固体電解質燃料電池 ——基礎と材料技術——

解説

水崎純一郎 (横浜国立大学 環境科学研究センター)

この2年ほどの間に固体電解質形燃料電池(固体酸化物形燃料電池ともいう: Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)が急激に注目されるようになり、例えば昨年11月に名古屋で開催された国際シンポジウム⁽¹⁾では、国内外からの約30件の発表に対して約200名の参加者があるというような盛況であった。この国際シンポジウムを始めとして、最近のSOFC関連の学会などでは、参加者の主体が電力、ガス、重電、重工業などのエネルギー関連企業と、金属、化学、セラミックスなどの材料メーカーの研究・開発部門の方であることも特徴である。

燃料電池は化石燃料を高効率で電力に変換する新技術として注目されているが、特にSOFCは800~1,000°Cの高温で作動するため、電池自体の効率が高いだけでなく、その高温排熱を利用して汽力発電などを行うことが考えられ、化石燃料の高効率利用に優れていることが特徴である。

SOFC開発が最近急速に盛んになった理由を簡単にまとめてみると、

- (1) 二酸化炭素の温室効果による地球の温暖化や酸性雨による森林破壊など、化石燃料の大量使用に由来する地球環境のひずみが深刻化していること。
- (2) 原子力発電の伸びが順調でないこと。
- (3) 太陽、自然エネルギーなどの代替エネルギー源の利用技術の開発が遅れ、またこれらのエネルギー源は気象条件などに大きく左右されて安定性に欠けるうえ、広い地域に低密度で分散して供給されるので基幹的電力系統の中心に据えることが困難なこと。

などが背景として挙げられる。そして、

- (4) 1982年に、アメリカ Westinghouse 社が新形のSOFCを発表し⁽²⁾、その3kW出力の試験機

について東京ガスと大阪ガスが実際に4,000時間にわたる試験運転(実際に行われたのは1987~1988年)を進めるに至ったこと⁽³⁾。

が1986年後半ごろから顕在化し始めた現在のSOFC研究熱のトリガになったようである。

SOFCについての解説は既にかかなり書かれており、最近では開発と基礎研究の両面で若手第一人者の一人 Minh 博士⁽⁴⁾による解説などがある。本稿では、それらと部分的に重複するところもあるが、SOFCとはどのようなものであるか、その開発を進めるに当たってはどのような基礎研究が要求されているか、などについて主に材料科学の視点から整理してみよう。

(a) 一次電池
反応物質が消費されると寿命が終る。

(b) 二次電池
放電によって放電された反応物質が充電によって回復する。

(c) 燃料電池
反応物質を連続的に外部から供給し、生成物が連続的に系外に除去される。

図1 燃料電池と一次、二次電池⁽⁵⁾

Solid Oxid Fuel Cells — Fundamentals and Materials. By Junichiro Mizusaki (Yokohama National University).

キーワード: 固体電解質燃料電池, 電極材料, エネルギー変換

図2 燃料電池発電システムの構成例⁽⁵⁾

1. 固体電解質燃料電池 SOFC とは

1.1 燃料電池の基本的な構成と原理

燃料電池は化学反応によって放出されるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する化学電池の一つである。化学電池には燃料電池の他、乾電池などの一次電池、鉛蓄電池などの二次電池がある。

燃料電池と一次電池、二次電池の作動機構を比較して図1に示す⁽⁶⁾。これらの化学電池は正極の酸化性物質 Ox と負極の還元性物質 Red が反応して生成物 Prod になるときのギブス自由エネルギー変化 ΔG を電気エネルギーに変換する。反応物質が直接反応すると、放出されるエネルギーはすべて熱になってしまう。それを正極と負極から別々に供給し、電子 e を流す外部回路で両極を結ぶと、正極で

負極で

という反応が起こり、外部回路を電子が流れるときに仕事をさせることができる。この電池反応を起こさせる駆動力が電池の理論起電力 E_{th} であり、ネルンストの式

$$E_{th} = -\Delta G/nF \quad \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。 F はファラデー定数である。

一次電池は電池内に蓄えられた反応物質をすべて使い終わると電池寿命が終わる。二次電池は一般に蓄電池と呼ばれるもので、生成物を外部から電流を流して電気分解することにより、反応物質を電池内に再生できる。これらの電池は反応物質を電池内に蓄えているため、持ち運びの可能な独立電源になっている。それに対して、燃料電池は電池本体に反応物質を蓄えておらず、外部から還元性物質(燃料)と酸化剤(酸素、空気など)が供給されたとき、その酸化還元反応によって電力が作られる。そのため、図2⁽⁵⁾に示すように燃料電池を作動する際は、外部から燃料と酸化剤を供給し、反応生成物を除去するための付帯設備が必ず必要になる。燃料電池は、通常の電池の概念よりも発電機、あるいは化学反応器の概念に近い。

表1 様々な燃料電池反応物質の組合せ⁽⁵⁾

燃料(還元剤)	酸化剤	用途	その他
液体水素	液体酸素	宇宙用	コスト度外視で開発(a)
改質水素	空気	民生用	化石燃料利用、コストが問題(b)
一酸化炭素	空気	民生用	石炭利用(c)
ヒドラジン	酸素	軍用	ヒドラジンの毒性、価格(a)
ヒドラジン	過酸化水素	軍用	// (c)
メタノール	空気	小規模発電	メタノールの低反応性に問題(b)
ホルマリン	空気	小規模発電	メタノールより反応性大(c)
水素	塩素	特殊	ソーダ電解のエネルギー回収(d)
亜鉛	空気	自動車用等	メカニカルチャージ方式(c)
グリコース	酸素	体内埋込用	生物化学燃料電池(d)

(a): 既に一部で実用化, (b): 実用化近い, (c): 開発研究の基礎段階, (d): 基礎研究段階

表2 酸-水素燃料電池の分類と特徴⁽⁶⁾

	磷酸型	溶融炭酸塩形	高温固体酸化物形	アルカリ形	固体高分子形
電解質	濃 H_3PO_4	$K_2CO_3-Li_2CO_3$	$ZrO_2-Y_2O_3$ または ZrO_2-CaO	KOH 溶液	弗素樹脂系 イオン交換膜
電解質保持体	フェノール樹脂	$LiAlO_2$	電解質自体	石棉	電解質自体
電極(触媒)	Pt	Ni, NiO	Ni-ZrO ₂ / $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	Pt, Pt-Au 合金	Pt
アノード燃料	H_2 (改質で調整)	H_2-CO	H_2-CO	H_2 (高純度)	H_2
カソード酸化剤	空気	空気+ CO_2	空気	O_2 (高純度)	O_2
温度(°C)	160~190	600~700	900~1000	82~104	82
圧力(psi)	<120	<120	常圧	60	60
端子間電圧(V)	<0.8	<0.85	<0.90	<0.97	<0.95
不純物への耐性	<2000 ppmCO <1 ppmH ₂ S	H_2S は不可	不明	高純度の燃料 CO, CO_2 は不可	水蒸気圧の制御
開発状況	商用化間近 第一世代技術	リン酸形に次いで商用化(第二世代技術)	第三世代技術	アポロ, コロンビアに搭載。宇宙用	ジェミニに搭載
アノード反応	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_2^{2-} \rightarrow H_2O(g) + CO_3^{2-} + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O(g) + 2e^-$ または $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O(g) + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
カソード反応	$2e^- + 1/2O_2 \rightarrow +2H^+ \rightarrow H_2O(g)$	$CO_3^{2-} + 1/2O_2 \rightarrow +2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2OH^-$	$2H^+ + 1/2O_2 \rightarrow +2e^- \rightarrow H_2O$
全反応	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(g)$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(g)$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(g)$ または $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(l)$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(l)$

1.2 燃料電池の種類とその特徴

燃料電池を構成することのできる反応物質の組合せは種々考えられる。代表的なものを表1に示す⁽⁵⁾。

これらの燃料電池のうち、化石燃料を有効に利用する効率のよい民生用電源、あるいは基幹的な発電システムとして注目されるのは、化石燃料を改質して得た燃料ガス（水素、一酸化炭素など）と空気あるいは酸素を用いる酸-水素燃料電池である。

酸-水素燃料電池にも、用いる電解質が異なる幾かのタイプが提案され、一部実用化されてきている。主なものを表2に示す⁽⁶⁾。アルカリ形、イオン交換膜形燃料電池は宇宙開発用として古くから多くの実績をもっているが、汎用性の点では、CO-CO₂ガスを含む反応ガスを用いることができないこと（アルカリ形）、コスト高になることなどの難点がある。

民生用あるいは大形の燃料電池として注目されているのは、リン酸形、熔融炭酸塩形、および高温固体酸化物形であり、それぞれ第1、第2、第3世代燃料電池とも呼ばれている。この呼び方は、1970年前後からアメリカで使われ始めたものであり、民生用燃料電池として当時技術的に最も進んでいたリン酸形を第1世代とし、萌芽的な基礎研究段階にあった固体酸化物形を第3世代としたものである。作動温度の低い順になっている。そして、世代が進むに連れてより効率が良い、より大規模な発電システムに適したものになる。

世界的にはリン酸形で11 MW クラスの試験機が、固体電解質形では25 kW クラスの試験機がいずれもアメリカを中心に開発されている。ムーンライト計画を軸とした、我が国における開発は世代順に進められており、現在、リン酸形がMW クラスの試験段階に入っているのに対し、熔融炭酸塩形は100 kW クラス、そして固体電解質形燃料電池は数 kW から数十 kW クラスの実験機の段階で研究が進んでいる。またリン酸形と固体電解質形の開発においては試験電池運転への協力などの形で我が国の企業がアメリカにおける開発と密接な協力関係をもっている。

1.3 SOFCの概要

世界的に開発が進んでいるSOFCはすべて安定化ジルコニア（8-12 m/o のY₂O₃をZrO₂に固溶させたもの、YSZと呼ぶ）を電解質として用いている。YSZは固体中を酸化物イオンO²⁻が動くことで電気を伝える酸化物イオン導電体である。他の酸化物イオン導電体、例えばYSZより高い導電率を示す酸化ビスマス固溶体⁽⁷⁾や酸化セリウム固溶体⁽⁸⁾、あるいはYSZより機械的強度に優る部分安定化ジルコニア（2

図3 酸化物イオン導電体を用いたSOFC (a 図)とプロトン導電体を用いたSOFC (b 図)の中での荷電粒子、反応物質、生成物の移動方向

-3 m/o のY₂O₃やYb₂O₃をZrO₂に固溶させたもの、PSZと呼ぶ)を用いた燃料電池の基礎研究⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾なども進められている。またプロトン導電性固体電解質であるセリウム酸ストロンチウム（バリウム）固溶体を用いた燃料電池の基礎研究もこの電解質の発見者である岩原ら⁽¹¹⁾を中心に進められている。図3にプロトン導電体を用いた場合と酸化物イオン導電体を用いた場合の反応物質、生成物などの移動の仕方の違いを示す。

YSZを用いた燃料電池が開発の中心になっているのは、YSZが燃料電池を構成するに十分な高いイオン導電率をもち、また電子導電率が十分に小さいという電気的性質をもつだけでなく、酸化性、還元性のいずれの雰囲気でも安定であり、また電極材料などとも両立性を保てるなどの化学的安定性に優れていること、従来から行われてきたジルコニアに関する多くのセラミックス工学的研究成果により緻密で十分な強度をもつYSZ膜が形成できるようになっていることなど、物性、化学的性質、機械的性質、工学的な技術の積み重ねにより、様々な面でYSZが他の電解質より確実な材料になっているからである⁽¹²⁾。

2. 固体電解質形燃料電池の構成

2.1 基本的な構成：単電池と集合電池（セルスタック）

ジルコニアを用いたSOFCの原理的な構成単位は正極、負極、電解質からなる図5(a)のような単電池である。しかし、この単電池の起電力は1V以下である。また取り出せる電流も電極面積1cm²あたり数百mA程度であるため、大面積の単電池を作ることを見ても技術的な問題を考慮すると単電池から取

図 4 集合電池（セルスタック）の構成-直列結合

(b) 円筒縦じま形セル⁽²⁾⁽⁵⁾

り出せる電流は数十から数百 A 程度である。

従って、実用になる高い起電力を作り出すためには、この単電池を多数直列につなぐこと、大電流を取り出すためには並列につなぐことが必要になる。実際に燃料電池を製造し、また運転する際には、単電池を幾か直並列に接続した集合電池（セルスタック）を構成単位とすることが多い。電池の製造、運転、保守などは集合電池を最小単位として行われるようになる。

図 4 には直列接合の模式図が示してある。単電池を

図 5 提案されている様々な SOFC 集合電池の形状

直列につなぐ部分はインターコネクタと呼ばれている。この模式図から容易に推察されるように燃料電池開発に当たっては、単電池の特性を上げるだけでなく、いかにして集合電池を形成するかが大変重要な課題である。

2.2 SOFC の構成例

SOFC がリン酸形や熔融炭酸塩形など他の燃料電池と大きく異なるのは、電解質が固体であり、従って電池本体が液体を含まず、すべて固体で形成されるということである。そのため、電池構成に際して他の燃料電池では不可能な様々な形状が可能になる。しかし、電解質を始めとした主要部が脆く自己修復性の乏しいセラミックスになること、作動温度が高温であるため

使用できる金属材料に限定があること、高温で酸素と燃料を分離しておく有効なシーリング材がないことなど、他の形の燃料電池にはない大きな制約も存在する。

これらの制約条件の基に図5に示すような、円筒横じま⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾、円筒縦じま⁽²⁾、平板⁽¹⁴⁾、モノリシック⁽¹⁵⁾など、すべてが固体であることの特徴を活かした様々な構成の電池が試作されている。

2.3 SOFC の材料と熱膨張率

このような SOFC を構成するためにどのような材料が使用されているかを表3に示す。SOFC は複数のセラミックス材料と金属材料の組合せによって構成され、また 800~1,000°C の高温で運転される。また、運転過程で様々な温度履歴を経ることが予想される。従って、接する材料の熱膨張率が大きく異なっていると電池本体が破壊してしまう。また、作製する際には高温でのセラミックスの形成過程と常温での工程とが組合さるので、材料の熱膨張率の違いは、SOFC を作製する段階で既に極めて深刻な問題になる。

SOFC の設計に当たっては、材料の間の熱膨張率の違いが許容される範囲であるような、材料選択あるいは電池構造の選択が必要になる。

2.4 主なセルの作製法

このように異なるセラミックスを一体化して緻密性や耐熱性を保持できるようなものを作製する技術は従来のセラミックス技術ではまだ十分には確立しておらず、SOFC の作製はセラミックス技術にとって極めてチャレンジングなものである。

多孔質の支持体の上に薄膜の SOFC を形成する円筒形セルなどの場合、溶射法、CVD 法、EVD 法などが用いられている。EVD 法は CVD の変形で、反応ガスを酸素透過膜として機能するジルコニア薄膜の両側に分けて供給する。反応はジルコニア膜を電気化学的に透過してきた酸素によって起こるため、生成物の緻密な膜がジルコニア表面に形成される⁽¹⁶⁾。

平板形セルではテープキャストで作製したジルコニア薄膜上に電極材料をスラリー状にして塗布、焼成する方法などが、またモノリシック形ではテープキャストにより作製した電解質膜、電極膜、インターコネクタ膜などを焼成前のグリーンシート状態で張り合せ、目的の形状に成形した後、一体焼成する方法などが試みられている。

3. SOFC の特性は何で決まるか

3.1 単電池の起電力は何で決まるか

単電池の理論起電力は(3)式で与えられるが、その

表 3 主な SOFC 材料とその熱膨張率

1. 酸素極材料

構成文字 (温度条件/°C)	熱膨張率 /10 ⁻⁶ K ⁻¹	構成文字 (温度条件)	熱膨張率 /10 ⁻⁶ K ⁻¹
LaCoO ₃	23.7	0.5 (RT-450)	16.0
La _{1-x} Ca _x CoO ₃		(450-700)	22.5
x=0.05 (RT-1000)	21.8	(700-1100)	32.0
0.1 (RT-1000)	22.3	0.6 (RT-450)	16.4
0.2 (RT-1000)	30.8	(450-650)	22.6
0.3 (RT-1000)	20.5	(650-725)	16.7
0.4 (RT-650)	19.0		
(650-1100)	23.7	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	
0.5 (RT-700)	18.2	x=0 (RT-850)	10.5
(700-900)	26.0	(850-1000)	23.9
(900-1000)	49	0.1 (RT-850)	10.6
		(850-1100)	17.6
La _{1-x} Sr _x CoO ₃		0.2 (RT-825)	10.7
x=0.1 (RT-1000)	20.1	(825-1100)	13.4
0.2 (RT-800)	17.4	0.3 (RT-1100)	11.9
(800-1000)	19.5	0.4 (RT-1050)	12.6
0.3 (RT-700)	17.7	0.5 (RT-575)	12.3
(700-1000)	26.2	(575-1050)	13.7
0.4 (PT-400)	16.4		
(400-700)	20.5		
(700-1000)	27.2		

2. インターコネクタ、支持体、水素極材料

構成文字 (温度条件/°C)	熱膨張率 /10 ⁻⁶ K ⁻¹	構成材料 (温度条件)	熱膨張率 /10 ⁻⁶ K ⁻¹
インターコネクタ材料		電解質、支持体	
LaCrO ₃ (RT-1000)	9.0	(ZrO ₂) _{0.9} (Y ₂ O ₃) _{0.1}	10.5
LaCr _{0.97} Mg _{0.03} O ₃		(RT-1000)	
(RT-1000)	8.9	(ZrO ₂) _{0.95} (CaO) _{0.05}	10
LaCr _{0.94} Mg _{0.06} Co _{0.02} O ₃		(RT-1000)	
(RT-1000)	9.8	Al ₂ O ₃	8
LaCr _{0.92} Mg _{0.08} Co _{0.05} O ₃			
(RT-1000)	10.3		
Inconel	17	水素極材料	
		Ni	17

内容を図3(a)に示したYSZを電解質とする酸-水素燃料電池に即して少し詳しく検討してみよう。

燃料極, 酸素極の反応は各々

および

で表され, また電池全体の反応は

である。このときの電池の理論起電力 E_{th} は(6)式の反応の ΔG で決まる。電解質が酸化物イオン導電体であるため, ΔG は具体的には二つの電極の間での酸素の化学ポテンシャル $\mu(\text{O}_2)$ の差として与えられる。

$$4E_{th}F = \mu(\text{O}_2)(\text{酸素極}) - \mu(\text{O}_2)(\text{燃料極}) \quad (7)$$

酸素極側の酸素ガスの分圧が $P(\text{O}_2)\text{atm}$ であるとき, $\mu(\text{O}_2)(\text{酸素極})$ は

$$\mu(\text{O}_2)(\text{酸素極}) = RT \ln P(\text{O}_2) \quad (8)$$

で, また燃料極側の水素ガス分圧, 水蒸気分圧がそれぞれ $P(\text{H}_2)$, $P(\text{H}_2\text{O})$ であるときの $\mu(\text{O}_2)(\text{燃料極})$ は

$$\begin{aligned} \mu(\text{O}_2)(\text{燃料極}) \\ = \Delta G' + 2RT \ln \{P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)\} \end{aligned} \quad (9)$$

で与えられる。ここに, $\Delta G'$ は(6)式の反応によって latm の酸素と latm の水素から latm の水蒸気が生成するときのギブスエネルギー変化である。

(8)式で示す $\mu(\text{O}_2)(\text{酸素極})$ と(9)式で示す $\mu(\text{O}_2)(\text{燃料極})$ の差が電池の理論起電力を与えることになる。 E_{th} を大きくするためには酸素極側では $\mu(\text{O}_2)(\text{酸素極})$, つまり $P(\text{O}_2)$ を高く, また燃料極側では $\mu(\text{O}_2)(\text{燃料極})$ を小さく, つまり燃料ガス分圧 $P(\text{H}_2)$ などを高く, 生成物の分圧 $P(\text{H}_2\text{O})$ などを低く抑えることが重要になる。

3.2 放電特性は何で決まるか

(1) 放電特性を決める要因

図3(a)の単電池を例に, 放電反応進行中の単電池の端子電圧を考えてみる。電池の理論起電力 E_{th} によって回路に生ずる電流 I は外部回路の抵抗 R , 電極材料や外部回路との接続部(集合電池ではインターコネクタ部が含まれる)による電子伝導性による抵抗 r_b , 電解質のイオン伝導による抵抗 r_{el} , 燃料極における電池反応の過電圧に基づく抵抗 r_a , 酸素極における電池反応の過電圧による抵抗 r_c の総和によって決まる。

電極界面で反応が進行するためにはその界面に反応を起こさせるだけのポテンシャル差が必要である。こ

図6 SOFC電池内の電流線分布の模式図
(円筒形, モノリシック形などの場合)

のポテンシャル差も電圧降下として観測される。これが電極反応の過電圧と呼ばれるものである。この過電圧と電流の関係から求めた非線形な見かけ抵抗が r_a や r_c である。

つまり, E_{th} と I および各抵抗の間に次式が成立する。

$$E_{th} = I(R + r_a + r_b + r_c + r_{el}) \quad (10)$$

従って, 外部回路の両端にかかる, いわゆる電池の端子電圧 E_{out} は

$$E_{out} = E_{th} - I(r_a + r_b + r_c + r_{el}) \quad (11)$$

で与えられる。端子電圧を大きく取るためには, 3.1節で述べたように E_{th} を大きくすると共に電池の内部抵抗を形成する r_a , r_b , r_c , r_{el} などを小さくすることが必要になる。

図6に電池内をどのように電流が流れるか, 薄膜単電池を例に取って電流線の模式図を示す。電流は全体の抵抗が最も小さくなるような経路で流れる。そのため, 導電率の小さい電解質の中では電流が電極面に垂直に流れ, 電極内では面方向に流れる傾向が出る。結果として, 電解質よりはるかに導電率の高いインターコネクタおよび酸素極用の導電性セラミックス材料の抵抗が電解質の抵抗よりも重要な電圧降下の原因となることが多い。電池の構成や材料の選択は, 電池内の電流線がどのようになるかについての詳細な検討の上に行われることになる。

(2) 電解質の抵抗

電解質のイオン導電率は一般に式

$$\sigma = \sigma^0 \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

で近似されることが多い。 σ^0 や E_a は各々の物質固有の値であり, YSZの場合, $\sigma^0 = 80 \sim 90 \text{ S/cm}$, $E_a = 70 \sim 75 \text{ kJ/mol}$ 程度の値が報告されている。

r_{el} を小さくするためには, 電池単位面積あたりの電解質抵抗 ($= L/\sigma$: L は電解質の厚さ) を小さくすることが必要である。YSZより σ の大きい材料を用いる, あるいは σ の大きくなるようにできるだけ高温で電池を作動することなども考えられるが, 電解質の厚さ L を薄くすることも極めて有効である。電解質を薄くできるか否かは材料の性質, 成形および焼成技術, 電池の形状などとも密接に関連する。 L/σ が小

図 7 主な酸化物イオン導電体の導電率

図 8 多孔性酸素電極の反応過程と三相界面

さくなるような電池形状，材料，電池作製法の選択が必要になる。

安定化ジルコニアを始めとして，SOFC 用の電解質として検討の対象となった主な材料の導電率を図 7 に示す。このほか，固体電解質として注目されているものに，部分安定化ジルコニア (PSZ) がある。PSZ は高強度セラミックスとして注目されているもので，室温における機械強度は YSZ に比べて極めて高い。そのため，電池製造工程における様々な作業が容易になるので，PSZ は YSZ に次ぐ有力な電解質候補材料になっている。ただし，PSZ の高強度発現の原理から高温における機械強度は YSZ と PSZ に大差はない⁽¹²⁾。また逆に PSZ は高温で単斜晶相などの結晶化が進行して劣化するという報告もある⁽¹⁷⁾。

(3) 酸素極による内部抵抗

酸素極に由来する抵抗には，酸素極材料の中を電流

が通るときの抵抗 r_b (酸素極) と電極反応過程に基づく抵抗 r_c がある。反応は，図 8 のように多孔性酸素極と電解質と気相の三相が交わる三相界面を介して進行すると考えられている。 r_b (酸素極) や r_c は電極材料の種類によっても大きく変化するが，それ以上の大きな変化が電極および電極／電解質界面の微細な幾何学的形状の変化によってもたらされる。

電極反応を促進するためには三相界面が多いほどよく，電極が微細な多孔性の構造をもつことが望ましい。しかし，多孔性材料の見かけ導電率は気孔率の増加に伴って急速に減少する。更に，反応ガスに空気を用いた場合，三相界面で酸素が電極反応によって電解質中に取り込まれた後，窒素が残される。従って，多孔体中の細孔が極めて微細な場合などでは三相界面に残された窒素が外部に拡散せず，滞留して三相界面への酸素の供給を阻害する。その結果，(8)式で決まる $\mu(\text{O}_2)$ (酸素極) を下げてしまい，起電力の低下あるいは見かけ r_c の増大を招く恐れも出てくる。

電極の構造は三相界面が多く，ガスの拡散が容易で，しかも電極材料中の電子伝導が容易に起こるような，一般には互いに背反する条件を満たすことが期待される。

酸化性雰囲気の高温で使用されるため，酸素極材料には一般に導電性酸化物が候補材料となる。酸化物の導電性は金属に比べて小さいため， r_b (酸素極) が大きくなりやすい。電極構造を工夫すると共に導電率の高い酸化物材料を用いる。あるいは酸素極層を厚くして電極面内の導電性を改善するなどの方向で r_b (酸素極) を下げることが必要になる。

なお，酸素極における電極反応機構がどこまで解明されているかについては，別稿⁽¹⁸⁾で詳しく述べたので本稿では詳細には触れないが，反応機構についてはまだ未解明部分が多く， r_c を決める要因である電極反応の速度式なども一般論として論じられるほどには確立していない。

現在研究されている SOFC の酸素極材料は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系の導電性ペロブスカイト形酸化物である。図 9 に主なペロブスカイト形酸化物の導電率を示す⁽¹⁹⁾。導電率の最も高いのは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系であるが，後述するように YSZ と反応しやすい。そのため，反応性，熱膨張率のいずれも YSZ と両立性の良い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系が電極材料として有望視されることが多い。

(4) 燃料極による内部抵抗

燃料極における反応も，電極／気相／電解質からなる三相界面を介して進むと考えられる。従って，電極

図 9 主な導電性ペロブスカイト形酸化物の導電率⁽¹⁹⁾

抵抗（過電圧）の原因は酸素極の場合と基本的には同じである。ただし、燃料極は還元性雰囲気に入れられることなどから、金属が電極材料に用いられ、 r_o （燃料極）は比較的小さくなる。

一方、燃料極では $\mu(O_2)$ （燃料極）の変化が大きくなる。 $\mu(O_2)$ （燃料極）は(9)式で決まる。燃料極の三相界面では消費した水素あるいは一酸化炭素と同量の水蒸気や二酸化炭素が発生する。界面にこれらの生成ガスが滞留すると界面の $\mu(O_2)$ （燃料極）は著しく増大し、起電力は小さくなる。更に、燃料消費に伴う燃料入口付近と出口付近の $\mu(O_2)$ （燃料極）の変化は極めて大きい。燃料ガスとして10%程度水蒸気を含む水素を用い、燃料を90%程度利用すると考えると、燃料電池の出口付近では水蒸気が90%、水素は10%になり、 $P(H_2O)/P(H_2)$ 比は燃料の入口と出口で2けた近く変化してしまう。これによる起電力の変化は、1,000°Cで単電池あたり約0.25Vにものぼる。燃料極の見かけ反応過電圧（ r_a として現れる）を下げるためには、電極内のガス拡散を速やかにし、また電池内のガス組成変化による起電力変化が電池特性に悪い影響を及ぼさないように電極構造や電池の形状を工夫することが重要になる。

なお、燃料極の電極反応の詳細な機構については酸

素極より更に解明が遅れており、電極反応の速度式、一酸化炭素と水素の反応性の違い、電極材料による反応性の違いなどいずれも基礎科学の立場からはほとんど明らかにされていない。

燃料極は一部の基礎研究に白金が用いられているほかは、ほとんどニッケルとジルコニアのサーメットが用いられている。電極特性はニッケルの分散状態、粒径、ジルコニアの粒径などにより大きく変化する。電極と電解質の接合はニッケル含有量が少ないほど膨張率がYSZに近づくため良くなる。一方、電極特性はニッケル含有量がある程度多いほうが良くなると期待される。

(5) インターコネクタ、集電体による内部抵抗

図4に示したように、インターコネクタは酸化性ガスと燃料を隔てる役割を担い、両方のガスに接することになる。従って、気密性の高さ、酸化、還元両方のガスに安定であること、そして高い電子導電性を示し、かつイオン導電性が小さいことなどが要求される。安定なセラミックスであるペロブスカイト形 $LaCrO_3$ 系材料が一般に有望材料とされている。セラミックス材料をインターコネクタに用いるときは、導電率が十分でないため、インターコネクタ部を短くすることが特に重要になってくる。

 図 10 主なペロブスカイト形酸化物の分解圧⁽²⁰⁾

主な導電性ペロブスカイト酸化物の分解酸素圧を図 10 に示す⁽²⁰⁾。Cr 系ペロブスカイトは他のペロブスカイト形酸化物に比べて際だって安定である。しかし、導電率の絶対値が低いこと、還元性雰囲気で著しい導電率の低下が認められることなどに問題がある。

還元性雰囲気でも高い導電率を示すインターコネクタ材料として金属材料の使用が検討されている。この場合、酸化性雰囲気での酸化が問題になる。酸素極材料との間に絶縁性酸化物皮膜が形成されたり、酸化生成物が電極材料と反応して絶縁層が形成されたりすることを防ぐ工夫が必要になる。

4. 放電特性を劣化させる原因

SOFC の特性を経時変化させる主な要因をまとめておく。

4.1 界面反応、相互拡散

800~1,000°C の高温では一般にセラミックス材料相互の反応や金属材料の腐食が著しくなる。特に材料の反応による劣化が予想されるのが酸素極である。酸素極材料として検討されてきた $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ (A: アルカリ土類金属, B: Mn, Co など 3d 遷移金属) は高温では電解質である安定化ジルコニアと反応すること

がある。反応の起こりやすさや生成物は金属 B の種類に大きく依存し、また La と A の比率や A の種類によっても異なってくる。電極に LaCoO_3 を用いた場合、1,000°C 以上では YSZ との反応により界面にパイロクロア形 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系化合物が生成する。一方、La に一部を Sr (あるいは Ca など) で置換した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{CoO}_3$ を電極に用いると YSZ との界面に $\text{Sr}(\text{Ca})\text{ZrO}_3$ 系化合物が生成する。これら界面生成物、特に $\text{Sr}(\text{Ca})\text{ZrO}_3$ はイオン導電率、電子導電率とも小さいため、このような生成物ができると電極特性は著しく劣化する。B 金属に Mn を用いたペロブスカイト形酸化物は比較的 YSZ と反応しにくい⁽²¹⁾⁽²²⁾ため、電極材料の有力な候補になっている。

電極材料と YSZ の間に顕著な反応層が生じない場合でも、接する層の成分が拡散によって浸透する相互拡散現象によって劣化が引き起こされることも考えられる。YSZ 中に電極成分の Mn, Co など遷移金属が溶け込むと、YSZ が電子伝導を示すようになり、電解質としての機能が著しく損われる。電極内に Zr が溶け込んだ場合も電極材料の触媒能や電子導電性が変化を受けることが予想される。

インターコネクタ用の LaCrO_3 系酸化物とそれに接する電極用酸化物などとの界面反応や相互拡散、あるいはインターコネクタ用金属材料表面に生じる酸化物層、生じた酸化物層と電極酸化物との反応などによっても絶縁層の生成や導電率の低下、あるいは機械的性質の変化や形状変化が引き起こされることが考えられ、十分な検討が必要である。

4.2 焼結、表面状態の変化

3.2 節(3), (4)項で述べたように電極の特性は三相界面の長さや多孔性電極内の気孔の大きさによって大きく変る。しかるに、燃料電池の運転される 1,000°C 程度の温度では、電極用セラミックス材料や金属材料の微粒子同士が互いに溶けあう焼結が徐々に進行する。電極材料が焼結を起こせば、三相界面の減少、ガス拡散経路の減少、更には焼結に伴って電極材料表面が平滑化するため電極の触媒機能の減少などにより電極特性は劣化する。電極材料の焼結を進行を妨げるような電極構造を作り出すことも高い特性を保つために重要である。

5. 結 言

あるセラミックスの専門家との雑談の中で、SOFC はセラミックス技術の現時点での集大成になるという話が出た。材料面から SOFC を概観すると様々な問題が山積しているように思える。しかし、ウェスティ

ング社の3kWのSOFC試験機が既に4,000時間を越える運転実績をもつのも事実である。SOFC技術の主要課題が材料技術にあることを認識し、材料科学にしっかりと基づいた開発研究に正面から取り組んで行くならば、SOFCが本格的な発電システムとして登場する日は意外に近いかも知れない。

(平成2年3月19日受付)

文 献

- (1) International Symp. on SOFC Nagoya/Japan (1989). Chairman: O. Yamamoto, SOFC Society Japan.
- (2) W. J. Dallard & J. T. Brown: 1986 Fuel Cell Seminar abstracts. p. 28, Tuscon, AZ, U. S. A. (1986); A. O. Isenberg, 1982 National Fuel Cell Seminar, abstracts, p. 154
- (3) W. J. Dallard: "Proceedings of SOFC-NAGOYA", International Symp. on SOFC, Nagoya/Japan p. 1 (1989)
- (4) N. Q. Minh: 電学誌, 109, 826 (平成1)
- (5) 水崎: 「エネルギー変換技術」, p. 95, エネルギー変換懇話会・日本科学技術振興財団共編 (1987) 東京電機大学出版局
- (6) K. K. Ushiba: 現代化学, 1985(2), 48
- (7) H. Nagamoto & H. Inoue: *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2088 (1989)
- (8) T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi & A. Arai: *Solid State Ionics*, 35, 285 (1989)
- (9) 山本・武田・菅野: 「エネルギーの変換技術」, 文部省科学研究費補助金重点領域研究昭和63年度成果報告書, p. 89, 1989年3月
- (10) B. C. H. Steele: "Proceedings of SOFC-NAGOYA", International Symp. on SOFC, Nagoya/Japan p. 77 (1989)
- (11) H. Uchida, H. Yoshikawa & H. Iwahara: *Solid State Ionics*, 35, 229 (1989)

- (12) セラミックス工学ハンドブック p. 2006 (1989) 技報堂
- (13) Y. Ohno, S. Nagata & H. Sato: *Solid State Ionics*, 9/10, 1001 (1983); 大野・加賀・永田: 電学論 B, 106, 693 (1986)
- (14) 土器屋正之: バウンダリー, 4(7), 64 (1988)
- (15) N. Q. Minh, et al.: Proceedings of the first international symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S. C. Singhal, Electrochem. Soc. Inc. Proc. Vol. 89-11, (1989), p. 307.
- (16) A. O. Isenberg: *Solid State Ionics*, 3/4, 431 (1981)
- (17) 横山・吉田・前島・桜田: 第30回電池討論会 3B11, 名古屋 (1989)
- (18) 水崎: 表面, 27, 977 (1989)
- (19) 水崎: 「珍しい原子価状態」, (季刊化学総説 No. 3, 日本化学会編), p. 1 (1988) 学会出版センター
- (20) T. Nakamura, G. Petzow & L. J. Gauckler: *Mat. Res. Bull.*, 14, 649 (1979)
- (21) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno & M. Noda: *Solid State Ionics*, 22, 241 (1987)
- (22) 水崎・田川・常吉・森・沢田: 日化, p. 1623 (1988)

水崎 純一郎

昭和45年3月東京大学工学部合成化学科卒業。50年3月東京大学大学院工学系研究科工業化学専門課程修了。工学博士。同年4月東京大学工学部助手, 61年4月横浜国立大学環境科学研究センター助教授, 現在に至る。専門は国体電気化学, 環境エネルギー科学。