

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を混入した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、空気量論比	
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-

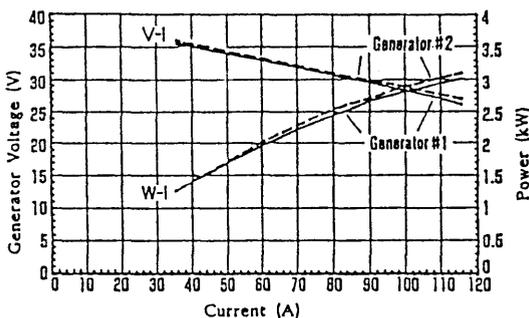


図-4.2.4 3kW機のV-I, W-I特性(大阪ガス) ⁸⁵⁾

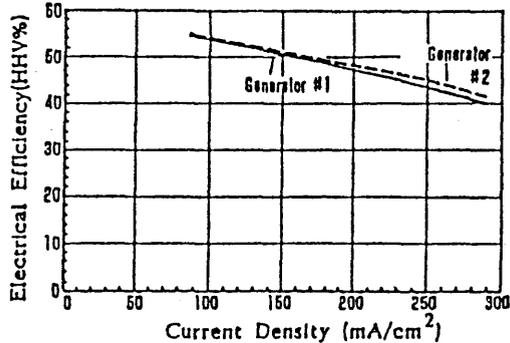


図-4.2.5 3kW機の発電効率 (大阪ガス) ⁸⁵⁾

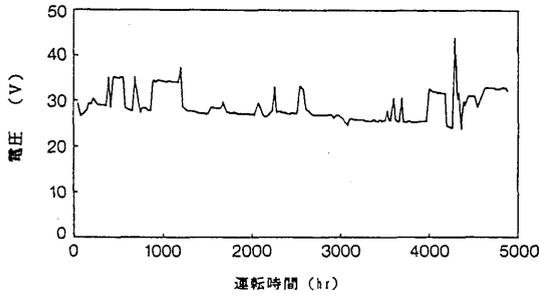


図-4.2.6 電圧の経時変化 (東京ガス) ⁸⁸⁾

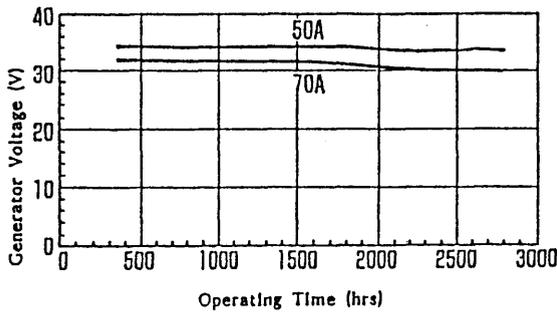


図-4.2.7 電圧の経時変化 (大阪ガス) ⁶⁵⁾

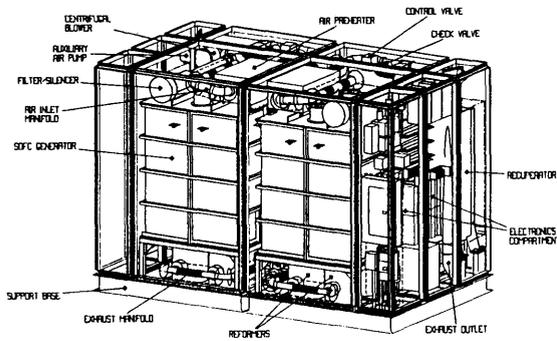


図-4.2.8 WH社25kW級SOFC発電システム外観図⁹⁹⁾

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

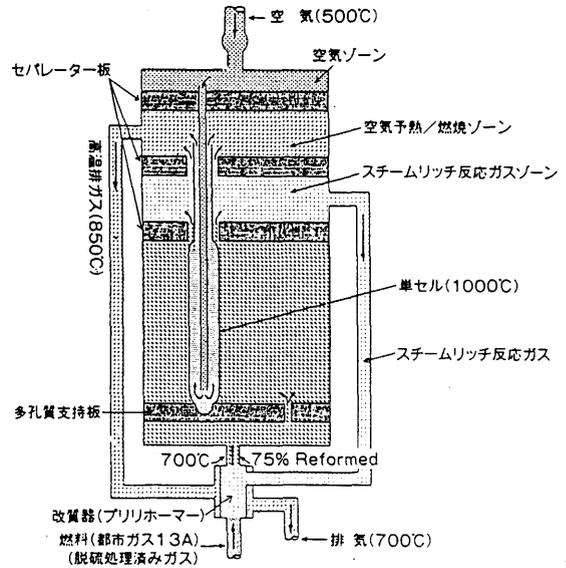


図-4.2.9 WH社SOFC発電ユニット内部構造図⁹⁹⁾

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

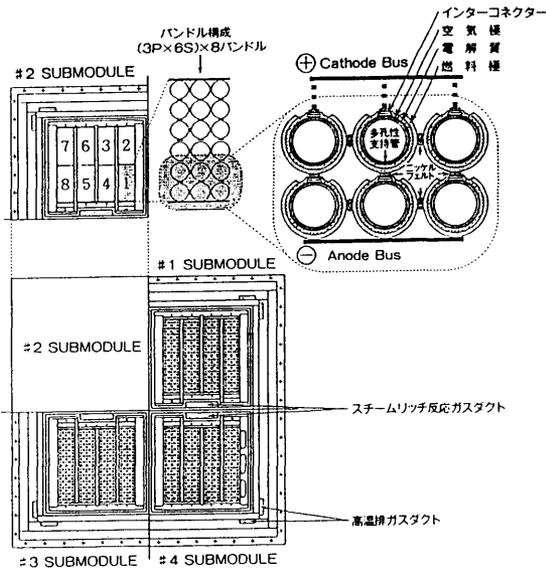


図-4.2.10 WH社SOFCマルチkWモジュール断面図⁹⁹⁾

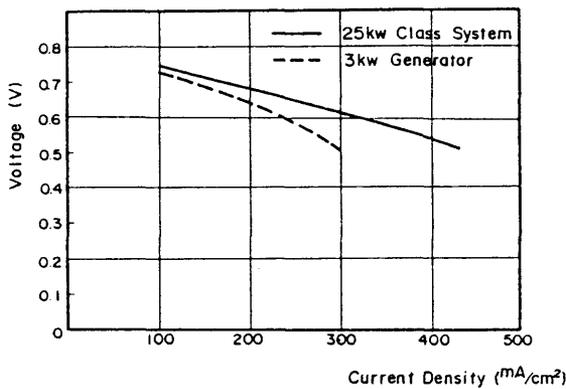


図-4.2.11 円筒縦縞型セルの性能向上⁹⁴⁾

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 高圧型の 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たりの質量が小さく、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

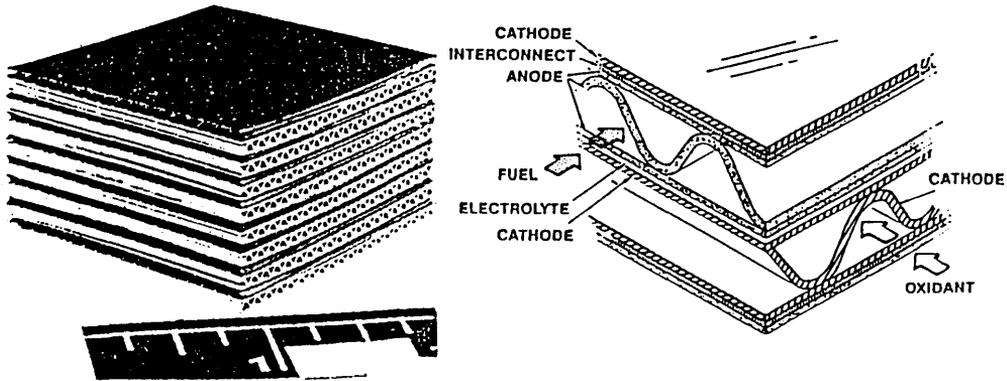


図-4.2.12 直行流モノリシック型 (Allied-Signal)¹⁰³⁾

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⁾。

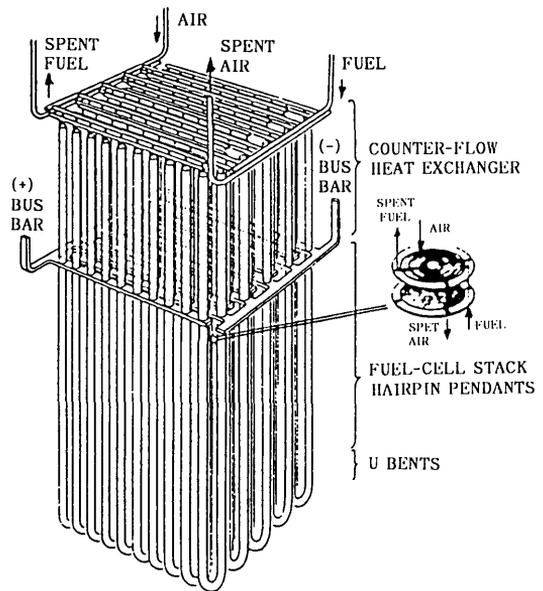


図-4.2.13 Ztek社製SOFCモジュールの外観¹⁰⁸⁾

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

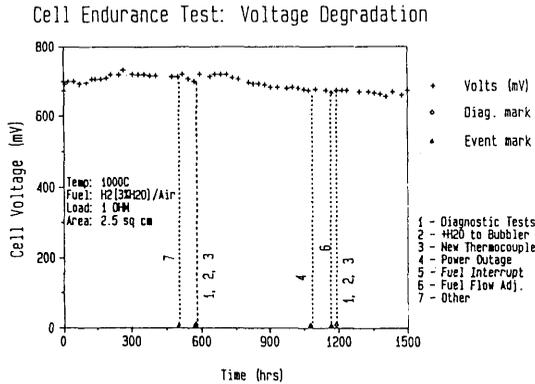


図-4.2.14 Ceramatec社のセル寿命試験結果¹¹⁰⁾

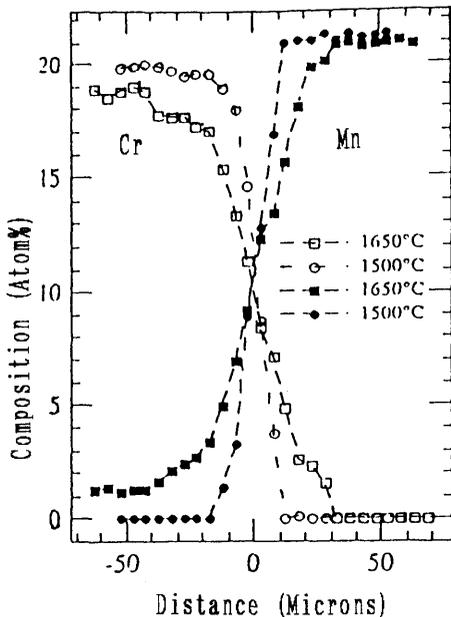


図-4.2.15 界面でのCr, Mnの相互拡散¹¹¹⁾

Diffusion of La and Mn into ZrO_2

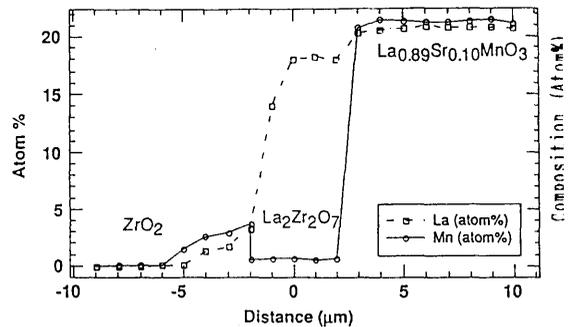


図-4.2.16 界面でのLa, Mnの拡散¹¹¹⁾

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、ランタンマンガンナイトに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)、

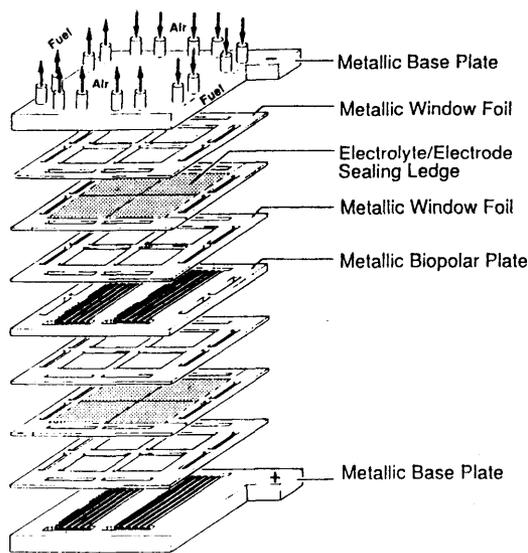


図-4.2.17 Siemens社のシステム概念図¹¹⁴⁾

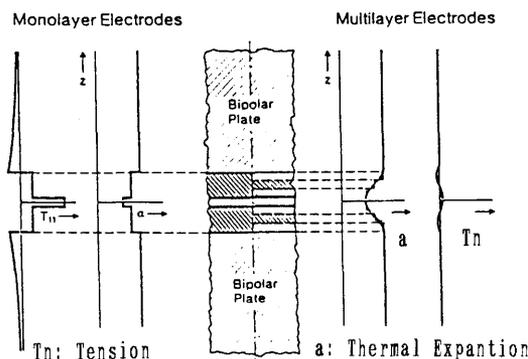
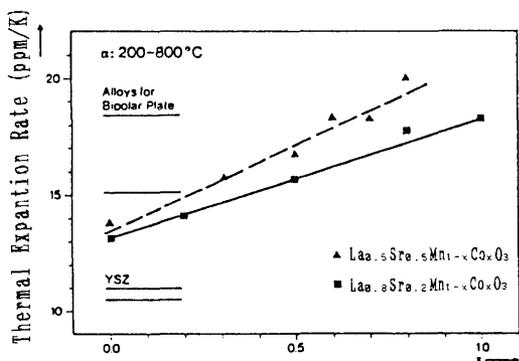
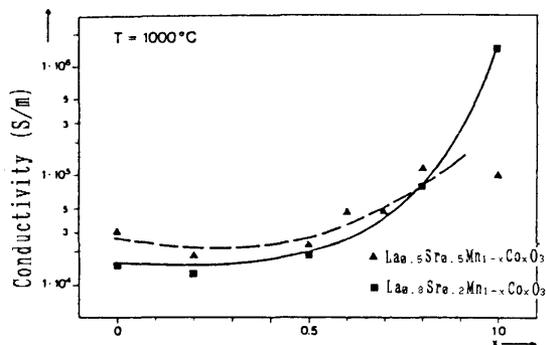


図-4.2.18 傾斜機能による熱膨張のマッチング¹¹⁶⁾



(a)熱膨張係数



(b)電子導電率¹¹⁶⁾

図-4.2.19 ランタンマンガンナイトの特性

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。

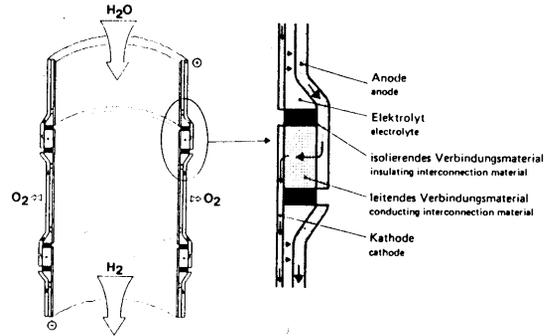


図-4.2.20 Dornier社の円筒横縞型SOFC断面図¹¹⁹⁾

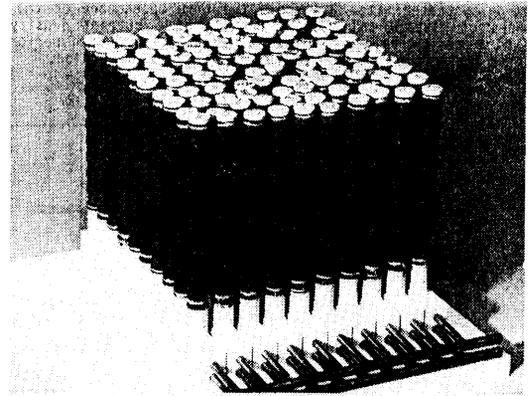


図-4.2.21 Dornier社の2kW SOFCモジュール¹¹⁹⁾

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 LaCrO_3 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、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ や、セラミック超電導体である $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 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。

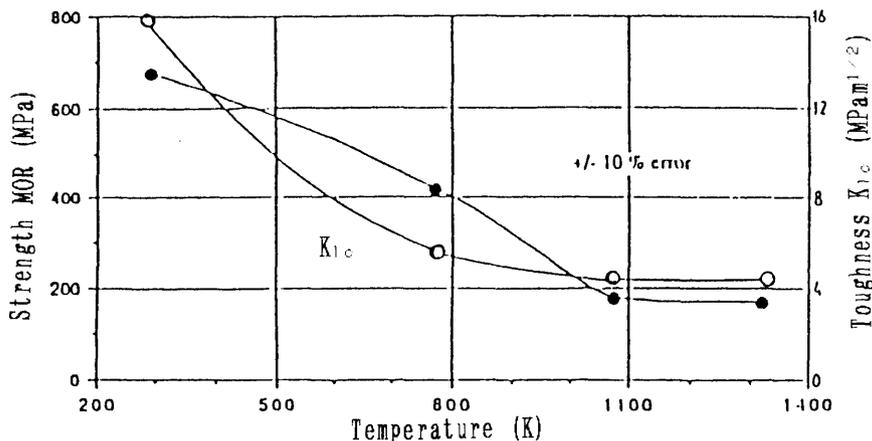
図-4.2.22 2%CeO₂, 3%Y₂O₃ジルコニアの高温強度¹²⁷⁾

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 _{1C}	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)

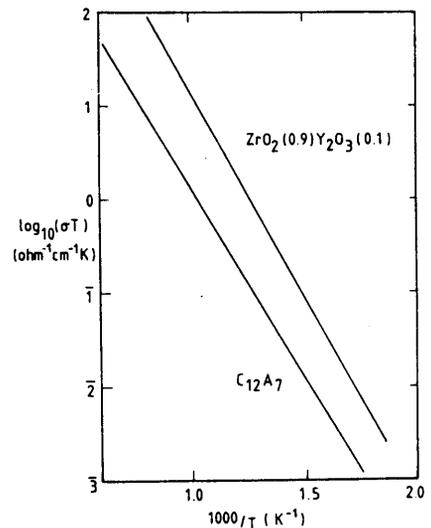
現在主流となっているセル材に代わる材料を開発研究しているところにデンマークのRiso国立研、英国のAberdeen大がある。

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

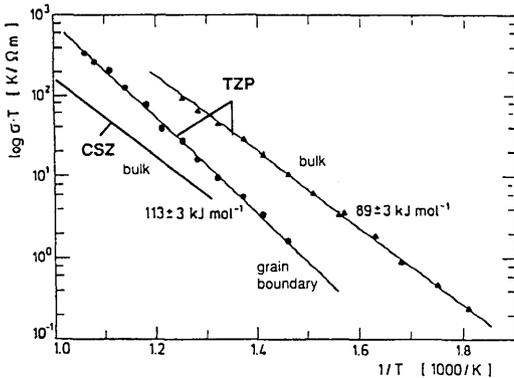


図-4.2.24 TZP内部と粒界の導電率¹³³⁾

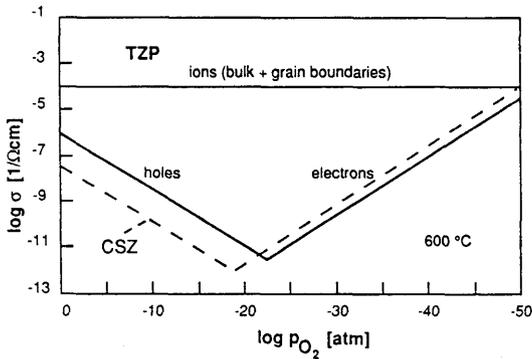


図-4.2.25 電子とホールの導電率(酸素分圧の影響)¹³³⁾

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 Ytria-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