

Fuel Cell Seminar Award を受賞して

On Accepting Fuel Cell Seminar Award

横川 晴美*

Harumi Yokokawa

1. はじめに

今回、2011年11月1日開催されたFuel Cell Seminar & Exposition 2011で賞を受けることができた。この賞は毎年、燃料電池技術全般にわたる発展を促進するリーダーシップを発揮した人に贈られるもので、国内では2004年に渡辺 裕之氏（トヨタ自動車）ならびに2009年に守谷隆史氏（本田技術研究所）が燃料電池車の開発に関する功績で受賞されている。また、固体酸化物形燃料電池分野でいえば、元Westinghouseの材料開発部長であり、現バッセル名誉フェローのS.C. Singhal氏が2007年に受賞されているので、二人目となる。Fuel Cell Seminarが始まってから35周年の記念すべき年にこのような賞を受けることができ光栄に思っている。特に、私自身は、開発の現場ではなく支援をする立場にいる研究者なので、実用化に貢献したと認められたことを非常にうれしく思っている。背景には当然、ここ数年における日本でのSOFC開発の成熟がアメリカでも大きなインパクトとともに受け止められているからであると思われる。

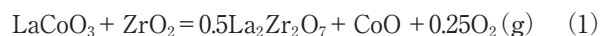
受賞スピーチでは、この20数年で行ってきた検討の中で短時間で説明できかつ最も重要と考えていることに焦点を当てた。具体的には、SOFCの開発研究に従事して最初に行った仕事と現在（最新）での現状をまとめることによって、私が従事してきた熱力学解析の意味、特に民間で行われているスタック開発との関連を述べた。以下ではそのエッセンスを述べさせて頂く。

2. 最初の仕事

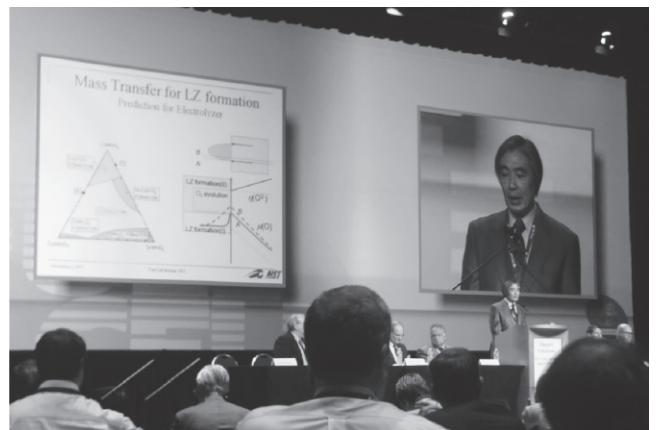
私が1980年代後半にSOFCの研究を開始したときに問題となっていたのは、Westinghouse社が円筒縦縞形セルを電気化学的蒸着法で製造することに成功した後の製造法の

コスト低減であった。製造コスト低減のためには湿式焼結法をSOFCに適用することが不可欠であり、特に1) 空気極と電解質の界面安定性を明らかにして高温焼結後でも安定で高性能の電極構造を維持すること 2) ランタノクロマイト系インターコネクトを空气中で焼結できるようにすることであった。ここでは前者について述べる。

ペロブスカイト型空気極とYSZ電解質の界面安定性は開発当初から問題となっていた。例えば、LaCoO₃系空気極は活性は高いものの、

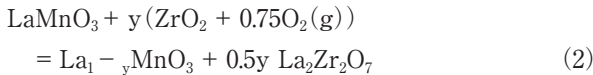


の化学式で示される空気極の分解が起こる。そのため、工学系な関心はより安定なLaMnO₃系空気極に移った。湿式焼結法を適用するためには高温（1300–1400度）での焼成が不可欠なことから、焼結過程で界面がどのようなようになるかが焦点となる。そのため、Westinghouseを含め多くの開発者によって界面安定性についての検討が行われた。その結果、安定な界面が形成される一方で、La₂Zr₂O₇が生成する場合もあることが示された¹⁾。熱力学的な解析を行った結果、このような現象は次の化学式で表されるようにLaMnO₃の組成がLa不足（Mn過剰）に偏倚するためであることが明らかになった²⁾。



写真提供 (株)ルネッサンス・エナジー・リサーチ社長 岡田 治氏
Photo from Dr. Osamu Okada, Renaissance Energy Research

* 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門招聘研究員
Invited Research Scientist, Energy Technology Research
Institute, AIST



このときマンガンの価数が変化し酸化されていること、つまり酸素が反応物として関与することが示された。このため、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の成長のためには酸素の供給が必要であり、酸化物イオン伝導体のYSZと電子伝導体のLSMの界面で進むことになる。これは、この反応は酸化反応なので、ある酸素分圧を境にして高酸素分圧側では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が、低酸素分圧側では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の消滅方向に反応が進むことになる。

工学的な関心からは LaMnO_3 にアルカリ土類を添加して最適な組成を探すことになるが、当時燃料電池の研究で最も進展していたWestinghouse社は、 $(\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})\text{MnO}_3$ の組成に、水蒸気分解の開発を行っていたDornierは $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{MnO}_3$ の組成に到着している。図1に(La, Ca, Sr) MnO_3 三元系状態図の領域毎にYSZとの界面でどのような反応が起こるかを示しているが、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 生成領域は図1に示されるように LaMnO_3 近くの領域に現れる。

この領域と前述の実用のために最適化された空気極組成を比較すると、燃料電池用空気極は $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 生成領域内にあり、電解用空気極は領域外にある。何故このような組成になったかを考えてみると興味深い。Westinghouse社の燃料電池用では、通電下では過電圧のために界面の酸素ポテンシャルが下がるが、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 生成反応(2式)が酸化反応であるため酸素ポテンシャルが下がると逆反応が進行するようになる。このため界面に生成した $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は、界面から空気極内部に移動する。この過程はケンブリッジで透過型電子顕微鏡(TEM)で観測されたが、Siemensのミュンヘン研究所ではさらに詳しく検討され、YSZと安定な界面を形成するのはA-サイトが欠損したマンガナイトであることを明らかにした³⁾。このような現象は、上

記の熱力学的解析結果と整合するものである。大阪ガスでは実際にA-サイト欠損のマンガナイト電極を電気化学的蒸着法で成膜したセルが高性能かつ劣化がほとんどないことを確認している⁴⁾。それでは、A-サイト欠損のマンガナイトを用いれば良いかという、それほど単純ではない。A-サイト欠損マンガナイトは陽イオン拡散が促進され、高温で熱処理すると焼結するという性質がある⁵⁾。また、A-サイト欠損が大きくなりすぎると酸化マンガナイトが析出し、電極の微構造が大幅に乱されることが明らかにされている。

最近、水電解あるいは水蒸気 + 2酸化炭素の同時電解が再び注目を浴びているが、空気極の剥離が最も重要な課題として認識されている。図1のドルニエの組成は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 生成域を避けていることに気づく。式(2)は酸化反応なので、電解中の過電圧がかかる界面では酸素ポテンシャルが上昇し、さらに $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成する事態が発生する。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は酸素を通さないため、酸素ポテンシャルは界面でさらに高くなり、酸素分圧が1気圧以上になると酸素ガスが発生し、剥離しやすくなる。このような電気化学的プロセスに対する熱力学的解析に従えばドルニエの組成選択は理にかなっていると思われ、逆に最近のLSMを中心にした水電解では剥離現象をうまく克服できないことがわかる。

3. 最新の課題

世界的なSOFC開発の中では空気極の組成は、上述したランタンマンガナイト系(第1世代)から第2世代、第3世代のランタンフェライト系、ランタンコバルタイト系に移行しているが、日本では第1世代の開発が継続して行われてきた。欧米の一部では、安定性の観点からマンガナイト系空気極を再検討する動きも見えている。1990年代にSOFCのスタック製造技術も大きな進展をとげ、2000年以降はSOFCシステム開発へと進んできた。NEDOにおけるSOFCの課題として、導入期に高い耐久性・信頼性があることが不可欠であるとの認識⁶⁾から、2005-2007年度には「信頼性向上に関する研究開発」を、2008年-2012年度の五年計画では「耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」に取り組んでいる。産総研もスタック開発者と連携して、SOFCの劣化問題に取り組んできた。連携してきたスタック開発者の中で、TOTOの開発している円筒縦縞形、ならびに三菱重工業の開発している円筒横縞形がランタンマンガナイト系空気極を用いているので、以下ではこの二社のスタックについて述べる。

TOTOの空気極組成は基本的にはWestinghouse社と同

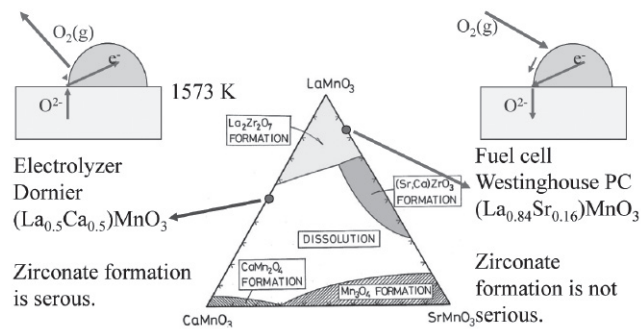


図1 LaMnO_3 - SrMnO_3 - CaMnO_3 擬三元系に表示したマンガ系空気極とYSZの安定性(1:1モル比での化学平衡計算結果)
Fig. 1 LaMnO_3 - SrMnO_3 - CaMnO_3 ternary diagram for indicating reactivity of manganites with YSZ electrolyte in one to one mole ratio

じである。円筒縦縞形は空気極支持構造なので、電解質を緻密化するプロセスを空気極との共焼結で行う。前述の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 生成と電極の焼結を避けることが材料開発としては最も肝心なところである。TOTOは見事にこの円筒縦縞形を湿式法で製造するのに成功している。余談になるが、Westinghouse社で同じく円筒縦縞形への湿式法の適用を検討していたS. C. Singhal氏（後にPNNLのBattel Fellow）とB. Bolgram氏（後のVersa Power）を後年TOTOへの見学に案内したところ、TOTOのセルを見て、これがどうしてもできなかったと嘆息していたのを思い出す。日本のセラミックス技術の本領発揮というところであろう。他方、三菱重工業では早くから横浜国立大学にいた故田川教授・水崎教授との共同研究で、(La, Ca) MnO_3 系空気極の検討を行っていたが、スタックに用いる空気極としては近年、(La, Sr, Ca) MnO_3 系を用いている。図1で言えば、(La, Sr) MnO_3 系での SrZrO_3 生成を避けようとする意図が窺える。

NEDOプロジェクトでは、スタック側が自社あるいは電力中央研究所で長期試験などを行い、その前後の材料の状態を産総研が材料化学的に特に二次質量分析計（SIMS）を用いて調べるという体制を取った。後のプロジェクトでは解析に京大・東大、東北大、九州大も加わった。TOTOの円筒縦縞形の空気極・YSZ電解質は極めて安定で長期運転後も何らの問題点も見いだされなかった。ただし、共焼結時に空気極から電解質に拡散するマンガン量が多くなると、非発電部位で耐久性に問題があることが明らかにされた。一方、三菱重工業の空気極では、最初の試験で空気極の劣化が認められ、詳細な検討の後、空気用配管に用いていたステンレス管からのクロム被毒並びに製造過程に生じたカルシウム成分が空気極・電解質界面に拡散してしまいマンガンナイトとYSZとの存在比が崩れたために長期運転中に CaZrO_3 生成からYSZの拡散による消失など（図1でいえば、存在比が異なると(Ca, Sr) ZrO_3 生成域が拡大するとともに、Dissolutionと示されている固溶現象が促進される）複雑な微構造変化が起こることが明らかになった。三菱重工業では空気極の改善を図るためにセリア中間層を入れた構造に変更し長期試験などを行った。その結果、性能も改善されるとともに、劣化率もほとんど観測されていない。また、特筆すべきこととしてクロム被毒耐性が大幅に向上したことも明らかになりつつある。この結果を受け、Westinghouse社の空気極から出発して、製造コストの低減化を試みる動きがようやく成功裏に収拾したことになる。

4. 第2世代、第3世代スタックについて

三菱重工業の空気極がセリア中間層を用いて成功したことは、セリアの物性の明確化とその電気化学的性能への影響をこの10年以上にわたってかなりしつこく調べてきた私自身あるいは産総研のSOFC材料研究にとって大変意義深い成果だと考えている。第2世代に属する京セラ、東京ガスの空気極でもセリア中間層が用いられているので、共通する耐久性に対する貢献を期待できるはずである。

図2にSOFCのスタックを各世代別に比較している⁷⁾。第1世代はWestinghouse社の電気化学的蒸着法から始まっているので耐久性は極めて高いけれども、製造コストが高かったため、コスト低減が重要な開発課題であった。第2世代では、第1世代の短所を踏まえて開発を開始しているので、おしなべて製造コストの低減化を前提としている。低温化を図るために、より活性な空気極を用いる必要があるため、空気極と電解質との化学的反応を避けるためにセリア中間層を挿入するのが共通化している。また、酸化物インターコネクに代わって金属インターコネクをシール材とともに用いるのが普通であるが、ガラスシール材は稼働温度ではなくて低温域で用いる方式も採用されている。第3世代ではさらにコスト低減策が徹底し、金属支持セル方式を採用し、高価な材料の使用量を極力低減するとともに溶接が採用できる温度まで稼働温度を低下させることを意図している。第3世代の開発課題は、耐久性とともに性能の維持が重要となる。

材料化学的に各世代の課題をみると、稼働温度が低下するに従い速度論的な要因が多くなっていく。第1世代の多くの材料問題は、平衡論的考察をしっかりとすることでその

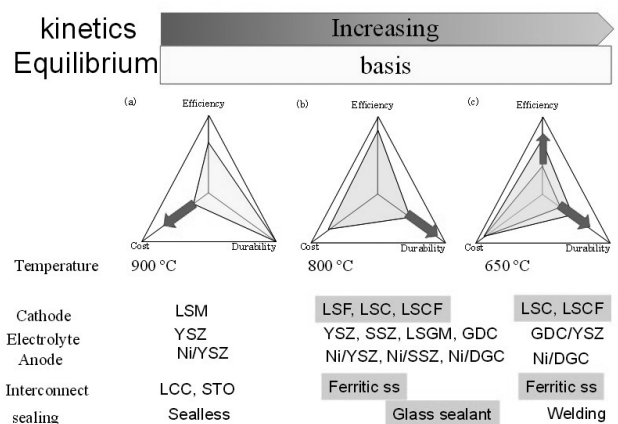


図2 SOFCスタック世代別開発課題の比較⁷⁾
Fig. 2 Comparison in issues to be solved among respective SOFC stack generations

基本的特徴を明らかにすることができる。上述したように、マンガナイト系空気極に対する様々な試みおよびその成果は、簡単な物理化学的指票で整理することができる。平衡論的熱力学の適用性の広さ・深さを示している。他方、温度が低下すると速度論的要因も増えてくるしその影響度も強くなる。通常、材料化学的な考え方からすると温度を下げれば速度論的因子が小さくなるので、劣化が少なくなるであろう、逆にいえば温度を上げれば速度論的因子を増加させるので加速劣化試験ができるかと予想する場合が多いが、残念ながらSOFCスタックの劣化はそれほど単純ではなく、かなり複雑な様相を示す。例えば、稼働温度が下がると過電圧が大きくなるが、過電圧に起因する駆動力はしたがって低温ほど大きくなる。マンガナイト系電極のよく知られた事実である。そのほかに低温ほど劣化しやすいという現象はよくある。このような多様な劣化現象を理解しその抑制を図っていくためには、劣化機構解明が不可欠であり、種々の現象の中から共通の特徴を抽出することが正道である。このためには平衡論的考察が不可欠であろう。

固体酸化物形燃料電池の開発は、家庭用ではようやく導入期にさしかかり、本格的な普及期へと継続されて進んでいくであろうし、また他の応用分野においても活発な開発が今後も続くと思われる。SOFCの特徴の一つは、どのような段階になっても意外と私のような材料研究者が必要とされることであろう。SOFCスタックの難しいところでもあるし、おもしろいところでもあろう。今後も微力をつくしたい。

5. 謝辞に代えて

私自身の固体酸化物形燃料電池の研究には多くの人の協力、励ましがありここまでたどり着くことができた。私自身の研究活動を振り返ってみると、よくYou are differentと指摘されることが多かった。今回の受賞スピーチの後でも同様な賛辞を頂いた。このような研究スタイルができたのは産総研で研究を行っていたからであると思う。とくに、故土器屋氏、川田氏、酒井氏、堀田氏、山地氏、岸本氏など多くの産総研の人と長きにわたって研究してこれたのは望外の幸せであった。私自身はあまり良い実験屋ではないので、他の人の結果をおもしろがって相互に刺激しあってきた。その意味で、SIMS測定から得られる結果はいつも目を見張るものがあつた。またSOFC研究会設立当初より多くの企業の方々と様々な議論をさせて頂き、さらに最近ではNEDOプロジェクトの中で普段では聞けない貴重なことを教えて頂き感謝申し上げます。また、大学関係者にも多くの協力をして頂いた。最も熱烈に私の仕事を評価し、激励して下さったのは故Brian C. H.

Steele教授であった。私がThe Electrochemical Society、High Temperature Materials DivisionのOutstanding Achievement Awardsを授与された時も強力な推薦文を寄せてくれたと後に聞かされた。Steele教授は、Alcockの弟子でかつ電気化学を専門分野としていたので電気化学的現象を熱力学で考察する私の手法を当初から正確に理解してくれ、激励してくれた。IUPACの高温材料国際会議では、氏の招待講演であるのに、私の図の解説から始まって、私の図で結語を述べるということまでしてくれた。

今回のFuel Cell Seminar Awardsでは、Mark William博士にお世話になった。氏は長年DOEのNETLで燃料電池関連プロジェクトのマネージャーを担当し、国際会議の座長をとともに務めたことも幾度かあったが、技術開発動向に通じているのに感心していた。NETLを退職していからつくばに学振招聘研究員として招いた時は、日々表計算ソフトのExcelに向かって燃料電池の一般論的効率計算をしていた。産総研で行っていた電解質の電子伝導による効率低下をその考察に取り入れて、見事な論文⁸⁾に仕上げていた。氏やSinghal氏などを連れて、ENEOSのSOFC実証サイトに見学に行ったこともあり、そのときに彼らが撮った写真がそのままECSのSOFC特集号に使われていたのを思い出す。

振り返ってみれば、実に多くの人の世話になってきた。ここでは書き尽くせないことをお詫びして、筆をおろすことにしたい。感謝。

参考文献

- 1) S. K. Lau and S. C. Singhal, "Potential Electrode/Electrolyte Interactions in Solid Oxide Fuel Cells", *Corrosion* 85, Paper No.345, pp.1-9 (1985).
- 2) H. Yokokawa et al. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2719 (1991).
- 3) Cerva, *J. Solid State Chemistry* 114, 211-218 (1995); 120, 175-181 (1995).
- 4) M. Suzuki et al. *J. Electrochem. Soc.* **141** 1928 (1994).
- 5) M. Mori et al. *Denki Kagaku* **58**, 528 (1990).
- 6) NEDO SOFC発電技術委員会編「SOFCの将来構想に関する提言」2004年.
- 7) H. Yokokawa and T. Horita, "Durability, Reliability and Cost Issues from Solid Oxide Fuel Cell Materials Point of View", in "Encyclopedia of Sustainability Science and Technology", Springer, to be published.
- 8) M. Williams, et. al *J. Electrochem. Soc.*, 156(4), B546-B551 (2009).