separator	Ca- or Sr-doped lanthanum chromite	Pressing and sintering Tape casting

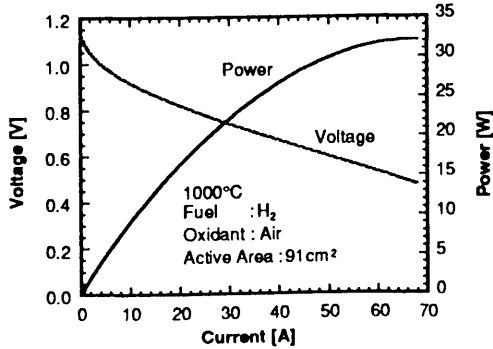


図-4.1.10 10cm角単セルの作動特性⁴⁷⁾

(2) 大阪ガス

WH社との共同研究のほか、大阪ガスはWH社およびセラマティック社のセル性能評価試験を実施している。日本ガス協会を通じて東京ガス、東邦ガス、西部ガスと電極反応機構の解明を中心にした共同研究も行っている。また、大阪ガスは円筒型中心の自社開発を進め⁴⁸⁾、既に、CVD-EVD 法によって1.55W/cm²(出力密度では世界最高)の性能を持つ円筒型単セルの製作に成功している。図-4.1.11及び4.1.12 に発電性能と過電圧分布を示す。空気極側の過電圧は燃料側のそれに比べて非常に小さくなっているが、原因は現在のところわかっていない。空気極材料であるペロブスカイト型酸化物La(Sr)MnO₃に関する基礎研究⁴⁹⁾の結果、LSMそのものを多孔質支持管(内径16mm、肉厚3mm、長さ300mm)として使用し、この外側に10mol%YSZ電解質を厚さ10μmまで、更に外側に燃料極としてRu-YSZを厚さ50μmになるようにそれぞれEVDで蒸着している^{50)、51)}。現在、燃料極材料としては通常Niを使用するが、大阪ガスはRuのほうが高融点のため焼成に対して抵抗力を持ち、COやCH₄を水蒸気改質する場合の活性度が大きく炭素析出が少なく安定であるとして、Ru-ZrO₂サーメットを燃料極に使用することを試みている⁵²⁾。インタコネクタとして多孔質

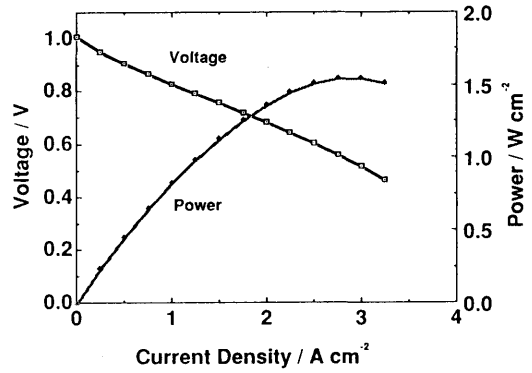


図-4.1.11 Ru燃料極・円筒型セルの作動特性⁵⁰⁾

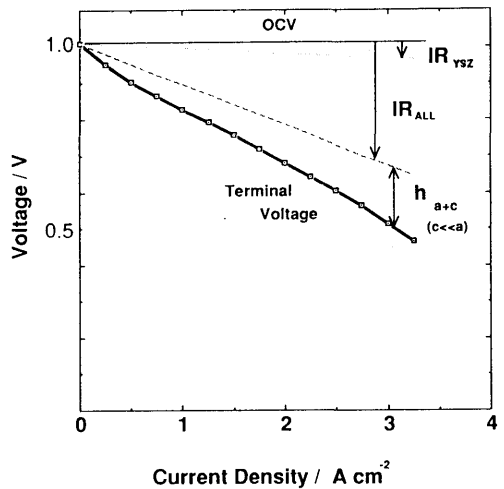


図-4.1.12 Ru燃料極・円筒型セルのV-I特性⁵⁰⁾

LaMnO₃上にLa(Ca)CrO_xのグリーンシートを置き、真空中で焼成する方法で薄膜を形成させる研究も実施中である⁵³⁾。内部改質型等温セルの性能シミュレーションコードも構築してセル設計に活用している⁵⁴⁾。'94年3月までに5kWモジュールの試作を行う計画である。

4.1.5 東燃

1986年にSOFCの調査を開始して以来、主として平板型SOFCの開発を実施中である。図4.1.13、4.1.14に示すように、3~8mol%YSZ(Y-FSZ)に機械強度を持たせるためαアルミナを添加した電解質(AAZ)について、電気抵抗、曲げ強さ、及びV-I特性に与える添加量の影響を調べている。アルミナ添加による性能低

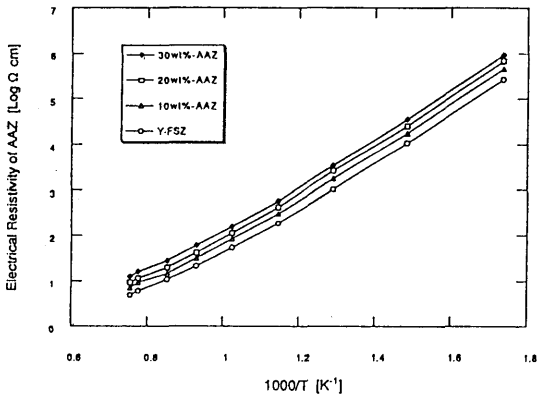


図-4.1.13 抵抗に及ぼすアルミナ添加の影響^{57),58)}

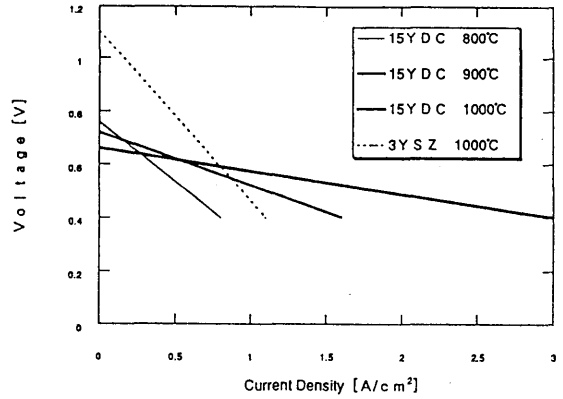


図-4.1.15 セリカ電解質を用いたセルのV-I特性⁶⁰⁾

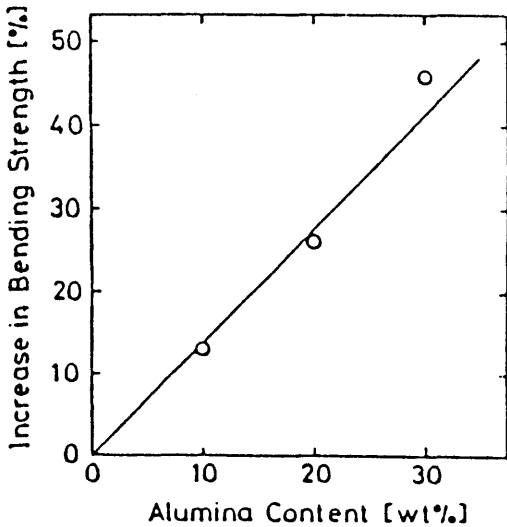


図-4.1.14 アルミナ添加による曲げ強度の増加^{57),58)}

下の原因は電流方向の結晶粒界の増加によることを実験で突き止めた。AAZ製円盤型セルの空気極LSM(面積 0.5cm^2)にPt添加をして抵抗変化も調べている。25 cm^2 のPSZ製角型平板セル3枚を用いたスタックでは、金属製セパレータ(肉厚2mm)の性能試験を行った。ガラスシールを使用している。100 cm^2 のセル(PSZ厚さ0.1~0.3mm)10枚からなるスタック試験では最大出力194W(0.19W/ cm^2)を記録した。各セルの出力のばらつきは10%であった。燃料利用率と空気利用率はそれぞれ30%と15%である⁵⁹⁾。最近の研究では有効面積225 cm^2 (15 cm 角相当)のセル30枚からなるスタックを用いて最大出力1.3kW(75A, 17.5V)を得て

いる。この場合の電流密度は $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 、容積当りの比出力は $0.6\text{W}/\text{l}$ と報告されている。その他、図-4.1.15に示す15mol%のイットリアを添加したセリカ(15YDC)の性能試験も実施している⁶⁰⁾。

4.1.6 三井造船

三井造船では、平板型を開発している。電解質と両電極を三層一体に積層して一回の行程で焼成し、120mm角及び150mm角、厚さ約 $200\mu\text{m}$ のセルを制作して、発電特性を確認している。スタックは、ガス通路部材、集電体兼触媒単体、及びセルから成っている。これらは互いに熱膨張係数が近いセラミックで作られ、独自のセラミックボンドで接合されている。写真-4.1.1はその外観を示したものである。120mm角のセル2-8枚から成るスタックによって、電池性能及び信

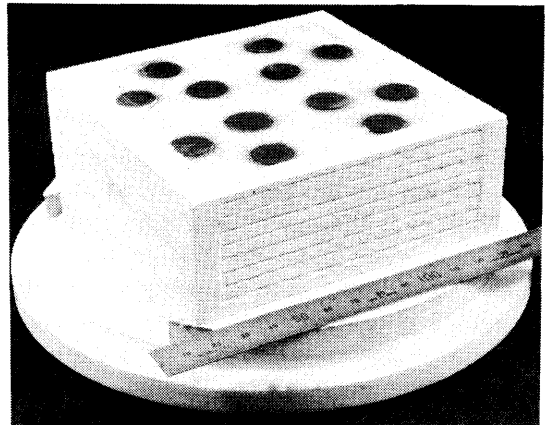


写真-4.1.1 三井造船のスタック外観⁶¹⁾

頼性の検証を行い、現在8セルスタックで最高300Wの出力を記録している。セルの大型化、薄膜化を進め、3年以内に数kWスタックの制作を目指すとしている。

4.1.7 大学関係 (材料)

(1) 横浜国立大学

空気極とYSZ 電解質の組合せにおける抵抗過電圧について検討を行っている。そして、抵抗モデルとして、酸素分子/電極酸化物/YSZ の三相界面抵抗、イオン拡散抵抗の二つのモデルが考えられるが、後者のモデルでは界面導電率が酸素分圧とともに減少する実験結果を説明できないことから、前者の三相界面構造によって空気極側の抵抗過電圧が決定されると結論づけている⁶²⁾。図-4.1.16はランタンマンガンナイトおよびYSZ 中のイオン導電率を示したもので、酸素分圧の減少につれ導電率が増加(拡散抵抗が減少)している。

なお、同大学で行った固体電解質の表面及び界面反応のメカニズムに関する調査結果は、電解質の導電率やバルク内の物質移動過程ばかりでなく、電極反応、固相反応に表面及び界面現象の解明が必要であることを示している¹⁵⁶⁾。

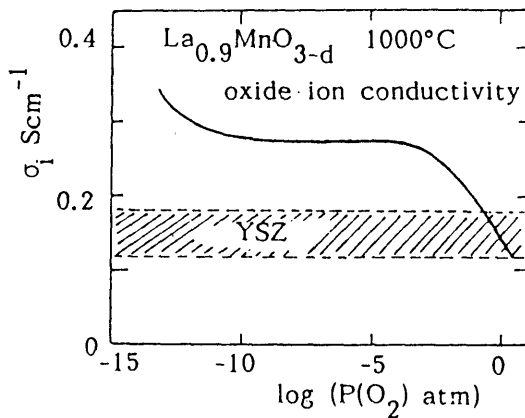


図-4.1.16 LaマンガンナイトとYSZのイオン導電率⁶²⁾

(2) 都立大学

都立大は水素イオンを導電する性質をも持つリン灰石固溶体セラミックのうち、代表的なイットリウム置換型水酸化カルシウム固溶体(Y・HAP) とナトリウム置換型水酸化カルシウム固溶体(N・HAP) について、その特性を調べ水素イオン伝導のメカニズムを解明した。これを電解質とし、H₂/O₂ガスを用いたSOFC

試験で、Y・HAPは安定した性能を示したが、出力電流が小さく、抵抗減少の必要性を指摘している⁶³⁾。

(3) 三重大学

三重大学では YSZ と空気極材料ランタンマンガンナイトの相互反応について研究を行っている。YSZ

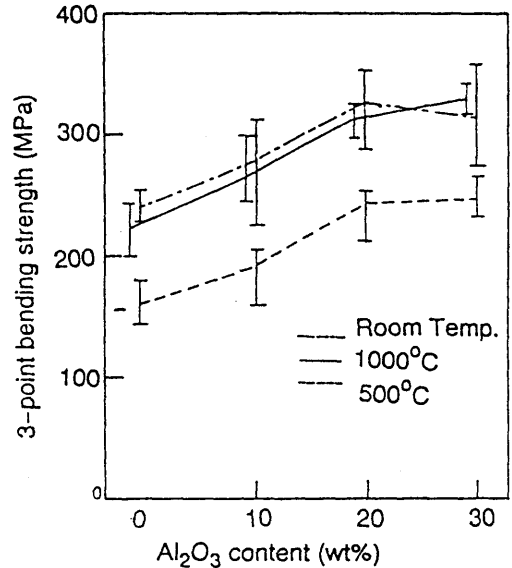


図-4.1.17 アルミナ添加8YSZの3点曲げ強さ^{65),66)}

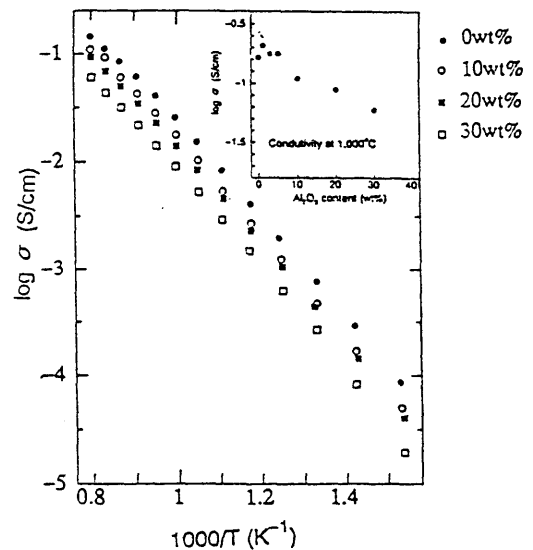


図-4.1.18 アルミナ添加8YSZの導電率^{65),66)}

と $(\text{La}, \text{Sr})_{1-x}\text{MnO}_3$ からなる粉末状の混合物を圧着して作ったペレットを1200~1350°Cの雰囲気下で反応させて、反応生成物をX線回折法で調べた。YSZと化学量論比の関係にある LaMnO_3 を1200°Cの雰囲気下で24時間反応させると $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生じた。しかしYSZと $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ では同じ温度条件下で192時間保持しても反応は見られなかった。1300°Cの雰囲気下でYSZと $(\text{La}, \text{Sr})_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.2$)を50時間保持したところ、この x の範囲内では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{MnO}_3$ を生じた。YSZと $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ の反応速度は比較的遅いことを見出している⁶⁴⁾。この外、三重大では電力中央研究所と共同でYSZとアルミナからなるコンポジット電解質についてイオン導電率と機械的強度の関係を実験で調べている(図-4.1.17, 4.1.18)。YSZとアルミナを重量比で8:2にした時の導電率と三点曲げ強さの関係を調べた結果、導電率をあまり低下することなく、曲げ強さを大幅に増加でき、平板型の電解質材料として有望であるとの結論を得ている。YSZとアルミナ粉末を200MPaで加圧成型し、1600°Cで3時間焼成して作った電解質の導電率は、特に高温の領域で粒径の影響を受けていない^{65), 66)}。

(4) 名古屋大学

名古屋大では電解質材として SrCeO_3 と BaCeO_3 の2種類のペロブスカイトを開発し、SOFCとしての特性を調べている⁶⁷⁾。図-4.1.19に示すように両材料とも酸素イオン導電型のYSZと異なり、水素イオン導電型の性質を有し、SOFCとして作動させると燃料極側に生成水がでないこと、および炭化水素系燃料の直接内部改質が可能という利点がある。YSZに比べイオン導電率が低いので、電解質の薄膜化が課題である。また、水素および酸素両イオンの導電性を有する $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ セラミックについても電解質としての特性を調べている⁶⁸⁾。

(5) 東京大学

東大ではペロブスカイト型複合酸化物の生成判定エキスパートシステムの構築を狙った研究を行っている⁶⁹⁾。SOFCの酸素電極材として使用されるペロブスカイト型複合酸化物 $[\text{A}][\text{B}]\text{O}_3$ は非常に安定な構造であることから、Aサイト又はBサイトの一部を他のイオンで置換することによって、混合原子価や酸素欠陥を容易に発現できる。第2相を生成せず固溶体を形成するように組成を変化させる場合には、代表変数として組成を採用することができる。そこでこの研究では、まず、データベースとして既存のペロブスカイトのデータをLandolt-Borsteinから採り、これに最近のデータを加えて、約950種類のペロブスカイトの配列を検索し易いように並べ変えている。一方、ペロブスカイトの生成の可否を判定するものとしてイオンの性質(イオン半径、イオンの安定性、酸素欠陥、酸-塩基性、雰囲気制御の必要性)を各々の金属イオンの価数、配位数によって定め、それぞれのイオンの性質について判断基準を設けている。構築したシステムの有用性をLa, Sr, Coの三成分について調べ、下記のように実際のペロブスカイトと一致した結果を得ている。

① 2成分系のペロブスカイトでは LaCoO_3 、 SrCoO_3 が生成し易く、前者ではCoの価数が3価単独で存在するものの方が安定である。

② 3成分系の $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ については $x=0.6$ までは生成しやすいが $x=0.8$ になると殆ど生成しなくなる。 $x=0.4$ のときCoの価数は3価-4価、2価-3価のものが生成可能である。

Ba, Sr, Nbの三成分について調べた結果では、 $\text{Sr}(\text{Ba}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$ は安定なものと考えられているが、このシステムで判定すると生成し難いとの評価結果が得られている。

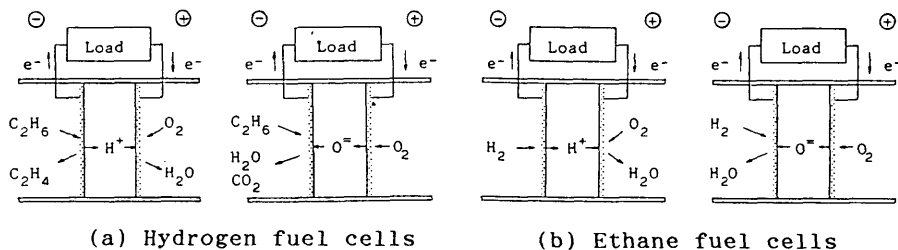


図-4.1.19 水素イオン導電体の電解質作用の比較⁶⁷⁾

4.1.8 大学関係（製造法）

(1) 九州大学

九州大は安定化ジルコニア電解質膜について5種類の製造法（①プラズマ溶射法、②スプレー熱分解法、③イオン蒸着法、④スリップキャスト法、⑤スラリーコーティング法）と素子の発電特性を比較検討し、'89年当時④が最適で、②⑤は改良次第で有望としている⁷⁰⁾。また、空気極に支持力を持たせた支持膜方式の素子について、電解質にスプレー熱分解法によるカルシア安定化ジルコニアCSZとスラリーコーティング法によるYSZを用いる場合の最適製作条件を調べ、YSZ電解質を用いた単セル試験で0.4-0.5W/cm²の出力密度を得ている⁷¹⁾。更に緻密な薄膜YSZのスリップキャスト法による加工を試み、膜厚120μmが達成できるに至った⁷²⁾。現在電極およびインターコネクタ（セパレータ）用の種々の材料の電気的特性、安定性等の研究を進めている^{73),74)}。

(2) 東京工業大学^{76),77)}

電解質の抵抗損失を減少させるために、その厚さを薄くする必要があるが、過度に薄くするとピンホールが生じて充分な起電力が得られない。東工大では、RFスパッタリング法を採用し、様々な厚さの電解質を用いた実験から、その下限値を12μm程度とした。電解質厚さを17μmとして製作したセルでは、700°Cでの運転において、出力密度17mW/cm²、電流密度130mA/cm²が得られている。

(3) 京都大学

低温度プラズマを用いたVEDによるYSZ膜の製造について検討している。CSZ基盤上にYSZ薄膜を形成させる実験から、イオン導電性膜の製造が可能であること、成長速度は電流密度を増加させることによって高められることを指摘している⁷⁸⁾。

(4) 東京大学

第3章2節で触れた低圧プラズマの問題を克服するため、大気圧下でも安定なプラズマを発生し粒子の軌道を制御し得る新しいRFPSトーチを開発した⁷⁹⁾。実験によりRFPSトーチの流入域でガス温度が低下する問題、同じくキャリアガスが流入域に発生する再循環流の影響でプラズマ内に貫通しにくくなる問題のあることを見出している。この影響はキャリアガスノズルの先端を高周波コイルの端面と同一面内にセットする

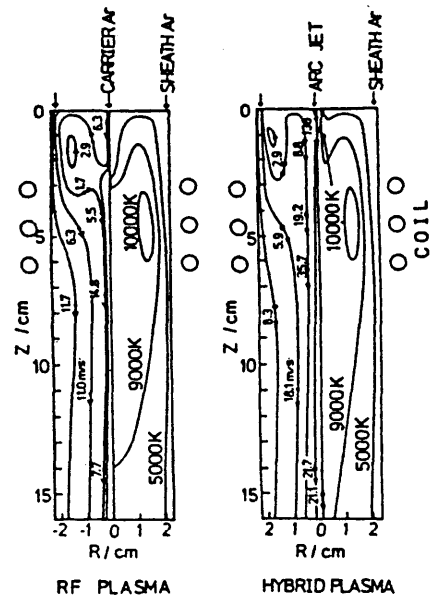


図-4.1.20 高周波・複合プラズマ溶射の流線と温度分布^{80),81)}

ことで避けられるが、更に優れた方法として、キャリアガスに対しDCプラズマを併用したハイブリッド型溶射法(HYPS)を開発した^{80),81)}。キャリアガスはDCガンでアークジェットとなってプラズマ領域に入る。図-4.1.20に示すように、HYPSに比べてトーチ先端のプラズマ温度は高くなり、温度分布も改善されている。

4.1.9 船舶技術研究所

船舶技研では、前章にも記したように、SOFC技術を有効に活用する立場から、水素燃料を前提としたガスタービンとの複合サイクル機関の性能解析を実施してきた³²⁾。また、これと並行してSOFC単セルによる発電実験を行い、負荷変動に対する特性を調べるとともに³³⁾、海洋環境の影響、複数セルによる特性等の実験を計画している。さらに、天然ガス燃料を前提とした、SOFCと蒸気サイクルなどの複合サイクルを用いた二酸化炭素分離システムの特性的についても検討を行っている³⁴⁾。

4.2 海外の開発状況

4.2.1 Westinghouse社（米国）

WH社は、1960年代初頭にSOFCの研究開発に着手

した。以来、30年を越えるノウハウの蓄積は大きく、現在では、同社の技術が世界的に見ても先行しており、既に円筒型セルを基本とした25kW発電プラントの開発に成功している。以下に開発の内容を概説する。

(1) 初期段階の開発⁸²⁾

WH社が開発の初期段階で用いた固体電解質はCSZとYSZの2種類である。WH社では単セルによる発電実験結果に基づき、CSZより導電率の高いYSZを電解質材料に選び、スピゴ型セルを図-4.2.1のように軸方向に繋ぎあわせて発電実験に供している。YSZはほぼ現在用いられているものと同じく、優れたイオン導電率の域に達しているが、実用化には電極の材質も大きな影響を及ぼすことから、高価な白金に代わる材質の探求も行っている。換言すれば、1960年代と70年代の20年間は材料の開発と、より高性能を発揮するセル形状を求めた基礎研究の時代と考えて良い。

(2) 1980年代以降の開発

① セルの開発⁸³⁾; 表-4.2.1にWH社のSOFC 開発計画を示した。DOE のバックアップにより、80年代初期においてはもっぱら円筒型セル(縦縞型)を基本とした単セルの開発に集中している。この円筒型セルは、通気性と機械的強度を併せ持つ支持管の外側に、EVD法によって、酸素(空気)極、電解質(YSZ)、燃料極が層状に設けられた構造である。図-3.1.2に最近のセル形状と寸法及び製作法を示した。酸素極はインターコネクタを介して表面に沿って軸方向に露出しており、図-4.2.2に示すように、隣合うセルと、ニッケルフェルトを挟んで電氣的に接続する。空気は、試験管と同じ形状を持つセルと同軸の二重管を通して、セルの内側に供給され、燃料はセルの外側に供給される(図-4.2.9参照)。WH社が考案した円筒縦縞型セルの

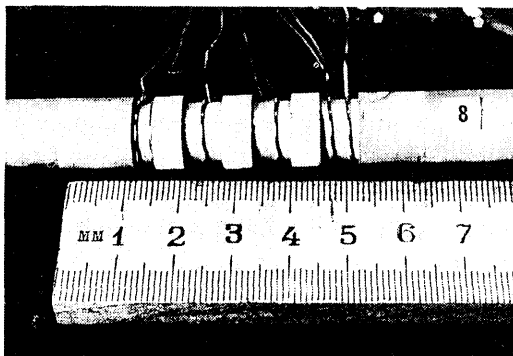


図-4.2.1 WH社製スピゴ型セル (3セル)⁸²⁾

表-4.2.1 WH社のSOFC開発計画⁸³⁾

Experimental Units		
400 W	TVA	1986
3 kW	Tokyo Gas/Osaka Gas	1987
25 kW	3-5 Units	1990/1991
Proof-of-Concept Units		
100-200 kW	3-5 Units	1992/1994
1-2 MW	1-3 Units	1994/1996
Field Test Units		
On-Site Market	100-200 kW	1994/1996
Utility Market	10-50 MW	Mid-1990's

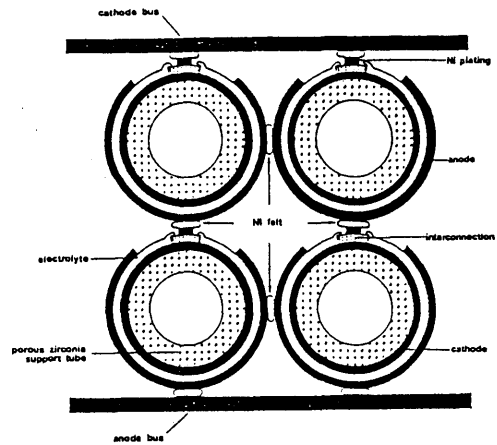


図-4.2.2 WH型セル接続法⁹⁶⁾

最大の利点は、平板型より強度的に有利なことで、セルを取り付けるときに、発電装置のケーシングに対して固定する必要がないことである。これはセルと構成部材との間の熱応力やガスのシーリングを考える必要がなくなるので有利である。さらに、もう一つの利点は横縞型に比べて、平板型と同様に電流を薄膜電極の厚さ方向へ流す形状であるため、電気抵抗が少ないことである。

② 3~5kW 級SOFCの開発⁸³⁾⁻⁹²⁾; WH社が試験用として9台試作した本格的な発電装置である。TVA、東京ガス、大阪ガスはWH社の技術導入を行い、実用化に向けて3kW機の試験運転を行った。3kW機は直径1/2インチ、有効長36cmの縦縞円筒型セルを用いている。3kW機の構造及び概要を図-4.2.3と表-4.2.2に示す。運転手順は表-4.2.3に示す通りで、冷態状態から発電開始までの時間が長い。これはセル本体の熱応力破

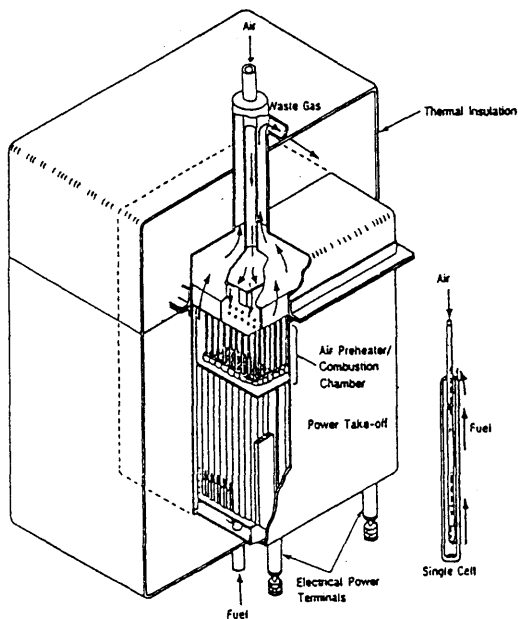


図-4.2.3 3kW機の発電部 (大阪ガス) ⁸⁴⁾

表-4.2.2 WH社製円筒型SOFCシステム概要⁸⁸⁾

	3kW機	2.5kW機*	2.5kWコジェネ機**
単セル	36センチ長	50センチ長、改良型	50センチ長、改良型
単セルの本数	144本	1152本	1152本
運転温度	1000℃	1000℃	1000℃
運転圧力	常圧	常圧	常圧
出力電流	直流	直流	交流
燃料	水素、水素/CO	天然ガス	天然ガス
改質器	なし	内部改質器	内部改質器
熱回収	なし	空気予熱	スチーム発生
運転開始時期	1987年11月	1991年(予定)	1991年(予定)
累積発電時間	4882時間	-	-
累積発電量	9673kWh	-	-

* 関西電力、大阪ガスと共同、**大阪ガスと共同

表-4.2.3 3kW機運転手順 (東京ガス) ⁸⁸⁾

昇温、スタートアップ

電池温度を1000℃まで昇温するのに要する時間 : 11時間
 発電開始(電池温度700℃より)までに要する時間 : 7.5時間
 昇温およびスタートアップは以下の3段階から成る。

名称	昇温方法	電池部温度	時間
①予熱 (preheat)	電気ヒータで予熱された空気により昇温。(燃料ガス中には5%ileを混合したN ₂ を流す)	-450℃	約4.5時間
②準備 (stand-by)	電気ヒータに加え、ileの燃焼熱により空気を加熱。	450-700℃	約3時間
③負荷 (load)	電気ヒータに加え発電のジュール熱にて電池部を昇温。	700-920℃	約3時間

操作は半自動化されている。
 電池温度920℃以降は手動モード運転および自動モード運転が可能。

運転モード	モード別運転設定パラメータ	電池部温度は共通で設定可能。
自動	燃料利用率、空気量給比	
手動	燃料流量、空気流量	

壊を防止するため昇温に時間を掛けていることによる。定格運転結果は表-3.7.1に示した通りである。東京ガス(1基)と大阪ガス(Generator#1,#2の2基)がそれぞれ別個に得た発電特性を図-3.7.1、3.7.2、4.2.4、4.2.5に示す。電流によって電圧、効率及び出力が変化する様子がわかる。3.3.2節で触れたように、東京ガスは4,882時間の発電実験で図-4.2.6に示すような電圧の経時変化を計測している。電圧は出力に直接比例するから、1000時間当たり約1.7%の出力低下となる。経時変化の原因は電池を直結するNiフェルトの剥がれによる内部抵抗の増加と言われている⁸⁸⁾。大阪ガスも同程度の長時間運転を行った(図-4.2.7)。

③ 25kW級SOFCの開発^{92),93),94)}; 3kW機の後継機として、ユーザである日本側(東京ガス、大阪ガス、関西電力)の仕様によってWH社で製作されている。米国DOEがスポンサーで開発され、1990年11月から運転試験が行われている20kW級SOFCと基本的に同じモジュールの設計である。概要は既に表-4.2.2で示した。システムの外観を図-4.2.8に、発電部の概念図を図-

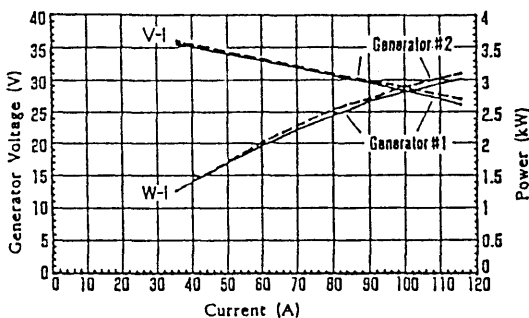


図-4.2.4 3kW機のV-I, W-I特性(大阪ガス) ⁸⁵⁾

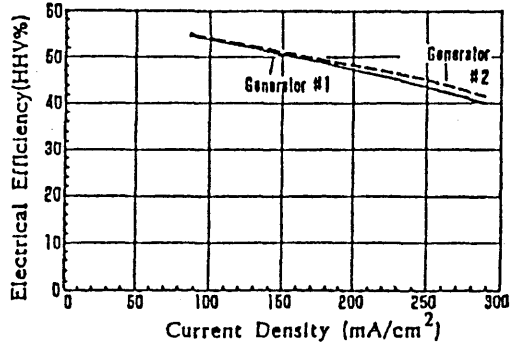


図-4.2.5 3kW機の発電効率 (大阪ガス) ⁸⁵⁾

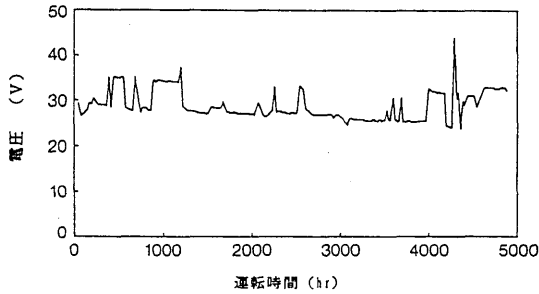


図-4.2.6 電圧の経時変化 (東京ガス) ⁸⁸⁾

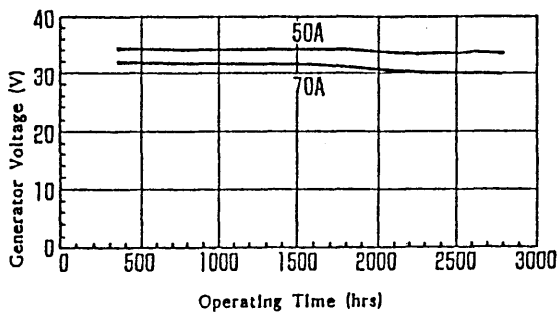


図-4.2.7 電圧の経時変化 (大阪ガス) ⁶⁵⁾

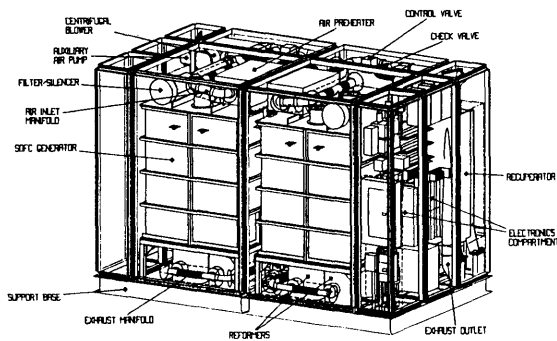


図-4.2.8 WH社25kW級SOFC発電システム外観図⁹⁹⁾

4.2.9 に示す。発電部はセル3本を並列に繋ぎ、これを6組直列に繋いで1バンドルを構成する。更に、8バンドルで1サブモジュールを構成し、4サブモジュールで1モジュールを構成する。これら2モジュール(A及びB)を集合して発電部としている(図-4.2.10)。原型と8気圧の蒸気発生器を付加したコジェネ型の2種類がある。前者は直流発電のみ、後者は直交変換器付きで、いずれも天然ガス用のNi系前置改質器を1モジュール

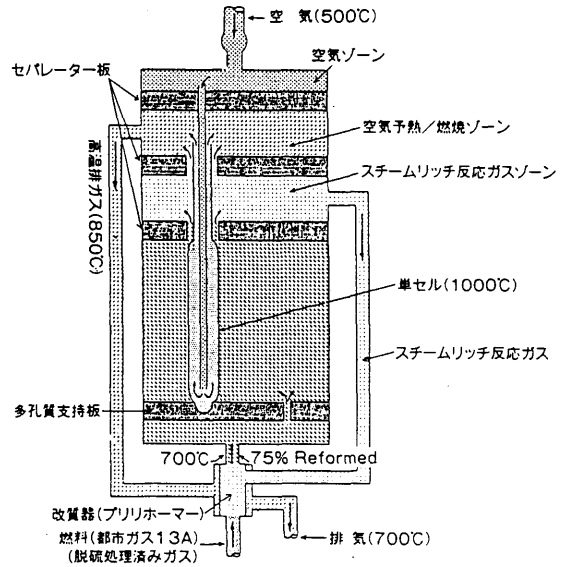


図-4.2.9 WH社SOFC発電ユニット内部構造図⁹⁹⁾

ル当り4基内蔵している。25kW機は直径16mm、有効長50cmのセル(単セル出力 定格35W、42W max.)を使用している。25kW用セルの性能は3kW用と比べて著しく改善されていることが図-4.2.11よりわかる。1992年3月よりWH社と東京ガス、大阪ガス及び関西電力が共同で直流型の試験運転を関西電力六甲新エネルギー実験センターにおいて開始した。燃料として都市ガス13Aを使用している。現在のところ世界最大出力のSOFC発電装置である。コジェネ型は1992年内に大阪ガスにおいて運転開始の予定である。

④ 100kW~MW級の開発^{86),88),92),95)}、一般に日米両国のガス会社はオンサイト型や企業用小型燃料電池の開発に力を入れているのに対して、電力会社は火力に代わる大型中央発電プラントや地域分散型発電施設としての燃料電池の開発に関心を示している。米国のGRI (Gas Research Institute) は50kW~2MW級のSOFC発電施設を計画した。この計画にNEDOの協力の下で東京ガス、大阪ガス、東邦ガスの3社がスポンサーとなって参加し、200kWコジェネ機の具体的な検討を進めている(図-3.4.1)。170°C、263kg/hの水蒸気を発生する能力を持ち、総合効率は86%(LHV)と試算されている。

米国の電力企業20社の出資で設立されたUAC (Electric Utility Advisory Council:1987) は石炭又は石油ガス化ガスを燃料とする5~50MW級分散型

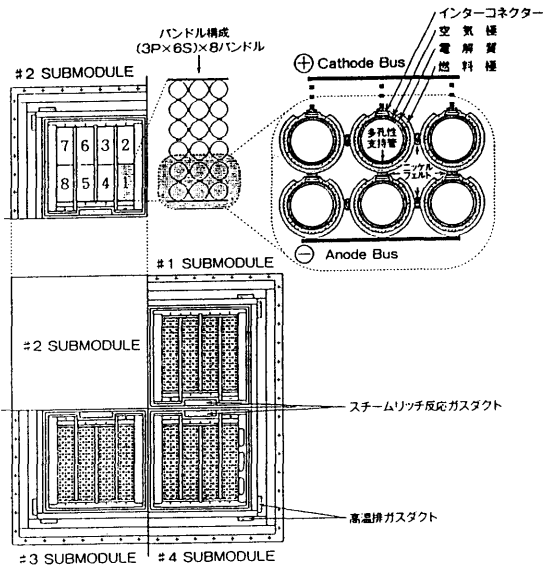


図-4.2.10 WH社SOFCマルチkWモジュール断面図⁹⁹⁾

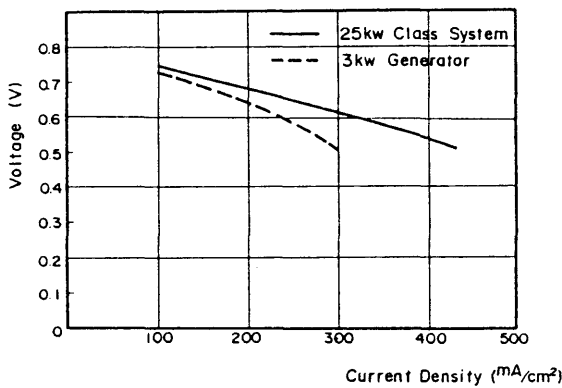


図-4.2.11 円筒縦縞型セルの性能向上⁹⁴⁾

SOFCや250～500MW 級中央発電プラント用SOFCの事前調査を実施中である。250MW級プラントは石炭ガス化装置と2基の30MW-SOFC及び排熱回収蒸気タービンの構成である。DOEが計画している20MW以上の出力を持つSOFCプラントにはボトミングに蒸気タービンを付加する常圧型とガスタービンとのコンビンドである 高压型の2種類が検討されている。

4.2.2 ANL関係 (米国)

(1) Argonne国立研究所

モノリシックと称される形式 (Monolithic SOFC) が開発されている¹⁰⁰⁾。この型式は、波形状の電解質の両側面に、燃料と空気の通路を確保した形でカソード材、アノード材ならびにインターコネクタを接合し、それらを積層させて一体焼結したものである。セル断面は図-3.1.5に示した構造となっており、電解質の単位面積当りの質量が小さく、理論的には比出力が8kw/kg(あるいは $4 \times 10^3 \text{kw/m}^3$)程度まで期待できるとしている。製作はテープキャスト法による。

この型式における加工技術上の課題は、各要素材の焼結による収縮と作動温度における熱膨張をできる限り近づけることである。このため、成分の含有率を調節することによって、インターコネクタとアノードの熱膨張係数をそれぞれ、 10×10^{-6} 、 $11.9 \times 10^{-6} \text{ m/(m} \cdot \text{K)}$ に制御している。また、収縮に関しては、素材粒子の粒径分布、焼成助剤の調整、予焼成工程などによって制御している。単セルの電気的性能としては、面積比抵抗として $0.4 \sim 0.5 \Omega/\text{cm}^2$ 程度の値が得られている。

一方、電解質膜の機械的強度を改善する目的で、通常用いられる立方晶 ZrO_2 中に単斜晶系 ZrO_2 や部分安定化 ZrO_2 (PSZ)を添加した場合について、破壊じん性値を検討している。PSZを30%添加した場合および単斜晶系 ZrO_2 を15%添加した場合、テープ状に成形した試料について破壊じん性が約二倍になる結果を得ている。ただし、前者の場合導電性は 0.15 S/m ($1/\Omega \cdot \text{m}$, 1000°C)程度と通常の8%YSZより17%低く、後者ではかなり低下するためさらに改良が必要である¹⁰¹⁾。

また、ANLではSOFCへの石炭利用を評価するため、石炭ガス化装置とガス浄化装置との組合せによる100 MWプラントの経済性についても検討している¹⁰²⁾。

(2) Allied-Signal Aerospace社

ANLの研究は、その後米国のAllied-Signal Aerospace社に引き継がれ、コージェネ、宇宙動力等への応用を目的として開発が進められている。製作は基本的にANLと同一であり、テープカレンダー法と称される方法によっている。そして、図-3.1.5の並行流型のほか、最近では電解質膜が平板状で、アノード材とカソード材が波形状の直交型について検討している。図-4.2.12はその概観を示したものである。各要素材の厚さは $25 \sim 100 \mu\text{m}$ 、1セルの厚さは $1 \sim 2 \text{ mm}$ 程度である¹⁰³⁾。現在、ランタンクロマイト製のインターコネクタの焼結性、カソード材の耐劣化性、アノード材へ

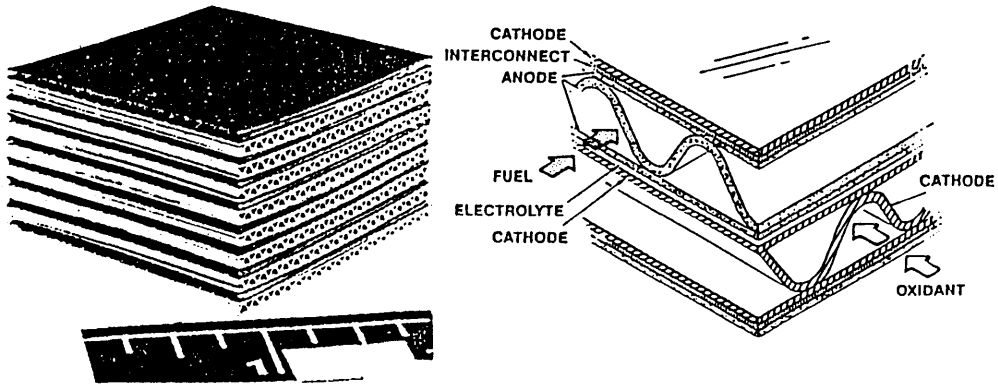


図-4.2.12 直行流モノリシック型 (Allied-Signal)¹⁰³⁾

の硫黄の影響等について材料の検討がなされている¹⁰⁴⁾。

(3) Cleveland大学 (米国)¹⁰⁵⁾

Cleveland大学では、上記のモノリシックSOFC (MSOFC) を利用し、その逆運転により電気分解を行わせる装置 (Monolithic Solid Oxide Electrolyzer) を提案しており、モデル計算を行っている。入口ガス温度を高めたり、セルの平均電流密度を大きくすることが、電気分解に必要な電圧の低下およびセル平均温度の上昇につながる様子を示している。

4.2.3 Ztek社 (米国)

米国Ztek社はEPRIと契約し実用規模の平板型セルの開発を進めている。YSZ 電解質は厚さ0.01インチの円盤型を採用している。2 インチ径の単セル試験ではインターコネクタ (セパレータ) の材料安定性を評価し、4 インチ径のセルを10段重ねたスタックでは電気抵抗試験および材料の組成変化検査、また出力1KWスタックを用いてセル内を流れるガスの一様流れの試験を行った¹⁰⁷⁾。実用にあたり、セルをモジュール化した出力10kWのSOFC設計技術、SOFCと蒸気動力とのコンバインドサイクルの検討を行った¹⁰⁸⁾。単セル試験で200mW/cm²を実証し、10セルスタックで出力20Wの1000時間連続運転を達成した。これらの試験から発生熱放出の点でセル直径は10-15cmが適当としている。図-4.2.13はモジュール化したSOFCの外観で、チューブ内にセルがスタックされている。現在、パッケージ型で多種燃料用のSOFC (出力KW-MW級) の実用化に向けて開発研究を進めている¹⁰⁹⁾。

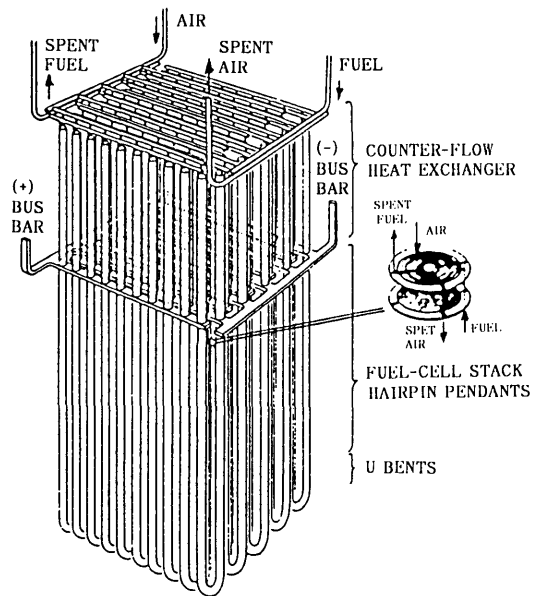


図-4.2.13 Ztek社製SOFCモジュールの外観¹⁰⁸⁾

4.2.4 Ceramatec社 (米国)

米国のCeramatec社においては、平板型のSOFCを開発しており、200セルx100W級スタックの実験や40セルスタックの連続試験を実施している¹¹⁰⁾。また、セル要素の性能劣化と関連して、電解質とカソード材、カソード材とセパレータ、電解質とアノード材などの各接合界面における成分物質の相互拡散現象について実験と解析を行っている^{110),111)}。図-4.2.14はセル寿命試験結果の一例であり、1000時間以上の作動に対して発電電位の劣化が観測される。劣化の原因とし

てはセル要素の各界面での相互拡散が考えられる。図-4.2.15 は、セパレータ (Sr添加ランタンクロマイト) とカソード (Sr添加ランタンマンガンナイト) 中のCr とMnの相互拡散状況を示したものである。温度条件は1500~1650°Cで24時間後の結果である。そして、相互拡散係数がArrhenius 則に従うこと、実際の拡散距離は多孔質内でのCr蒸気の拡散によって固体拡散より大きな値をとることを指摘している。一方、YSZ 電解質とカソードとの界面においては、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が形成

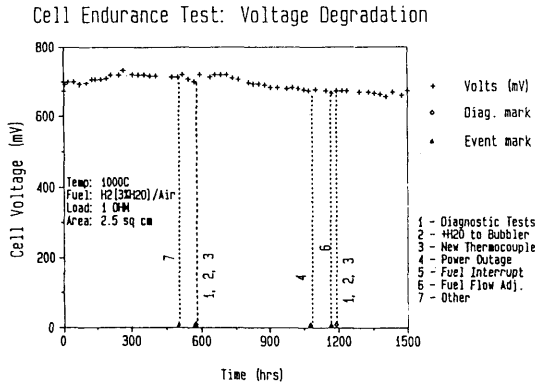


図-4.2.14 Ceramatec社のセル寿命試験結果¹¹⁰⁾

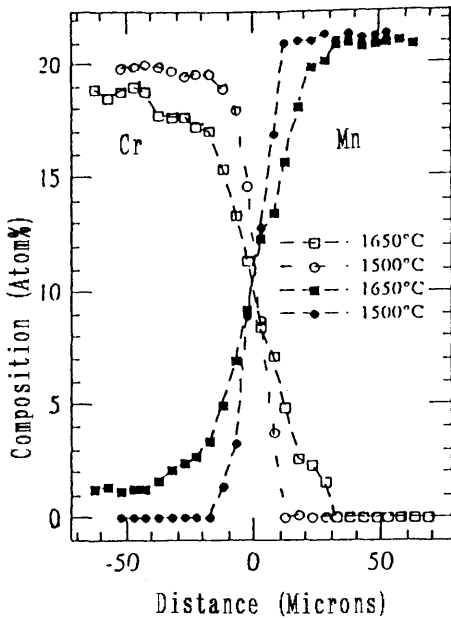


図-4.2.15 界面でのCr, Mnの相互拡散¹¹¹⁾

Diffusion of La and Mn into ZrO_2

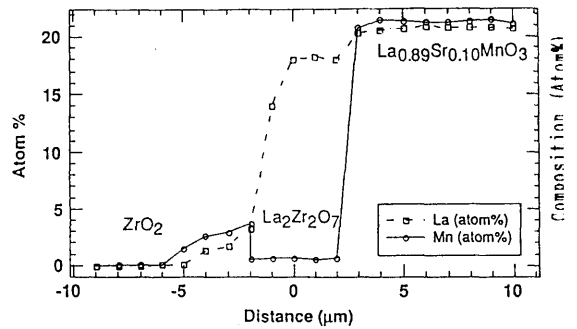


図-4.2.16 界面でのLa, Mnの拡散¹¹¹⁾

されること、1350°Cで168 時間後にMnが ZrO_2 内に40 μm 以上拡散することを示している。図-4.2.16 はその状況を示したものであり、Mnの拡散は連続的ではなく、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 域での濃度は低いことを示している。電解質とアノードとの界面については、NiO の溶解は比較的小さい。また、アノード材 (NiO-ZrO₂サーメット) 中でNiが造塊し、粗粒化する現象について解析している¹¹⁰⁾。

4.2.5 Eltron R.I., Gas R.I. (米国)¹¹³⁾

Eltron Research Inc.とGas Research Inst.では、600°C 程度の中温域で運転可能なSOFCの開発をめざして、この温度域で高いイオン導電性をもつ電解質材料 (ペロブスカイト構造) を得るための基礎研究を行っている。イオン導電性は三つの結晶学的パラメータ、すなわち①金属-酸素原子間の平均結合エネルギー ABE、②物質の全体積から、構成イオンが占める体積を除いた隙間体積FV、③構成イオン間の隙間に球を通すとしたときの球の最大半径 r_c に依存し、ABE が小さく、FV、 r_c が大きいほどイオン導電性が大きくなる。これらの多変量解析から、よりよいペロブスカイト材料を選択する研究を進めている。

4.2.6 欧州共同体関係

欧州においては、ドイツのSiemens社、ABB社、Dornier社、オランダのエネギーセンター(ECN)とTwente、Delft両大学、ならびに英国のImperial大学などが1kW級の金属製インターコネクタを用いた平板型SOFCの開発を目標として共同研究を実施している。

(1) Siemens社 (ドイツ)

これらの諸機関のうち、まず、ドイツのSiemens社

は合金製インターコネクタの開発を担当している。図-4.2.17は、そのシステム概念図を示したものである。二枚の薄い合金製窓枠の間に、電解質と電極とのセラミック複合要素をシール材と共に挟み、さらにそれらと合金製インターコネクタとを交互に積層した構造となっている。電解質の一枚の寸法は50mm x50mm、厚さ150 μ mであり、これに電極材をスクリーンプリント法で接合、一体焼結したセラミック要素をマトリックス状に4枚(あるいはそれ以上)配列し、大きな合金インターコネクタに挟んで使用する¹¹⁴⁾。合金材料としては、NiCrAl、NiCrW、FeNiCr、FeCrAl、FeCrAl-modified-CrNiなどが候補として検討されており、最後の合金はセラミックに近い熱膨張係数を有するものとして開発中である¹¹⁵⁾。合金インターコネクタを使用する場合、セラミック電解質との熱膨張係数の差に起因して熱応力の問題が生じる。これを解消する方法として、傾斜機能電極について検討している。図-4.2.18はその概念を示したものである。インターコネクタと電解質との間に配置される両電極の成分組成を厚さ方向に変化させ、図中右側に示されるように膨張係数を連続的に分布させることによって、熱応力を緩和させるものである¹¹⁶⁾。このためには、電解質と合金との中間の任意の熱膨張係数を有する電極材料の製作、ならびにその多層複合(傾斜機能)化技術の確立が必要である。図-4.2.19(a),(b)は、ランタンマンガナイトにSrとCoを添加し、テープキャスト法で製作したカソード極の熱膨張係数と電子導電率を示したものである。熱膨張係数はCo含有率に比例して増加しており、合金相当の値、15~18 $\times 10^{-6}$ m/(m \cdot K)、を得ることは可能であるが、YSZ 相当の値、11 $\times 10^{-6}$ m/(m \cdot K)、

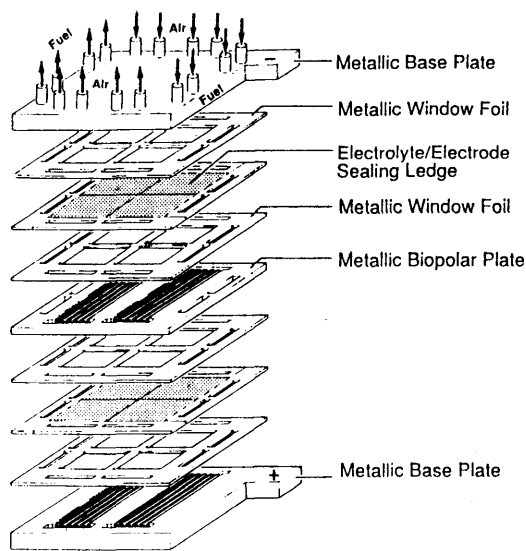


図-4.2.17 Siemens社のシステム概念図¹¹⁴⁾

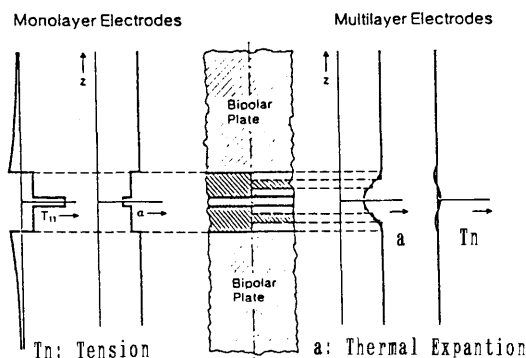
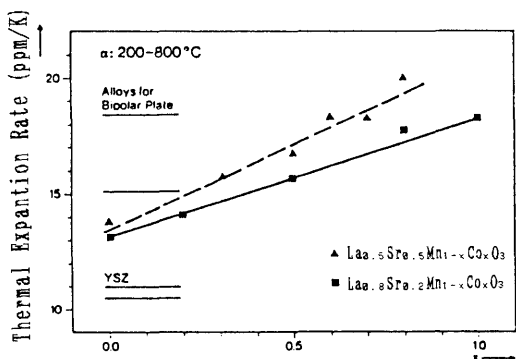
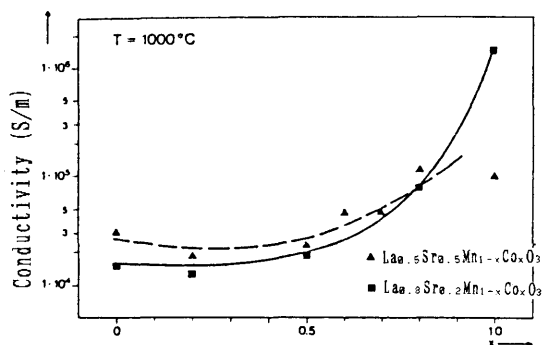


図-4.2.18 傾斜機能による熱膨張のマッチング¹¹⁶⁾



(a)熱膨張係数



(b)電子導電率¹¹⁶⁾

図-4.2.19 ランタンマンガナイトの特性

は得られていない。アノード極についても同様な検討を行い、熱膨張係数は合金とのマッチングが可能であることを示している。しかし、電子導電率が急激に低下するNi含有率が30%以下の領域を除くと、やはり電解質に近い熱膨張係数は得られていない。

また、Siemens社では天然ガス燃料を想定したコージェネ用1MW級ならびに発電用30-50MW級のSOFCプラントについて概念設計を実施している¹¹⁷⁾。

(2) ABB社 (ドイツ)

ドイツのABB社ではCFP(Ceramic Flat Plate)型と称される設計モデルを提案している。図-3.1.7はその概念図である。これは基本的に平板型であり、発電要素は多孔質基盤上にテープキャスト、スクリーンプリント、プラズマ溶射などの方法で成形される。この基盤4枚一組で矩形的の流路を作り、さらにそれらを連結させて複数の流路とする。内側に空気、外側に燃料を流し、電気的には各流路が直列につながった形で発電する。すなわち、平板型のセル要素で円筒型に類した構造を実現するものである。この概念に従って、抵抗値を中心としたセル性能試験を実施している¹¹⁸⁾。

(3) Dornier社 (ドイツ)^{119),120)}

Dornier社ではドイツ連邦政府主導のHigh Operating Temperature Steam Electrolysis技術開発計画に参画して、過去15年間にわたりSOFCを逆に使った水蒸気の電気分解に関する研究開発を実施してきた。この装置の基本部分にはSOFCと同じであるから、ただちにSOFCの開発へ経験を繋いでいる。最近ではCECのジュール計画にも参加して、SOFC関連の市場調査、平板型SOFCのモデリング、SOFCスタックの運転試験、等の作業を分担している。

Dornierで開発したSOFCは円筒横縞型で、1本当たり10セルからなる円筒スタックを100本使用して、1モジュール(出力2kW)を構成している。セル断面とモジュールを図-4.2.20及び4.2.21に示す。10セルスタックを用いて、メタンの直接改質により発電実験を行った結果を図-3.3.5に示した。約6700時間の連続発電では殆ど電圧低下を生じていない。このときの燃料利用率とセル効率はそれぞれ90%及び60%で、いずれも高い値が得られている。

最近では平板型SOFCの開発にも着手した。25cm²セルで天然ガスを用いて約1500時間の耐久試験に成功している。円筒型及び平板型SOFCの材質は不明である。

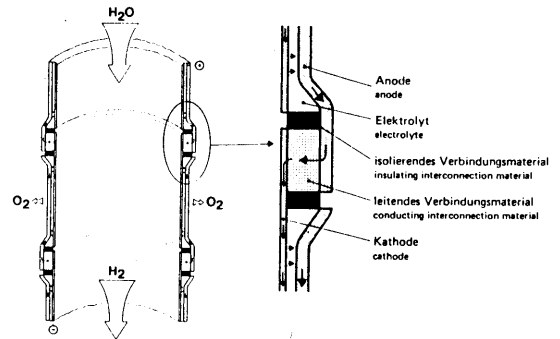


図-4.2.20 Dornier社の円筒横縞型SOFC断面図¹¹⁹⁾

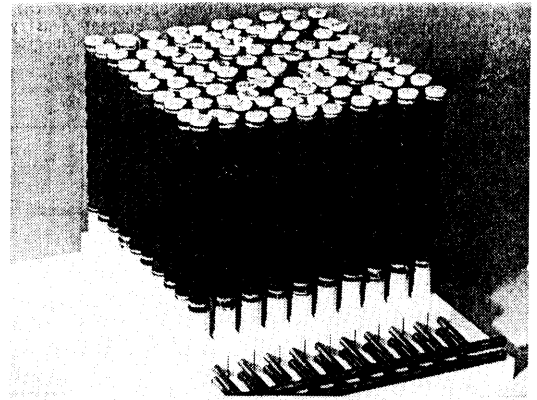


図-4.2.21 Dornier社の2kW SOFCモジュール¹¹⁹⁾

このほか、モデリングの研究も実施中である。

(4) ECN (オランダ)

オランダのECNにおいてもセラミック要素の開発が行われている。Siemens社とほぼ同じ製法によるSr添加ランタンマンガナイトのカソード材、およびNi-ZrO₂サーメットのアノード材について電子導電率を検討している。前者では、Sr含有率が15%の場合、材料密度が理論値の70%以上、すなわち空隙率が30%以下であれば、電極で必要とされる10⁴S/m以上の電子導電率が確保できること、後者では、Ni含有率が40~70%(空隙率29~43%)でこの条件が満たされることを示している¹²¹⁾。表-4.2.4は開発されたセラミック要素の寸法、導電率等を示したものである¹²²⁾。

またセパレータの開発も行っており、連続的なテープキャスト/焼結法を用いることにより、電解

表-4.2.4 ECNにおけるセル構成要素の特性¹²²⁾**SOFC COMPONENTS FROM ECN**

	Composition	Thickness (μm)	Density (%)	Conductivity (S/cm)
Electrolyte	8YSZ	130	> 97	0.16
Anode	55 vol%Ni/8YSZ	25 *	50 *	400 **
Cathode	$\text{La}_{.85}\text{Sr}_{.15}\text{MnO}_3$	25	40	25 **

* : in reduced state ; ** : of porous material

質-電極の密着性を高め、かつ界面で各々の構造が破壊されないよう製造している。

CECで共同開発したセルについては、5x5cmの平板セルで0.3W/cm²の性能を得ており、さらに20x20cmのセルを計画中である¹²³⁾。

(5) Delft大学 (オランダ) ^{124),125)}

Delft工科大学では、電気化学蒸着法(ECVD)を用い、薄く、かつ気密性の高いYSZ電解質膜およびLaCrO₃セパレータを得る研究を行っている。また、より抵抗の小さいカソード極材料を求めて、La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_yO₃や、セラミック超電導体であるLa_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO₄、YBa₂Cu₃O_{7-x}などについて、その特性

を調べている。

(6) Imperial大学 (英国)

英国のImperial大学では、電極、YSZ電解質、インターコネクタの機械強度と電気的特性および単セルの発電特性など、主としてセラミック要素の基礎研究を行っている^{126),127),128)}。8%YSZの破壊強度を二種類の加工法に対してワイプル分布図上で比較すると、テープキャスト法による場合より、押出し成形による方が破壊強度が高くなることを示している。図-4.2.22は、2%Ce3%Yジルコニアの高温破壊強度を示しており、表-4.2.5は種々の成分含有率のジルコニアについて、その機械強度と導電率を示している。

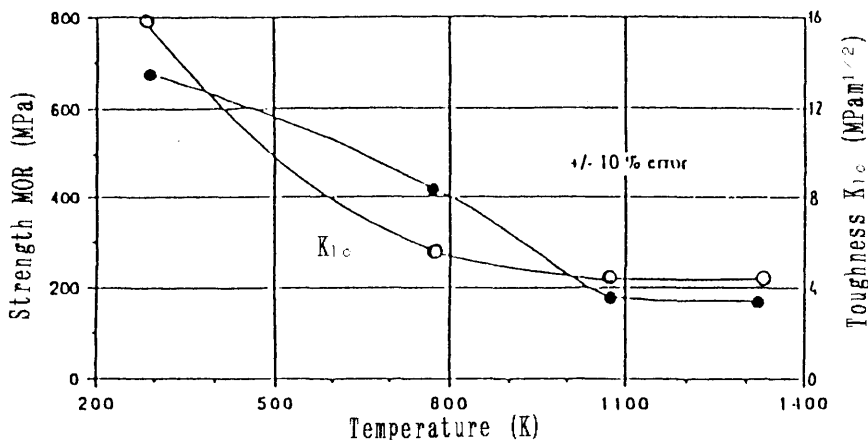
図-4.2.22 2%CeO₂, 3%Y₂O₃ジルコニアの高温強度¹²⁷⁾

表-4.2.5 CeO₂, Y₂O₃含有ジルコニアの特性¹²⁷⁾

Composition mol %		Strength		Toughness		Phase(s) Present	Conductivity σ Scm ⁻¹ (800°C)
CeO ₂	Y ₂ O ₃	MOR	MPa	K _{1IC}	MPa m ^{1/2}		
2	3	850 ± 50		13 ± 1		T	0.28
4	2	660 ± 20		15 ± 3		T	0.26
2	6	225 ± 20		3 ± 0.3		T+C	0.82
6	4	140 ± 10		3 ± 0.5		T+C	0.95
2	8	147 ± 20				C	1.40

(7) ICI (英国)¹²⁹⁾

英国のICI では、電解質、インターコネクタに用いるセラミックス材の曲げ強度、信頼性を向上させるための研究を行っている。従来の製法では、製作時にセラミックス粉に塊ができ、これが原因で焼結後の材料に20~100 μ m長の欠陥が生まれ、強度、信頼性の低さにつながっていた。これを改善するために、塑性混合法と呼ばれる手法によりせん断力でこの塊を砕き、均質かつ高密度で強度の高い材料を得ている。

(8) RISO国立研究所 (デンマーク)

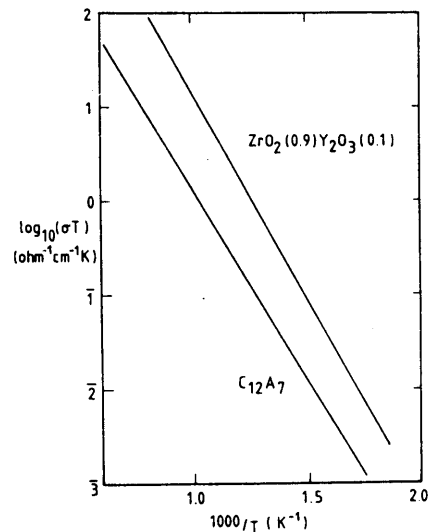
現在主流となっているセル材に代わる材料を開発研究しているところにデンマークのRiso国立研、英国のAberdeen大がある。

Risoでは、天然ガスを直接SOFCに用いる場合、電極材の影響を調べている。メタンを直接Ni-YSZサーメット燃料極に送ると、水素燃料の場合と異なりV-I特性が悪化することを明かにした。これはメタンの電気化学反応の過程でカーボン析出が原因とみて、これに代わる電極材として有望なCeO₂について調べ、1000°Cの作動温度でもカーボン析出反応を起こさずに、水素燃料と同等の特性が得られることを示した¹³⁰⁾。CeO₂は電気化学反応時の物理的変形やYSZとの接合などの困難さがあり、実用化への技術的問題の解決を進めている¹³¹⁾。

4.2.7 その他の諸機関・国々

(1) Aberdeen大学 (英国)

Aberdeen大では、YSZの他にイオン導電率の高い酸化物としてCa₁₂Al₁₄O₃₃(C₁₂A₇)についてその特性を調査解析した¹³²⁾。この酸化物は500°Cで10Scm⁻¹の酸素イオン導電率を示す。図-4.2.23にYSZとの導電率の比較を示す。

図-4.2.23 Ca₁₂Al₁₄O₃₃(C₁₂A₇)のイオン導電率¹³²⁾

(2) Max-Planck Inst. (ドイツ)

正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)の電氣的、熱力学的性質について、立方晶安定化ジルコニア(CSZ)との比較実験を行い、TZPが流動欠陥の濃度が低いにもかかわらず、予想より高いイオン伝導率を持つことを指摘している¹³³⁾。TZPのバルクと粒子境界における導電率は、図-4.2.24に示すようにアレニウスの法則に従う。また、酸素イオンに対する電荷担体であるバルクと電子の導電度をイオン分極法で測定している。図-4.2.25に見られるように、600°Cにおいて、n型からp型への変化が酸素分圧に依存して起こり、ホール濃度はCSZと比べ酸素電極側で高いことが分かった。さらに気体とTZPの境界での酸素交換速度を電流-電圧測定で調べると、電流は指数関数的に増加することが分かった。さらにその応答時間はバルク

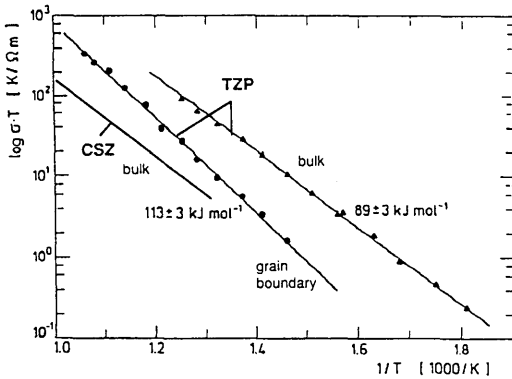


図-4.2.24 TZP内部と粒界の導電率¹³³⁾

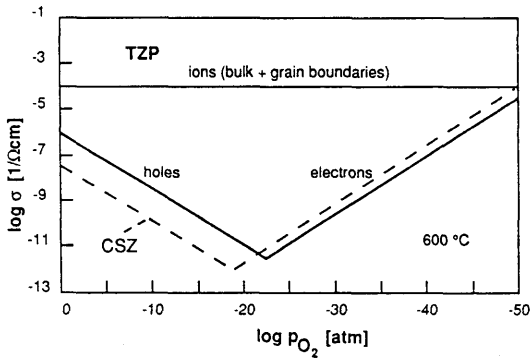


図-4.2.25 電子とホールの導電率(酸素分圧の影響)¹³³⁾

内の電解質の平衡に依存することを指摘している。

(3) 旧ソ連¹³⁴⁾

旧ソ連では円筒型とモノリシック型の研究を実施中である。要素に関する基礎研究では、電解質として10% mol YSZ 及び90% mol ZrO₂ + 4% mol Y₂O₃ + 6% mol Sc₂O₃の性能試験を行っている。電極材としては、Pt、Ni、Co、Sr_xLa_{1-x}MnO₃等を検討し、インターコネクタ材料として、添加剤を加えたランタンクロマイトを用いている。気密保持にはガラスシールを使用している。Coと白金電極を用いたセルに水素・空気を与えて1000°Cで9000時間の耐久試験を行った。

以上の基礎研究結果に基づき、1989年に1kWの円筒型モジュールを試作して、発電実験を行っている。構造や材料の詳細は示されていないが、直径10mm、長さ210mm、肉厚0.4mmの円筒を基本単位として、有効面積63cm²の1要素を構成している。縦筒型か横筒型か

は不明である。一要素の平均出力は12.5W (0.2W/cm²) と称している。16要素で1モジュールを構成し、6モジュールで有効面積6000cm²の発電装置に纏めたとしている。メタン燃料で発電実験を実施した結果、燃料利用率90%でエネルギー変換効率40%を得た模様である。

モノリシック型は肉厚0.65~0.70mm、有効面積25~30cm²のセルとガス流路からなるブロック構造と称している。Co合金燃料極、10%mol YSZ電解質、及びSr_xLa_{1-x}MnO₃空気極で構成されたブロック12枚を直列に重ねて1モジュールとし、3モジュールを用いて水素・空気で発電試験を行い、1000°Cで0.14W/cm²の出力密度と65%の変換効率を得ている。インターコネクタには白金又はランタンクロマイトを使用している。

貴金属を使用しない500Wのモノリシック型発電装置を試作して発電試験を試みている。この装置はメタン用蒸気改質器、空気用熱交換器、ガスバーナ等を一つのパッケージにまとめた構造である。

(4) その他の国々

オーストラリア¹³⁶⁾では、CSIRO (Commonwealth Science and Industrial Research Organization) がYSZ材料について基礎研究を実施中の段階で、SOFC発電施設の開発を行うまでには至っていない。CSIROの研究はYSZを造るときに原材料であるイットリウムと一緒に持ち込まれるSiO₂がYSZの粒界で不純物となって分離する問題を検討している。

ギリシャでは、SOFCが発電と燃料の改質を同時に行う特性を利用して、炭化水素系燃料の改質効果を調べている。燃料極側に銀又は白金触媒を使い、電解質としてYSZ又はβ-アルミナを用いる¹³⁷⁾。同様な手法でH₂SをSO₂に変換脱硫する方法の研究も実施している。更に、YSZ製の容器に燃料極として溶融鉄を入れ、微粉炭をガス化改質するユニークな研究も行っている。この場合の空気極はLa₂Sr_{1-x}MnO₃である¹³⁸⁾。

スペイン¹³⁹⁾⁻¹⁴²⁾では、ヴィドリオセラミックス研究所で、YSZの機械的強度向上の研究、YSZ及びYSZ-CeO₂にアルミナを添加した電解質の電気的特性試験、(La, Sr)(Mn, Cr)O₃系空気極材料の研究等を実施中である。イッテルビアで安定化したジルコニア電解質の研究では10⁻¹Scm⁻¹のイオン導電率を得ている。

ポルトガルでは、アヴィロ大学においてYSZとSrを添加したLaCoO₃の反応生成物について実験的研究

を実施している¹⁴³⁾。

ノルウェーでは、ノルウェー工大とノルウェー科学工業研究財団が共同で行っているSOFCの性能解析¹⁴⁴⁾、オスロ大学における $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の材質的安定性に対する反応経路並びに水蒸気、炭酸ガス、温度等の影響についての実験的研究¹⁴⁵⁾がある。

スイスでは、ABB がパイポーラ型のSOFCについて、燃料と空気の流れを並行、対向及び直流行としたときの性能解析を¹⁴⁶⁾、また、チューリッヒ工科大学が極微粒径粉末材料で造った3~20%molYSZのイオン導電率に関する実験的研究を実施している¹⁴⁷⁾。

イタリアでは、ジェノア大学におけるモノリシック型SOFCの動特性解析の試み¹⁴⁸⁾、パヴィア大学における $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ に関する実験等がある¹⁴⁹⁾。CNR ではSOFCのアノード反応に関して拡散並びに反応速度支配を考慮した数学モデルを案出し、燃料極の材料構造の適正化を行うことを試みる一方¹⁵⁰⁾、700-800°Cを作動温度とするBi-Mo系電解質の実験を行っている¹⁵¹⁾。ENIRICERCHEにおけるYSZのテープキャスト法の研究もある¹⁵²⁾。

英国における主だった研究については既述したが、そのほかに、英国国防省 (Ministry of Defense) ではSOFCの船用利用について検討している。この調査ではディーゼル燃料を改質してディーゼル機関とSOFCの燃料に用いる場合を考え、両者の出力当りの重量、容積、燃料消費率や得失について比較したもので、出力2000kW以下の補機発電を対象としている¹⁵³⁾。英国エネルギー省 (UKDOE) ではオンサイト発電を対象に、出力500kW 未満のコジェネ用SOFCの事前調査を開始した¹⁵⁴⁾。GEC ALSTHOM工学研究センターでは、CECのジュール計画に参加して、金属とジルコニア及びジルコニア同士のガラス・セラミック接着法の研究開発を行っている¹⁵⁵⁾。英国ガス社も独自で5cm角の直接内部改質型SOFCの開発を開始した。

5. まとめ

固体酸化物燃料電池の開発状況について、主として国内および海外の文献から、各機関の研究動向を調査するとともに、全体的な研究の流れについて技術開発の展望を行った。

今後の開発課題としては、下記のような事項に整理できよう。

(1) 電池構成材料の開発： 過電圧が低く、振動・衝撃等に対する機械的強度が高く、安価で加工性の良いセ

ル本体および中間接続子材料の開発、シール材の検討、各材料間の熱膨張特性の整合性の検討。

(2) 長時間使用に対する性能改善：材料成分の相互拡散、粒子の焼結性など、電解質及び電極界面における材質変化の基礎研究、防止対策の検討。

(3) 電池製造法の検討：低価格で量産可能なセル製造法の検討、単一セルの薄膜化、大型化の検討。

(4) 電池構造の検討： 小型大出力化、スタック・モジュール化等のセル本体形状の検討。

(5) 化石燃料の直接改質技術の改善。

(6) 運転・制御に関する検討：セルの通電効果など過渡応答特性を含め、冷態状態より定格負荷までの早期立ち上げ、負荷変動に対する追従性を向上させる電池材料、構造の検討、運転・制御法の検討。

(7) 利用形態の検討：トータルシステムのエネルギー変換効率を高めるための排熱利用法、二酸化炭素分離回収技術などの検討。

(8) 海洋雰囲気の影響の検討：船用を対象とする際の塩分の影響、対策の検討。

これらの課題の研究に当たっては、大学、企業、国立研究機関など、各機関が得意とする分野での研究協力が今後とも必要と思われる。

6. 謝 辞

本報告の内容に関連して、国内の大学、国立研究所、公共機関、企業等の多くの方々、見学の機会を与えていただくとともに、貴重な資料を提供いただいた。ご協力に感謝申し上げます。また本調査に当たり、当研究所海洋開発工学部の青木修一室長に協力いただいたことを付記し、謝意を表する。

参考文献

【国内の文献】

(共通資料)

- 1) 高橋武彦: 燃料電池, 共立出版, 初版(1984)
- 2) 燃料電池推進船に関する調査研究報告書, シップ・アンド・オーシャン財団, 平成3年版(1991)
- 3) 逢坂哲彌, ほか: 電気化学法基礎測定マニュアル, 講談社, 初版(1989)
- 4) 田川博章: 固体酸化物燃料電池, 日本機械学会誌, 94巻, 866号(1991), PP.81-85
- 5) 燃料電池の動向: 燃料協会誌, Vol.69, No.7(1990), PP.671-672

(電子技術総合研究所)

- 6)大野吉弘,ほか: 固体燃料電池の製作と動作特性に関する研究, 電気学会論文誌, 106巻, 8号(1986)
- 7)Nagata, S., et al.: Development of Solid Oxide Fuel Cell, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, Calif., (1988-10), PP.74-77
- 8)Ohno, Y., et al.: Study on the Relations between SOFC Characteristics and the Microstructural Properties of the Component Layers, Satellite Meeting of SSI-7 of Int. Symp. SOFCs, Nagoya, (1989-11), PP.1-8
- 9)大野吉弘: 固体電解質燃料電池の開発と評価, 新製品新材料を生むための溶射技術に関する講演会資料, 機能材料研究会, (1990-9)
- 10)Fukuda, R., et al.: Electrical and Mechanical Properties of Zirconia - Alumina Composite Electrolyte, Proc. 2nd Int. Symp. SOFCs, Athens, (1991-7), PP.193-200
- 11)Ohno, Y, et al.: Evaluation of Gas Permeabilities of Solid Oxide Fuel Cell Components, Proc. 2nd Int. Symp. SOFCs, Athens, (1991-7), PP.455 -462
- 12)Nagata, S. and Kasuga, Y.: Analysis of Gas Diffusion Effect on Current Distribution in Tubular SOFC, Proc. Int. Fuel Cell Conference, Makuhari, (1992-2), PP.345-348
- 13)塚本孝一, ほか8名: ETL レーザ溶射法による高温固体電解質型燃料電池製作技術の研究, 電機学会全国大会講演集, (1990), PP.12/174-177
(化学技術研究所)
- 14)Yokokawa, H., et al.: Stability and Reaction of Perovskite Materials in SOFCs, Proc. of SOFC -Nagoya, (1989-11), PP.118-134
- 15)Yokokawa, H., et al.: Chemical Stability of Interface between Air Electrode and Electrolyte in SOFC, Fuel Cell Seminar, (1990), PP.156-159
- 16)Momma, A., et al.: Behavior of Non-Porous Perovskite Oxide Electrode as SOFC Cathode, PP.381 -384
(富士電機)
- 17)Koseki, K., et al.: Solid Oxide Fuel Cell Development at Fuji Electric, 1990 Fuel Cell Seminar, PP.107-110

- 18)Shundo, H., et al.: Substrate Type Planar SOFC Technology, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP. 119-126
- 19)Iwata, T.: Development of a Planar Type SOFC with a Ceramic Separator and its Module Concept, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP.289-292
(三洋電機)
- 20)Murakami, S., et al.: A Study on Composite Anode of Solid Oxide Fuel Cell, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989), PP.187-190
- 21)Murakami, S., et al.: Development of a Planar Solid Oxide Fuel Cell, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP.105-112
- 22)Murakami, S., et al.: Development of a Planar Solid Oxide Fuel Cell at Sanyo, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP.301-304
(藤倉電線)
- 23)Okiai, R., et al.: Application of Plasma Spray Process For Porous Electrodes, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989), PP.191-196
- 24)Kaji, I., et al.: The Fabrication Study on Tubular Type SOFC Applied with Plasma Splay Coating, Proc. 2nd. Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP.221-228
- 25)Nagata, M., et al.: Study on Tubular Type of Solid Oxide Fuel Cell, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP.305-308
(村田製作所)
- 26)Takagi, H., et al.: Fabrication and Performance of Monolithic Solid Fuel Cell, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.99-103
- 27)Shiratori, A., et al.: Development of Cofired Type Planar SOFC, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP.297-300
(日本鋼管)
- 28)Nakagawa, H., et al.: Characteristics of Electrolyte Prepared by CO₂ Laser PVD and Its Performance, Proc. of SOFC -Nagoya, (1989), PP. 207- 211.

- 29) Tsuneizumi, H., et al.: Development of SOFC with Metallic Separator, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP.293-296
(電力中央研究所)
- 30) Mori, M., et al.: Cell Performance for SOFC, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.821-829
- 31) 森昌史, ほか: 固体電解質型燃料電池の基礎研究, 電力中央研究所報告, W90049, (1991-6), PP.1-28
(船舶技術研究所)
- 32) 野村雅宣, ほか5名: ガスタービン・高温燃料電池複合サイクル機関の性能解析(続報), 第18回ガスタービン定期講演会論文集, (1990-6), PP.75-80
- 33) 野村雅宣, ほか: 固体酸化物燃料電池に関する研究(第2報), 第59回船舶技研発表会講演集, (1992-5), PP.1-4
- 34) 波江貞弘, ほか4名: CO₂分離を目的とする固体酸化物燃料電池複合サイクルの研究, 第3回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集, No.920-93, 日本機械学会, (1992-11), PP.
(三菱重工業・東京電力共同)
- 35) Umemura, F., et al.: Development of Solid Oxide Fuel Cell, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989-11), PP.25-32
- 36) Umemura, F., et al.: Research and Development of SOFC, Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.127-130
- 37) Gengo, T., et al.: Research and Development of Solid Oxide Fuel Cell, Proc. 2nd. Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP.35-42
- 38) Umemura, F., et al.: Basic Research on SOFC by Impedance Method, Proc. 2nd. Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP.153-158
- 39) Iwanaga, A., et al.: Operation Test of SOFC 1kW Module, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP. 321-324
- 40) 皆沢勝司, ほか: 固体電解質型燃料電池の開発, 三菱重工技報, Vol.28, No.1(1991), PP.41-48
- 41) Umemura, F., et al.: Output Characteristics and Durability of Planar Type SOFC, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP.369-372
(三菱重工業・中部電力共同)
- 42) Inoue, T., et al.: Development of MOLB Type SOFC, Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP. 520-523
- 43) 村上信明, ほか: 固体電解質型燃料電池の開発状況, 三菱重工技報, Vol.29, No.3(1992-5), PP.182-187
(三菱重工業・名古屋大学共同)
- 44) Miyamoto, H.: Gas Diffusion in SOFC Elements, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989), PP. 243-252
(三菱電機)
- 45) Marumoto, K., et al.: Application of Permeability Measurement to Characterization of SOFC Materials, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989-11), PP.253-256
(東京ガス)
- 46) Yasuda, I.: Electrical Conductivity and Oxygen Chemical Diffusion Coefficient of Calcium-Doped Lanthanum Chromites, Proc. 2nd Int. Symp. SOFC, Athens, (1991-7), PP.645-652
- 47) Yasuda, I., et al.: Research and Development of Planar Solid Oxide Fuel Cells at Tokyo Gas, Proc. Int. Fuel Cell Conf., Makuhari, (1992-2), PP.357-360
(大阪ガス)
- 48) Ipponmatsu, M.: New Process Design for a Solid Oxide Fuel Cell Power Plant", 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990-11), PP.168-170
- 49) Otoshi, S., et al.: Changes in the Phases and Electrical Conduction Properties of (La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MoO_{3-δ}, J. of Electrochemical Society, Vol. 138, No.5(1990), PP.1519-1523
- 50) Sasaki, H., et al.: High-Power-Density-Solid-Oxide-Electrolyte Fuel Cells, J. of Electrochemical Society, Vol.139, No.1(1992), L12-L13
- 51) Sasaki, H., et al.: Preparation and Analysis of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Film by CVD-EVD Method, DENKI KAGAKU, Vol.60, No.3(1992), PP.240-241
- 52) Suzuki, M., et al.: Development of Ru/ZrO₂ SOFC Anode, Proc. 2nd Int. Symp. on

- SOFC, Athens, (1991-7), PP.585-591
- 53) Otoshi, S., et al.: La(Ca)CrOx Thin Film Interconnector Production on Porous LaMnOx, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP. 655-661
- 54) 平野 光, ほか: 内部改質型固体電解質燃料電池単セル性能評価に関する数値計算, DENKI KAGAKU, 58巻, 9号(1990), PP.842-847
- 55) Ipponmatsu, M., et al.: Current Status of SOFC Development of Osaka Gas, Proc. IFCC, Makuhari, (1992), PP.349-352
- 56) 一本松正道: 燃料電池開発におけるスチームリフォーミング技術, 第17回SOFC研究会資料, (1992-3)
(東燃)
- 57) Ishizaki, F., et al.: FSZ Electrolyte with Alumina Additions, Proc. Int. Sympo. on SOFC, Nagoya, (1989-11), PP.172-176
- 58) 保科孝幸, ほか: 東燃における平板型SOFCの研究開発, 第10回SOFC研究会資料, (1990-7)
- 59) Hoshina, T., et al.: TONEN Test of Planar SOFC, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990-11), PP.516-519
- 60) Sakurada, S. and Yoshida, T.: Results of Solid Oxide Fuel Cell at TONEN, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.45-54
(三井造船)
- 61) 下津正輝, 三井造船におけるSOFCの研究開発の現況, 第19回SOFC研究会資料, (1992-9)
(横浜国立大学)
- 62) Mizusaki, J. & Tagawa, H.: SOFC Oxygen Electrodes, Materials & Reaction, Proc. SOFC-Nagoya, (1989-11), PP.107-117
(都立大学)
- 63) Yamashita, K., et al.: Potential of Proton Conductive Ceramics of Apatite Solid Solutions as High-Temperature-Hydrogen Fuel Cells, Proc. Int. on SOFC, Nagoya, vol.13-14, (1989), PP.276-286
(三重大学)
- 64) Yamamoto, O., et al.: Reactivity of Ytria Stabilized Zirconia with $(La_{1-x}A_x)_{1-y}MnO_{3+z}$ (A=Ca, Sr), Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989-11), PP.148-161
- 65) Yamamoto, O., et al.: Electrical & Mechanical Properties of Zirconia-Alumina Composite Electrolyte, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.437-444
- 66) Yamamoto, O., et al.: Zirconia Based Solid Ion Conductors, Proc. Int. Fuel Cell Conf., Makuhari, (1992-2), PP.385-388
(名古屋大学)
- 67) Iwahara, H.: Perovskite-Type Oxide as a Solid Electrolyte for SOFC, Proc. of SOFC-NAGOYA, (1989), PP.147-152
- 68) Iwahara, H.: SOFC Using Perovskite-Type Oxide $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$ as a Solid Electrolyte, 2nd Int. Sympo on SOFC, Athens, (1991), PP.229-235
(東京大学)
- 69) 藤原佳子, 安井至: ペロブスカイト型複合酸化物の生成判定エキスパートシステム, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98巻, 8号(1990), PP.817-823
(九州大学)
- 70) Arai, H.: Solid Oxide Fuel Cells with Stabilized Zirconia Thick Film Fabricated by Various Techniques, Proc. of SOFC-NAGOYA, (1989), PP.12-24
- 71) Eguchi, K. & Arai, H.: Preparation of Porous Electrodes and Stabilized Zirconia Thick Films for Solid Oxide Fuel Cells, Proc. of SOFC-NAGOYA, (1989), PP.177-186
- 72) 武部博倫, ほか, スリップキャスト法による固体電解質型燃料電池用イットリア安定化ジルコニア(YSZ)膜の製法, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98巻, 2号(1990), PP.136-143
- 73) Eguchi, K., et al.: A Study on Anode and Interconnector Materials for Solid Oxide Fuel Cells, 2nd Int. Sympo. on SOFC, Athens, (1991), PP.603-610
- 74) Eguchi, K., et al.: The Activation and Transfer of Oxygen at Electrolyte/Cathode Interface for SOFCs, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP.697-704
- 75) Aizawa, M., et al.: Study on Air Electrode

- Made of La - Based Materials, Proc. of 2nd Int. Symp. on SOFC, Athenes, (1991-7), PP.803-811
(東京工業大学)
- 76) Nakagawa, N., et al.: A Thin - Film YSZ Fuel Cell Set on a Porous Alumina Substrate by RF - Sputtering Technique, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989), PP.58-66
- 77) Yamazaki, Y., et al.: Preparation of Ultra - Thin Solid Oxide Fuel Cell Using Nickel Foil Substrates, Proc. 2nd. Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP.175-182
(京都大学)
- 78) Ogumi, Z., et al.: Plasma Electrolytic Deposition for the Preparation of Thin Stabilized Zirconia Films, Proc. of SOFC - Nagoya, (1989), PP.203-206
(東京大学)
- 79) 竹内順, ほか, 高周波プラズマトーチを用いた新溶射法開発, 日本金属学会誌, 52巻, 7号(1988), PP. 711- 718
- 80) Hamatani, H.: Development of Consistent Fabrication Process of SOFC by Using Hybrid Plasma Spraying, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989-11), PP.197-202
- 81) Yoshida, T., et al.: Development of An Integrated Fabrication Process for SOFC by Using Novel Plasma Spraying, C01-17, Energy Conversion and Utilization with High Efficiency, Subarea C, Science and Technology for Energy Conversion, (1990-12), PP.99-104
- 【海外の文献】
(Westinghouse社)
- 82) Bockris, J.O'M. and Srinivasan, S.: Fuel Cells :Their Electrochemistry, McGraw - Hill Book Co., (1969)
- 83) Dollard, W.J.: The Westinghouse Solid Oxide Fuel Cell Program - A 1989 Progress Report, Proc. Int. Symp. on SOFC, Nagoya, (1989-11), PP.1-11
- 84) Veyo, S.E.: SOFC Field Experiments, A Learning Experience, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1988-10), PP.13-17
- 85) Harada, M. and Mori, Y.: Osaka Gas Test of 3kW SOFC Generator System, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1988-10), PP.18-21
- 86) Trimble, T. and Ray, E.R.: A Solid Oxide Fuel Cell/Module for Utilization of Pipeline Natural Gas, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1988-10), PP.22-24
- 87) Yamamoto, Y., et al.: Tokyo Gas Tests of 3 kW Generation System, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1988-10), PP.25-28
- 88) 東京ガス: SOFC資料
- 89) Tokyo Gas Report: No.23, (1990-3), P.12
- 90) Ray, E.R.: SOFC Technology Status at Westinghouse, 1990 Fuel Cell Seminar, Phenix, (1990-11), PP.506-511
- 91) Singhal, S.C.: Solid Oxide Fuel Cell Development at Westinghouse, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.25-33
- 92) Dollard, W.J.: The Westinghouse Electric Corporation SOFC Program - A 1992 Progress Report, Proc. Int. Fuel Cell Conf., Makuhari, (1992-2), PP.313-316
- 93) Shinozaki, K.: Development of a 25kW SOFC Cogeneration System Unit, 1990 Fuel Cell Seminar, Phenix, (1990-11), PP.205-208
- 94) Shinozaki, K. and Satomi, T.: Development of 25kW Class SOFC Cogeneration System Unit, Proc. Int. Fuel Cell Conf., Makuhari, (1992-2), PP. 317-320
- 95) Parker, W.G., et al.: All Electric and Cogeneration Applications for SOFC Systems, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1988-10), PP.248-253
- 96) Brown, J.T.: High Temperature Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), Energy, vol.11, No.1-2, (1986), PP.209-229
- 97) Fuel Cells A Handbook: U.S.DOE, DOE/METC-88/6096(DE88010252), May, (1988)
- 98) 昭和62年度次世代高効率発電システムの石炭ガス利用調査研究成果報告書—固体電解質型燃料電池分科会, (社) 日本産業機械工業会, 昭63-3, (1988)
- 99) 25kW級固体電解質型燃料電池試験ユニットシス

- テム , 第18回SOFC研究会資料, (1992-5)
(Argonne国立研究所)
- 100) McPheeters, C.C., et al.: Argonne Monolithic SOFC Fabrication, Fuel Cell Seminar, (1988), PP.29-32
- 101) Singh, J.P., et al.: Improved Fracture Toughness of ZrO_2 Electrolyte for SOFC, Prep. 1988 Fuel Cell Seminar, (1988), PP.145-148
- 102) Daniels, E.J., et al.: Comparative Analysis of Fuel Processing Alternatives for Coal-based High-temperature Fuel Cell, Fuel Cell Seminar, (1988), PP.41-46
(Allied-Signal Aerospace社)
- 103) Minh, N.Q.: Monolithic SOFC Technology Development at Allied-Signal, Proc. of SOFC-Nagaya, (1989), PP.67-75
- 104) Minh, N.Q., et al.: Monolithic SOFC Technological Status, 1990 Fuel Cell Seminar, (1990), PP.524-526
(Cleveland大学)
- 105) Maloney, T.M. and Coulman, G.A.: Performance Predictions for Monolithic Solid Oxide Electrolyzer Arrays, Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.239-243
- 106) Lu, Cheng-Yi and Maloney, T.M.: Mathematical Modeling of SOFCs, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1990-10), PP.78-83
(Ztek社)
- 107) Hsu, M.: Planar SOFC Technology, 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, PP.33-36
- 108) Hsu, M.: Efficiency Doubling Using Solid Oxide Fuel Cell/Steam Power Plant Integration, Proc. of SOFC-NAGOYA, (1989), PP.76-82
- 109) Hsu, M., Tai, H.: Planar Solid Fuel Cell Technology Development, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, PP.115-118
(Ceramatec社)
- 110) Khandkar, A.: 第16回SOFC研究会資料, (1992-2)
- 111) Milliken, C., et al.: Thermochemical Considerations and Performance of SOFC, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.218-221
- 112) Liu, Meilin, et al.: Planar Solid-Oxide Fuel Cell Design, Characterization and Investigation, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990-11), PP.527-531
(Eltron R.I., Gas R.I.)
- 113) Sammells, A.F., et al.: Perovskite Solid Electrolytes for Intermediate Temperature SOFCs, Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.119-122
(Siemens社)
- 114) Ivers-Tiffée, E., Wersing, W., Shiesl, M., Reichelt, B.: Multilayer Electrodes for Planar SOFC, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.137-140
- 115) Ivers-Tiffée, E.: 第16回SOFC研究会資料, (1992-2)
- 116) Wersing, W., Ivers-Tiffée, E., Shiesl, M., Greiner, H.: New Planar SOFC with Metallic Bipolar Plate, Proc. of SOFC-Nagoya, (1989-11), PP.33-42
- 117) Drenckhahn, W., Schramm, W.: High-Temperature FC Power System Studies for Small and Medium Sized Power Plants, Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.495-498
(ABB社)
- 118) Singer, R.F., et al.: SOFC: CFP Design and Cell Performance, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.111-114
(Dornier社)
- 119) Donitz, W., et al.: Status of SOFC Development at Dornier, Proc. of 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.75-84
- 120) Erdle, E., et al.: Modeling of Planar SOFC Stacks, Proc. of 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.265-272
(ECN)
- 121) Huijismans, J.P.P., et al.: Planar SOFC Development at the Netherlands Energy Research Foundation ECN, SOFC Seminar, (1990), PP.512-514
- 122) Huijismans, J.P.P.: 第16回SOFC研究会資料, (1992-2)

- 123) Huijsmans, J.P.P., et al.: Fabrications and Testing of Planar SOFC at ECN, Proc. IFCC., Makuhari, (1992), PP.353-356
(Delft大学)
- 124) Vischjager, D.J., et al.: ECVD of SOFC Components, Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1988), PP.157-159
- 125) Vischjager, D.J., et al.: Novel Cathode Materials for SOFC, Fuel Cell Seminar, Long Beach, (1988), PP.183-187
(Imperial大学)
- 126) Steele, B.H.C., et al.: Direct Electrochemical Oxidation of Methane in Ceramic Electrochemical Reactors, 1988 Fuel Cell Seminar, (1988-10), PP.179-182
- 127) Steele, B.H.C.: Properties and Performance of Materials Incorporated in SOFC Systems, Proc. of SOFC-Nagoya, (1989-11), PP.135-147
- 128) Steele, B.H.C., et al.: Optimisation of Planar Configuration SOFC Structural Components, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), P.123
(ICI)
- 129) Kendal, K.: Improved Ceramics - The Key to Economic Fuel Cells, Fuel Cell Seminar, Phoenix, (1990), PP.145-147
(RISO国立研究所)
- 130) Mogensen, M., et al.: On the Prospects of Operating an SOFC Dry Natural Gas, 1990 SOFC Seminar, Phoenix, PP.195-198
- 131) Mogensen, M.: Properties of CeO₂ Based SOFC Anode Materials, 2nd Int. Symp. on SOFC, (1991), Athens, PP.577-584
(Aberdeen大学)
- 132) Irvine, J.T.S., et al.: Ca₂Al₁₄O₃₃: Alternative Oxide Ion Conductor, Proc. of SOFC-NAGOYA, (1989), PP.266-275
(Max-Planck Inst.)
- 133) Weppner, W.: Tetragonal Zirconia for SOFC, Proc. Int. Symp. on SOFCs, Nagoya, (1989-11), PP.83-89
(旧ソ連)
- 134) Demin, A.K., et al.: Research and Development on SOFC in the USSR, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.75-84
(その他の国々)
- 135) Selman, J.R.: Modeling and Design in SOFC Scale-up, Proc. of Int. Symp. on SOFC-Nagoya, (1989), PP.212-232
(オーストラリア)
- 136) Badwal, S.P.S., et al.: Modification of Cell Characteristics by Segregated Impurities, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP. 445-454
(ギリシャ)
- 137) Bebelis, S., et al.: The Use of SOFC as Chemical Reactor; Non-Faradic Catalysis, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.353-360
- 138) Yentekakis, I.V., et al.: Chemical Cogeneration, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.361-367
(スペイン)
- 139) Duran, P.: Improvement of the Mechanical Properties of YSZ Electrolyte, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.401-407
- 140) Hernandez, M. T.: Effect of Al₂O₃ Additions on the Electrical Properties of ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ Electrolytes, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.421-428
- 141) Palma, J.: Perovskite-Type (La,Sr)(Mn,Cr)O₃ Compounds as Candidates for SOFC Cathodes, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.537-544
- 142) Gonzalez, M.: Study of the Electrical Properties of Ytterbia-Doped Zirconia, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.729-736
(ポルトガル)
- 143) Labrincha, J.a., et al.: Reaction Between Cobaltate Cathodes and YSZ, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.689-696
(ノルウェー)

- 144) Solheim, A., et al.: The Relationship Between Electrical Energy Output and Energy Efficiency in Plug Flow SOFCs, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.297-304
- 145) Bergsmark, E., et al.: On the Stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.473-478
(スイス)
- 146) Ferguson, J.R.: Analysis of Temperature and Current Distributions in Planar SOFC Designs, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP. 305-312
- 147) Orliukas, A., et al.: Ionic Conductivity of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Prepared from Ultrafine Coprecipitated Powders, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.377-385
(イタリア)
- 148) Arato, E. and Costa, P.: An approach to Dynamic Simulation of SOFCs, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.273-280
- 149) Ciodelli, G., et al.: Electrical Properties of $\text{ZrO}_2\text{:CeO}_2$ System, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.417-420
- 150) Maggio, G., et al.: Morphological Optimization of a SOFC Anode Based on Theoretical Considerations: a Preliminary Approach, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.611-620
- 151) Antonucci, V., et al.: Preliminary Result on the Bi - Mo System as High Conductivity Solid Electrolyte, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.769-776
- 152) Tintinelli, A., et al.: Casting and Characterization of Thin Y - TSZ Sheets, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.747-753
- 153) Adams, V. A.: SOFCs for Marine Applications, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.247-254
- 154) Fry, W. S.: A Comparative Review of Conventional and SOFC Cogeneration Systems, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.255-263
- 155) Phillips, S.V.: Bonding Technology in Fabrication of Zirconia Based SOFCs, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991-7), PP.737-745
(一般資料)
- 156) 水崎純一郎: 固体電解質電池の表面及び界面過程表面, Vol.27, No.12(1989), PP.977-988
- 157) 高橋武彦, ほか: 固体電解質燃料電池用酸素電極特性におよぼす通電処理の影響, 電気化学及び応用物理化学, Vol.38, No.4(1970-4), PP.288-293
- 158) 森本清孝, ほか: 通電処理によるSOFC燃料極の特性改善, 電気化学秋期大会前刷, (1992-10)
- 159) Myles, K.M., Developmental Status and System Studies of the Monolithic Solid Oxide Fuel Cell, 2nd Int. Symp. on SOFC, Athens, (1991), PP.85-92