

終 了 報 告 書

S I P（戦略的イノベーション創造プログラム）

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「アンモニア燃料電池」

研究題目「アンモニアを燃料とする固体酸化物形燃料電池による

高効率発電のシステム研究」

研究開発期間：平成 26 年 9 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

研究担当者： 高橋 洋祐

所属研究機関：株式会社ノリタケカンパニーリミテド

目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	1
3. 研究開発実施内容	3
3-1. アンモニア発電用 SOFC セルの開発	
3-2. アンモニア発電用封止ガラス開発	
3-3. アンモニア発電用 SOFC セルスタックの開発	
3-4. まとめ	
3-5. 今後の課題	
4. 外部発表実績	44
5. 特許出願実績	49
6. 参考文献	49

図表一覧

図1 研究開発目標とマイルストーン	
図2 開発した燃料電池セル	
図3 開発した燃料電池セルの構成	
図4 燃料極の表面SEM像	
図5 XANESスペクトル (Ni K-edge、室温)	
図6 Ni K-edge EXAFSスペクトル $k^2 \times \chi(k)$	
図7 動径分布構造とフィッティング結果	
表1 Artemisによるフィッティングパラメータ	
図8 Ni K-edge XANESスペクトルの温度依存性測定	
図9 各ガス条件の8335eVにおけるピーク高さの温度依存性	
図10 Ni K-edgeスペクトルの8335eVにおけるNormalized absorptionのピーク高さの時間依存性	
図11 4端子法の概観図	
図12 アンモニア処理前後の燃料極の電気伝導率比較	
図13 ショートスタックの概観図とスタック設置状態	
図14 発電評価後のスタック外観	
図15 発電評価後の燃料極の表面写真	
図16 NiのXAFS測定結果	
図17 室温でのXAFS測定結果	
図18 <i>in-situ</i> でのXAFS測定結果	

- 図19 Airリーク評価装置
- 図20 Airリーク量評価結果
- 図21 改良前後の比較（I-V測定）
- 図22 改良前後の比較（燃料利用率測定）
- 図23 開発したガラスペースト
- 図24 開発したガラスシート
- 表2 評価、検討したガラス種
- 表3 ガラス種の焼成後とアンモニア曝露後の接合状態
- 図25 各ガラスのアンモニア熱曝露後の熱膨張係数変化量
- 図26 結晶化後ガラスおよび α -Al₂O₃のAl吸収端スペクトル
- 図27 結晶化後のKAlSi₂O₆の量が異なる結晶化前ガラスのAl吸収端スペクトル
- 図28 結晶化後のKAlSi₂O₆の量が異なる結晶化前ガラスのSi吸収端スペクトル
- 図29 結晶化前後のガラスのAl吸収端スペクトル
- 図30 結晶化前後のガラスのSi吸収端スペクトル
- 図31 ヒートサイクル時のリーク評価点
- 表4 ガラスAと金属部材接合体のヒートサイクル前後のリーク評価結果
- 図32 ガラスAと金属部材接合体のヒートサイクル前後のリーク評価結果
- 表5 耐熱性評価ガラス組成
- 図33 ガラスAの高温長時間曝露時の熱膨張係数変化
- 図34 ガラスA, B, Dの耐熱性評価（800℃）
- 図35 ガラスA, B, Dの耐熱性評価（850℃）
- 図36 接合強度評価方法
- 図37 各ガラスの初期接合強度（耐久前）
- 図38 各ガラスの初期接合強度（750℃耐久後）
- 図39 750℃100hr熱曝露後のガラスCのクラックの様子
- 図40 各ガラスシートの焼成時シート厚み変化
- 表6 アンモニア燃料電池用セルの構成
- 図41 アンモニア燃料電池用セルの外観写真
- 図42 リーク評価用に導入したガス圧検査装置
- 図43 200W級ショートスタックの外観写真
- 図44 3方式での発電評価結果
- 図45 200W級ショートスタックのドライ水素中による1000hr耐久評価結果
- 図46 セラミックバネ方式の200W級ショートスタックの外観写真
- 図47 200W級ショートスタックのNH₃による1000hr耐久評価結果
- 図48 ドライ水素中でのI-V測定結果（端子間電圧）
- 図49 ドライ水素中でのI-V測定時の各セル電圧（電流上昇時）
- 図50 ドライ水素中でのI-V測定時の各セル電圧（電流下降時）
- 図51 ドライ水素中での燃料利用率測定結果
- 図52 アンモニア燃料でのI-V測定結果（端子間電圧）

- 図53 アンモニア燃料でのI-V測定時の各セル電圧（電流上昇時）
- 図54 アンモニア燃料でのI-V測定時の各セル電圧（電流下降時）
- 図55 アンモニア燃料での1kW級スタック耐久評価
- 図56 燃料供給部写真
- 図57 変色箇所の顕微鏡写真（上段）、およびSEM写真（下段）
- 図58 変色箇所のSEM-EDX結果
- 図59 アンモニア燃料電池の耐久評価後セルの断面SEM
- 図60 耐久評価前のスタック2基の性能確認
- 図61 燃料の異なるショートスタックの耐久比較
- 図62 表面処理の有無による耐久評価結果

1. 本研究の目的

本研究では、アンモニアをエネルギーキャリアとする社会の構築や実現に向け、発電機器として最も高い変換効率が期待される、固体酸化物形燃料電池（SOFC）による発電システムに適応し、その有効性を明確にすることを目的とする。

本研究では、アンモニア燃料 SOFC システムの構成要素について開発を行い、1kW 級システムの実証実験を行う。開発する SOFC システムとして、分解触媒反応器を設けない直接アンモニア分解方式、電池室内でアンモニア分解反応器と SOFC を組み合わせる間接内部分解方式、及びオートサーマル反応器（ATR）と SOFC から構成される ATR 外部分解方式の 3 種について並行して検討し、実証を通してそれぞれの有効性、効率、特徴や差別化、適応分野について明確にする。

ノリタケが担当する SOFC セルおよびスタックは、既に純水素環境では耐久性を確認してきている。本プログラムでは、SOFC セルおよびスタックについてアンモニア使用に特有の問題点を明らかにし、アンモニアを使用しても長期耐久性を確保できる SOFC スタックを開発する。SOFC スタックは発電部材であるセルと金属インターコネクタ、ガスを封止するための封止ガラスから成る。発電部材であるセルについてはアンモニア利用基盤技術での研究と連携しながら、特にアンモニアが供給される燃料極の劣化解析を行い、アンモニアに対しても安定な SOFC セルを準備する。封止ガラス、金属インターコネクタについては、アンモニア曝露によってどのような変化が起きるか検証する。

2. 研究開発目標とマイルストーン

図 1 に研究開発目標とマイルストーンを示す。

平成 26 年度

- 目標 1. アンモニア燃料での発電確認
- 目標 2. セルスタック部材のアンモニア曝露による劣化要因の解析
- 目標 3. 200W ショートスタックの作製

平成 27 年度

- 目標 1. アンモニア雰囲気中での燃料極電気伝導率 500S/cm 以上
- 目標 2. アンモニア高耐久な封止技術確立
- 目標 3. ショートスタックの 1000h 耐久性評価（京大で実施）

平成 28 年度

- 目標 1. 1kW 級スタック実証用セルの仕様決定
- 目標 2. 1kW 級スタック実証用封止ガラス、インターコネクタの仕様決定
- 目標 3. アンモニア 1kW スタックの作製

平成 29 年度

- 目標 1. アンモニア 1kW-SOFC スタックの発電試験 1000h 耐久確認（京大で実施）
- 目標 2. 1kW 級スタックを搭載したホットモジュール実証用封止ガラス、インターコネクタの仕様決定
- 目標 3. 直接内部分解型 1kW 級 SOFC システムのプロトタイプによる 1kW 級スタックの性能確認（IHI で実施）

平成 30 年度

目標 1. アンモニア 1kW-SOFC ホットモジュール用セルスタックの作製

(発電効率 現行のエネファームと同等以上、耐久性 0.25%以下/1000h、京大で実施)

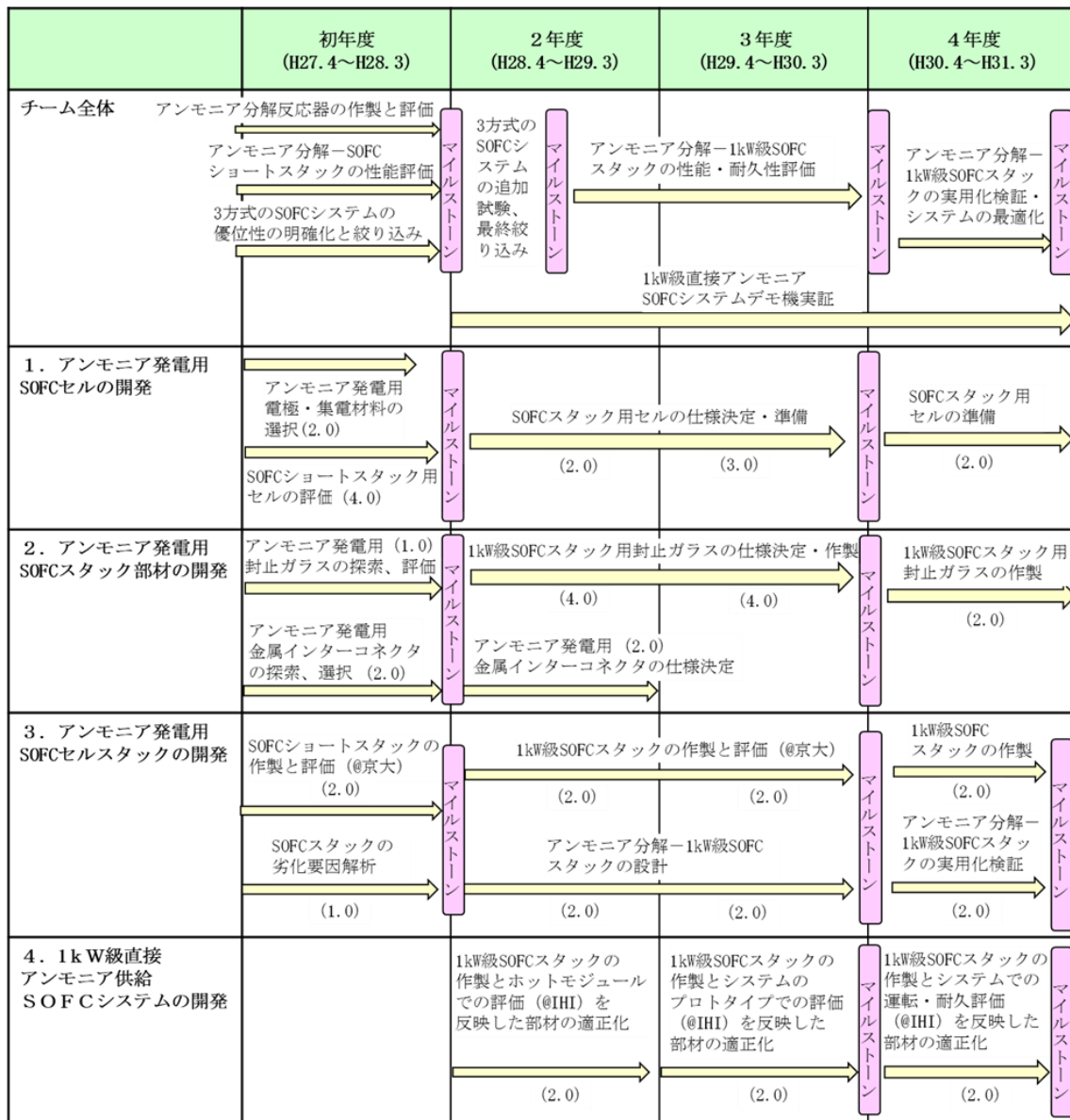
目標 2. 1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システム用封止ガラス、インターコネクタの仕様決定

目標 3. 1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システムによる、エネファームと同等以上の発電効率、耐久性を目標とした 1kW 級スタックの性能確認 (IHI で実施)

※発電効率目標：エネファームと同等以上、耐久性目標 0.25%以下/1000h

耐久性：電圧降下率＝(初期電圧－耐久後の電圧)×100/ (初期の電圧) (%)

図 1 研究開発目標とマイルストーン



3. 研究実施内容

3-1. アンモニア発電用 SOFC セル開発

本節では、アンモニア発電用セルの開発について報告する。図2に開発した燃料電池セルの外観写真、図3に開発した燃料電池セルの構成を示す。



図2 開発した燃料電池セル

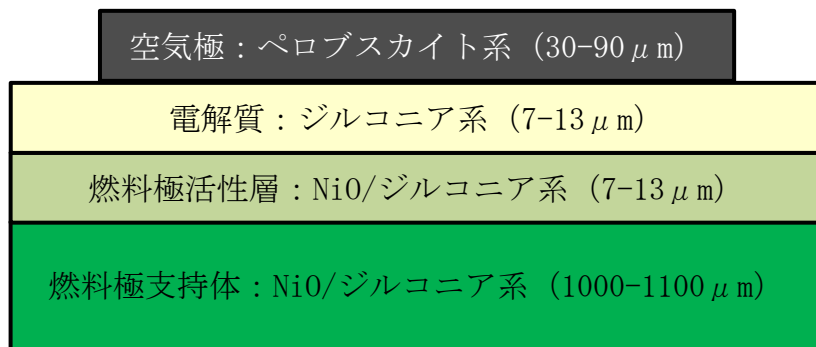


図3 開発した燃料電池セルの構成

3-1-1. アンモニア曝露による劣化要因の解析 (SEM 観察)

目的：

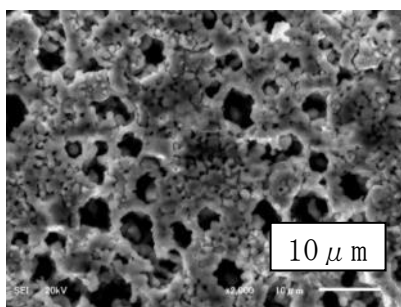
アンモニア燃料が供給される燃料極には、アンモニア雰囲気中での安定性が求められる。本項では、アンモニア曝露による燃料極の状態変化について報告する。なお、曝露温度は、スタックの想定動作温度である 700～800℃とした。

実験方法：

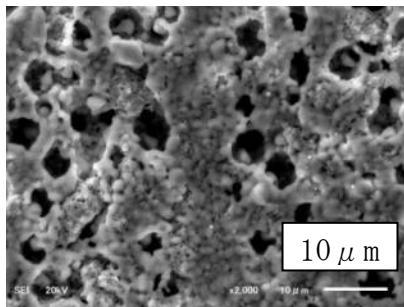
1. SOFC セルを H_2 で還元処理した。
2. 1. で作製した試料をアンモニア 100%、温度 700、800℃の雰囲気中で曝露処理した。
3. 2. で作製した試料を SEM で観察した。

結果：

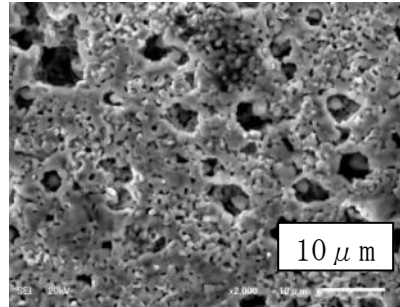
図4に、燃料極の表面 SEM 像を示す。(a) H_2 還元後と比べて、(b) NH_3 700℃、(c) NH_3 800℃共に表面状態の変化は確認できなかった。



(a) H_2 還元後



(b) NH_3 700℃



(c) NH_3 800℃

図4 燃料極の表面 SEM 像

3-1-2. アンモニア曝露による劣化要因の解析 (材料の *in-situ* XAFS 解析)

目的：

アンモニア燃料での SOFC の材料設計を行う上で、発電時の条件下での反応及び劣化メカニズムの解明も重要である。本項では、材料の各種ガス雰囲気における燃料極材料 (Ni) の挙動を調べるために実施した、*in-situ* XAFS 法による測定について報告する。

実験方法：

1. Ni-powder (平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$) を使用し、適量の窒化ホウ素 (BN) と混合して、プレス成形 ($\phi 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$) することで、測定試料を作製した。
2. Ni K-edge *in-situ* XAFS 測定は、SPRING-8、BL14B2 (兵庫県) の設備を用いて、透過法にて行った。分光結晶には Si (311) を用いた。標準試料として、Ni-foil 及び NiO-powder (平均粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$) を用いた。
3. 燃料極材料を 100%NH₃ 雰囲気下 (ガス流量 100mL/min) で、予め還元処理 (600°C、10 時間) し、材料中の Ni を窒化させることで比較用のサンプル (Ni-100%NH₃) を作製した。(純粋な窒化ニッケル Ni₃N が理想だが、市販品としては得られない。)
4. *in-situ* 測定で用いるガス種は、5ppmNH₃-N₂ (アンモニアガスを 5ppm 含有する N₂ ガス)、100%N₂、25%N₂+75%H₂ (NH₃ が窒素と水素に完全分解を想定) を用い、ガス流量は 100mL/min とした。
5. 測定は、室温から 800°C まで 100°C 毎に行い、昇温速度は、10°C/min とした。測定温度到達後 5min の保持時間を設けた後 XAFS 測定を実施した。
6. XANES スペクトルの解析には Athena を、EXAFS 振動の解析には Artemis を用いた。

結果：

図 5 に、Ni-foil、Ni-powder、NiO-powder 及び Ni-100%NH₃ を大気中室温で計測した Ni K-edge の XANES スペクトルを示す。Ni-100%NH₃ の Ni の吸収端エネルギーは低エネルギー側にシフトした。Ni 化合物の Ni K-edge の吸収スペクトルが Ni-foil よりも低エネルギー側にシフトする挙動は、LaNi₅ において Mukerjee et al. によって報告されている^[1]。K-edge の吸収スペクトルは 1s 電子の励起によるものであり、吸収端におけるピークの強度は、空の *d* 軌道数の間接的測定と見ることができる^[1]ため、Ni-100%NH₃ の XANES スペクトルは、還元により空の *d* 軌道数が増加したことを示唆するものである。Ni-powder はわずかに Ni-foil と異なっており、Ni-powder の表面の酸化によって、吸収端の高エネルギー側へのシフト及びホワイトラインの強度が高くなったと推定される。

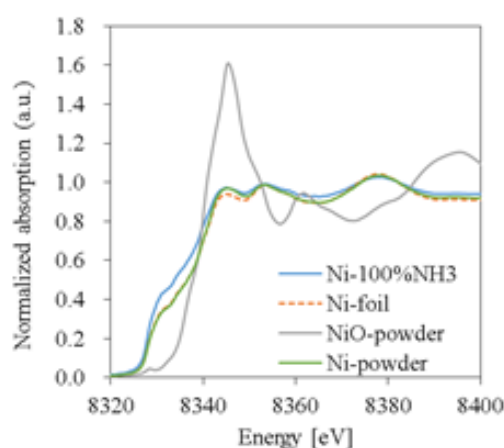


図5 XANES スペクトル (Ni K-edge、室温)

図6にNi-foil、Ni-powder及びNi-100%NH₃の大気中室温で測定したNi K-edge EXAFS スペクトルの $k^2 \times \chi(k)$ を、図7にNi K-edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換の結果を示す。 k^2 の重みづけをし、フーリエ変換の範囲は2–13Å⁻¹とした。2.1Å付近のピーク強度は、第1近接NiとのNi-Ni結合に帰属される。Ni-powderの動径分布構造は、Ni-foilと比較してピーク強度がわずかに低下した。わずかにできたNiOによりNi-Ni結合の割合が減少したことによるものと考えられる。

Ni-100%NH₃の動径分布構造は、ピーク強度が大きく減少した。R空間のフィッティングを1–3Åの範囲で行い、フィッティングパラメータの結果を表1にまとめた。Ni-foilの配位数(CN)を12に固定し、フィッティングした減衰因子(S_0^2)は0.79であり、妥当な数値となった。この S_0^2 値を用いてNi-powder及びNi-100%NH₃のフィッティングを行った。Ni-100%NH₃のCN値はNi-foilの12より小さく8.0、DW (Debye-Waller) 因子は0.0054と見積もられた。フィッティング結果より、ピーク強度の低下はNi周りの配位数の減少が原因であると考えられる。

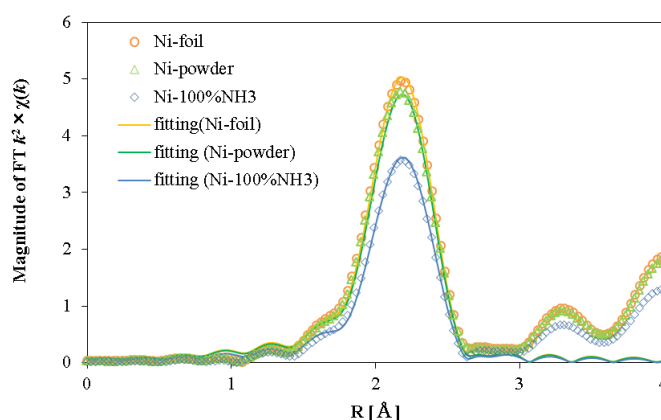
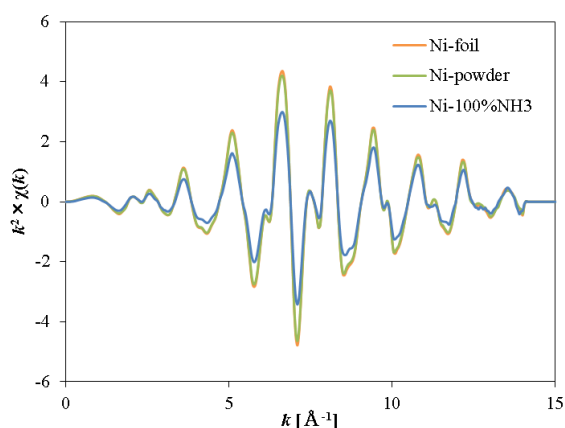


図6 Ni K-edge EXAFS スペクトル $k^2 \times \chi(k)$ 図7 動径分布構造とフィッティング結果

表1 Artemis によるフィッティングパラメータ

サンプル	配位数 CN	第1近接原子までの距離 R [Å]	Debye-Waller 因子 s^2 [Å ²]
Ni-foil	12 (固定値)	2.484	0.0061
Ni-powder	11.7	2.485	0.0061
Ni-100%NH ₃	8.0	2.486	0.0054

図8に5ppmNH₃-N₂ガス雰囲気中で *in-situ* XAFS 測定を行った際の Ni K-edge スペクトルの温度依存性を示す。スペクトルの変化は小さいが、温度の上昇に伴い低エネルギー側へシフトした。スペクトルの変化をわかりやすくするため、図9にスペクトルの8335eVにおける Normalized absorption の値を比較した図を示し、また 25%N₂-75%H₂ 及び 100%N₂ の各ガス雰囲気で測定結果も合わせて示す。25%N₂-75%H₂ ガス雰囲気では600–800℃の測定は、漏洩ガス検出器の不調で測定を中止した。

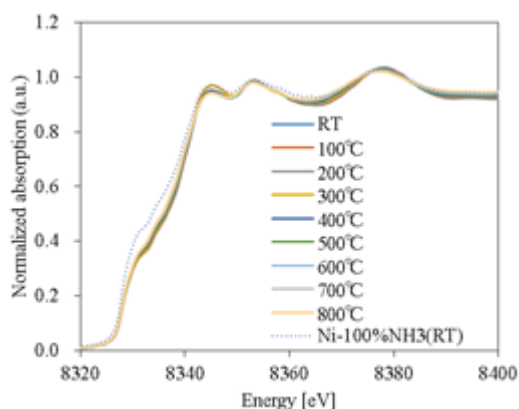


図8 Ni K-edge XANES スペクトルの温度依存性測定 (5ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気)

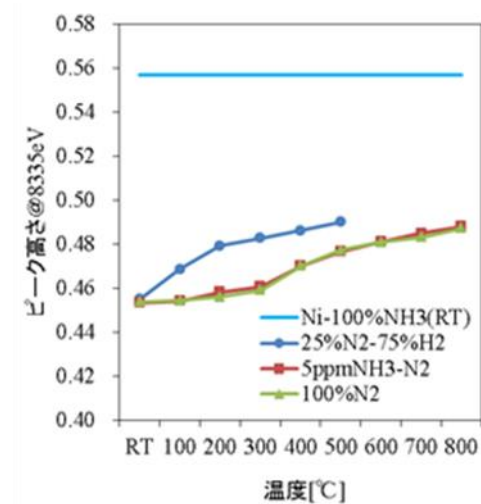


図9 各ガス条件の8335eVにおけるピーク高さの温度依存性

5ppmNH₃-N₂ と 100%N₂ のガスを用いた実験では温度依存性は同等であり、5ppm の NH₃ を含有した影響は非常に小さいものと推定される。一方、25%N₂-75%H₂ ガス (NH₃ ガスの完全分解を想定) は、低温からスペクトルの変化が大きく、5ppmNH₃-N₂ の場合よりも低温から窒化されることが示唆された。しかしながら、いずれのスペクトルも、Ni-100%NH₃ 処理品のスペクトルよりも Ni-powder 側に近いことから、Ni の窒化の程度は小さいことが示された。

次に、5ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気、500℃の温度で長時間曝露の検証を行った。図 10 に Ni K-edge スペクトルの 8335eV における Normalized absorption の値の変化を示した。本実験におけるビームタイムの制約から 4.5 時間で計測を終了した。5ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気、500℃の条件下では、XANES スペクトルに顕著な変化は認められず、Ni の窒化は進行していないと考えられる。

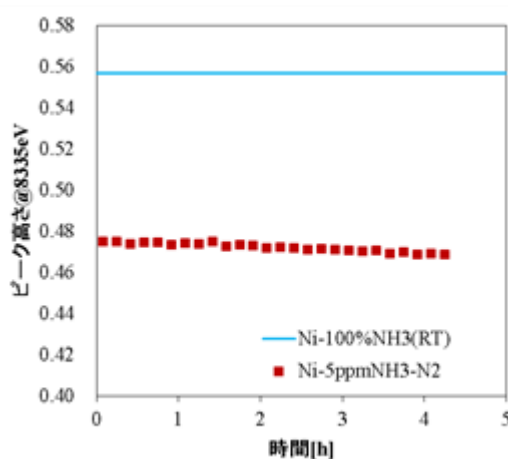


図 10 Ni K-edge スペクトルの 8335eV における
Normalized absorption のピーク高さの時間依存性
(5ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気、500℃)

以上のことから、アンモニアが完全分解した場合や、アンモニアを含んでも 5ppm の場合は、燃料極中の Ni の窒化の程度が小さいことが明確となった。さらなる検証が必要であるが、アンモニアをエネルギーキャリアとした SOFC において、燃料極中の Ni の窒化抑制のためにはアンモニアガスの分解が十分になされることが重要であることがわかった。

謝辞：

本項のシンクロトロン放射光実験は、公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）の承認を得て SPring-8 の BL14B2 にて実施されたものです。（課題 No. 2015A1979）

3-1-3. アンモニア雰囲気中での燃料極電気伝導率

目的：

アンモニア燃料が供給される燃料極には、アンモニア雰囲気中での安定性が求められる。本項では、アンモニア曝露による燃料極の電気伝導率への影響について報告する。

実験方法：

1. SOFC セルの燃料極のみのサンプルを作製し H_2 で還元処理を行った。
2. 1. で作製したサンプルをアンモニア 100%、温度 $750^{\circ}C$ の雰囲気中で 100hr 曝露処理を行った。
3. 2. の処理前後のサンプルの材料の導電率を比較した。図 11 に測定に用いた 4 端子法の概観図を示す。

結果：

雰囲気処理前後の導電率測定結果を図 12 に示す。図 12 から、アンモニア処理前後で電気伝導率の変化がなく、電気伝導率が目標値の $500S/cm$ 以上であることを確認した。実際のスタック内において、供給されたアンモニアは、順次水素への転化が進むと予想されるため、本試験は実際の運転条件より厳しいアンモニア濃度である。したがって、ノリタケ製セルの燃料極は、アンモニア燃料のスタック内でも安定であると考えられる。

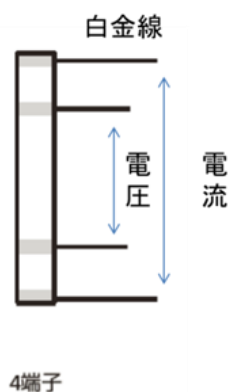


図 11 4 端子法の概観図

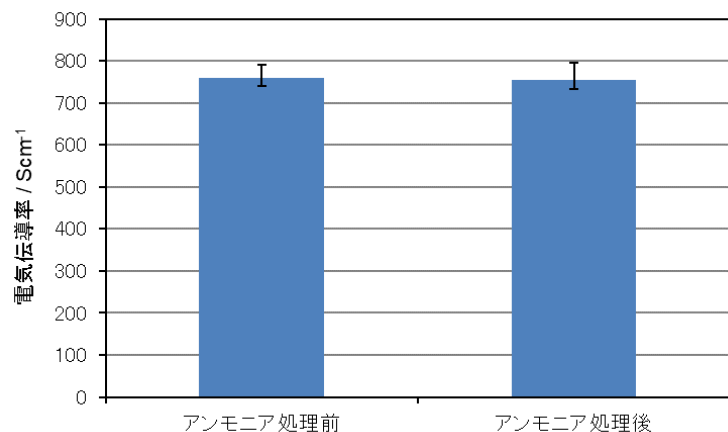


図 12 アンモニア処理前後の燃料極の電気伝導率比較
(4 端子法、 $750^{\circ}C$ 測定・ H_2 雰囲気)

3-1-4. スタック実証用セルの仕様決定（スタック発電試験後のセル状態評価）

目的：

アンモニア燃料が供給される燃料極には、アンモニア雰囲気での安定性が求められる。本項では、スタック発電試験後のセル状態について報告する。

実験方法：

1. ノリタケでショートスタックを作製した。
2. 京都大学にてアンモニア燃料を用いて発電試験を行った。スタックの配置を図 13 に示す。
3. 評価後のスタックを解体し、燃料極の状態を確認した。

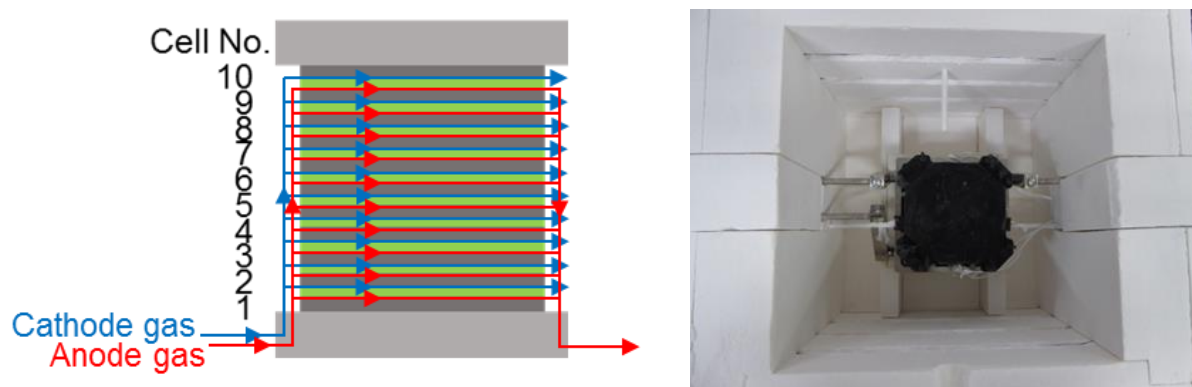


図 13 ショートスタックの概観図とスタック設置状態

結果：

アンモニア発電評価後のスタック外観を図 14 に示す。アンモニア発電評価後におけるスタックの外観は、水素で発電した後の状態と大きな差異は見受けられなかった。

次に、スタック内におけるセルの状態を調べるため、スタックを解体した。取り出したセルの、燃料極側の状態を図 15 に示す。燃料の経路の上流（燃料供給口に近い）側である、(a) 1 段目と、下流（燃料供給口から遠い）側である (b) 10 段目を比較した。図 15 から、外観に差異は見られなかった。



図 14 発電評価後のスタック外観



(a) 1 段目



(b) 10 段目

図 15 発電評価後の燃料極の表面写真

3-1-5. スタック実証用セルの仕様決定（スタック発電試験後の Ni の電子状態）

目的：

アンモニアを燃料とした場合、材料の窒化等の反応により発電効率や耐久性へ悪影響を及ぼす可能性があるが、ラボスケールでの X 線回折分析ではそれらの反応は検出できていない。このため、より高度な分析を行い、アンモニアを燃料とした際の、各部材への影響を調査した。発電効率や耐久性の向上につながる知見を得るため、燃料極材料である Ni について、放射光を用いた Ni の電子状態変化の調査を行った。

本項では、燃料ガス種、発電時間の違いによる Ni の電子状態への影響について報告する。

実験方法：

- 以下の 3 種のセルを用意した。
 - ①水素燃料初期発電確認セル
 - ②アンモニア燃料初期発電確認セル
 - ③アンモニア燃料 1000hr 耐久セル
- セルを粉砕し、粉砕粉 4.1mg と窒化ホウ素 212.6mg を乳鉢で 20 分混合した。
- 混合粉 86.7mg を計り取り、 ϕ 7mm のペレットを作製した。
- あいちシンクロトロン光センターにて透過法で放射光 XAFS 測定を行った。
(Ni-foil と NiO-powder を標準試料として用いた。)

結果：

図 16 に Ni の XAFS 測定結果を示す。3 種のセルは、NiO-powder と Ni-foil と異なるスペクトルが得られた。しかし 3 種に大きな違いは観察されなかった。したがって Ni の価数には燃料（水素とアンモニア）による大きな差はないことがわかった。また、アンモニア燃料での 1000hr 耐久前後においても Ni の価数に大きな差はないことがわかった。3 種のセルは、いずれも Ni-foil に比べて価数が低くなっていることから、Ni 格子内に水素等が取り込まれていると推察される^[1]。

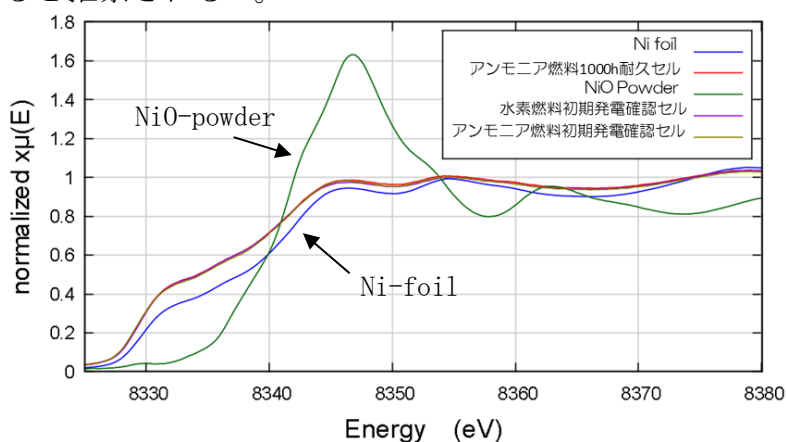


図 16 Ni の XAFS 測定結果

3-1-6. スタック実証用セルの仕様決定 (NiO 粒径の影響調査)

目的：

燃料極材料である NiO の還元挙動は、発電効率に大きく影響する。そこで、効率向上につながる知見を得るため、粒径の違う 2 種の NiO を用いて *in-situ* での Ni の電子状態の調査を行った。

実験方法：

1. 粒径の異なる 2 種の NiO 材料を用意した。

①粒径 $3.6\ \mu\text{m}$

②粒径 $0.7\ \mu\text{m}$

2. NiO 材料 4.1mg と窒化ホウ素 212.6mg を乳鉢で 20 分混合した。

3. 混合粉 86.7mg を計り取り、 $\phi 7\text{mm}$ のペレットを作製した。

4. あいちシンクロトロン光センターにて透過法で放射光 XAFS 測定を行った。

各材料について、空気雰囲気下で室温での測定を行った。また、*in-situ* 測定として、 $4\%\text{H}_2+96\%\text{N}_2$ 雰囲気下で 300、500、700、800°C での測定を行った。(Ni-foil を標準試料として用いた)

結果：

図 17 に 2 種の NiO 材料を室温で測定した XAFS 測定結果を示す。また、図 18 に $4\%\text{H}_2+96\%\text{N}_2$ 雰囲気下で昇温し、300°C、500°C、700°C、800°C にて測定した *in-situ* での XAFS 測定結果を示す。

2 種の NiO は室温で電子状態に違いがあり、700°C 以上になると、2 種の電子状態の差は小さくなり、還元されている割合は②の方が高くなることがわかった。したがって、粒径の小さな NiO の方が還元されやすく、NiO の粒径を小さくすることで、効率を向上できる可能性が示唆された。

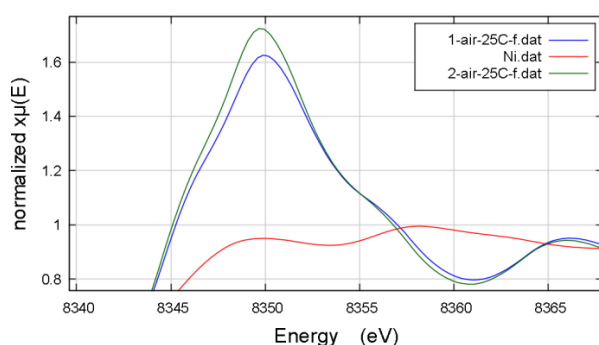


図 17 室温での XAFS 測定結果

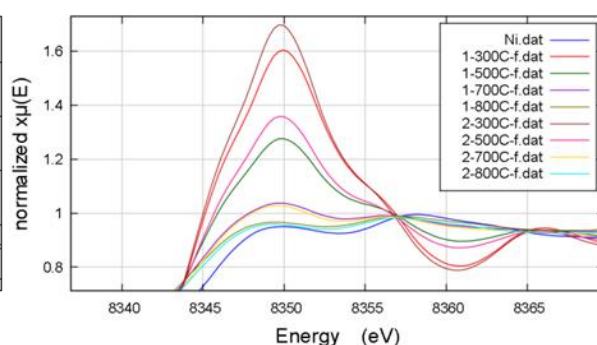


図 18 *in-situ* での XAFS 測定結果

3-1-7. スタック実証用セルの仕様決定（電解質の緻密性評価技術）

目的：

アンモニア燃料電池の耐久性を向上させるには、電解質の緻密化が重要である。そのために電解質の緻密性を適正に測定する評価技術が必要となる。本項では、電解質緻密性評価について報告する。

セルを減圧気密容器の一部とし、そこから空気がリークし変化する圧力を測定することで定量的な評価方法の検討を行った。図 19 に示した Air リーク評価装置を用いて、電解質の緻密化に関して改良前後のセルを測定することで、電解質の緻密性が改善されているか評価した。

実験方法：

1. 電解質緻密化改良前後のセルを準備した。
改良前のセル：3-3-1～3-3-2のスタックで使用（従来セル）。
改良後のセル：3-3-3～3-3-6のスタックで使用（改良セル）。
2. 減圧気密容器にセルを設置した。（図 19 セル設置部）
3. 容器を減圧し、真空度が安定するまで保持した。
4. 燃料極から空気極への Air のリーク量を評価した。（N=30）
5. 改良前後のセル 30 段スタックを作製し発電評価を行った。
6. 4. の Air リーク量評価結果と 5. の発電評価結果の関連を調べた。

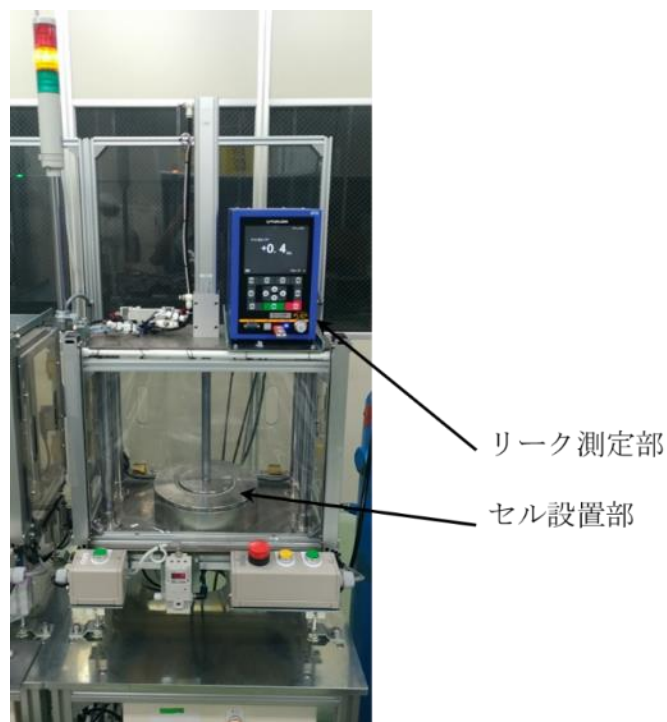


図 19 Air リーク評価装置

結果：

図 20 に Air リーク量評価結果を示す。改良後のセルは、改良前のセルに比べ平均 75%のリーク量減少が確認できた。また、エラーバーからバラつきが小さくなっていることもわかる。

図 21 に改良前後のセルの I-V 測定の比較結果、図 22 に改良前後の燃料利用率測定結果を示す。図 21、図 22 から、Air リーク量の少ない改良後のセルでは、I-V 測定時のスタック電圧、燃料利用率測定時の平均発電出力、共に向上していることがわかる。

以上のことから Air リーク量を測定することで、電解質の緻密性を定量的に評価することができたと考えられる。

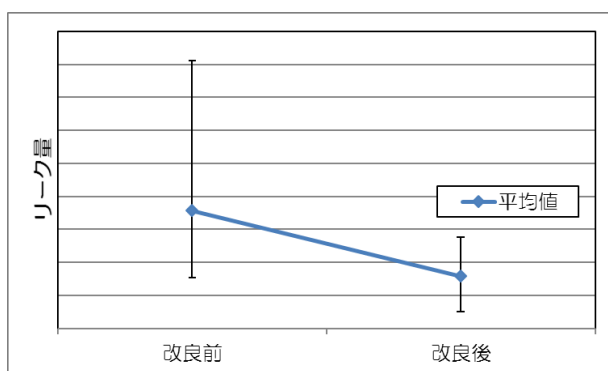


図 20 Air リーク量評価結果

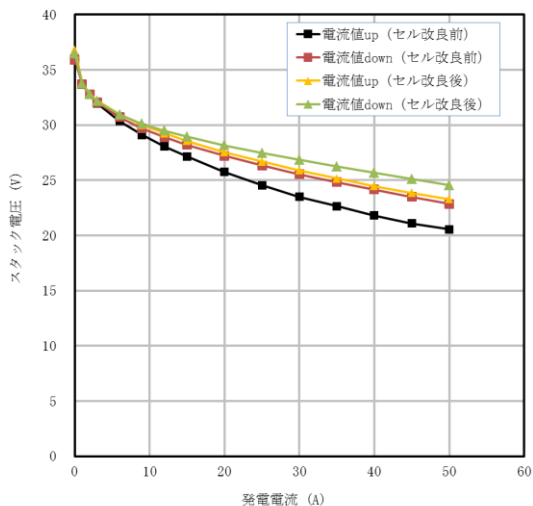


図 21 改良前後の比較 (I-V 測定)

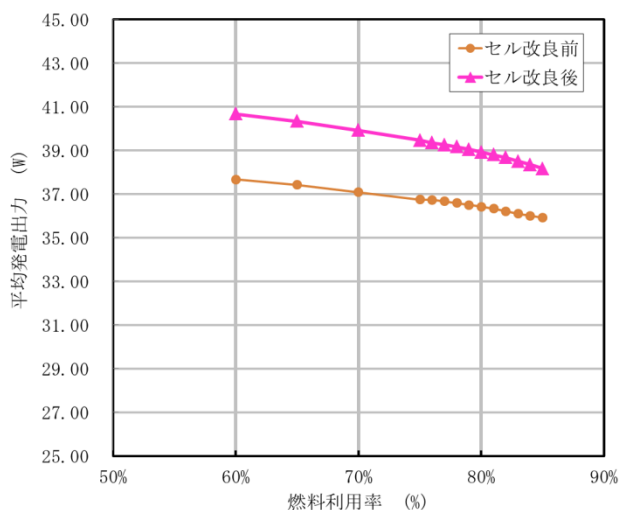


図 22 改良前後の比較 (燃料利用率測定)

3-2. アンモニア発電用封止ガラス開発

本節では、アンモニア発電用封止ガラスの開発について報告する。図 23, 24 に開発したガラスペースト、ガラスシートを示す。



図 23 開発したガラスペースト



図 24 開発したガラスシート

3-2-1. アンモニア曝露評価によるガラス組成の選定

目的：

アンモニア燃料に接触する封止部には、アンモニア雰囲気中での安定性が求められる。本項では、アンモニア曝露による封止ガラスの状態変化について報告する。

実験方法：

1. 表 2 に示すガラスをプレス成形し、ガラス成形体を作製した。
2. 1. で得られたガラス成形体を金属部材上に設置し、850℃で 2 時間焼成することでガラス接合体を作製し、金属部材との接合性を評価した。
3. 2. で得られたガラス接合体をアンモニア雰囲気下で 800℃24h 熱曝露（以下、アンモニア曝露と表記）し、アンモニア雰囲気への耐性を評価した。アンモニア雰囲気への耐性評価の結果を基に、アンモニア燃料電池用封止ガラスの選定を行った。

表 2 評価、検討したガラス種

試料名	組成系
ガラス A	$R_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 系
ガラス B	$RO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$ 系
ガラス C	$R_2O-SiO_2-Al_2O_3-BiO_3$ 系

結果：

表3に各ガラス接合体の焼成後およびアンモニア曝露後の外観写真を示す。いずれのガラスも金属部材と接合可能であった。ガラスAはアンモニア曝露後には接合状態にほぼ変化がなかった。ただし、周辺部材等から蒸着したと考えられるクロム付着部（薄黄色部）は黒く変色した。一方、ガラスBは金属部材から剥離し、ガラスCはガラス表面が黒く変色した。よって、本検討ガラス種の中ではガラスAがアンモニア燃料電池用封止ガラスとしての適性があった。

表3 ガラス種の焼成後とアンモニア曝露後の接合状態

ガラス種	ガラスA	ガラスB	ガラスC
焼成後	 接合○	 接合○	 接合○
アンモニア 曝露後	 接合○	 剥離	 ガラス表面 黒色化

3-2-2. アンモニア曝露によるガラス劣化要因の解析（熱物性評価）

目的：

アンモニア燃料電池において、長時間の耐久性を達成するには、アンモニアの高耐久な封止技術の確立が必要である。封止材料において、実環境下での熱膨張係数の高い安定性は封止性能を発現する上で重要な特性である。本項では、アンモニア曝露による封止ガラスの劣化要因の解析として、アンモニア曝露前後の熱膨張係数の変化について報告する。

実験方法：

1. 表2に示すガラスをプレス成形し、ガラス成形体を作製した。
2. 1.で得たガラス成形体を大気雰囲気中 750℃で 500hr 熱曝露し、熱曝露後の成形体を切り出して熱機械分析（TMA）用の試料を作製した。

3. 1. で得たガラス成形体を石英セッター上に置き、アンモニア雰囲気中 750℃で 100h 熱曝露した。
4. 3. で得た熱曝露後の成形体を粉砕し、プレス成形ののち、仮焼、加工を行い、TMA 用試料を作製した。
5. 2. および 4. で得た TMA 用試料の熱膨張係数を測定した。

結果：

大気雰囲気及びアンモニア雰囲気中で曝露したガラスの熱膨張係数変化を図 25 に示す。

ガラス A は、大気中、アンモニア雰囲気中、共に熱膨張係数の変化が小さく、耐久性が高いと考えられた。ガラス B、C はいずれの雰囲気においても、熱曝露後の熱膨張係数変化が大きかった。このため、ガラス B、C はアンモニア雰囲気下で封止性の低下が懸念された。

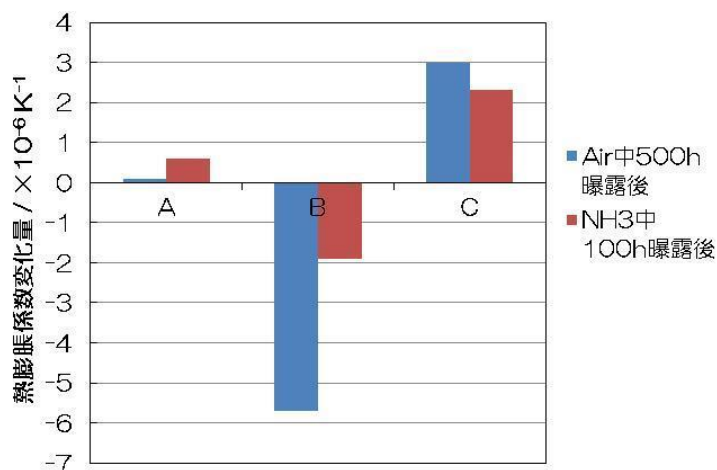


図 25 各ガラスのアンモニア熱曝露後の熱膨張係数変化量

3-2-3. アンモニア発電用ガラス材料の軟 X 線を用いた XAFS 解析

目的：

アンモニア燃料電池に用いる封止ガラスは、高い封止性を得るために、材料の熱膨張制御が重要である。ガラスの熱膨張制御は、含まれる結晶の量で行っているが、同一組成でも結晶化プロセスの違いで変化するため、違いを判断する分析技術が鍵となる。

ガラスは、大部分が非晶質であるため、XRD 等の従来分析法では十分に解析を行うことができない。また、現在使用しているガラス材料は、軽元素を中心とした材料であり、Al や Si の検証には高度な分析が必要となる。そこで、結晶化プロセス後の結晶量が違うガラス材料について、放射光施設にて軟 X 線 XAFS 解析を行い、結晶化前のガラスの状態での Al および Si 吸収端の計測を行った。

本項では、結晶化プロセス後に KAlSi_2O_6 結晶を含むガラス材料における、結晶量の違い、結晶化の前後の状態の解析結果について報告する。

3-2-3-1. ガラス材料の軟 X 線を用いた XAFS 解析（標準サンプルと結晶化ガラスの比較）

実験方法：

1. 標準サンプル（ガラス原料のひとつである $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）と結晶化プロセス後のガラス（ KAlSi_2O_6 結晶を含む部分結晶化ガラス、サンプル（4）結晶量少）を用意した。
2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及びガラス材料を粉末状にし、インジウムシートに埋め込んだ。
3. あいち SR、BL1N2（愛知県）で、蛍光法にて Al 吸収端の XANES スペクトルを、全電子収量法にて Si 吸収端の XANES スペクトルを取得し、標準サンプル（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）と結晶化ガラスの比較を行った。

結果：

結晶化ガラスと標準サンプル（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）との比較（Al 吸収端）を図 26 に示す。結晶化プロセス後のガラス（ KAlSi_2O_6 を含む部分結晶化ガラス）は、原料となる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルと顕著に異なるスペクトルを示した。

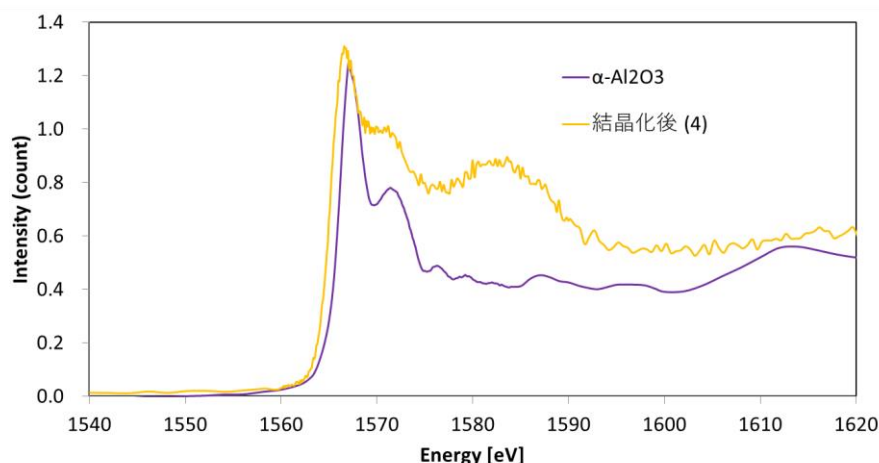


図 26 結晶化後ガラスおよび $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の Al 吸収端スペクトル

3-2-3-2. KAlSi_2O_6 結晶を含むガラス材料の解析（結晶量の比較）

実験方法：

1. 測定サンプルとして、結晶化プロセス後に KAlSi_2O_6 結晶の量が違うガラスの、結晶化前のサンプル（サンプル（3）結晶量少、サンプル（5）結晶量中、サンプル（6）結晶量多）を用意した。
2. ガラス材料を粉末状にし、インジウムシートに埋め込んだ。
3. あいち SR、BL1N2（愛知県）で、蛍光法にて Al 吸収端の XANES スペクトルを、全電子収量法にて Si 吸収端の XANES スペクトルを取得し、 KAlSi_2O_6 結晶化後の結晶量の違うガラスの比較を行った。

結果：

Al 吸収端スペクトル（蛍光法）の測定結果を図 27 に示す。図 27 の Al 吸収端スペクトルにおいて、結晶化したときの量の違いで、顕著な差は認められなかった。このことは、Al 原子回りの配置が変化しないことを示唆している。

Si 吸収端スペクトル（全電子収量法）の結果を図 28 に示す。図 28 の Si 吸収端スペクトルにおいて、結晶化時に KAlSi_2O_6 結晶が多くなる結晶化前ガラスは、1850 eV でのピーク強度が低くなる傾向になることがわかった。このことは、結晶化する前のガラスですでに Si の構造が異なることが示唆され、その結果、結晶化時に析出結晶量に影響を与えることが考えられる。

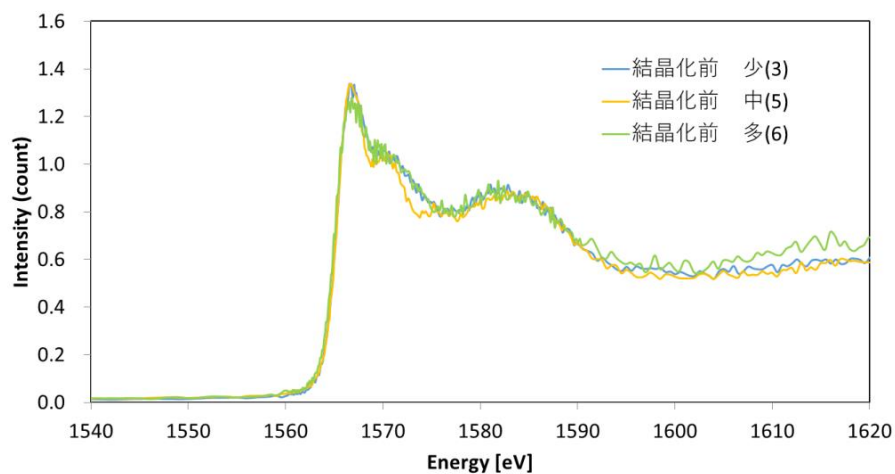


図 27 結晶化後の KAlSi_2O_6 の量が異なる結晶化前ガラスの Al 吸収端スペクトル

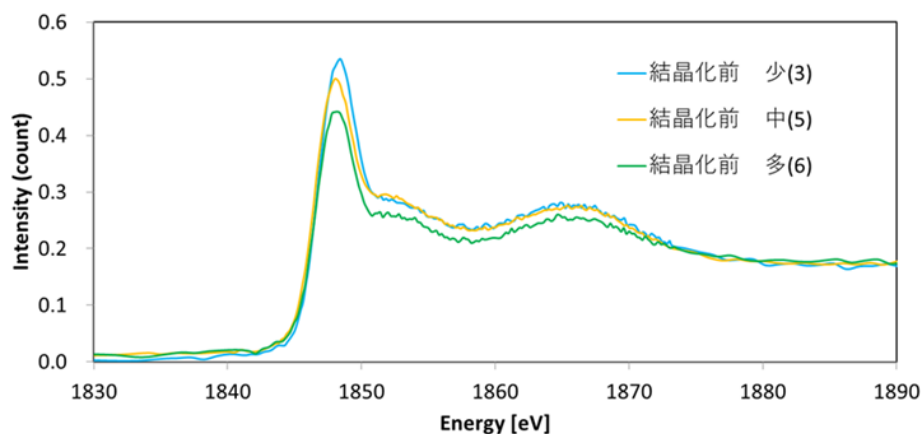


図 28 結晶化後の KAlSi_2O_6 の量が異なる結晶化前ガラスの Si 吸収端スペクトル

3-2-3-3. KAlSi_2O_6 結晶を含むガラス材料の解析（結晶化前後の比較）

実験方法：

1. 測定サンプルとして、結晶化プロセス前後のガラス（サンプル（3）結晶化前、サンプル（4）結晶化後）を用意した。
2. ガラス材料を粉末状にし、インジウムシートに埋め込んだ。
3. あいち SR、BL1N2（愛知県）で、蛍光法にて Al 吸収端の XANES スペクトルを、全電子収量法にて Si 吸収端の XANES スペクトルを取得し、結晶化プロセス前後のガラスの比較を行った。

結果：

Al 吸収端スペクトル（蛍光法）の測定結果を図 29 に示す。図 29 において、結晶化前後のガラスのスペクトルに顕著な差は認められなかった。このことは、Al 原子回りの配置が変化しないことを示唆している。

Si 吸収端スペクトル（全電子収量法）の結果を図 30 に示す。図 30 において、結晶化後のスペクトルが 1850eV でピークが低下しており、前述の結果とも一致するものである。

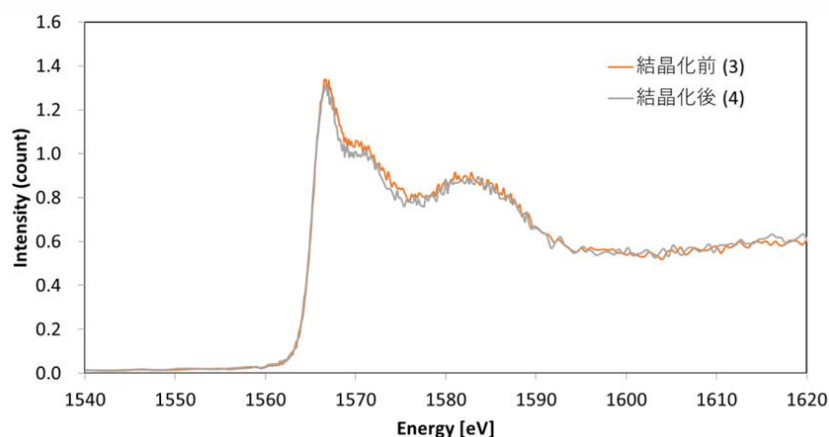


図 29 結晶化前後のガラスの Al 吸収端スペクトル

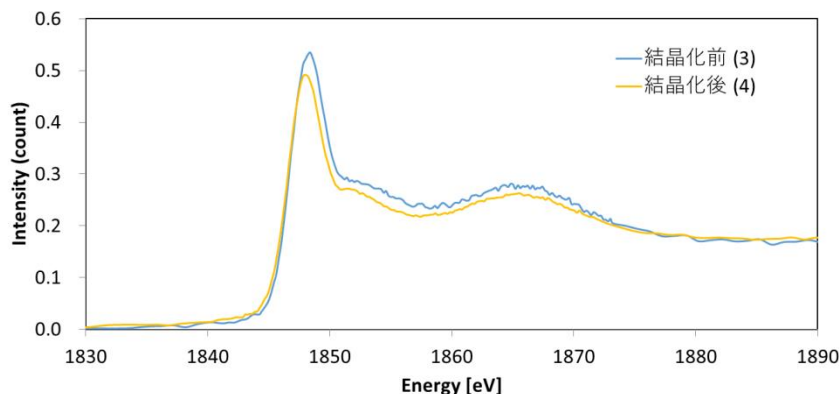


図 30 結晶化前後のガラスの Si 吸収端スペクトル

3-2-4. アンモニア発電用ガラスの気密性評価

目的：

アンモニア燃料電池の信頼性を確認、向上させるには、各種ガラスと被接合材との接合信頼性を、適正に測定する評価技術が必要となる。

本項では、アンモニア燃料電池用封止ガラスの評価技術として、ガラス/金属接合体の気密性評価について報告する。特に、ガラス A と金属部材がリークなく接合しているかどうか、ヒートサイクルの負荷をかけた後に気密性を保持しているかを評価するために、圧力降下から漏れ量を導出する He ガスリーク評価方法について検討を行った。

実験方法：

1. ガラス A の粉末をプレスし、圧粉体を作製した。
2. 圧粉体と、気密性評価用に加工した金属部材を 850℃で加熱し、接合した。
3. 接合体の He リーク量を評価した（ヒートサイクル 0 回）。
4. 接合体に対し室温⇄750℃のヒートサイクルを 2 回まで実施し、各ヒートサイクル後に He リーク量を評価した（ヒートサイクル 1, 2 回）。

結果：

ヒートサイクル時のリーク評価点を図 31 に、ガラス A と金属部材の接合体の、ヒートサイクル前後のリーク評価結果を表 4 と図 32 に示す。ガラス A と金属部材の接合体はシール時（ヒートサイクル 0 回）、ヒートサイクル後、共にガスリークは認められず、良好なシール状態を保っていることが分かった。

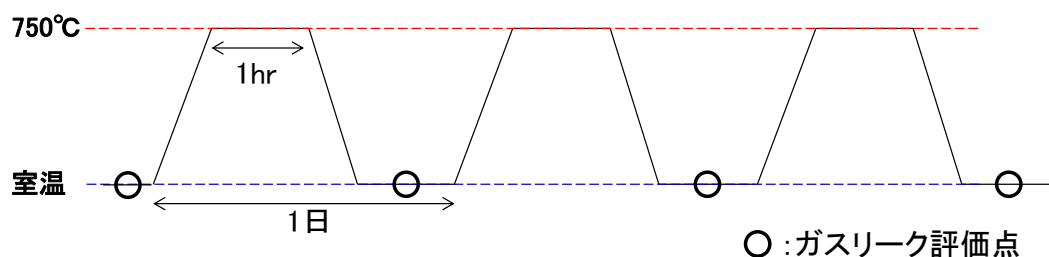


図 31 ヒートサイクル時のリーク評価点

表 4 ガラス A と金属部材接合体のヒートサイクル前後のリーク評価結果

ガラス	被接合材	焼成温度	N数	接合体 外観	ヒートサイクル後のリーク量 /ml・ min ⁻¹		
					サイクル回数		
					0	1	2
ガラス A	フェライト系 金属部材	850°C	1	良好	0.00	0.00	0.00
			2	良好	0.00	0.00	0.00

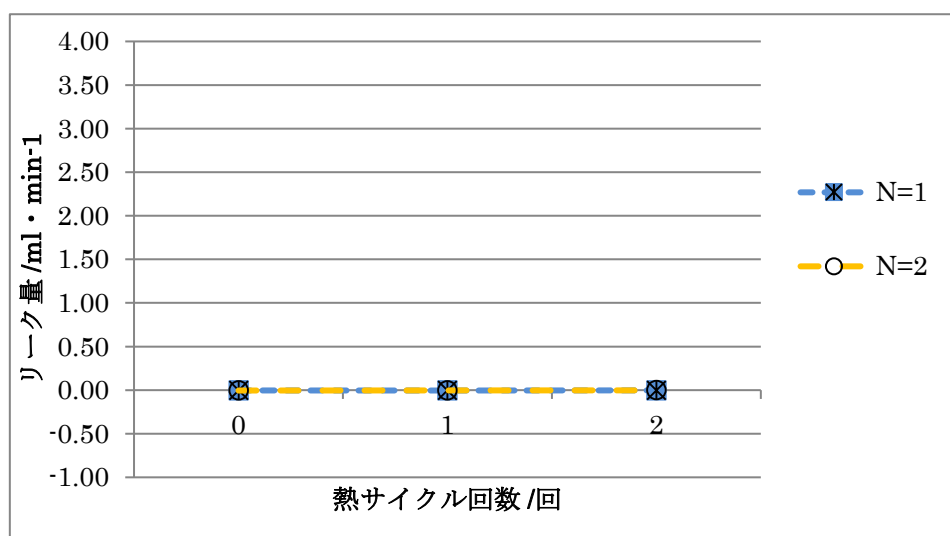


図 32 ガラス A と金属部材接合体のヒートサイクル前後のリーク評価結果

3-2-5. ガラス耐熱性評価

目的：

アンモニア燃料電池の長期信頼性を確認、向上させるために、ガラスの耐熱性を明確に把握しておく必要がある。ガラスは高温、長時間の熱曝露を行うと、物性が変化するなどし、適切なシール性を保てない場合がある。今回、高温、長時間（1000hr 級）の熱曝露に

より、特にシール性に影響がある熱膨張係数の変化を評価し、ガラス A の耐熱性を明確化する手法を検討した。

また、700～800℃付近の運転温度に対して、設計上余裕を考慮して、ガラス A より更に耐熱性のあるガラス組成を検討し、その耐熱性の評価を行った。

実験方法：

1. 表 5 に記載の検討対象のガラス粉末をプレスし圧粉体を作製した。
2. 圧粉体を 850℃で焼成し、熱膨張評価用のサンプルの切り出し加工を行った。
3. ガラス転移点付近までの熱膨張係数を評価した。
4. 評価用試料を各温度（700, 750, 800, 850℃）、各時間（0, 100, 500, 1000hr）熱曝露し、その後再び熱膨張係数を評価した。

結果：

ガラス A の各温度、各時間熱曝露した時の熱膨張係数の変化について図 33 に示す。700℃、750℃1000hr までは初期の熱膨張から $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度の範囲内で安定していた。しかし 800℃、850℃では、500hr 以降で熱膨張係数の大幅な低下が見られた。曝露 1000hr では 2ppm を超える熱膨張の低下が見られ、この変化はシール性に大きな懸念を与えるレベルのものであった。したがって、ガラス A の耐熱性は曝露 1000hr までの時点で 750℃であった。

ガラス A, B, D の 800℃、850℃での耐熱性評価をまとめたものを図 34, 35 に示す。

ガラス A, B は 800℃、850℃いずれの温度でも、長時間の熱曝露によって熱膨張係数の低下が見られた。一方、ガラス D はいずれの温度でも熱膨張の変化はほとんど見られず、耐熱性は 850℃以上であることが分かった。

表 5 耐熱性評価ガラス組成

試料名	組成系	結晶性
ガラス A	$\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	低
ガラス B	$\text{RO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系	低
ガラス C	$\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BiO}_3$ 系	低
ガラス D	$\text{RO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系	高

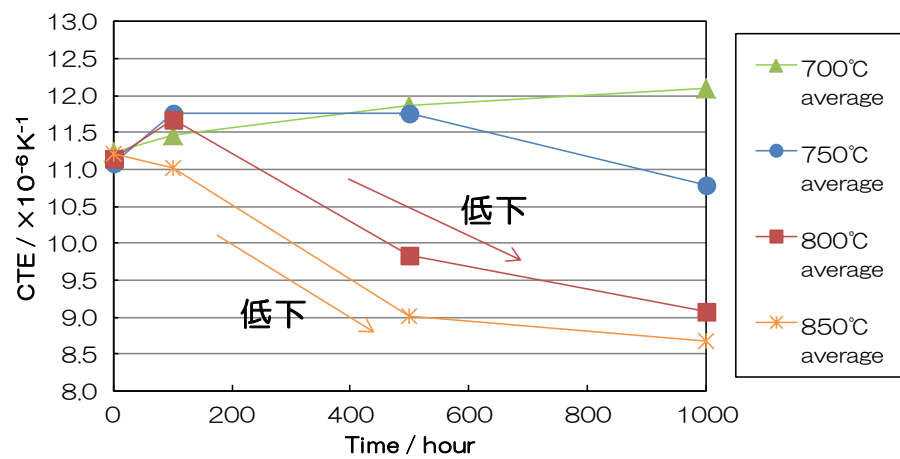


図 33 ガラス A の高温長時間曝露時の熱膨張係数変化

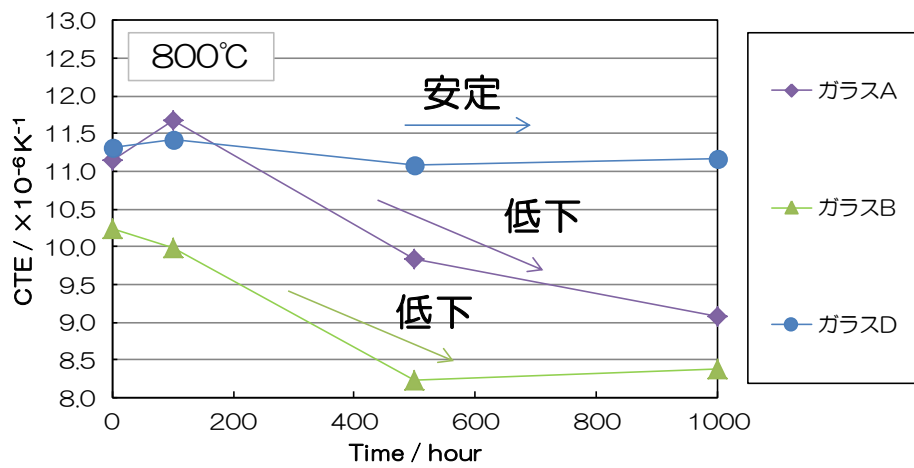


図 34 ガラス A, B, D の耐熱性評価 (800°C)

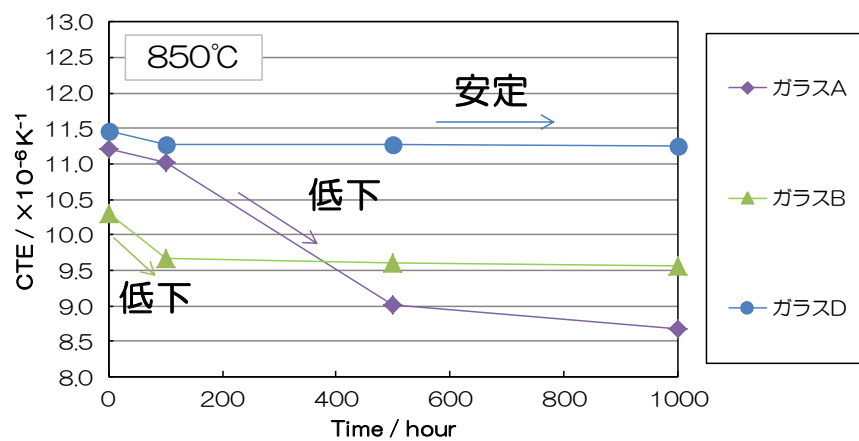


図 35 ガラス A, B, D の耐熱性評価 (850°C)

3-2-6. ガラスの接合強度評価

目的：

アンモニア燃料電池の耐久性を向上させるには、接合部の信頼性を向上させる必要がある。そのため、ガラスや金属の接合部の強度を定量的に評価する手法が不可欠である。

本項では、ガラスと金属の各種接合強度評価について報告する。

実験方法：(図 36)

1. 表 5 のガラスと金属部材を組み付け、荷重をかけ、焼成することで評価用部材を作製した。
2. 評価用部材について高温長時間（750℃、0, 100, 500hr）熱曝露を行った。
3. シェア試験をして接合強度を評価した。

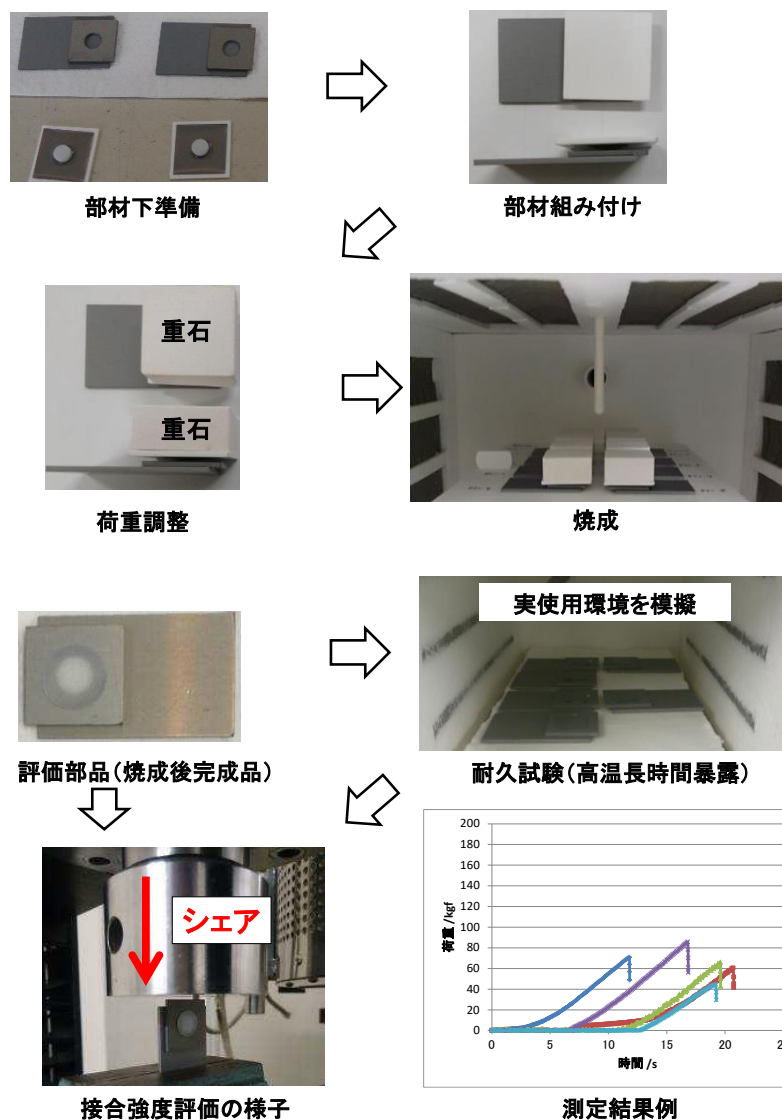


図 36 接合強度評価方法

結果：

各ガラスの熱曝露前の初期接合強度結果を図 37 に示す。いずれも接合体として必要と考えられる数 MPa 以上の接合強度を有しており、被接合材に対する封止ガラスとしては問題ないと考えられた。ガラス D は結晶性が高いため、濡れ性が悪く、やや接合強度が他の物に対して低かった。

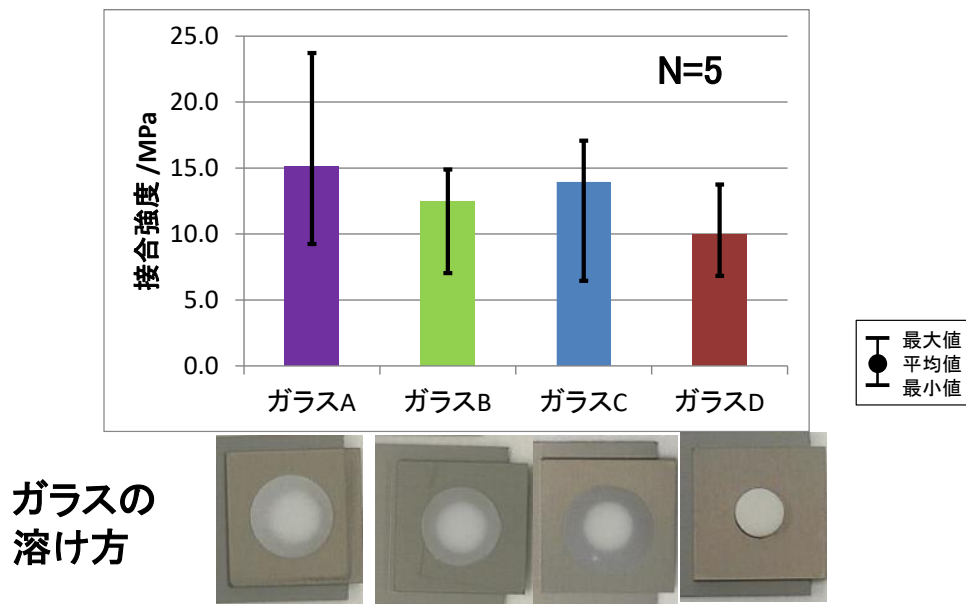


図 37 各ガラスの初期接合強度（耐久前）

750℃熱曝露時の接合強度評価結果を図 38 に示す。ガラス A, B, D はいずれも横ばい、あるいは増加傾向であり、高温長時間使用時において、接合強度の観点からは、耐久性に大きな問題はないと考えられた。一方で、ガラス C は曝露時間 0～100hr の間で接合強度の低下が見られた。ガラス C にはクラックが入っており（図 39）、これが接合強度低下の要因であると考えられた。ガラス C が熱曝露中に変化したことでクラックが入ったと考えられる。

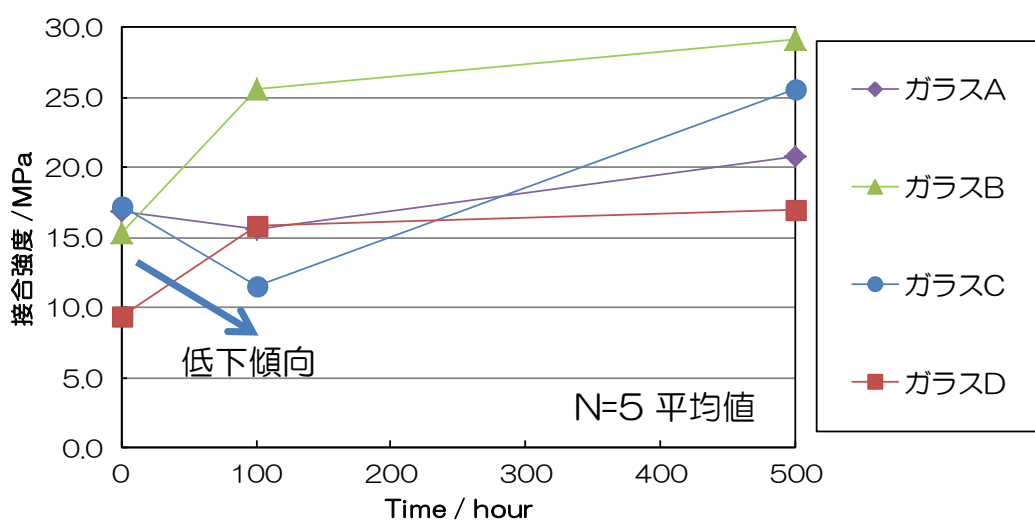


図 38 各ガラスの初期接合強度 (750°C耐久後)

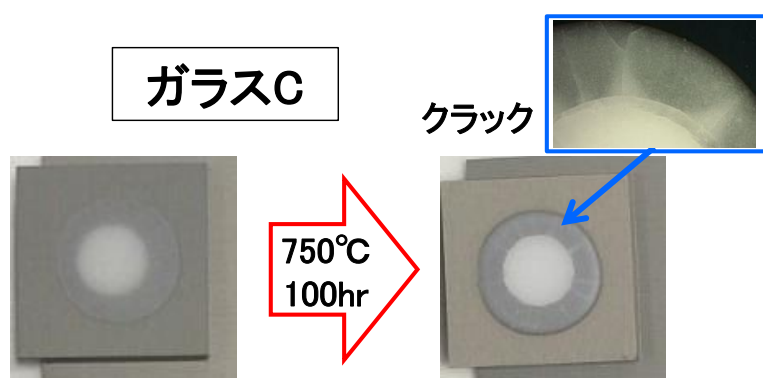


図 39 750°C100hr 熱曝露後のガラス C のクラックの様子

3-2-7. ガラスシートの焼成時の形態変化の評価

目的：

アンモニア燃料電池のスタックの封止性向上のため、開発したガラス粉を使って、ハンドリングしやすく平滑性に優れるガラスシートを開発したが、スタックに適用した際、ガラスが流動してガス流路に流入し、流路が閉塞することが確認されている。そのため封止性・接合性を維持しつつ、ガラスの焼成時の流動性を制御することが必要である。

本項では、ガラス A を使ったガラスシートの高温時の流動性について報告する。

実験方法：

1. ガラス A の粉をバインダー、可塑剤と共に混合し、造粒粉を作製した。
2. 1. で作製した造粒粉をシート化した。その際、低密度のガラスシート①と高密度のガラスシート②を作製した。

3. 2. で作製したガラスシートに対し荷重をかけた状態で焼成を行い、焼成中の厚さ寸法変化量を測定した。

結果：

図 40 に、ガラスシート①とガラスシート②の焼成中のシート厚さ寸法変化を示す。ガラスシート②は、①に比べて厚み寸法変化が小さいことがわかった。寸法変化が少ないほど、流動性は抑制されるため、スタック化した際に横へのはみ出しや、ガス流路を塞ぐことがなくなることが期待できる。よって、高密度のガラスシート②がアンモニア燃料電池に適していると考えられる。

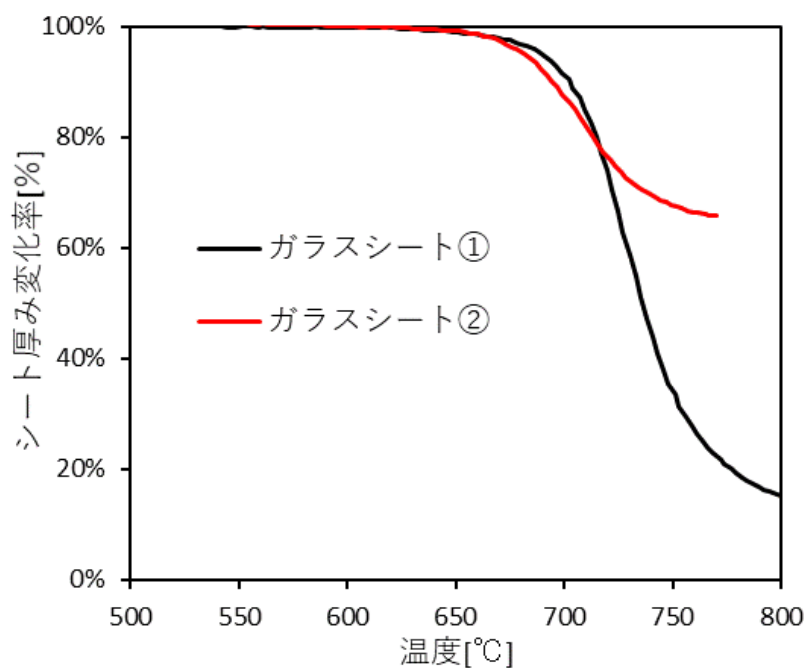


図 40 各ガラスシートの焼成時シート厚み変化

3-3. アンモニア発電用 SOFC セルスタックの開発

本節では、アンモニア発電用 SOFC セルスタックの開発について報告する。

3-3-1. 200W 級ショートスタックによるアンモニア燃料電池発電の 3 方式比較

目的：

アンモニア燃料電池の発電方式には、直接内部分解方式、間接内部分解方式、外部分解方式の 3 つの候補があり、それぞれの特長や実現性について検証することが必要である。本項では、3 方式で発電し、比較した結果について報告する。

実験方法：

1. 表 6 に示す構成のアンモニア燃料電池用セル（従来セル、3-1-7 項参照）に対してリーク検査を行った。セルの外観写真を図 41 に、検査用に導入した装置を図 42 に示す。
2. 1. の検査をクリアしたセルを用いて、ノリタケにてショートスタックを作製した。作製した 200W 級ショートスタックの外観写真を図 43 に示す。
3. 京都大学にてガス供給 3 方式の評価を行った。

表 6 アンモニア燃料電池用セルの構成

セル構成層	材料	厚み (μm)	サイズ：直径(mm)
燃料極支持体	NiO/ジルコニア系	1000-1100	120
燃料極活性層	NiO/ジルコニア系	7-13	120
電解質	ジルコニア系	7-13	120
空気極	ペロブスカイト系	30-90	110



図 41 アンモニア燃料電池用セルの外観写真

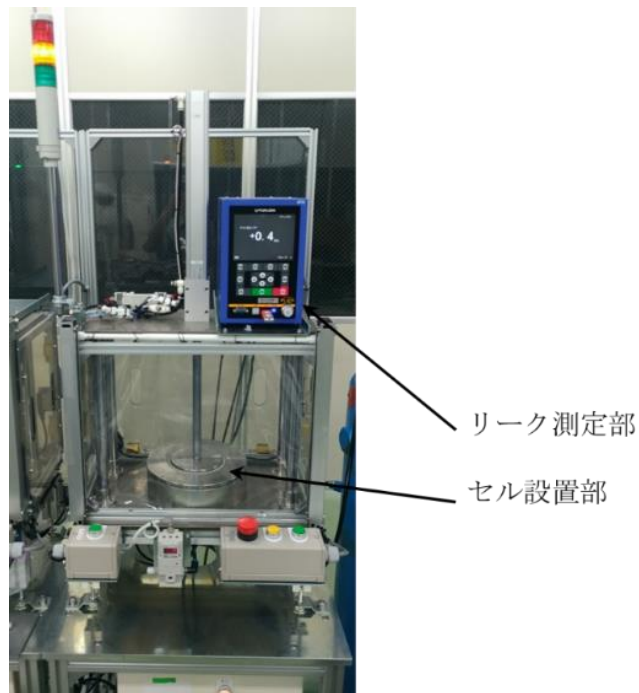


図 42 リーク評価用に導入したガス圧検査装置

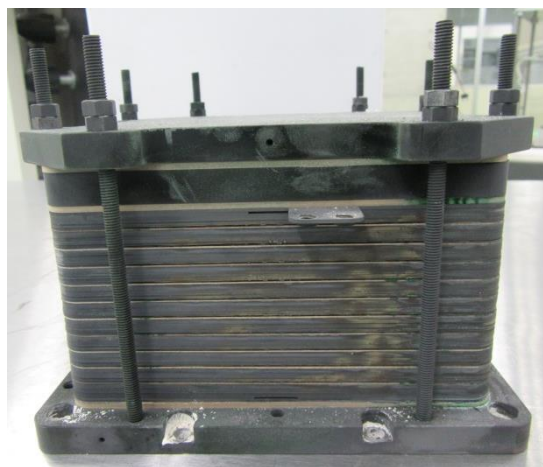


図 43 200W 級ショートスタックの外観写真

結果：

3 方式での発電評価結果を図 44 に示す。ドライ水素中での発電結果と比較して、間接内部分解方式、外部分解分解方式、直接アンモニア供給方式のいずれにおいても、200W 級の発電を行うことができた。3 方式全てにおいて、初期発電をクリアできたため、各方式を想定した 1000hr 耐久評価を行う。

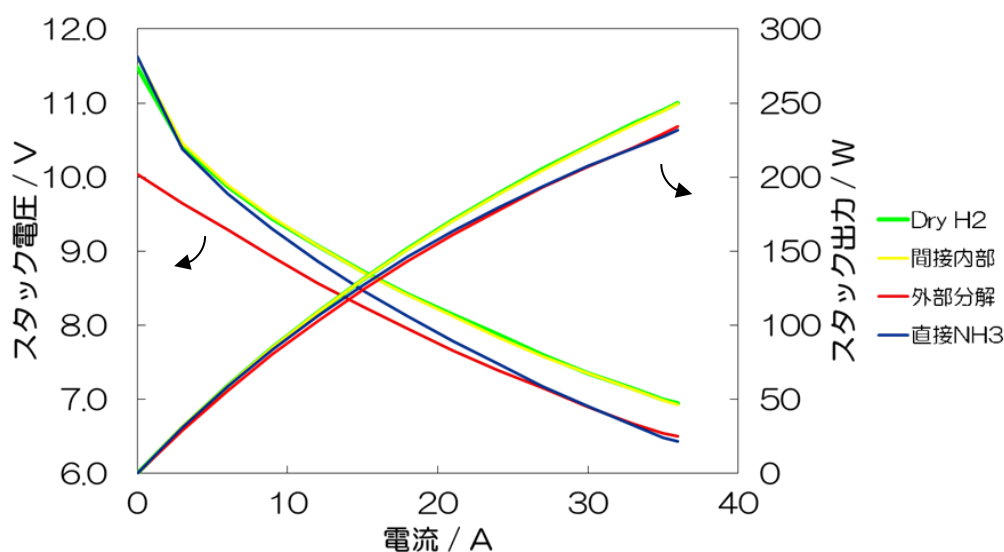


図 44 3 方式での発電評価結果

3-3-2. 200W 級ショートスタックによる 1000hr 耐久評価

目的：

アンモニア燃料電池の発電方式を検証する上で、最も重要なのが長時間の連続耐久性である。ここでは、200W 級ショートスタックの 1000hr 耐久評価について、間接内部分解方式・外部分解方式を想定したドライ水素による評価と、アンモニア直接内部分解方式を想定した評価結果について報告する。

3-3-2-1. 200W 級ショートスタックのドライ水素による 1000hr 耐久評価

実験方法：

1. 従来セルを用いて 200W 級ショートスタックを作製した。
2. ノリタケにてドライ水素中で連続発電試験を行った。

結果：

200W 級ショートスタックのドライ水素中における 1000hr 耐久評価結果を図 45 に示す。発電条件は、750℃、35A、アノードガスを H_2 、カソードガスを空気とし、燃料利用率を 60%、空気利用率を 34%とした。1200hr においても、200W 級の出力を確保することができた。以上のことから、間接内部分解方式・外部分解方式は 200W 級ショートスタックにおいて、1000hr の連続発電に対応可能であると結論付けた。

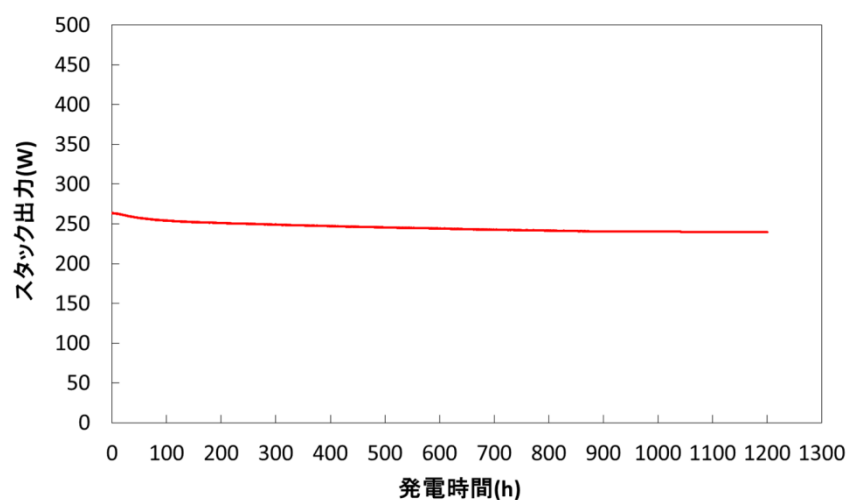


図 45 200W 級ショートスタックのドライ水素中による 1000hr 耐久評価結果

3-3-2-2. 200W 級ショートスタックのアンモニア直接供給による 1000hr 耐久評価実験方法：

1. 従来セルを用いて 200W 級ショートスタックを作製した。なお、より実用的な 1kW 級スタックでの発電を見据え、スタック内部の接触抵抗を低減する目的でセラミックバネを適用したスタックを採用した。作製したセラミックバネ方式の 200W 級ショートスタックの外観写真を図 46 に示す。
2. 京都大学にてアンモニアの直接供給による連続発電試験を行った。



図 46 セラミックバネ方式の 200W 級ショートスタックの外観写真

結果：

200W 級ショートスタックにおける、アンモニアの直接供給による 1000hr 耐久評価結果を図 47 に示す。発電条件は、750℃、30A、アノードガスを NH_3 、カソードガスを空気とした。結果として、1000hr においても、200W 級の出力を確保することができ、直接内部分解方式 200W 級ショートスタックにおいて、1000hr の連続発電が可能であることが分かった。

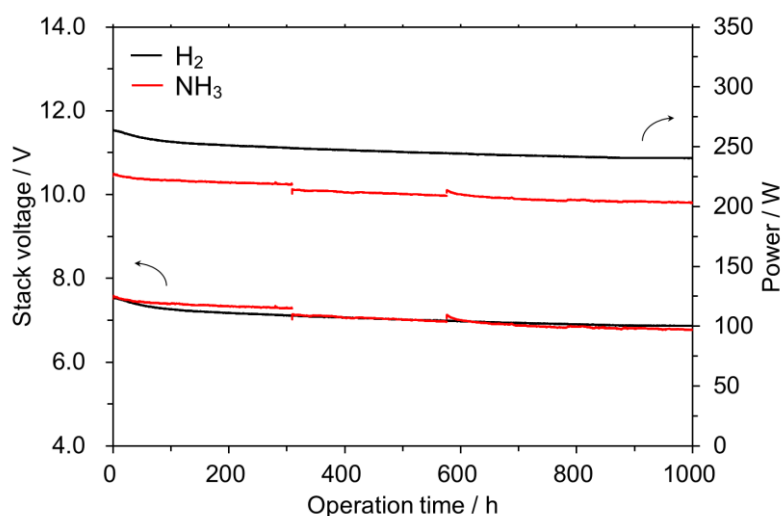


図 47 200W 級ショートスタックの NH₃ による 1000hr 耐久評価結果

3-3-3. 1kW 級スタックによる直接内部分解方式でのアンモニア燃料電池耐久評価

目的：

本項ではアンモニア発電用スタックを実用サイズへスケールアップした場合の耐久試験について報告する。現在、家庭用に実用化されている燃料電池と同規模の 1kW 級のスタックを作製し、アンモニア直接内部分解方式を想定して耐久評価を実施した。

実験方法：

1. 改良セル（本試験より適用、3-1-7 項参照）を用いて、ノリタケにて 1kW 級スタックを作製した。
2. ノリタケにてドライ水素中で発電試験を行い、初期状態を確認した。
3. 京都大学にてアンモニアの直接供給による発電試験を行い、初期状態を確認した。

結果：

ドライ水素中における 1kW 級スタックの I-V 測定結果（端子間電圧）を図 48 に示す。また、I-V 測定時における各セル電圧について、電流値上昇時を図 49 に、電流値下降時を図 50 に示す。各セルの OCV の値に着目すると、下段にあるセル（1, 2, 3・・・）から上段に向かうほど電圧値は小さくなる傾向である。これは燃料ガスの入口がスタックの底部にある構造由来のものであり、ショートスタックでも同様の傾向が見られた。また、各セル電圧に着目すると、全ての段において安定した結果を示しており、各セルの繰り返し作製精度の向上とともに、スタック作製時のバラつきが低減されていることが確認された。

他方、燃料利用率の測定結果（図 51）に着目すると、I-V 測定の結果同様、各セル電圧についても、各段におけるバラつきは非常に小さく、安定した初期運転ができていたことが確認されたため、京都大学にてアンモニア燃料を用いた発電評価を実施した。

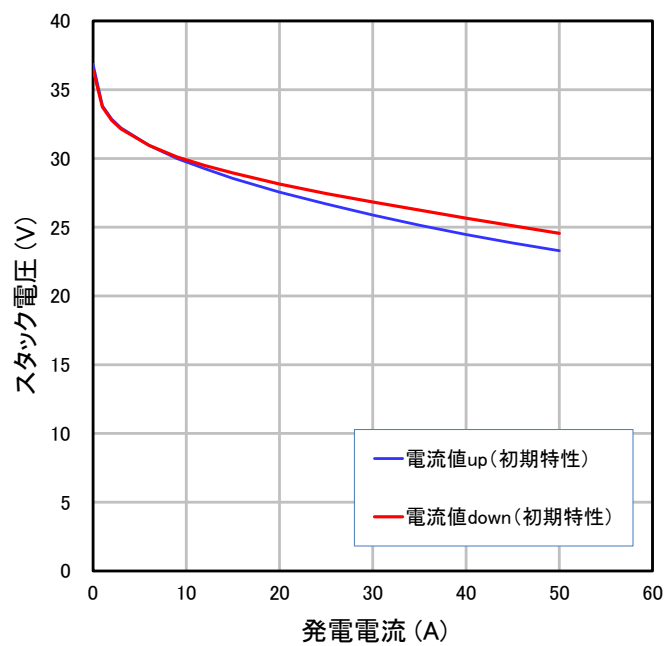


図 48 ドライ水素中での I-V 測定結果（端子間電圧）

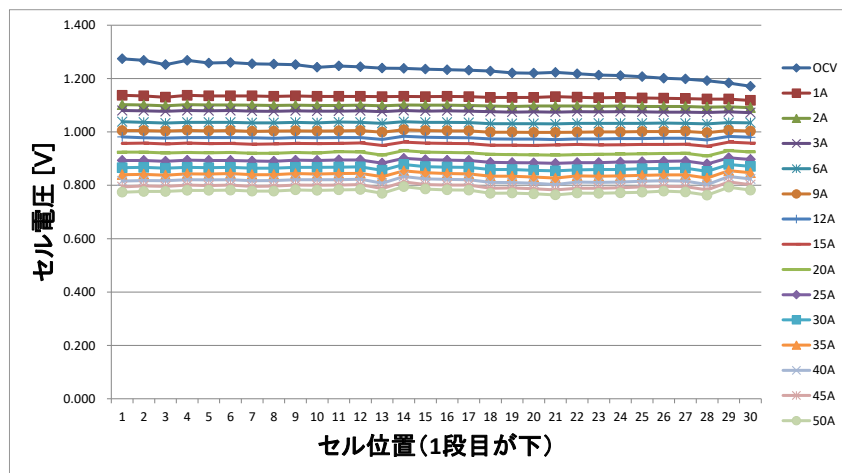


図 49 ドライ水素中での I-V 測定時の各セル電圧（電流上昇時）

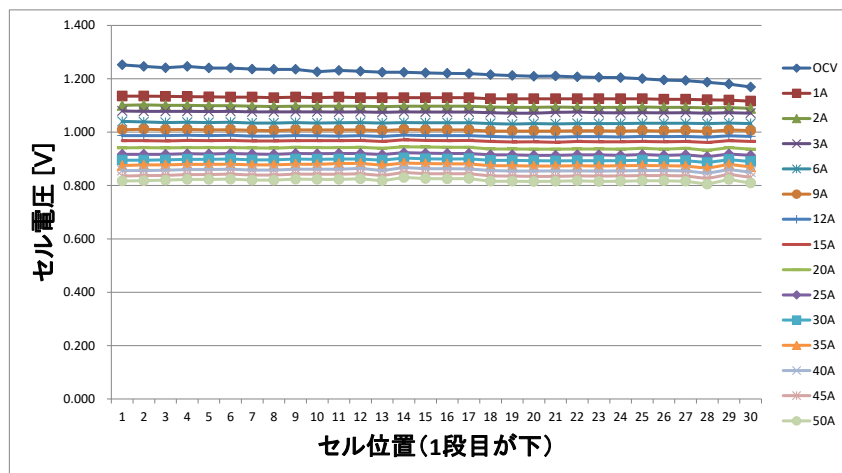


図 50 ドライ水素中での I-V 測定時の各セル電圧（電流下降時）

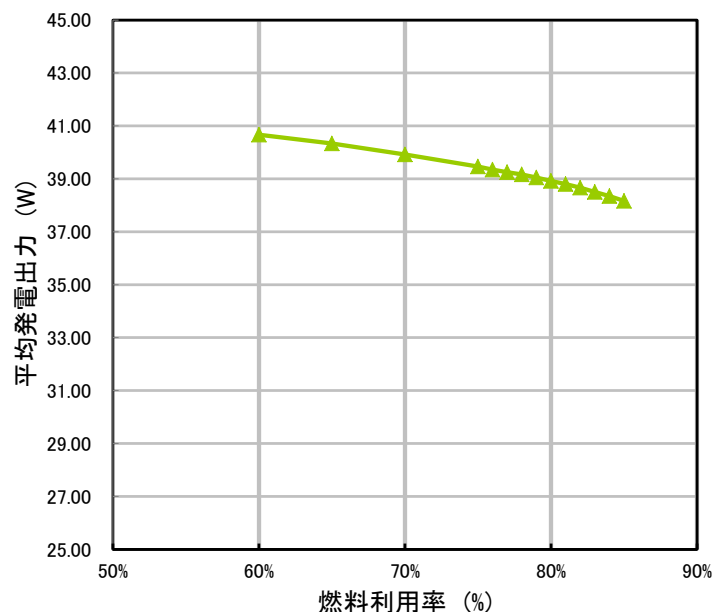


図 51 ドライ水素中での燃料利用率測定結果

次にアンモニア燃料を用いて評価した初期 I-V 特性の結果を図 52 に示す。図 48 に示すドライ水素中の結果と比較すると、同じ負荷電流値において電圧の差が数 V あるが、これはアンモニアの分解反応が吸熱反応であることによるスタック温度の低下に伴うものと考えられる。また、図 53、54 に示す通り、スタック各段における電圧を、各負荷電流の増減で見えてみると、各セルのばらつきは非常に小さく、アンモニア燃料中でも安定していることがわかる。このような結果から初期特性評価後に耐久評価試験を実施した。耐久評価における条件は下記のとおりである。

耐久評価条件

作動温度：750℃

負荷電流値：35A

燃料利用率、および空気利用率：U_f60%、U_o35%

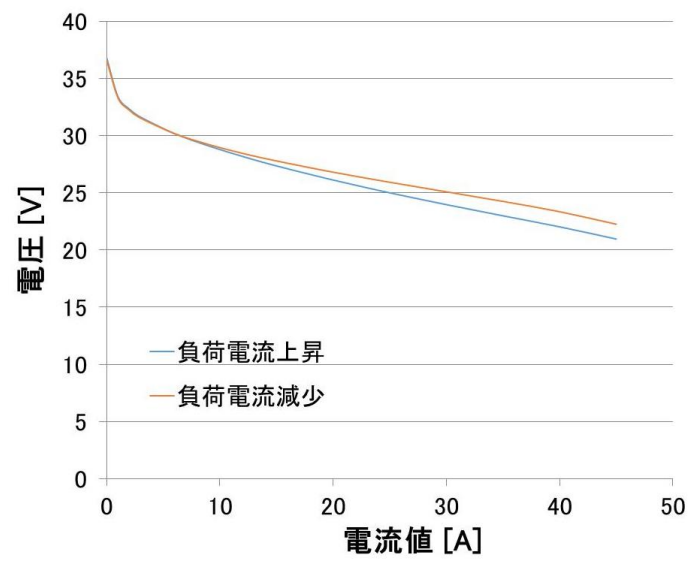


図 52 アンモニア燃料での I-V 測定結果（端子間電圧）

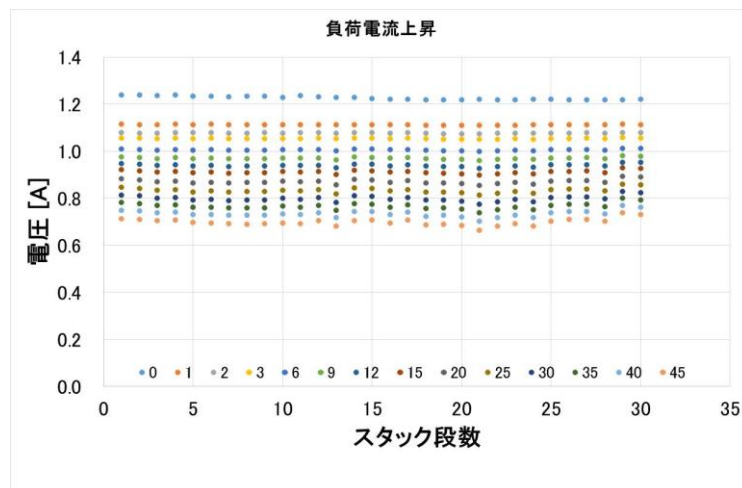


図 53 アンモニア燃料での I-V 測定時の各セル電圧（電流上昇時）

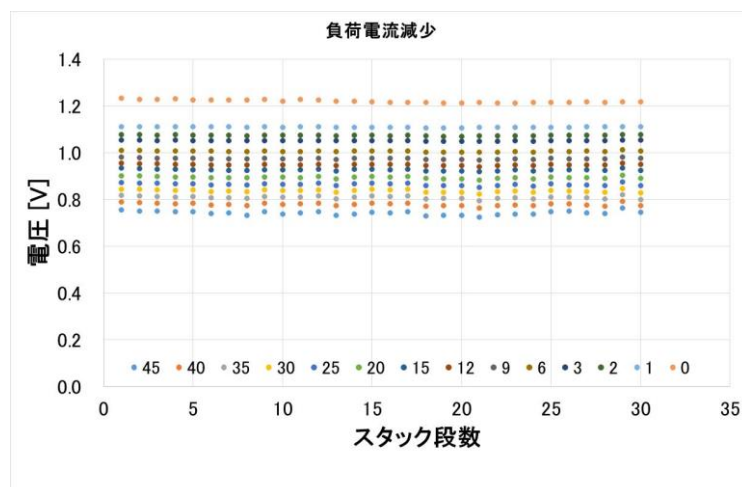


図 54 アンモニア燃料での I-V 測定時の各セル電圧（電流下降時）

500 時間経過後の耐久評価試験結果を図 55 に示す。

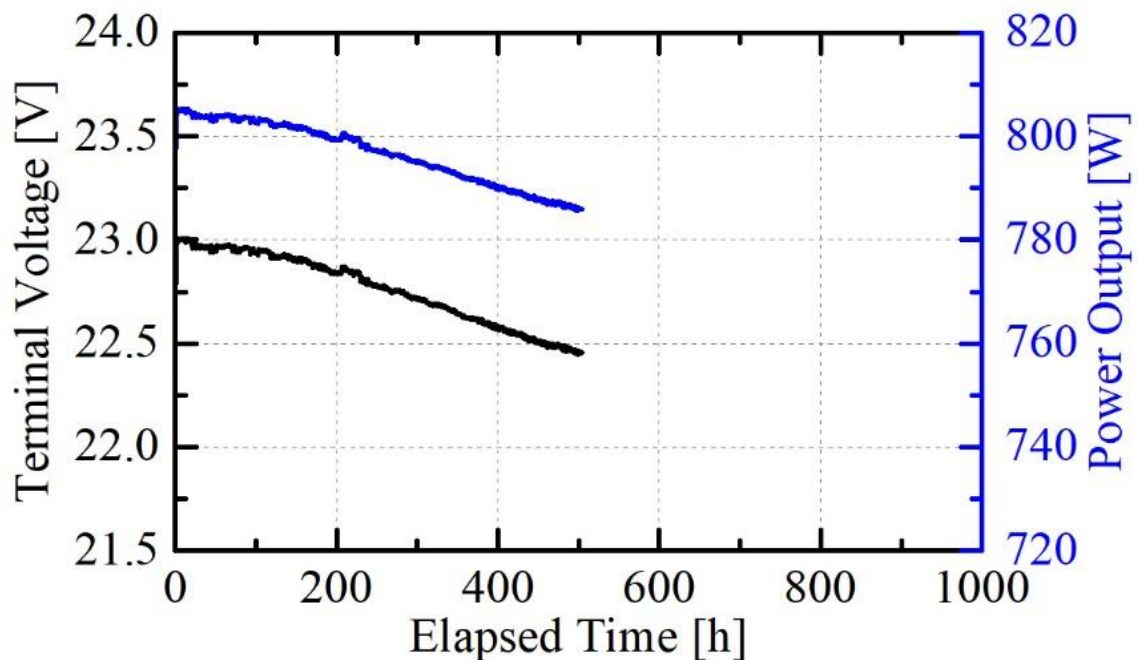


図 55 アンモニア燃料での 1kW 級スタック耐久評価

耐久評価の結果から、発電効率は約 54%を達成し、目標を達成したが、耐久性に着目すると電圧の降下は顕著であり、500 時間時点での電圧降下率を算出すると約 5%/khr であった。電圧降下率の目標は 0.25%/khr であることから、そのかい離は非常に大きかった。

そこで、スタック劣化の原因究明に取り組んだ結果について次章で報告する。

3-3-4. スタック劣化の原因究明

目的：

前項にて報告した通り、アンモニア中での耐久評価をした結果電圧降下率が大きく、目標とする 0.25%/khr とは大きくかい離していた。一般的にスタックの電圧降下に影響を及ぼす要因としては、例えば被毒 (Cr、S) や構成材料の相互拡散による絶縁層の形成や各部材間、あるいはセル構成層間（電解質と電極の界面）が何らかの原因で接触不良となり抵抗が増大することなどが考えられる。また、アンモニアを燃料として供給していることから、アンモニアによる腐食によって劣化している可能性も挙げられる。本項では電圧降下の原因究明のために実施した、耐久評価後のスタック部材の分析について報告する。

3-3-4-1. 耐久評価後スタックの分解と分析

分析方法：

1. 耐久評価後のスタックを分解し、セル及びセパレータからテストピースを切り出した。
2. 切り出したテストピースについて SEM 観察、EDX 等を用いて分析を行った。

結果：

図 56 はセパレータにおける燃料供給部を示している。

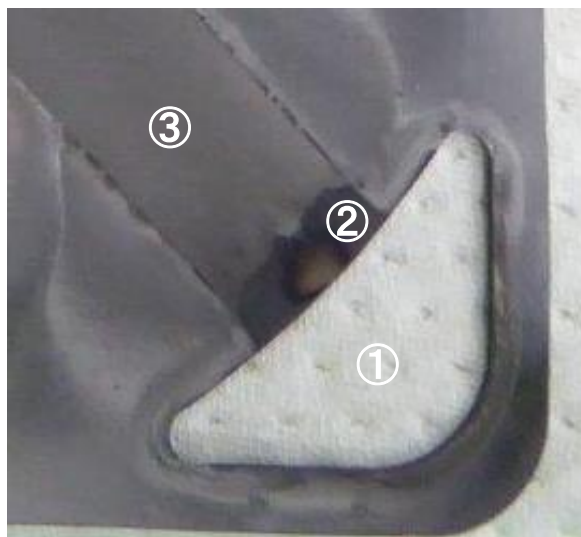


図 56 燃料供給部写真

燃料ガスは図中の①から③の順序で導入される。写真からもわかる通り、②は他の箇所と比較して変色していることがわかった。このような変色は他の段も同様であった。そこで、②の部分について表面を SEM 観察した結果を図 57 に示す。

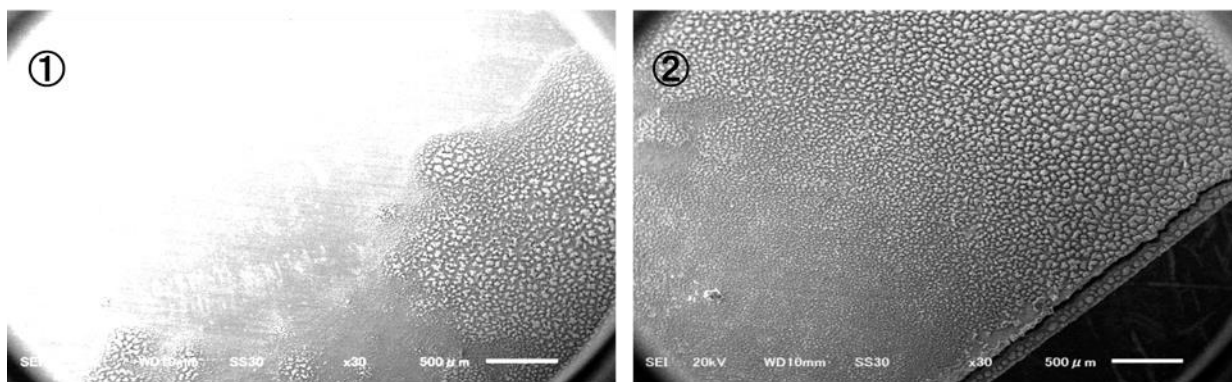
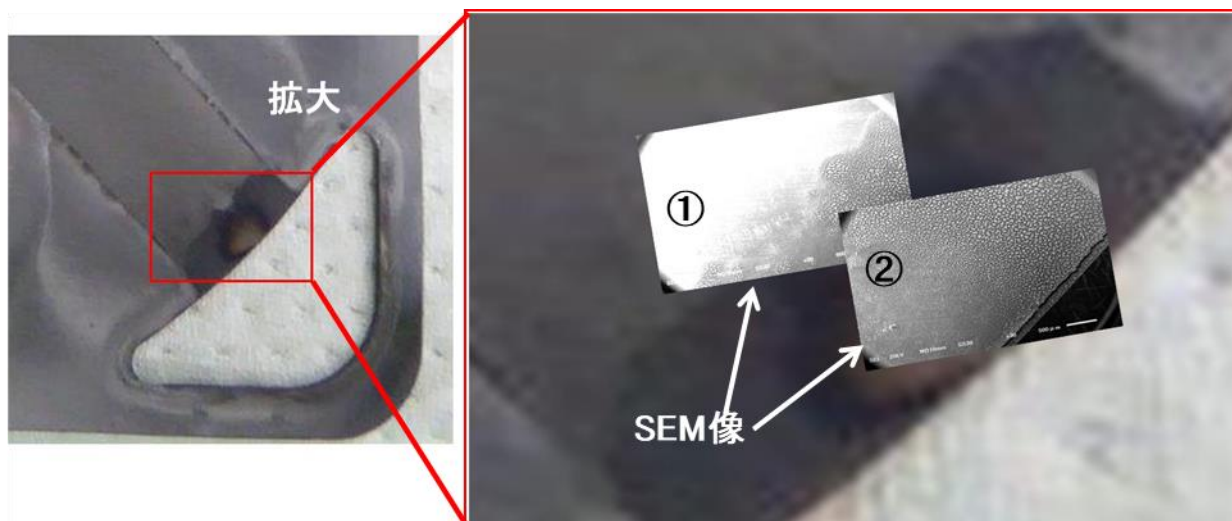


図 57 変色箇所の顕微鏡写真（上段）、および SEM 写真（下段）

図 57 上段に示す赤い四角部分に関して SEM 観察したところ、本来は①のような平滑な面であるはずが、②に示す通り数十ミクロンの析出物のようなものが散見された。この析出物を分析した結果（図 58）、析出物は主に Fe を主に含んだ酸化物であることが分かった。セパレータに使用している金属は主にフェライト系の酸化物であり、Fe を含んでいるが、このような析出物を生成するメカニズムは現状わかっていない。しかし、燃料供給の入り口付近に多く存在していることから、アンモニア燃料による腐食の可能性が考えられる。

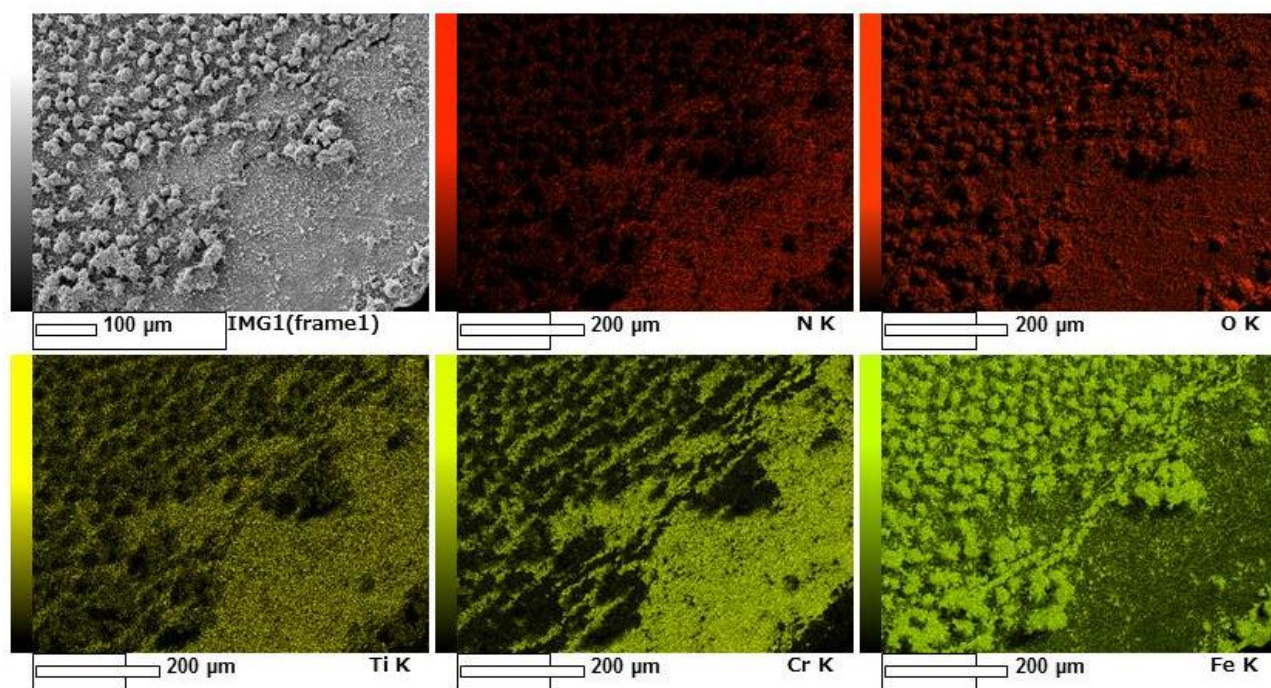


図 58 変色箇所の SEM-EDX 結果

次にアンモニア燃料による耐久評価後のセルについて断面 SEM 観察した結果を図 59 に示す。

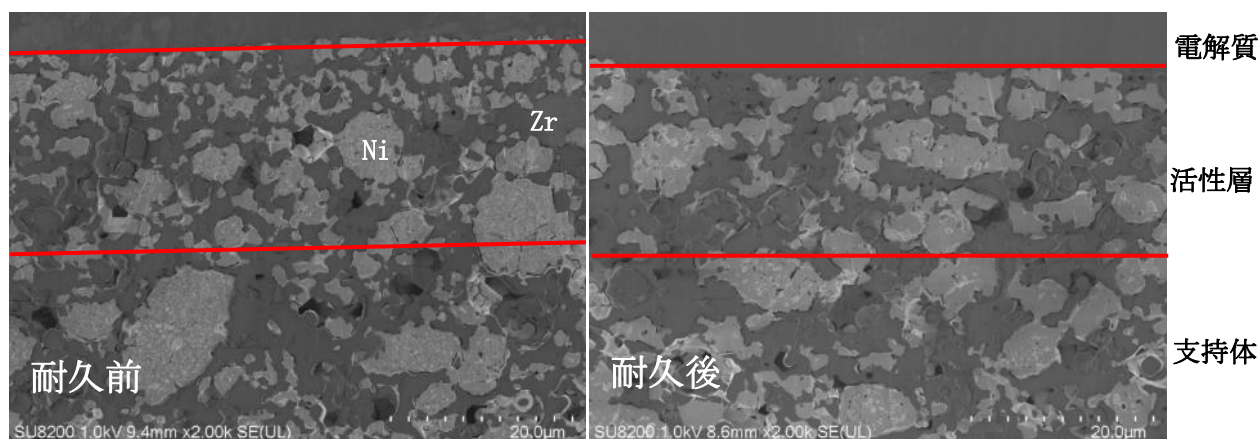


図 59 アンモニア燃料電池の耐久評価後セルの断面 SEM

断面観察した結果、耐久評価前後では Ni 粒子のサイズに違いがあり、耐久前と比較して活性層に用いている Ni は、耐久評価後にはかなり粗大化していることがわかった。Ni 粒子の粗大化は、電子導電性を向上させることが期待されるが、一方で反応点の減少を引き起こす。性能面でいずれの寄与が大きいかについては、現時点で定量的に示すことは困難であるが、今後この影響については言及する必要があると考えられる。

一方、耐久評価後のセルについて、カソード表面を XRD で分析した結果、クロム酸化物が析出していることがわかった。そこで、次項ではアンモニア燃料による耐久への影響と

クロム被毒による影響についてそれぞれショートスタックを作製して検討した結果について報告する。

3-3-5. アンモニア燃料がスタック劣化に及ぼす影響

目的：

前項において、アンモニア燃料の導入経路に変色が発生しており、腐食が疑われる。そこで、約 200W 級のショートスタックを 2 基作製し、それぞれドライ水素中、およびアンモニア燃料で耐久評価し、その劣化挙動を確認し、アンモニアがスタック部材に及ぼす影響を確認した。

実験方法：

1. 改良セルを用いて、10 段のショートスタックを 2 基作製した。
2. スタック 2 基をドライ水素中で発電試験を行い、初期状態を確認した。
3. 初期状態が同等性能であることを確認したのち、所定の耐久評価条件にてそれぞれドライ水素中、あるいは直接アンモニア燃料中で耐久評価を実施した。

耐久評価条件

作動温度：750℃

負荷電流値：30A

燃料利用率、および空気利用率：Uf80%、Uo50%

結果：

図 60 にスタック 2 基のドライ水素中での発電初期特性（I-V 特性）を比較して示す。結果として京都大学で評価するスタックの方が 200mV 程度性能が高いことがわかったが、顕著な差ではないと考え、それぞれドライ水素中（ノリタケ評価）とアンモニア燃料中（京都大学評価）で耐久評価を開始した。

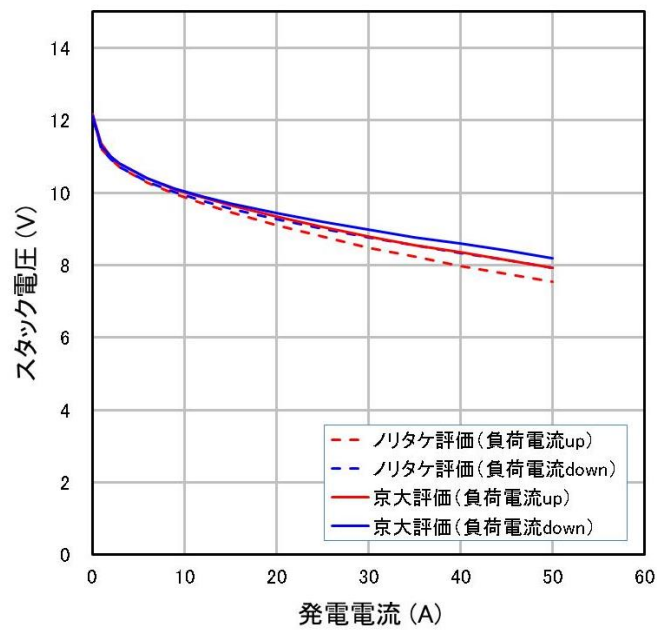


図 60 耐久評価前のスタック 2 基の性能確認

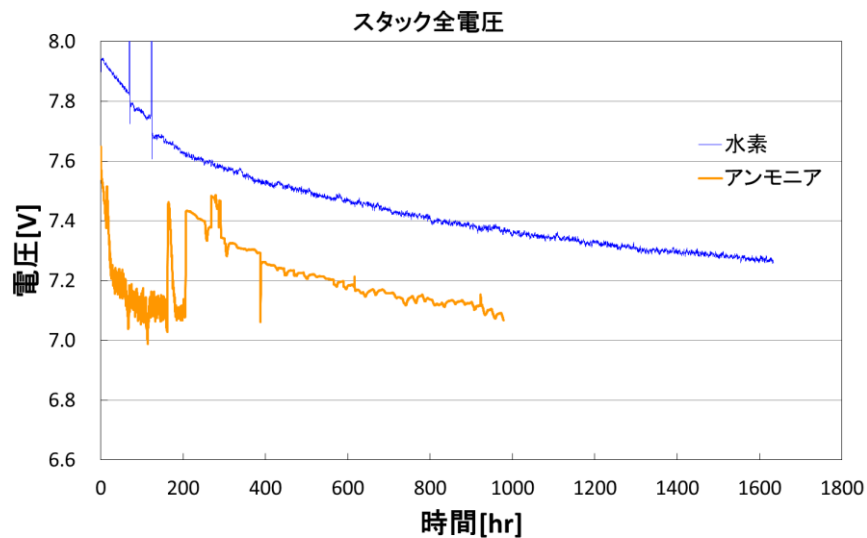


図 61 燃料の異なるショートスタックの耐久比較

図 61 は、燃料としてドライ水素、あるいはアンモニアを供給したときのショートスタック結果である。ドライ水素供給時の開始 150 から 200 時間の間の不連続劣化については、インピーダンス評価による不具合が原因であり、また、京都大学で評価したアンモニア中の初期の不連続劣化に関しては、燃料電池の発電によって生成した水が排気時に抜けが悪く、背圧がかかったためであることがわかっている。排気側の生成水については、装置側で改善したため、改善が完了した 200 時間後の結果で双方比較する。

結果は、いずれの燃料を供給した時も初期の劣化が非常に大きく、同様の挙動を示した。

例えばドライ水素を供給したスタックの場合、初期からの電圧降下率としては約 9.0%/khr であった。また、時間の経過とともに劣化の挙動は落ち着いてきており、1400 時間から 1600 時間の間の電圧降下率を算出すると約 1.7%/khr であった。しかし、目標である 0.25%/khr に対しては依然乖離が大きかった。他方、本試験でアンモニア燃料による腐食の影響が全くないとは言えないが、耐久性の目標を達するためにはほかの要因を解決しなければならないことがわかった。そこで、次項ではもう一つの課題であるクロム被毒に対して対策を講じたショートスタック結果について報告する。

3-3-6. クロム被毒がスタック劣化に及ぼす影響

目的：

前項において、電圧降下の主要因がアンモニア燃料による腐食ではないことがわかったため、次にクロム被毒対策を講じたショートスタックを作製し、ドライ水素中で評価し、クロム被毒の影響を確認することを目的として試験を行った。クロム被毒は主にセパレータとして用いている金属部材由来で発生していることが予測されるため、クロムの飛散を抑制するためにセパレータに表面処理を施すことで対策を行った。

実験方法：

1. 改良セルを用いて、10 段のショートスタックを作製した。
2. ドライ水素中で発電試験を行い、初期状態を確認した。
3. 初期状態を確認したのち、所定の耐久評価条件にてドライ水素中で耐久評価を行った。

耐久評価条件

作動温度：750℃

負荷電流値：30A

燃料利用率、および空気利用率：Uf80%、Uo50%

結果：

図 62 に金属セパレータへの表面処理あり、なしでの耐久評価結果を示す。

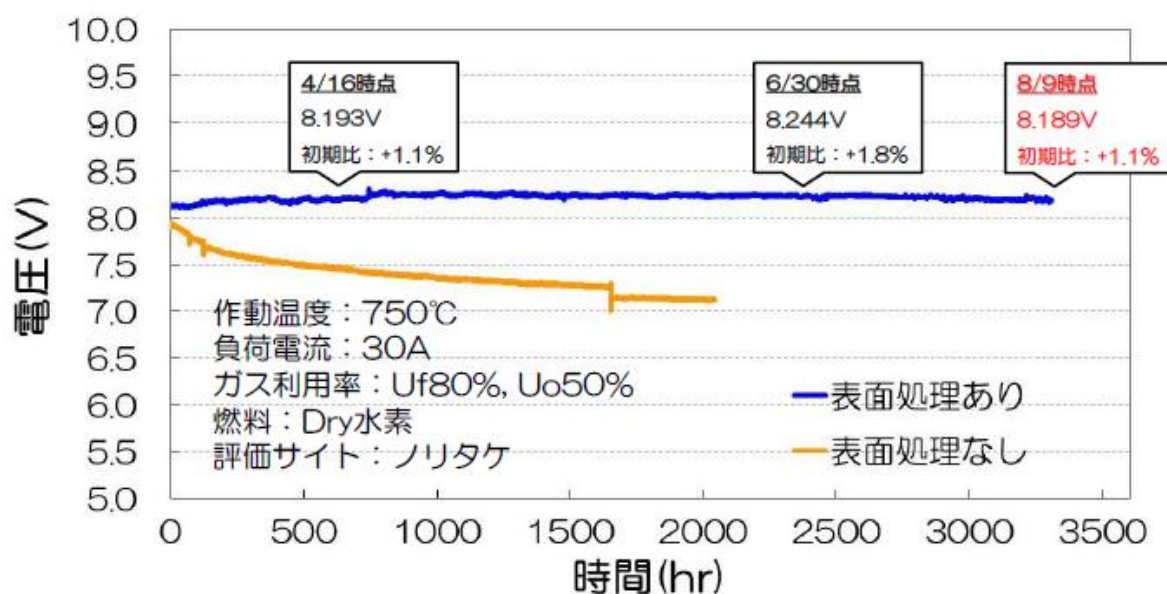


図 62 表面処理の有無による耐久評価結果

表面処理なしの場合、耐久評価直後から劣化が開始し、350 時間後には 8.1V 付近から約 7.8V まで電圧が低下し、時間の経過とともに電圧の低下はなだらかになっていったが、2000 時間経過時点での直近 200 時間の電圧低下率でも 1.7%/khr と大きな値であった。

この結果に対し、表面処理を施したセパレータを用いたスタックでは、開始から約 3400 時間まで全く劣化することなく安定して運転できており、耐久スタートの電圧値を下回っていないことから、電圧低下率としては 0%/khr であった。すなわち、水素中では目標とする電圧低下率 0.25%/khr を達成したため、開発したスタックにて京都大学にてアンモニア燃料での連続発電試験を実施した。

3-4. まとめ

- ・アンモニア発電用セルスタックに適用するための SOFC セルを開発した。
- ・アンモニア発電用封止ガラスとして、スタック、システムに適用可能なガラス粉、ガラスペースト、ガラスシートを開発した。
- ・上記セル、封止ガラスを用いてアンモニア発電用の 1kW 級 SOFC セルスタックを開発した。その結果、アンモニア燃料にて発電効率 56%、電圧低下率 0%/khr を達成した。

3-5. 今後の課題

本報告において、水素燃料中、あるいはアンモニア燃料中においてスタックとしての発電特性、及び耐久性としては目標を達成した。しかし、ヒートサイクルを繰り返すと微量のガス漏れが発生することが耐久評価後のスタックの分解・分析からわかってきた。微量の燃料の漏れは、初期症状としてはスタック周辺部で燃える程度で大きな問題とならないため、今回の試験においては劣化に対して影響を受けないレベルであったが、今後実用的な時間、例えば数万時間の運転ではこの微量の漏れ、あるいは漏れ量が増大した場合には大きく影響を及ぼすことが懸念される。スタック分解後の封止ガラス部を目視で確認すると、初期状態では透明であるガラスが白化していることから、おそらくガラスの結晶化が進んでいるものと推察しており、ガラスの熱膨張の変化が漏れに影響していると考えられる。今後は、高温耐久時でもガラス中の結晶化を制御できるガラスの開発が課題である。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読なし(総説等含む)> 2 件

燃料電池 Vol.16 No.1 P28-32

タイトル：アンモニア燃料を用いた固体酸化物形燃料電池の開発

発表者(ノリタケカンパニーリミテド)：高橋 洋祐、鈴木 伸輔、岩井 広幸、小出 剛士

発表者(京都大学)：江口 浩一

CERAMIC DATA BOOK 2016/17 P89-92

タイトル：アンモニア燃料電池の開発

発表者(ノリタケカンパニーリミテド)：小出 剛士、高橋 洋祐

発表者(京都大学)：江口 浩一

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 海外 1 件

発表者：OY. Takahashi

タイトル：Development of Ceramics and Glass Materials for Solid Oxide Fuel Cell and Oxygen Permeable Membrane

学会名：Materials Science & Technology19 (The American Ceramic Society)

場所：アメリカ

日程：平成 30 年 10 月 15 日

<ポスター発表> 海外 6 件

発表者：○H. Iwai, S. Suzuki, and Y. Takahashi

タイトル：Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ -Based Composite Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells

学会名：227th ECS Meeting

場所：アメリカ

日程：平成 27 年 5 月 28-29 日

発表者：○H. Iwai, S. Suzuki, K. Inaoka, A. Murakami and Y. Takahashi

タイトル：Development of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ - Based Composite Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells

学会名：ECS conference on Electrochemical energy conversion & Storage with SOFC-XIV

場所：イギリス

日程：平成 27 年 7 月 27-29 日

発表者：○H. Iwai, M. Saito, Y. Yamamoto, K. Inaoka, S. Suzuki and Y. Takahashi

タイトル：STABILITY OF SOFC MATERIALS WITH AMMONIA AS FUEL

学会名：40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites

場所：アメリカ

日程：平成 28 年 1 月 25-29 日

発表者○T. Koide, S. Suzuki, H. Iwai and Y. Takahashi

タイトル：Development of Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell

学会名：H2FC Conference

場所：イギリス

日程：平成 28 年 12 月 13 日

発表者○S. Suzuki, T. Koide, H. Iwai and Y. Takahashi

タイトル：Development of Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell

学会名：41st International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites

場所：アメリカ

日程：平成 29 年 1 月 25 日

発表者○E. Satomi, H. Iwai, S. Suzuki, T. Koide, Y. Takahashi

タイトル：Development of Ammonia-Fueled SOFC

学会名：15th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XV)

場所：アメリカ

日程：平成 29 年 7 月 24-27 日

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内1件、海外13件

発表者：高橋 洋祐、山本 幸伸

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：Ceramics Expo

場所：アメリカ

日程：平成27年4月28-30日

発表者：高橋 洋祐

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：24th North American Catalysis Society Meeting

場所：アメリカ

日程：平成27年6月15-18日

発表者：高橋 洋祐、岩井 広幸

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：ECS conference on Electrochemical energy conversion & Storage with
SOFC-XIV

場所：イギリス

日程：平成27年7月27-29日

発表者：稲岡 康二

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：Fuel Cell Seminar

場所：アメリカ

日程：平成27年11月16-20日

発表者：高橋 洋祐、小出 剛士

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：International Advanced Materials Expo2015

場所：韓国

日程：平成27年11月25-27日

発表者：高橋 洋祐、岩井 広幸

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites

場所：アメリカ

日程：平成28年1月25-29日

発表者：高橋 洋祐

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：Ceramics Expo

場所：アメリカ

日程：平成 28 年 4 月 25-27 日

発表者：高橋 洋祐、小出剛士

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：12th EUROPEAN SOFC & SOE FORUM 2016

場所：スイス

日程：平成 28 年 7 月 6-8 日

発表者：鈴木 伸輔

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：41st International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites

場所：アメリカ

日程：平成 29 年 1 月 26 日

発表者：鈴木 伸輔

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：THE 7th WORLD HYDROGEN TECHNOLOGY CONVENTION

場所：チェコ

日程：平成 29 年 7 月 9-12 日

発表者：高橋 洋祐、住田 健一、稲岡 康二、山田 祐貴、高橋 耕大

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

アンモニア燃料電池用封止ガラスの開発

展示会名：高機能素材 WEEK

場所：大阪

日程：平成 29 年 9 月 20-22 日

発表者：高橋 洋祐、住田 健一

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：13th EUROPEAN SOFC & SOE FORUM 2016

場所：スイス

日程：平成 30 年 7 月 4-6 日

発表者：鈴木 伸輔

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：Hydrogen + Fuel Cells NORTH AMERICA 2018

場所：アメリカ

日程：平成 30 年 9 月 25-27 日

発表者：鈴木 伸輔、山田 祐貴

タイトル：Ammonia Fuel Cell Team

学会名：7th International Hydrogen & Fuel Cell Conference

場所：インド

日程：平成 30 年 12 月 10-12 日

＜受賞＞ 1 件

第 13 回/2016 年超モノづくり部品大賞

受賞内容：超モノづくり部品大賞

タイトル：カーボンフリー燃料の直接供給型燃料電池用部品「セラミックスセル」および「封止ガラス」

（3）プレス発表

発表日：平成 27 年 7 月 22 日

発表機関名：京都大学、ノリタケカンパニーリミテド、三井化学、トクヤマ

概要：アンモニアは将来のエネルギーキャリアとして注目されている。アンモニアを直接燃料とした固体酸化物形燃料電池において、世界最高レベル（200W クラス）の発電に成功した。今後、より大きな出力の燃料電池スタックに適用して、アンモニアのエネルギーキャリア及び燃料としての有効性と、アンモニア燃料電池の将来性を明確にしていく。

発表日：平成 29 年 7 月 3 日

発表機関：京都大学、科学技術振興機構（JST）

概要：アンモニアを直接燃料とした燃料電池による 1 キロワットの発電に成功

（4）マスメディア等取材による公表

新聞：中日新聞

掲載日：平成 27 年 7 月 23 日

タイトル：アンモニア使う大型燃料電池

新聞：日刊工業新聞

掲載日：平成 28 年 10 月 20 日

タイトル：「超ものづくり部品大賞」 大賞にノリタケ

E テレ：サイエンスゼロ

放送日：平成 29 年 6 月 25 日

タイトル：CO₂削減の切り札！アンモニア研究最前線

新聞：日刊工業新聞

掲載日：平成 29 年 7 月 4 日

タイトル：アンモニア燃料電池、世界最高の 1 kW 発電に成功-京大など

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	2017-094844	金属インターコネクタとこれを備えた固体酸化物形燃料電池スタック	2017年5月11日	株式会社ノリタケカンパニーリミテド

6. 参考文献

- ・[1] S. Mukerjee et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2278-2286 (1995)