

高耐熱性金属多孔体の応用展開

Application of Heat-Resistant Porous Metal

沼田 昂真*
Koma Numata

真嶋 正利
Masatoshi Majima

宮元 一成
Kazunari Miyamoto

塚本 賢吾
Kengo Tsukamoto

西村 淳一
Junichi Nishimura

土田 斉
Hitoshi Tsuchida

富山住友電工(株)の製品であるセルメットは、三次元網目構造を有した金属多孔体であり、高いガス拡散性と高い導電性を有している。固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の集電体には、ガスの均一拡散性や集電性が要求されるため、セルメットの適用により性能向上が期待できる。これまで量産品ニッケル (Ni) セルメットを空気極用集電体として適用検討してきたが、700~800℃も的高温域では、酸化による不導体化が起こるため、高い出力性能は得られていなかった。今回、新開発したニッケルコバルト (NiCo) セルメットは高温酸化雰囲気中で導電性酸化物を形成することから、空気極集電体に適用しても高い導電性を示す。本報告では、SOFC作動に要求される各種物性を評価し、更に空気極用集電体にNiCoセルメットを適用したSOFCの性能評価を行うことで、NiCoセルメットが高温域作動SOFCの空気極用集電体として有望であることを明らかにしたので、その内容を記載する。

Celmet, the porous metal product of Sumitomo Electronic Toyama Co. Ltd., has high gas-diffusivity and high electric conductivity. Celmet is a candidate for the cathode current collectors of solid oxide fuel cells (SOFCs) that require uniform gas-diffusivity and high electric conductivity. Thus far, we have examined the application of nickel (Ni) celmet to the collector. However, the desired power density has not been obtained due to the decrease in electric conductivity caused by the oxidation of Ni at high temperature of the fuel cells. We have developed new nickel cobalt (NiCo) celmet that forms conductive ceramics, keeping high electric conductivity at a high temperature and highly oxidizing atmosphere. This paper introduces the physical properties of NiCo celmet and the performance of a fuel cell with the new celmet applied for its cathodic current collector.

キーワード：固体酸化物形燃料電池、セルメット、多孔体、集電体、高耐熱性

1. 緒 言

近年、環境負荷の少ない新たなエネルギー源として水素が着目されている。中でも燃料電池は水素と酸素から直接電気を発生するためエネルギーの変換効率が高く、反応生成物も水のみとクリーンであるため、家庭用や産業用、さらには車載用の発電機として注目されている^{(1),(2)}。特に700℃以上もの高温で作動する固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、白金触媒のような高価、希少な材料が不要であるという利点があり^{(3),(4)}、将来的な普及が期待されているが、反面、構成部材の高耐熱化が必要であることから低コスト化が課題となっている^{(5),(6)}。

図1の (a) に記載の通り、一般的なSOFCスタックには、供給ガスを均一に拡散させる目的で、溝加工を施したインターコネクタが使用される⁽⁷⁾。インターコネクタは、空気極側において高温酸化雰囲気中に晒されるため、材質としては高耐熱性であるFe-Cr系合金等が検討されているが、Cr被毒による触媒活性の低下が懸念される。また、SOFCの作動中や昇降温時にセルが変形することで、インターコネクタとセルの接触性が悪化する可能性もある。長期的に接触性を保持するためには、インターコネクタとセルの間に、Cr非含有の集電体を付与することが望ましい。富山住友電工で製造しているセルメットは、三次元網目構造を有した

金属多孔体であり、気孔率は最大で98%にもなり、その特徴を活かして、各種エネルギーデバイスの集電体や電解基材としてすでに広く活用されている。セルメットをSOFC用集電体に適用することで、セルに合わせてセルメットが変形し、インターコネクタ/セル間の接触性を保持できると考えられる。さらに空隙率も高いことから、供給ガスの拡散効果も期待でき、インターコネクタの溝加工が不要になり、低コスト化にも寄与すると考えている (図1 (b))。

すでに燃料極用集電体としては、Niセルメットが適用可

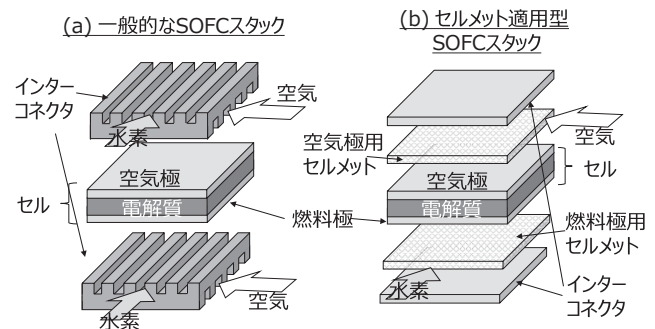


図1 セルメット適用型SOFCのコンセプト

能であることを確認しているが⁽⁸⁾、空気極用集電体としては、酸化による抵抗増加が起こるため、700℃以上もの高温域では、Niセルメットは適用できない。そこで、高温域でも使用可能な空気極用集電体として、高温酸化雰囲気中で導電性酸化物を形成するニッケルコバルト (NiCo) セルメットを開発した。本論文では、SOFC集電体に必要な導電性やガス拡散性、圧縮荷重特性を測定し、更にはSOFCに搭載した場合の発電性能を評価した。

2. 開発のマイルストーン

SOFC用空気極集電体へのセルメットの適用性を検討するために、高温酸化状態での電気抵抗や空気ガスを通じた際の圧力損失、スタック化に必要な耐荷重を検討した。さらにSOFCに組み込んだ際の性能評価も実施した。それぞれの項目に関し、既存スタックの設計値から算出した開発マイルストーンを記載する (表1)。

表1 開発のマイルストーン

項目	目標値
電気抵抗	800℃大気雰囲気での抵抗評価において、初期1000hにおいて $200\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であること。(自社スタック設計値)
圧力損失	実測値の把握
破壊強度	SOFCのスタック荷重である0.2MPa以上であること
SOFC出力密度	比較用単セルスタック (溝加工インターコネクタと比較用集電体ステンレスメッシュの併用) と同等の性能であること。

3. 実験方法

3-1 NiCoセルメットの作製

三次元網目構造を有する発泡樹脂の表面に導電化処理を行った後、電気めっきにより所定量のNiCoを付与した。その後、800℃にて発泡樹脂を分解除去し、さらに約1000℃の還元ガス雰囲気中で熱処理を行うことで、NiCoセルメットを得た。セルメットの厚み調整として、ロールプレスを行い0.5 mmに調整した。表2に試作したNiCoセルメットの代表的な物性値を示す。

表2 NiCoセルメットの代表的な物性値

項目	物性値
厚み(mm)	0.5
平均孔径(μm)	450~850

3-2 電気化学測定

電気抵抗測定には、SUS304の平板に白金メッシュ、白金線を付与した治具を使用し、その治具にてセルメットサンプルを両側から挟み込んだ (図2)。さらにSOFC内での使用環境を模擬すべく、評価治具にSUSブロックを載せて0.12 MPaの荷重をかけながら、恒温槽にて800℃に保温し、四端子法で抵抗測定を行った。

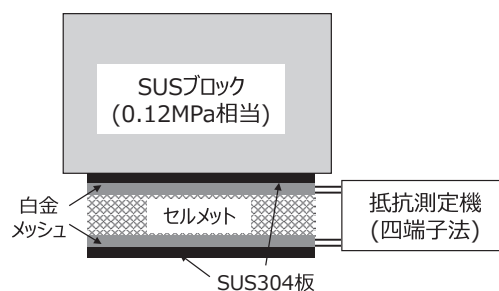


図2 電気抵抗測定方法のイメージ

3-3 圧力損失 (圧損) の測定方法

ガス拡散性を表す指標として圧力損失を測定した。一定の形状に加工したセルメットをSUS304製の治具で固定し、高温炉内にて800℃まで加温した。その際、治具内の一端から空気を所定の流量で給気し、セルメット内を通った空気がもう一端から排気される構成とし、その給排気の圧力差を圧力損失と定義した。

3-4 圧縮強度の測定方法

NiCoセルメットは酸化による脆化の懸念があるため、一般的なSOFC内の荷重でも破壊しないことが必要である。25×25 mm角のサイズに調整したセルメット試験片を使用し、3 μm/secの速度で圧縮荷重測定を行った。

3-5 SOFC性能の評価方法

Elcogen社の市販のφ120 mmのYSZ^{*2}セルを使用し、燃料極用集電体にNiフェルト、空気極用集電体にNiCoセルメット、乃至比較用としてステンレスメッシュを適用した単セルスタック^{*3}を作製し、750℃にて出力評価を実施した。セルメット適用時には溝加工のないインターコネクタを、ステンレスメッシュ使用時には、溝加工のあるインターコネクタを使用した。

4. 実験結果

4-1 電気抵抗測定の結果

開発したNiCoセルメットを空気極用集電体へ適用するためには、高温酸化雰囲気中で長時間に亘って、高い導電性を示すことが望ましい。一般的にNiCo合金は、酸化す

ると $A_2B_4O_{13}$ の構造式で表されるスピネル酸化物^{*4}を形成することが知られているが⁽⁷⁾、この構造式からもわかるように、合金組成が変わると、Aサイト、Bサイトに導入される元素も変わることになるため、電気伝導性も大きく影響を受けると考えられる。そこで、各Co組成のNiCoセルメットにて、大気中、800℃で1000時間熱処理した後の電気抵抗を評価した結果、Co濃度が30wt%以上になると、急激に電気抵抗が低くなることが判明し、50wt%程度で極大値を示すものの、全体としては高Co濃度にて電気抵抗が低下する傾向が得られた(図3)。SOFCへの適用としては、比較的高価なCoの使用量が少ないことが望ましく、Co濃度30~40wt%付近が適切と考えている。

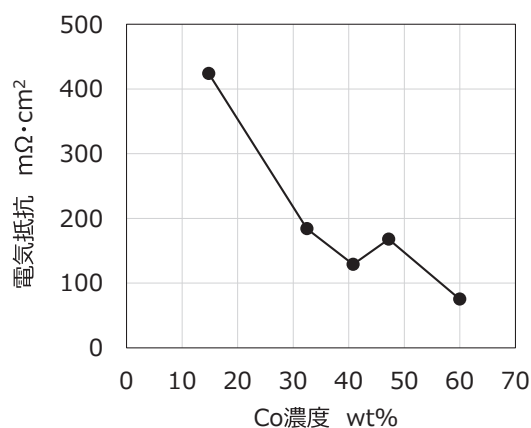


図3 Co濃度と電気抵抗の相関 (800℃、1000h熱処理後の電気抵抗)

また、図4にはCo濃度が35wt%付近であるNiCoセルメットの電気抵抗の経時変化を示す。初期の数十時間では、金属から導電性酸化物への変態に起因すると思われる抵抗増加が見られるが、その後は安定してほぼ一定の電気抵抗を示しており、SOFC適用時にも長期的に安定作動が

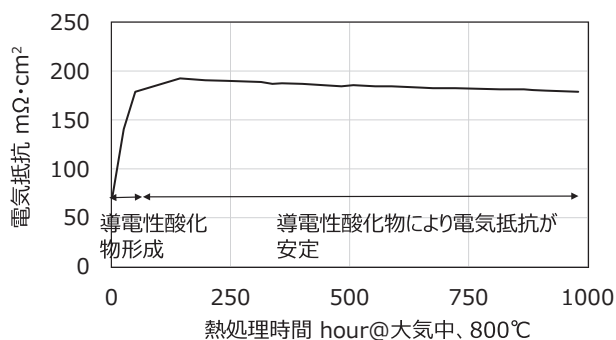


図4 NiCoセルメットの長期電気抵抗測定結果

期待できる結果であった。また、以降の検討では、Co濃度を35wt%付近に調整したNiCoセルメットにて各種物性評価を行った。

4-2 圧損評価の結果

NiCoセルメットの孔径と圧損の相関を評価した結果、孔径が大きいほど圧損は低い結果となり、孔径を450 μmから850 μmに変えることで、20%以上の圧損低減が可能との結果となった。

4-3 圧縮強度試験の結果

SOFC内部では、集電体/インターコネクタ間や集電体/セル間の接触性を向上するため、厚み方向に荷重が掛かっている。空気極用集電体としてNiCoセルメットを使用する場合、酸化状態での耐久性が重要となる。そこで、大気雰囲気中、800℃で、300 h熱処理し、十分に酸化した状態のNiCoセルメットにて圧縮荷重試験を実施した。結果、図5に示すように破壊強度は、0.6 MPa以上となり、SOFCの内部圧力目安0.1~0.2 MPa⁽⁹⁾よりも十分に高いことが判明した。

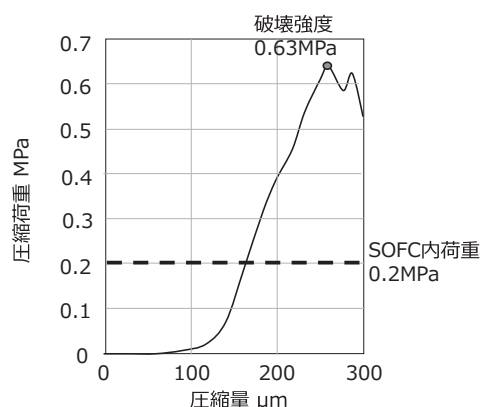


図5 酸化状態でのNiCoセルメットの破壊強度試験

4-4 SOFC単セルスタック評価

空気極用集電体として、NiCoセルメットを適用したSOFCのIV特性と出力特性を評価した。インターコネクタには溝加工をせず、フラットなステンレス板を使用し、ガスの利用率^{*6}は、電流密度が0.3 A/cm²の時に、燃料利用率；60%、空気利用率；30%となるように調整した。結果、NiCoセルメットを適用することで、従来型であるステンレスメッシュと溝加工インターコネクタを併用した構成のSOFCと同等以上の性能を発現した(図6)。このことから、NiCoセルメットは、SOFC用集電体として有望であり、高価であるインターコネクタの溝加工コストを削減できる可能性が示唆された。

さらに、空気極用集電体のガス拡散性を調べるため、電流密度が0.3 A/cm²の時に空気利用率が100%となるよう

に空気ガス流量を減らして発電評価を実施した。結果、NiCoセルメットの孔径を450 μmから850 μmに変えることで、高電流密度時、つまり高空気利用率時の出力が向上した(図7)。4-2の項目に記載した通り、孔径が大きくなると圧損が低減する傾向があるため、孔径850 μmのNiCoではガス拡散性が向上し、出力が向上したと考えられる。

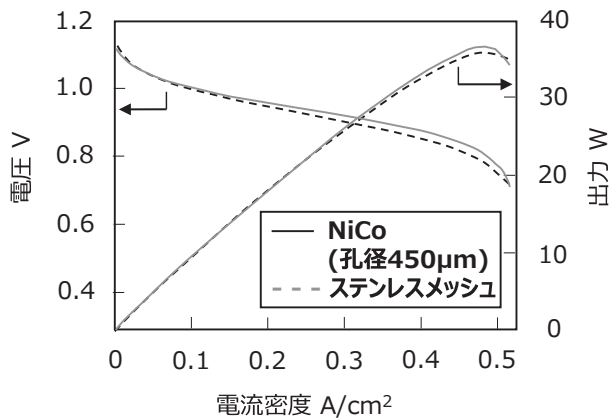


図6 NiCoセルメット使用SOFCの発電評価
(燃料利用率=60%、空気利用率=30% @0.3A/cm²)

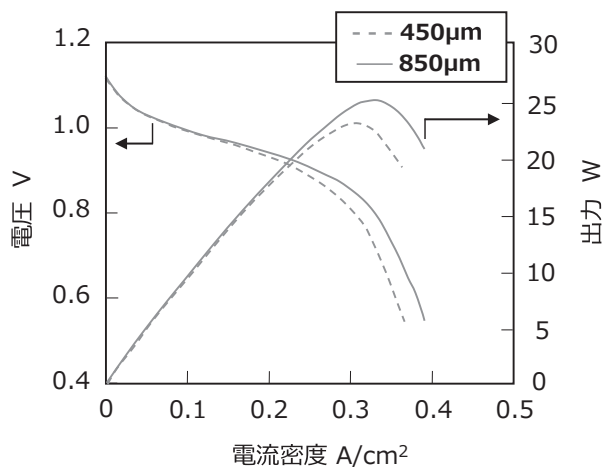


図7 NiCoの孔径が及ぼす発電評価への影響
(燃料利用率=55%、空気利用率=100% @0.3A/cm²)

5. 結 言

高耐熱性が要求される高温域作動型SOFC用の空気極集電体としてNiCoセルメットを開発し、各種物性測定とSOFCへの適用検討を行った。結果、電気抵抗とコストの観点からCo濃度30~40wt%が適切と判断し、さらに圧損評価、破壊強度試験を行うことで、SOFCへの適用が可能であると判明した。さらに、Co濃度を約35wt%に調整したNiCoセルメットを空気極用集電体に適用し、SOFC

評価を行った結果、従来構成のようにインターコネクタの溝加工がなくても、高い出力性能を発揮することが判明した。また、NiCoの孔径の影響も検討した結果、孔径が大きいほど、圧損が下がりSOFCの出力も向上する傾向が得られた。以上の検討により、我々が新たに開発したNiCoセルメットを空気極用集電体に適用することで、SOFCの高コスト要因になっているインターコネクタの溝加工が不要となり、スタックコストの低コスト化が期待できる結果が得られた。

用語集

※1 インターコネクタ

燃料電池に供給された水素と空気が混ざらないように設けられる隔壁であり、一般的には水素や空気が均一に拡散するよう溝加工がなされている。

※2 YSZ

Yttria-Stabilized Zirconium: イットリア安定化ジルコニア。SOFCの固体電解質の一種であり、酸化イットリウムを添加することで、ジルコニアの高温域での相転移を抑制している。

※3 スタック

発電部材であるセルを空気極用、燃料極用の集電体やインターコネクタで挟んだ構造をスタックと呼ぶ。通常のSOFCは、スタックを積層して使用するが、基礎性能評価用として、セルを1枚だけ使用したスタックを単セルスタックと呼ぶ。

※4 スピネル構造

結晶構造の一種であり、代表的にはA₂BO₄の構造式で表される。高温で導電性を示すことが特徴である。

※5 孔径

セルメットの骨格間の平均距離。孔径が大きいほど、目が粗いことに相当する。

※6 ガスの利用率

燃料電池に供給された水素/空気がどの程度発電に消費されたかを示す指標。高電流時には、多くのガスが消費され、ガス利用率が高くなる。

・セルメットは住友電気工業㈱の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) ㈱富士経済、2018年度版燃料電池関連技術・市場の将来展望
- (2) K. Yamada, J. Mizusaki, H. Sasaki, A. Tsunoda, H. yokokawa, Y. Yamazaki, K. Nakayama ECS PV 1995-01,33-41 (1995)
- (3) 麦倉良啓、水素エネルギーシステム Vol.35、No.2 (2010) 50-56
- (4) 家山一夫、未来を拓く無機膜環境・エネルギー技術シンポジウム (2018)
- (5) 内山潔、スパッタ法による高伝導度薄膜電解質の開発とその燃料電池応用
- (6) 黒羽智宏、見神祐一、鎌田智也、山内孝祐、辻庸一郎、プロトン伝導型SOFCの開発、Panasonic Technical Journal vol.63 No.1 (017)
- (7) S. Sugita, Y. Yoshida, H. Orui, K. Nozawa, M. Arakawa, H. Arai, Journal of Power Source, 185 (2008), 932-936
- (8) 平岩千尋、奥野一樹、俵山博匠、真嶋正利、西村淳一、土田斉、SEIテクニカルレビュー第189号 (2016)

執 筆 者

沼田 昂真* : エネルギー・電子材料研究所 主査



真嶋 正利 : エネルギー・電子材料研究所
グループ長
博士 (エネルギー科学)



宮元 一成 : 富山住友電工(株)



塚本 賢吾 : 富山住友電工(株) 技師



西村 淳一 : 富山住友電工(株) 主席



土田 斉 : 富山住友電工(株) 部長



*主執筆者