

高耐食性セルメットの開発

奥野一樹*・真嶋正利・粟津知之
塚本賢吾・土田 齊・斉藤英敏

Development of High Corrosion Resistance Celmet — by Kazuki Okuno, Masatoshi Majima, Tomoyuki Awazu, Kengo Tsukamoto, Hitoshi Tsuchida and Hidetoshi Saito — The authors have developed a novel porous metal with high corrosion resistance. Porous materials are used in fuel cells as the current collector and gas diffusion layer of the electrode. Typical porous materials include carbon sheet, molded carbon and porous metals such as stainless used steel (SUS) and nickel chrome (Ni-Cr) alloys. Among these materials, porous metals are preferable because of their high gas diffusion performance. Because of the highly oxidizing atmosphere in fuel cells, porous metals are required to have a high corrosion resistance, and for this purpose, chromium is generally added. However, the use of chromium has recently been limited according to environmental protection regulations. Therefore, the authors have focused on Tin (Sn), which shows a high corrosion resistance in a fuel cell atmosphere, and developed Ni-Sn alloy Celmet. This new Celmet has achieved a current density comparable to that of Ni-Cr alloy. Overall, the Ni-Sn alloy Celmet is highly resistant to corrosion in a fuel cell atmosphere and environmentally friendly.

Keywords: Celmet, fuel cell, high corrosion resistance

1. 緒言

近年、地球環境問題への意識の高まりからさまざまな分野で電池の需要が急速に伸びてきている。中でも電気自動車やハイブリッド電気自動車の電源にはニッケル水素電池、リチウムイオン電池などが使用されている。ハイブリッド電気自動車で特に需要を伸ばしている車種には、現在ニッケル水素電池が主として搭載されており、この電池の集電体として、負極にはパンチングメタルのような二次元の金属基材が用いられているのに対して、正極には、正極活物質が電気伝導性の点で劣るために三次元構造の発泡ニッケル基材が使われており、発泡ニッケル基材はニッケル水素電池の高容量化に貢献した^{(1)~(3)}。

一方、燃料電池は自動車分野では各メーカーからコンセプトカーなどが発表されており、家庭向けなどの定置用では販売も開始されている。燃料電池は、電気を貯める二次電池とは異なり、水素などの燃料をもとに発電する装置であり、理想的にはその排出物は水と二酸化炭素のみであることが望ましい。インフラの整備は大きな課題であるが現在の化石燃料と燃料電池自動車の運用形態は類似するものであり、燃料となる水素は豊富にあり、排出物もクリーンであるため、将来的には自動車用電源として大きく期待されている。

燃料電池内では燃料気体をまんべんなく反応させるためのガス拡散層が必要であり、カーボン成型体に溝加工を施したものや、金属の多孔質体などが用いられており、この

点では金属多孔体はガス拡散性が大きめで目的に適うものである⁽⁴⁾。燃料電池ではセル内の反応が酸化性雰囲気であったり、高温であったりするため、使用する材料には高い耐食性が求められる。従来はステンレスやニッケルクロム合金といった材料が候補に挙げられているが、これらの材料はクロムを含んでおり、環境汚染防止の観点からはクロムを使用しない耐食性合金が望まれる。

この様な観点から、我々はニッケルクロム合金に代えて、平易なプロセスで製造できる高耐食性ニッケル系合金多孔体を開発することを目的とし、比較的プロセスが容易なニッケルズズ合金に着目し、ニッケルズズ合金セルメットを開発した。

本論文では、特に燃料電池の集電体やガス拡散層として使用するためのニッケル系材料として、当社のセルメット技術を活用して作製したニッケルズズセルメットの耐食性ならびに耐熱性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 供試試料の作製

2-1-1 ニッケルセルメットの作製 連続気泡を有する発泡樹脂に導電化処理を行った後、電気ニッケルめっきにて所定量のニッケルを付与した。さらに 800℃にて基材の発泡樹脂を除去し、続いて約 1000℃還元ガス雰囲気

中で還元処理を行ってニッケルセルメットを得た。

2-1-2 ニッケルクロムセルメットの作製 2-1-1に示したニッケルセルメットに金属クロムを拡散させるクロマイジング処理を行った。セルメット中にクロムを主成分とする粉末を充填し、不活性ガス雰囲気下1000℃で加熱し、所定量のクロムをニッケル中に拡散させニッケルクロムセルメットを得た。

2-1-3 ニッケルスズセルメットの作製 2-1-1に示したニッケルセルメットに電気スズめつきにて所定量のスズを被覆した。さらに約1000℃還元ガス雰囲気下で熱処理を行い、スズをニッケル中に拡散させてニッケルスズセルメットを作製した。ニッケルスズセルメットの代表的な仕様を表1にまとめた。

表1 ニッケルスズセルメットの代表的な物性値

項目	特性値
金属目付量 (g/m ²)	630
添加金属濃度 (wt%)	約20
厚さ (mm)	1.0
平均孔径 (μm)	500

2-2 機械特性の評価 作製したニッケルスズセルメットは、その目付重量によって強度や電気抵抗値が変化する。燃料電池中では積層化され、加圧された状態でガス拡散層兼集電体として使用されるため、一般的な強度特性である引っ張り強度だけでなく、圧縮特性や加圧時の電気抵抗についても測定を行った。引っ張り試験は、幅20mm、長さ100mmの寸法に切り出して行った。圧縮試験は、ニッケルスズセルメットをφ10mmに打ち抜いたものを電極付きのSUS板ではさみ、所定圧力で加圧して圧縮時の厚さの変化量と電気抵抗の変化を測定した。

2-3 耐食性の評価 燃料電池中で求められる耐食性は、高分子固体電解質燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell 以下PEFCと略す) で必要とされる酸性水溶液中での耐電解液性と、固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell 以下SOFCと略す) で必要とされる高温酸化雰囲気中での耐酸化性に大別できる。

耐電解液性に関しては、材料のアノード分極測定を行い、燃料電池で実際に使用する電位範囲におけるアノード電流の値によって評価することができる。金属材料のアノード分極曲線測定に関してはJIS G 0579⁽⁵⁾やASTM G5-94⁽⁶⁾に記述がある。特にASTM G5-94には燃料電池向け評価について記載があり、燃料電池分野で材料の耐食性試験に採用されているため、その手法を参考に評価を行った^{(7)~(9)}。アノード分極曲線測定に用いる酸性水溶液は、1mol/Lの硫酸ナトリウム水溶液を調整し、硫酸によってpHを調節したものをを用いた。また、試験温度は60℃とし、試験中

は水素バブリングを行って水素飽和状態とした。ボルタメトリーの電位範囲は標準水素電極基準とし、燃料電池中で実際に印可されると考えられる0Vから1.0Vまでとし、掃引速度は5mV/sとした。

一方、高温での耐酸化性に関しては、実際の固体酸化物燃料電池 (SOFC) の動作温度を想定し、600℃ないし900℃、大気中で加熱試験を行い、酸化重量増加率及び加熱試験後の強度変化を測定した。

3. 結果と考察

3-1 ニッケルスズセルメットの基礎特性 開発したニッケルスズセルメットの基礎特性評価を行った。燃料電池セル内で加圧されるため弾性域が広い方が好ましく、集電体としては接触抵抗がなるべく小さい方が好ましい。ニッケルクロムセルメットは、ニッケルセルメットに比べて圧縮時の厚み変化が小さく機械強度が高いが、表面が強固な酸化膜で覆われているため、接触抵抗はニッケルセルメットに比べ高い傾向を示す。

図1にニッケルスズセルメットのスズ濃度と引張強度の関係を示す。図から明らかなように、スズ濃度と引張強度は強い相関を示した。また、スズ濃度が増加すると引張強度が高くなる傾向にある。

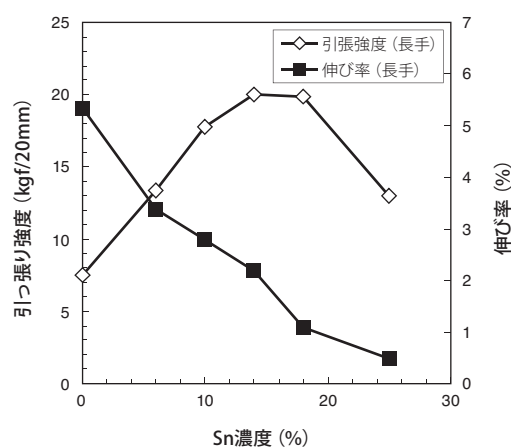


図1 供試体の長手方向の引っ張り強度ならびに伸び率に及ぼすスズ添加濃度の影響

また、図2及び図3は圧縮時の厚み変化量と抵抗変化量に関する結果を示す。圧縮特性はニッケルクロムセルメットと大差なく、従来のニッケルクロムセルメットと同様に使用することができると考えられる。一方で、接触抵抗に関してはニッケルクロムセルメットに比べて低下した。クロムよりスズの酸化膜の方が、電気抵抗が低いと考えられ、集電体としての機能はニッケルスズセルメットの方が優れると言える。

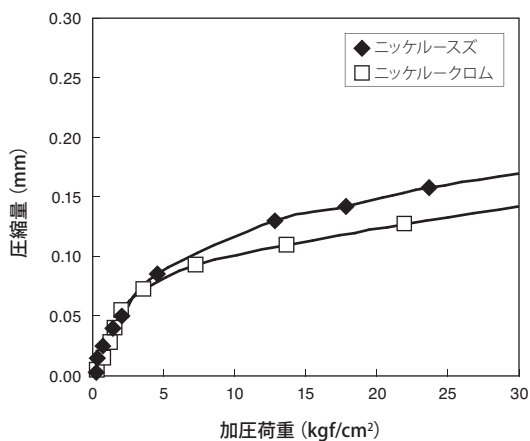


図2 ニッケルースズセルメット (Sn20%) およびニッケルークロムセルメット (Cr20%) の圧縮量に及ぼす加圧荷重の影響

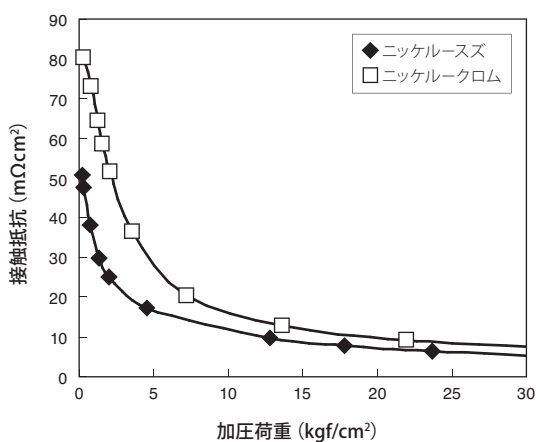


図3 ニッケルースズセルメット (Sn20%) およびニッケルークロムセルメット (Cr20%) の接触抵抗に及ぼす加圧荷重の影響

3-2 耐食性の評価 燃料電池中では酸化雰囲気中で電位がかかるため、燃料極側・空気極側において印加される電位において、燃料電池の電流量に比べて十分小さい電流値であることが求められる。図4はアノード分極評価における標準水素電極基準での燃料極側電位の代表値 (0V) と、空気極側電位の代表値 (0.8V) における電流値を示す。ニッケルでは特に空気極側での電流値が大きく、使用できない。一方、ニッケルークロム・ニッケルースズともに電流値は3mA/cm²以下であり、燃料電池の一般的な電流値に比べて3桁小さく、優れた集電体として使用できることが分かった。

また、図5は耐熱性に関して、600℃及び860℃において10時間加熱後の酸化重量増加率を示す。ここでもニッケルに比べてニッケルークロムやニッケルースズの重量増加率は小さい。さらに、ニッケルースズはニッケルークロムに比べても酸化による重量増加量が小さく、耐熱性についても優れることが分かる。これら耐電解性・耐熱性は、

ニッケルと合金化させたクロムやスズの酸化膜によるものと考えられる。酸化重量増加率の違いから、ニッケルースズセルメット表面の酸化膜はニッケルークロム合金の酸化膜に比べて密であり、最表面の酸化が完了した後は内側へ酸素が入りにくく、酸化の進行が遅いといったメカニズムが考えられる。

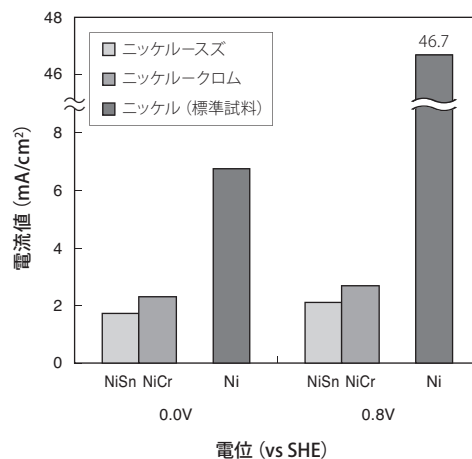


図4 各電位における腐食電流値の評価

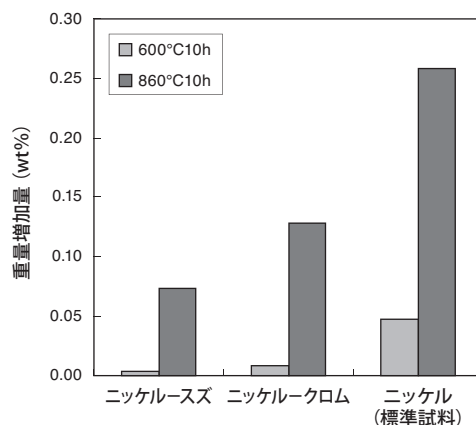


図5 温度600℃10時間および温度860℃10時間加熱処理後の重量変化

さらに、図6は860℃耐熱試験後の圧縮特性についての試験結果を示す。ニッケルースズとニッケルークロムの挙動はほぼ同等であり、860℃で10時間加熱後でも一定の強度を維持していることが分かった。また、加熱前と比べるとプラトーが見えており、この領域で骨格が屈服変形したことを示している。

そのほか、図7は加熱中の電気抵抗の変化について測定した結果を示す。初期の電気抵抗はニッケルが最も低く、次いでニッケルースズ、ニッケルークロムとなるが、600℃までの昇温中にニッケルの抵抗は増加し続け、600℃においてはニッケルとニッケルースズの抵抗は同等

となることが分かる。一方、ニッケルースズの電気抵抗は600℃においてニッケルクロムの約半分であり、高温での使用時においても集電体としての特性に優れることが期待できる。

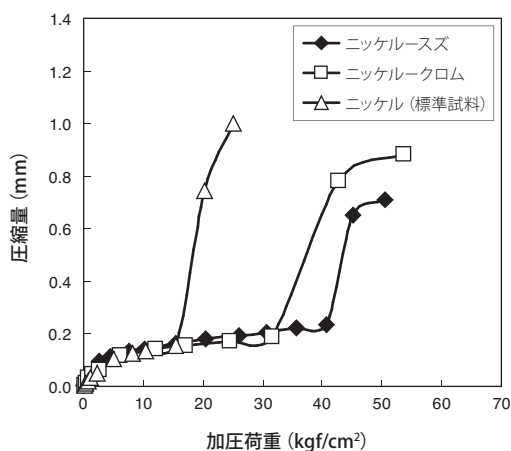


図6 加熱処理後のニッケルースズセルメット (Sn20%) およびニッケルクロムセルメット (Cr20%) の圧縮量に及ぼす加圧荷重の影響

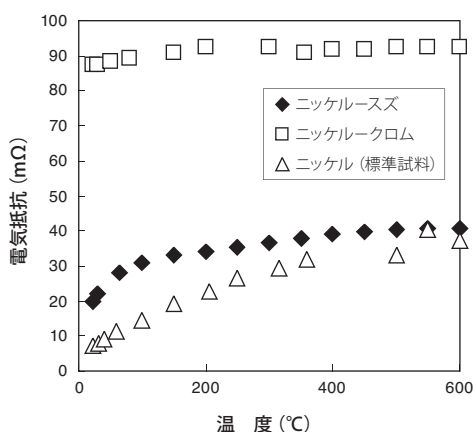


図7 各試料の電気抵抗に及ぼす加熱温度の影響

4. 結 言

環境汚染の心配が無い、クロムを使用しない金属多孔体としてニッケルースズセルメットを開発し、電気化学的な耐食性評価を行った結果、例えばスズ20wt%としたサンプルでは標準水素電極基準で0.8Vにおける腐食電流値は3mA/cm²以下となり、ニッケルクロムより優れた特性を示すことを実証した。

このように優れた耐食性・耐熱性から、PEFCやSOFC分野への適用が期待できる。また、耐薬品性や耐熱性が要求される各種フィルター用途への応用も期待できる。

用語集

※1 PEFC

Polymer Electrolyte Fuel Cell : 固体高分子燃料電池のことで、イオン導電性のある高分子材料を電解質に用いる燃料電池。動作温度が低い特徴がある。

※2 SOFC

Solid Oxide Fuel Cell : 固体酸化物燃料電池のことで、イオン導電性のある酸化物を電解質に用いる燃料電池。動作温度は約600℃から1000℃と高温だが、発電効率が高い特徴がある。

※3 ASTM

American Society for Testing and Materials : 米国試験材料協会が策定・発行する規格で、世界75か国で法規制などの基準とされるなど、国際的に広く通用している。

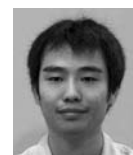
・セルメットは住友電気工業㈱の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) 稲澤信二、真嶋正利 他、SEIテクニカルレビュー第177号、14 (2010)
- (2) 本多正明、まてりあ、38、471 (1999)
- (3) 谷川太志、Matsushita Tech. Jnl., 44、419 (1998)
- (4) 水野修、SEIテクニカルレビュー第161号、112 (2002)
- (5) JIS G 0579、「ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法」
- (6) ASTM G5 - 94 (2004) Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
- (7) Chih-Yeh Chung, et al., J. Power Sources, 176, pp.276-281 (2008)
- (8) Shuo-Jen Lee, et al., J. Power Sources, Volume 131, Issues 1-2, pp.162-168 (2004)
- (9) M. Rendón-Belmonte, et al., Int. J. Electrochem. Sci., 7, pp.1079-1092 (2012)

執 筆 者

奥野 一樹* : エレクトロニクス・材料研究所
金属無機材料技術研究部
金属多孔体の研究開発に従事



真嶋 正利 : エレクトロニクス・材料研究所 金属無機材料技術研究部
グループ長 エネルギー科学博士

粟津 知之 : エレクトロニクス・材料研究所 金属無機材料技術研究部
主幹

塚本 賢吾 : 富山住友電工㈱ 技術部 電子材料技術課

土田 斉 : 富山住友電工㈱ 技術部 電子材料技術課 課長

斉藤 英敏 : 富山住友電工㈱ 技術部 部長

*主執筆者